

CORROSION INHIBITORS

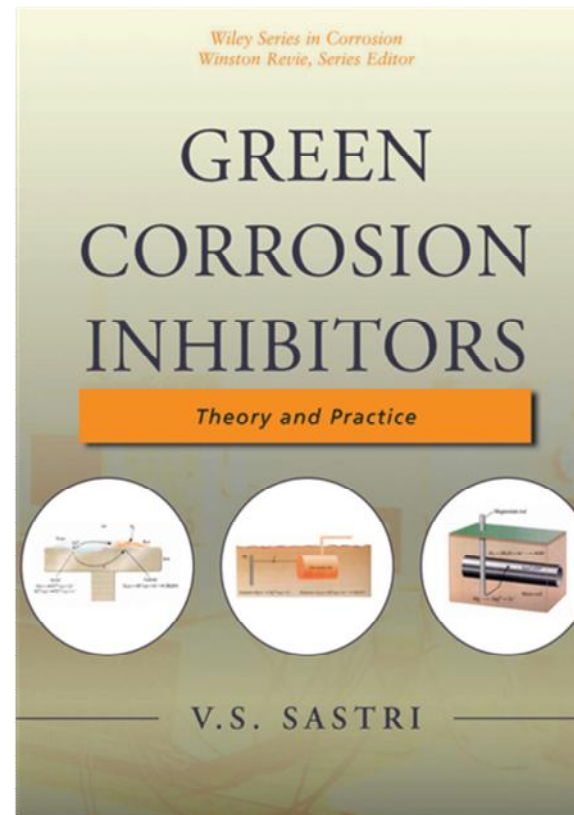
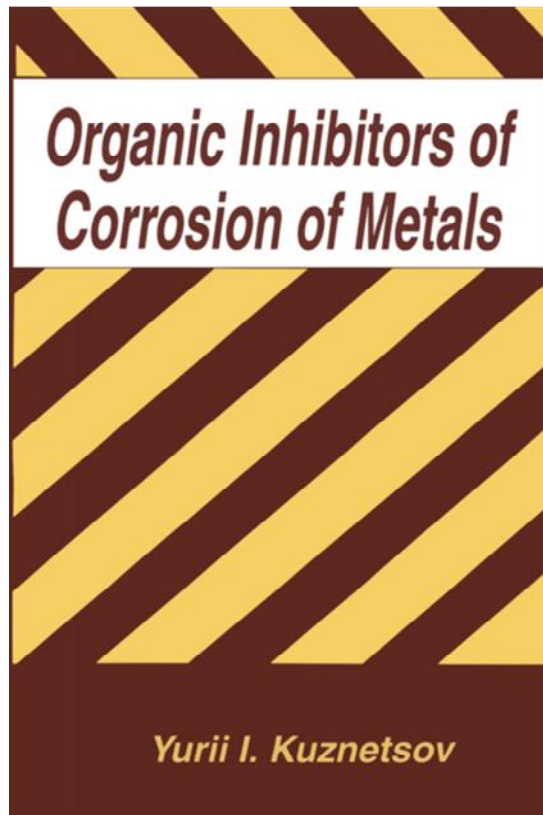
بارم

تحقیق گروهی

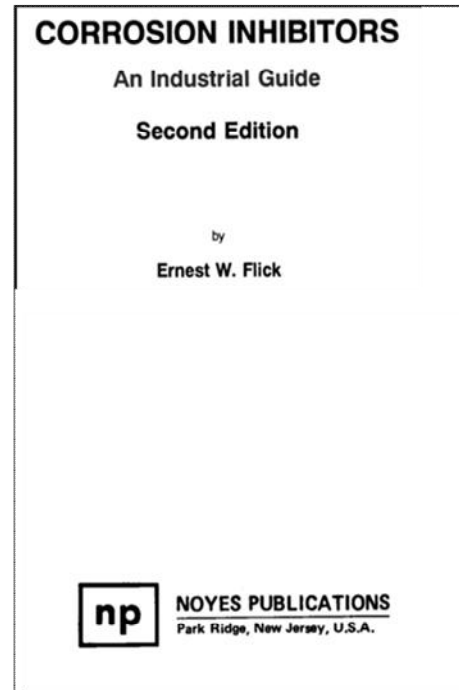
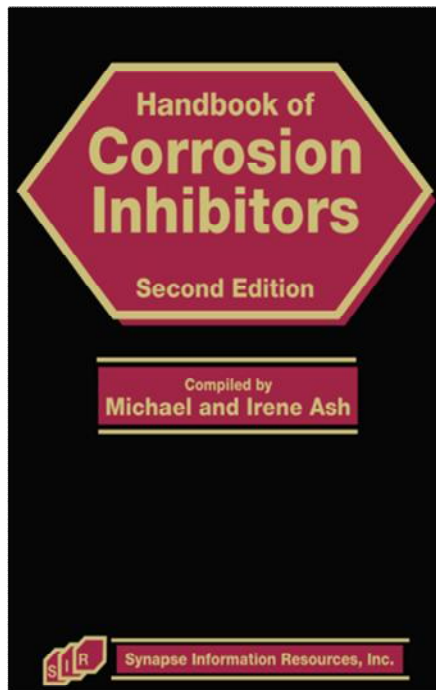
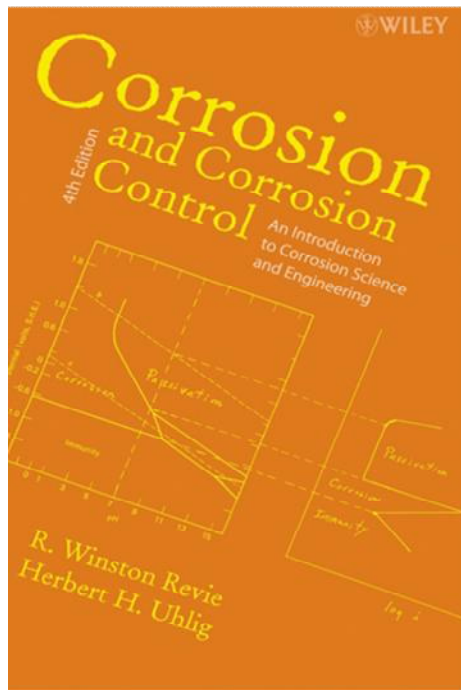
فعالیت کلاسی

کوئیزهای مستمر

پایان ترم

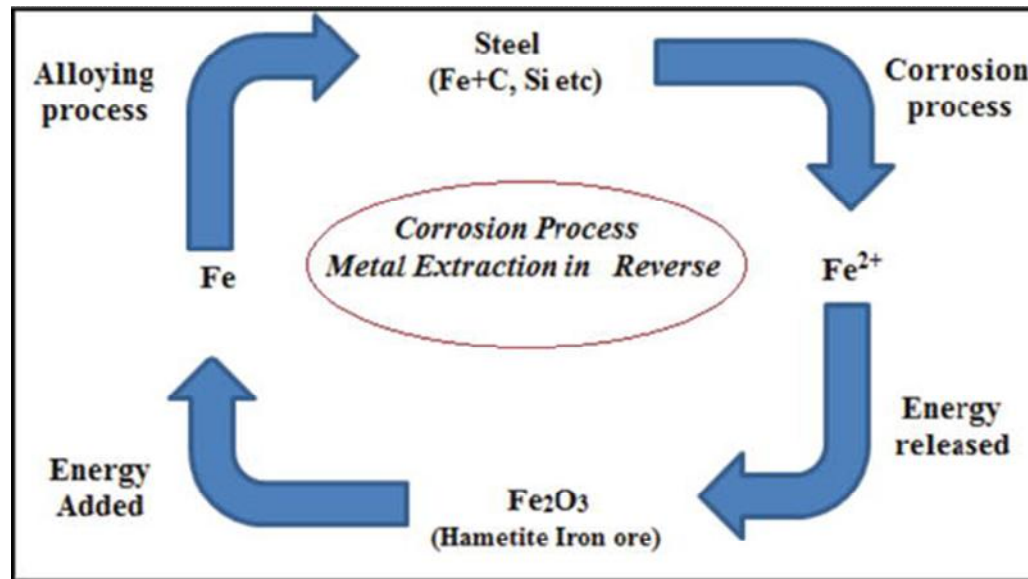


منابع

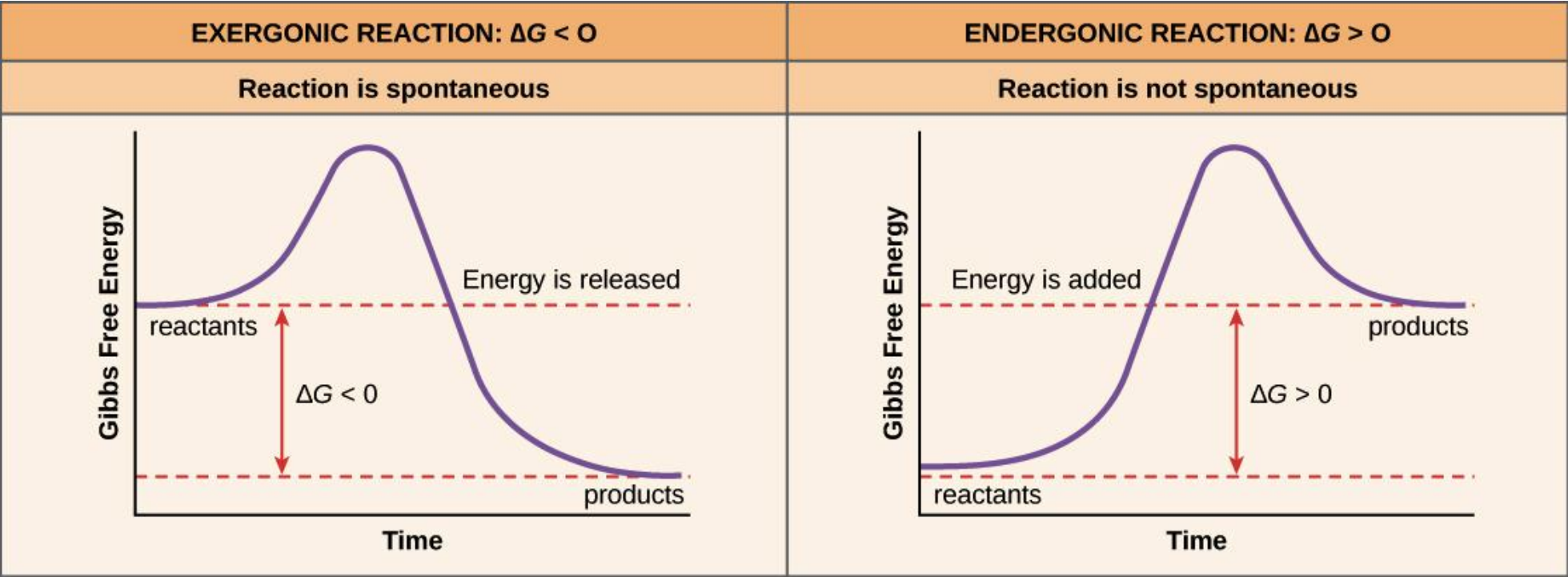


منابع

why does corrosion occur?



start



$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta H - T \Delta S$$

Here, ΔG is Gibbs free energy change, ΔS is entropy change and is ΔH enthalpy change. Calculate entropy change for a reaction (system) by using the following formula.

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reaction}} = \sum n_p S^{\circ}_f(\text{products}) - \sum n_r S^{\circ}_f(\text{reactants})$$

Enthalpy change for a reaction can be calculated by using the following formula.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reaction}} = \sum n_p \Delta H^{\circ}_f(\text{products}) - \sum n_r \Delta H^{\circ}_f(\text{reactants})$$

if ΔG is negative, the reaction is spontaneous

this means it's thermodynamically favorable, but that doesn't mean it's likely and/or fast

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

change in free energy

change in enthalpy

$$- \Delta H +$$

negative is "good"

ΔS
change in entropy
positive is "good"

<p>$- \Delta H$ exothermic</p> <p>$- \Delta S$ decreased entropy</p> <p>sign of ΔG depends on T spontaneous at low temps</p>	<p>$+ \Delta H$ endothermic</p> <p>$- \Delta S$ decreased entropy</p> <p>ALWAYS positive ΔG (non-spontaneous)</p>
<p>$- \Delta H$ exothermic</p> <p>$+ \Delta S$ increased entropy</p> <p>ALWAYS negative ΔG (spontaneous)</p>	<p>$+ \Delta H$ endothermic</p> <p>$+ \Delta S$ increased entropy</p> <p>sign of ΔG depends on T spontaneous at high temps</p>

TABLE 1.1 Timeline of Developments in Corrosion Science

L.J. Thénard	1819	Enunciated electrochemical nature of corrosion
Sir H. Davy	1829	Principle of cathodic protection
A. de la Rive	1830	Established best quality of zinc for galvanic batteries
M. Faraday	1834–1840	Established relations between chemical action and generation of electric currents based on what were later called “Faraday’s laws”
S. Arrhenius	1901	Postulated the formation of microcells
W.R. Whitney	1903	Confirmed the theory of microcells
A.S. Cushman	1907	
W. Walker	1907	Established the role of oxygen in corrosion as a cathodic simulation
A. Cederholm	1908	
L. Bent, W. Tilden		
E. Heyn and O. Bauer	1908	Corrosion studies of iron and steel, both alone and in contact with other metals, leading to the concept that iron in contact with a nobler metal increased corrosion rate, while its contact with a base metal resulted in partial or complete protection
R. Corey	1939	Investigated attack of iron
T. Finnegan		
M. de Kay Thompson		
A. Thiel	1928	Investigated the attack of iron by dilute alkali with liberation of hydrogen
Luckmann		
W. Whitman, R. Russell	1924	Observed increased corrosion rate when a small anode is connected to a large cathode
U. Evans	1928	
G.V. Akimov	1935	

TABLE 1.11 Morphological Classification of Corrosion

1. General corrosion	Uniform, quasi-uniform, and nonuniform corrosion, galvanic corrosion
2. Localized corrosion	Pitting corrosion, crevice corrosion, filiform corrosion
3. Metallurgically influenced corrosion	Intergranular corrosion, sensitization, exfoliation, dealloying
4. Microbiological corrosion	
5. Mechanically assisted corrosion	Wear corrosion, erosion corrosion, corrosion fatigue
6. Environmentally induced cracking	Stress-corrosion cracking, hydrogen damage, embrittlement, hydrogen-induced cracking, high-temperature hydrogen attack, hot-cracking, hydride formation, liquid metal embrittlement, solid metal-induced embrittlement

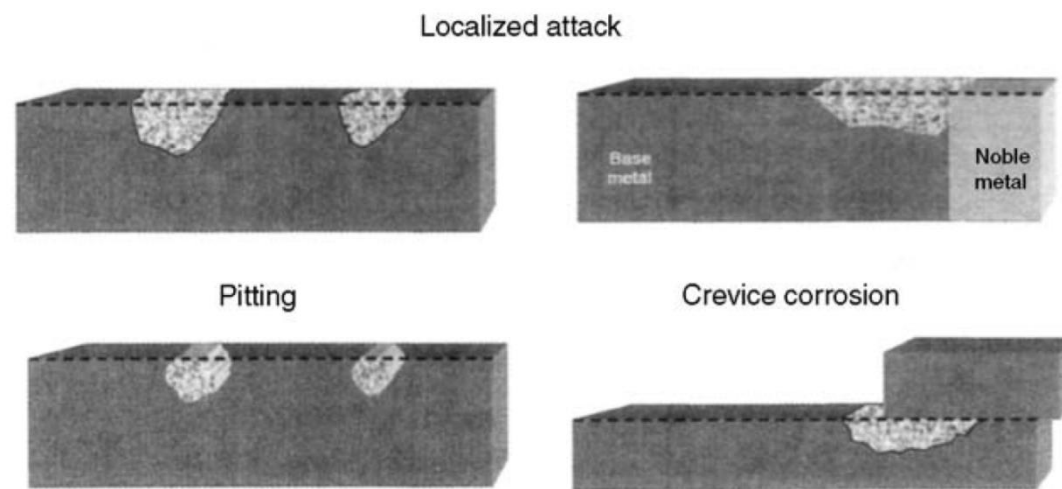


FIGURE 1.3 Forms of localized corrosion.

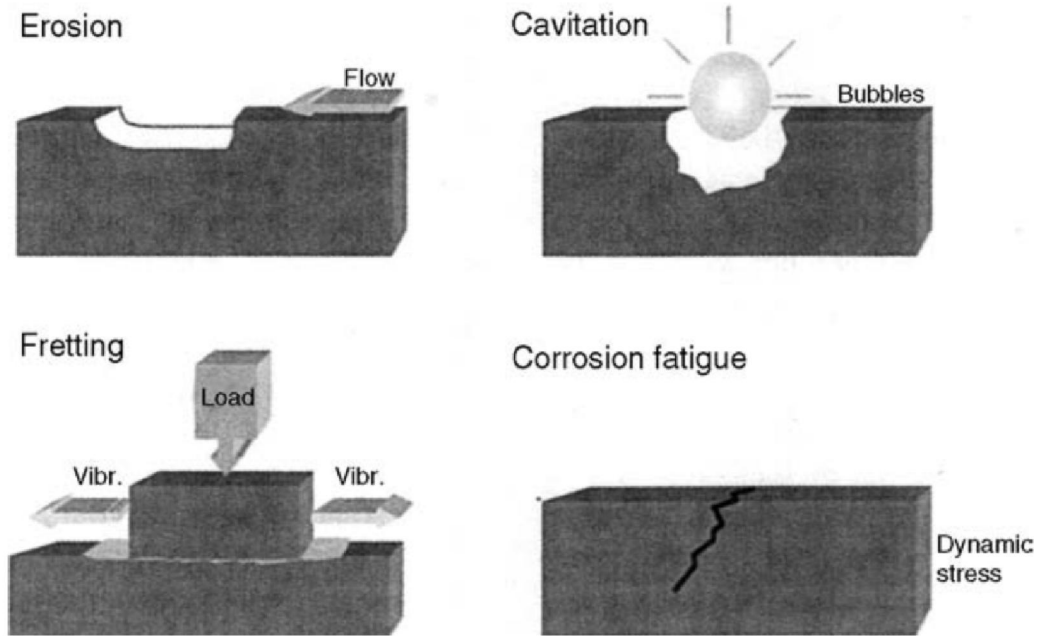
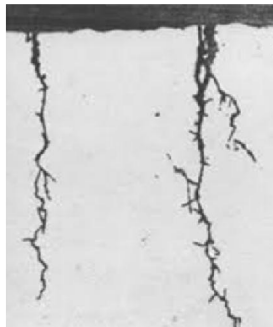
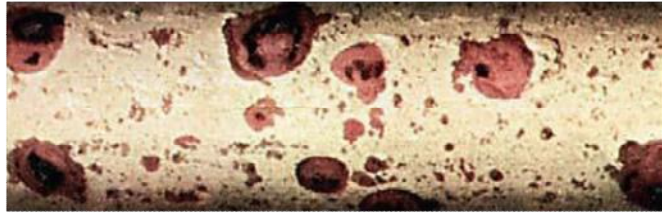


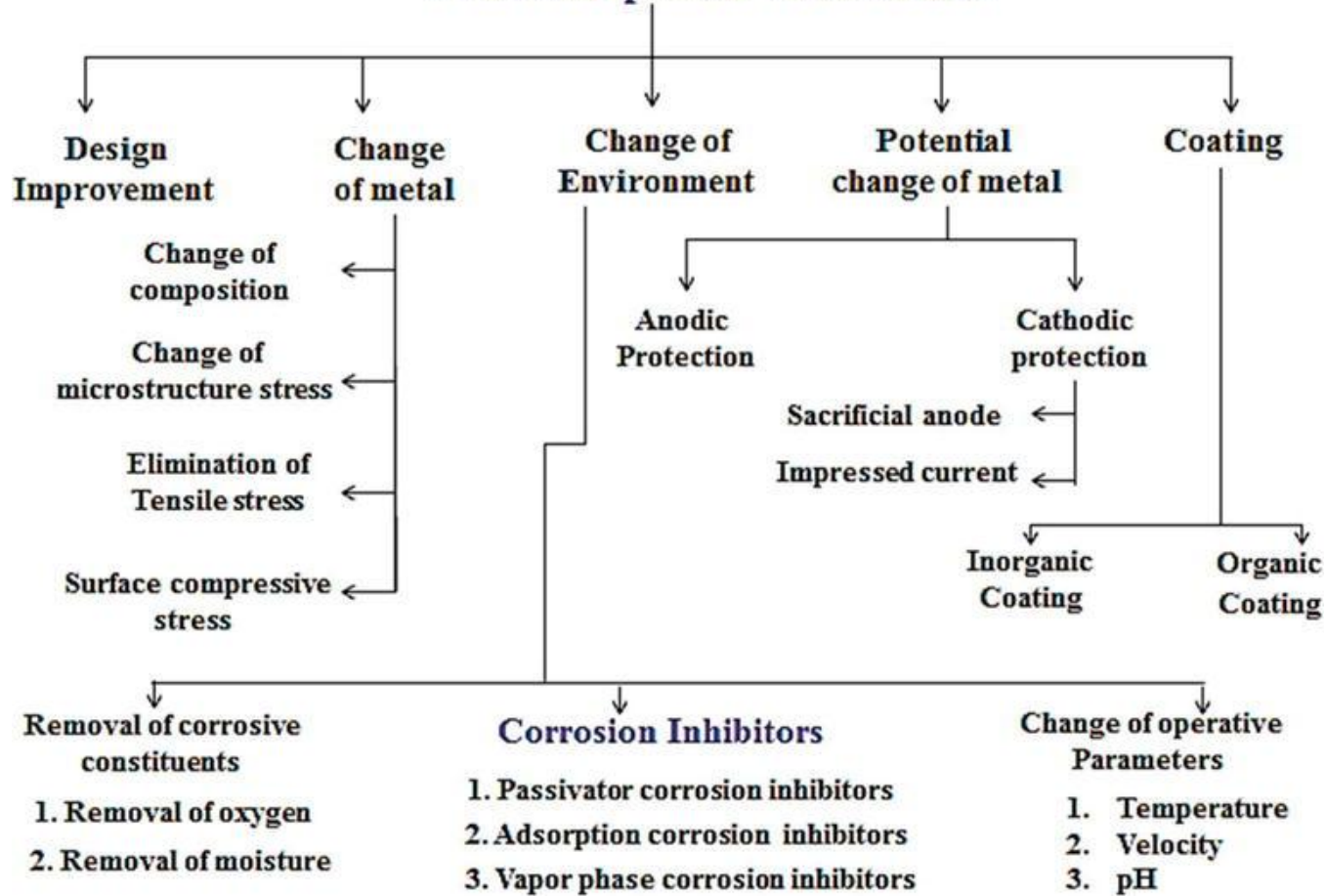
FIGURE 1.5 Forms of mechanically assisted corrosion.







Corrosion protection methods



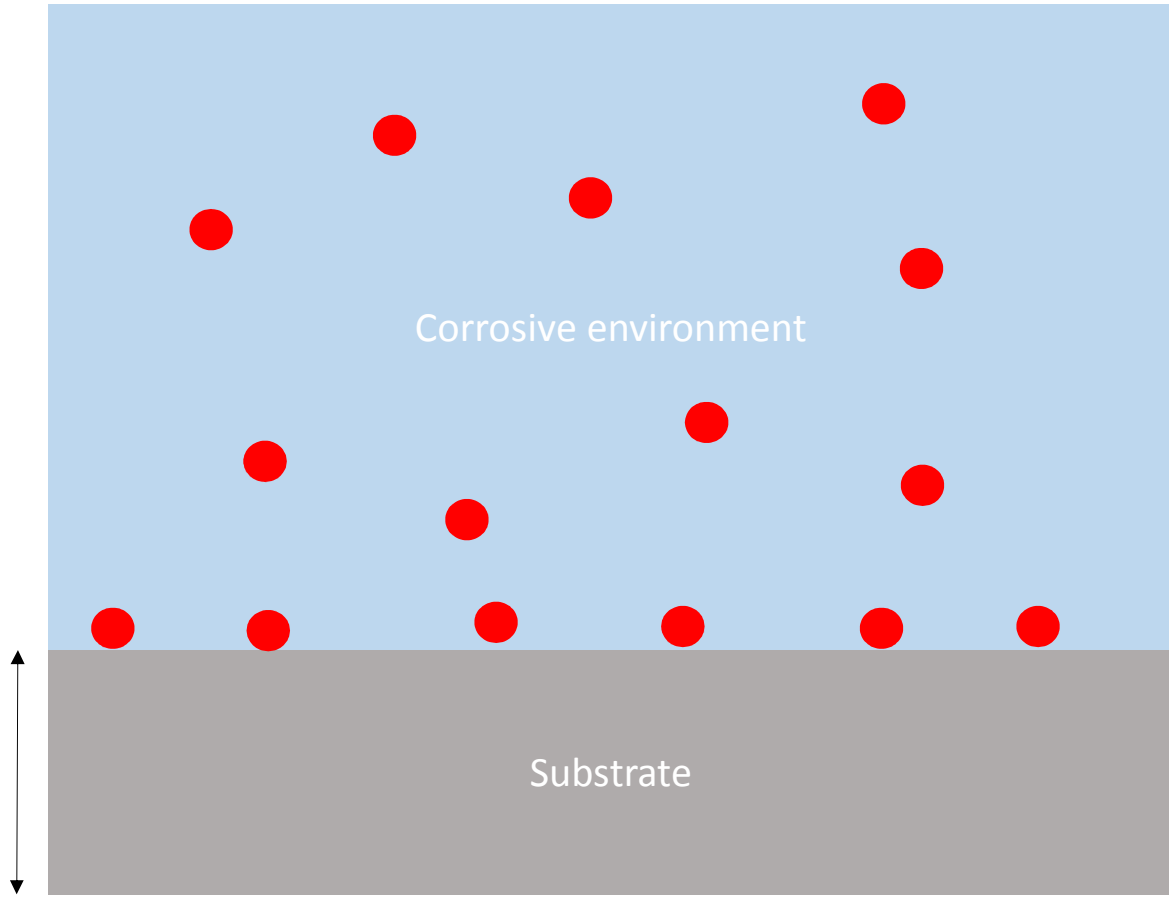
CORROSION INHIBITORS

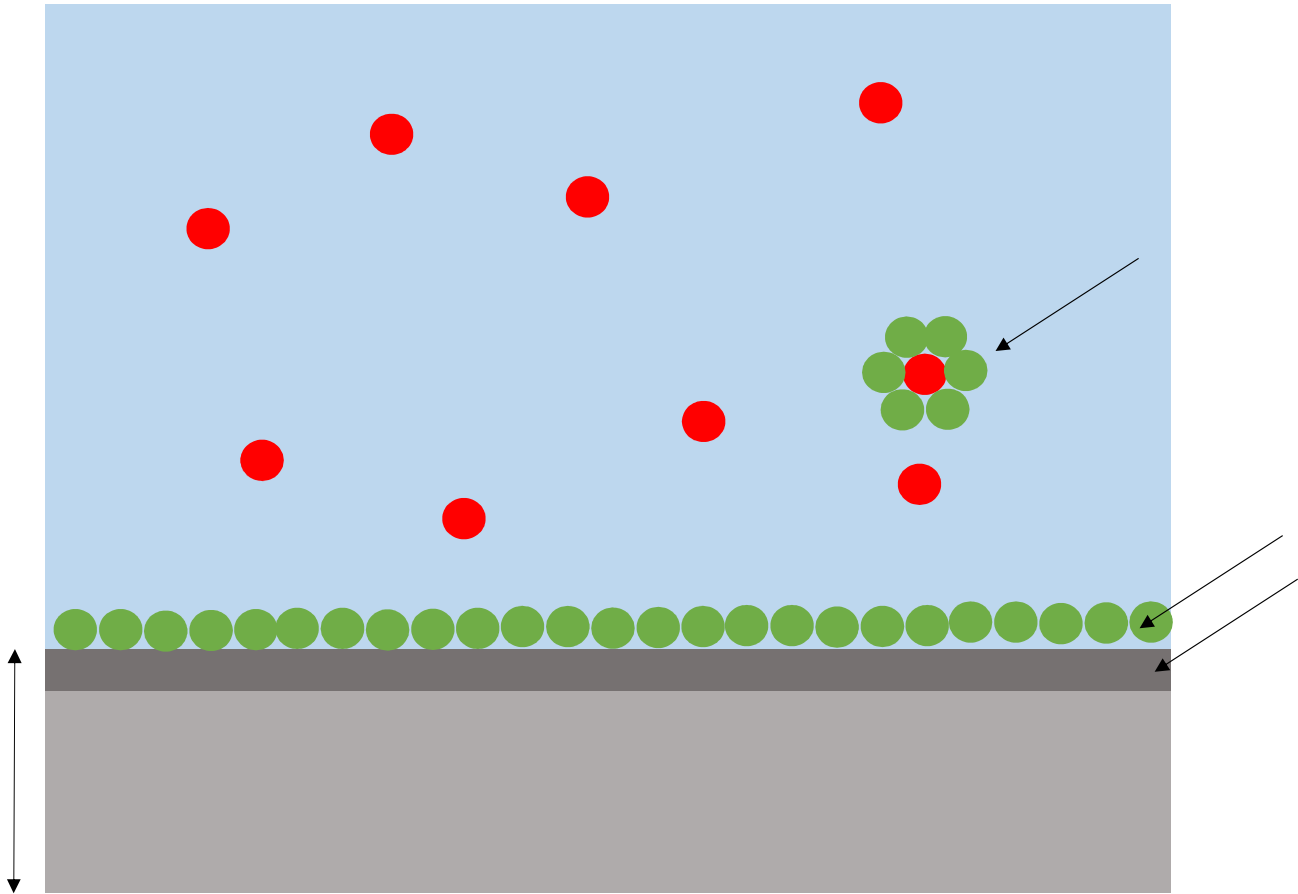
Definition of corrosion inhibitor by NACE (National Association of Corrosion Engineering)

A substance which is retarded corrosion when adds to an environment in small concentration

Inhibitor function:

- 1- by adsorption as a thin film on the surface of a corroding material.
- 2- by inducing or forming of thick corrosion product.
- 3- by changing characteristics of environment either by protective precipitation or lowering the activity of aggressive constituents.





به طور کلی مکانیزم عمل بازدارنده به یکی از حالت‌های زیر است:

۱- بازدارنده به صورت شیمیایی جذب سطح فلز شده و یک سطح نازک محافظ با

خاصیت بازدارندگی روی سطح فلز می‌سازد.

۲- بازدارنده با ایجاد یک لایه اکسید فلز روی سطح فلز از آن محافظت می‌کند.

۳- بازدارنده با ماده خورنده موجود در محیط واکنش می‌دهد.

ELECTROCHEMICAL PRINCIPLES AND CORROSION MONITORING

Consider the general reaction:

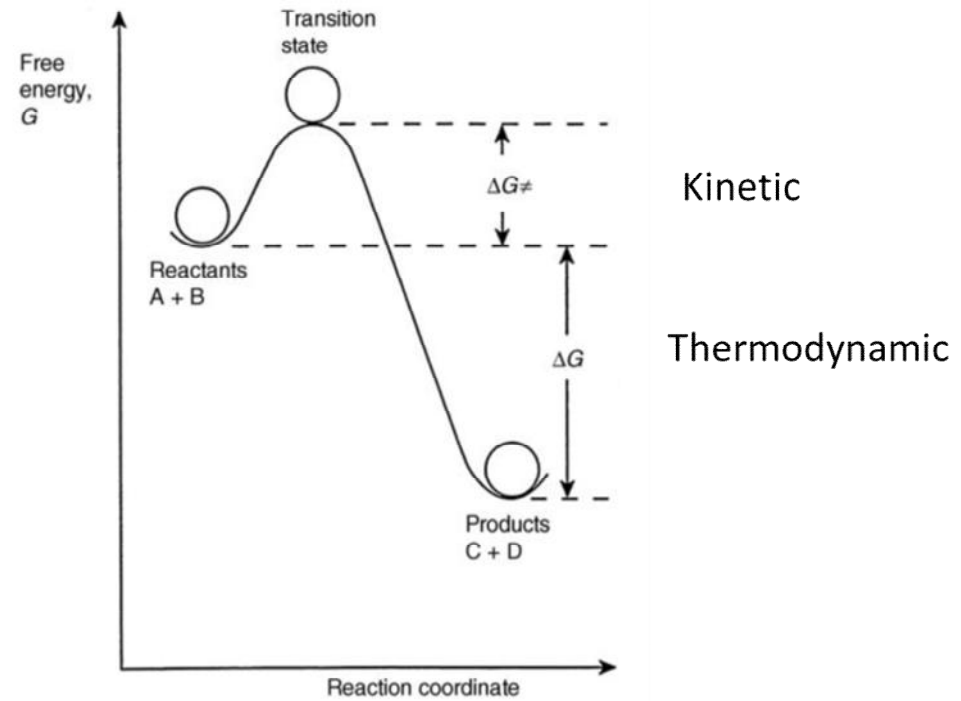
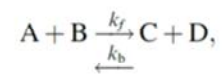


FIGURE 2.1 Energy profile of a reaction.

Rate of forward reaction = $k_f[A][B]$,

Rate of backward reaction = $k_b[C][D]$.

At equilibrium $k_f[A][B] = k_b[C][D]$, and the equilibrium constant K is given as

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$

The value of K is large when $k_f \gg k_b$ and small when $k_f \ll k_b$.

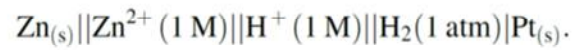
The Arrhenius equation for the temperature dependence of the forward reaction may be written as

$$k_f = Ae^{-\Delta G^\ddagger/RT},$$

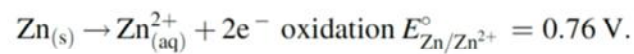
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303RT \log K.$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

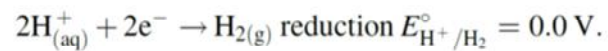
$$E = E^\circ - RT \ln \frac{[\text{products}]}{[\text{reactants}]} = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{products}]}{[\text{reactants}]}$$



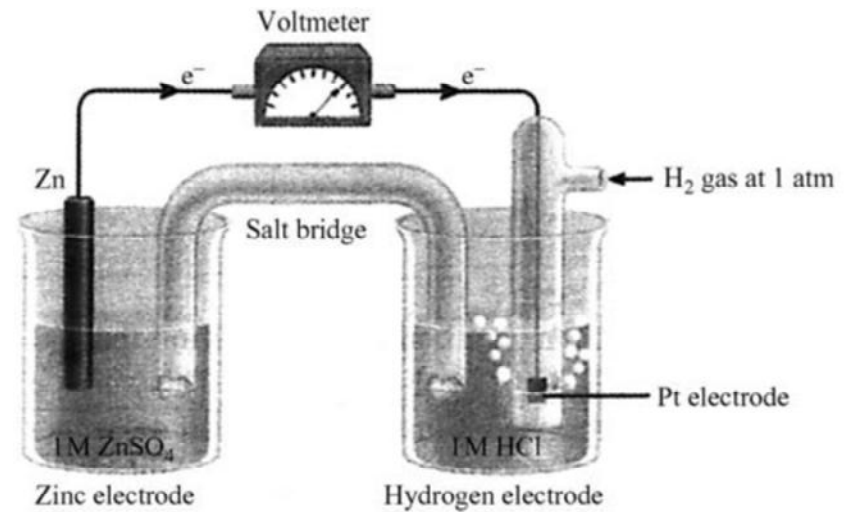
Zinc is the anode



At the platinum electrode,

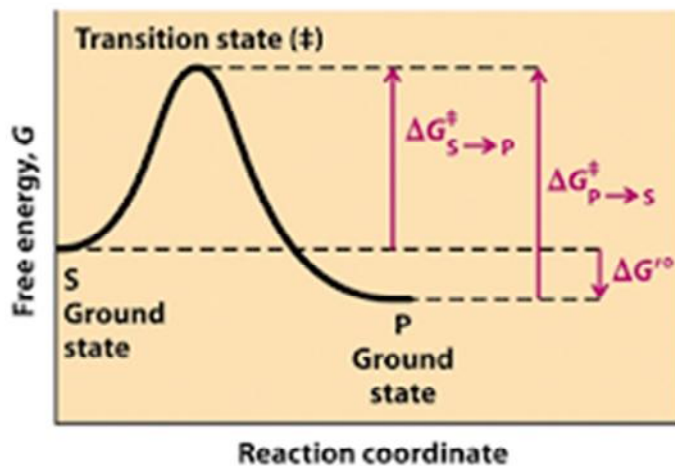


When Zn^{2+} is 1 M, H^{+} is 1 M, and $\text{H}_{2(g)}$ is at 1 atm (i.e., standard state conditions), the EMF of the cell is 0.76 V at 25°C.

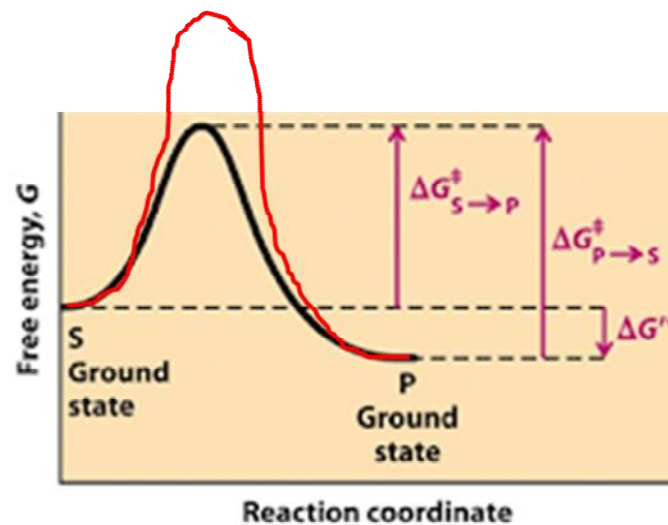


Effect of inhibitor on free energy diagram

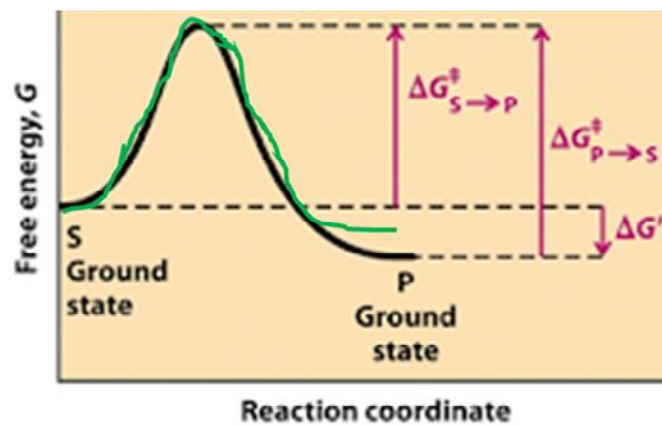
Inhibitor



Kinetic

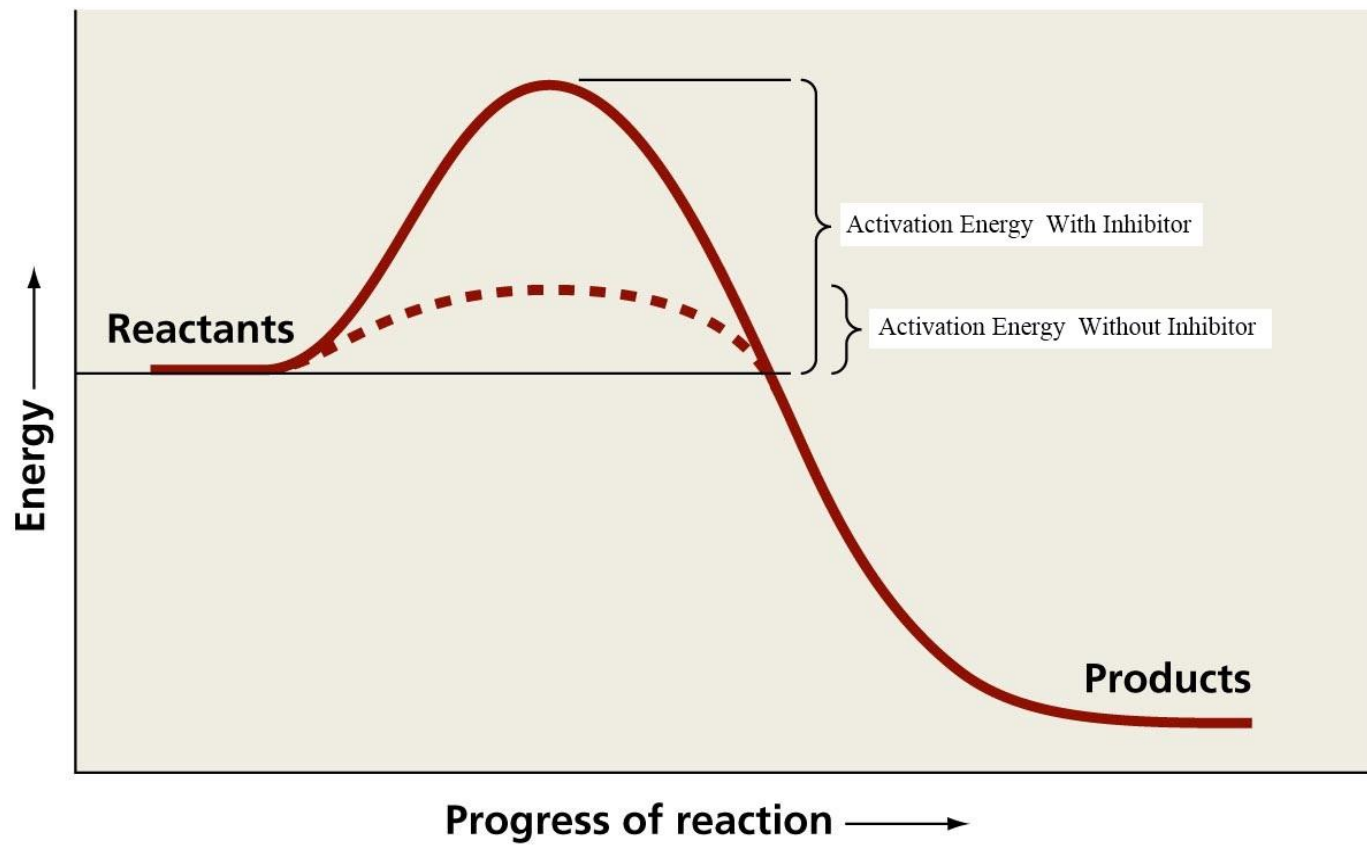


Thermodynamic



تغییر مسیر واکنش در جهت افزایش انرژی فعالسازی

Figure 6-2
© 2008 W. H. Freeman and Company



Thermodynamic

انرژی آزاد شامل انرژی سطحی و حجمی (توده) و کرنشی است.

$$\Delta G = G_{bulk} + G_{strain} + G_{surface}$$

۱- انرژی توده به نوع اتمها و نحوه چیدمان اتمها وابسته است.

۲- انرژی کرنشی یا مکانیکی که مربوط به تغییر شکل مکانیکی (در حضور نیرو) است.



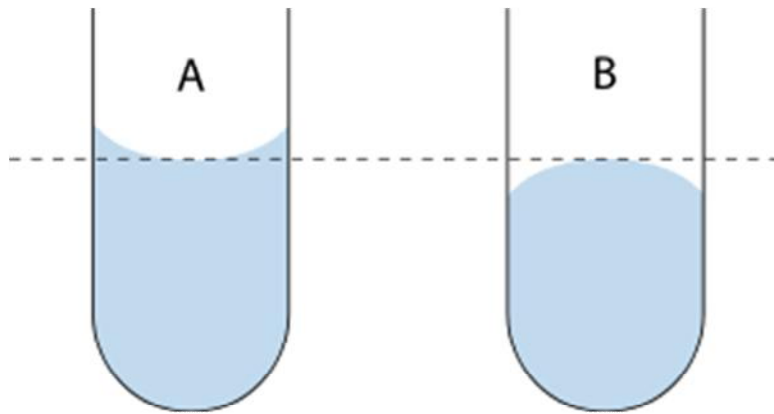
یخ در دمای زیر صفر



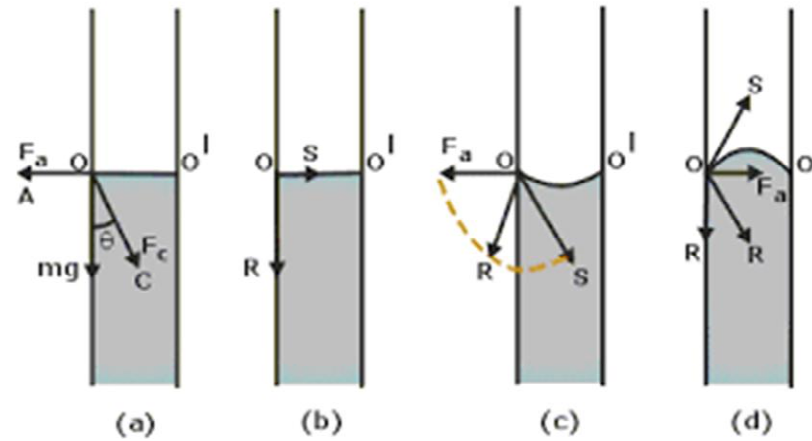
آب در دمای زیر صفر با اعمال فشار

۳- انرژی سطحی

انرژی / کشش سطحی



A **concave** meniscus occurs when the particles of the liquid are more strongly attracted to the **container (adhesion) than to each other (cohesion)**, causing the liquid to climb the walls of the container. Container A



$$F_c \sin \theta \ll F_a$$

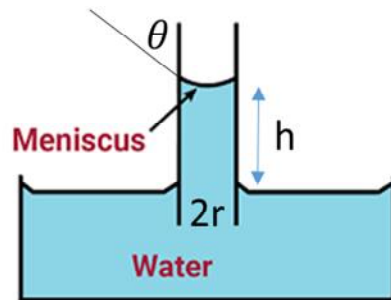
$$F_c \sin \theta \gg F_a$$

The forces are

1. weight mg of the molecule, acting vertically downward
2. force of **adhesion** F_a acting along OA and
3. force of **cohesion** F_c acting along OC, as shown in (a).

نحوه اندازه گیری انرژی سطحی

Ascend or descend of liquid



$$2\pi r\gamma\cos\theta = mg$$

$$2\pi r\gamma\cos\theta = \rho Vg$$

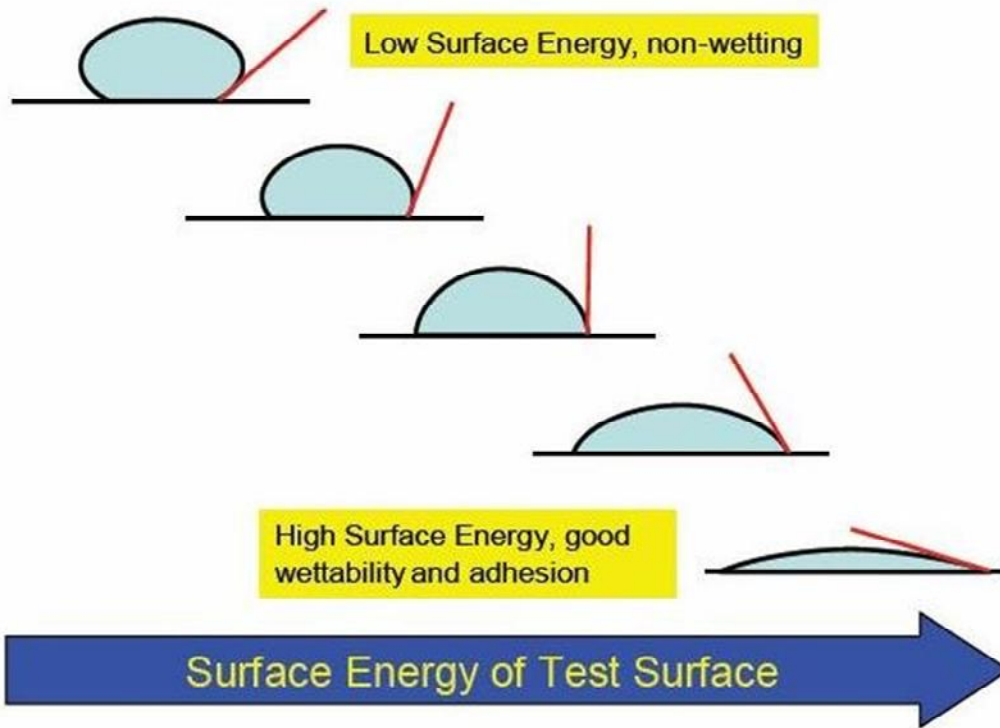
$$2\pi r\gamma\cos\theta = \pi r^2 h\rho g$$

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{r\rho g}$$

اندازه گیری انرژی سطح با اندازه گیری زاویه تماس

متداول ترین روش اندازه گیری انرژی سطح از طریق آزمایش های زاویه تماس است. [۱] در این روش ، زاویه تماس سطح با چندین مایع ، معمولاً آب و دی‌آکسید متان اندازه گیری می شود. با توجه به نتایج زاویه تماس و دانستن کشش سطحی مایعات ، می توان انرژی سطح را محاسبه کرد. در عمل ، این تجزیه و تحلیل به طور خودکار توسط یک زاویه تماس سنج انجام می شود

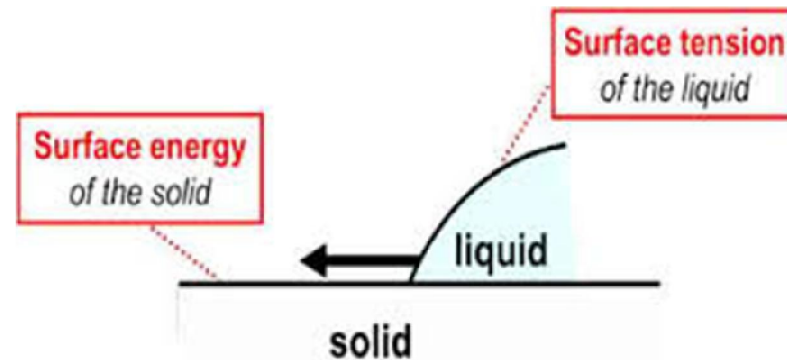
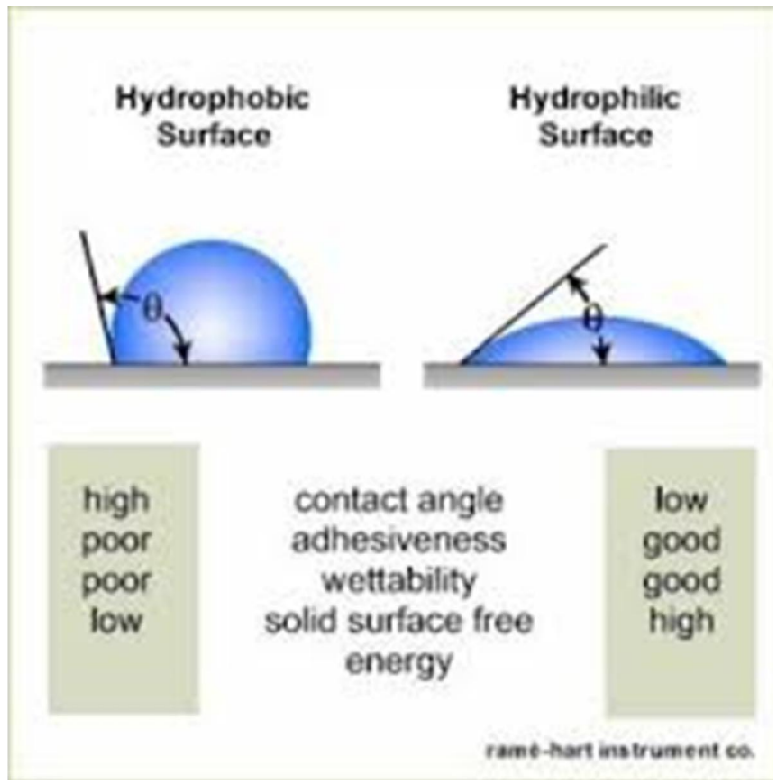
انرژی / کشش سطحی



$$E_s = \int \gamma dA$$

$$F_s = \int \gamma dL$$

- ۱- انرژی پارامتر ترمودینامیکی است اما کشش (نیرو) پارامتر مکانیکی است.
- ۲- انرژی واحد ژول بر متر مکعب است اما نیرو واحدش نیوتن بر متر است.
- ۳- وقتی مایع داریم یعنی انرژی سطحی به سطح وابسته نباشد انرژی سطحی با کشش سطحی برابر است.

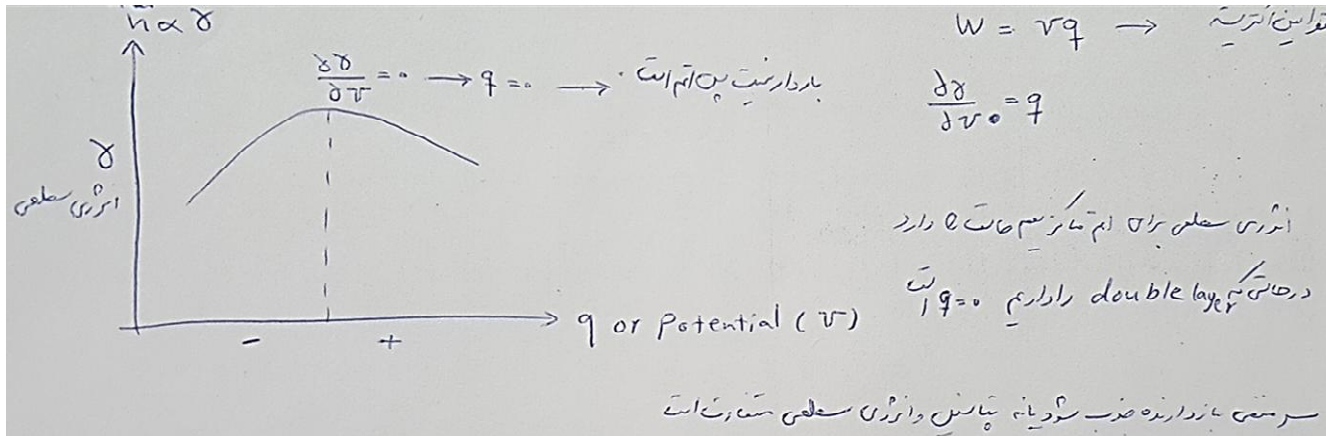


چه عواملی در کشش (انرژی) سطحی موثر است؟

۱- نوع یونی که در سطح است.

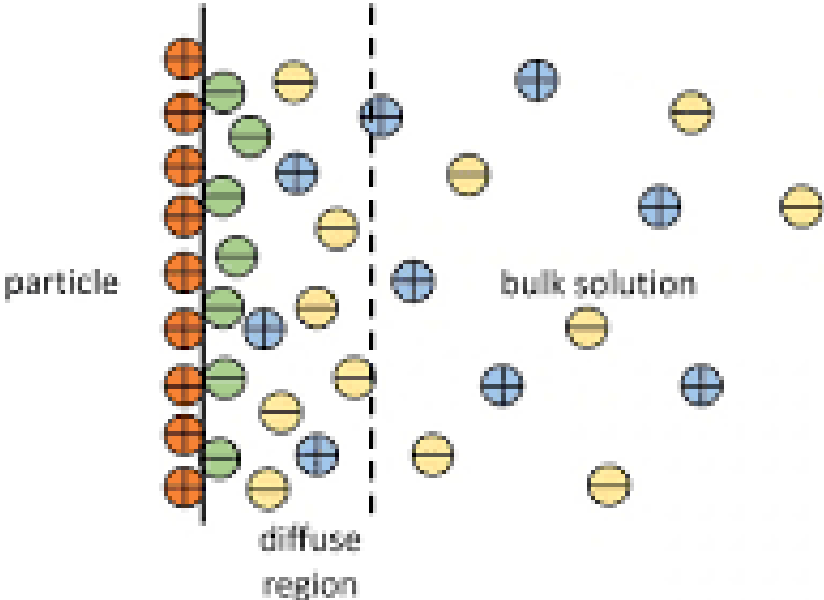
۲- غلظت محیط مجاور

۳- پتانسیل اعمال شده



هرچه مقدار یون مثبت/منفی بیشتر شود انرژی سطحی کاهش می یابد.

(diffuse) electrical double layer - EDL



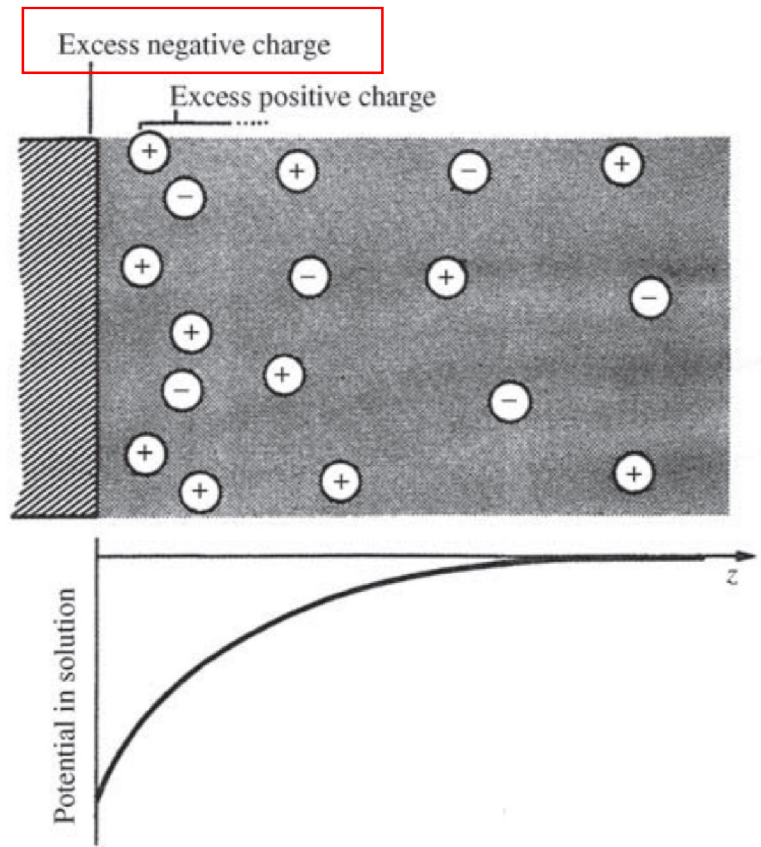
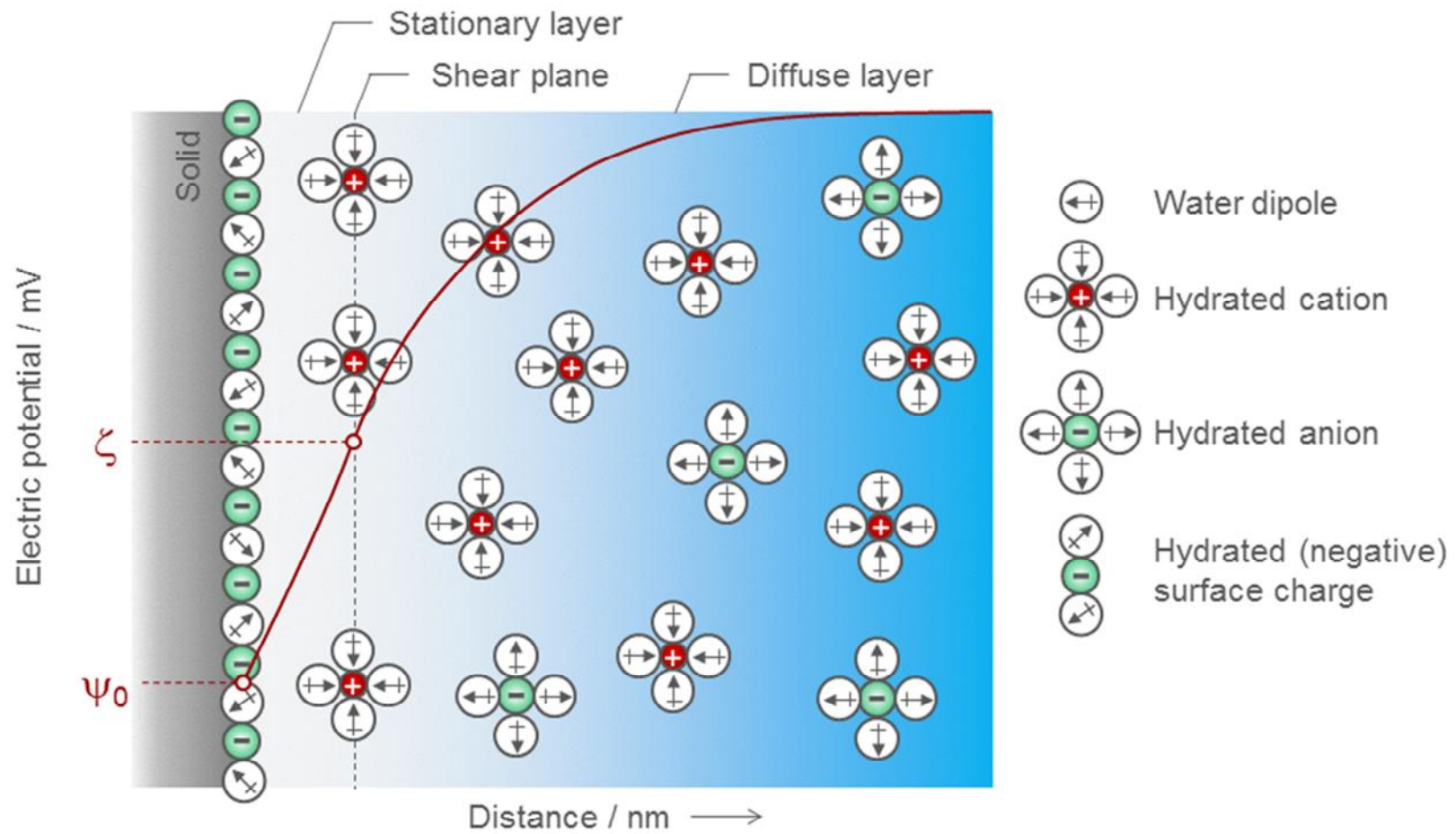


FIGURE 2.15 Guoy–Chapman model of the double layer.

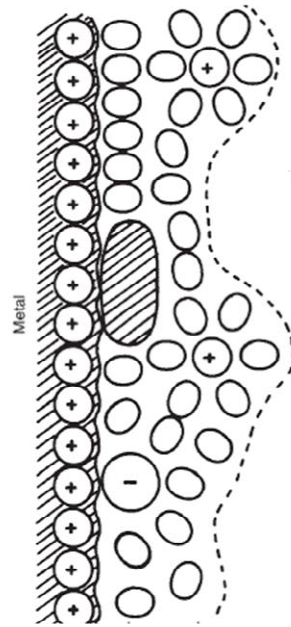
Zeta potential



لایه دو گانه

پدیده‌ای است که در سطوح مشترک جامد-مایع اتفاق می‌افتد. از یون‌هایی که بر روی سطح جامد جذب شده‌اند تشکیل شده‌است.

❖ لایه دوگانه الکتروشیمیایی (Double Layer)



وقتی یک فلز را بدون مدار خارجی درون یک محلول بدون یون قرار دهیم، اتم های سطحی فلز تمایل دارند با جا گذاشتن الکترونهاى خود بر روی فلز وارد محلول شوند. اما این یونهاى فلزی به خاطر میدان حاصل از بار منفی الکترونهاى که روی فلز تجمع کرده اند، نمی توانند در داخل محلول پخش گردند. علاوه بر این مولکولهای محلول نیز در سطح فلز جمع می شوند و به این ترتیب یک ساختار نسبتاً پیچیده را بوجود می آورند. این ساختار را اصطلاحاً ساختار توزیع بار می گویند.

این ساختمان بار از لایه های مختلفی تشکیل شده است. این لایه ها بار دارند و به خاطر اختلاف بار هر یک از لایه و میدان حاصل از این بارها، در سطح تماس فلز با محلول اختلاف پتانسیلی بوجود می آید.

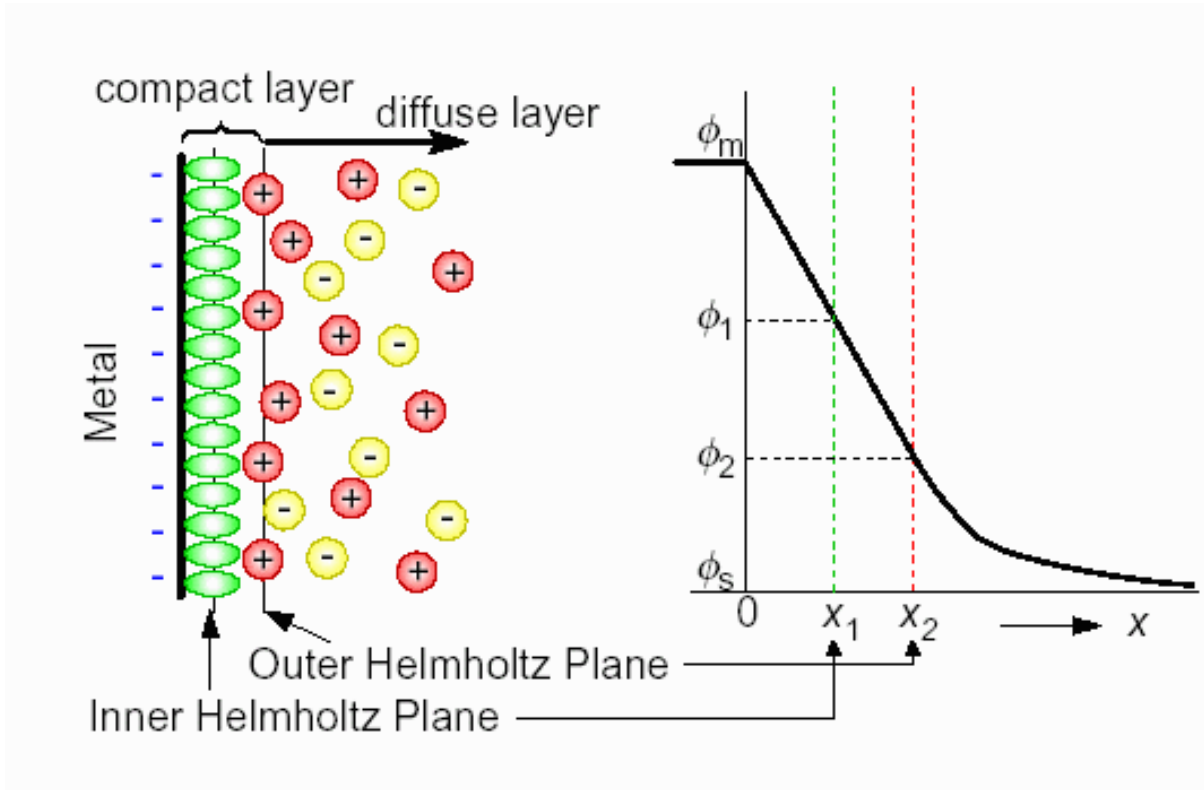
$$\Phi_{\text{Metal}} - \Phi_{\text{Solution}} = \Delta\Phi$$

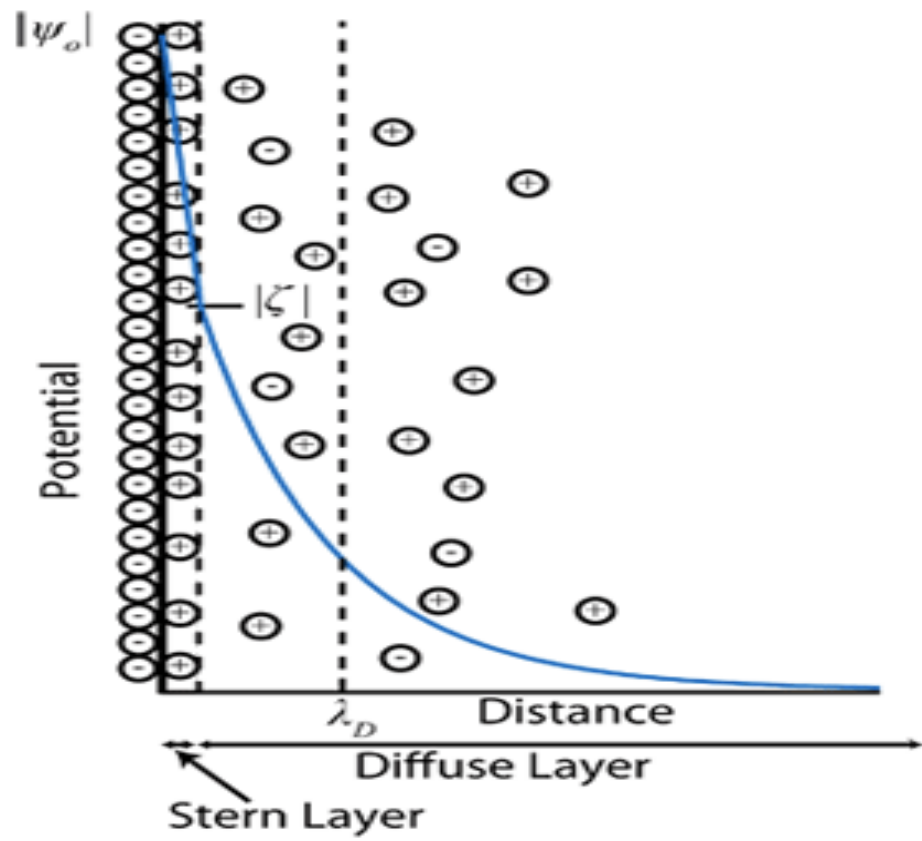
این لایه ها کارکردی شبیه به خازن ها دارند و شاید بتوان گفت که ساده ترین جایگزین این لایه ها در محاسبات خازن ها هستند.

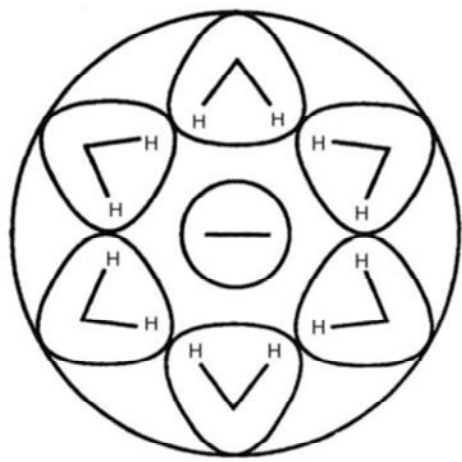
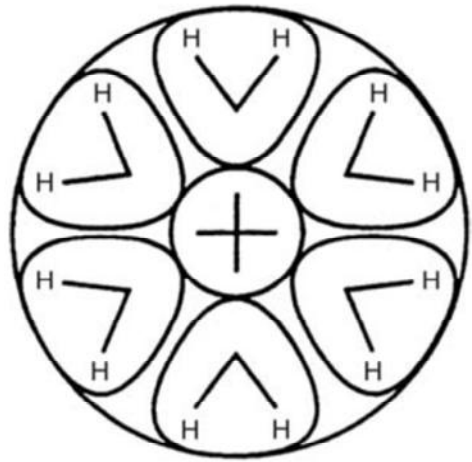
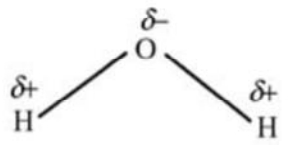
$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d}$$

Helmholtz صحبت از خازن های مسطح و قوانین حاکم بر آنها می کرد می کرد. ولی افرادی مثل **Gouy** و **Chapman** اعتقاد داشتند که یونهای سطحی طبق قانون **Poisson** تا اعماق محلول پخش می شوند.

بلاخره در سال ۱۹۲۴، **Stern** اولین نظریه را درباره دبل لایر ارائه نمود. در این مدل او پیشنهاد نمود که در نزدیکی سطح یک خازن مسطح تشکیل می شود که تغییر پتانسیل در طول این لایه به صورت خطی تغییر می کند. ر ادامه یک لایه انتشار وجود دارد که لایه اول را احاطه می کند و تا عمق محلول ادامه دارد. تغییرات پتانسیل در این لایه به صورت نمایی تغییر می کند. لایه اول را لایه **Helmoltz** و لایه انتشار را لایه **Gouy – Chapman** می نامند.







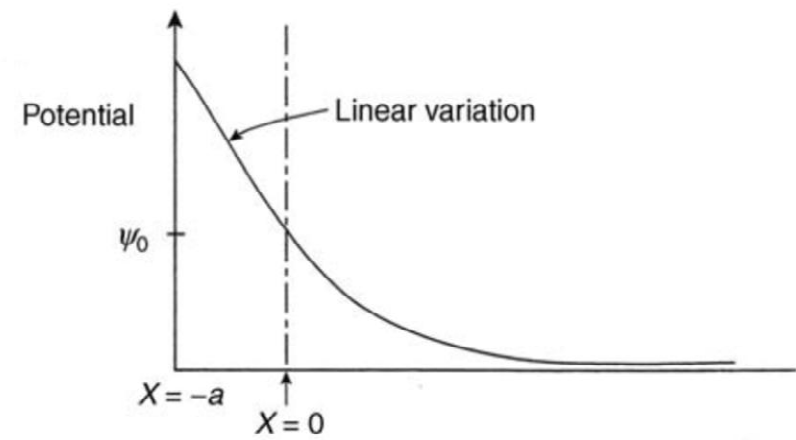
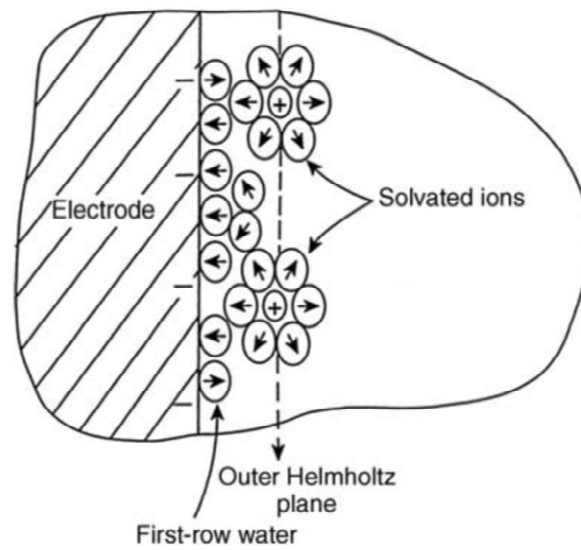
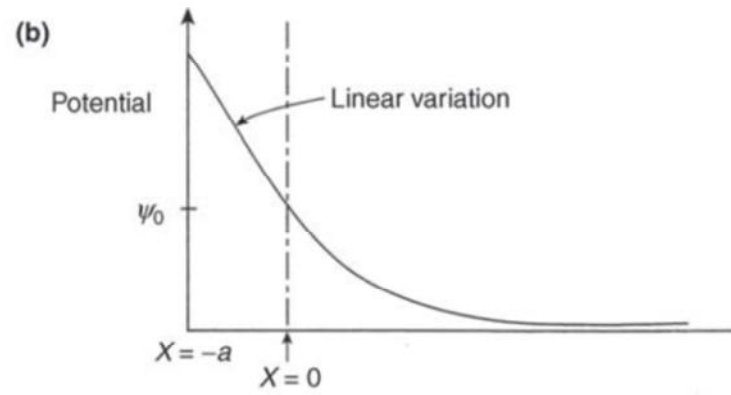
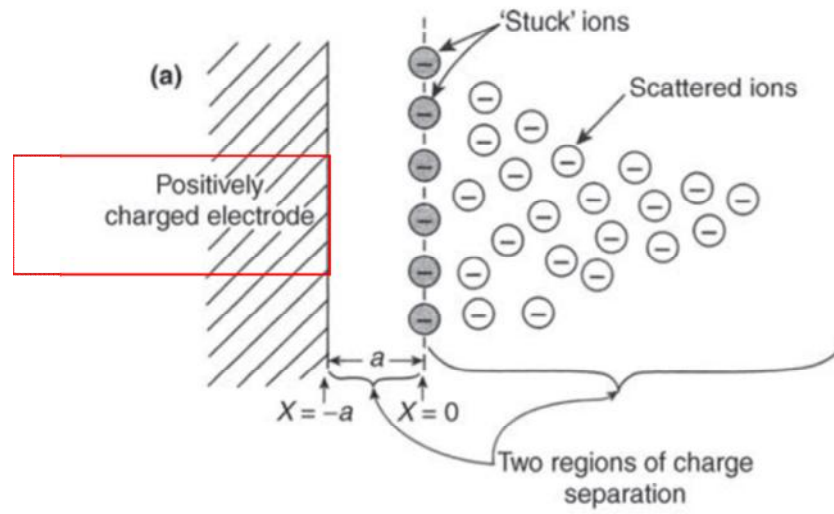


FIGURE 2.14 A layer of hydrated positive ions whose hydration sheath cannot be stripped, on the first layer of water molecules. The locus of the centers of these ions define the outer Helmholtz plane.



$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} \times U \times 300 \times 300 \times 1000$$

ζ = Zeta Potential (*mV*)

η = Viscosity of Solution

ϵ = Dielectric Constant

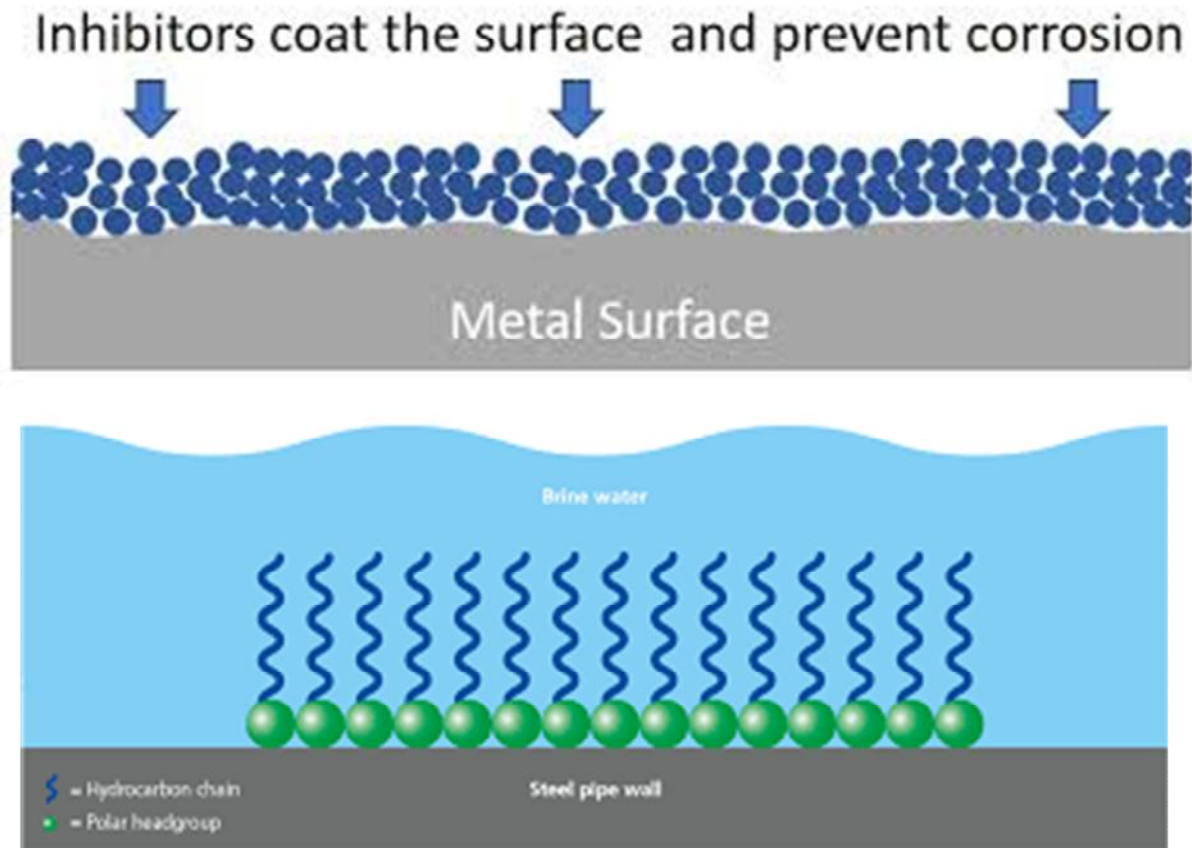
$U = \frac{v}{V/L}$: Electrophoretic Mobility

v = Speed of Particle (*cm / sec*)

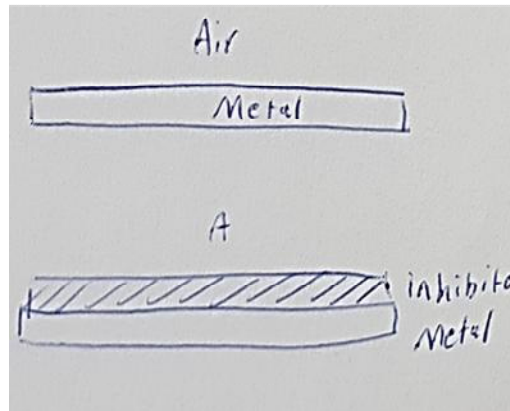
V = Voltage (*V*)

L = The distance of Electorode

پایداری جذب بازدارنده روی سطح



پایداری جذب بازدارنده روی سطح



Air

Metal

A

inhibitor Metal

γ_{MA}

علیه اثر می کند

$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{MA} > \gamma_{AI} + \gamma_{MI} \\ \gamma_{MA} < \gamma_{AI} + \gamma_{MI} \end{array} \right.$ stable inhibitor

Adsorption type

- 1- Physical adsorption (physisorption)
- 2- Chemical adsorption (chemisorption)

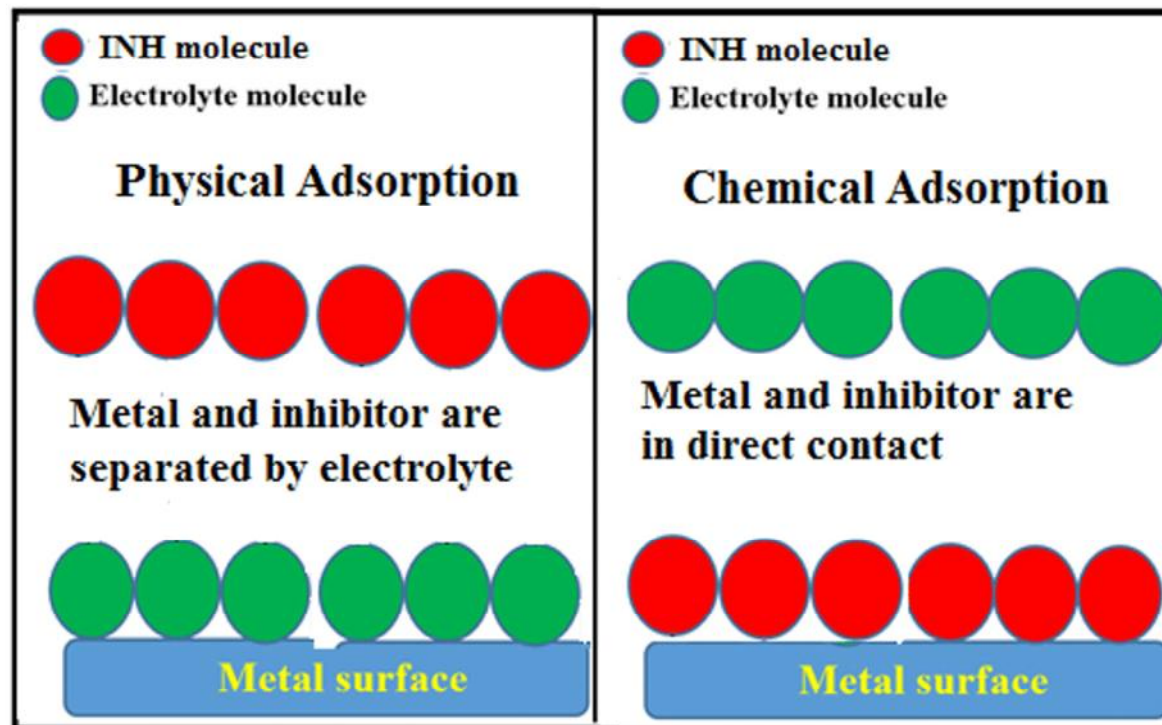
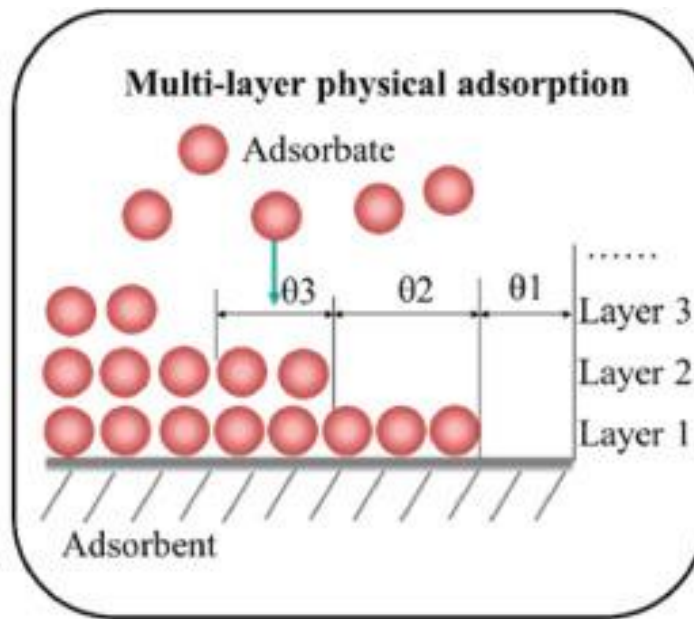
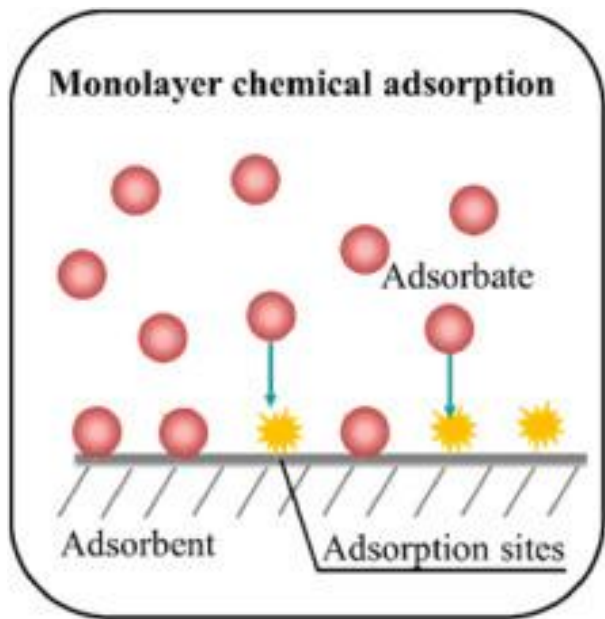


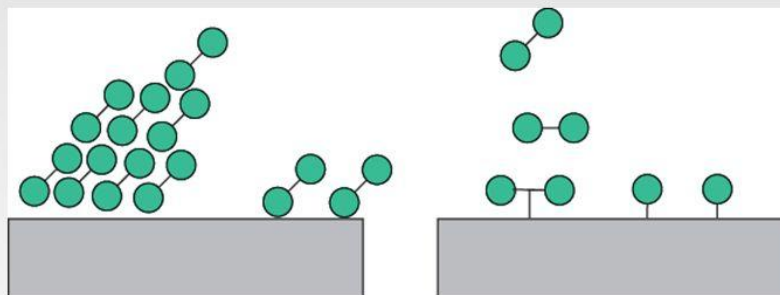
Table 12.2 Comparison of chemical adsorption (chemisorption) and physical adsorption (physisorption) [8]

	Physisorption	Chemisorption
Type of electronic interaction	Van der Waals or electrostatic forces	Charge transfer or charge sharing
Reversibility	Adsorbed species readily removed by solvent washing	Adsorption is irreversible, more persistent
Energetics	Low heat of adsorption, <10 kcal/mol (40 kJ/mol)	Higher heat of adsorption, >10 kcal/mol (40 kJ/mol)
Kinetics	Rapid adsorption	Slow adsorption
Specificity	Adsorbed species relatively indifferent to identity of surface	Specific interaction, strong dependence on identity of surface

Physical adsorption	Chemical adsorption
<ol style="list-style-type: none"> 1. The forces operating in this case are weak Vander wall's forces. 2. The heat of adsorption is low about 20-40 KJ mol⁻¹ 3. The process is reversible, desorption can be occur by increasing tem. Or decreasing pressure. 4. It does not require any activation energy. 5. It takes place at the low temperature and decreases with increase in the temperature. 6. It is not specific in nature all gases adsorbes on all solids to same extent. 7. It increases with the increase insurface area of the adsorbent. 8. It forms multimolecular layer. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. The Forces operating are chemical bonds (ionic or covalent bond). 2. The heat of absorption are high about 40-400 KJ mol⁻¹ 3. The process is irreversible. Efforts to free the adsorbed gas give different Compounds. 4. It requires activation chergy. 5. This type of adsorption first increases with increase in temperature 6. It is highly specific in nature occurs only by the possibility of formation of chemical bond. 7. It also increases with the increases with the increase in surface area of adsorbent. 8. It forms unimolecular layer.



Physical adsorption vs. chemical adsorption



Physical adsorption

Chemical adsorption

History

In early times, protection of iron by bitumen and tar was practiced by the Romans. At the turn of the nineteenth century, some of the fundamentals of the corrosion phenomena were understood (3, 4) soon after the discovery of the galvanic cell and the relationship between electricity and chemical changes (20). The basic electrochemical theory of corrosion accepted today is due to Wollaston (21). The use of corrosion inhibitors for the protection of metals can be traced to the last half of the nineteenth century. Marangoni and Stefanelli (22) used extracts of glue, gelatin, and bran to inhibit the corrosion of iron in acids. This and subsequent discoveries of effective inhibitors for metals were the result of empirical studies. The first patent given to Baldwin (British Patent 2327) consisted of the use of molasses and vegetable oils for pickling sheet steel in acids.

History

Inhibitors

Roman civilization	–	Protection of iron by bitumen, tar, extracts of glue, gelatin, and bran were used to inhibit corrosion of iron in acid
Marangoni, Stefanelli	1872	Distinction between inhibitive paints and mechanically excluding paints made, based on laboratory and field tests Development of paints containing zinc dust
Friend	1920	Colloidal solution of ferric hydroxide acts as an oxygen carrier, passing between ferrous and ferric states
Forrest, Roetheli, Brown	1930	Protective property of coating varied and depended on the rate of supply of oxygen to the surface
Herzog	1936	Postulated that iron, on long exposure to water, becomes covered by magnetite overlaid by ferric hydroxide. Magnetite layer acts as cathode and ferric hydroxide is converted to hydrated magnetite. Hydrated magnetite may lose water and reinforce the preexisting magnetite or absorb oxygen from air to give ferric hydroxide.

Chyzewski	1938	Classified inhibitors as cathodic and anodic inhibitors
V.S. Sastri	1988	Classification of corrosion inhibition mechanisms as interface inhibition, intraphase inhibition, interphase inhibition, and precipitation coating (<i>Corrosion</i> '88, paper no. 155)
V.S. Sastri	1990	Modern classification of inhibitors as hard, soft, and borderline inhibitors (30)
K. Jüttner, W.J. Lorenz, F. Mansfeld	1993	<i>Reviews on corrosion inhibitor science and technology</i> , 1993
V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, M. Elboujdaini	1994	Novel theoretical method of selection of inhibitors (<i>Corrosion</i> , 50 , 432, 1994)
V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, M. Elboujdaini	2005	Sastri equation relating percent inhibition to the fractional electronic charge on the donor atom in the inhibitor (6)
V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, M. Elboujdaini, M. Lashgari	2008	Application of ligand field theory in corrosion inhibition (<i>Corrosion</i> , 64 , 283, 2008)
V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, M. Elboujdaini	2008	Photochemical corrosion inhibition (<i>Corrosion</i> , 64 , 657, 2008)

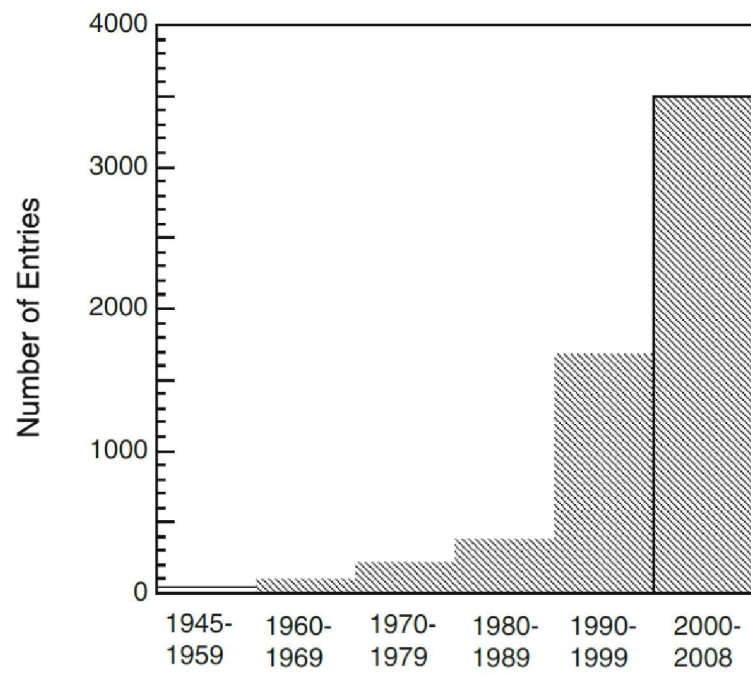


Fig. 12.1 Results for a computerized literature search for "corrosion inhibition" or "corrosion inhibitor"

روش های اندازه گیری سرعت خوردگی

1-Weight loss

2-Polarization test

3- EIS

4- XPS (X- ray photoelectric spectroscopy)

5- AES (Auger electron spectroscopy)

6-SIMS (secondary ion mass spectroscopy)

7- Ellipsometry

8-Thin layer activation

9- PH meter

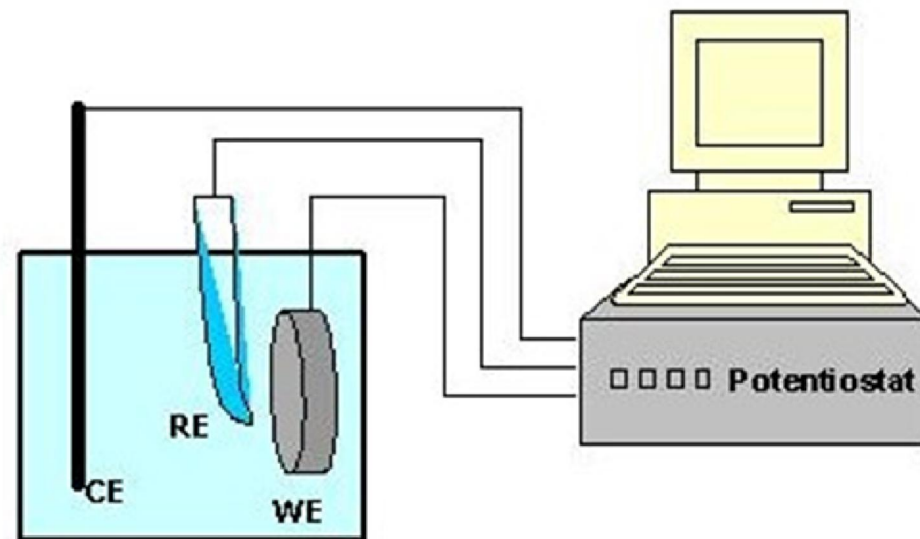
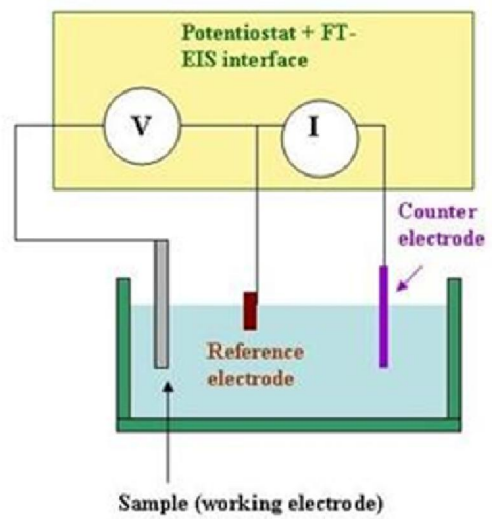
10- Harmonic acoustic analysis

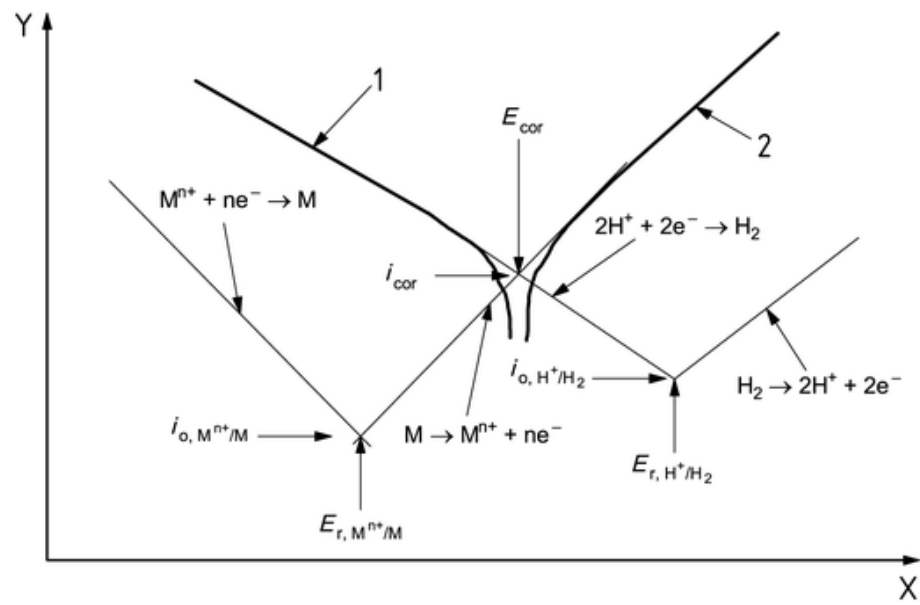
11- Electrochemical noise measurements

12- Thermogravimetry (TG)

13- Eddy current and Magnetic test

Determining the composition of the surface layers of metals is facilitated by modern surface analytical techniques, such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES), secondary ion mass spectrometry (SIMS), reflectance spectroscopy (RS), and electron microprobe analysis (EMPA). The roles of these modern surface analytical techniques are discussed with respect to elucidating the interfacial inhibition of copper by mercaptobenzothiazole, interphase inhibition of mild steel AISI 1010 by oxyanions such as chromate, molybdate, and tungstate, and precipitation coating of AISI 1010 steel by oxalate in acid mine water.





Tafel polarization test

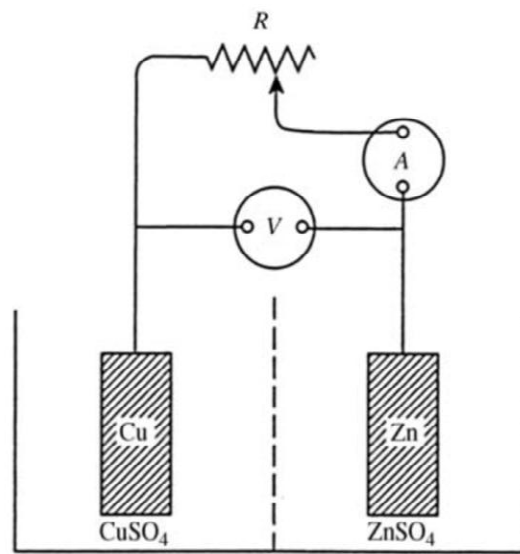


FIGURE 2.18 Polarized copper-zinc cell.

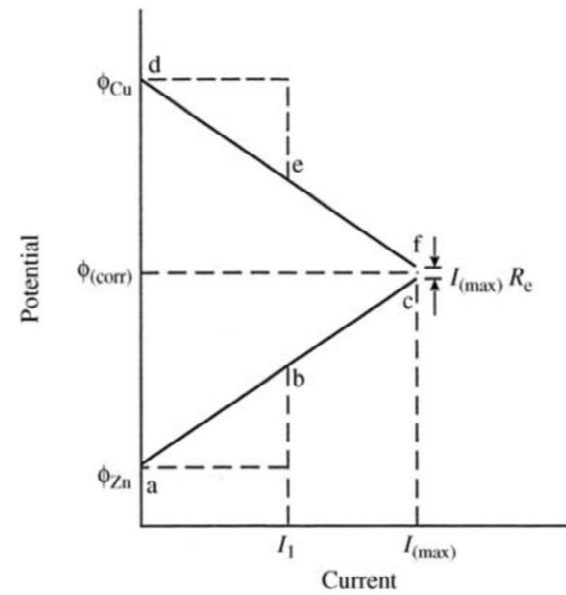


FIGURE 2.19 Polarization diagram for copper-zinc cell.

Tafel polarization test

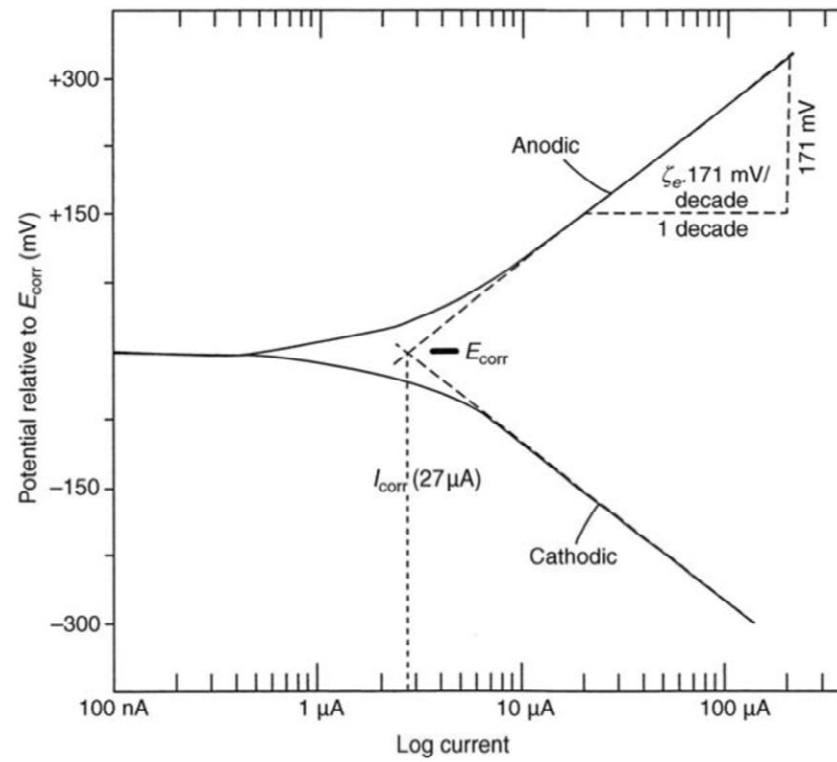
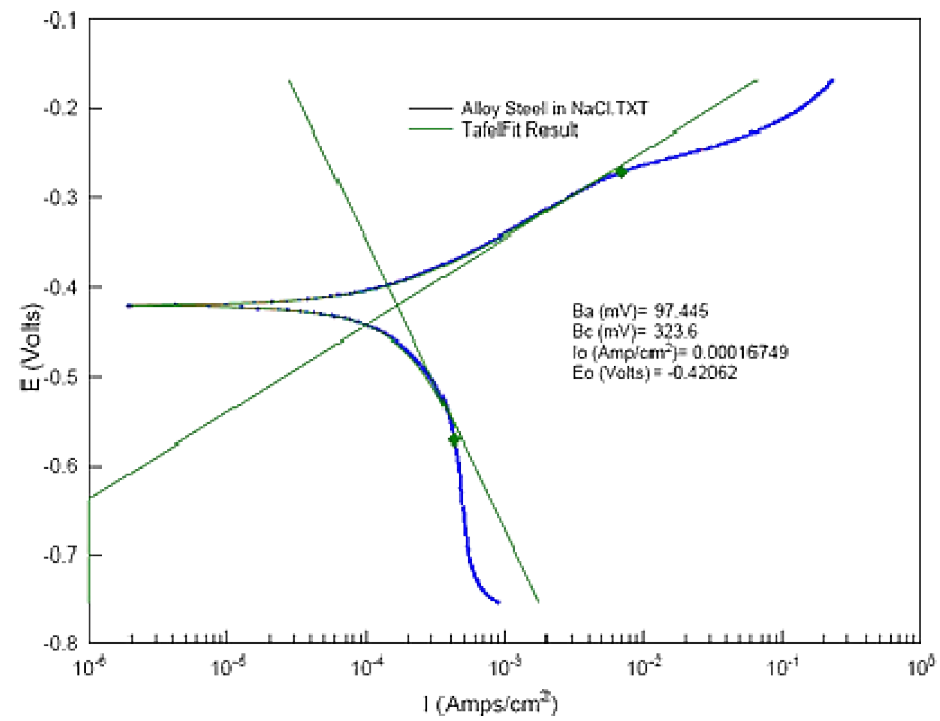


FIGURE 2.20 Experimentally measured Tafel plot.



linear polarization technique

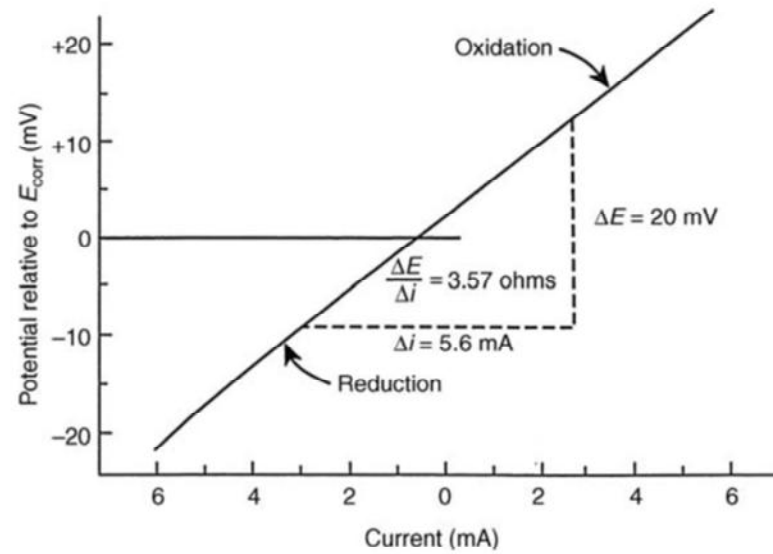
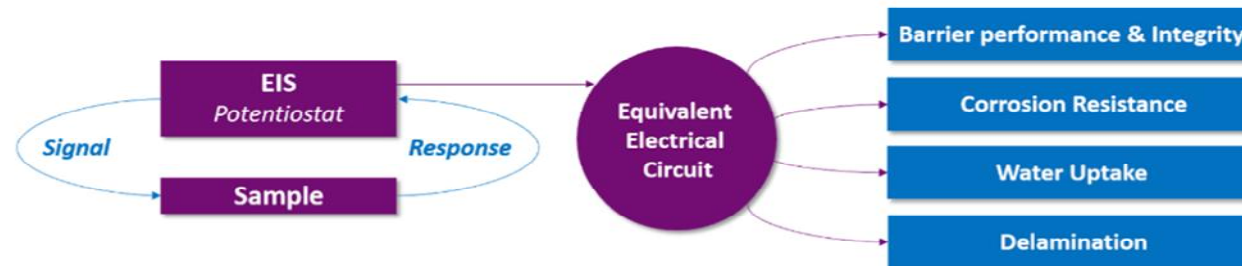
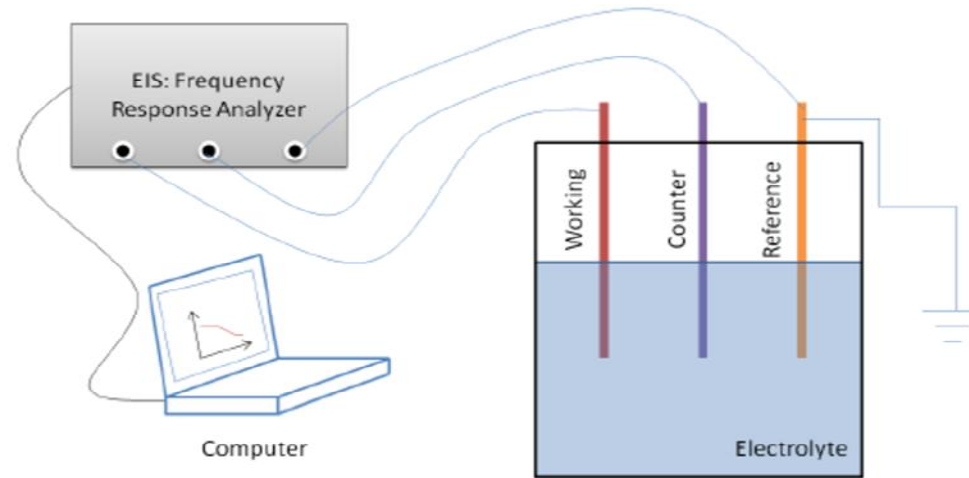
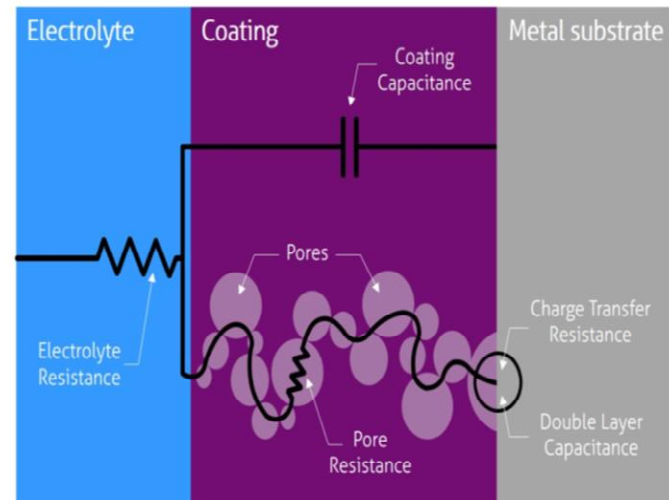
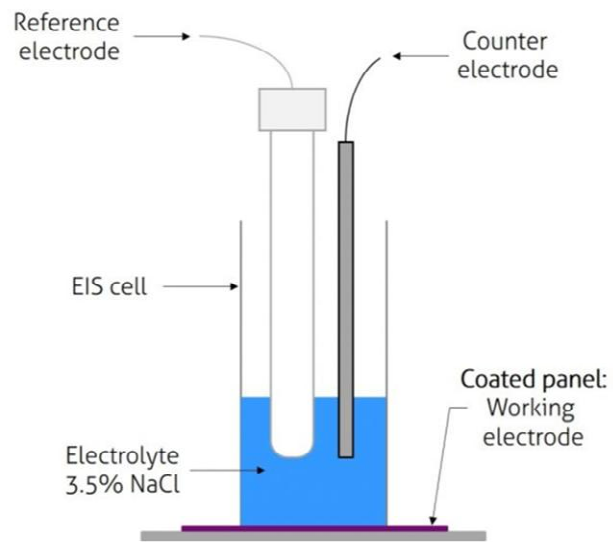


FIGURE 2.21 Experimentally measured polarization resistance.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_A + \beta_c}{2.3(i_{\text{corr}})(\beta_A + \beta_C)},$$

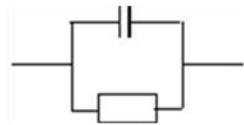
ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY



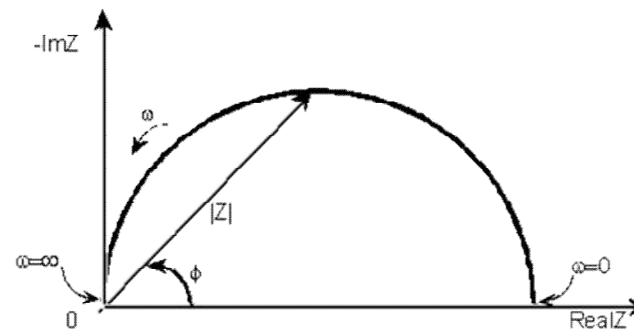


Data Presentation

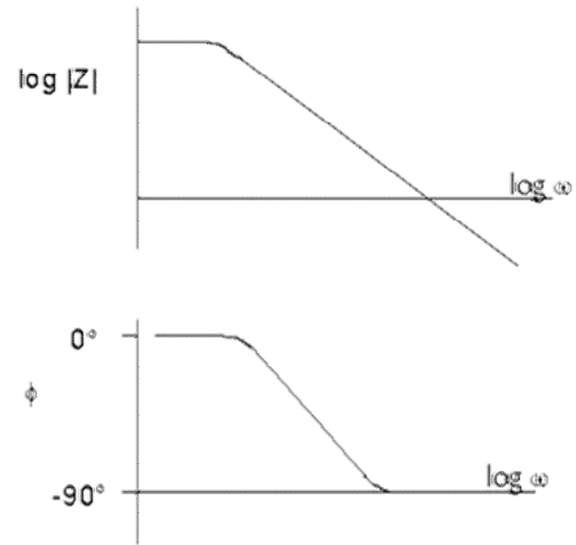
Nyquist Plot with Impedance Vector



$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{i\omega C}$$



The Bode and phase angle plots



بیان درصد بازدارندگی

r_0 = corrosion rate without the presence of inhibitor

r = corrosion rate with the presence of inhibitor

γ =retardation factor $\gamma = \frac{r_0}{r}$

Z = protective power $Z = \frac{r_0 - r}{r_0} \times 100$

$$\gamma = \frac{1}{1 - Z}$$

$$Z = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

$$\text{Weight loss} = \frac{\text{mass}}{\text{area} \times \text{time}}$$

$$\frac{g}{h. m^2}$$

$$\frac{g}{h. cm^2}$$

mpy: mils per year

Inhibitor efficiency, P , is given as

$$P = (w_0 - w/w_0) \times 100 \quad (1)$$

where w_0 is the corrosion rate in the absence of inhibitor, and w is the corrosion rate in the same environment with the inhibitor added.

The surface coverage (θ) on the metal surface and the percentage inhibition efficiency (% IE) are calculated using Eqs. (2), (3), respectively (Shahin et al., 2003).

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \quad (2)$$

where i_{corr} and $i_{corr(inh)}$ represent the corrosion current densities in the presence of uninhibited and inhibited solutions, respectively.

$$\% IE = \theta \times 100 \quad (3)$$

Corrosion and inhibitor system test

1- Lab test

آزمون تسريع شده تا جبران زمان کوتاه را کند.

2- Pilot test

ابعاد بزرگتر از آزمایشگاه و کوچکتر از شرایط واقعی در صنعت است.

3- Field test

کوپن گذاری

4- Service test

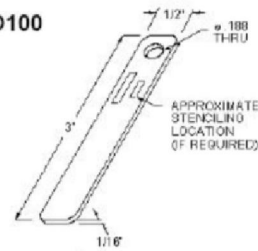
بازرسی بر روی دستگاههای صنعتی انجام می شود و اولین اقدام بازرسی چشمی است.

کروژن کوپن یا کوپن های خوردگی کاهش وزنی

استفاده از کوپن های خوردگی یا **کروژن کوپن** ها یکی از طولانی ترین روش های مورد استفاده برای مطالعه و **پایش خوردگی** و اثرات آن می باشد. آنها نسبتا کوچک هستند، به راحتی قابل نصب و بازیابی می شوند و ابزار اقتصادی برای تعیین علت و اثر خوردگی هستند.

Standard Coupon Specifications

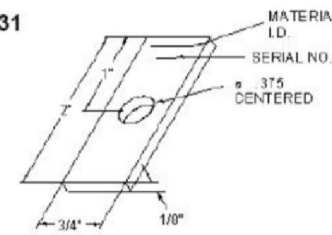
P/N CO100



1/16" THICK COUPON

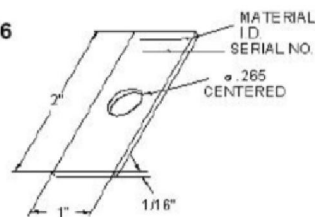
Shape:	Rectangular	Shape:	Rectangular
Finish:	Double disc or glass bead	Finish:	120 grit, glass bead or mill
Identification:	Stencilled-alloy, heat no sequence	Identification:	Stencilled-alloy, heat no sequence
Surface Area:	3.38in ²	Surface Area:	3.47in ²

P/N CO131



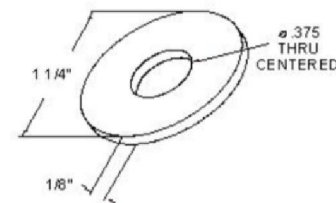
1/8" THICK COUPON

P/N CO146



1/16" THICK COUPON

P/N CO220



1/8" THICK COUPON

Shape:	Rectangular	Shape:	Circular
Finish:	Glass bead or mill	Finish:	120 grit, glass bead or mill
Identification:	Stencilled-alloy, heat no sequence	Identification:	Stencilled-alloy, heat no sequence
Surface Area:	4.26in ²	Surface Area:	2.72in ²

انواع کوپن خوردگی استاندارد

مزایای کوپن گذاری

بررسی رسوبات و محصولات خوردگی

بررسی خوردگی شیاری یا حفره ای

بررسی سرعت خوردگی

مزایای اقتصادی



Corrosion Coupons

Accurate monitoring of corrosion rates in any environment is critical when viewed in terms of the maintenance and repair costs associated with corrosion and material failure. Test coupons provide an inexpensive means of on-line monitoring that will allow you to effectively measure the corrosivity within your system. By observing the mils-per-year corrosion rate of an exposed coupon, valuable information can be provided regarding the material's life expectancy.

Metal Samples can make coupons in any size, shape, or material you need.

Introduction to corrosion inhibitors

A corrosion inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, minimizes or prevents the rate of corrosion. Concentrations of corrosion inhibitors can change from 1 to 15,000 ppm (0.0001 to 1.5 wt %). Corrosion inhibitors can be solids, liquids and gases, and can be used in solid, liquid and gaseous media. Solid media can be concrete, coal slurries or organic coatings (paints). Liquids may be water, aqueous solutions or organic solvents. A gaseous medium is an atmosphere or water vapor. Corrosion inhibitors are selected on the basis of solubility or dispersibility in the fluids which are to be inhibited. For instance, in a hydrocarbon system, a corrosion inhibitor soluble in hydrocarbon is used. Two phase system composed of both hydrocarbons and water is utilized as oil soluble water-dispersible inhibitors.

Introduction to corrosion inhibitors

Inhibitors find major use in closed environmental systems that have good circulation so that an adequate and controlled concentration of inhibitor is ensured. Such conditions can be met, for instance in cooling water recirculating systems, oil production, oil refining and acid pickling of steel components. Inhibitors can be organic or inorganic compounds and they are usually dissolved in aqueous environments. The organic inhibitors include amines, heterocyclic nitrogen compounds, and sulfur compounds such as thioethers, thioalcohols, thioamides, thiourea and hydrazine. Many inorganic inhibitors are nowadays largely replaced by organic inhibitors due to their toxicity. Thus practical criteria for the selection of corrosion inhibitors from the great variety of inorganic and organic substances with inhibiting properties are not only their protection efficiency but also safety of use, economic constraints and compatibility with other chemicals in the system and environmental concerns [25].

According to a **standard definition**, a corrosion inhibitor is a “chemical substance that when present in the corrosion system at a suitable concentration decreases the corrosion rate, **without significantly changing the concentration of any corrosive agent.**”

It is generally effective in small concentrations. This excludes any chemical that reduces the corrosion rate by **substantial pH variation, or oxygen and hydrogen sulfide scavengers, causing removal of aggressive species from the solution.**

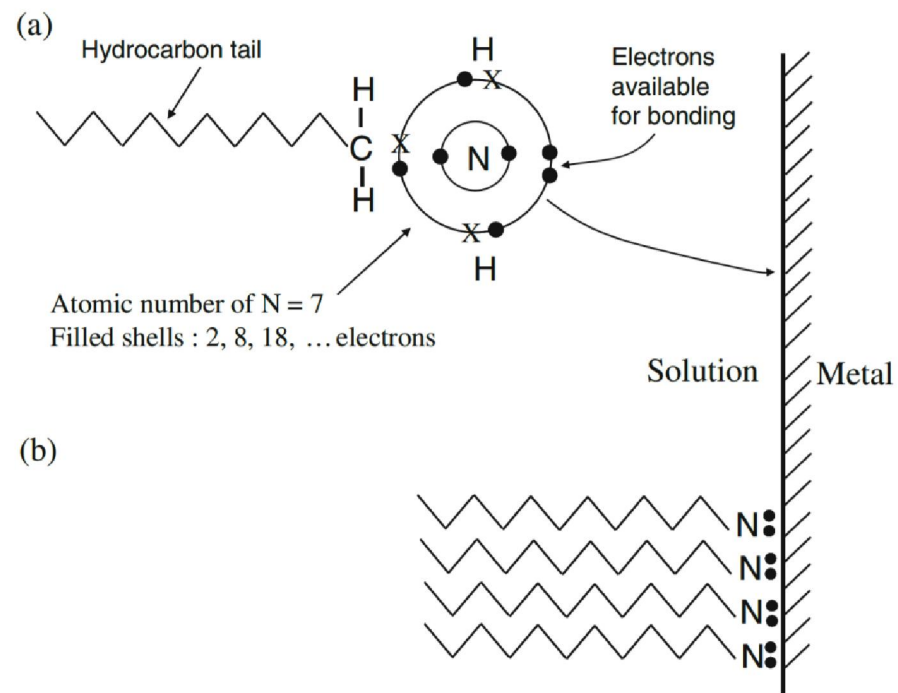
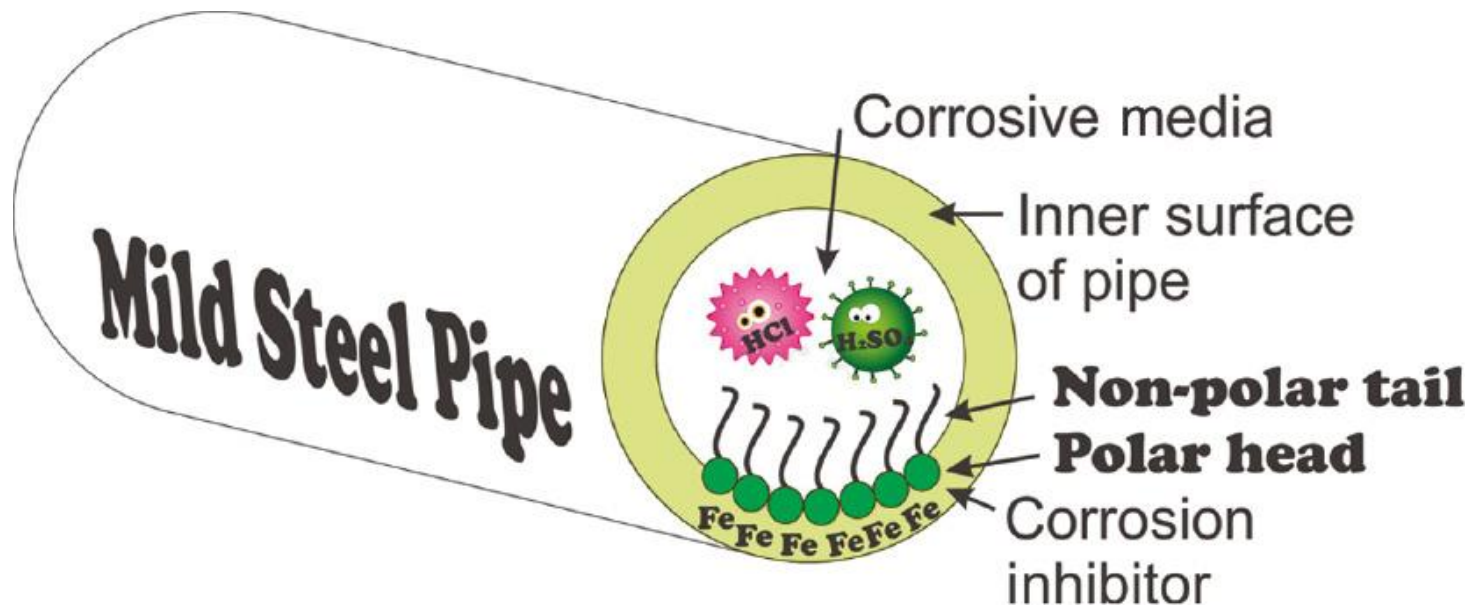


Fig. 12.2 (a) Chemisorption of amines at a metal surface. The *solid black dots* denote electrons belonging to the N atom, whereas the Xs refer to electrons from H or C atoms. (The size of the nitrogen atom is exaggerated relative to the rest of the molecule.) (b) Formation of a close-packed monolayer on the metal surface



Functional groups

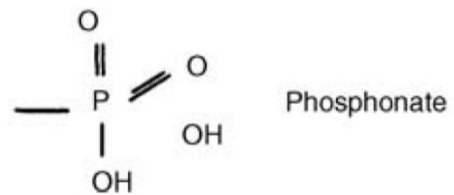
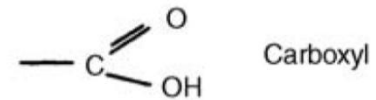
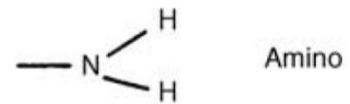
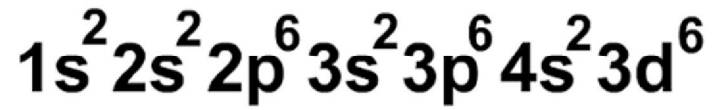
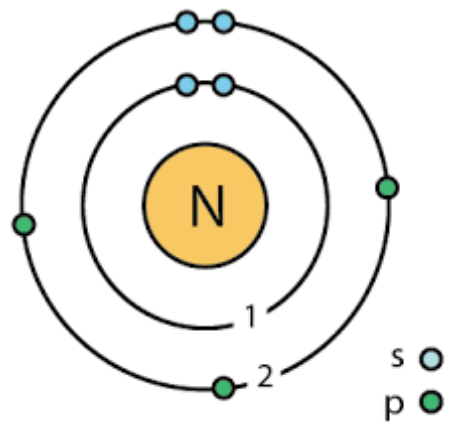


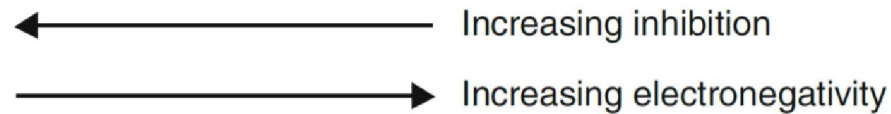
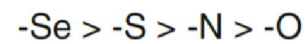
FIGURE 3.7 Protection from corrosion by organic inhibitors.



1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.0026
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.227	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.387	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [209]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [285]	115 Mc Moscovium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]
57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [144.913]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.509	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967			
89 Ac Actinium [227.028]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium [243.061]	96 Cm Curium [247.070]	97 Bk Berkelium [247.070]	98 Cf Californium [251.080]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257.083]	101 Md Mendelevium [258.1]	102 No Nobelium [259.101]	103 Lr Lawrencium [262]			



Chemisorption-type inhibitors usually contain N, S, or O atoms; and chemisorption occurs through the donation of electrons from these atoms to the metal surface, as shown in Fig. 12.2 for a primary amine. In a homologous series differing in the identity of the donor atom, the order of corrosion inhibition is



Classification of corrosion inhibitors

A common classification of inhibitors is based on their effects on the electrochemical reactions involved in the corrosion process [35-40].

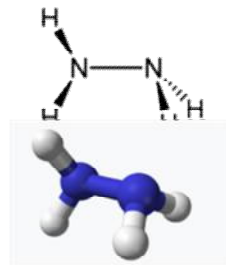
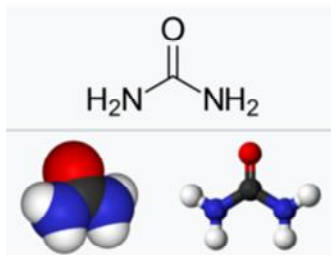
Classification of inhibitors

- a) Organic and Inorganic inhibitors
- b) Safe and Dangerous inhibitors
- c) Oxidizing and non-oxidizing inhibitors
- D) Cathodic, Anodic, and Mixed inhibitors
- E) Environmental (deactivator) and metallic (interface) inhibitors

Classification of inhibitors

a) Organic and Inorganic inhibitors

مواد آلی مثل اوره، هیدرازین، آمینها، بنزوات ها



آمین نوع سه	آمین نوع دو	آمین نوع یک

$\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$

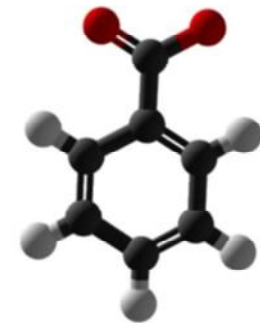


TABLE 3. Some Anchoring (Functional) Groups in Organic Inhibitors

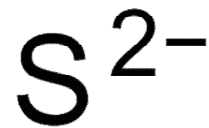
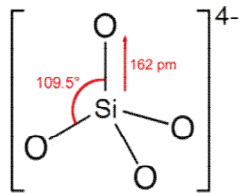
Structure	Name	Structure	Name
-OH	hydroxy	-CONH ₂	Amide
-C≡C-	-yne	-SH	Thiol
-C-O-C-	epoxy	-S-	Sulfide
-COOH	carboxy	-S=O	Sulfoxide
-C-N-C-	amine	-C=S-	Thio
-NH ₂	amino	-P=O	Phosphonium
-NH	imino	-P-	Phospho
-NO ₂	nitro	-As-	Arsano
-N=N-N-	triazole	-Se-	Seleno

Classification of inhibitors

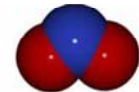
a) Organic and Inorganic inhibitors

مواد معدنی مثل نیتريت ها، سولفیدها، سیلیکاتها

سیلیکات (SiO_4^{4-})



NO_2 – Nitrite نیتريت



Organic inhibitors create their inhibition by **adsorbing their molecules** on the metal or alloy surface to form a protective layer.

Alternatively, **inorganic inhibitors** act as **anodic inhibitors** and their metallic atoms are enclosed in the film to improve their corrosion resistance.

The organic inhibitors used have reactive functional groups, which are the sites for the chemisorption process.

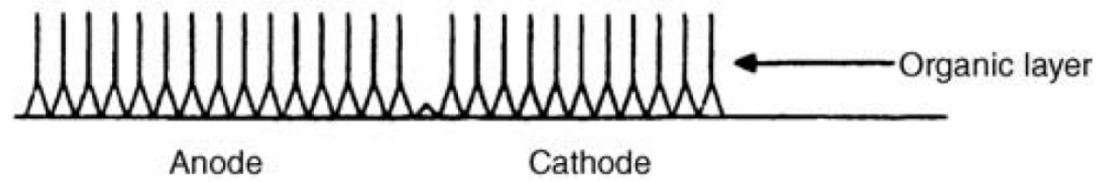
The strength of the adsorption bond depends upon

- The electron density on the donor atom present in the functional
- group its polarizability

Chemisorbed layer of organic molecules
Protection by physical blocking

Barrier to dissolution

Barrier to O_2 reduction



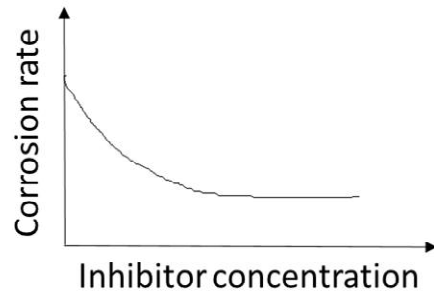
Classification of inhibitors

b) Safe and Dangerous inhibitors

بازدارنده ایمن بازدارنده ای است که حتی اگر به مقدار کم به محلول اضافه شوند بازهم مقدار خوردگی را کاهش می دهند ولی ممکن است واکنش خوردگی متوقف نشوند. معمولا بازدارنده های کاتدی از نوع بازدارنده ایمن هستند.

این بازدارنده ها روی کاتد می نشینند و سطح کاتد را کم می کنند.

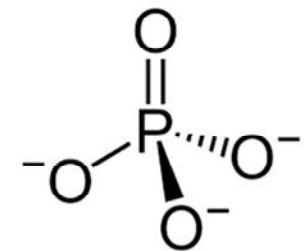
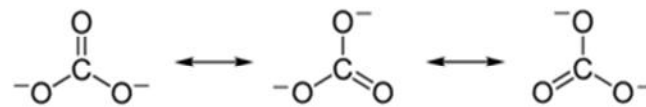
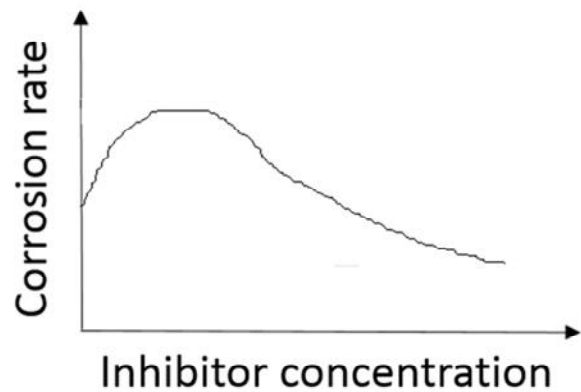
سطح مستعد خوردگی: کاتد بزرگ و آند کوچک



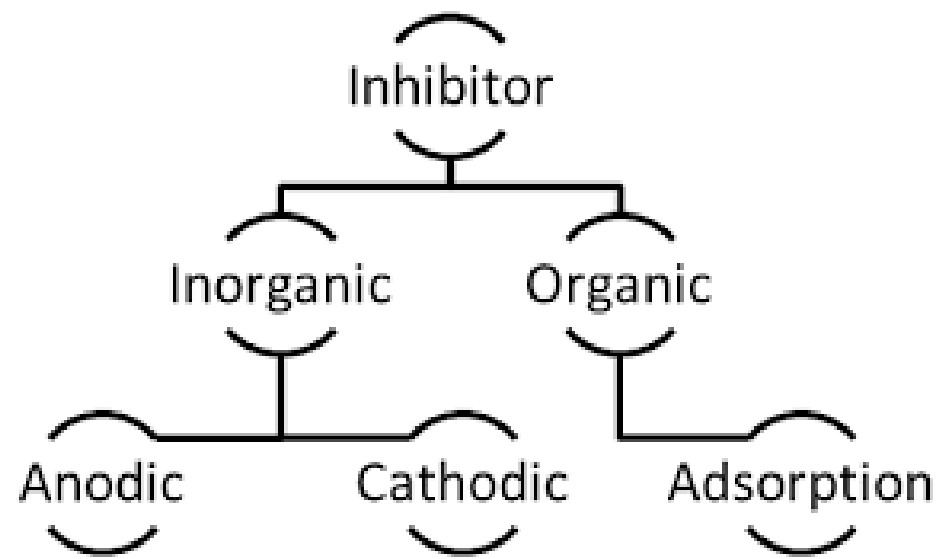
Classification of inhibitors

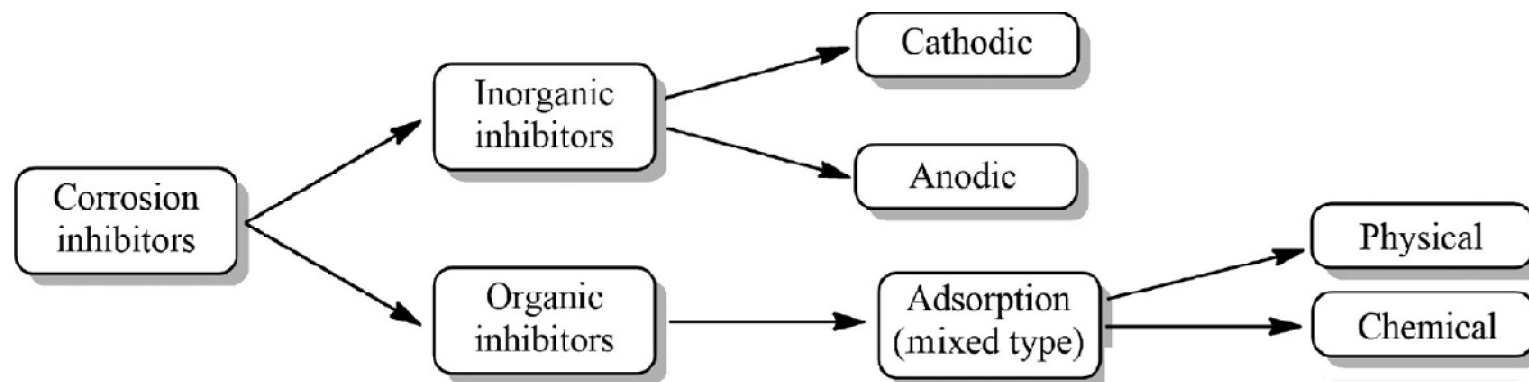
b) Safe and Dangerous inhibitors

بازدارنده خطرناک: اگر مقدار آنها کمتر از حدی باشند نه تنها خوردگی را کم نمی کنند بلکه آن را افزایش می دهند. این بازدارنده ها اندی هستند و علت افزایش این است که لایه محافظ تشکیل شده کاملاً پیوسته نیست در صورتی که غلظت افزایش یابد و سطح اند را کاملاً بپوشاند می تواند بازدارنده مناسبی باشند. مثل کربنات یا فسفات سدیم



Anodic inhibitors are, for the most part, dangerous inhibitors, especially if their concentrations are too less. But cathodic inhibitors are generally safe. Mixed inhibitors are less dangerous than pure anodic inhibitors, and in number of cases they may not increase the corrosion intensity.

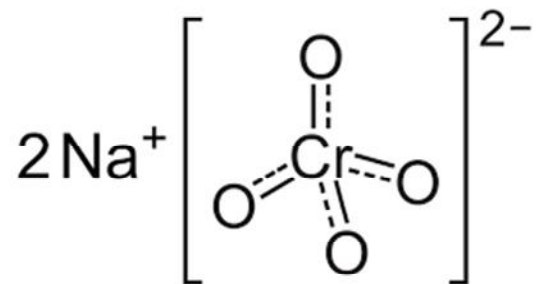
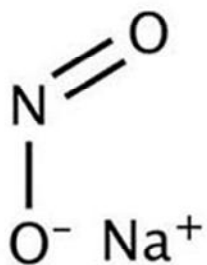




Classification of inhibitors

c) Oxidizing and non-oxidizing inhibitors

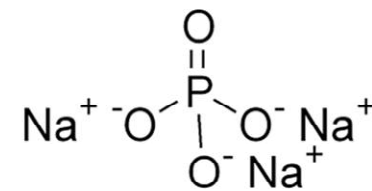
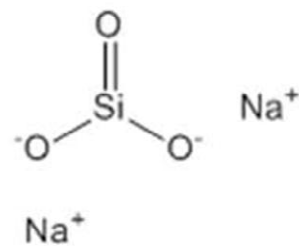
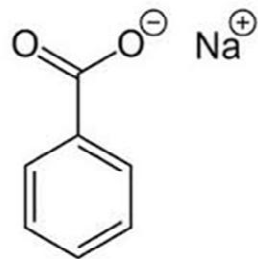
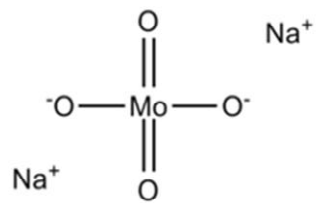
بازدارنده اکسیدی برای رویین کردن سطح نیازی به اکسیژن محیط ندارد. مثل نیتريت سدیم یا کرومات سدیم



Classification of inhibitors

c) Oxidizing and non-oxidizing inhibitors

بازدارنده غیر اکسیدی برای روئین کردن سطح نیازی به اکسیژن محیط دارد. مثل فسفات‌ها، سیلیکات‌ها، بنزواتها و مولیبدات‌ها



Passivating inhibitors

Passivating inhibitors cause a large anodic shift of the corrosion potential and forcing the metallic surface into the passivation range. There are two types of passivating inhibitors.

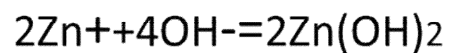
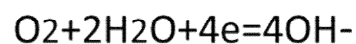
- a) The oxidizing anions such as chromates, nitrites and nitrates that can passivate steel in the absence of oxygen.
- b) The non-oxidizing ions such as phosphates, tungstates and molybdates that require the presence of oxygen to passivate steel.

In general, passivation inhibitors can actually cause pitting and accelerate corrosion when concentrations fall below minimum limits. For this reason, it is essential to monitor the inhibitor concentration.

Classification of inhibitors

D) Cathodic, Anodic, and Mixed inhibitors

بازدارنده کاتدی باعث افزایش پولاریزاسیون کاتدی می شود و از این طریق موجب کاهش واکنش کاتدی می شود.
مانند نمک برخی از فلزات مانند روی و منگنز
رسوب روی کاتد تشکیل شده و تماس با محیط خورنده کاهش می یابد



Cathodic inhibitors

Cathodic inhibitors act by either slowing the cathodic reaction itself or selectively precipitating on cathodic areas to limit the diffusion of reducing species to the surface. The rates of the cathodic reactions can be reduced by the use of cathodic poisons. Cathodic inhibitors reduce corrosion by slowing the reduction reaction rate of the electrochemical corrosion cell. For example, calcium, magnesium and zinc ions will precipitate as hydroxides on cathodic sites as the local environment becomes more alkaline due to the reduction reaction at these sites. Cathodic inhibitors are effective when they slow down the cathodic reaction rate. Arsenic, bismuth and antimony are referred to as cathodic poisons, which reduce the hydrogen reduction reaction rate and thus lower the overall corrosion rate. Other cathodic inhibitors remove reducible species from the environment.

Cathodic inhibitors inhibit

- 1) The hydrogen evolution in acidic solutions
- 2) The reduction of oxygen in neutral or alkaline solutions

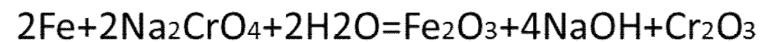
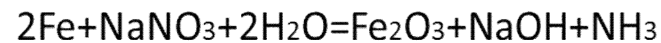
Classification of inhibitors

D) Cathodic and Anodic inhibitors

بازدارنده آندی باعث افزایش پولاریزاسیون آندی می شود و از این طریق موجب کاهش واکنش آندی می شود.

مانند نیترات ها و کروماتها

واکنش حل شدن فلز کند می شود، به صورتی که هم لایه محافظ ایجاد می کند و هم میزان pH را تغییر می دهد.

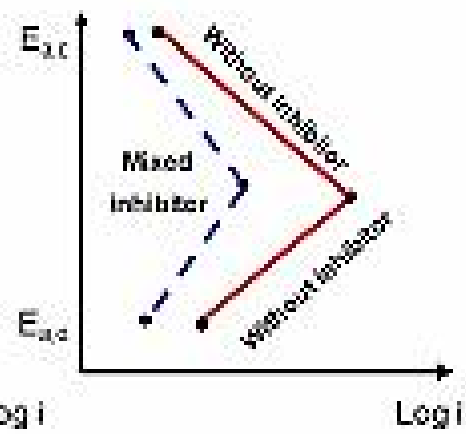
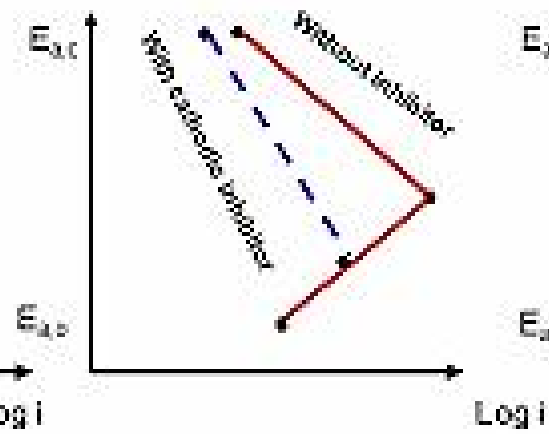
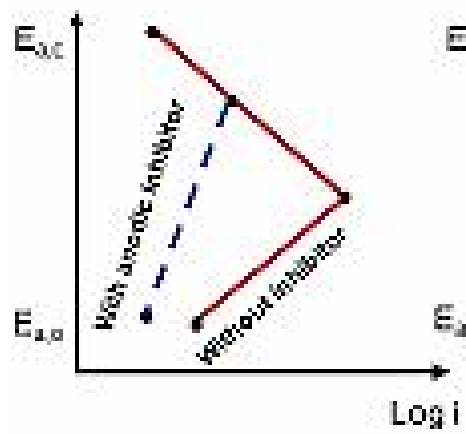


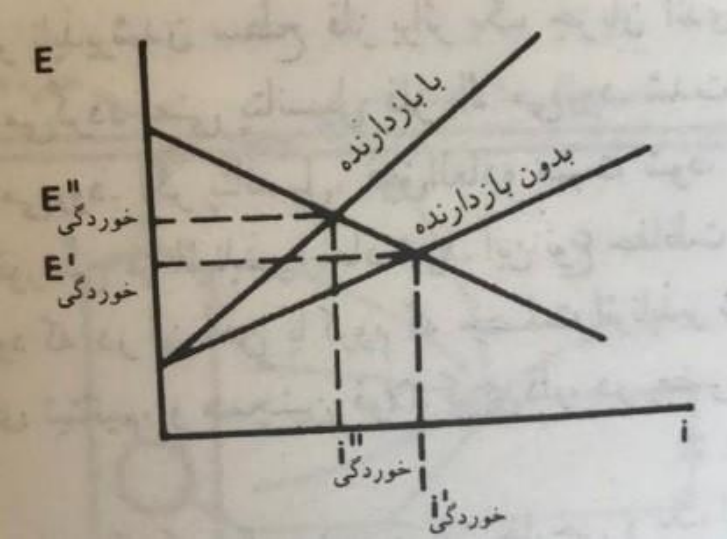
Anodic inhibitors

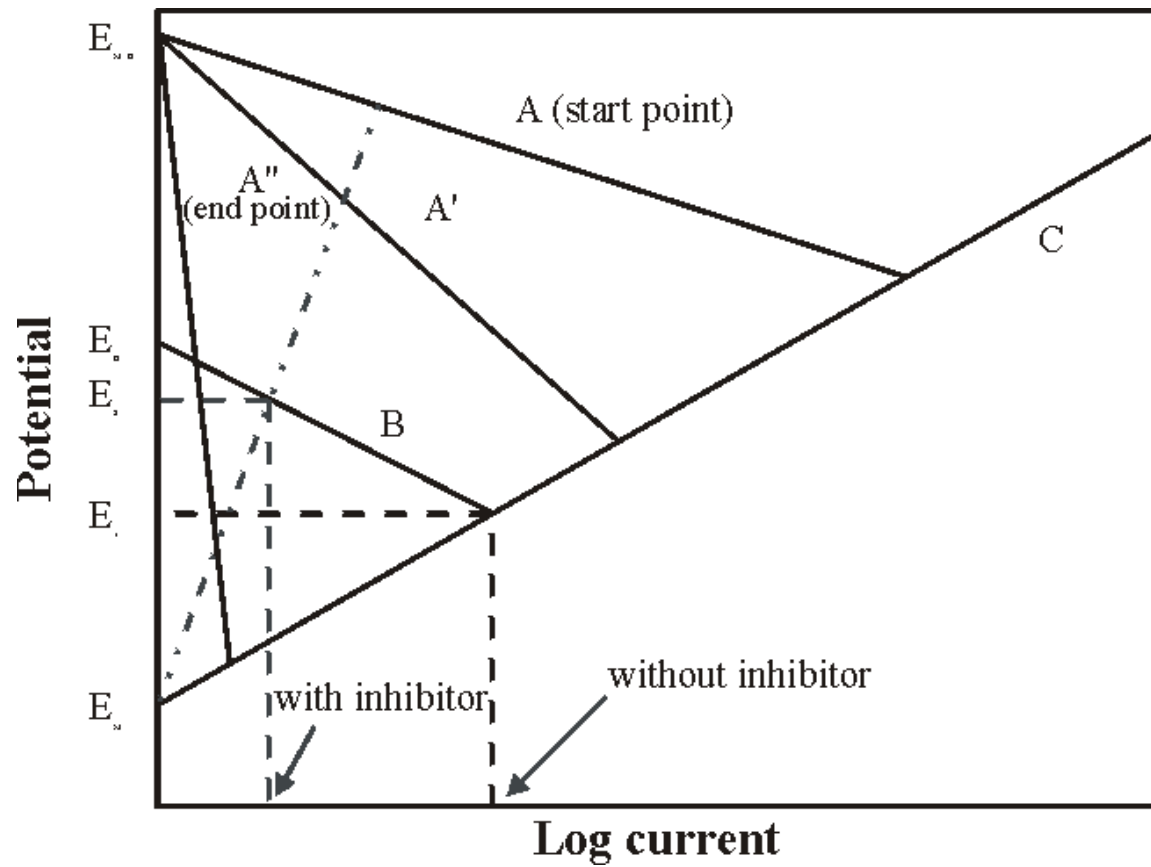
Anodic inhibitors usually act by forming a protective oxide film on the surface of the metal causing a large anodic shift of the corrosion potential. This shift forces the metallic surface into the passivation region. They are also sometimes referred to as passivators. Chromates, nitrates, tungstate, molybdates are some examples of anodic inhibitors. Although, this type of control is affected, yet it may be dangerous since severe local attack can occur, if certain areas are left unprotected by depletion of the inhibitors.

Mixed inhibitors

Some substances inhibit corrosion by reducing simultaneously the rate of the anodic and cathodic reactions involved in the corrosion process and are therefore called mixed inhibitors. They are typically film forming compounds that cause the formation of precipitates on the surface blocking both anodic and cathodic sites indirectly. Anodic inhibitors are, for the most part, dangerous inhibitors, especially if its concentration is too less. But cathodic inhibitors are generally safe. Mixed inhibitors are less dangerous than pure anodic inhibitors, and in number of cases they may not increase the corrosion intensity. The most common inhibitors of this category are the silicates and the phosphates.







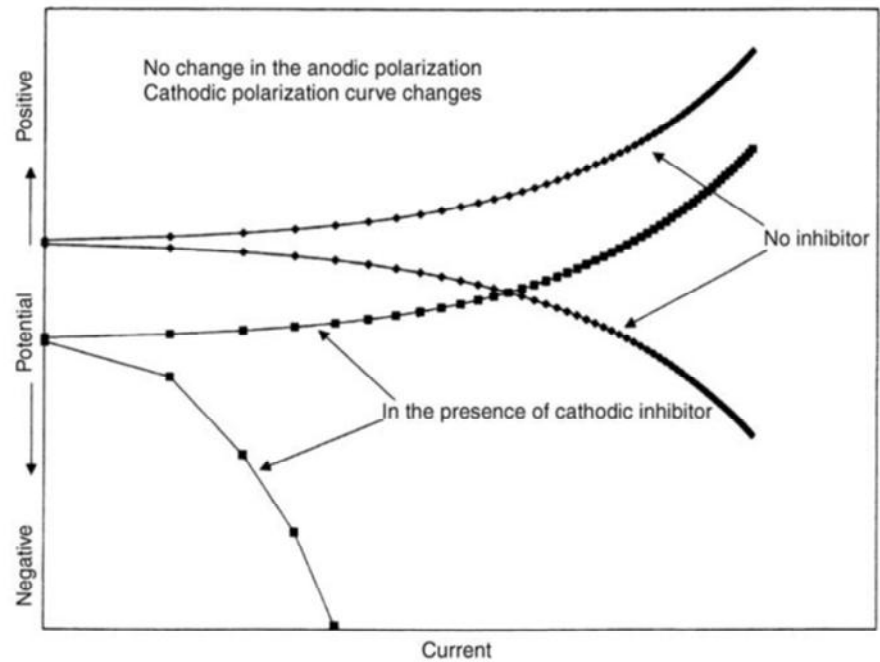


FIGURE 3.5 Polarization curve in the presence of cathodic inhibitor (2).

Cathodic inhibitors inhibit the hydrogen evolution in acidic solutions or the reduction of oxygen in neutral or alkaline solutions.

Anodic inhibitors are generally effective in the pH range of 6.5–10.5 (near neutral to basic). Oxyanions such as **chromates**, molybdates, tungstates, and also sodium **nitrite** are quite effective anodic inhibitors. These oxyanions are thought to play a role in repairing the defects in the passive iron oxide film on the metallic iron surface.

Corrosion Inhibitors

- Corrosion inhibitors are classified on how they affect the corrosion cell and are placed into three categories;
 - Anodic Inhibitors
 - Cathodic Inhibitors
 - Combination inhibitors/organic inhibitors
- Common Corrosion Inhibitors

Principally Anodic Inhibitors

Chromate
Nitrite
Orthophosphate
Bicarbonate
Silicate
Molybdate

Principally Cathodic Inhibitors

Carbonate
Polyphosphate
Phosphonates
Zinc

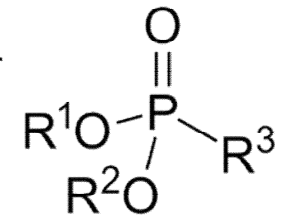
Both Anodic and Cathodic Inhibitors

Soluble Oils
Mercaptobenzothiazole (MBT)
Benzotriazole (BZT)
Tolytriazole (TTZ)

Orthophosphates exist as three free ions, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , and PO_4^{3-} , and have a tendency to make ion pairs with bivalent metals such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...

Polyphosphates are [salts](#) or [esters](#) of polymeric [oxyanions](#) formed from [tetrahedral](#) PO_4 ([phosphate](#)) structural units linked together by sharing oxygen atoms.

Phosphonates are [organophosphorus compounds](#) containing $\text{C}-\text{PO}(\text{OH})_2$ or $\text{C}-\text{PO}(\text{OR})_2$ groups (where R = [alkyl](#)).



Corrosion Control

Corrosion control by modifying the environment

Corrosion Inhibitors:

Substance which on addition in small quantities to the corrosive environment reduces the corrosion of metal is called inhibitors.

Types of Inhibitors: 1. Anodic inhibitors
2. Cathodic inhibitors

Anodic inhibitors:

Chemicals like chromates, phosphates, tungstates, when added to corrosive environment produces sparingly soluble compounds by reacting with metal ions (produced because of corrosion).

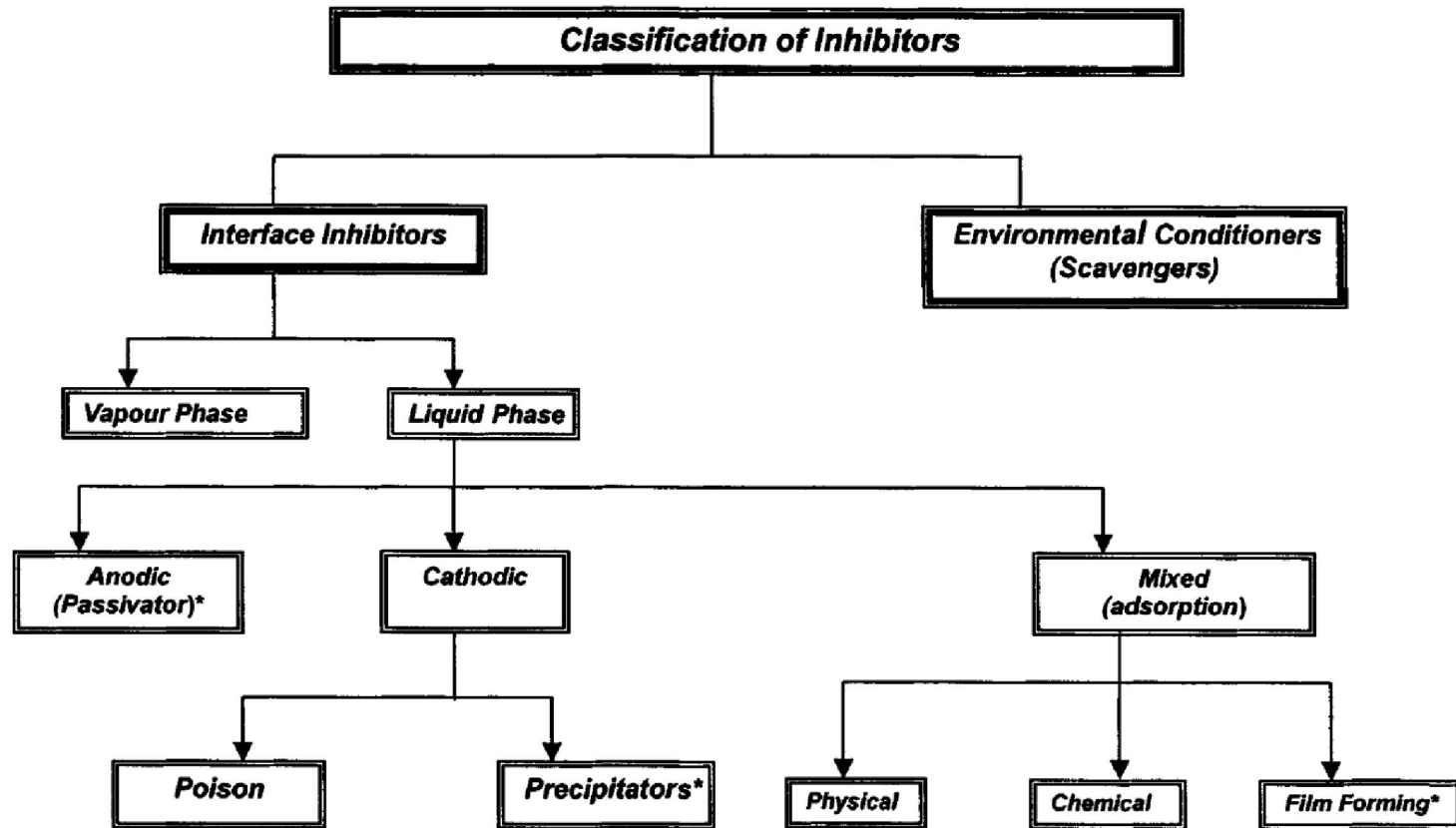
The sparingly soluble compounds get absorbed on the metal surface forms a protective film and thereby reduces corrosion rate.

This type of corrosion control is **not fully reliable** because, certain areas of metal are not covered by the film and this leads to severe corrosion.

Classification of inhibitors

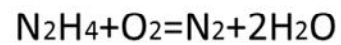
E) Environmental (deactivator) and metallic (interface) inhibitors

بازدارنده هایی که روی محیط مجاور فلز یا روی فصل مشترک کار می کنند.
بازدارنده هایی که محیط را از حالت فعال بودن خارج می کنند.



examples of removal of corrosion constituents

1-oxygen scavengers



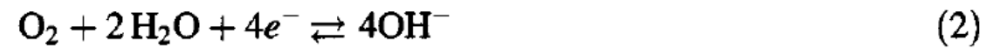
به طریقی اکسیژن محلول از سیستم خارج می شود
اما در صورتی که به تشکیل لایه پسیو کمک کند نیازی به خارج کردن ندارد

1. Environmental Conditioners (Scavengers)

Corrosion can be controlled by removing the corrosive species in the medium. Inhibitors that decrease corrosivity of the medium by scavenging the aggressive substances are called environmental conditioners or scavengers. In near-neutral and alkaline solutions, oxygen reduction is a common cathodic reaction. In such situations, corrosion can be controlled by decreasing the oxygen content using scavengers (e.g., hydrazine [2]).

1. Environmental Conditioners (Scavengers)

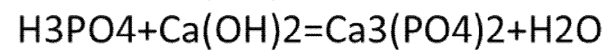
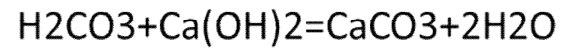
In near-neutral solutions, the common cathodic reaction is oxygen reduction:



Scavengers deplete the oxygen by chemical reaction; for example, hydrazine removes oxygen by the following reaction [2]:

examples of removal of corrosion constituents

2- Alkalization of acids



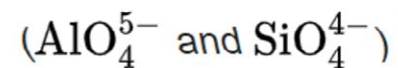
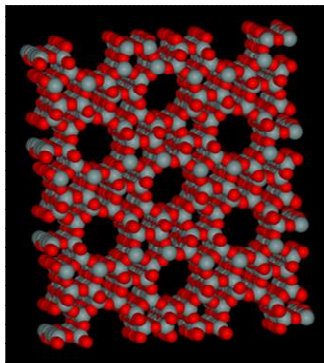
محیط اسیدی را به محیط قلیایی تغییر می دهد. ماده ای مانند آهک

Examples of removal of corrosion constituents

3-Ion exchanger

برخی از یونها مانند یون کلسیم در آب در مبدل‌های حرارتی موجب ایجاد رسوب کرده که موجب گرفتگی و خوردگی می‌شود و همچنین موجب عایق شدن لوله‌ها می‌گردد. در صورتی که یون کلسیم تبدیل به یون سدیم شود چون در آب محلول است مشکل حل می‌شود. ماده‌ای که باعث تعویض یون می‌شود مثل زئولیت است.

زئولیت: یک ماده معدنی است که عمدتاً از آلومینوسیلیکات تشکیل شده و کاربرد تجاری عمده آن در صنایع به عنوان جاذب سطحی است.



Examples of removal of corrosion constituents

4-Dehumidization

عامل خوردگی که رطوبت است از محیط گرفته می شود . استفاده از مواردی مثل سیلیکا ژل یا کلرید باریم

سیلیکا ژل یک پلیمر بزرگ سه بعدی است که از واحدهای چهاروجهی دی اکسید سیلیسیم تشکیل شده است. این ماده یک ماده متخلخل است.



Examples of removal of corrosion constituents

5-Filtration

با استفاده از صافی ذرات جامد معلق در محلول گرفته می شود چون باعث ته نشینی و خوردگی شیاری و یا سبب خوردگی فرسایشی می شود و موجب تخریب لایه پسیو می گردد.

2. Interface Inhibitors

Interface inhibitors control corrosion by forming a film at the metal/environment interface. Interface inhibitors can be classified into liquid- and vapor-phase inhibitors.

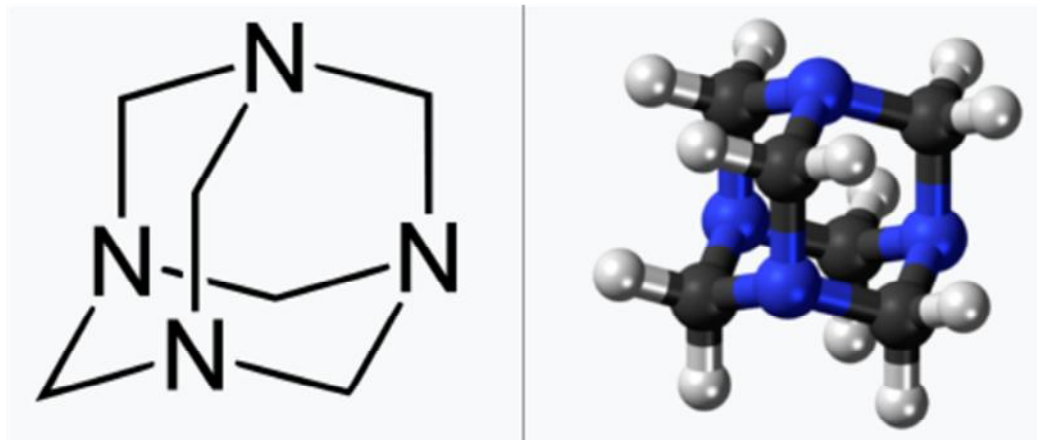
بازدارنده در فاز بخار موادی هستند که در حالت جامد فشار بخار زیادی دارند و سریع بخار می شوند.

$10^{-2} - 10^{-7}$ mmHg: or torr

بیشتر برای خوردگی اتمسفری مورد استفاده قرار می گیرند. مثل ارتروپین+نیتريت سدیم یا بنزوات آمونیوم و سدیم+نیتريت سدیم

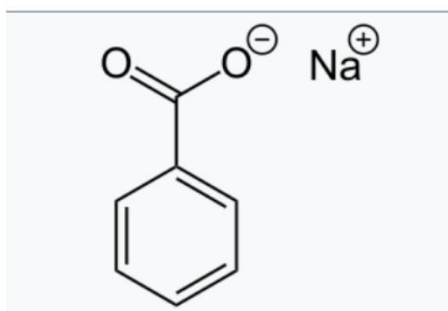
رطوبت موجود در هوا موجب هیدرولیز نیتريت سدیم شده و یک لایه محافظ روی فلز ایجاد میکند.

Hexamethylenetetramine or methenamine, also known as hexamine or urotropin, is a heterocyclic organic compound with the formula $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

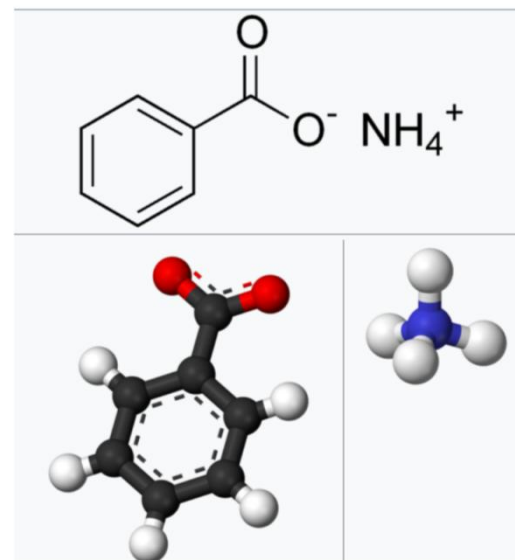


Sodium benzoate is a substance which has the chemical formula C_6H_5COONa .

Sodium benzoate



Ammonium benzoate



Volatile inhibitors

Volatile corrosion inhibitors (VCIs) also called vapor phase inhibitors (VPIs) are compounds transferred in a closed environment to the site of corrosion by volatilization from a source. In boilers, volatile basic compounds such as morpholine or hydrazine are transported with steam to prevent corrosion in condenser tubes by neutralizing the acidic carbon dioxide or by shifting the surface *pH* towards less acidic. If the corrosion product is volatile, it volatilizes as soon as it is formed, thereby leaving the underlying metal surface exposed for further attack. This causes rapid and continuous corrosion leading to excessive corrosion. For example, molybdenum oxide (MoO_3), the oxidation corrosion product of molybdenum is volatile. In closed vapor process (shipping containers), volatile solids such as salts of dicyclohexylamine, cyclohexylamine and hexamethylene amine are used as volatile corrosion inhibitors.

Green corrosion inhibitors

There is no clear and accepted definition of “environmentally friendly” or “green” corrosion inhibitors. In practice, corrosion inhibition studies have become oriented towards human health and safety considerations. For this purpose, recently the researchers have been focused on the use of eco-friendly compounds such as plant extracts which contain many organic compounds. Amino acids, alkaloids, pigments and tannins are used as green alternatives for the toxic and hazardous compounds. Due to biodegradability, eco-friendliness, low cost and easy availability, the extracts of some common plants and plant products have been studied as corrosion inhibitors for various metals and alloys under different environment [41].

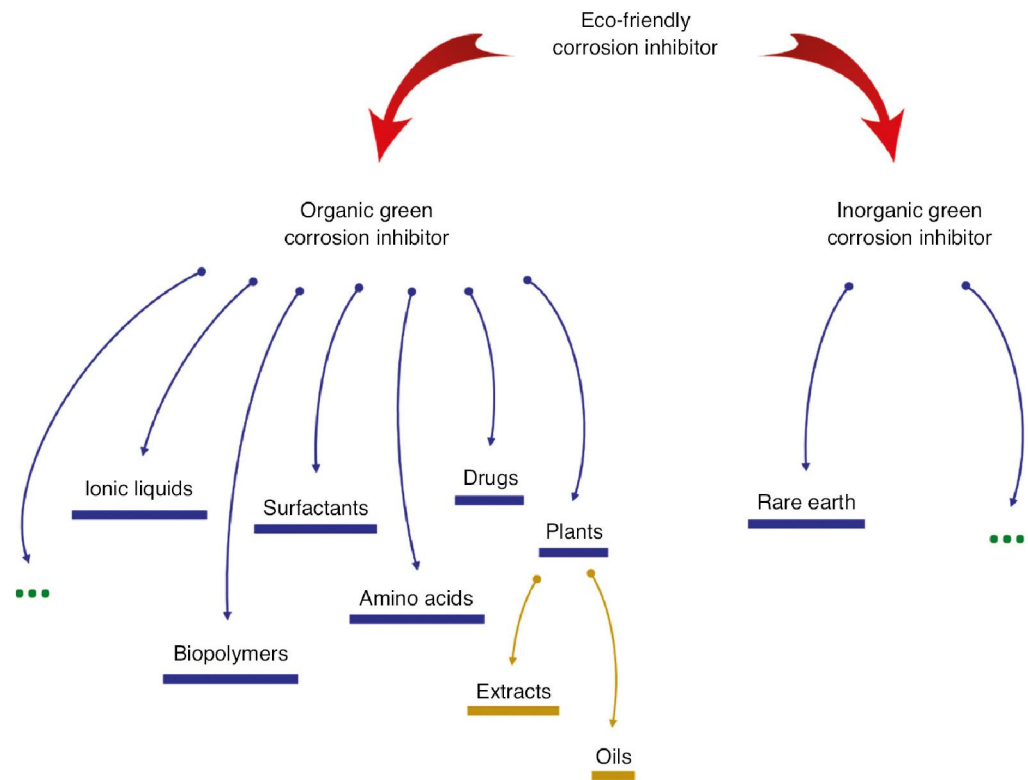
Russian classification of corrosion inhibitors

بازدارنده ها به سه دسته تقسیم می شوند:

۱- نوع A: بازدارنده هایی که با تشکیل لایه محافظ سطح را از خوردگی محافظت می کنند.

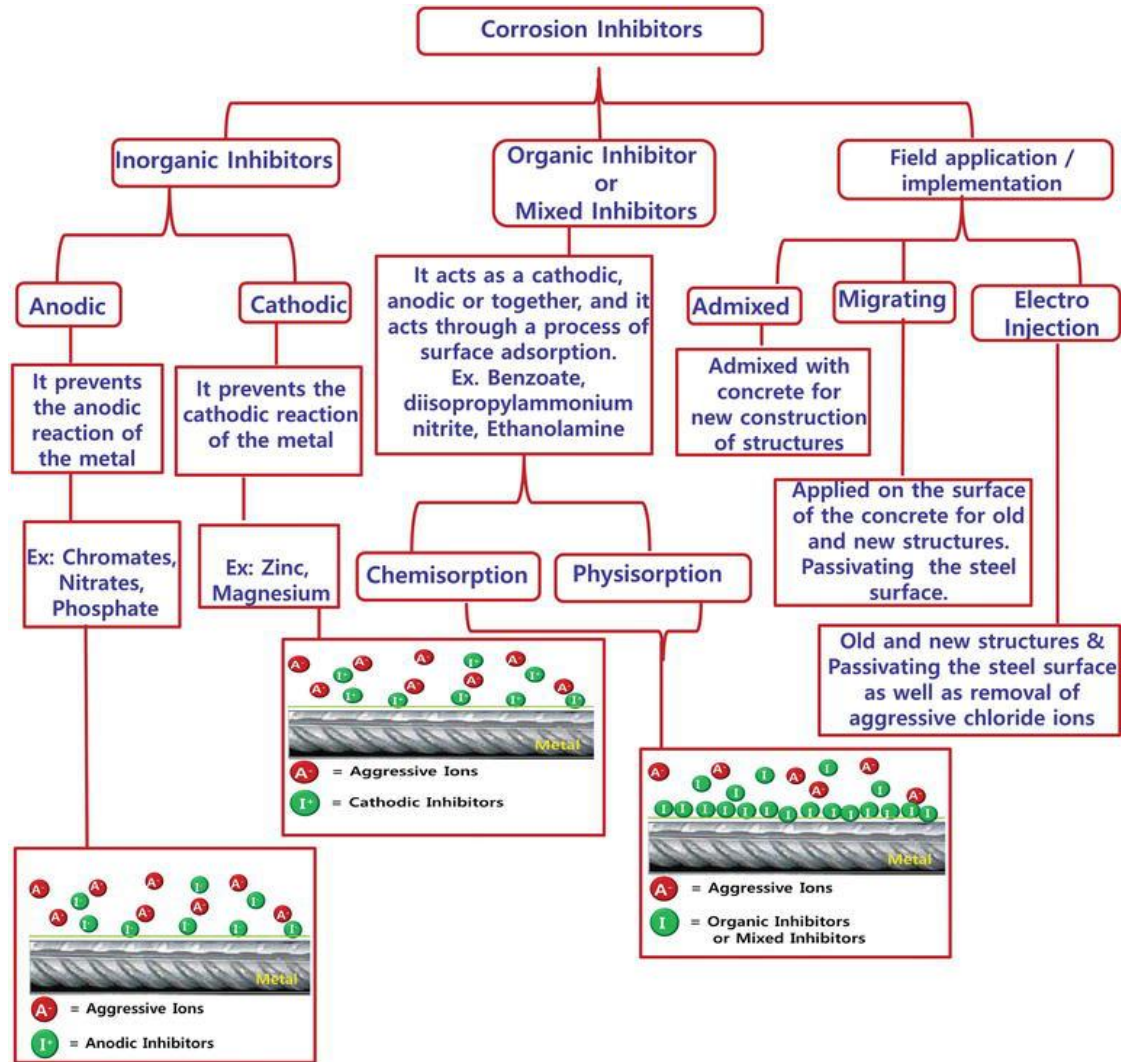
۲- نوع B: شبیه بازدارنده هایی محیطی هستند.

۳- نوع AB: بازدارنده هایی که هر دو را انجام می دهند. مثل بازدارنده های آندی



Precipitation inhibitors

Precipitation inhibitors are compounds that cause the formation of precipitates on the surface of the metal, thereby providing a protective film. Hard water that is high in calcium and magnesium is less corrosive than soft water because of the tendency of the salts in the hard water to precipitate on the surface of the metal and form a protective film. The most common inhibitors of this category are the silicates and the phosphates. Sodium silicate, for example, is used in many domestic water softeners to prevent the occurrence of rust. In aerated hot water systems, sodium silicate protects steel, copper and brass.



Russian classification of corrosion inhibitors

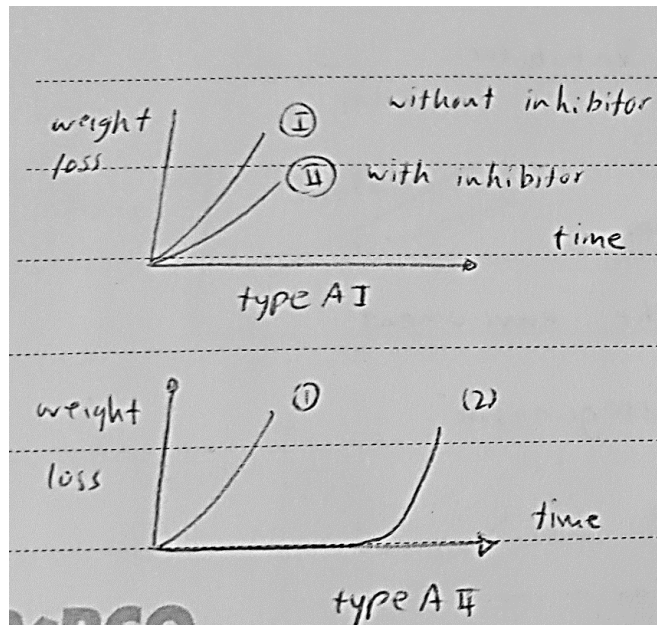
بازدارنده ها به سه دسته تقسیم می شوند:

۱- نوع A: بازدارنده هایی که با تشکیل لایه محافظ سطح را از خوردگی محافظت می کنند.

۲- نوع B: شبیه بازدارنده هایی محیطی هستند.

۳- نوع AB: بازدارنده هایی که هر دو را انجام می دهند. مثل بازدارنده های آندی (تشکیل لایه محافظ و تغییر pH)

Type A divided in A₁, A₂, A₃



بازدارنده نوع A₁

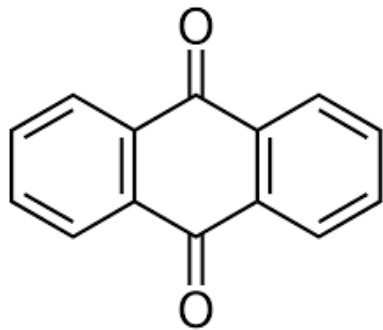
وقتی از این بازدارنده به هر مقداری استفاده شود خوردگی کاهش می‌یابد اما متوقف نمی‌شود. بازدارنده محیط‌های اسیدی اغلب بدین صورت است.

بازدارنده نوع A₂

وقتی از این بازدارنده استفاده شود تا یک مدت محدود خوردگی کاملاً متوقف می‌شود اما بعد از آن خوردگی شدیداً رخ می‌دهد. به این نوع بازدارنده metal immunator (واکسن) می‌گویند که موقتی هستند.

مثال برای این نوع بازدارنده metal immunator

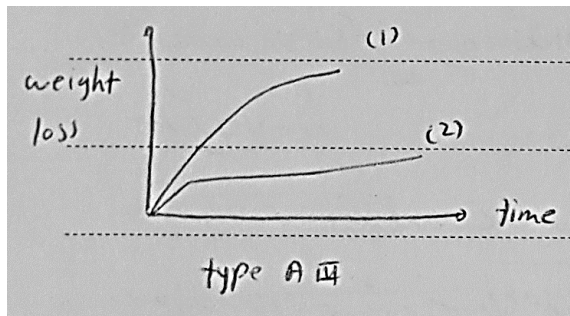
گزارش شده است که مس در محیط گوگرد دار با ماده آلی آنتراکوینن تا ۴۰۰ روز خوردگی را به تعویق انداخت.



ANTHRA QUINONE

بازدارنده نوع A3

وقتی از این بازدارنده استفاده می شود در ابتدا خوردگی موقت اتفاق می افتد و بعد متوقف می شود. در این فاصله زمانی عملیات پسیو شدن انجام می شود. پس به این نوع بازدارنده passivator می گویند. لذا بعد از روینگی خوردگی کم می شود.



- (1): without inhibitor
- (2): with inhibitor

بازدارنده نوع B type نیز به دو گروه B₁ (شبه گروه A₁) و B₂ (شبه گروه A₂) تقسیم می شود.

بازدارنده B₁ : خوردگی متوقف نمی شود بلکه کاهش پیدا می کند مثل ترکیبات سولفیدهایی که بر اثر جذب اکسیژن محیط تبدیل به سولفات می شوند. باید هر از چندگاهی به محیط تزریق شوند چون غلظت آنها کاهش می یابد اما در حالت A₁ تداوم بیشتری وجود داشت.

بازدارنده B₂ : مدتی خوردگی را به تعویق می اندازد مثل برخی از مواد آلی گریس خورنده نیست اما به مرور زمان خود دچار اکسیداسیون می شود و تبدیل به اسید آلی می شود که مقداری خورنده است. قابل ذکر است که مواد اضافه شونده از اکسید شدن گریسها جلوگیری می کند.

بازدارنده نوع type AB

در محیطی که اسید وجود دارد معمولا اضافه می شود مثل نمک بازی نیتريت سدیم تا هم pH را بالا برد و در سرعت خوردگی موثر است و هم چون یون OH^- ایجاد می شود لایه هیدروکسید محافظ ایجاد می کند. پس با ایجاد یک لایه محافظ و کاهش سرعت خوردگی (تغییر pH) بازدارندگی انجام می شود.

Factors affecting corrosion inhibitors:

- 1- inhibitor concentration,
- 2- mixing of inhibitor
- 3- mixture of inhibitors and corrosion accelerator
- 4- Temperature
- 5- speed of motion
- 6- nature of metal surface
- 7- nature of the environment
- 8- pH of the system
- 9- effect of micro-organism
- 10- stability of inhibitors

Inhibitor concentration:

In general, the efficiency of an inhibitor increases with an increase in inhibitor concentration (e.g., a typically good inhibitor would give 95% inhibition at a concentration of 0.008% and 90% at a concentration of 0.004%).

Inhibitor concentration:

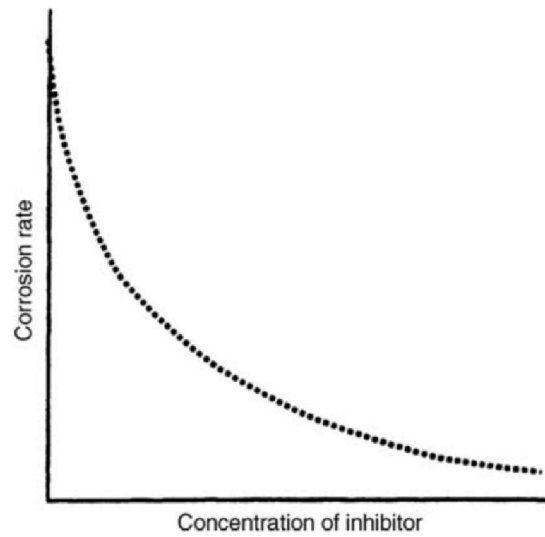
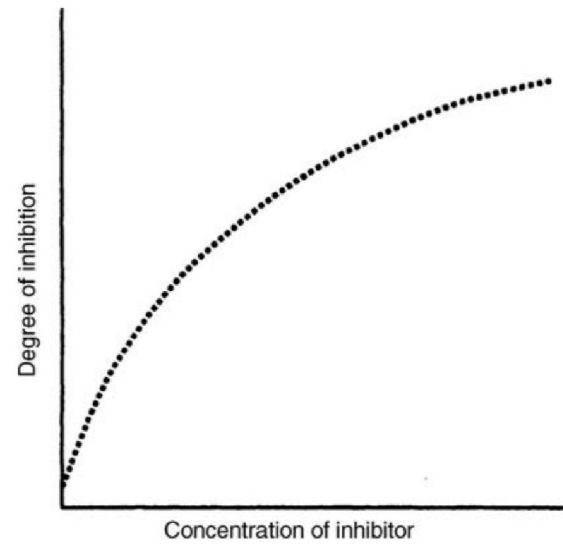


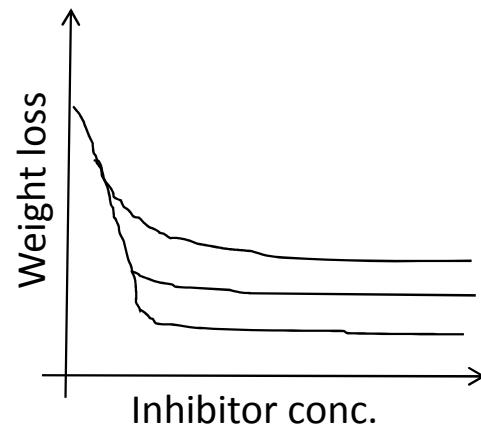
FIGURE 3.3 Corrosion rate as a function of inhibitor concentration.



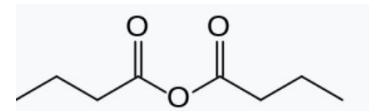
Inhibitor concentration:

Ex. 1.

خوردگی فولاد در محلول اسید سولفوریک ۴.۴ نرمال
افزایش غلظت بازدارنده از مقداری بیشتر دیگر تاثیری ندارد.



- (1): butyric anhydride
- (2): Gelatin
- (3): butyl amine polymer



Inhibitor concentration:

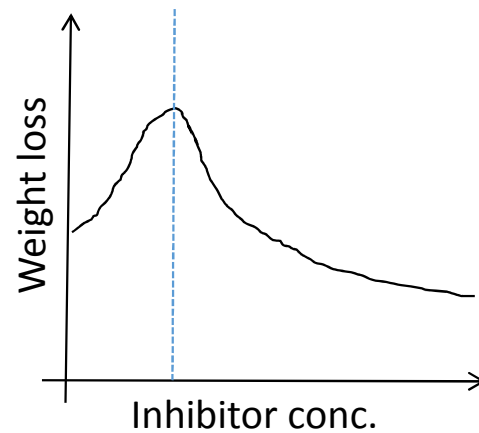
Ex. 2.

$\text{CO}_3^{(-2)}$, $\text{HPO}_3^{(-2)}$

بازدارنده خطرناک مثل کربنات سدیم، فسفات سدیم

افزایش غلظت بازدارنده اول موجب افزایش خوردگی می شود تا بتواند لایه پسیو تشکیل شود پس بعد از آن کاهش می یابد.

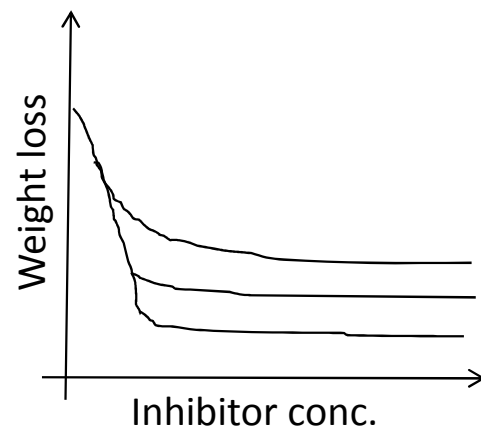
پیدا کردن این غلظت مهم است.



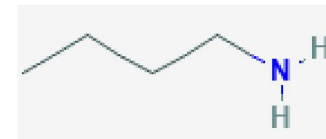
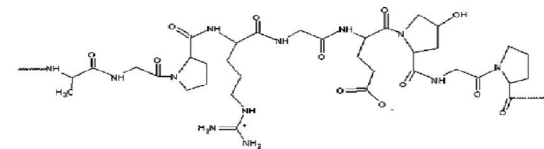
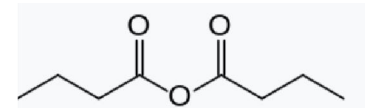
Inhibitor concentration:

Ex. 1.

خوردگی فولاد در محلول اسید سولفوریک ۴.۴ نرمال
افزایش غلظت بازدارنده از مقداری بیشتر دیگر تاثیری ندارد.



- (1): butyric anhydride
- (2): Gelatin
- (3): butyl amine polymer



Inhibitor concentration:

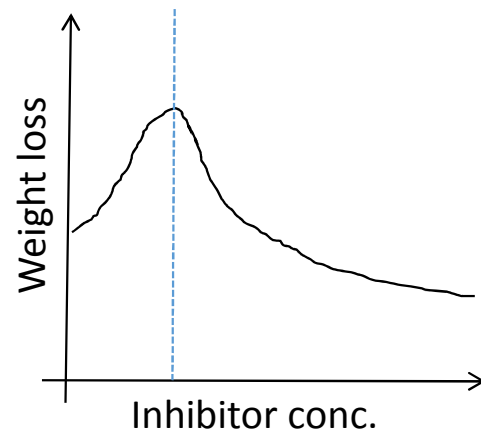
Ex. 2.

$\text{CO}_3^{(-2)}$, $\text{HPO}_3^{(-2)}$

بازدارنده خطرناک مثل کربنات سدیم، فسفات سدیم

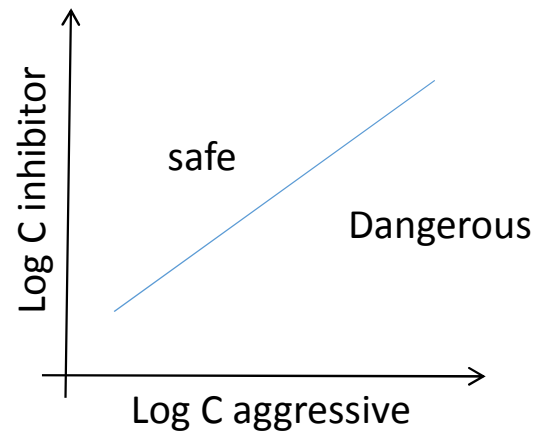
افزایش غلظت بازدارنده اول موجب افزایش خوردگی می شود تا بتواند لایه پسیو تشکیل شود پس بعد از آن کاهش می یابد.

پیدا کردن این غلظت مهم است.



Inhibitor concentration:

$$\log C_{inhibitor} = n \log C_{aggressive} + \log k$$

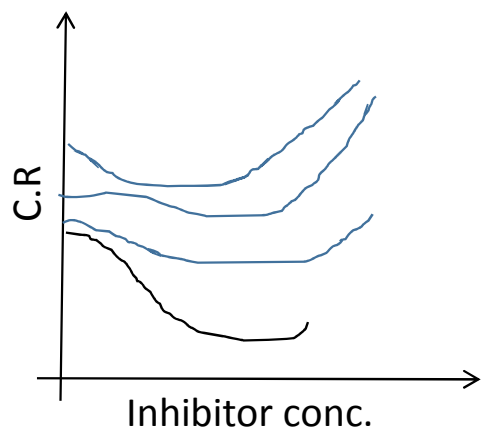


Inhibitor concentration:

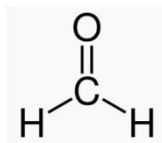
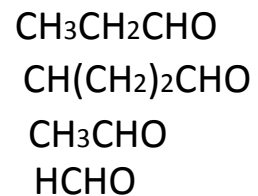
Ex. 3.

مانند خوردگی فولاد در اسید کلریدریک با حضور

در این حالت آلدهید با جذب هیدروژن تبدیل به الکل شده و بازدارنده به ماده خورنده تبدیل می شود.



- (1): propanal dehydrate
- (2): butyral
- (3):acetal dehydrate
- (4) formalin



ایزوترم جذب (Adsorption isotherm)

رابطه‌ای ریاضی (تجربی یا تحلیلی) است که مقدار تعادلی ماده جذب شده به صورت شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح یک جامد معین را در دمای ثابت بیان می‌کند. برخی از متداول‌ترین مدل‌های ارائه شده برای ایزوترم‌های جذب عبارتند از:

• ایزوترم جذب لانگمویر (برای جذب فیزیکی و شیمیایی)

• ایزوترم جذب تمکین (برای جذب شیمیایی)

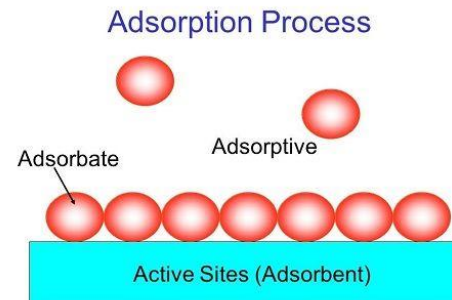
• ایزوترم جذب فروندلیچ (برای جذب فیزیکی و شیمیایی)

مدل جذب لانگمویر (Langmuir adsorption model)

یکی از مدل‌های فیزیکی/شیمیایی ایزوترم جذب است که فرضیات آن منجر به ایزوترم جذب لانگمویر می‌شود. مهم‌ترین فرضیات اساسی این مدل را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

- ۱- جذب مستقل از کسر پوششی است؛ و تمام مکان‌های جذب با یکدیگر هم‌ارز هستند.
 - ۲- هر مکان جذب تنها یک گونه را می‌تواند جذب کند.
 - ۳- جذب به صورت تک‌لایه انجام می‌شود.
- واکنش‌های جذبی که از این مدل پیروی کنند، واکنش جذب ایده‌آل نامیده می‌شوند.

$$\theta = R - R_0 / R_0 \quad f(\theta, C) \quad \theta \approx C$$



ایزوترم جذب تمکین (Temkin adsorption isotherm) یا معادله تمکین یا ایزوترم تمکین یا معادله جذب تمکین یکی از ایزوترم‌های جذب است. در این ایزوترم مقدار ماده جذب شده با لگاریتم فشار (یا غلظت) جذب شونده متناسب است.

$$\theta = A \cdot \ln p + B$$

که در آن θ کسر پوششی سطح (نسبت سطح پوشیده شده به کل سطح در دسترس برای جذب)، p فشار یا غلظت گاز مورد نظر بوده و A و B مقادیر ثابت هستند. بر خلاف مدل جذب لانگمویر که در آن (تغییرات) انتالپی جذب مستقل از کسر پوششی است، در ناحیه‌ای که ایزوترم تمکین معتبر باشد، انتالپی جذب تابعی خطی از θ است.

ایزوترم جذب فرویندلیش (Freundlich adsorption isotherm) یا معادله فرویندلیش یا ایزوترم فرویندلیش یا معادله جذب فرویندلیش یکی از ایزوترم‌های جذب است که به صورت تجربی بدست آمده‌است. این ایزوترم اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط هربرت فرویندلیش ارائه شده‌است. این معادله به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\theta = a \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

که در آن θ کسر پوششی سطح (نسبت سطح پوشیده‌شده به کل سطح در دسترس برای جذب)، p فشار یا غلظت گاز مورد نظر، n عددی بزرگتر از واحد و a یک عدد ثابت است.

TABLE 2. Adsorption Isotherms^a

Name	Isotherm ^b	Verification Plot
Langmuir	$\theta/(1 - \theta) = \beta \cdot c$	$\theta/(1 - \theta)$ vs. $\log c$
Frumkin	$[\theta/(1 - \theta)]e^{f\theta} = \beta \cdot c$	θ vs. $\log c$
Bockris–Swinkels	$\theta/(1 - \theta)^n \cdot [\theta + n(1 - \theta)]^{n-1}/n^n = c \cdot e^{-\beta}/55.4$	$\theta/(1 - \theta)$ vs. $\log c$
Temkin	$\theta = (1/f) \ln K \cdot c$	θ vs. $\log c$
Virial Parson	$\theta \cdot e^{2f\theta} = \beta \cdot c$	θ vs. $\log(\theta/c)$

^a See [10–13].

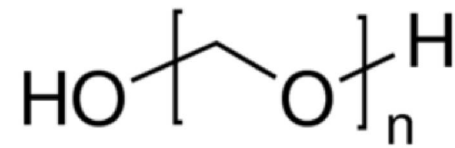
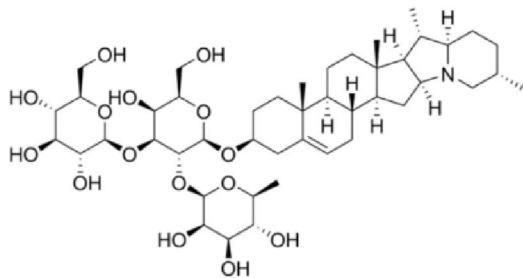
^b θ , %P/100, surface coverage; $\beta, \Delta G/2.303RT$; ΔG , free energy of adsorption; R , gas constant; T , temperature; c , bulk inhibitor concentration; n , number of water molecules replaced per inhibitor molecule; f , inhibitor interaction parameter (0, no interaction; +, attraction; and -, repulsion); K , constant; and %P = 1-inhibited corrosion rate/uninhibited corrosion rate.

Mixing of inhibitors:

به طور کلی مخلوط دو بازدارنده بهتر از هر یک از بازدارنده هاست.

مثال (۱) استفاده از کتونهای مایع همراه مواد کلوئیدی از هر کدام به تنهایی برای اسیدشویی موثرتر است.

مثال (۲) استفاده از دو بازدارنده saponin و پارافرمالدهید از هر کدام به تنهایی برای اسیدشویی موثرتر است.



Mixing of inhibitors:

به طور کلی مخلوط دو بازدارنده بهتر از هر یک از بازدارنده هاست.

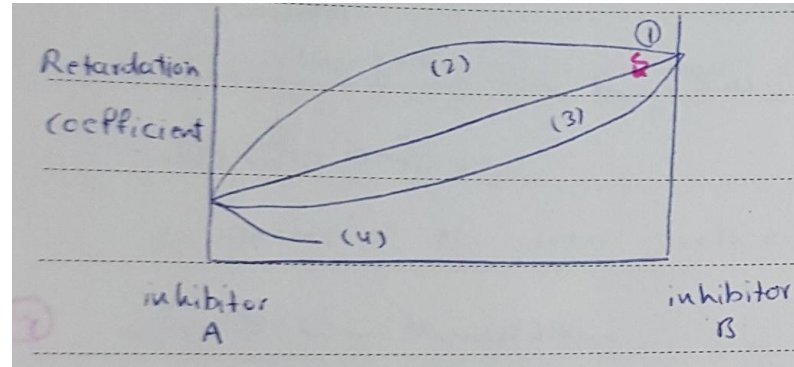
مثال ۳) اگر از مخلوط بازدارنده آندی و کاتدی استفاده شود از هر کدام به تنهایی موثرتر است.

مثال ۴) اگر از مخلوط بازدارنده oxidizing و non-oxidizing استفاده شود از هر کدام به تنهایی موثرتر است. بازدارنده ها

مکمل هم رفتار می کنند.

Mixing of inhibitors:

- 1- Additive: تغييرات خطى
- 2- Synergetic تشديد
- 3- Antagonistic تضعيف
- 4- Poisoning (تقابل) سموم



\bar{P} = property of Mixture

P_1 = property of inhibitor (1)

P_2 = " " " " (2)

x_1 = mole fraction, volume fraction, weight fraction, Area fraction of 1

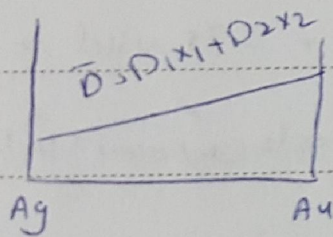
1) $\bar{P} \cong x_1 P_1 + x_2 P_2$

2) $\bar{P} > x_1 P_1 + x_2 P_2$

3) $\bar{P} < x_1 P_1 + x_2 P_2$

4) $\bar{P} \ll x_1 P_1 + x_2 P_2$

در آلیاژهای چگالی حالت ۱ را محاسبه کنید.



$$\bar{E} = E_1X_1 + E_2X_2$$

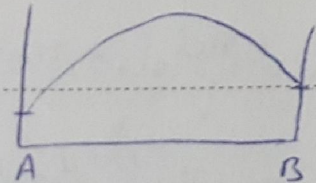
میانگین کمپوزیت

$$\bar{H} = \sum X_i H_i$$

$$\bar{P} = \sum X_i P_i$$

(Rule of Mixture)

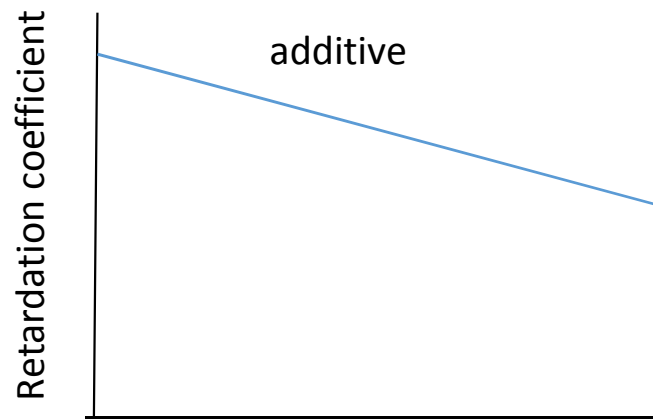
در حالت درج اول: استقامت



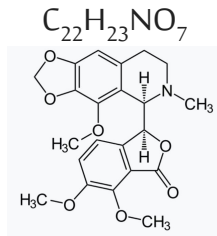
$$\bar{V}_a > V_{a1}X_1 + V_{a2}X_2$$

در حالت دوم، هدایت الکتریکی، ductility (در سطح استاندارد)

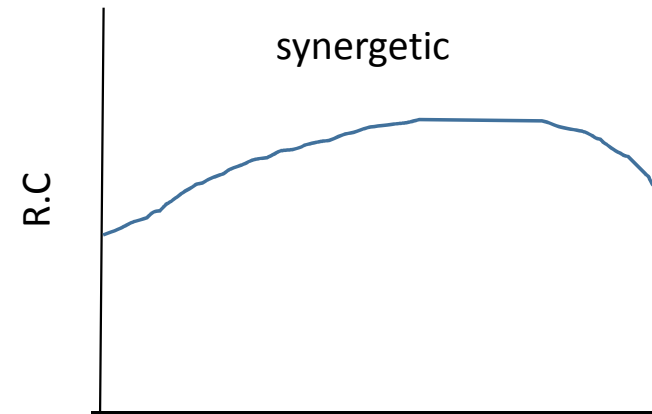
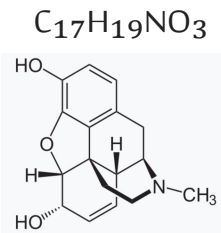
خوردگی فولاد در اسید سولفوریک با بازدارنده های مختلف



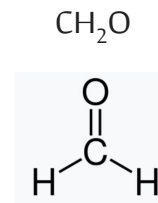
100 Narcotin



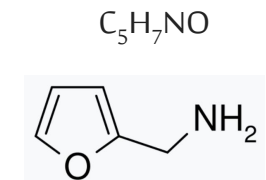
100 Morphin



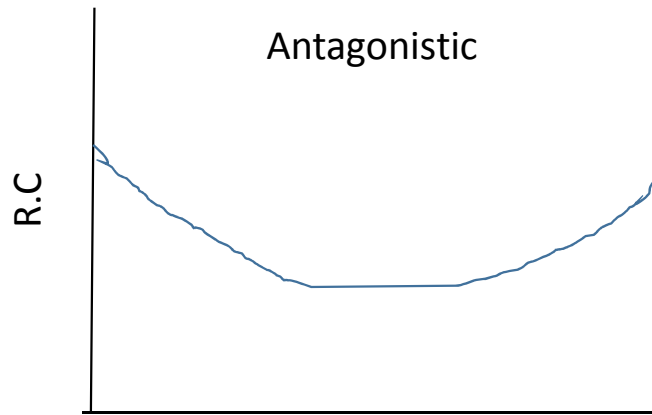
100 Formaldehyde



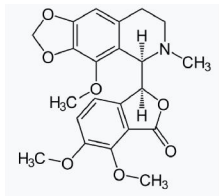
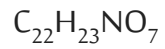
100 Furfurylamine



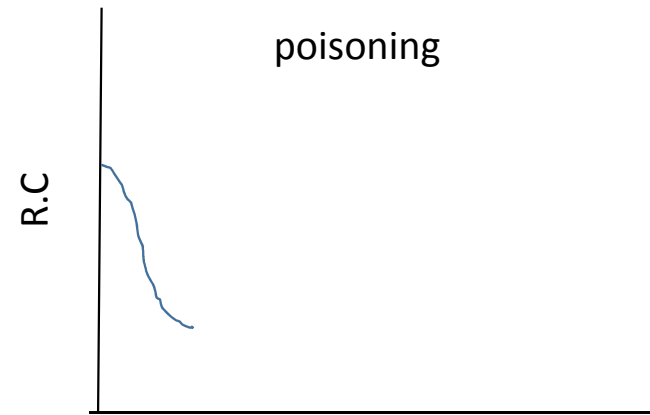
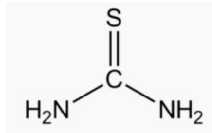
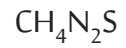
خوردگی فولاد در اسید سولفوریک با بازدارنده های مختلف



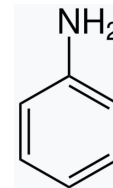
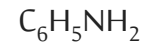
100 Narcotin



100 Thiourea



100 Aniline



100 SbCl₃

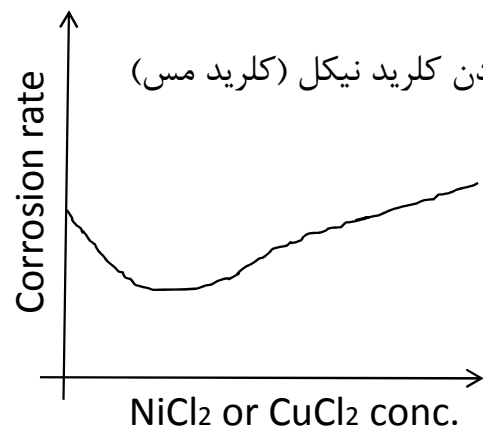
Synergistic inhibitors

It is very rare that a single inhibitor is used in systems such as cooling water systems. More often, a combination of inhibitors (anodic and cathodic) is used to obtain better corrosion protection properties. The blends which are produced by mixing of multi-inhibitors are called synergistic blends. Examples include chromate-phosphates, polyphosphate-silicate, zinc-tannins, zinc-phosphates.

mixture of inhibitors and corrosion accelerator

corrosion accelerator: یک سری یون که تمایل به الکترون گیری زیاد نسبت به فلز داشته باشد.

در مواردی با اضافه کردن مقدار کمی از این مواد تسریع کننده، مقدار بازدارندگی بیشتر می شود:



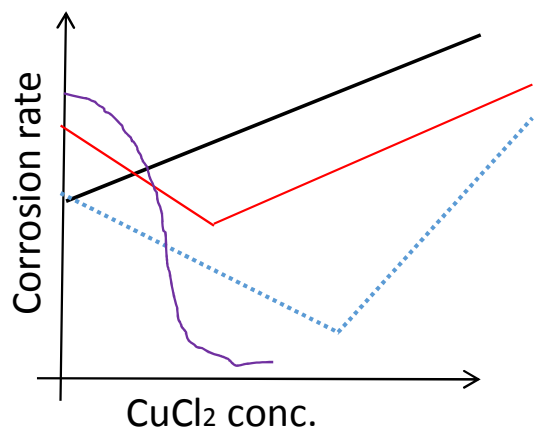
مثال) میزان خوردگی فولاد در اسید کلریدریک ۳.۷۵ نرمال با حضور بازدارنده و بعد از اضافه کردن کلرید نیکل (کلرید مس)

نصف می شود (یا بازدارندگی دو برابر می شود)

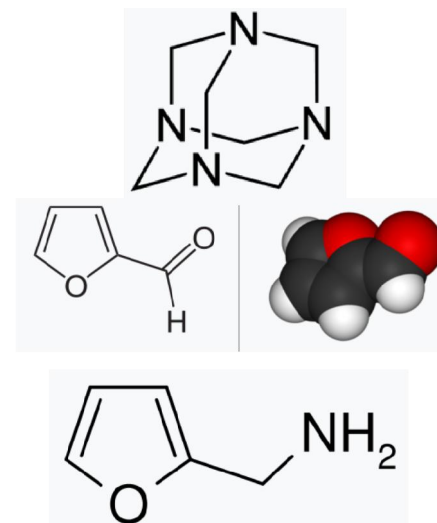
mixture of inhibitors and corrosion accelerator

corrosion accelerator: یک سری یون که تمایل به الکترون گیری زیاد نسبت به فلز داشته باشد.

مثال) میزان خوردگی فولاد در اسید کلریدریک



- (1): Hexamine
- (2): Furfural
- (3): PB-3
- (4) Furfurylamine



وقتی که مقادیر این مواد کم است یک لایه از مس نازک روی فولاد تشکیل می شود که بستر مناسبی برای جذب بازدارنده است پس تاثیر مثبت دارد اما با افزایش مقدار این مواد لایه ضخیم (و گاهی متخلخل و غیر چسبنده) ایجاد می شود و از پیوستگی خارج می شود و ممکن است حتی خوردگی موضعی ایجاد کند.

Temperature

- به طور کلی با افزایش دما خوردگی بیشتر می شود اما با مواردی هم خوردگی کاهش می یابد.
 - در مواردی افزایش ۳۰ درجه سانتی گراد سرعت خوردگی را ۲ برابر می کند.
 - اگر اکسیژن نقشی در خوردگی داشته باشد می تواند در دمای بالا خوردگی کاهش می یابد.
 - فولاد در محیطی سربسته باشد در داخل آب خوردگی با افزایش دما افزایش پیدا می کند.
 - فولاد در محیطی سرباز باشد در داخل آب تا دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خوردگی افزایش می یابد اما بعد از ۸۰ درجه سانتی گراد سرعت خوردگی کاهش می یابد چون اکسیژن خارج می شود.
- از نظر سینتیکی با افزایش دما سرعت واکنش زیاد اما غلظت عامل خورنده کم می شود پس رقابت بین هر دو است.

Temperature

به طور کلی با افزایش دما معمولا بازدارندگی کاهش می یابد. اما اگر بازدارنده به بازدارنده ای قوی تر تبدیل شود بهتر می شود.

- وقتی که فولاد در آب قرار می گیرد با بازدارنده بنزوات سدیم، مقدار خوردگی در محدوده دمای ۲۰-۳۰ درجه سانتی گراد ثابت ولی بعد از آن افزایش می یابد زیرا لایه محافظ بنزوات در دمای بالا ضعیف می شود.

- وقتی که فولاد در آب قرار می گیرد با بازدارنده پلی فسفات سدیم، در دمای بالا به اورتو فسفات سدیم تبدیل می شود و بازدارندگی خود را از دست می دهد.

رابطه برای خوردگی فولاد در محیطی سربسته باشد در داخل آب در محدوده ۲۰-۸۰ درجه سانتی گراد

$$\log rate = a + b\theta$$

A and b Constant, θ = temperature

$$\log rate = \frac{A}{T} + B$$

رابطه برای خوردگی فولاد در محیطی سرباز باشد در داخل آب در محدوده ۱۰۰-۸۰ درجه سانتی گراد

$$rate = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

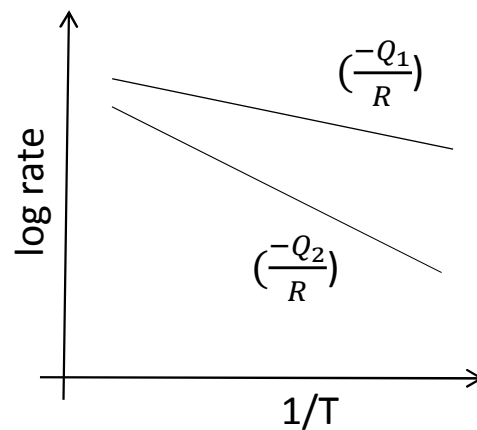
اثر دما روی بازدارنده به سه دسته تقسیم میشود:

۱- نوع A

$$\text{rate} = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

مثال: خوردگی فولاد در اسید سولفوریک با بازدارنده ۸ درصد Thiourea

$$Q_2 > Q_1$$



(1): without inhibitor

(2): with inhibitor

این نوع بازدارنده در دمای پایین مناسبتر است. در اینجا فرض می شود که انرژی فعالسازی تابع دما نیست.

$$Q_2 = 12.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

$$Q_1 = 11.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

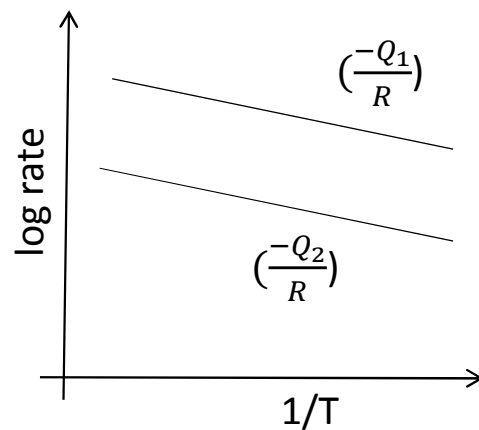
T: high

T: low

اثر دما روی بازدارنده به سه دسته تقسیم میشود:

۲- نوع B

مثال: خوردگی فولاد در اسید سولفوریک ۵ نرمال با بازدارنده ۱ درصد هگزامین



T: high

T: low

$$Q_2 = Q_1$$

(1): without inhibitor

(2): with inhibitor

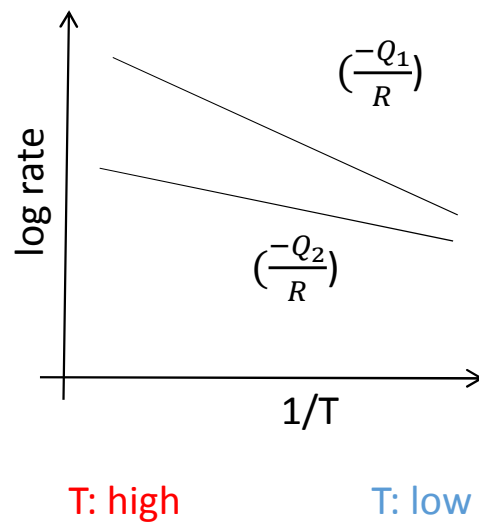
دما روی این نوع بازدارنده تاثیر چندانی ندارد.

$$Q_2 = Q_1 = 15.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

اثر دما روی بازدارنده به سه دسته تقسیم میشود:

۳- نوع C

مثال: خوردگی فولاد در اسید سولفوریک با بازدارنده ۱ درصد نارکوتین (کرومات سدیم)



$$Q_1 > Q_2$$

(1): without inhibitor

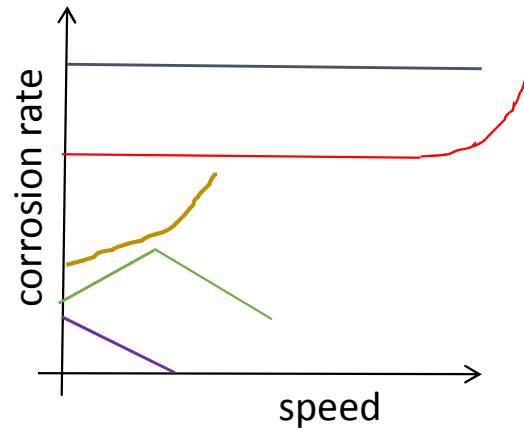
(2): with inhibitor

این نوع بازدارنده در دمای بالا مناسبتر است. لایه محافظ در دمای بالا راحتتر تشکیل می شود. اما این حالت غیرعادی است مکانیزم تشکیل لایه پسیو است.

$$Q_2 = 12.1 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

$$Q_1 = 28.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Speed of motion



(1): activation polarization (Fe in dilute HCl)

(2): erosion corrosion (Pb in dilute HCl)

(3) Activation polarization

(4) Time and speed for passivation

(5) Fast passivation (Ti in HCl and Cu²⁺)

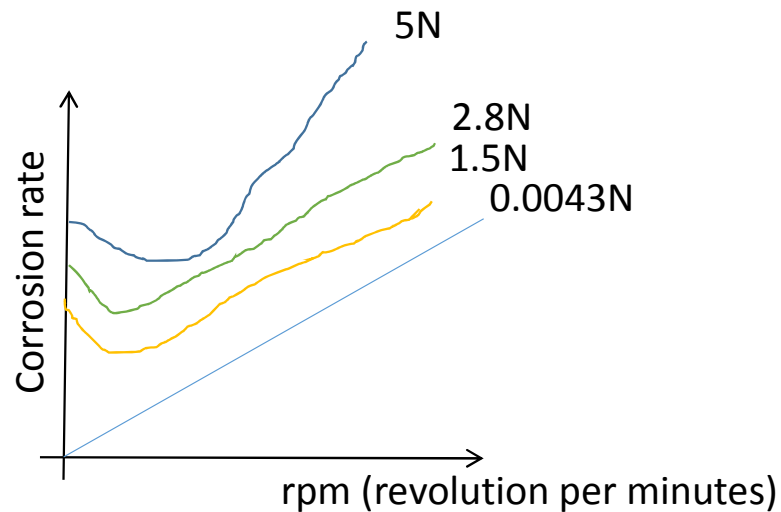
Speed of motion

خوردگی در حضور بازدارنده با افزایش سرعت محیط افزایش می یابد، زیرا که لایه جذبی در اثر سرعت محیط برداشته می شود.

وقتی بازدارنده کلوئیدی داشته باشیم همزدن مانع از بازدارندگی می شود زیرا عمل انعقاد صورت نمی گیرد.

پلی فسفاتها (بازدارنده آندی) با افزایش سرعت محیط بازدارندگی بهتری از خود نشان می دهد زیرا که لایه رویین راحتتر تشکیل می شود.

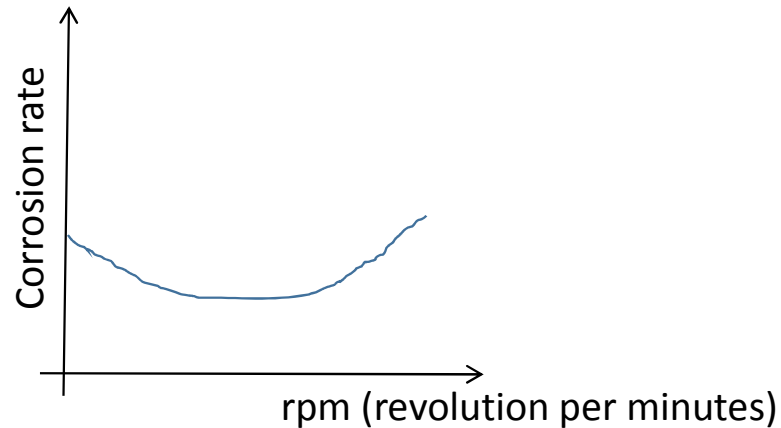
مثال) خوردگی یک استوانه در حال چرخش از جنس فولاد کربنی در محلول اسید سولفوریک



- در غلظت خیلی پایین از اسید با افزایش سرعت محیط به صورت پیوسته خوردگی افزایش می یابد.
- در غلظتهای بالاتر در ابتدا با افزایش سرعت، خوردگی کاهش و بعد افزایش می یابد.
- غلظت اسید در حالت اول اینقدر کم است که قدرت تشکیل لایه پسیو نیست در حالتی بعدی در سرعت پایین امکان تشکیل لایه پسیو میسر است اما از یک سرعت به بعد دیگر لایه محافظی وجود نخواهد داشت.
- در سرعتی بالا مستقل از غلظت اسید است.

مثال) خوردگی یک استوانه در حال چرخش از جنس فولاد کربنی در محلول اسید سولفوریک در حضور بازدارنده

- در صورتی که بازدارنده آندی باشد سرعت بیشتر تا حدی باعث تشکیل لایه پسیو می شود.
- اگر بازدارنده کاتدی باشد ممکن است همواره سرعت خوردگی افزایش یابد.
- به صورت کلی بستگی دارد که پولارایته شدن اتفاق بیفتد یا نه؟



Nature of metal surface

زبری و صافی سطح روی بازدارندگی تاثیر دارد.
سطح تمیز بدون آلودگی برای جذب شیمیایی بازدارنده مناسب است.
سطح صاف تر برای جذب فیزیکی بازدارنده مناسب است.

Nature of the environment

اگر به جز بازدارنده یک عامل خورنده یا عامل دیگری در محیط داشته باشیم خوردگی می تواند تشدید یا کاهش داشته باشد.

مثال) آب در رادیاتور خورنده است پس نیاز به بازدارنده (یون کرومات به دلیل ساده و ارزان بودن) دارد و برای جلوگیری از یخ زدن و جوش آوردن از اتیلن گلیکول استفاده می شود. اما این دو در کنار هم خراب می شود و کرومات ۶ بار مثبت در حضور این ماده احیا شده و به کرومات ۳ بار مثبت تبدیل می شود و نقش خود را از دست می دهد.

Nature of the environment

یا زمانی که آلدهید به الکل، کتون یا اسید تبدیل شود به ماده خورنده تبدیل می شود.
یا زمانی که در محیط گاز کلر باشد و روی سطح جمع شود اجازه تشکیل لایه محافظ نمی دهد پس
اثر بازدارندگی کم می شود

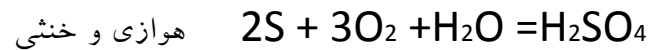
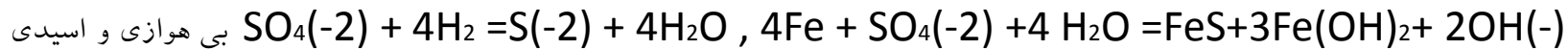
برخی از بازدارنده ها مثل سولفات با حضور یون کلر بازدارندگی بهتر دارد و لایه محافظ م تشکیل
می شود.

pH of the system

Inhibitor	pH Range	
Nitrites	5.5–6.0	No inhibition in pH<5
Polyphosphates	6.5–7.5	
Chromates	8.5	
Silicates	Wide pH range	

Effect of micro-organism

این موجودات به سه شکل روی محیط اثر می گذارند:
۱- در واکنش خوردگی شرکت می کنند و بعنوان عامل خورنده عمل می کنند.
مانند باکتری احیاکننده سولفات که در محیط بی هوازی عمل می کنند
و باکتری آهن خوار که در محیط هوازی عمل می کنند.



Effect of micro-organism

۲- بازدارنده را مصرف می کنند.

۳- لجن تولید می کنند که هم باعث گرفتگی و کاهش عملکرد می شوند و هم خوردگی شیاری ایجاد می کنند.

لذا از biocides ها استفاده می شود

- ۱- موجودات کشی که اکسیدی هستند مثل کلر، آب ژاول، ازن و کلروایزوسیانات
- ۲- موجودات کشی که غیر اکسیدی هستند مثل ترکیبات آلی قلع دار و نمکهای آمونیوم

Stability of inhibitors

ممکن است بازدارنده تجزیه شود:

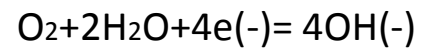
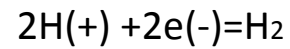
۱- به یک بازدارنده بهتر تبدیل شود (پس بازدارنده اولیه و ثانویه داریم)

۲- به یک بازدارنده ضعیف تر تبدیل شود.

مثال ترکیب Thiourea در محیط اسید نیتریک استفاده شده که بعد از مدتی تجزیه شده به HS(-) که دیگر بازدارنده مناسبی نیست. اما اگر از Dibenzel-solfoxide استفاده شود اگر به solifide تبدیل شود بازدارنده قوی تر دارد.

تفاوت خوردگی فلزات در محیط اسیدی و خنثی (بازی)

۱- واکنش کاتدی



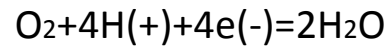
۲- محصولات خوردگی

در محیط اسیدی هیدروژن و رسوبات محلول پس سطح فلزات معمولا براق است.

در محیط خنثی معمولا رسوب روی فلز ایجاد می شود و سطح مات می شود.س

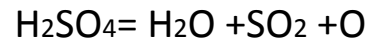
ممانعت کننده خوردگی در محیط اسیدی

محیط اسیدی به لحاظ شدت از خورنده ترین محیط ها و اما از لحاظ وسعت، خوردگی اتمسفری مهم است. در مواردی که هیدروژن تولید می شود علاوه بر خوردگی مسئله ضایعات هیدروژنی نیز هست.



۱- در حضور اکسیژن واکنش دیگری هم رخ می دهد

۲- زمانی که اسید اکسیدکننده باشد و غلظت هم زیاد باشد

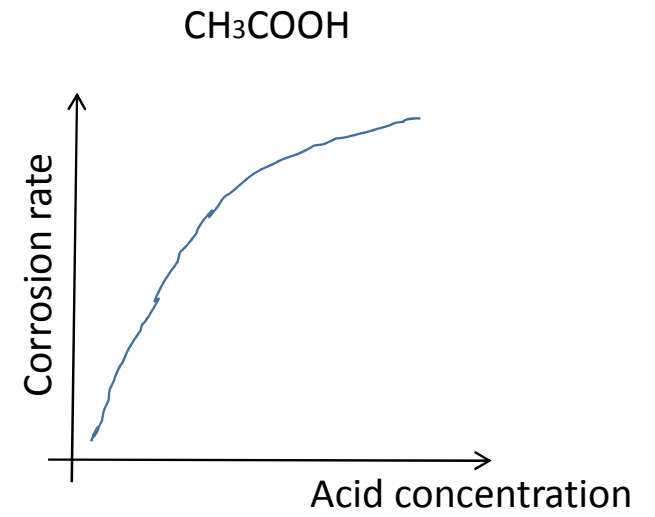
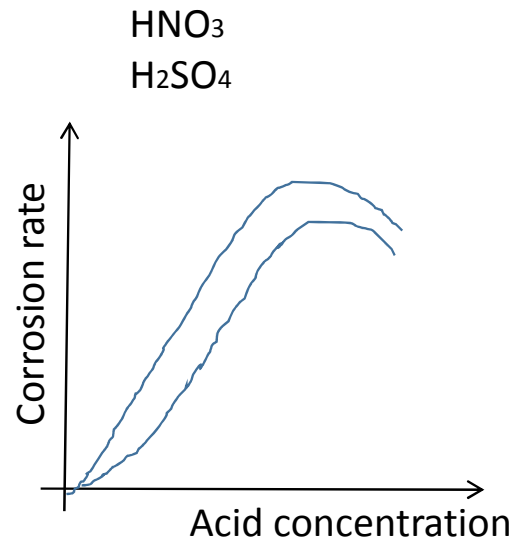
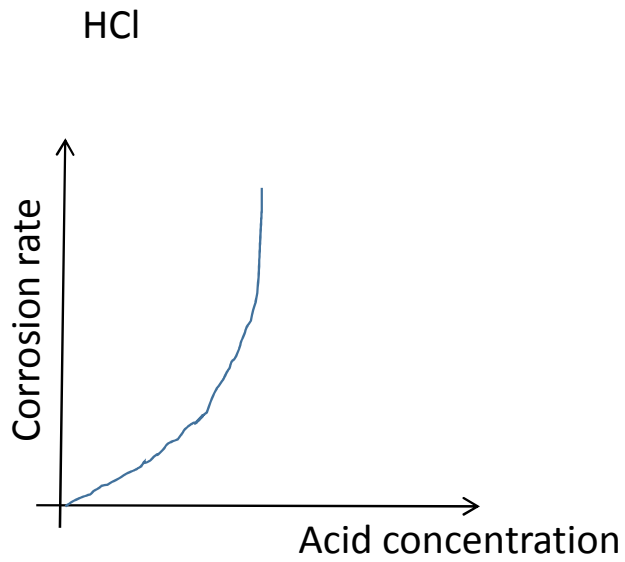


عوامل موثر بر خوردگی فلزات در محیط اسیدی

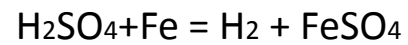
- ۱- غلظت اسیدی
- ۲- نوع فلز یا آلیاژ
- ۳- دما
- ۴- ناخالصی
- ۵- سطح فلز

عوامل موثر بر خوردگی فلزات در محیط اسیدی

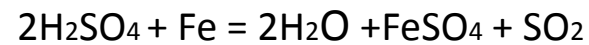
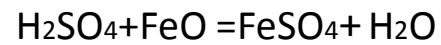
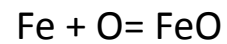
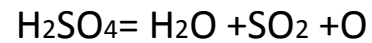
۱- غلظت اسیدی



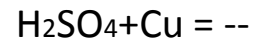
در غلظت های کم: واکنش الکتروشیمیایی



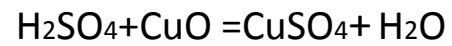
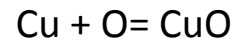
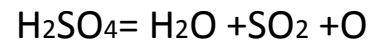
در غلظت های زیاد



در غلظت های کم: واکنش انجام نمی شود



در غلظت های زیاد: واکنش الکتروشیمیایی نیست

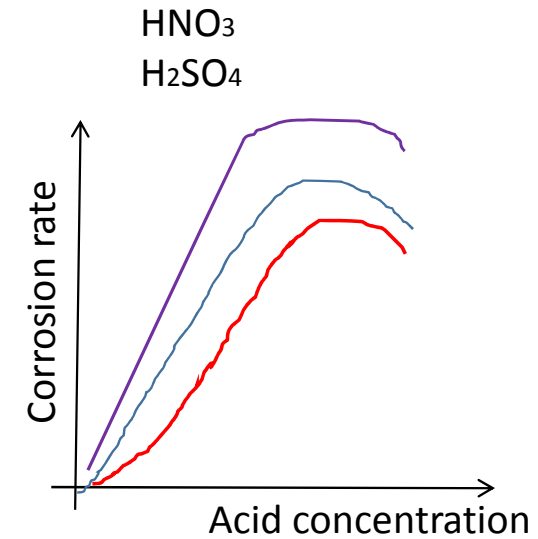
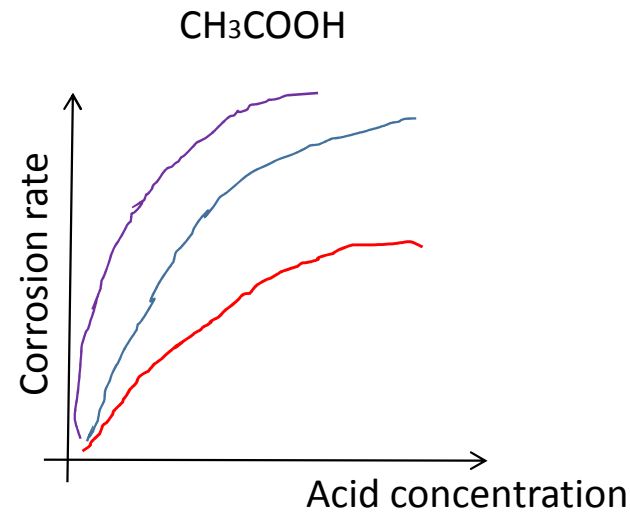
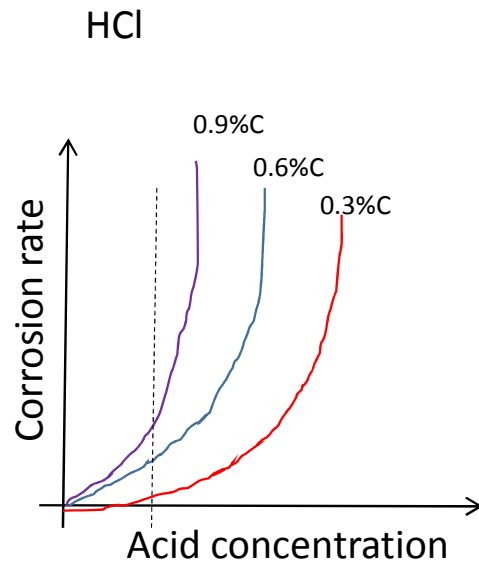


عوامل موثر بر خوردگی فلزات در محیط اسیدی

۲- نوع فلز یا آلیاژ

فولاد با درصد کربن مختلف:

فولاد مقاوم به خوردگی دارای کرم و سیلیسیم بالا هستند.



عوامل موثر بر خوردگی فلزات در محیط اسیدی

۳-دما

معمولا با افزایش دما میزان خوردگی افزایش می یابد
مثلا فولاد در اسید سولفوریک سرد مقاوم است و حتی در دمای خیلی زیاد چون ممکن است سطح
رویین شود و سرعت خوردگی کاهش یابد.

عوامل موثر بر خوردگی فلزات در محیط اسیدی

۴- ناخالصی ها

ناخالصی ها در محیط اسیدی گاهی عامل خورنده است.

مثلا در محیط اسیدنیتریک وجود اسید نیترو (HNO_2) خورنده است و باید ناخالصی ها توسط یک بازدارنده خارج شود. مثل هیدرازین که با اسید نیترو ترکیب شده و از محیط خارج می شود.

نکته: برخی از بازدارنده ها مانند بنزن، تولوئن و نفتالین زمانی که ناخالصی دارند بازدارنده بهتری هستند.

لذا ناخالصی ها ممکن است به بازدارندگی کمک کند و یا خوردگی محیط را افزایش دهند.

عوامل موثر بر خوردگی فلزات در محیط اسیدی

۵- وضعیت سطح فلز

اگر سطح تمیز باشد اسید راحت با سطح ترکیب می شود ولی اگر روی سطح چربی و یا لایه اکسیدی باشد میزان خوردگی کاهش می یابد.

بازدارنده ها در محیط اسیدی

بازدارنده های متعددی برای محیط اسید به کار می رود اما غالبا مواد آلی که عنصر ازت یا گوگرد دارند استفاده می شوند.

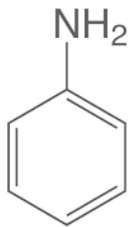
					2 He Helium 4.0026
5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29
81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine 209	86 Rn Radon 222
113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]

Fe

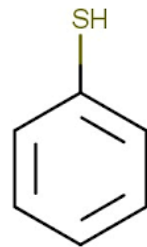


بازدارنده ها در محیط اسیدی

نحوه عملکرد بازدارنده ها: اخلاخل در واکنش آندی یا کاتدی (جذب سطحی)
نیترورژن الکترونکاتیوتیه بیشتر دارد پس تمایل به جذب دارد پس جایی می رود که الکترون بگیرد
سمت کاتد می رود
گوگرد الکترون نگاتیوتیه کمتر دارد پس تمایلی به جذب الکترون ندارد ولی تمایل به جذب یون
مثبت دارد پس به سمت آند می رود.



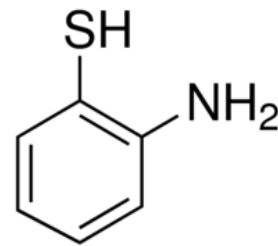
Aniline:
Cathodic function



Benzene thiol:
anodic function

بازدارنده ها در محیط اسیدی

هرگاه هر دو واکنش آندی و کاتدی را مختل کند به آن ambiodic function می گویند.



amino benzene thiol:
Anodic-cathodic function

اسیدها در چه مواقعی مورد استفاده قرار می گیرند

- برای اسید شویی: acid pickling or acid cleaning
- رسوب زدایی مبدل های حرارتی
- شستشوی کربناتها در صنایع نفت (حل کردن مواد آهکی)
- در صنعت کاغذ سازی

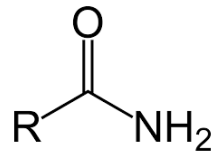
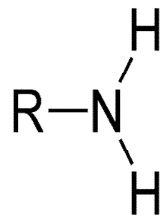
نکاتی که در مورد بازدارنده های اسیدی باید مورد توجه قرار گیرد:

۱- بازدارنده باید به گونه ای عمل کند که سطح فلز را محافظت کند.

۲- سعی شود که از ضایعات هیدروژنی جلوگیری شود.

۳- یک بازدارنده برای یک اسید الزاما برای اسیدهای دیگر مناسب نیست.

مثال: امینها برای اسید هیدروکلریک بازدارنده خوبی است اما برای اسید سولفوریک پروتئین ها بازدارنده مناسبی هستند.



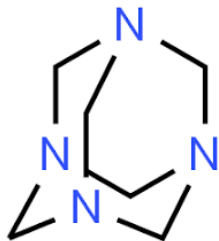
A protein is a polyamide

نکاتی که در مورد بازدارنده های اسیدی باید مورد توجه قرار گیرد:

۴- بازدارنده هایی که برای یک فلز مشخص در یک محیط اسیدی مناسب است ممکن است برای فلزات دیگر مناسب نباشد البته بعضی از بازدارنده ها می توانند در یک محیط برای چند فلز مناسب باشد و یا در چند محیط اسیدی برای یک فلز مناسب باشد.

مثال: بازدارنده برای HCl مناسب است برای HF و H₃PO₄ هم مناسب است.

مثال: هگزامین در محیط اسیدی هم برای فولاد مناسب است و هم برای آلومینیوم



نکاتی که در مورد بازدارنده های اسیدی باید مورد توجه قرار گیرد:

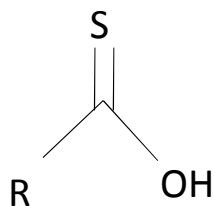
۵- ممانعت کننده ای که مکانیزم بازدارندگی آن تشکیل لایه محافظ است لایه باید مقاومت لازم را در برابر محیط اسیدی داشته باشد.

مثال: در لوله های نفت چون سیال جریان دارد ممکن لایه بازدارنده مقاومت کافی نداشته باشد.

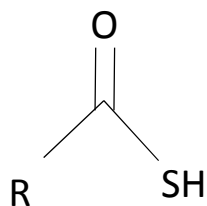
معرفی بازدارنده ها در محیط های اسیدی

بازدارنده مناسب برای اسید سولفوریک:

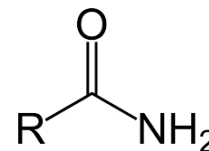
مناسب ترین بازدارنده برای این محیط سولفور دو ظرفیتی (S-2)، مرکاپتان (HS)، تیواسیدها و آمیدها



carbothonic-o-acid



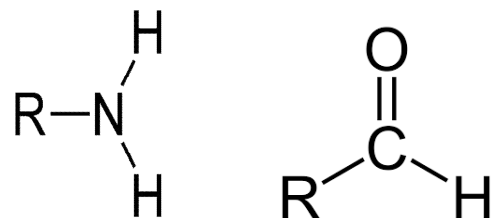
carbothonic-S-acid



معرفی بازدارنده ها در محیط های اسیدی

بازدارنده مناسب برای اسید هیدروکلریک (فلوریک و فسفریک اسید):

مناسب ترین بازدارنده برای این محیط آمین ها و آلدهیدها



The interplay of these three factors is illustrated in a study on the corrosion inhibition of primary, secondary, and tertiary amines (RNH_2 , R_2NH , and R_3N , respectively) in sulfuric acid [14]. Their results are shown in Fig. 12.8 for a fixed concentration of inhibitor (0.1 mol%). These results show the following:

(1) The inhibitor efficiency follows the order



(2) Within a given series (primary or secondary or tertiary amines), the inhibition efficiency increases with increasing chain length.

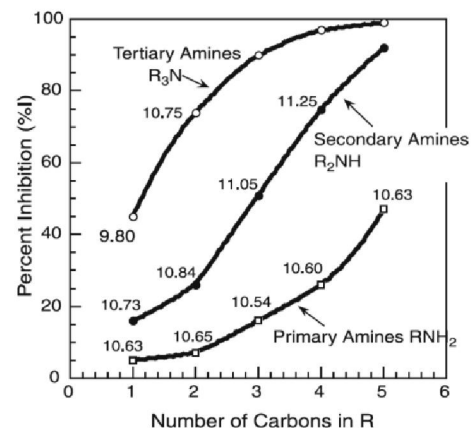


Fig. 12.8 The corrosion inhibition of primary (RNH_2), secondary (R_2NH), and tertiary amines (R_3N) in 1N sulfuric acid. (The numbers on the figure refer to pK_a values)

Selected values of Taft induction constants are given in Table 12.3. Electron-withdrawing groups have positive values of σ^* , and electron-donating groups have negative values of σ^* . Taft constants apply to aliphatic compounds only (linear or cyclic).

Table 12.3 Values of some Taft substituent constants σ^* [15]

Substituent	Taft σ^*
NO ₂	+4.0
Cl	+2.96
COOH	+2.08
CONH ₂	+1.68
SH	+1.68
CH ₃ CO	+1.65
OH	+1.34
NH ₂	+0.62
C ₆ H ₅	+0.60
H	+0.49
ClCH ₂ CH ₂	+0.38
C ₆ H ₅ CH ₂	+0.22
CH ₃	0.00
C ₂ H ₅	-0.10
<i>n</i> -C ₃ H ₇	-0.12
<i>n</i> -C ₄ H ₉	-0.13
Cyclohexyl	-0.15
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	-0.25
(CH ₃) ₃ C	-0.30

Example 12.1: Use the Taft induction constants in Table 12.3 to compare the electron-donating properties of $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, and $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

Solution: For $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$:

$$\begin{aligned}\Sigma\sigma^* &= \sigma^*(\text{C}_2\text{H}_5) + 2\sigma^*(\text{H}) \\ \Sigma\sigma^* &= -0.10 + 2(0.49) = 0.88\end{aligned}$$

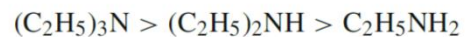
For $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$:

$$\begin{aligned}\Sigma\sigma^* &= 2\sigma^*(\text{C}_2\text{H}_5) + \sigma^*(\text{H}) \\ \Sigma\sigma^* &= 2(-0.10) + 0.49 = 0.29\end{aligned}$$

For $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$:

$$\begin{aligned}\Sigma\sigma^* &= 3\sigma^*(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \Sigma\sigma^* &= 3(-0.10) = -0.30\end{aligned}$$

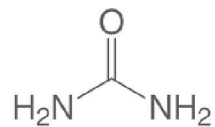
Thus, the electron-donating ability increases in the order



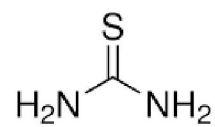
معرفی بازدارنده ها در محیط های اسیدی

بازدارنده مناسب برای اسید نیتریک:

مناسب ترین بازدارنده برای این محیط اوره و اوره گوگرد دار



urea



thiourea

بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

اسیدشویی (Pickling) یک فرایند سطح سازی فلز است که برای حذف ناخالصی‌ها مانند لکه‌ها، آلودگی‌های غیر آلی، زنگ زدگی یا رسوب از سطح فلزات آهنی، مس، فلزات گرانبها و آلیاژهای آلومینیومی انجام می‌شود.

یک محلول به نام *pickle liquor*، که معمولاً حاوی اسید است، برای حذف ناخالصی‌های سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این فرایند معمولاً در فرایندهای مختلف برای، از بین بردن رسوب یا تمیز کردن فولاد استفاده می‌شود.

اگر از بازدارنده استفاده نشود حدود ۸۰ درصد از اسید صرف خوردگی می‌شود در صورتی وقتی که از بازدارنده استفاده شود فقط ۵ درصد از اسید صرف خوردگی می‌شود.

بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

روش های عمده استفاده شده برای تمیز کردن کامل مواد یا مناطق بزرگ عبارتند از:

اسیدشویی به روش غوطه وری درون مخزن

اسیدشویی به روش اسپری یا قلم مو بر روی سطوح

اسیدشویی به روش بازگردشی

بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

در فولاد بر حسب دما، نوع و ضخامت لایه های اکسیدی متفاوت است و به دو گروه تقسیم می شود:
الف- زیر دمای ۵۷۵ درجه سانتی گراد معمولاً دو لایه تشکیل می شود.

Fe_2O_3
Fe_3O_4
Fe

ب- بالای دمای ۵۷۵ درجه سانتی گراد معمولاً سه لایه تشکیل می شود و ضخامت ۲-۳ برابر بیشتر می شود:

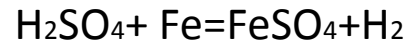
Fe_2O_3
Fe_3O_4
FeO
Fe

اسید مورد استفاده برای اسیدشویی: $\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$

بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

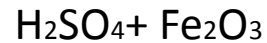
مکانیزم اسیدشویی چیست؟

۱- مکانیزم اول (ایوانز): اسیدشویی یک مکانیزم شیمیایی است که شامل ترکیب فلز و اسید است که هیدروژن تولید کند و در تصعید هیدروژن لایه اکسیدی جدا می شود. چون لایه اکسیدی متخلخل است لذا نیروی زیادی لازم نیست.



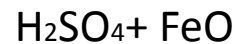
فقط یک واکنش جانشینی است.

۲- مکانیزم دوم ترکیب و واکنش اسید با اکسید است و لایه اکسیدی حل می شود.



بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

نکته از اسید سولفوریک غلیظ استفاده کنیم و مکانیزم دوم غالب باشد واکنش ذیل به کندی صورت می گیرد



پس اسید زیادی باید مصرف شود و بازدارنده هم نباید استفاده شود.

اگر مکانیزم اول غالب باشد پس چون هیدروژن تولید می شود ضایعات هیدروژنی داریم.

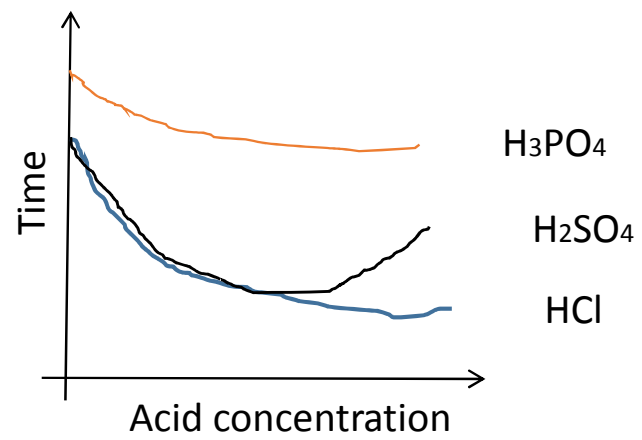
لذا برای فولاد کربنی ساده از اسید سولفوریک غلیظ برای اسیدشویی کمتر استفاده می شود و از اسید هیدروکلریک (غیراکسنده) بیشتر استفاده می شود چون واکنش بالا سریع انجام می شود پس بازدارنده (هگزامین) استفاده می شود. پس برای اسید سولفوریک مکانیزم اول غالب و برای اسید هیدروکلریک مکانیزم دوم غالب است.

بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

Acid concentration (%)	corrosion Rate (g/h) in HCl	corrosion Rate (g/h) in H ₂ SO ₄
5	0.035	0.035
10	0.29	0.0335
15	1.51	0.056

در غلظت کم هر دو مثل هم هستند و در هر دو فولاد با یک سرعت با اکسید ترکیب می شود اما در غلظتهای بالا متفاوت است. معمولا برای اسیدشویی از غلظت بالا استفاده می شود تا سرعت لایه برداری بیشتر شود و زمان کم شود.

بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی



بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

- به گزارش Charper and Ely فلز در حالت اسیدشویی با یک فلز عاری از چربی و دوده، سرعت ترکیب (حل شدن لایه اکسیدی) شدیدی از خود نشان دارد و زمان لازم برای اسیدشویی کمتر شد لذا اسیدشویی یک ماهیت الکتروشیمیایی دارد چون چربی و دوده نارسانا هستند.

- به گزارش Jimeno در حین اسیدشویی سه واکنش همزمان اتفاق می افتد.
احیای یون آهن سه ظرفیتی به دو ظرفیتی، احیای یون هیدروژن، احیای آهن دو ظرفیتی به اتم آهن

- به گزارش Mager چهار پیل گالوانیک تشکیل می شود.

Fe-FeO, Fe-Fe₂O₃, Fe-Fe₃O₄, Fe₂O₃-Fe₂O₃,

بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

- در صنعت چون قطعات بزرگ است و نمی توان غوطه وری انجام داد از خمیر اسیدشویی که به آن Pickling paste می گویند استفاده می شود.
- اجزا خمیر اسیدشویی شامل اسید و بازدارنده و ماده چسبنده به سطح فلز (سورفکتانت) و خمیر گیرنده (تا از سطح شره نکند)

بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

- یک مثال برای خمیر اسیدشویی

- Water 170 kg for 1 ton of paste
- Wetting agent (surfactant) 5 kg
- Inhibitor (hexamine) 5 kg
- Sulphuric acid 77 kg
- phosphoric acid 24 kg
- Hydrochloric acid 213 kg
- Sulphite cellulose lye 146 kg
- Infusorial earth 360 kg

بازدارنده ها در محیط های اسیدشویی

- روش اعمال

خمیر را روی سطح تمیز شده با کاردک به ضخامت ۱-۲ میلی متر می کشند. بعد از مدت زمان ۲۰-۴۰ دقیقه با آب می شویند. پس چون امکان زنگ زدگی بعد از شستشو وجود دارد بعد از خشک کردن مجدد از خمیر رویین کننده (Passivation paste) استفاده می شود.

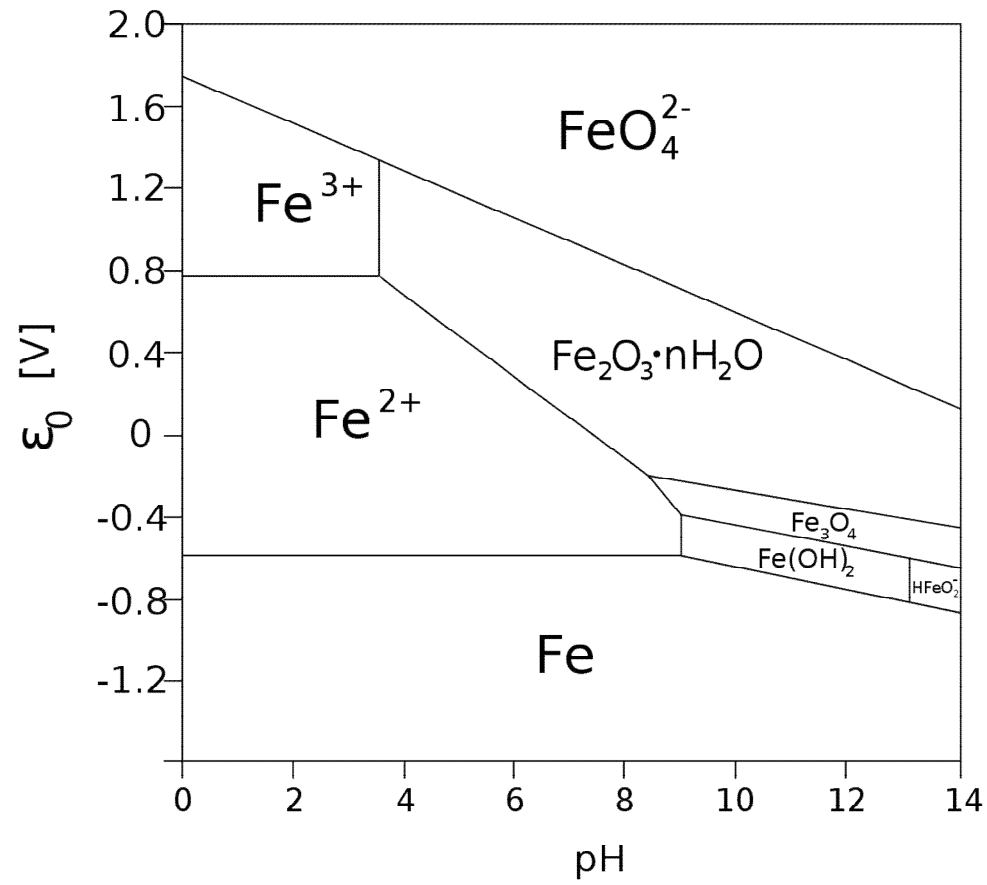
- Water 470 part by weight
- Sulphite cellulose lye 96
- Coatic soda 9

نقش سود سوزآور تمیز کننده چربی ها

- Na or K –chromate ($K_2Cr_2O_7$ - K_2CrO_4)

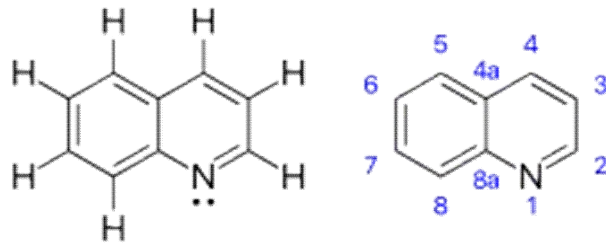
نقش پسیو کننده سبز (بازدارنده)

- نمودار پوربه برای فولاد



PICKLING INHIBITORS

Most pickling inhibitors function by forming an adsorbed layer on the metal surface, probably no more than a monolayer in thickness, which essentially blocks discharge of H^+ and dissolution of metal ions. For example, both iodide and quinoline are reported to inhibit corrosion of iron in hydrochloric acid by this mechanism.



Pickling inhibitors used in practice are seldom **pure compounds**. They are usually **mixtures**, which may be a byproduct, for example, of some industrial chemical process for which the active constituent is unknown. They are added to a pickling acid in small concentration, usually on the order of 0.01 – 0.1%.

اسیدشویی برای فولاد زنگ نزن

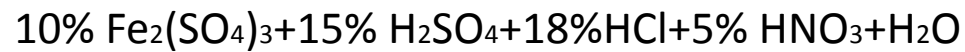
فولاد زنگ نزن به دلیل وجود اکسید دوگانه (اکسید آهن: Fe_2O_3 و اکسید کروم: Cr_2O_3 و یا $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$) و یا $(\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3)$ دارای مرحله اسیدشویی سختتری است و معمولا یک نوع اسید نمی تواند این لایه را بردارد پس قبل از اسیدشویی از موادی استفاده می کنند تا پیوندها تضعیف کند.

- لذا اول به مدت ۳-۳۰ دقیقه در اسید نیتریک قرار می دهند سپس در محلول اسیدشویی به مدت ۱۰-۷۰ دقیقه قرار می دهند.

محلول اسیدشویی: ۴۷.۵ درصد آب + ۴۷.۵ درصد اسید هیدروکلریک و ۰.۵٪ اسید نیتریک

اسیدشویی برای فولاد زنگ نزن

دوم اینکه در محلول ذیل قرار می دهند:



در این حالت توسط این مواد احیای یون آهن سه بار مثبت به آهن دوبار مثبت و اکسید کردن یون کروم سه بار مثبت به شش بار مثبت اتفاق می افتد تا بدین وسیله اتصال بین اکسیدها ضعیف شود.

الکل (قلیا) شویی برای فولاد زنگ نزن

Alkaline pickling (Degreasing) or electrolytic Pickling

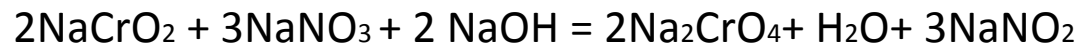
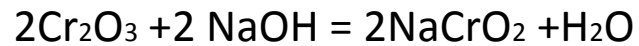
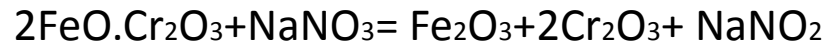
قبل از اسیدشویی انجام می شود برای تمیزکاری سطح و یا اینکه پوسته اکسیدی راحتتر برداشته شود در ابتدا جرم گیری می کند یا چربی زدایی می کنند تا سطح آماده تر شود.

عملیات قلیاشویی در دمای بین ۴۰۰-۵۰۰ درجه سانتی گراد در ترکیب مذاب ذیل انجام می شود:

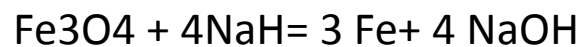
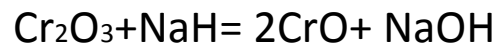


سود سوز آور جز اصلی است و بقیه مواد اضافه شونده با یوتکتیک کردن نقطه ذوب را پایین می آورد و البته نقش پسیوکننده (بازدارنده) هم می توانند باشند.

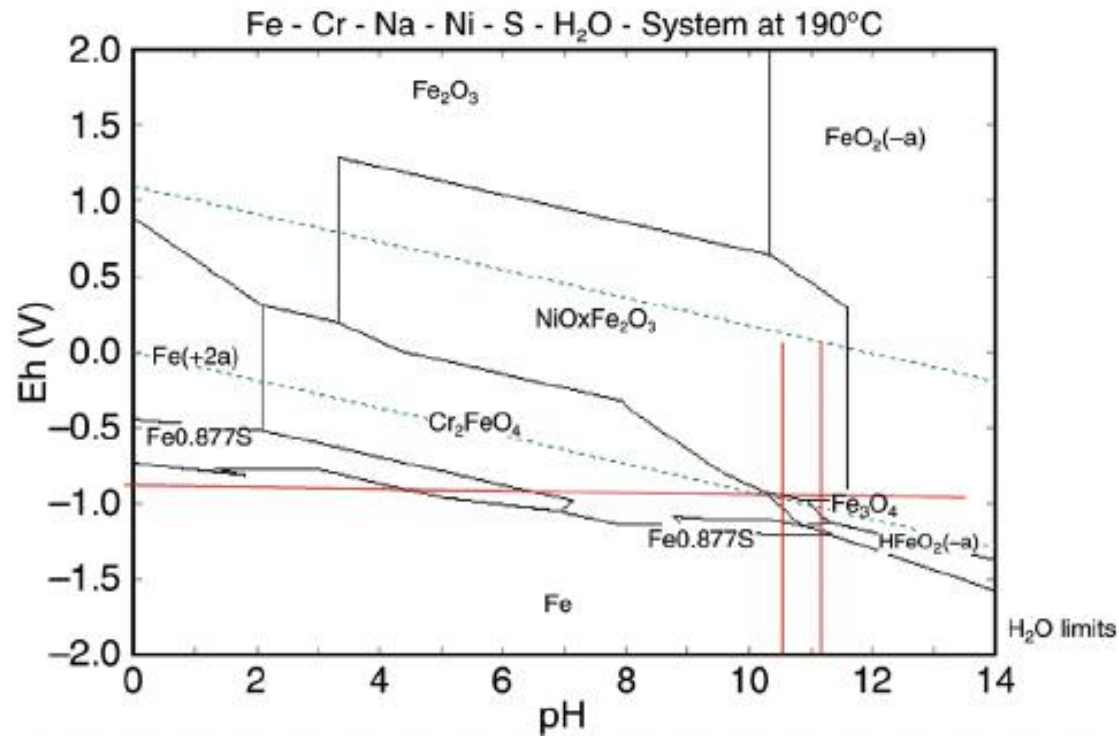
الکل (قلیا) شویی برای فولاد زنگ نزن



به جای این ترکیبات به صورت مستقیم از هیدرید سدیم نیز می توان استفاده کرد.



- نمودار پوربه برای یک فولاد حاوی کروم- نیکل



اسیدشویی برای مس

در حالت عادی مس با اسید ترکیب نمی شود چون نوبل تر از واکنش احیای هیدروژن است مگر اینکه حاوی اکسیدکننده باشد.

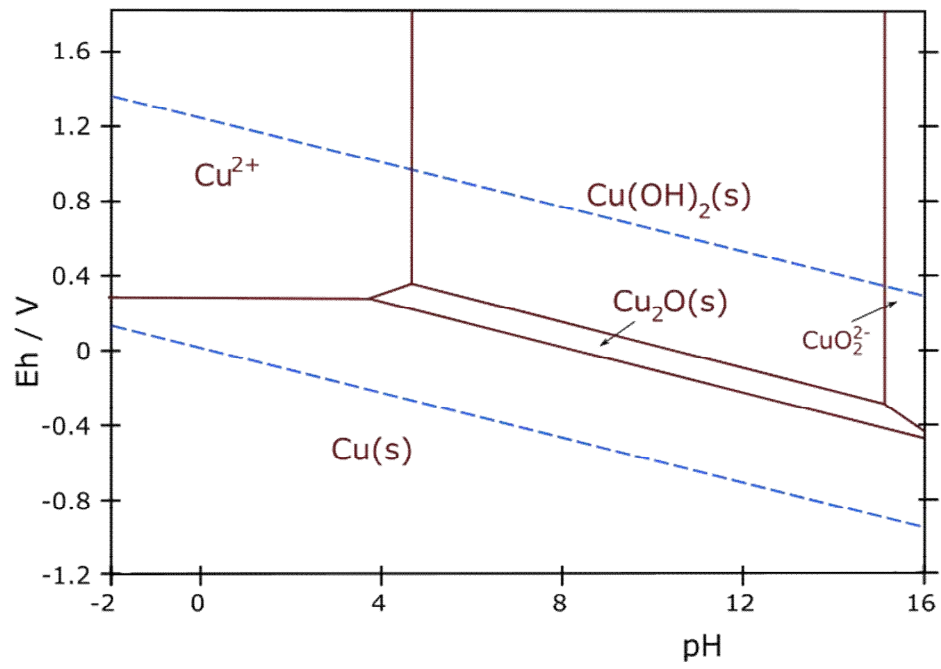
به موادی که برای برداشتن رسوبات روی ترکیبات مسی استفاده می شود، Ammouim base oxidizing agent می گویند که ترکیبات آمونیوم دار است.

اکسید مس با یونهای آمونیوم (NH_4^+) یک کمپلکس آمونیاکی می دهد که این کمپلکس محلول است و به راحتی می تواند در محیط حل شود و به این طریق اکسید مس و رسوبات مسی برداشته می شود.

اسیدشویی برای مس

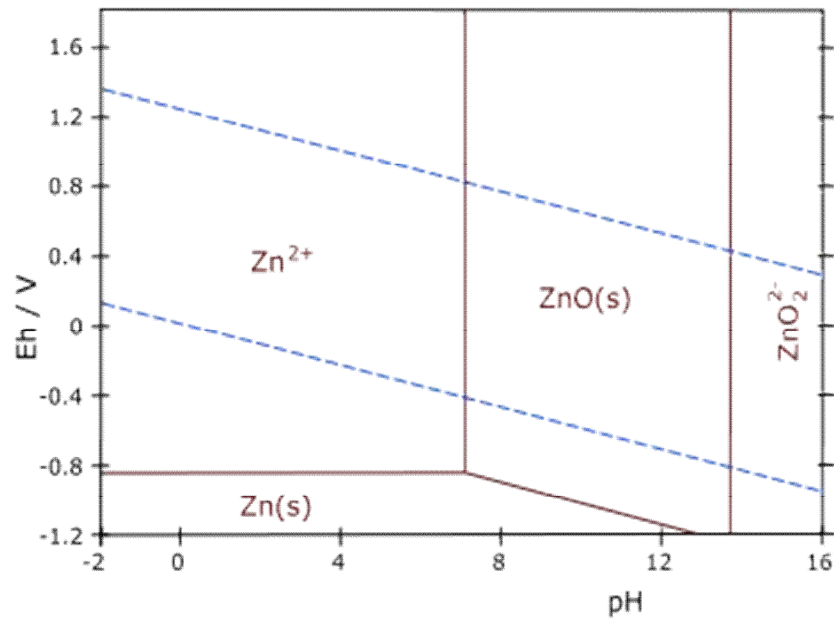
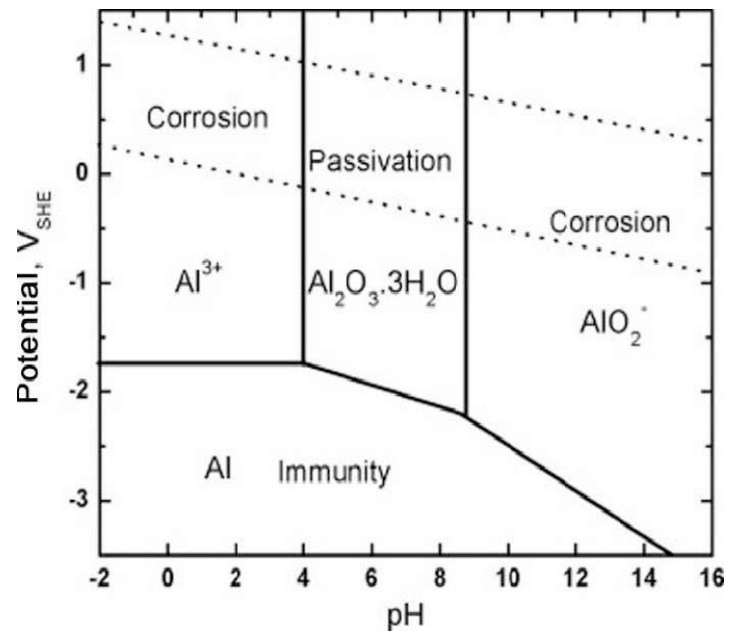
- محلولی از کلرات سدیم + سولفات آمونیوم + آمونیاک در دمای بالاتر از ۸۰ درجه سانتی گراد برای برداشتن رسوبات مسی استفاده می شود.
- محلولی از نیترات آمونیوم + برمات سدیم + کلرات سدیم در دمای ۶۰-۸۷ درجه سانتی گراد برای برداشتن رسوبات مسی با ایجاد شدن کمپلکس محلول استفاده می شود. اگر سیستم گردش باشد ۳۰ دقیقه و اگر ساکن باشد ۲ ساعت زمان نیاز است.

- نمودار پوربه برای مس



اسیدشویی / قلیا شویی برای فلزات آمفوتر مثل آلومینیوم و روی

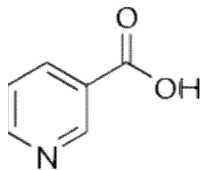
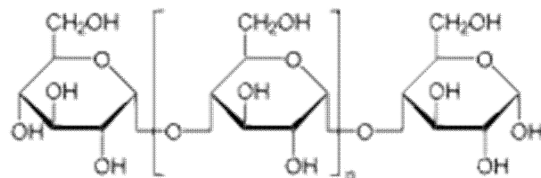
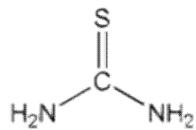
- کمترین شدت خوردگی در محدوده ۴-۹ برای آلومینیوم و برای روی ۷-۱۳
- نمودار پوربه برای آلومینیوم و روی



بازدارنده برای آلومینیوم و روی در محیط اسیدی

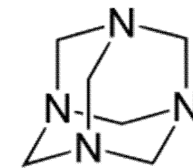
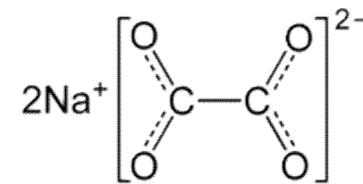
- بازدارنده برای آلومینیوم در محیط اسیدی:

- Thiourea, Dextrin, niacin or nicotinic acid or vitamin B3



- بازدارنده برای روی در محیط اسیدی:

- هگزامین و سدیم اگزالات



بازدارنده خوردگی اتمسفری

خوردگی اتمسفری وسیع ترین نوع خوردگی و خوردگی در محیط اسیدی مخرب ترین اتمسفر هوا عمدتاً شامل ۸۰ درصد نیتروژن و ۲۰ درصد اکسیژن، رطوبت و گازهای دیگر است. معمولاً آلیاژهای فولادی کربنی و کم آلیاژ و **آلیاژهای مس حاوی آلومینیوم** به خوردگی در محیط اتمسفری حساس هستند. اما فولاد پر آلیاژ مثل فولاد زنگ نزن حساس نیست.

بازدارنده خوردگی اتمسفری

عواملی که باید در وقوع خوردگی اتمسفری در نظر گرفته شود:

۱- رطوبت

۲- دما

۳- خوردگی گالوانیکی

رطوبت: بسته به نوع محیط شهری، روستایی، صنعتی، دریایی، خشک و مرطوب شدت خوردگی متفاوت است. در محیطهای دریایی به لحاظ رطوبت بیشتر از محیط شهری است. در منطقه صنعتی گازهای آلوده وجود دارد و ممکن است رطوبت وجود نداشته باشد. محیط روستایی آلودگی کمی دارد اما امکان شرایط ترک خوردگی فصلی وجود دارد.

بازدارنده خوردگی اتمسفری

عواملی که باید در وقوع خوردگی اتمسفری در نظر گرفته شود:

۱- رطوبت

۲- ناخالصی و یا آلودگی سطحی (گرد و غبار)

۳- زبری و صافی سطح

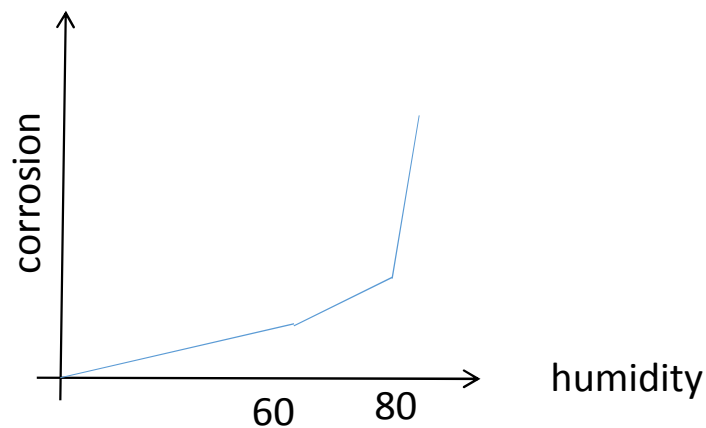
.

بازدارنده خوردگی اتمسفری

عواملی که باید در وقوع خوردگی اتمسفری در نظر گرفته شود:

۱- رطوبت

تا رطوبت ۶۰ درصد سرعت خوردگی کم است از ۶۰-۸۰ درصد خوردگی شیب نمودار میزان خوردگی بر زمان زیاد می شود و از ۸۰ درصد به بعد شیب ناگهانی تغییر می یابد چون خوردگی فیلامنتی داریم.



بازدارنده خوردگی اتمسفری

عواملی که باید در وقوع خوردگی اتمسفری در نظر گرفته شود:

۲- ناخالصی و یا آلودگی سطحی (گرد و غبار)

مثال- روی نمونه های فولادی حدود یک سال پارچه های تمیز / بدون پارچه در معرض اتمسفر قرار گرفتند. در مواردی بدون پارچه خوردگی بیشتر بود. زیرا حضور چربی، گرد و غبار مکان مناسبی برای جذب گازها و رطوبت می باشد و خوردگی افزایش می یابد. گازهای خورنده مثل CO_2 و SO_2 با رطوبت نیز عامل خورنده اسیدی محسوب می شود.

بازدارنده خوردگی اتمسفری

عواملی که باید در وقوع خوردگی اتمسفری در نظر گرفته شود:
۳- زبری و صافی سطح

زبری و صافی سطح عاملی است که خوردگی شیار است و همچنین فشار بخار روی سطوح با هم متفاوت است. فشار بخار متناسب با نوع انحنا و مقدار انحنا می باشد.



بازدارنده خوردگی اتمسفری

عواملی که باید در وقوع خوردگی اتمسفری در نظر گرفته شود:
۳- زبری و صافی سطح

$$\frac{P}{P_0} = 1 \pm \frac{\gamma V_m}{RT\rho}$$

شعاع انحنا
برای یک سطح صاف
بی نهایت است

راههای جلوگیری از خوردگی اتمسفری

۱- استفاده از پوشش ها

۲- استفاده از مواد جاذب رطوبت مثل سیلیکا ژل، کلرید باریم و اکسید کلسیم

۳- استفاده از محیطهای خنثی: بیشتر در کوره ها مورد استفاده قرار می گیرد یا محیط بسته کنترل شده، از خلأ گاز ازت و یا آرگون استفاده می شود.

۴- استفاده از بازدارنده

بازدارنده خوردگی اتمسفری

به دو گروه تقسیم می شود:

۱- فرار (Volatile)

الف- بازدارنده تماسی (Contact inhibitor)

ب- بازدارنده گسترشی (spreading inhibitor)

۲- غیر فرار (Non-Volatile)

بازدارنده خوردگی اتمسفری

به دو گروه تقسیم می شود:

۱- فرار (Volatile)

دارای فشار بخار نسبتا بالایی است. فشار بخار در دمای محیط $0.0001-0.001$ میلیمتر جیوه است.

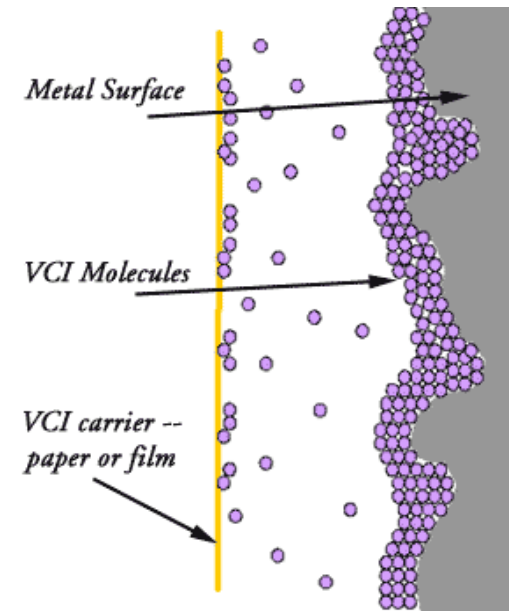
الف- بازدارنده تماسی (Contact inhibitor)

مستقیما در همان محل سازه استفاده می شود و کاربرد در محدوده تماس است و فقط همان مکان حفاظت می شود مثلا در بسته بندی مواد غذایی و حتی در تجهیزات نظامی مثل اسلحه.

بازدارنده خوردگی اتمسفری

Corrosion inhibitor compounds **vaporize** from the paper or film. They are attracted to the charged surface of the metal by virtue of their polar orientation.

The VCI **molecules** align on the **surface** of the metal to a depth of 3 to 5 molecules. This layer of molecules passivates the charged surface and **creates a barrier that prevents oxidation.**

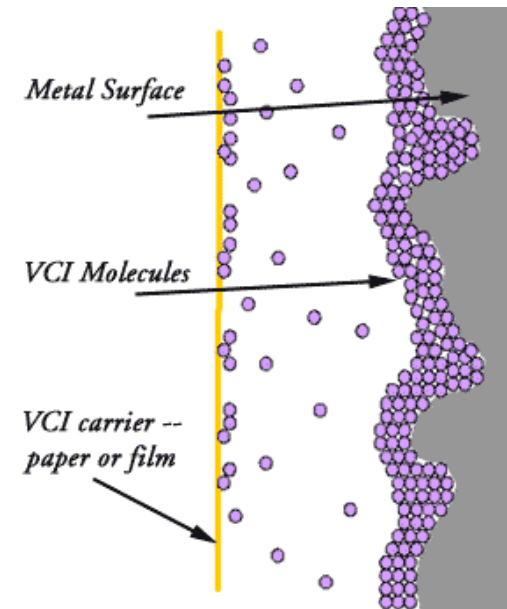


بازدارنده خوردگی اتمسفری

The VCI molecules migrate into recesses and hard to reach areas on even the most complex shapes.

The molecules build up on the metal surface until a **continuous barrier has formed on the metal part.**

When metals are wrapped or packaged in VCI, the chemicals volatilize in the packaging environment, forming a **protective molecular layer on the surface of the metal.** *This protective layer serves as a barrier, preventing moisture, salt, dirt, oxygen, and other corrosion causing materials from depositing directly on the metal and causing rust and corrosion.*



بازدارنده خوردگی اتمسفری

ب- بازدارنده گسترشی (spreading inhibitor)

معمولا جریان هوا و رطوبت موجب پخش آنها در فضا پخش می شود و در فضای گسترده تری استفاده می شود. مثلا حفاظت از سازه ها در یک انبار

برای بازدارنده فرار مسئله زمان مهم است و از بازدهی بازدارندگی کاسته می شود.

بازدارنده خوردگی اتمسفری

نکاتی که در مورد بازدارنده فرار باید توجه کرد:

۱- درجه فراریت (فشار بخار): هرچه فشار بخار زیادی داشته باشد زمان استفاده یا طول عمر بازدارنده کمتر می شود.

۲- بو: مثل مرکاپتان ایجاد مشکل شده و البته نشان می دهد که هنوز بازدارنده در محیط وجود دارد.

۳- سمی بودن و خطرناک بودن: در محیط بسته ایجاد مشکل می کند

4. Shape of Volatile Corrosion Inhibitors

Products that use volatile corrosion inhibitors are as follows:

- | | |
|----------------------------------|-------------|
| (1) Powder | (6) Device |
| (2) Tablet | (7) Emitter |
| (3) Rust-inhibiting oil | (8) Tape |
| (4) Water-soluble rust inhibitor | (9) Film |
| (5) Rust-inhibiting paper | (10) Others |

بازدارنده خوردگی اتمسفری

معمولا فرمول $RXHy$ دارند که R حلقه هموسیقلیک است و X عناصری چون نیتروژن، فسفر، آرسنیک و آنتیموان است و Y می تواند اعدادی بین ۲-۴ است. در این صورت فشار بخار در دمای محیط 0.001 - 0.0001 میلیمتر جیوه است که مدت طول عمر چند سال دارد و اگر فشار بخار 0.01 باشد در حدود چند ماه می شود.

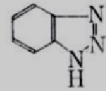
ماده ای به نام نیتريت دی سیکلوهگزین بین ۴-۵ سال می تواند دوام داشته باشد.

Containing a closed ring structure made of only one kind of atom. Benzene, for example, is a homocyclic compound, having a ring consisting of six carbon atoms.

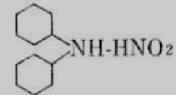
When one or more heteroatoms such as oxygen, nitrogen, sulphur, boron, silicon etc, are present in the ring such compounds are known as heterocyclic compounds.

7. Structure of Typical Volatile Corrosion Inhibitors

• BTA



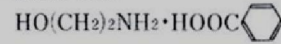
• DICHA



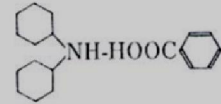
• DICHA · SA



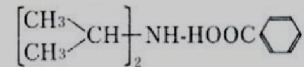
• MEA · BA



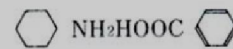
• DICHA · BA



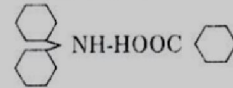
• DIPA · BA



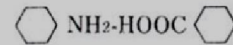
• CHA · BA



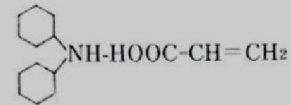
• DICHA · CHC



• CHA · CHC



• DICHA · AA



• CHA · AA

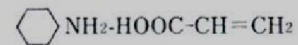


Figure 2. Structure of Typical Volatile Corrosion Inhibitors

5. Type of Volatile Corrosion Inhibitors

(1) Volatile Corrosion Inhibitors for Steel

- Nitrite of amines
- Carboxylate of amines
- Chromate of amines
- Ester of carboxylic acid
- These mixture

It often uses a quick volatile benzoic acid monoethanolamine salt together for steel.

(2) Volatile Rust Inhibitor for Coppers and Copper Alloys

- Hetero cyclic compounds
 - Triazole ring
 - Pyrole ring
 - Pyrazole ring
 - Thiazole ring
 - Compounds with imidazole ring
- Thiourea ring
- Compounds with mercapto group

بازدارنده خوردگی اتمسفری

برای بررسی قدرت بازدارنده در فاز بخار تستهای مختلفی انجام می شود:

۱- نمونه های مورد آزمایش به مدت ۱۴-۱۸ روز بالای محلول حاوی ممانعت کننده با درصد مشخص قرار می دهند و بعد از مدت زمان کاهش وزن را گزارش می کنند البته برای پاک کردن سطح فولاد از محلول ۱۰ درصد سیانور سدیم استفاده می شود.

- برای آلومینیوم از اسید نیتریک غلیظ، برای برنج، مس و نیکل از اسید کرومیک استفاده می شود.

بازدارنده خوردگی اتمسفری

برای بررسی قدرت بازدارنده در فاز بخار تستهای مختلفی انجام می شود:

۲- بازدارنده را در لوله آزمایش قرار می دهند و در دمای ۴۰ درجه ثابت در آب قرار می دهند (تامین رطوبت لازم: رطوبت موجب یونیزه شدن بازدارنده می شود). نمونه ها به مدت ۱۴ روز در بالای این حمام قرار می دهند و بعد از مدت زمان کاهش وزن را گزارش می کنند.

ضریب با توجه به
نوع بازدارنده ۲-۳

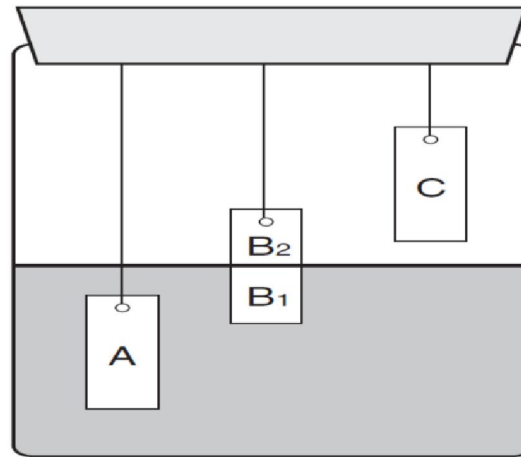
$$Q = 0.0277 V.C$$

حجم محیطی که مقدار بازدارنده بر
بازدارنده باید محافظت حسب اونس
کند. بر حسب فوت
مکعب

10. Corrosion Inhibition Effect of Volatile Corrosion Inhibitors

(1) Effect in Solution

A solution that volatile corrosion inhibitors are dissolved obtains rust prevention effects. Results that steel test pieces grinded as shown in Figure 6 are examined in each concentration are shown in Table 2. From this result, valid threshold concentration in distilled water of DICHAN is found as 0.01wt% or so.



Condition Test piece: SAE-1020
Temperature: 37.8°C
Time: 500h

Figure 6. Corrosion prevention capability test equipment for solutions

Table 2. Corrosion prevention effects in DICHAN distilled water solution

Concentration(wt%) \ Test piece	A	B		C
		B ₁	B ₂	
0	×	×	×	×
0.01	△	△	×	×
0.10	○	○	×	×
1.00	○	○	×	×
2.00	○	○	○	○
3.00	○	○	○	○

× : Rusting △ : Slightly Rusting
 ○ : Complete Corrosion Prevented

(2) Effect in Gas Phase

It is clear that volatile corrosion inhibitors should show rust prevention effects in gas phase, but every corrosion prevention materials don't show the effects immediately. Initial effect variation is great due to steam pressure and the like, and the typical examples are shown in Table 3.

Table 3. Initial effect in the typical volatile corrosion inhibitors (20±1°C)

Time (h)	DICHAN	DIPAN	CHC
1/4	×	○	◎
1/2	×	◎	◎
1	×	◎	◎
2	△	◎	◎
3	○	—	—
4	◎	—	—
5	◎	—	—
16	◎	—	—
20	◎	—	—

(Criteria in volatile corrosion inhibitors)

Criteria	Indication	Result
No rusting; Passed in specified codes completely	◎	Passed
Some rusting; Rejected in specified codes, but effects are recognized definitely	○	Rejected
Rusting but a little effects are recognized compared with blank tests	△	Rejected
Rusting same as blank tests; no effects are recognized	×	Rejected

بازدارنده خوردگی اتمسفری

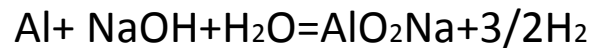
۲- غیر فرار (Non-Volatile)

مانند قطعات در کشتی که به مدت طولانی جابه جا می شوند کاغذهایی که به مواد بازدارنده غیر فرار آغشته شوند و در همان محل بازدارندگی انجام می شود و نیازی به بخار شدن ندارد. همچنین گریس های ضد خوردگی برای کاربردهای دریایی حدود ۱۲-۱۸ ماه پایداری دارند. البته گریس های ضد خوردگی می توانند ۲ سال دوام بیشتری داشته باشند.



بازدارنده خوردگی در محیط قلیایی یا خنثی

فولاد یا آهن در محیط قلیایی مشکل خاصی از لحاظ خوردگی ندارند اما فلزات آمفوتر چون آلومینیوم، روی، قلع و سرب در این محیط قلیایی خورده می شود.



- محققان در pH مختلف به صورت آزمایشگاهی سرعت خورده شدن آلومینیوم را مورد بررسی قرار دادند:
- سرعت حل شدن آلومینیوم در محیط اسیدی با اسیدیتة پایین همانند محیط بازی قوی زیاد است ولی در بین pH ۴-۹ کمترین میزان خوردگی را دارد. (نمودار پوربه)
 - مقدار خوردگی تابع خلوص ماده نبوده است پس نوع خوردگی شیمیایی بوده است و در صورتی که الکتروشیمیایی می بود ناخالصی ها ایجاد پیل گالوانیک می کرد.

بازدارنده خوردگی در محیط قلیایی یا خنثی

فولاد

فولاد یا آهن در محیط قلیایی مشکل خاصی از لحاظ خوردگی ندارند و بیشتر در محیط اسیدی خورده می شوند.

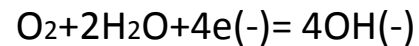
- بازدارنده های مورد استفاده برای فولاد در این محیط شامل سیلیکا ژل، فسفات سدیم و تانن ها می شود.

- فرمول شیمیایی تانن $C_{76}H_{52}O_{46}$

بازدارنده خوردگی در محیط قلیایی یا خنثی

آلومینیوم

- در اثر خوردگی آلومینیوم در محیط بازی یک لایه اکسیدی روی سطح را می پوشاند . بنابراین مواد ناخالصی در خوردگی نقشی ندارند چون لایه اکسیدی مانع از در معرض قرار گرفتن ناخالصی ها نسبت به الکترولیت می شوند. اما لایه اکسیدی نشان از ماهیت الکتروشیمیایی دارد.



- انحلال آلومینیوم در محیط اسیدی و بازی وابسته به خلوص است و اگر مقدار مس و آهن کمتر از ۰.۰۱ درصد باشد تاثیر چندانی ندارد.

بازدارنده خوردگی در محیط قلیایی یا خنثی

آلومینیوم

- در محلول هایی که الکترولیت ضعیف هستند (درجه تفکیک بالایی ندارند) مقدار خوردگی از فرمول ذیل

تبعیت می کند.

ثابت

$$\rho = k\sqrt{\alpha C} \quad \text{غلظت}$$

ثابت تفکیک
سرعت خوردگی

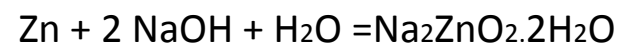
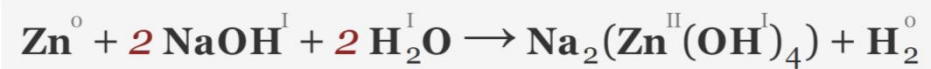
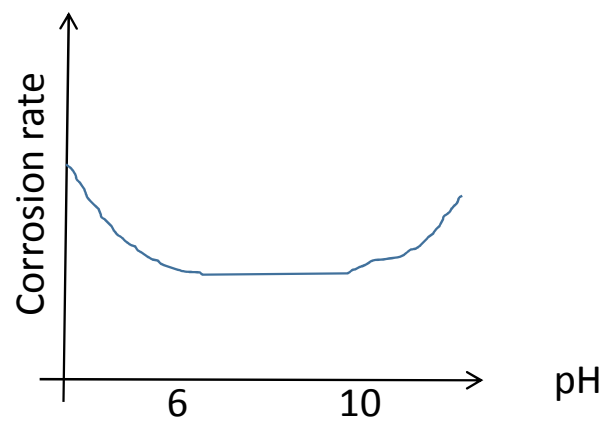
تمیز کاری آلومینیوم در محیط قلیایی

- آلومینیومی که در انبارها نگه داری می شود سطح آن باید قبل از استفاده پوسته زدایی شود.
- لذا آلومینیوم را در مدت زمان معین (وابسته به ضخامت پوسته ایجادی) در محلولی از $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ قرار می دهند که کربنات سدیم نقش بازدارنده را ایفا می کند.
- به جز کربنات سدیم بازدارنده های دیگری که استفاده می شود گلوکز ، صمغ عربی و عصاره زغال سنگ است.

بازدارنده خوردگی در محیط قلیایی یا خنثی

روی

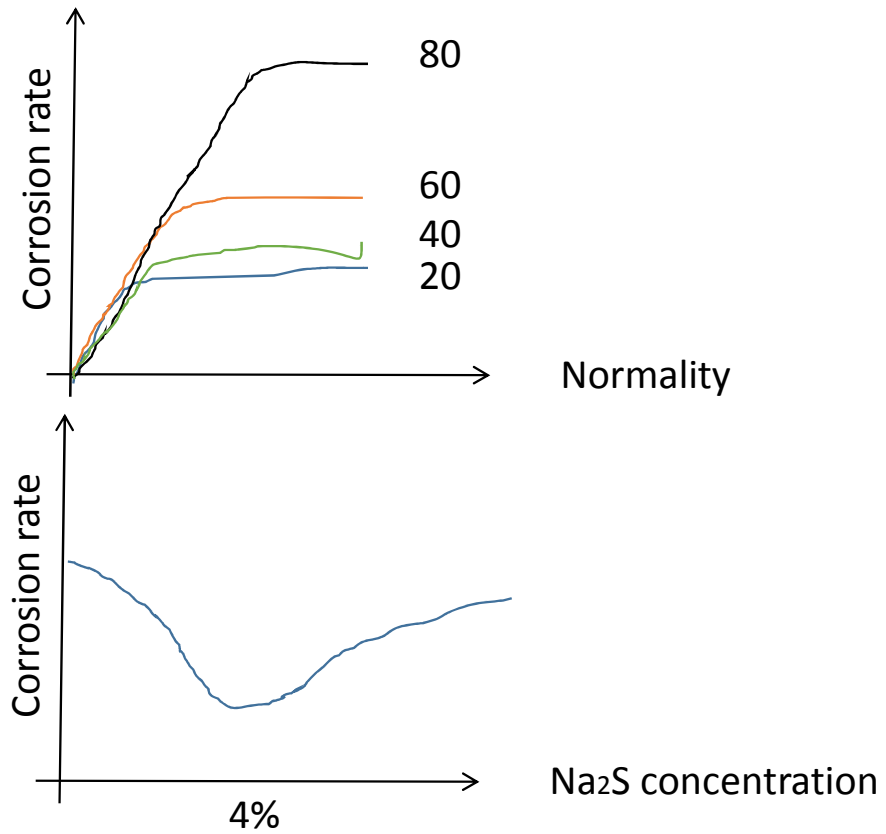
سرعت خوردگی روی با تغییر pH



بازدارنده خوردگی در محیط قلیایی یا خنثی

روی

اثر دما بر سرعت خوردگی روی در محیط بازی



بازدارنده خوردگی در محیط قلیایی یا خنثی

روی

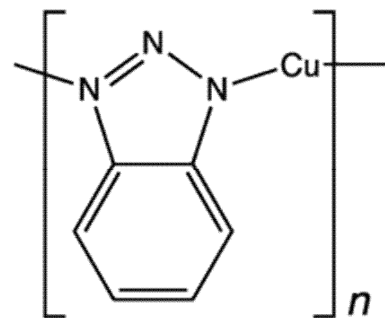
بازدارنده های که برای روی مورد استفاده قرار می گیرد می تواند هم در محیط اسیدی و یا بازی مورد استفاده قرار گیرد. این بازدارنده شامل سولفید سدیم (معدنی) یا پلی اتیلن گلیکول (آلی)

بازدارنده خوردگی در محیط قلیایی یا خنثی

مس

Inhibitor to Reduce Tarnishing of Copper

Benzotriazole (BTA), $C_6H_5N_3$, is a corrosion inhibitor widely used for copper and its alloys. Typical protective films formed on copper are reported to consist of various multilayers. Film thickness is normally controlled by the pH of the solution, ranging from less than $0.01 \mu m$ in **near - neutral and mildly basic solutions**. For a wide variety of conditions, this inhibitor is reported to form a Cu_+ surface complex following its adsorption on Cu_2O that is present on copper surfaces.



بنزوتريازول با تشکیل لایه‌ای بی‌اثر از این پلیمر بر روی سطح مس، از خوردگی آن جلوگیری می‌کند.

بازدارنده خوردگی در محیط آب و محلول آبی از نمک ها

آب در محیط صنعتی، آب دریا و آب باران خوردگی ایجاد می کند. محدوده pH آب در حدود ۵-۹ است و واکنش کاتدی احیای اکسیژن است.

مثال

در حین برشکاری از آب استفاده می شود که اگر بازدارنده نباشد خوردگی ایجاد می کند.

هیدروکسیدهای تشکیل شده در این محیط و کربناتها روی سطح کاتد را می پوشانند و پولاریزاسیون کاتدی ایجاد می کند ولی در صورتی که محلول باشند (مثل هیدروکسید فلزات قلیایی) پولاریزاسیون نداریم.

بازدارنده خوردگی در محیط آب و محلول آبی از نمک ها

در این محیط هم بازدارنده آلی و هم معدنی استفاده می شود.

مهمترین بازدارنده های معدنی: نیتريت ها ، کروماتها، فسفاتها و سیلیکات ها هستند. مکانیزم این بازدارنده ها

پسیوکننده سطح هستند پس بازدارنده خطرناک محسوب می شود.

بازدارنده آلی هم غالبا بازدارنده ایمن هستند.

بازدارنده خوردگی در محیط آب و محلول آبی از نمک ها

نیتريت ها

بازدارنده نیتريت سدیم هم برای آب خالص و هم برای آب دریا استفاده می شود و هم برای فولاد ، مس و فولاد سفید (قلع اندود) استفاده می شود اما برای برنج محدودیت دارد.

مقدار نیتريت سدیم به مقدار املاح موجود در آب بستگی دارد

مثال: اگر آب مقطر باشد حدود ۰.۰۰۵٪ نیتريت سدیم نیاز است اگر ۰.۰۰۵٪ کلرید سدیم داشته باشد حدود ۰.۰۳ درصد نیتريت سدیم نیاز است تا محافظت شود.

بازدارنده خوردگی در محیط آب و محلول آبی از نمک ها

کروماتها و دی کرومات ها سمی هستند اما در قدیم مورد استفاده قرار می گرفت و از نوع خطرناک است. بیشتر در سیستم بسته گردش آب مثل برج خنک کن، رکتیفایرها و موتورهای احتراق مورد استفاده قرار می گیرد. مقدار بازدارنده مورد نیاز مثل کرومات سدیم حدود ۰.۰۴-۰.۲ درصد است زمانی که دمای آب زیاد و یا میزان کلرید در آن بالاتر از ۱۰ ppm باشد. محدوده pH حدود ۷-۹ باید باشد پس مقداری هیدروکسید سدیم هم در صورت تغییرات pH استفاده می شود.

بازدارنده خوردگی در محیط آب و محلول آبی از نمک ها

فسفاتها: قدرت بازدارندگی آنها به اندازه کروماتها و نیتريت ها نیست اما چون از ایجاد رسوب املاح آب جلوگیری می کند در دیگ بخار استفاده می شود.

مثل تری سدیم فسفات، هیدروژن سدیم فسفات، سدیم هگزامتا فسفات (calgon)

سیلیکاتها ارزان قیمت هستند و برای فلزات آهن، آلومینیوم و سرب استفاده می شود.

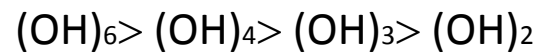
مثال: لوله های یا بسته بندی حاوی صابون مایع یا خمیر ریش از آلومینیوم نازک است پس بعنوان بازدارنده از

سیلیکات ها استفاده می شود.

Combinations of chromates with polyphosphates or other inhibitors may permit the concentration of chromates to fall below the critical level. This reduction in chromate concentration results in some sacrifice of inhibiting efficiency, but there may be adequate protection against pitting for the treatment of very large volumes of water employing cooling towers

بازدارنده خوردگی در محیط آب و محلول آبی از نمک ها

مواد آلی بازدارنده مورد استفاده در این محیط معمولا عامل الکی دارند و هرچه تعداد عاملهای الکی بیشتر قدرت بازدارندگی بیشتر است.



Sorbitol Threitol glycerol glycol

Table 12.1 Some industrial applications of corrosion inhibitors [1–4]

Application	Inhibitors
Potable (drinking) water	CaCO ₃ deposition Silicates
Recirculating cooling water	Polyphosphates Chromates Nitrates Polyphosphates Silicates Zinc salts
Automotive engine coolant systems (ethylene glycol/water)	Benzotriazole (for copper) Borax–nitrite mixtures Sodium mercaptobenzothiazole Benzotriazole
High-chloride solutions (seawater, refrigerating brines)	Chromates Sodium nitrite Chromate–phosphate mixtures
Acid pickling (cleaning mixtures)	Various amines Pyridine Quinoline Mercaptans Phenylthiourea
Oil recovery	Primary, secondary, tertiary amines Diamines Amides Polyethoxylated amines
Steel-reinforced concrete	Calcium nitrite Sodium benzoate
Surface treatment of metals	
Aluminum aircraft components and galvanized steel	Chromates
Autobody steel sheet	Phosphates

بازده یک بازدارنده به عوامل زیر بستگی دارد:

• ساختار شیمیایی مانند اندازه مولکول

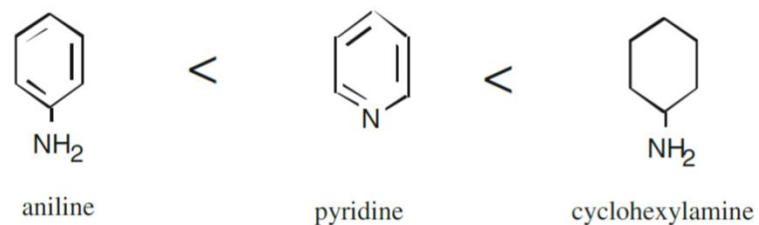
• طول زنجیر و پیوندهای دوگانه

• نوع و تعداد اتم‌های پیوندی یا گروه‌های موجود در مولکول

• طبیعت بارهای سطحی فلز و نوع جذب مانند استحکام پیوند به زیرآیند فلزی

• قابلیت تشکیل یک لایه فشرده دارای پیوندهای شبکه‌ای شده

In general, aliphatic amines are better inhibitors than are aromatic amines. Heterocyclic amines, such as pyridine, are better inhibitors than are aromatic amines. The order of effectiveness for six-membered rings is [11]



The important factor here is that the base strength (i.e., the electron-donating ability) also increases in this order. (These three compounds have similar molecular areas and solubilities).

انتخاب بازدارنده

۱- بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی: حالت آنها نقطه ذوب، فشار بخار، پایداری در دماهای مختلف

۲- وجود عوامل محیطی: اثر تشدید یا سموم داشته باشد.

۳- سازگاری بقیه در محیط

استفاده از شرایط واقعی به جای شرایط آزمایشگاهی که زمان کوتاه است. استفاده از کوپنها

استفاده در مواد دوفازی چون آب- روغن باید بدانیم کدام سر بازدارنده آبدوست و کدام آب گریز است.

ملاحظات برای استفاده از بازدارنده‌ها

برای استفاده از بازدارنده‌ها، باید عوامل محیطی مختلف در نظر گرفته شوند زیرا برخی از این عوامل مانند نوع فلز، [پی‌اچ](#)، ترکیب، ناخالصی، دما، هندسه سیستم، غلظت بازدارنده و مخلوط چند بازدارنده می‌توانند خاصیت ضد خوردگی را تغییر دهند. علاوه بر این در انتخاب بازدارنده‌ها باید معیارهایی چون ایمنی استفاده از بازدارنده، محدودیت‌های اقتصادی و نگرانی‌های زیست‌محیطی مدنظر قرار بگیرند.

در مجموع برای کاهش یا جلوگیری از خوردگی مواد فلزی با بازدارنده‌ها، بازدارنده باید معیارهای زیر را دارا باشد:

- باید در برابر غلظت کمی از آن، حفاظت از خوردگی خوبی نشان دهد.
- باید از تمامی فلزات موجود در سامانه که در معرض محیط خورنده قرار دارند حفاظت کند.
- در شرایطی عملیاتی شدید (دما یا سرعت بالا) باید به خوبی جواب‌گو باشد.
- در مواردی که غلظت بازدارنده زیاد یا کم شود نباید خوردگی افزایش یابد.
- بازدارنده نباید هیچگونه رسوبی روی سطح فلز ایجاد کند به خصوص در مکان‌هایی که [انتقال حرارت](#) اتفاق می‌افتد.

- خوردگی‌های موضعی و یکنواخت را کنترل کند.
- نباید باعث مسمومیت و آلودگی شود.