

تحضير وتشخيص وتقييم ملح صوديوم لمركب حامض ثنائي الاميك ل- N,N'- المعوض بحلقة البيريدين بالاثيلين ثنائي الامين كمثبطات لتآكل فولاذ الكربون في وسط حامض الكبريتيك

أحلام معروف حسين العزاوي ، كفاء خلف حمود محمد العبيدي
جامعة بغداد / كلية العلوم - قسم الكيمياء.

الخلاصة:

يتضمن البحث تحضير حامض الاثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك اللامائي من خلال تفاعل مادة الاثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك (EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid مع حامض الخليك اللامائي وبوجود البيريدين تحت ظروف التصعيد [1].

في الخطوة الثانية من التحضير العضوي تم مفاعلة المركب [1] مع الامين الاولي الحاوي على حلقة غير متجانسة 3-امينو بيريدين 3-aminopyridine ليتكون حامض ثنائي الاميك [2] الذي يحول بدوره الى ملح الصوديوم المقابل [3] بمفاعله مع محلول هيدروكسيد الصوديوم.

تم تنقية المركبات المحضرة واثبات تراكيبها من خلال قياس درجات الانصهار، كما شخصت بواسطة الطرائق الطيفية (الاشعة تحت الحمراء FTIR) ولبعضها باستخدام تقنية الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين والكربون ($^1\text{HNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$).

تم دراسة تأثير المركب [3] الذائب بالماء كمثبط لتآكل فولاذ الكربون في محيط 0.02 عياري حامض الكبريتيك باستخدام منحنى الاستقطاب بواسطة المجهاد الساكن.

بينت النتائج المستحصلة من منحنيات الاستقطاب انخفاض تآكل العينة بعد اضافة 50 جزء بالمليون من المركب [3] مقارنة بعدم اضافته من خلال قيم تيار التآكل ودرجات حرارية مختلفة تراوحت بمدى (308-338) كلفن. تم ايضا حساب القيم الترموديناميكية للامتزاز وهي الطاقة الحرارية القياسية للامتزاز ، انتالبي الامتزاز ، انتروبي الامتزاز وكذلك حساب القيم الحركية من طاقة التنشيط ، معامل ارينيوس ، انتالبي التنشيط ، انتروبي التنشيط بغياب وجود ملح الصوديوم المحضر [3].

المقدمة:

يعرف التآكل بعدة تعريفات منها انه انحلال المعدن (او السبيكة) بسبب تفاعله مع الوسط (او المحيط) المتواجد فيه. اي انه العملية العكسية لاستخلاص المعدن من خاماته معتمدا على عدة عوامل منها التركيب الكيميائي للمعدن (او السبيكة)) ، المعالجة الحرارية ، توفر الاوكسجين ، درجة الحرارة ، الزمن ، الاجهادات الميكانيكية ، ووجود الاحياء المجهرية ضمن الوسط (1).

يعد التآكل من المشاكل المهمة للمهندسين خاصة في ميادين العمل، اذ ان تلف المعدات بسبب التآكل يسبب خسائر بمليارات الدولارات سنويا نتيجة تغير الابعاد وفقدان الخواص الميكانيكية وتلوث المنتجات وفقدان السلامة. لذا من الضروري دراسة هذه الظاهرة والتعرف على اسبابها وطرائق معالجتها او التقليل منها.

من السبائك المهمة في الصناعات الهندسية فولاذ الكربون (carbon steel) والذي يشكل نسبة عالية (85%) من الانتاج العالمي والمستخدم في التطبيقات البحرية والمصانع الكيماوية وخطوط وخزانات نقل، خزن ، وانتاج البترول بالاضافة للصناعات الانشائية المختلفة (2). من اساليب معالجة التآكل استخدام مركبات عضوية او لاعضوية كمثبطات للتآكل ، وقد أجريت العديد من الدراسات العلمية بمختلف انحاء العالم لاستخدام المركبات العضوية خاصة منها التي تحتوي ضمن تركيبها ذرات الاوكسجين والنتروجين وغيرها (3).

الجانب العملي:**المواد الكيماوية:**

تم استخدام مواد كيماوية ذات مناشئ عالمية منها من شركة Merck، BDH او Fluka وحسب المتوفر مع التأكد من النقاوة والصفات الفيزيائية الاخرى الخاصة بها.

الاجهزة والمعدات :

1. قيست درجات الانصهار للمركبات المحضرة الصلبة باستخدام جهاز قياس الانصهار (Gallenkamp capillary melting point apparatus).

2. سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR spectra) باستخدام جهاز Shimadzu FTIR-8400 Fourier Transform Infrared spectrophotometer.

3. سجلت اطياف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra باستخدام جهاز near tetramethylsilane ك مادة magnetic resonance Bruker, Ultrashield 300 MHz بالاردن واستخدام internal standard ومادة deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-d₆) مذيبا.

4. مجهر المسح الالكتروني Scanning Electron Microscope SEM نوع (WD8) وبدرجة تكبير 20 KV, X 6.00, 5 μm .

5. ان تحديد التركيب الكيميائي لسبيكة فولاذ الكربون قد انجز باستخدام عدة اجهزة منها جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometer نوع Shimadzu الياباني وكذلك الجهاز الالمانى SpectroMax_x, stationary metal analyser, AMETEK Spectro-Analytical Instrument (2012)

وقد كانت نتائج التحليل للعناصر ضمن السبيكة كما موضح بالجدول (1)

جدول (1) نتائج تحليل العناصر بسبيكة فولاذ الكربون.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Mo%	Ni%
0.187	0.311	1.03	0.007	0.012	0.003	0.002	0.029
Al%	Co%	Cu%	V%	W%	Pb%	Sn%	As%
0.038	0.001	0.002	0.0005	0.0222	<0.0030	0.0040	0.0083
Zr%	Bi%	Ca%	Ce%	B%	Zn%	La%	Fe%
0.0018	<0.0040	0.00046	<0.0030	0.00074	<0.0020	<0.001	98.3

تحضير مركب (4) [1] Ethylene Diamine Tetraacetic Dianhydride

في دورق دائري سعته (100mL) مجهز بمكثف ومحرك مغناطيسي مزجت Ethylene diamine tetraacetic acid مع مادتي البيريدين (0.034 mol, 10.00 g)، وحمض الخليك اللامائي (16 mL) وAcetic anhydride (14 mL) بعملية تصعيد سخن المزيج بحمام مائي لمدة 12 ساعة وبمدى حراري $(65-70)^{\circ}\text{C}$. الحمض اللامائي الابيض الناتج من التفاعل رشح وغسل عدة مرات بحامض الخليك اللامائي والايثر ثم جفف. فكانت نسبة المنتج المنوية (92%) ، اما درجة انصهاره فكانت $(190)^{\circ}\text{C}$ (dec.).

تحضير مركب حامض ثنائي الاميك لـ N,N'-المعوض بحلقة البيريدين بالاثيلين ثنائي الامين (5) [2]

تم مفاعلة 3- امينو بيريدين المذاب في 25 ملتر من الاسيتون مع الحامض اللامائي [1] المحضر بالخطوة السابقة والمذاب ايضا بنفس الكمية من الاسيتون بنسبة 1:2 المولية باضافة المركب الاميني الى الحامض اللامائي بشكل قطرات مع التحريك والتبريد والذي استمر بعد انتهاء الاضافة لمدة اربع ساعات. رشح حامض الاميك المتكون وغسل بالايثر وجفف ثم نقي باعادة البلورة من البنزين.

تحضير ملح الصوديوم للحامض ثنائي الاميك: [3] Bisamic acid sodium salt (6)

حضر محلول كحولي من حامض ثنائي الاميك [2] السابق ذكر تحضيره بالفقرة السابقة ثم تمت معادلته مع محلول مائي مركز لهيدروكسيد الصوديوم لتترسب بلورات بيضاء بعد اضافة كميات كثيرة من الاسيتون البارد، بعد ذلك رشحت تلك البلورات لمالح الحامض الناتج وجففت. جدول -1- يوضح الصفات الفيزيائية للمركبات [1-3] المحضرة.

قياسات التآكل Corrosion measurements باستخدام فحوصات Electrochemical:

يتضمن هذا الجزء دراسة تأثير ملح الصوديوم لحامض ثنائي الاميك [3] المحضر على تآكل فولاذ الكربون في وسط حامضي (حامض الكريتيك بتركيز 0.02 عياري). اذ تم اولا تهيئة العينات بعد ان تم التعرف على تراكيز العناصر للسبيكة من خلال قياس الامتصاص الذري وجهاز تحليل العناصر واجريت الفحوصات الكهروكيميائية من خلال قياس جهد الدائرة المفتوحة واستكمال تافل. open circuit potential and Tafel extrapolation باستخدام جهاز المجهاد الساكن Potentio- state Mlab 2000 والمعدات المتصلة به خلية التآكل والاقطاب (البلاتين ، الكالوميل ، العينة)، محرك مغناطيسي. Magnetic stirrer, 400, China وجهاز ضبط درجة الحرارة الالمانى Chiller, HAAKE 000-3959، ومحرار معدني رقمي امريكي. Thermocouple. (لاحظ الشكل 1)

ان تهيئة العينات لسبيكة فولاذ الكربون يتضمن تطبيق الطريقة القياسية الخاصة بقياسات التآكل وحسب نظام ASTM committee G1 اذ قطعت العينات بشكل اقراص بقطر 2.5 سنتيمتر ثم نظفت من خلال عمليات التنعيم والصفل ثم غمرها بمحلول % (10-15) HCl solution لمدة عشر دقائق ثم الاسيتون وغسلها بالماء المقطر واخيرا بالكحول. تتكون خلية التآكل ذات الحجم (1L) من زجاج البايركس وبشكل انائين متصلين مع بعض مما يضمن دخول الماء بدرجة حرارة معينة من Chiller device وكما موضح بالشكل (2):

يتم وضع الاقطاب الثلاثة داخل الوعاء الداخلي لخلية التآكل ، اذ يستخدم القطب المرجع لتعيين جهد القطب العامل (قطر التعرض للوسط 1 سنتيمتر مربع) نسبة لجهد القطب المرجع والذي يجب ان يكون معلوم وبدقة عالية ويتألف من انيوتين الداخلية تحتوي على الزئبق ، كلوريد الزئبقوز، وايون الكلوريد. اما الانبوب الخارجية فتحتوي على محلول قياس التآكل وهنا هو حامض الكبريتيك المخفف مع او بدون مثبت التآكل.

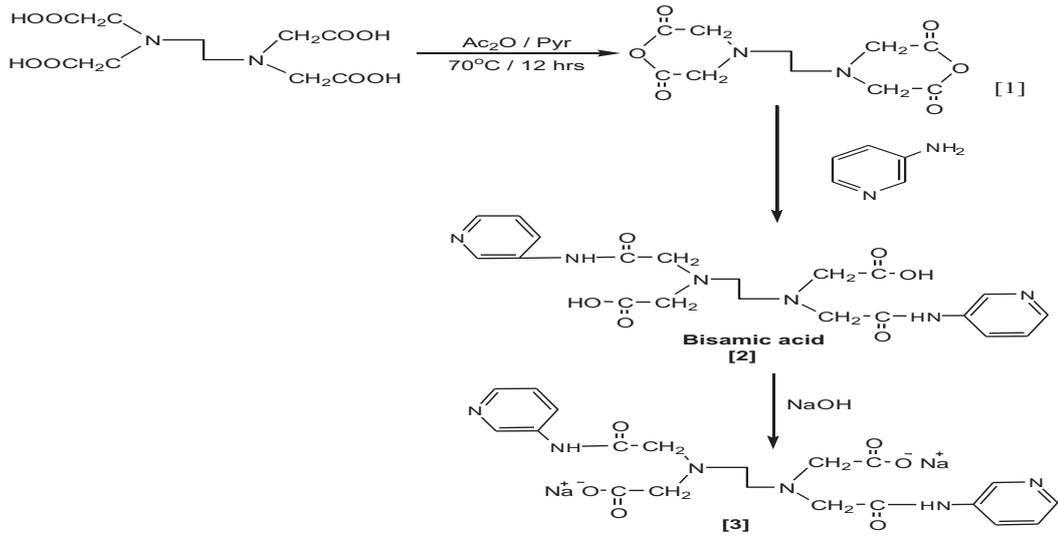
يحضر قطب الكالوميل من خلال سحق مادة الكالوميل كلوريد الزئبقوز (Hg_2Cl_2) ، الزئبق ، مع كمية قليلة من محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع ثم توضع داخل انبوبة تحتوي الزئبق بسمك (1 cm) مع سلك بلاتين ثم تغلق بالزجاج. يوضع القطب المرجع بمسافة 2 مللمتر عن القطب العامل من خلال توصيلة زجاجية تسمى "Luggin capillary". يتكون القطب المساعد auxiliary electrode من البلاتين وبطول (10 cm).

يتم قياس جهد الدائرة المفتوحة open circuit potential للعيينة بعد غمرها في المحلول الحامض المحضر (وسط التآكل). ان التغير بالجهد يقاس ضمن فترة خمس دقائق وضمن خطوات زمنية time step تساوي 60 ثانية وبعد الوصول الى حالة الاستقرار يتم تعيين جهد الدائرة المفتوحة.

استنادا الى نظرية الجهود المختلطة theorem of mixed potentials يتم تعيين قيم سرعة التآكل وجهد الاستقطاب الكاثودي والانودي من خلال امرار تيار كاثودي قليل خلال العينة ليتم عندها قياس جهد القطب العامل ضد التيار والحصول على منحنى تيار- جهد.

النتائج والمناقشة:

ان الخطوة الاولى من هذا العمل (مخطط -1-) تتضمن تحضير حامض EDTA اللامائي من خلال تفاعل مادة EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) مع حامض الخليك اللامائي وبوجود البيريدين تحت ظروف التصعيد ، اذ يعمل حامض الخليك اللامائي كعامل ساحب لجزيئي الماء (عامل مجفف dehydrating agent) يتبعها عملية غلق حلقي وتكون حامض EDTA اللامائي [1]. في الخطوة الثانية من التحضير العضوي تم مفاعلة المركب [1] مع الامين الاولي الحاوي على حلقة غير متجانسة 3-aminopyridine ومن خلال هجوم باحث عن النواة لمجموعة الامين الاولي على مجموعة الكربونيل للحامض اللامائي⁽⁵⁾ ليتكون حامض ثنائي الاميك [2] الذي يحول بدوره الى ملح الصوديوم المقابل [3] بمفاعله مع محلول هيدروكسيد الصوديوم وحسب المخطط (1).



طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR spectrum للمركب [1] اظهر امتصاصين قويين عند 1809 و 1762 cm^{-1} و cm^{-1} تعود $\nu(\text{C}=\text{O})$ anhydride وحزمة قوية عند 2993 cm^{-1} تعود $\nu(\text{C}-\text{H})$ aliphatic (شكل 3). اظهر طيف $^1\text{H NMR}$ للمركب [1] اشارات عند $\delta = (2.66-2.78)$ ppm تعود لبروتونات $(-\text{CH}_2-\text{N}-)$ ، و اشارة عند $\delta = 3.7$ ppm تعود لبروتونات $(-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-)$ (شكل 5). اما طيف $^{13}\text{C NMR}$ للمركب [1] فقد اظهر اشارات متعددة منها $\delta = (51.8-52.8)$ ppm لذرات الكربون (CH_2) ، $\delta = 55.2$ ppm تعود لذرات الكربون الخاصة ب $(-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-)$ ، كذلك $\delta = (166-173)$ ppm خاصة بكربون مجموعة الكربونيل (شكل 5-). ان طيف الأشعة تحت الحمراء الخاص بالمركب [2] جدول (2) فقد وضح ظهر حزم امتصاص كل من $\nu(\text{O}-\text{H})$ ، $\nu(\text{C}-\text{H})$ ، $\nu(\text{C}=\text{O})$ carboxylic acid, $\nu(\text{N}-\text{H})$ amide. $\nu(\text{C}-\text{H})$ ، $\nu(\text{C}=\text{O})$ carboxylic acid, $\nu(\text{C}=\text{O})$ amide امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب [3] شكل (4) فقد اكد تكون ملح الصوديوم من خلال حزم مجمعة الكربونيل غير المتماثلة والمتماثلة لايون الكربوكسيلات (COO^-) . الجدول (2) يوضح قيم أطراف الأشعة تحت الحمراء للمركب [2] بينما الجدول 3- للمركب [3].

لقد استخدم المركب [3] بتركيز (50) جزء بالمليون ضمن هذا العمل كمادة مثبته لتأكل فولاذ الكربون وبمحيط حامضي مخفف من حامض الكبريتيك بتركيز 0.02 عياري، وهنا اعطت النتائج الملاحظات التالية:

أ- قيم تيار التآكل i_{corr} لفولاذ الكربون والوسط الحامضي تحت التجربة وبدون المادة المثبته اعلى مما هو بوجود المادة المثبته مما يعكس قابلية المادة لتثبيت التآكل بعد تقليل تيار التآكل. (شكل 6 وشكل 7)

ب- تزداد قيم تيار التآكل مع ازدياد درجة الحرارة للوسط. شكل (8)

ت- من خلال قيم كفاءة الحماية $\text{protection efficiency (P\%)}$ المحسوبة من قيم فقدان الوزن $\text{weight loss (g/m}^2\text{.d)}$ وليس i_{corr} يلاحظ تأثير المادة المضافة مع تغير درجة الحرارة مما يؤكد دورها كمادة مثبته لتآكل فولاذ الكربون ضمن هذه الظروف التجريبية. (شكل 8-)

ث- ان النتائج التجريبية المستحصلة تؤكد دور المركبات العضوية الحاوية على ذرات الاوكسجين والنتروجين ضمن تركيبها على الامتزاز على سطح العينة المدروسة وتأثيرها نتيجة لهذا الامتزاز على التفاعلين الكاثودي

والانودي. (ملاحظة صور SEM للعينة بوجود وعدم وجود المادة المثبطة شكل 9 وشكل 10)
 ج- ان حجم الجزيئة الكبير اما قد اثر في انتشار الاوكسجين على سطح العينة او انه قد اسهم بشكل ما بعمل مصيد
 لايونات المعدن على السطح، كذلك قلل من سرعة التحلل وبذلك عمل على جعل جهد التآكل يتجه نحو المنطقة
 النبيلة noble direction .
 ان تغير الطاقة الحرة free-energy change المرافق للتفاعل الكهروكيميائي electrochemical reaction يمكن
 ان يحسب من المعادلة (1) التالية

$$\Delta G = - nFE \dots (1)$$

حيث تمثل:

ΔG : the free-energy change,

n : the number of electrons.

F : the Faraday constant,

E equals the cell potential ($E=E_{\text{corr}}$).

ومن خلال قيم ΔG عند درجات حرارية مختلفة يمكن حساب التغير بالانتروبي (ΔS) لعملية التآكل من خلال
 المعادلة (2) المعروفة وبرسم قيم ($-\Delta G$) ضد درجات الحرارة مقدره بالكلفن يتم حساب الغير بالانتروبي من ميل
 الخط الناتج [$s-d(\Delta G)/dT = \Delta S$]. وباعتبار ان ΔG لها علاقة مباشرة مع من خلال المعادلة (3) يمكن حسابه
 لتفاعل التآكل:

$$\Delta S = - d (\Delta G) / dT \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots \dots \dots (3)$$

ان الجدول 5- يوضح قيم كل ΔG ، ΔS ، وكذلك ΔH المستحصلة من هذا العمل، اذ تظهر قيم ΔG السالبة انها
 تتغير بعد اضافة المادة المثبطة، اما قيم (ΔS) فتؤشر مدى انتظامية وانتشار جزيئات المذيب حول ايونات المعدن
 بصيغتها المائية hydrated metal ions في وسط التآكل وتأثرها بعد اضافة المادة المثبطة. بينما تعكس قيم الانتالبي
 كون التفاعل باعث للحرارة او ممتص لها.

من القيم التي يمكن حسابها بدراسات التآكل القيم الحركية منها معامل ارينوس A والطاقة التنشيطية E_a وانتروبي
 ΔS^* وانالبي ΔH^* الحالة التنشيطية من خلال قيم تيار التآكل وتطبيق المعادلة 4-

$$\text{Log}(i_{\text{corr}}) = -E_a / 2.303 RT + \log A \dots \dots \dots (4)$$

A : pre- exponential factor

E_a : energy of activation

وبرسم قيم ($\log i_{\text{corr}}$) ضد ($1/T$) نحصل على مستقيم يمثل ميله قيمة E_a بينما تقاطعه مع المحور الصادي عند
 ($1/T=zero$) تعطي قيمة A بوحدة (Amper. cm^{-2}) التي يتم تحويلها الى وحدة ($\text{molecules per cm}^2 \text{ per}$
 second) وتطبيق المعادلة 5- يتم احتساب انتروبي الحالة التنشيطية ΔS^* .

$$A = (KT/h) \exp (\Delta S^* / R) \dots \dots \dots (5)$$

K: Boltzmann constant ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

h: Planck constant ($6.62608 \times 10^{-34} \text{ J.S}$)

T: temperature on Kelvin scale

R: gas constant (8.314 J/Mol. K)

ΔS^* : the entropy of activation

ولاجل احتساب انثالبي الحالة التنشيطية ΔH^* لعملية التآكل⁽¹¹⁾ يتم تطبيق كل من معادلتى الحالة الانتقالية transition state equation ومعادلة ارينيوس Arrhenius equation (معادلة 6) ، وبرسم قيم تيار التآكل بصيغة $\ln i_{corr}$ مقابل مقلوب درجة الحرارة ينتج خط مستقيم يمثل ميله مقدار $-\Delta H^*/R$ بينما تقاطعه مع المحور الصادي مقدار $(\ln (R/Nh) + \Delta S^*/R)$ ومن كلا المقدارين يتم احتساب قيم الانتروبي وانثالبي الحالة النشيطية جدول(6).

$$i_{corr} = (RT / Nh) \exp (\Delta S^* / R) \exp (-\Delta H^* / RT) \dots \dots \dots (6)$$

A: the pre-exponential factor

N: Avogadro's number

H: Plank's constant

E_a : activation energy

ΔH^* : change in enthalpy

ΔS^* : change in the entropy

ان قيم الجدول (6) تؤكد عدة ملاحظات منها:

أ- ان قيم طاقة التنشيط للنظام بوجود المادة المثبطة اعلى من تلك التي بدونها تشير الى حدوث امتزاز فيزيائي physisorption بعد اضافة المثبط الا ان هذا الامتزاز الفيزيائي physical adsorption يتطلب حدوثه توفر طاقة تنشيطية نتيجة التنافس لامتزاز المثبط مع الماء الذي ازيل امتزازه desorption من السطح. لذلك فان ظاهرة امتزاز الجزئية العضوية على سطح العينة المدروسة لا يمكن اعتباره امتزاز كيميائي chemical adsorption او فيزيائي physical adsorption بصورة مفردة. (ملاحظة صور SEM للعينة بوجود وعدم وجود المادة المثبطة شكل (9- 10)

ب- تشير قيم انثالبي الحالة التنشيطية ΔH^* الموجبة الى ان عملية التحلل ذات طبيعة ماصة للحرارة وان التفاعل بطيء. كما يلاحظ ان قيم E_a و ΔH^* تتغير بنفس الاتجاه وهذا تأكيد للعلاقة الحرارية -الحركية بينها معادلة (7).

$$(\Delta H^* = E_a - RT) \dots \dots \dots (7)$$

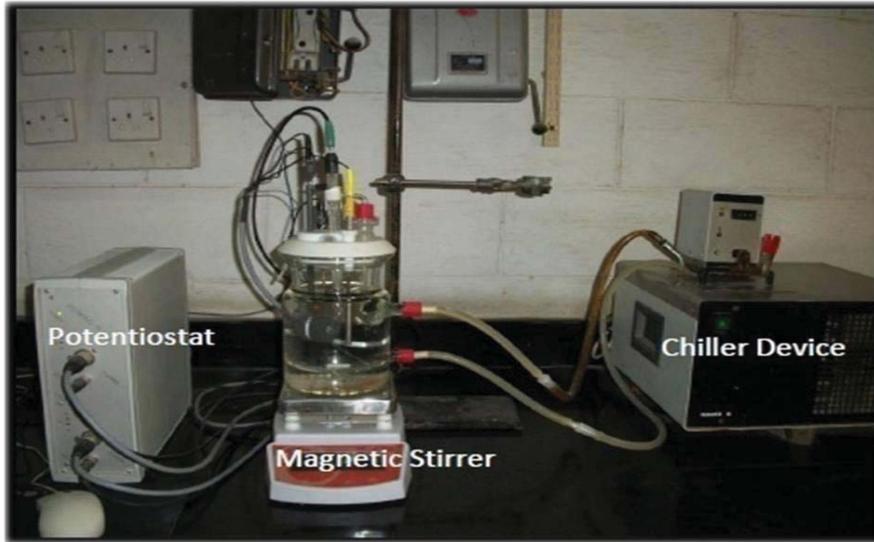
ت- ان قيم ΔS^* بوجود المادة المثبطة اعلى من عدم وجودها وهذا نتيجة الامتزاز للجزئية ويمكن ان يوشر لحالة شبه تعويضية بين الجزئية في الطور المائي (كونها ذائبة بالماء) وبين جزيئات الماء على سطح العينة. (ملاحظة صور SEM للعينة بوجود وعدم وجود المادة المثبطة شكل (9-10)

الاستنتاجات:

تحضير ملح الصوديوم لحامض الاميك يحتوي على حلقة غير متجانسة (البيريدين) لأول مرة وحسب المصادر العلمية الحديثة المتوفرة والتي سبق ان تم الاطلاع عليها. وهذا الملح قد تم تشخيصه ومن صفاته ذوبانيته العالية بالمحيط

المائي. تطبيق هذه المادة (ملح الصوديوم) كمادة مثبتة لتآكل فولاذ الكربون في وسط حامضي مخفف لحامض الكبريتيك (0.02 عياري) واثبتت فعاليتها العالية من خلال نتائج كفاءة الحماية المئوية التي تراوحت ضمن مدى (46-93)% وضمن مدى حراري (308-338) كلفن.

ان تطبيق هذه المادة ضمن هذا التركيز المخفف من حامض الكبريتيك يمكن ان يعطي توقعا بان تزداد كفاءتها في حالة استخدام تراكيز اعلى من الحامض. ان اختيار حامض الكبريتيك كوسط لدراسة تآكل فولاذ الكربون مهم وخاصة كون فولاذ الكربون ذات استعمال واسع خاصة بالصناعات النفطية التي تعاني من مشاكل التآكل نتيجة وجود حامض الكبريتيك المتكون خلال العمليات النفطية. ان النتائج المستحصلة من هذا العمل سواء اكانت القيم الحرارية-الديناميكية ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) وحركية التآكل ($A, E_a, \Delta S^*, \Delta H^*$) تعطي صورة لحدوث امتزاز للمادة على سطح العينة و ثم تكوين طبقة حماية ضد التآكل والواضحة من خلال صور SEM.



شكل (1) منظومة قياس التآكل باستخدام المجهاد الساكن



شكل (2) خلية التآكل والاقطاب الثلاثة.

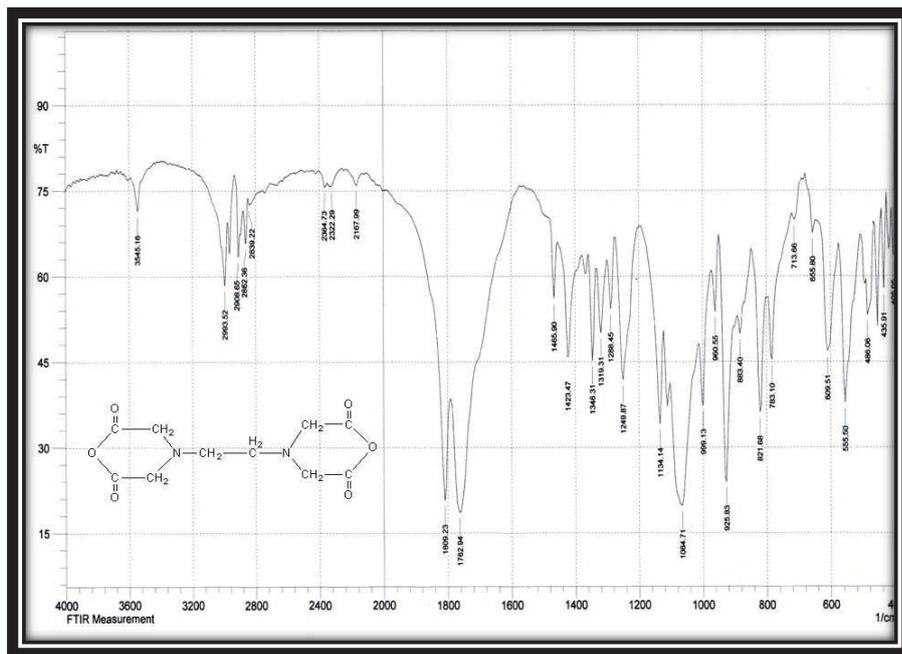


Fig. (3) FTIR spectrum of compound [1].

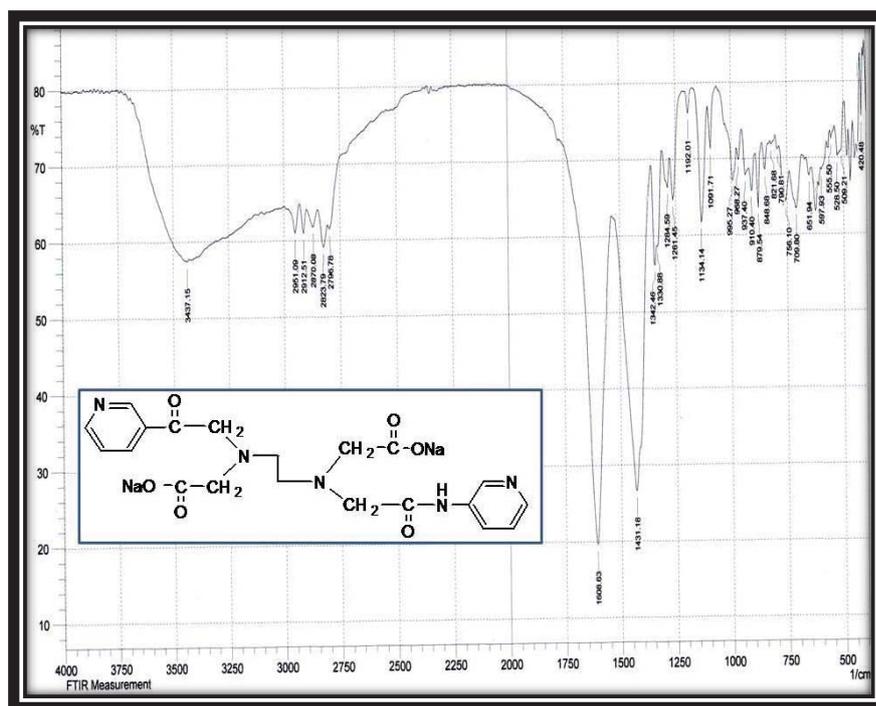


Fig. (4) FTIR spectrum of compound [3].

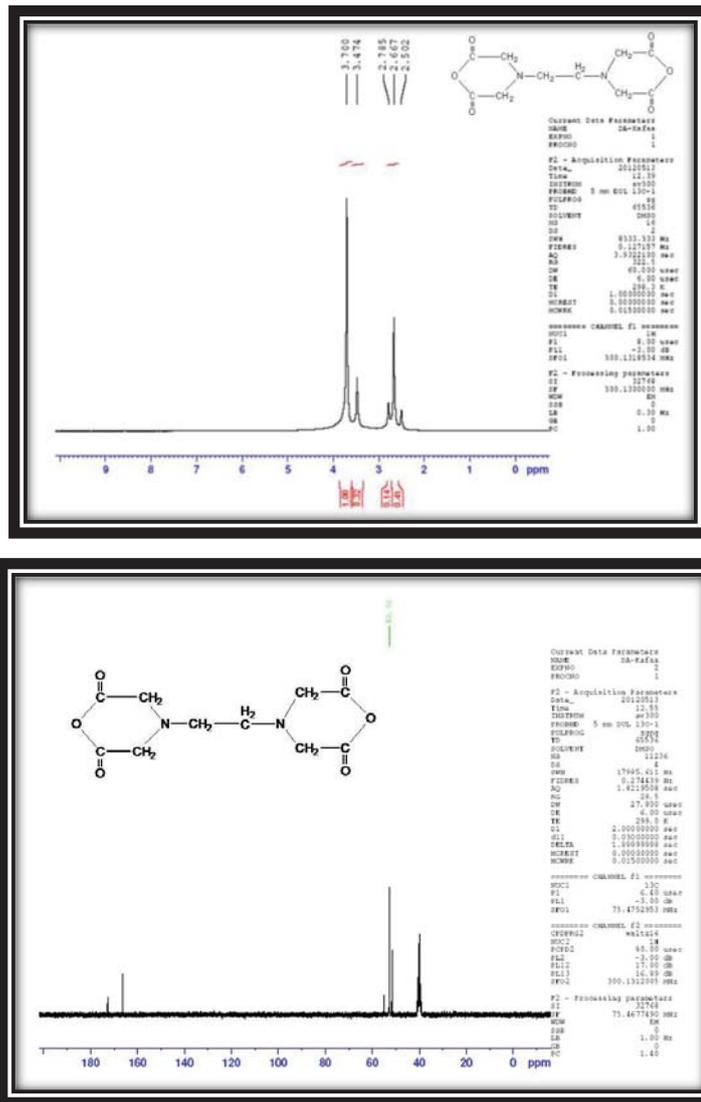


Fig. (5) ¹H NMR & ¹³C NMR spectra of compound [1].

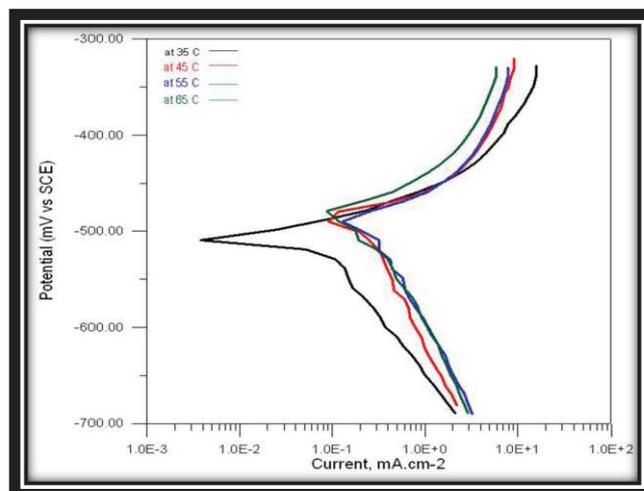


Fig. (6) The polarization curve of carbon steel in 0.02N H₂SO₄.

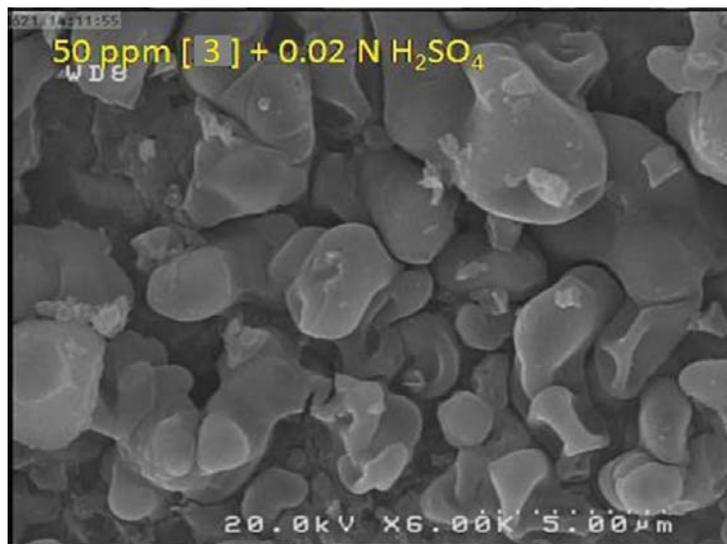


Fig. (10) SEM images of Carbon steel in 0.02N H₂SO₄ with 50ppm of compound [3].

Table (1) Physical properties of compounds [1-3].

Comp. No.	Compound Structure	Colour	m.p, °C	Yield, %	Recrystallization Solvent
1		Off white	188-190	92	Petroleum ether
2		White	235-236	50	Benzene
3		Ethanol	White	90	Ethanol

Table (2) FTIR spectral data of compounds [2]

Comp. No.	Compound structure	FTIR spectral data, cm ⁻¹		
		v (O-H) , v(N-H)	v (C-H)	v (C=O) carboxylic and amide
2		3436	2997	1701

Table (3) FTIR spectral data of compound [3]

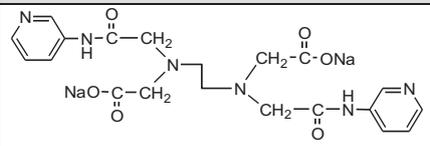
Comp. No.	Compound structure	FTIR spectral data, cm ⁻¹		
		v(N-H) amide	v(C=O) amide	v(C=O) carboxylate
3		3437	1608	1608 1431

Table (4) Values of the open circuit potential (OCP), the corrosion potential (E_{corr}), the corrosion current densities (I_{corr}), weight loss (wt loss), penetration loss, protection efficiency (P%), and Surface Coverage (θ) for carbon steel in sulfuric acid with compound [3] at four different temperatures.

Condition	Conc.	Temp., K	OCP, V	E _{corr} , V	I _{corr} , A/cm ² (x10 ⁻⁶)	Wt loss, g.m ⁻² .d ⁻¹	Penetration mm. y	P%	θ
H ₂ SO ₄ only	0.02 N	308	-0.483	-0.5094	87.24	21.80	1.01	-	-
		318	-0.501	-0.4888	250.86	62.70	2.91	-	-
		328	-0.510	-0.4900	234.84	58.70	2.73	-	-
		338	-0.509	-0.4788	204.78	51.20	2.38	-	-
3 0.02 N H ₂ SO ₄	50 ppm	308	-0.499	-0.4924	46.82	11.70	54.3	46.3302	0.4633
		318	-0.494	-0.4738	16.88	4.22	19.6	93.2695	0.9326
		328	-0.477	-0.4765	24.25	6.06	28.1	89.6763	0.8967
		338	-0.515	-0.4933	29.71	7.43	34.5	85.4882	0.8548

Table (5) the thermodynamic quantities carbon steel in sulfuric acid with compound [3] at four different temperatures.

Condition	Conc.	Temp., K	OCP, V	E _{corr} , V	-ΔG, KJ/mol	ΔS, KJ/mol. K	ΔH, KJ/mol
H ₂ SO ₄ only	0.02 N	308	-0.483	-0.5094	98.29892	0.174	44.70692
		318	-0.501	-0.4888	94.32374		38.99174
		328	-0.510	-0.4900	94.5553		37.4833
		338	-0.509	-0.4788	92.39404		33.58204
3 0.02 N H ₂ SO ₄	50 ppm	308	-0.499	-0.4924	95.01843	0.010	98.09843
		318	-0.494	-0.4738	91.42919		94.60919
		328	-0.477	-0.4765	91.95021		95.23021
		338	-0.515	-0.4933	95.1921		98.5721

Table (6) Kinetic quantities for carbon steel in sulfuric acid with compound [3] at four different temperatures.

Condition	Conc.	Temp., K	I _{corr} , A/cm ² (x10 ⁻⁶)	E _a , KJ/mol.	A, Molecules/cm ² .s	ΔS*, KJ/mol. K	ΔH*, KJ/mol.
H ₂ SO ₄ only	0.02 N	308	87.24	22.2106	4.4491 x 10 ¹⁸	0.1296	19.5300
		318	250.86				
		328	234.84				
		338	204.78				
3 0.02 N H ₂ SO ₄	50 ppm	308	46.82	25.3125	1.5605 x 10 ¹⁸	0.2322	22.5936
		318	16.88				
		328	24.25				
		338	29.71				

المصادر:

1. P. Schweitzer, Fundamentals of Metallic Corrosion, Atmospheric and media corrosion of metals, corrosion engineering Handbook, 2nd(Ed.), CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Florida, USA, 2007.
2. S. Zhu, A. Fu, J. Miao, Z. Yin, G. Zhou, and J. Wei, Corrosion of N80 carbon steel in oil field formation water containing CO₂ in the absence and presence of acetic acid, Corros. Sci. 53, 3156-3165 (2011).
3. L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, and M. Lagrenée, Corros. Sci. 42, 703 (2000); F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, and M. Lagrenée, Inhibition of acidic corrosion of mild steel by 3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole, Appl. Surf. Sci. 161, 194-202 (2000); J. Cruz, R. Martinez, J. Genesca, and E. Garcia-Ochoa, Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media, J. Electroanal. Chem. 566, 111-121 (2004); A. Abdennaby, A. Abdulhady, S. Abu-Oribi, and H. Saricimen, The inhibition action of 1(benzyl) 1-H-4,5-dibenzoyl-1, 2,3-triazole on mild steel in hydrochloric acid media, Corros. Sci. 38(10), 1791-1800 (1996); Z. Tao, S. Zhang, W. Li, and B. Hou, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives, Corros. Sci. 51 (11), 2588-2595 (2009); S. Zhang, Z. Tao, S. Liao, and F. Wu, Substitutional adsorption isotherms and corrosion inhibitive properties of some oxadiazol-triazole derivative in acidic solution, Corros. Sci. 52(9), 3126-3132 (2010).
4. M. Tuelue and K. Geckeler, Synthesis and properties of hydrophilic polymers. Part 7. Preparation, characterization and metal complexation of carboxy-functional polyesters based on poly(ethylene glycol), Polym. Int., 48(9), 909-914 (1999); (b) N. Arsalani and S. Mousavi, Synthesis and Characterization of Water soluble and Carboxy-functional Polyester and Polyamide Based on Ethylenediaminetetraacetic Acid and Their Metal Complexes, Iranian Poly. J. 12 (4), 291-296 (2003).
5. K. Mohammed, Synthesis, characterization of new heterocyclic derivatives, and studying the possibility for their applications as surfactants, antimicrobial agents

- and corrosion inhibitors, Ph.D. Thesis, Chem. Dept., Sci. College, Baghdad Univ. (2013).
6. M. Alcalde, A. Jover, F. Meijide, L. Galantini, N. Pavel, A. Antelo, and J. Tato, Synthesis and Characterization of a New *Gemini* Surfactant Derived from 3 α ,12 α -Dihydroxy-5 β -cholan-24-amine (Steroid Residue) and Ethylenediaminetetraacetic Acid (Spacer), *Langmuir* 24(12), 6060 (2008).
 7. R. Silverstein, F. Webster, and D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th(Ed.), John Wiley & Son, INC, New Jersey, USA,(2005).
 8. N. Arsalani and S. Mousavi, Synthesis and Characterization of Water soluble and Carboxy-functional Polyester and Polyamide Based on Ethylenediaminetetraacetic Acid and Their Metal Complexes, *Iranian Poly. J.* 12 (4), 291-296 (2003).
 9. Z. Ahmed, *Principles of Corrosion engineering and Corrosion Control*, Elsevier Science & Technology Books, New York, USA, 2006.
 - 10-A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Chritov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.* 45(1), 33-58 (2003).
 - 11-M. Morad and A. Kamal El-Dean, 2,2'-Dithiobis(3-cyano-4,6-dimethylpyridine): A new class of acid corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* 48(11), 3398-3412 (2006); M. Behpour, S. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, and A. Gandomi, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 50(8), 2172-2181 (2008).
 - 12- D. Yadav, M. Quraishi, and B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: An experimental and theoretical correlation, *Corros. Sci.* 55, 254-266 (2012).
 - 13- A. Badawi, M. Hegazy, A. El-Sawy, H. Ahmed, and W. Kamel, Novel quaternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for

carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB), Mater. Chem. Phys. 124(1), 458-465 (2010).

14-I. Ahamad, R. Prasad, and M. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, Corros. Sci. 52(3), 933-942 (2010).

15- D. Yadav and M. Quraishi, Application of Some Condensed Uracils as Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Gravimetric, Electrochemical, Surface Morphological, UV-Visible, and Theoretical Investigations, Ind. Eng. Chem. Res. 51(46), 14966-14979 (2012).