

تحضير وتشخيص وتقييم مركب خلات اثيلين ثنائي الامين N', N – ثنائي حامض الخليك ثنائي (2- مثيلين رباعي هيدروفورفوريل) كمتبطل 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 [1] من خلال تفاعل مادة الاثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) مع حامض الخليك اللامائي وبوجود البيريدين تحت ظروف التصعيد. في الخطوة الثانية من التحضير العضوي تم مفاعلة المركب [1] مع الكحول الحاوي على حلقة غير متجانسة tetrahydrofurfuryl alcohol ليتكون استر الخلات الثنائي [2] الحاوي في تركيبه على مجموعة الاستر والحلقة غير المتجانسة بشكل ثنائي. تم تنقية المركبات المحضرة واثبات تراكيبها من خلال قياس درجات الانصهار، كما شخصت بواسطة الطرائق الطيفية (الاشعة تحت الحمراء FTIR) ، وتقنية الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين والكربون ($^1\text{HNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$). تم دراسة تأثير المركب [2] الذائب بالماء كمتبطل لتآكل فولاذ الكربون في محيط 0.3 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 [2] مقارنة بعدم اضافته من خلال قيم تيار التآكل وبدرجات حرارية مختلفة تراوحت بمدى (308-338) كلفن. تم ايضا حساب القيم الترموديناميكية للامتزاز وهي الطاقة الحرة القياسية للامتزاز ، انثالبي الامتزاز ، انتروبي الامتزاز. وكذلك تم احتساب القيم الحركية من طاقة التنشيط ، معامل ارينيوس ، انثالبي التنشيط ، انتروبي التنشيط بغياب وجود الاستر المحضر [2].

المقدمة

يُعرف 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. لذلك 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 ، و انتاج

البتترول بالإضافة 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. تم قياس درجات الانصهار للمركبات المحضرة الصلبة باستخدام جهاز قياس الانصهار (Gallenkamp capillary melting point apparatus).
2. تم تسجيل اطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR spectra) باستخدام جهاز Shimadzu FTIR-8400 Fourier Transform Infrared spectrophotometer.
3. اما اطياف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra فقد سجلت باستخدام جهاز near magnetic resonance Bruker, Ultrashield 300 MHz بالاردن واستخدام tetramethylsilane كمادة قياس داخلي internal standard ومادة deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-d₆) كمذيب.
4. ان تحديد التركيب الكيماوي 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 كالاتي:

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 (0.034 mol, 10.00 g), وحامض الخليك اللامائي (16 mL) وحمض الخليك اللامائي (14 mL) بعملية تصعيد سخن المزيج بحمام مائي لمدة 12 ساعة وبمدي حراري $65-70^{\circ}\text{C}$. الحامض اللامائي الابيض الناتج من التفاعل رشح وغسل عدة مرات بحامض الخليك اللامائي والايثر ثم جفف ليتم الحصول عليه بنقاوة عالية (92%) ، اما درجة انصهاره فكانت 190°C (dec.).

تحضير مركب خلات اثيلين ثنائي الامين N, N' -ثنائي حامض الخليك ثنائي (2- مثيلين**رباعي هيدروفورفوريل) ethylene diamine N,N'- diacetic acid di (2-****methylene tetrahydrofurfuryl) acetate [2] (5,6)**

اذيب الحامض اللامائي [1] (0.06 mol, 15.4 g) والمحضر بالخطوة السابقة بمذيب N, N -ثنائي مثيل فورم أمايد (DMF) (60 mL) ثم سخن الى درجة 95°C بعد اضافة كحول رباعي هيدروفورفوريل tetrahydrofurfuryl alcohol (0.12 mol, 12.2 g, 11.6 mL) مع بضعة قطرات من حامض الكبريتيك المركز. ان تسخين المزيج ككل استمر لمدة ثمان ساعات وبظروف التصعيد مع استخدام كلوريد الكالسيوم كمادة ماصة لرطوبة الجو المحيط وبعد فترة من التسخين بدأ مزيج التفاعل بالتحول الى اللون الاحمر.

اضيف الماء (20 mL) الى مزيج التفاعل واستمر بتسخينه لمدة نصف ساعة وبدرجة 80°C لضمان تحلل الحامض اللامائي غير المتفاعل مائيا ثم يترك المزيج ليبرد الى درجة حرارة الغرفة وبعد نصف ساعة من ذلك تم ترشيح المزيج للتخلص من مادة EDTA المترسبة والناتجة من تحلل المائي للحامض اللامائي غير المتفاعل. ان استخدام ظروف التقطير تحت ظروف ضغط متخلخل vacuum condition قد ساعد بالتخلص من المذيب والحصول على الناتج المطلوب. جدول 1- يوضح الصفات الفيزيائية للمركبات [1-2] المحضرة.

قياسات التآكل باستخدام فحوصات كهروكيميائية

يتضمن هذا الجزء دراسة تأثير الاستر الثنائي [2] المحضر على تآكل فولاذ الكربون في وسط حامضي (حامض الكبريتيك بتركيز 0.3 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

تنعيم وغمرها بمحلول % (10-15) HCl solution لمدة عشر دقائق ثم الاسيتون وغسلها بالماء المقطر واخيرا بالكحول.

تتكون خلية التآكل ذات الحجم (1L) المصنوعة من زجاج البايكرس وبشكل انائين متصلبين 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 سنتمتر مربع) نسبة لجهد القطب المرجع والذي يجب ان يكون معلوم وبدقة عالية ويتألف من انبويتين الداخليتين تحتوي على الزئبق ، كلوريد الزئبقوز، وايون الكلوريد. اما الانبوب الخارجية فتحتوي على محلول قياس التآكل و 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).

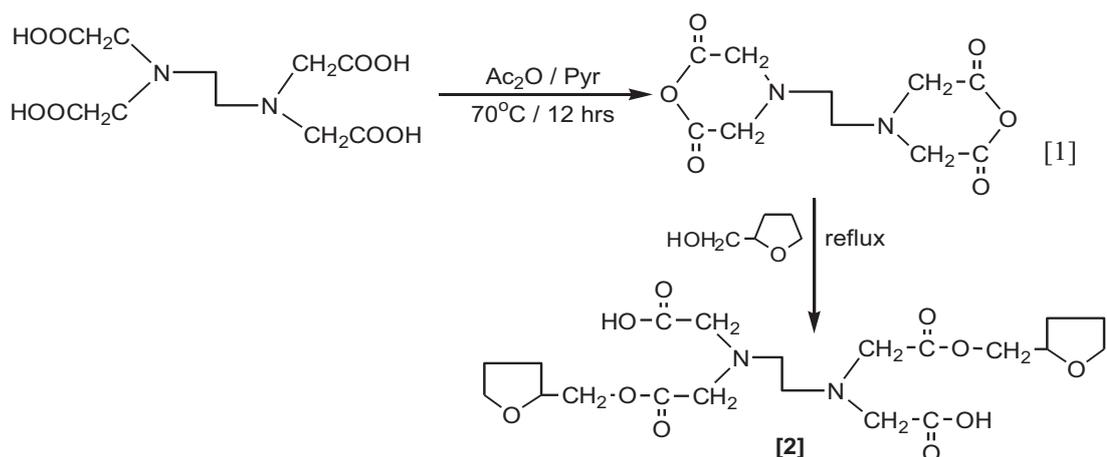
يتم قياس جهد الدائرة المفتوحة open circuit potential للعينة بعد غمرها في المحلول الحامض المحضر (وسط التآكل). ان التغير بالجهد يقاس ضمن فترة خمس دقائق وضمن خطوات زمنية time step تساوي 60 ثانية وبعد الوصول الى حالة الاستقرار يتم تعيين جهد الدائرة المفتوحة.

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 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 لجزيئتي 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 الكحولي الحاوي على حلقة غير متجانسة ضمن تركيبه (tetrahydrofurfuryl alcohol) لينتج الاستر الثنائي [2] diacetate من خلال هجوم باحث عن النواة nucleophilic attack لمجموعة هيدروكسيل الكحول على احدى مجموعتي الكربونيل للحامض اللامائي.



مخطط (1) خطوات التفاعل.

طيف الاشعة تحت الحمراء FTIR spectrum للمركب [1] اظهر امتصاصين قويين عند 1809 cm^{-1} و 1762 cm^{-1} تعود $\nu(\text{C}=\text{O})$ anhydride وحزمة قوية عند 2993 cm^{-1} تعود $\nu(\text{C-H})$ aliphatic (شكل-3).

اظهر طيف $^1\text{H NMR}$ للمركب [1] اشارات عند $\delta=(2.66-2.78)\text{ ppm}$ تعود لبروتونات $(-\text{CH}_2-\text{N}-)$ ، و اشارة عند $\delta=3.7\text{ ppm}$ تعود لبروتونات $(-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-)$ [8] شكل(5). اما طيف $^{13}\text{C NMR}$ للمركب [1] فقد اظهر اشارات متعددة منها $\delta=(51.8-52.8)\text{ ppm}$ لذرات الكربون (CH_2) ، $\delta=55.2$ ، ppm تعود لذرات الكربون الخاصة بـ $(-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-)$ ، كذلك $\delta=(166-173)\text{ ppm}$ خاصة بكربون مجموعة الكربونيل⁽⁷⁾. شكل(5).

ان طيف الاشعة تحت الحمراء الخاص بالمركب [2] جدول (2) فقد وضع ظهر حزم عند 1720 cm^{-1} و $(1222, 1095)\text{ cm}^{-1}$ والتي تعود لمجاميع $\nu(\text{C}=\text{O})$ الاسترية وكذلك تردد مجموعة $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ غير المتماثل والمتماثل على التوالي. اما ترددات الامتصاص الاخرى والتي ظهرت عند $(2931, 3468)$ و $(1674)\text{ cm}^{-1}$ فتعود لكل من $\nu(\text{O-H})$ carboxylic, $\nu(\text{C-H})$ aliphatic, and $\nu(\text{C}=\text{O})$ carboxylic acid على التوالي.

اظهر طيف $^1\text{H NMR}$ للمركب [2] اشارات عند $\delta=(1.6-1.8)\text{ ppm}$ تعود لبروتونات حلقة رباعي هيدروفيوران الاربعة ، وكذلك عند $\delta=(2.77-2.94)\text{ ppm}$ تعود لبروتونات حلقة رباعي هيدروفيوران الثلاثة الاخرى. اما الاشارات للطيف نفسه عند $\delta=(3.1-4)\text{ ppm}$ فتعود لبروتونات كل من $(-\text{N}-\text{CH}_2-)$ و $(-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-)$ ، والاخرى فقد ظهرت عند $\delta=(7.9)\text{ ppm}$ و عند $\delta=(8.17)\text{ ppm}$ فتعود لبروتونات مجموعة $(-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}-)$ ومجموعة بروتونات (OH) على التوالي. شكل (7).

اما طيف $^{13}\text{C NMR}$ للمركب [2] فقد ظهرت فيه عدة اشارات⁽⁵⁻⁷⁾ تعود لكربونات حلقة رباعي هيدروفيوران $\delta=(25.5-27.7)\text{ ppm}$ ، اما كربونات $(-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-)$ فكانت عند $(30.9, 34.7)$ و 35.9 ppm ، والمدى $\delta=(47-56)\text{ ppm}$ يعود لكربونات حلقة رباعي هيدروفيوران المتصل بذرة الاوكسجين. بينما الاشارات عند $\delta=(64-68.4)\text{ ppm}$ فتعود لكربونات $(-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-)$ ، $\delta=(76-79.7)$ ،

ppm فهي لكاربونات (-N-CH₂-CO-O-). اما كاربونات مجموعة الكربونيل الكربوكسيلية والاسترية فقد ظهرت عند $\delta = (162.4-163)$ ppm وعند $\delta = (170-172)$ ppm على التوالي.

لقد استخدم المركب [2] بتركيز (50) جزء بالمليون ضمن هذا العمل كمادة مثبثة لتآكل فولاذ الكربون وبمحيط من حامض الكبريتيك بتركيز 0.3 عياري، وهنا اعطت النتائج الملاحظات التالية:

أ- قيم تيار التآكل i_{corr} لفولاذ الكربون والوسط الحامضي تحت التجربة وبدون المادة المثبثة اعلى مما هو بوجود المادة المثبثة مما يعكس قابلية المادة لثبيط التآكل من خلال تقليل تيار التآكل. شكل (6,7)

ب- تزداد قيم تيار التآكل مع ازدياد درجة الحرارة للوسط.

ت- من خلال قيم كفاءة الحماية (P%) protection efficiency المحسوبة من قيم فقدان الوزن weight loss $(g/m^2.d)$ وليس i_{corr} يلاحظ تأثير المادة المضافة مع تغير درجة الحرارة مما يؤكد دورها كمادة مثبثة لتآكل فولاذ الكربون ضمن هذه الظروف التجريبية. جدول (3).

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

ان تغير الطاقة الحرة free-energy change المرافق للتفاعل الكهروكيميائي electrochemical

reaction يمكن ان يحسب من المعادلة (1) التالية: [9]

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

حيث تمثل:

ΔG : the free-energy change,

n : the number of electrons.

F : the Faraday constant,

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

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 مقدرة 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: (9)

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

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

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

من القيم التي يمكن حسابها بدراسات التآكل القيم الحركية منها معامل ارينيوس A والطاقة التنشيطية E_a

وانتروبي ΔS^* وانتالبي ΔH^* الحالة التنشيطية من خلال قيم تيار التآكل وتطبيق المعادلة (4) (10)

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

A : pre- exponential factor

E_a : energy of activation

ويرسم 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^* .

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

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 انتالبي الحالة التنشيطية ΔH^* لعملية التآكل (11) يتم تطبيق كل من معادلتى الحالة الانتقالية transition state equation ومعادلة ارينيوس Arrhenius equation معادلة (6) ، ويرسم قيم تيار التآكل بصيغة $\ln i_{\text{corr}}$ 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 وانتالبي الحالة النشيطية جدول (6).

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

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 (12) 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 (13) . لذلك فان ظاهرة امتزاز الجزئية العضوية على سطح العينة المدروسة لا يمكن اعتباره امتزاز كيميائي chemical adsorption او فيزيائي physical adsorption (12) بصورة مفردة.

ب- تشير قيم انتالبي الحالة التنشيطية ΔH^* الموجبة الى ان عملية التحلل ذات طبيعة ماصة للحرارة وان التفاعل

بطيء. (282) كما يلاحظ ان قيم ΔH^* و E_a تتغير بنفس الاتجاه وهذا تأكيد للعلاقة الحرارية -الحركية بينها معادلة (7). (14, 15).

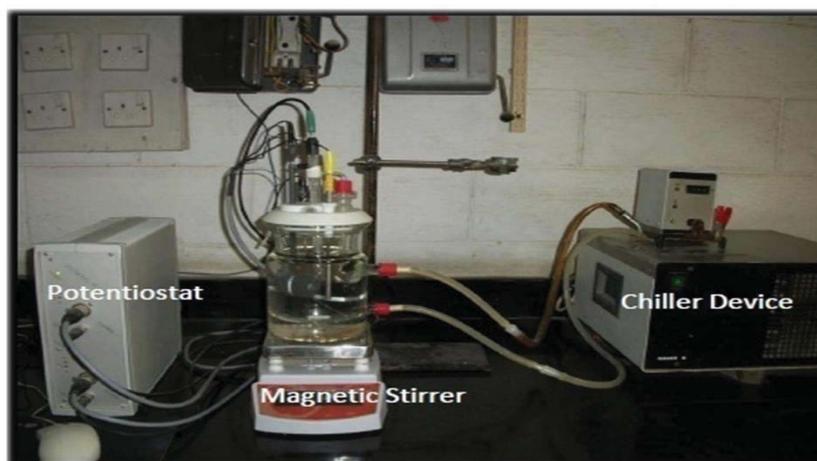
$$(\Delta H^* = E_a - RT) \dots\dots\dots (7)$$

ت- ان قيم ΔS^* بوجود المادة المثبطة اعلى من عدم وجودها وهذا نتيجة الامتزاز للجزيئية ويمكن ان يوشر لحالة شبه تعويضية بين الجزيئية في الطور المائي (كونها ذائبة بالماء) وبين جزيئات الماء على سطح العينة (12).

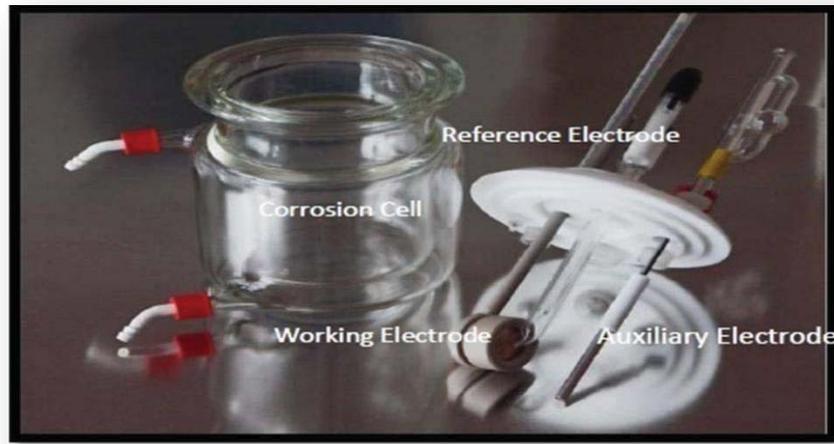
الاستنتاجات

تم تحضير الاستر الثنائي الحاوي على حلقة غير متجانسة (رباعي هيدروفيوران) ومن صفاته ذوبانيته العالية بالمحيط المائي لذلك تم تطبيق هذه المادة (الاستر الثنائي) كمادة مثبطة لتأكل فولاذ الكربون في وسط حامضي لحامض الكبريتيك (0.3 عياري) واثبتت فعاليتها العالية من خلال نتائج كفاءة الحماية المنوية التي تراوحت ضمن مدى (23-79)% وضمن مدى حراري (308-338) كلفن. ان تطبيق هذه المادة ضمن هذا التركيز من حامض الكبريتيك يمكن ان يعطي توقعا بان تزداد كفاءتها في حالة استخدام تراكيز اعلى من الحامض ، كما ان اختيار حامض الكبريتيك كوسط لدراسة تأكل 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 هذه العمل سواء اكانت القيم الحرارية-الدينامية ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) وحركية التآكل ($\Delta H^*, \Delta S^*, E_a, A$) تعطي صورة لحدوث امتزاز للمادة على سطح العينة و ثم تكوين طبقة حماية ضد التآكل.

الاشكال والجدول



شكل (1) منظومة قياس التآكل باستخدام المجهاد الساكن.



شكل (2) خلية التآكل والاقطاب الثلاثة.

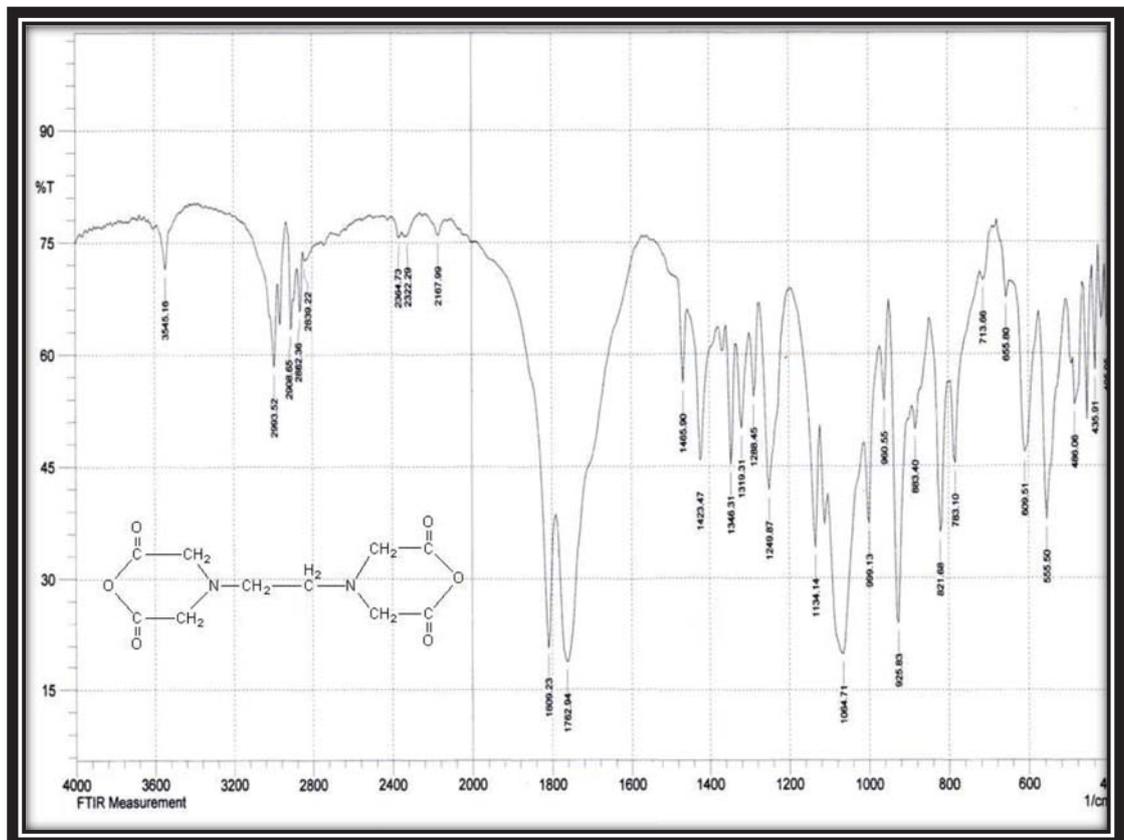


Fig (3) FTIR Spectrum of compound [1].

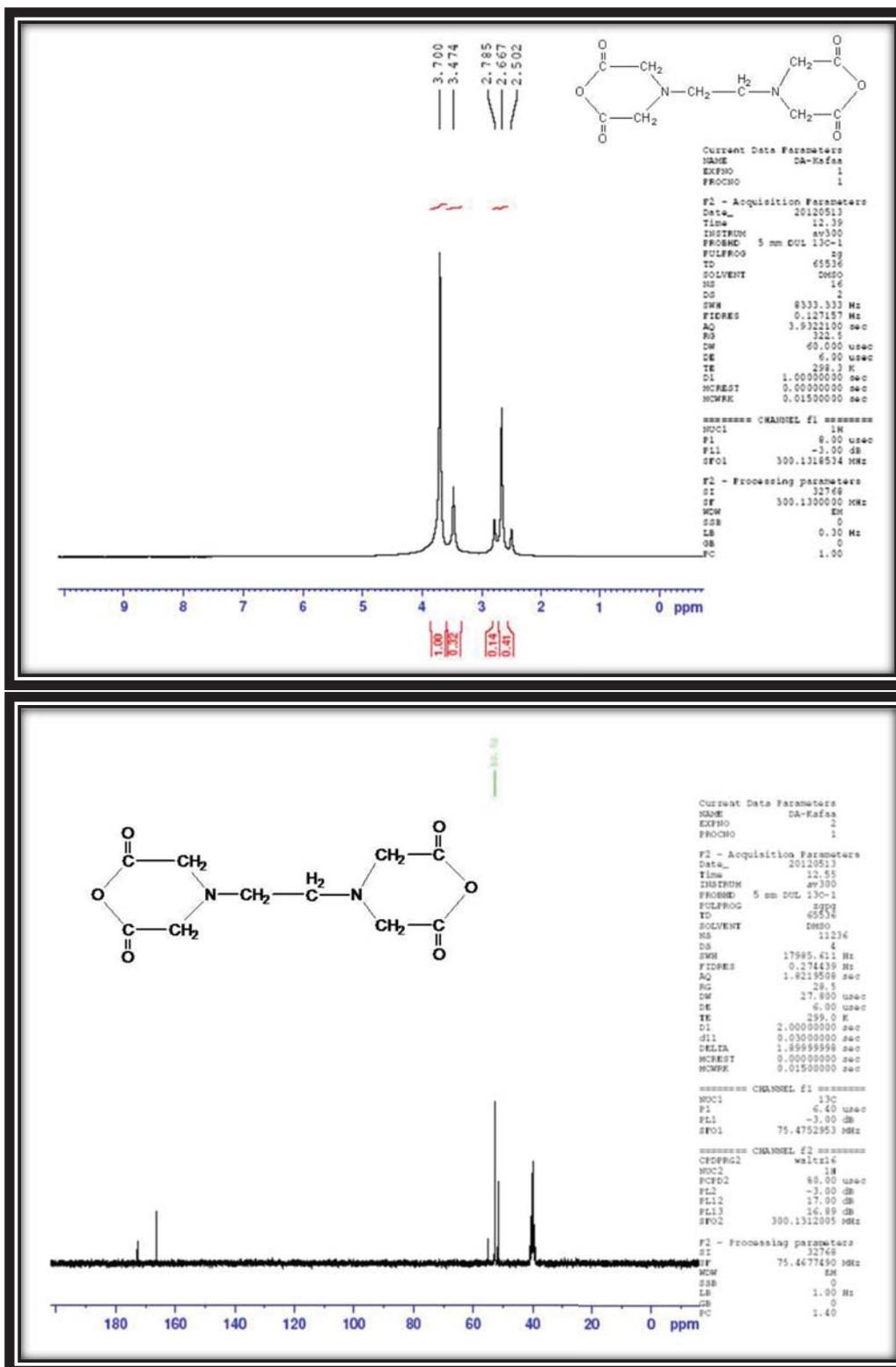


Fig (4) ¹H NMR & ¹³C NMR spectra of compound [1].

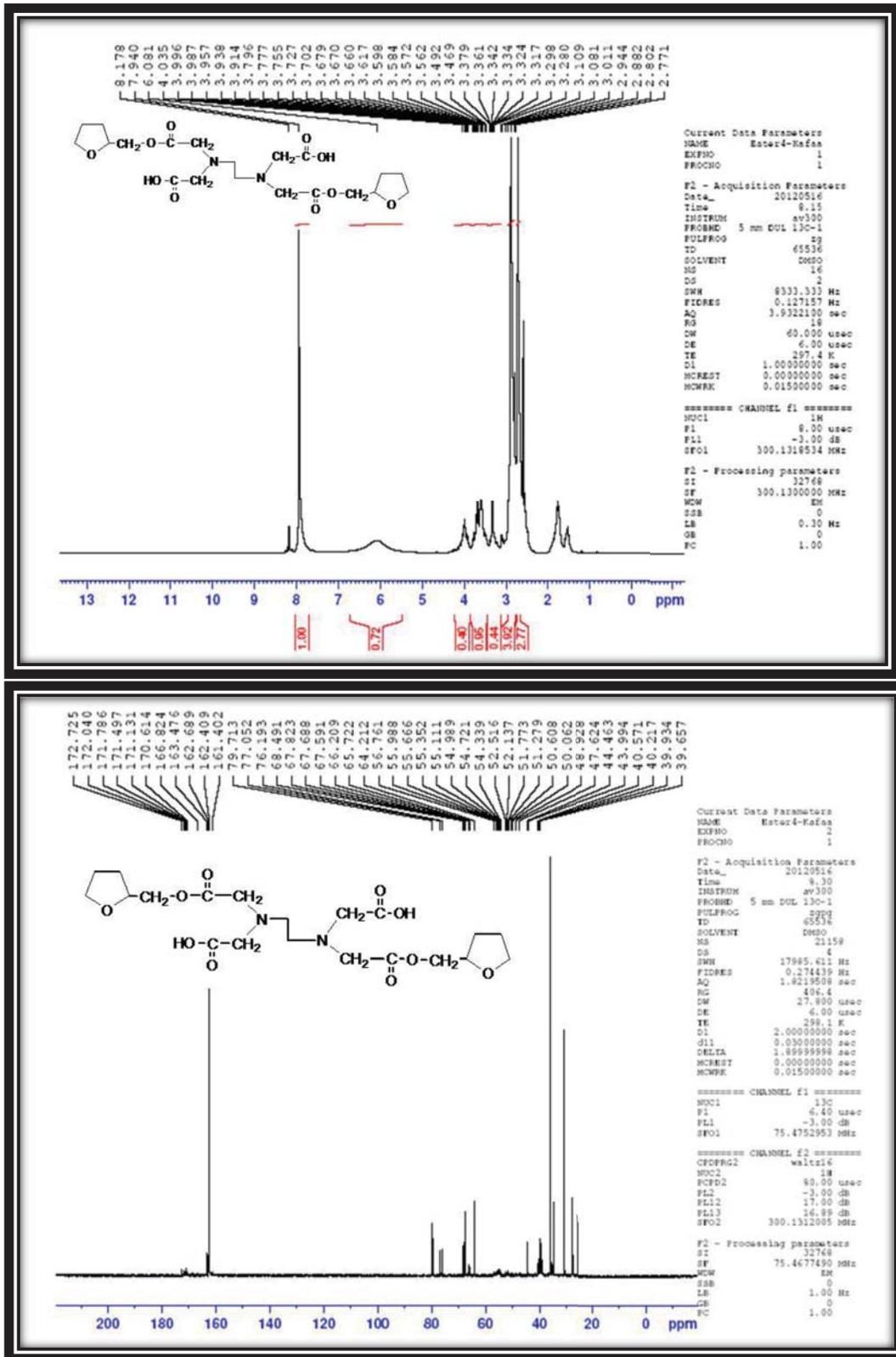


Fig (5) ¹H NMR & ¹³C NMR spectra of compound [2].

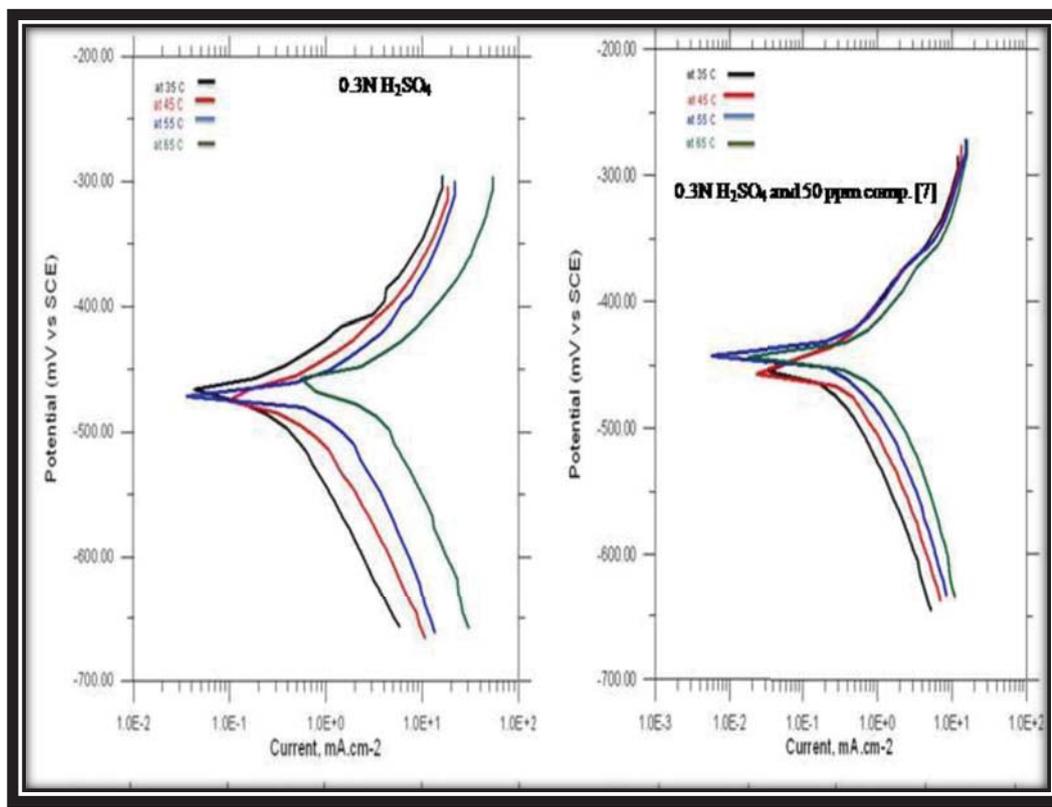


Fig (6) The polarization curve of carbon steel in 0.3N H₂SO₄ without/ with 50 ppm of compound [2] 50 ppm of compound [2] at different temperatures.

Table (1) Physical properties of compounds [1 and 2].

Comp. No.	Compound Structure	Colour	m.p, °C	Yield, %	Recrystallization Solvent
1		Off white	188-190	92	Petroleum ether
2		Red	oily	75	Dioxane

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

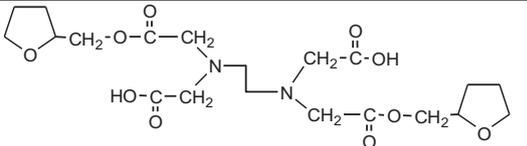
Comp. No.	Compound structure	FTIR spectral data, cm ⁻¹			
		v(O-H) v(N-H)	v (C-H)	v (C=O) carboxylic and amide	Others
2		3468	2931	1674	(C=O) ester 1720 (C-O-C) ester 1222, 1095

Table (3) 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 (0.3N) sulfuric acid 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	0.3 N	308	-0.477	-0.4663	251.06	62.80	2.91	-	-
		318	-0.486	-0.4756	345.52	86.40	4.01	-	-
		328	-0.481	-0.4711	971.86	243.00	11.30	-	-
		338	-0.478	-0.4577	2460.00	616.00	28.6	-	-
2	50 ppm	308	-0.466	-0.4552	192.28	48.10	2.23	23.4076	0.2340
		318	-0.457	-0.4551	201.39	50.30	2.34	41.7824	0.4178
		328	-0.453	-0.4431	302.72	75.70	3.51	68.8477	0.6884
		338	-0.454	-0.4432	497.77	124.00	5.78	79.8701	0.7987

Table (4) The thermodynamic quantities of [2] with carbon steel in (0.3N) sulfuric acid at four different temperatures.

Condition	Conc.	Temp., K	OCP, V	E_{corr} , V	$-\Delta G$, KJ/mol	ΔS , KJ/mol. K	ΔH , KJ/mol
H ₂ SO ₄ only	0.3 N	308	-0.477	-0.4663	89.98191	0.058	107.8459
		318	-0.486	-0.4756	91.77653		110.2205
		328	-0.481	-0.4711	90.90817		109.9322
		338	-0.478	-0.4577	88.32237		107.9264
2	50 ppm	308	-0.466	-0.4552	87.83994	0.092	59.50394
		318	-0.457	-0.4551	87.82065		58.56465
		328	-0.453	-0.4431	85.50501		55.32901
		338	-0.454	-0.4432	85.5243		54.4283

Table (5) Kinetic quantities for [2] with carbon steel in (0.3 N) sulfuric acid 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	0.3 N	308	251.06	67.8383	4.0577 10 ²⁶	0.3934	65.1577
		318	345.52				
		328	971.86				
		338	2460.00				
2	50 ppm	308	192.28	27.9548	5.8114 x 10 ¹⁹	0.2624	25.2742
		318	201.39				
		328	302.72				
		338	497.77				

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. T. Takeshita, I. Wakebe, and S. Maeda, Synthesis of EDTA-monoalkyl ester chelates and evaluation of the surface active properties, JAOCS 57(12), 430-434 (1980).
6. A. Capretta, R. Maharajh, and R. Bell, Synthesis and characterization of cyclomaltoheptaose-based metal chelants as probes for intestinal permeability, Carbohydrate Res. 267(1), 49-63 (1995).

7. R. Silverstein, F. Webster, and D. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th(Ed.), John Wiley & Son, INC, New Jersey, USA, 2005.
8. C. Platas-Iglesias, D. Corsi, L. van der Elst, R. Muller, D. Imbert, J. Bunzli, E. Toth, T. Maschmeyer, J. Peter, . Stability, structure and dynamics of cationic lanthanide(III) complexes of N,N'-bis(propylamide) ethylene diamine -N,N'- diacetic acid, Dalton Transactions: Int. J. Inorg., Organomet. Bioinorg. Chem. 727-737 (2003); (d) P. Brázda, D. Nižňanský, J. Rehspringer, J. Vejpravova, Novel sol-gel method for preparation of high concentration ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite, J. Sol-Gel Sci. Technol. 51, 78-83 (2009).
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. 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).