

عملکرد بازدارندگی لایه نازک خود مجتمع ایمیدازول مورد استفاده در پوشش هیبریدی

آلی - معدنی برای جلوگیری از خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول اسیدی

امین فاضل^۱، مجتبی نصر اصفهانی^{۲*}، محمود زنده دل^۲

چکیده

در این پژوهش، رفتار الکتروشیمیایی بازدارنده خود مجتمع ایمیدازول بر روی پوشش هیبریدی حاصل از فرآیند سل-ژل که به وسیله روش غوطه وری بر روی فولاد ساده کربنی لایه نشانی شده، مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده شد، مقاومت به خوردگی پوشش هیبریدی بر پایه ۳-متا اکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (TMSM) در حضور بازدارنده ایمیدازول به طور قابل توجهی افزایش یافت. به منظور تهیه پوشش هیبریدی، ۳-متا اکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان به نسبت‌های مشخص با اتانول و آب دوبار تقطیر ترکیب شد. فولاد ساده کربنی قبل از اعمال پوشش هیبریدی در محلول‌های ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار بازدارنده ایمیدازول غوطه‌ور شد. مورفولوژی پوشش به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر حضور فیلم بازدارنده خود مجتمع بر روی خواص ضد خوردگی پوشش برای غلظت‌های گوناگون بازدارنده در محیط خورنده اسید کلریدریک، توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و نیز تکنیک SEM مشخصه یابی و با نمونه اولیه مقایسه شد. مشخص شد، با افزودن بازدارنده به سیستم ضد خوردگی، راندمان بازدارندگی تا ۹۸٪ در محلول ۰/۵ مولار اسید کلریدریک بهبود یافت.

واژه‌های کلیدی: بازدارنده خود مجتمع، ایمیدازول، پوشش هیبریدی، ۳-متا اکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان، فولاد ساده کربنی.

^۱ - مرکز تحقیقات پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

^۲ - استادیار گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

* - نویسنده مسئول مقاله: mn-nasresfahani@iaun.ac.ir

پیشگفتار

از واکنش‌های خوردگی نمی‌توان به طور کامل جلوگیری کرد؛ اما می‌توان با استفاده از تکنیک‌های کنترل خوردگی آن را به تاخیر انداخت و یا از شدت آن کاست [۱]. یک راه حل برای رفع این مشکل، استفاده از ترکیبات سیلانی عامل‌دار می‌باشد که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته و مطالعات بسیاری بر روی آن‌ها و نیز سازگاریشان با محیط زیست صورت گرفته است [۲]. نقش سیلان‌ها در محافظت از خوردگی فلز زیرلایه با توجه به کاربرد وسیع فلزاتی نظیر آلومینیوم، فولاد، منیزیم، مس و آلیاژهای آن‌ها در صنایع گوناگون و بکارگیری روش‌های متنوع جهت افزایش مقاومت به خوردگی فلزات فوق از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. پوشش‌های سیلان قابلیت اعمال بر روی زیرلایه‌های مختلف را داشته و می‌توانند جایگزین مناسبی برای پوشش‌های تبدیلی سمی کرومات باشند. از لحاظ مقاومت در برابر خوردگی، پوشش‌های سیلان با پوشش‌های تبدیلی نظیر پوشش‌های کرومات برابری می‌کنند و در بعضی موارد حتی عملکرد بهتری هم نشان می‌دهد [۳].

پوشش‌های سیلان، علیرغم ضخامت کم، به عنوان یک سد فیزیکی مناسب در برابر نفوذ اکسیژن و رسیدن آن به فصل مشترک فلز- پوشش عمل می‌کنند [۴]. ساندرا و همکارانش [۵] در سال ۲۰۱۳، اثر اضافه کردن $TEOS^1$ را به پوشش‌های هیبریدی بر پایه پیش ماده‌های پلی متیل متاکریلات و $TMSM^2$ که برای پوشش دهی فولاد گالوانیزه استفاده می‌شود، بررسی کردند. آنها در بررسی خود ابتدا دو پوشش پلی متیل متاکریلات - ۳- متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان ($TMSM-PMMA^3$) و $TMSM-PMMA-TEOS$ را سنتز نمودند و سپس به روش غوطه‌وری بر روی نمونه‌ها اعمال

کردند و در پایان در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت پخت کردند. آن‌ها نمونه‌های با $TEOS$ و بدون آن را مورد مطالعه الکترو شیمیایی و بررسی‌های ریزساختاری قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داد که فیلم حاوی $TEOS$ ، ضخامت بیشتر و نیز محتوای سیلانولی بیشتر (که خود باعث افزایش فاز معدنی (سیلوکسان) می‌شود) دارد. آن‌ها ضخامت بیشتر فیلم حاوی $TEOS$ را به پیوندهای کووالانسی بین $TEOS$ و $TMSM$ نسبت دادند.

زمانی که آب و یون‌های مهاجم به فصل مشترک فلز- پوشش می‌رسند، لایه سیلان قادر به بازدارندگی فعال در برابر خوردگی زیرلایه فلزی نیست و فقط به عنوان سد فیزیکی در برابر عوامل مهاجم عمل می‌کند و رسیدن این عوامل به فصل مشترک را به تاخیر می‌اندازد [۶]. به منظور غلبه بر این مشکل راهکارهای گوناگونی پیشنهاد گردیده است. از جمله آن‌ها نقش مثبت بازدارنده‌های خوردگی در عملکرد حفاظتی فیلم سیلان، ایجاد قابلیت خود ترمیمی از طریق تشکیل محصولات پایدار، مسدود کردن حفرات و تخلخل‌ها با تشکیل لایه خود مجتمع می‌باشد. اضافه کردن بازدارنده به پوشش، این امکان را می‌دهد که در مواقع نیاز، مانند آسیب رسیدن به پوشش، بازدارنده آزاد شده و نقش بازدارندگی خود را ایفا کند [۷]. آلکا و همکارانش در سال ۲۰۰۹ [۳]، نتایج بررسی‌های خود را در این زمینه منتشر نمودند. آن‌ها بیان داشتند که افزودن نانوذرات سیلیکا به فیلم‌های سیلانی تتراتوکسی سیلان و متیل تری اتوکسی سیلان منجر به افزایش ضخامت پوشش و همچنین میزان شبکه‌ای شدن می‌گردد و عملکرد حفاظتی پوشش را بهبود می‌بخشد. در سال ۲۰۱۰، هامر و همکاران [۸] با اضافه کردن سریم در پوشش‌های هیبریدی پلی سیلوکسان، موفق به بهبود مقاومت به خوردگی شدند. آن‌ها مشخص کردند که وارد کردن سریم سبب ایجاد یک فیلم با تراکم زیاد می‌گردد و از این رو

¹. Tetraethoxysilane

². Methacryloxypropyl trimethoxysilane

³. Polymethylmetacrylate

شیمیایی محیط، ساختار فضایی ملکول، خواص فیزیکی - شیمیایی ملکول، گروه عاملی، چگالی الکترونی اتم دهنده و بر همکنش‌های الکترون‌های نوع π بستگی دارد [۱۴].

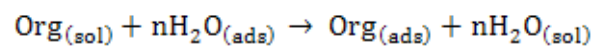
در سال ۲۰۰۹، ژانگ و همکارانش [۱۵] به بررسی اثر ممانعت کنندگی فیلم خود مجتمع ایمیدازول و نیز مشتقات آن بر روی آهن پرداختند. آن‌ها دریافتند که راندمان بازدارندگی به زمان غوطه وری، غلظت محلول خود مجتمع شونده و نیز دمای خود مجتمع به شدت وابسته است. آن‌ها بیان داشتند: ایمیدازول و مشتقات آن ممانعت کننده‌های خوبی برای آهن در محلول اسیدی می‌باشند. در سال ۲۰۱۰، نیکتان و همکارانش [۱۶] به بررسی تاثیر برخی از مشتقات ایمیدازول در بازدارندگی خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول یک نرمال HCl پرداختند. آن‌ها با انجام آزمایشات امپدانس الکتروشیمیایی و نیز پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دریافتند که با تغییر در غلظت بازدارنده‌ها، پارامترهای امپدانس، مقاومت انتقال بار و ظرفیت خازن لایه دوگانه تغییر می‌یابد. آن‌ها این تغییر را به جذب ملکول‌های بازدارنده و تشکیل یک لایه محافظ روی سطح فولاد نسبت دادند و هم‌چنین دلیل بازدارندگی این مواد را، جذب مراکز فعال ملکول‌های بازدارنده روی سطح فولاد عنوان نمودند.

بنابراین در این پژوهش سعی می‌شود تا از طریق فرآیند سل-ژل پوشش هیبریدی آلی-معدنی بر پایه ۳-متا اکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (TMSM) تولید و به همراه یک لایه ایمیدازول بر روی سطح فولاد ساده کربنی اعمال شود. به این منظور ابتدا با استفاده از خاصیت خود مجتمع ایمیدازول، یک لایه بازدارنده بر روی سطح فولاد نشانده شده و سپس توسط پوشش هیبریدی آلی-معدنی بر پایه TMSM که از طریق فرآیند سل-ژل تهیه شده است، پوشش داده می‌شود و در پایان آزمایشات خوردگی بر روی آن انجام می‌گیرد. پیش بینی می‌شود با این روش مجموعه‌ای از خواص سد کنندگی پوشش و ممانعت کنندگی بازدارنده در کنار هم گردآوری

باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. گالیو و همکارانش [۹] در سال ۲۰۱۰، به بررسی تاثیر حضور بازدارنده بر مقاومت به خوردگی پوشش هیبریدی پایه سیلانی اعمال شده بر روی آلیاژهای منیزیم پرداختند. آن‌ها با انجام بررسی‌های ریز ساختاری و هم‌چنین آزمایشات الکتروشیمیایی دریافتند که اضافه کردن بازدارنده به داخل سل پوشش نه تنها سبب کاهش خواص حفاظتی فیلم محافظ نمی‌شود بلکه باعث افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم نیز می‌شود.

روسی و همکارانش [۱۰] در سال ۲۰۱۳، به بررسی اثر حضور بازدارنده در پوشش هیبریدی سیلیکاتی اعمال شده بر روی آلیاژهای آلومینیوم پرداختند. آن‌ها در بررسی خود از بازدارنده ۲-مرکاپتوبنزامیدازول استفاده کردند. نتایج حاصل از بررسی آن‌ها مشخص کرد که اضافه کردن بازدارنده به پوشش هیبریدی، سبب افزایش کیفیت، بهبود خواص حفاظتی و هم‌چنین قابلیت خودترمیمی می‌شود.

ایمیدازول و مشتقات آن ترکیبات آلی هتروسیکلیک حاوی اتم‌های نیتروژن، گوگرد یا اکسیژن هستند که به عنوان بازدارنده در محیط‌های اسیدی به کار می‌روند [۱۱]. اولین مرحله بازدارندگی این ترکیبات، جذب در فصل مشترک محلول - فلز و جایگزینی ملکول‌های بازدارنده با ملکول‌های آب است [۱۲]:



سپس یک پیوند شیمیایی بین مرکز جذب ملکول و اوربیتال d پر نشده در آهن تشکیل می‌شود. در خوردگی اسیدی، جذب بازدارنده لایه دوگانه را تغییر می‌دهد؛ بنابراین انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی (واکنش آندی انحلال فلز و واکنش کاتدی احیای هیدروژن) کاهش می‌یابد [۱۳]. تحقیقات نشان می‌دهند که توانایی جذب بازدارنده‌های آلی در سطح فلز به ترکیب

نمونه‌ها جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی به سیم مسی روکش دار توسط چسب نقره چسبانده شده و سپس سطوح باقیمانده لاک زده و نمونه‌ها مانت سرد شد.

شود و از این رو یک مقاومت به خوردگی مناسب برای زیر لایه فولاد ساده کربنی ایجاد کند.

مواد و روش‌ها

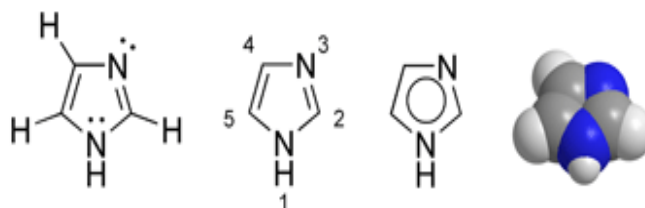
اعمال بازدارنده ایمیدازول به روش خود مجتمع

در این پژوهش، از ایمیدازول به عنوان بازدارنده خود مجتمع جهت محافظت از زیر لایه فولادی استفاده شد. در جدول (۲) ساختار ملکولی و شکل (۱) مشخصات فیزیکی و شیمیایی ایمیدازول آمده است. از سه محلول ایمیدازول در اتانول با غلظت های ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار استفاده شد. اعمال بازدارنده بر روی سطح زیر لایه به روش غوطه وری و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد [۱۷].

در این پژوهش، از زیر لایه فولاد ساده کربنی به شکل استوانه با قطر ۱۲ میلی‌متر، ضخامت ۴ میلی‌متر و مساحت سطح در معرض آزمون ۱/۱۳ سانتی متر مربع استفاده شد. ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در جدول (۱) آمده است. ابتدا سطح نمونه‌ها با سمباده‌های به ترتیب ۲۴۰، ۳۶۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ سمباده زده شد. سپس سطح نمونه‌ها توسط پولیش مکانیکی و با استفاده از خمیر الماس تا سطح آینه‌ای پرداخت شده و با آب مقطر شستشو داده شد. نمونه‌های مورد استفاده در تشکیل فیلم خود مجتمع به مدت ۱۰ ثانیه در محلول اسید نیتریک ۱ مولار اچ شد و سپس توسط آب مقطر دوبار تقطیر و در پایان در اتانول خالص شستشو شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه فولادی

عنصر	Fe	S	P	Mn	Si	C
درصد وزنی	۹۸/۷۰	۰/۰۳	۰/۰۰۴	۰/۵۷	۰/۲۵	۰/۴۴



شکل ۱- ساختار ملکولی ایمیدازول

جدول ۲- مشخصات شیمیایی و فیزیکی ایمیدازول

نام ماده	فرمول شیمیایی	جرم مولی (g/mol)	چگالی (g/cm ³)	شکل ظاهری
ایمیدازول	C ₃ H ₄ N ₂	۶۸/۰۸	۱/۰۳۰	پودر سفید

توسط همزن مغناطیسی و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد همزده شد [۱۷].

سل بر پایه TMSM توسط روش غوطه وری بر روی نمونه‌های فولاد ساده کربنی اعمال شد. نمونه‌ها جهت خشک شدن و زینترینگ پوشش، ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد قرار گرفتند.

مشخصات مواد مورد استفاده در این تحقیق به اختصار در جدول ۳ آمده است. کلیه مواد مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بود و بدون خلوص سازی بیش تر استفاده شد.

تهیه سل هیبریدی و اعمال پوشش

سل هیبریدی، بر اساس روش سل-ژل و بر پایه پلیمریزاسیون، هیدرولیز و تراکم از پیش ماده TMSM تهیه شد. (۱/۶ گرم) پیش ماده TMSM جهت تهیه سل ابتدا با ۱٪ وزنی بنزوئیل پراکساید BPO به عنوان شروع کننده مخلوط و سپس به این محلول (۱ گرم) تترا اتیل اورتوسیلیکات TEOS اضافه شد. هم‌چنین محلول ۱:۱ اتانول و آب مقطر حاوی اسید هیدرو کلریدریک ۰/۰۱ HCl مولار به سل اضافه شد و به مدت یک ساعت

جدول ۳: مواد مورد استفاده، درجه خلوص و فرمول شیمیایی آن‌ها

نام ماده	شرکت سازنده	درجه خلوص	فرمول مولکولی
۳- متا اکریلوکسی پروپیل نری متوکسی سیلان (TMSM)	مرک	٪۹۹/۹	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si
ایمیدازول	مرک	٪۹۹/۰	C ₃ H ₄ N ₂
بنزوئیل پراکساید	مرک	٪۹۸/۰	C ₁₄ H ₁₀ O ₄
تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS)	مرک	٪۹۹/۰	SiC ₈ H ₂₀ O ₄
اتانول	مرک	٪۹۹/۹	C ₂ H ₅ OH
اسید کلریدریک	مرک	٪۶۳	HCl
آب مقطر دوبار تقطیر	-----	-----	H ₂ O
اسید نیتریک	مرک	٪۳۷	HNO ₃

آزمون پلاریزاسیون

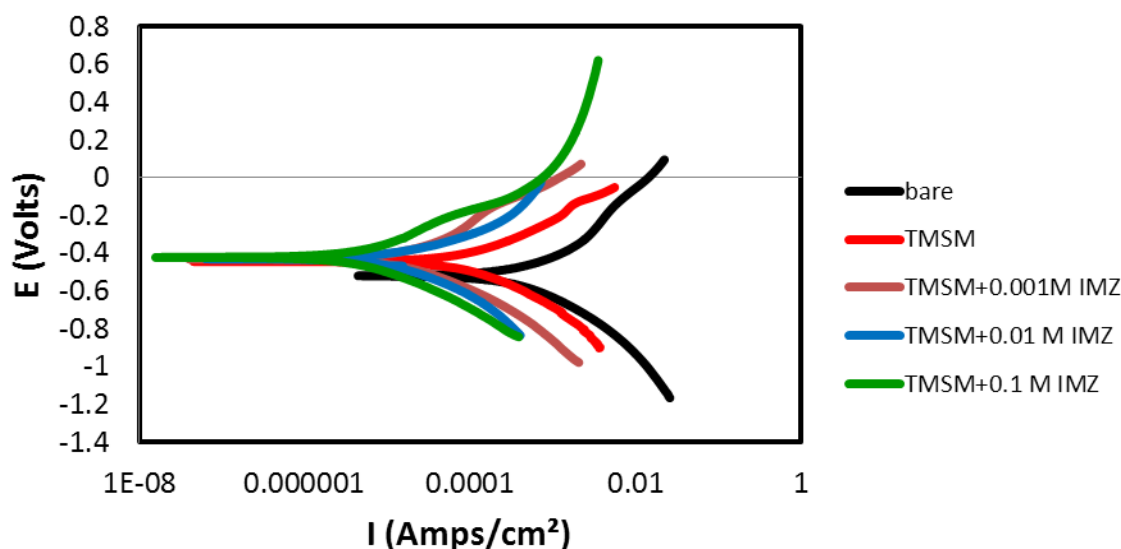
آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بر اساس سیستم سه الکترودی صورت گرفت. اندازه‌گیری‌ها با دستگاه پتانسیو استات مدل Parstat 2273 A انجام شد. الکتروود مرجع از نوع کالومل اشباع (SCE)، الکتروود کمکی گرافیت و الکتروود کاری فولاد ساده کربنی با سطح در معرض $1/13$ سانتی متر مربع که توسط یک لایه فیلم خودمجموع ایمیدازول و یک لایه پوشش هیبریدی آلی - معدنی محافظت شده بود، استفاده شد. تمام پتانسیل‌های ارائه شده و نتایج، با الکتروود مرجع کالومل ارزیابی شد. محدوده پتانسیل انتخابی $250-500$ میلی ولت نسبت به کالومل اشباع و نرخ روبش 1 mV/s و دمای آزمایش، دمای اتاق در نظر گرفته شد. لازم به ذکر می باشد: قبل از انجام آزمون‌های پلاریزاسیون، آزمون پتانسیل - زمان از نمونه‌ها گرفته شد. طبق این آزمون ۵۲ دقیقه زمان لازم است تا نمونه فولادی در محلول به حالت پایا برسد. بنابراین به طور کلی بعد از گذشت یک ساعت قرار گیری نمونه‌ها در محلول اسید کلریدریک $0/5$ مولار، آزمون‌های پلاریزاسیون انجام شد.

مشخصه یابی SEM

به منظور آنالیز و مشخصه یابی سطح، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. مدل این دستگاه VEGA-TESCAN بوده و ساخت کشور جمهوری چک می‌باشد. بزرگ‌نمایی این دستگاه حداکثر 50000 برابر بوده و حداکثر ولتاژ آن 30 kV می‌باشد. جهت بررسی‌های ریزساختاری و تهیه تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی 10000 برابر، نمونه‌های پوشش داده شده با سل هیبریدی TMSM در حضور و عدم حضور بازدارنده خود مجتمع ایمیدازول (که طی مدت ۲۴ ساعت بر روی سطح فولاد ساده کربنی اعمال شده بود)، قبل و بعد از پلاریزاسیون، مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل (۲) نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را برای نمونه‌های فولاد ساده کربنی پوشش دار در حضور و عدم حضور بازدارنده ایمیدازول در محیط اسید کلریدریک $0/5$ مولار نشان می‌دهد.



شکل ۲- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای فولاد ساده کربنی با پوشش TMSM در محیط اسید کلریدریک نیم مولار در حضور و عدم حضور بازدارنده

جدول ۴- نتایج آزمون های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای فولاد ساده کربنی با پوشش TMSM در محیط اسید کلریدریک نیم مولار در حضور و عدم حضور بازدارنده با غلظت های مختلف

نمونه	E_{corr} (mVolts)	i_{corr} ($\mu\text{Amp}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/des)	β_c (mV/des)	mpy	θ	%IE
bare	-۵۱۸/۶۹	۳۸۴/۶۲	۲۱۲/۳۹	۲۵۰/۵۸	۱۷۶/۱۱	-	-
TMSM	-۴۴۳/۵۳	۸۲/۵۱	۱۹۱/۵۲	۲۰۷/۴۱	۳۷/۷۸	۰/۷۸	۷۸/۵۴
TMSM + 0.001 M IMZ	-۴۳۰/۲۲	۱۴/۵۴	۲۱۰/۷۴	۲۰۴/۵۱	۶/۶۵	۰/۹۶	۹۶/۲۱
TMSM + 0.01 M IMZ	-۴۲۷/۸۹	۹/۳۴	۱۲۰/۶۷	۱۸۲/۳۴	۴/۲۷	۰/۹۷	۹۷/۵۷
TMSM + 0.1 M IMZ	-۴۲۱/۶۹	۵/۲۲	۲۰۴/۹۵	۲۰۷/۸۴	۲/۳۹	۰/۹۸	۹۸/۶۴

ایزوترم های جذب رابطه بین غلظت بازدارنده روی سطح و در توده محل را نشان می دهند و با استفاده از آن ها می توان به قدرت جذب بازدارنده در سطح و در نتیجه قدرت بازدارندگی آن پی برد. ایزوترم های جذب سطحی زیادی برای جذب بازدارنده ها ارایه شده است که در این پژوهش ایزوترم لانگمویر بررسی شده است [۱۸].

رابطه ریاضی این ایزوترم به شکل زیر است [۲۱]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3)$$

در این رابطه C غلظت بازدارنده در محلول، θ درجه پوشانندگی سطح و K_{ads} ثابت جذب می باشند. درجه پوشانندگی سطح توسط رابطه ی (۴) محاسبه شد [۲۱]:

$$\theta = 1 - \frac{i}{i_0} \quad (4)$$

علاوه بر این، ثابت جذب و انرژی آزاد جذب به صورت رابطه (۵) به هم مرتبط می شوند [۱۹]:

از نرم افزار corr view جهت استخراج β_c ، β_a ، E_{corr} و I_{corr} استفاده شد. همچنین برای بدست آوردن راندمان بازدارندگی از خوردگی از رابطه (۱) استفاده شد [۱۶].

$$\%IE = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه i_0 و i به ترتیب چگالی جریان خوردگی در دو حالت غیاب و حضور سیستم حفاظتی در مقابل محیط خوردنده می باشد. نرخ خوردگی نیز از طریق رابطه (۲) محاسبه شد [۱۷].

$$mpy = \frac{0.129 \times a \times i_{corr}}{n \times D} \quad (2)$$

i چگالی جریان خوردگی بر حسب میلی آمپر بر سانتی متر مربع می باشد. a وزن اتمی فلز بر حسب گرم، n تعداد الکترون های از دست رفته (تغییر ظرفیت فلز: Fe \rightarrow Fe²⁺ + 2e⁻)، D چگالی فلز بر حسب گرم بر سانتی متر مکعب می باشد.

چگال تر به وجود آید. این نکته می تواند دلیلی بر افزایش بازدارندگی خوردگی سیستم حفاظتی باشد. با مقایسه بین پتانسیل خوردگی فلز لخت واضح است که با اعمال فیلم نازک، پتانسیل خوردگی افزایش یافته است. همچنین پتانسیل خوردگی با افزایش غلظت بازدارنده به مقادیر نجیب تر افزایش یافته است.

دانسیتته جریان خوردگی به طور متداول به عنوان یک پارامتر خیلی مهم در ارزیابی های واکنش های خوردگی مورد استفاده قرار می گیرد. نرخ خوردگی به طور معمول با دانسیته جریان خوردگی متناسب است. در این پژوهش، زیر لایه فولاد ساده کربنی در مقایسه با نمونه های پوشش دار حاوی غلظت های متفاوتی از بازدارنده به مراتب سریع تر دچار خوردگی شد. با استفاده از سیستم پوششی و لایه بازدارنده، دانسیته جریان خوردگی کاهش چشمگیری داشته است. به علاوه اثر کاهش در دانسیته جریان خوردگی به ذرات بازدارنده موجود در سیستم حفاظتی بیش تر از فیلم نازک اعمالی بر روی سطح فلز نسبت داده شد. با مقایسه اطلاعات به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون حاصل از آزمون، به خوبی نمایان است که افزودن بازدارنده به سیستم حفاظتی، نقش بیش تری در کاهش دانسیته جریان خوردگی ایفا کرد. تأثیر بازدارنده ایمیدازول در بهبود مقاومت به خوردگی موضعی، نشانگر برطرف کردن خوردگی موضعی در محیط مربوطه و محدوده ی پتانسیل مورد آزمایش می باشد. همچنین پتانسیل خوردگی با افزایش غلظت بازدارنده به مقادیر نجیب تر افزایش یافته است. با توجه به نتایج، با افزایش غلظت بازدارنده، راندمان بازدارندگی افزایش می یابد. این بازدارنده به طور نسبی مختلط می باشد، یعنی روی هر دو واکنش آندی انحلال فلز و واکنش کاتدی احیای هیدروژن اثر می گذارد. علاوه بر این، پتانسیل خوردگی با افزایش غلظت کمی تغییر می کند که حاکم بودن مکانیزم مختلط را نشان می دهد. اما نکته قابل توجه این است که با توجه به نتایج حاصل، اضافه کردن بازدارنده به سیستم حفاظتی، سبب افزایش راندمان بازدارندگی خواهد شد ولیکن می توان این گونه بیان نمود که افزایش غلظت بازدارنده در سیستم حفاظتی، تغییر قابل ملاحظه ای را در راندمان بازدارندگی

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (5)$$

$-\Delta G_{ads}^0$ انرژی آزاد استاندارد جذب، R ثابت گازها برابر با ۸/۳۱۴ کیلو ژول بر مول، T دما بر حسب کلوین برابر با ۲۹۸ درجه کلوین است. ۵۵/۵ غلظت آب بر حسب (mol. dm⁻³) می باشد [۲۱].

کلیه پارامترهای حاصل از شکل (۲) و مقادیر حاصل از اعمال رابطه های (۱) و (۲) و (۴) در جدول (۴) آمده است.

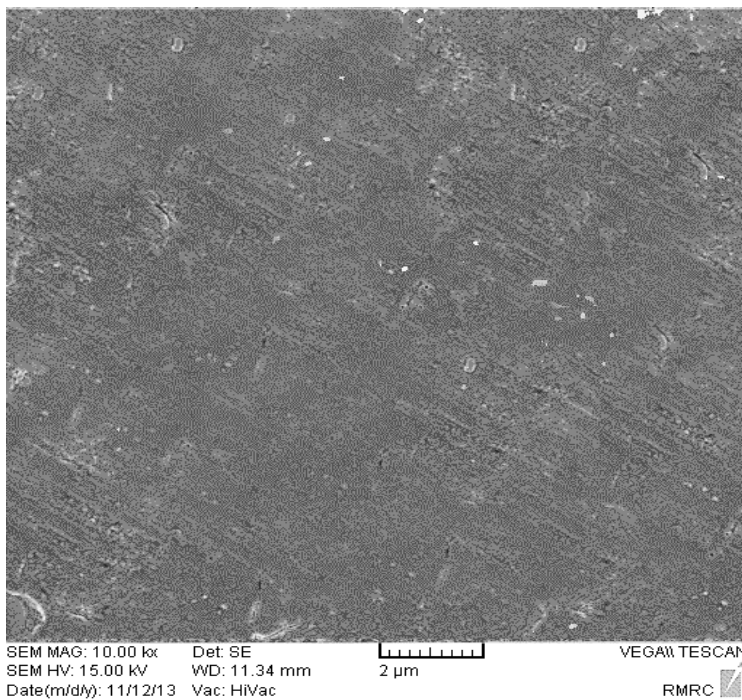
همان گونه که در شکل (۲) مشاهده می شود، از مقایسه نمونه پوشش داده شده با TMSM و نمونه بدون پوشش، نمونه پوشش دار چگالی جریان خوردگی کمتری دارد و پتانسیل خوردگی آن نیز اندکی به سمت مقادیر مثبت تر جابجا شده است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که پوشش هیبریدی فوق از عملکرد سد کنندگی مناسبی برخوردار می باشد. نرخ خوردگی نیز برای نمونه پوشش دار به مقدار کمتری نسبت به نمونه بدون پوشش کاهش یافته است. از طرف دیگر با توجه به منحنی های پلاریزاسیون مشاهده می شود که با وارد کردن بازدارنده به سیستم حفاظتی و افزایش غلظت آن، منحنی ها به سمت چپ یا کاهش چگالی جریان خوردگی تغییر مکان داده اند. این نکته می تواند دلیلی بر افزایش بازدارندگی خوردگی سیستم حفاظتی باشد. با توجه به جداول، با افزایش غلظت بازدارنده، راندمان بازدارندگی افزایش می یابد که برای سیستم حفاظتی با غلظت بازدارنده ۰/۰۰۱، راندمان بازدارندگی ۹۶٪ و با افزایش غلظت بازدارنده به ۰/۱، راندمان به ۹۸٪ افزایش یافته است. این مطلب را می توان این گونه توجیه کرد که با افزایش غلظت بازدارنده، مولکول های بیش تری از بازدارنده جذب سطح زیر لایه می شود. افزایش جذب مولکول های بازدارنده موجب می شود، فیلم چگال تری از بازدارنده بر روی سطح زیر لایه تشکیل شود که خود موجب افزایش کارایی سد کنندگی سیستم حفاظتی می شود.

در نهایت با جذب بیشتر مولکول های بازدارنده، آن ها در سطح زیر لایه خود را باز آرای می کنند تا فیلم

می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود سطح نمونه صاف، تقریباً یکنواخت و عاری از تخلخل می‌باشد. بنابراین استفاده از فیلم خود مجتمع ایمیدازول به یکنواختی فیلم هیبریدی آسیبی نرسانده و فیلم حاصل هنوز بدون ترک و تخلخل می‌باشد.

به دنبال نخواهد داشت. به عبارت دیگر، تشکیل یک سیستم حفاظتی شامل پوشش و بازدارنده سبب افزایش راندمان بازدارندگی می‌شود؛ اما افزایش غلظت بازدارنده در این سیستم، راندمان را به طور قابل توجهی اضافه نمی‌کند.

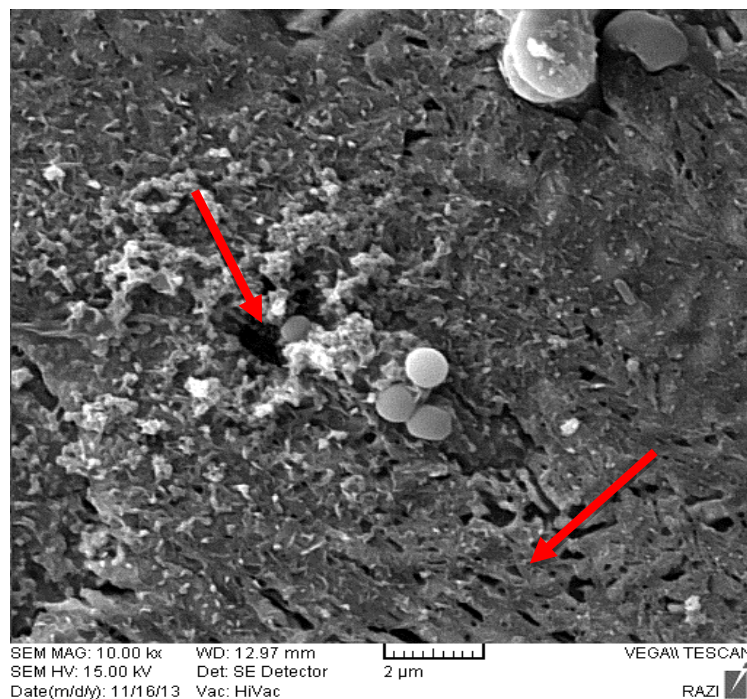
مشخصه یابی نمونه ها قبل از آزمون پلاریزاسیون
شکل (۳) مربوط به تصویر SEM از نمونه فولاد ساده کربنی با پوشش بر پایه TMSM در حضور فیلم خود مجتمع ایمیدازول قبل از آزمون پلاریزاسیون



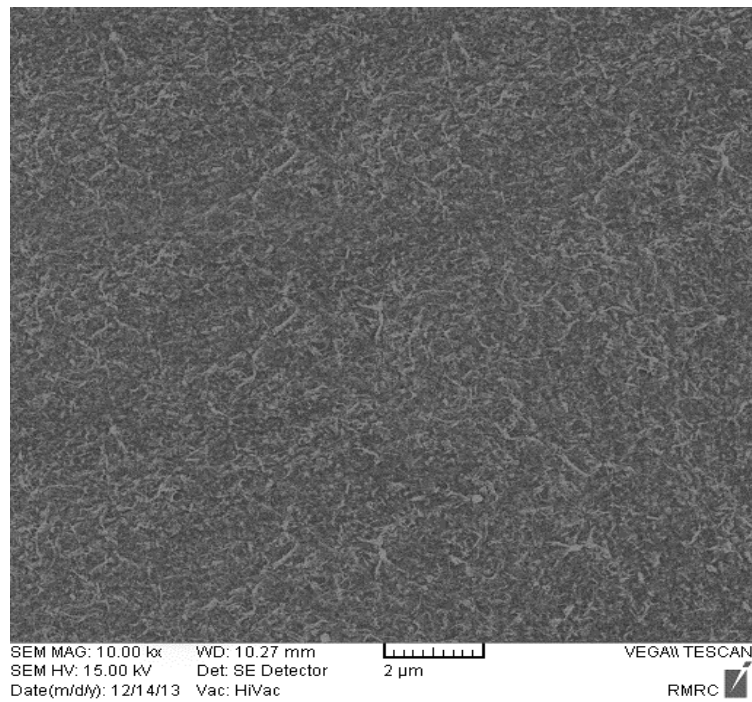
شکل ۳- تصویر SEM از فولاد ساده کربنی با پوشش بر پایه TMSM در حضور بازدارنده ایمیدازول با غلظت ۰/۱ مولار قبل از غوطه وری در محیط اسیدی

خوبی مشخص است که خوردگی موضعی به حداقل رسیده است و نمونه‌ها عاری از هرگونه نشان از خوردگی می‌باشد.

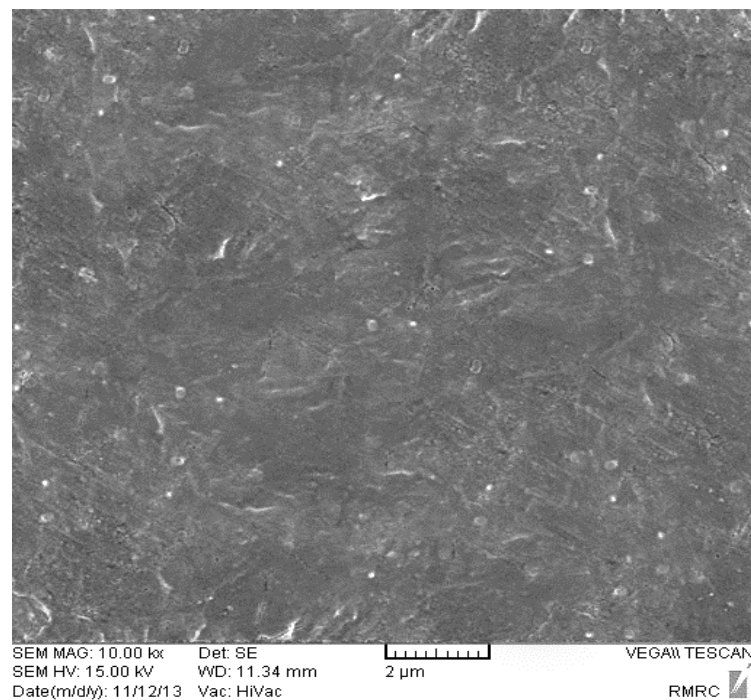
مشخصه یابی نمونه‌ها بعد از آزمون پلاریزاسیون شکل‌های (۴)، (۵) و (۶) مربوط به تصاویر SEM از نمونه اولیه و نمونه‌های فولاد ساده کربنی پوشش دار در حضور و عدم حضور بازدارنده، پس از آزمون‌های پلاریزاسیون می‌باشد. در این تصاویر نواحی که در اثر آزمون پلاریزاسیون دچار خوردگی شدیدی شده، مشخص است. حضور بازدارنده خود مجتمع ساز بر روی سطح زیر لایه در سیستم حفاظتی به کار گرفته شده، می‌تواند خوردگی موضعی را به حداقل برساند یا حتی موجب حذف این نوع خوردگی شود. علاوه بر مطالب بیان شده در موارد صدمات فیزیکی که به پوشش وارد می‌شود، بازدارنده نیز در محیط خورنده فعال شده و محافظت از سطح انجام می‌شود. بر اساس تصاویر SEM گرفته شده از سطح نمونه‌های پوشش داده شده با پوشش هیبریدی TMSM به همراه بازدارنده خود مجتمع ایمیدازول، به



شکل ۴- تصویر SEM نمونه خام فولاد ساده کربنی بعد از غوطه وری در محیط اسید کلریدریک نیم مولار



شکل ۵- تصویر SEM نمونه پوشش داده شده با پوشش بر پایه TMSM بعد از غوطه وری در محیط اسید کلریدریک نیم مولار



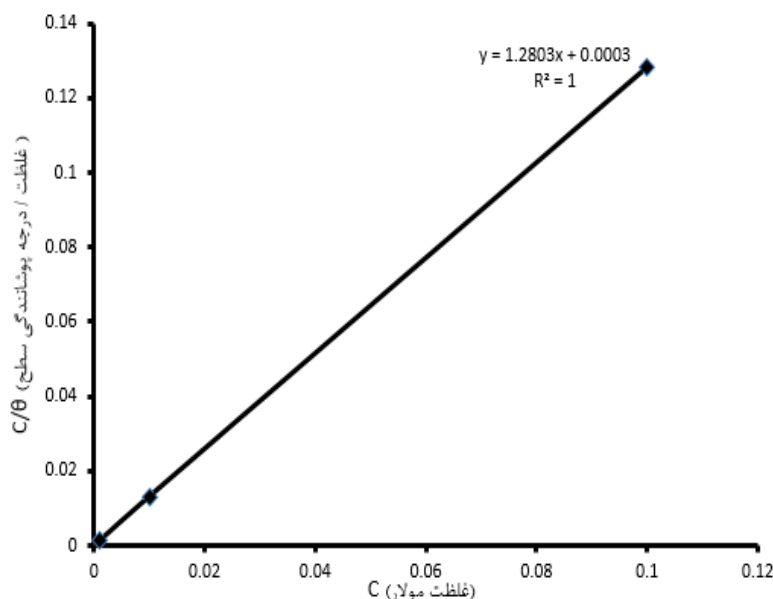
شکل ۶- تصویر SEM نمونه پوشش داده شده با پوشش بر پایه TMSM در حضور بازدارنده ایمیدازول با غلظت ۰/۱ مولار در محیط اسید کلریدریک نیم مولار

بازدارنده‌ها کمتر از ۲۰ کیلو ژول بر مول باشد، جذب به صورت فیزیکی می‌باشد، اما اگر این مقدار نزدیک به ۴۰ کیلو ژول بر مول باشد، جذب به صورت شیمیایی رخ داده است. [۲۰].

با توجه به تصاویر SEM می‌توان بیان نمود که بازدارنده خود مجتمع ایمیدازول، از کارایی مناسبی جهت جلوگیری از فرآیندهای خوردگی در محیط اسیدی ۰/۵ مولار اسید کلریدریک در مواقع نقصان پوشش، برخوردار می‌باشد. این نتایج از تطابق خوبی با نتایج بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برخوردار می‌باشد.

ایزوترم جذب

در شکل (۷) منحنی تغییرات C/θ بر حسب C رسم شده است. با توجه به شکل (۷) جذب بازدارنده ایمیدازول بر روی زیر لایه فولاد ساده کربنی از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. با استفاده از این نمودار و اعمال رابطه‌های (۳) و (۵)، ثابت جذب و انرژی آزاد جذب برای این بازدارنده محاسبه شد. نتایج در جدول (۵) آورده شده است. به طور کلی اگر قدم‌مطلق انرژی استاندارد آزاد جذب برای



شکل (۷): ایزوترم لانگمویر برای جذب بازدارنده ایمیدازول روی فولاد ساده کربنی

جدول (۵): ثابت جذب و انرژی آزاد استاندارد جذب برای بازدارنده ایمیدازول

بازدارنده	ثابت جذب (mol^{-1})	انرژی آزاد استاندارد جذب (kJ/mol)
ایمیدازول	$33/34 \times 10^2$	-۳۰/۰۵

کربنی اعمال شد، در غیاب و حضور بازدارنده خود مجتمع ایمیدازول به صورت یک فیلم صاف و بی نقص، مشاهده شد.

۲- پوشش TMSM درغیاب فیلم بازدارنده نیز بازدارندگی مناسبی برای زیر لایه‌ی فولاد ساده کربنی در محیط ۰/۵ مولار اسید کلریدریک فراهم می‌کند.

۳- جذب بازدارنده بر روی سطح زیر لایه از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می‌کند.

۴- با استفاده از خواص بازدارندگی بازدارنده خود مجتمع و سد کنندگی پوشش‌های نانو هیبریدی در یک سیستم حفاظتی واحد، محدودیت‌های استفاده از بازدارنده‌ها در برخی محیط‌ها به حداقل رسید.

سیاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از ریاست و پرسنل محترم دانشکده مهندسی مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، به‌دلیل فراهم آوردن کلیه امکانات انجام این تحقیق، تشکر کنند.

References:

- ۱- ن. فرهادیار، ا. رحیمی و ا. لنگرودی، سنتز پوشش های هیبریدی آلی - معدنی به روش سل - ژل، مجموعه مقالات نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ص ۳۷۰۷ تا ۳۷۱۲، تهران، ۱۳۸۳
- 2- W.J.van Ooij, D.Zhu, M.Stacy, A.Seth, T.Mugada, J.Gandhi and P.Puomi, corrosion Protection properties of Organofunctional Silanes—An Overview, Tsinghua Science and Technology, Vol 10, pp. 639-664, 2005
- 3- A. Phanasgaonkar and V.S. Raja, Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behavior of hybrid silane coatings on mild steel, Surface & Coatings Technology, Vol 203,

با توجه به تبعیت کردن جذب بازدارنده از ایزوترم لانگمویر، مشخص می‌شود که جذب بازدارنده ایمیدازول به صورت جذب تک لایه بوده و خوردگی به صورت یکنواخت رخ داده است. هم‌چنین انرژی آزاد جذب منفی می‌باشد، این مطلب نشان می‌دهد فرآیند جذب به صورت خود به خودی بر روی سطح زیر لایه رخ داده و پایدار است [۲۱].

در پایان می‌توان گفت: با توجه به این نتایج، سیستم حفاظتی متشکل از پوشش هیبریدی بر پایه TMSM و بازدارنده خود مجتمع ایمیدازول از کارایی قابل قبولی در حفاظت از فولاد ساده کربنی در محیط اسیدی برخوردار است.

نتیجه گیری

در این پژوهش از خاصیت خود مجتمع بازدارنده ایمیدازول برای تقویت حفاظت فعال پوشش هیبریدی آلی - معدنی بر پایه TMSM استفاده شد. با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق می‌توان گفت، سیستم حفاظتی متشکل از پوشش هیبریدی بر پایه TMSM و بازدارنده خود مجتمع ایمیدازول از کارایی قابل قبولی برخوردار است. هم‌چنین نتایج نشان داد که:

۱- پوشش هیبریدی TMSM تهیه شده به روش

سل- ژل، که بر روی زیر لایه فولاد ساده

pp. 2260-2271, 2009

- 4- A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W.J. van Ooij and J. Vereecken, Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films, Vol 384, pp. 37-45, 2001
- 5- R Sandra, O Trindade, I Cicero, H Victor, L Tiago, L Iduvirges and F Celia, Influence of Tetraethoxysilane Addition in Siloxane-Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Films Applied on Galvanized Steel, Int. J. Electrochem. Sci., Vol 8, pp.11984-12004, 2013
- 6- M Fedel, Thesis: Environmentally friendly hybrid coatings for corrosion

- protection: silane based pre-treatments and nanostructured waterborne coatings, Trento University, Italy, 2010.
- 7- N Pirhady Tavandashti and S. Sanjabi, Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor, *Progress in Organic Coatings*, Vol 69, pp. 384-391, 2010
- 8- P. Hammer, M. G. Schiavetto, F. C. dos Santos, A. V. Benedetti, S. H. Pulcinelli and C. V. Santilli Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 356, pp. 2606-2612, 2010
- 9- A.F. Galio, S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, L.F.P. Dick, I.L. Müller and M.G.S. Ferreira, Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31, *Surface and Coatings Technology*, Vol 204, , pp. 1479-1486, 2010
- 10- E. Roussi, A. Tsetsekou, A. Skarmoutsou, C.A. Charitidis and A. Karantonis, Anticorrosion and nanomechanical performance of hybrid organo-silicate coatings integrating corrosion inhibitors, *Surface and Coatings Technology*, Vol 232, pp. 131-141, 2013
- ۱۱- ج. الجورانی، ک. رئیس، م. ع. گلغدار، " بررسی مشتقات بنزوایمیدازول به عنوان بازدارنده خوردگی بر روی فولاد ساده کربنی در محیط HCL"، پژوهش نفت، سال نوزدهم، شماره ۵۹، ص ۲۷ تا ۳۵، ۱۳۸۸
- 12- J. O. Mendes, E. C. da Silva and A. B. Rocha , On the nature of inhibition performance of imidazole on iron surface , *Corrosion Science* , Vol. 57 , pp. 254-259 , 2012
- 13- M. Kanoza, I. Flis-Kabulska and J. Flis, Effect of aging in air and immersion into phosphate solution on protectiveness and transformations of vinyltriethoxy silane nanofilms on iron, *Corrosion Science*, Vol. 61 , pp. 224-230 , 2012
- 14- M. Abdallah, I. Zaafarany, K. S. Khairou and M. Sobhi, Inhibition of Carbon Steel Corrosion by Iron (III) and Imidazole in Sulfuric Acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol 7, pp. 1564-1579, 2012
- 15- Z. Zhang , S. Chen , Y. Li , S. Li and L. Wang , A study of the inhibition of iron corrosion by Imidazole and its derivatives self-assembled films, *Corrosion Science* , Vol. 51 , pp. 291-300 , 2009
- 16- N. S. Patel, S. Jauhari and G.N. Mehta, "The Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1 N HCl by Imidazole Derivatives", *Acta Chim. Slov.* Vol 57, pp. 297-304, 2010
- 17- S. M. Hosseinalipoura, A. Ershad-langroudi, A. Nemati Hayatia and A. M. Nabizade-Haghighi, Characterization of sol-gel coated 316L stainless steel for biomedical applications, *Pro. Org. Coat.*, Vol 67, pp. 371-374, 2010
- 18- R. Zandi Zand, K. Verbecken and A. Adriaens, The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a Silane hybrid nanocomposite coatings, *Progress in Organic Coating*, Vol 72, pp 709-715, 2011.
- ۱۹- ا. م. اعتضادی، م. نصر اصفهانی، ا. صائب نوری، بازدارندگی از خوردگی مس به وسیله فیلم های لایه نازک خود مجموعه ساز شیف باز در محیط های اسیدی، مجله مواد نوین، جلد پنج، شماره یک، ص ۸۳ تا ۹۳، ۱۳۹۳
- ۲۰- م. حیدری، م. جاویدی، مطالعه الکتروشیمیایی بازدارندگی یکی از مشتقات ایمیدازولین بر خوردگی CO2 فولاد ساده کربنی و اثر یون های ید بر عملکرد آن، مجله مواد نوین، جلد دو، شماره دو، ص ۷۱ تا ۸۴، ۱۳۹۰
- 21- S.K. Shukla, A.K. Singh, I. Ahamad and M.A. Quraishi, Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", *Materials Letters*, Vol. 63, Issues 9-10, pp. 819-822, 2009.