

بررسی اثر بازدارندگی بر کاهش خوردگی فولاد در محیط اسید هیدروکلریک در حضور

عامل بازدارنده بر پایه نانوذرات اکسید آهن

محمد معین محرری^۱، الهام ستارزاده^۲، سعید کاکایی^{۳*}، مهدی غفاری^۱، مصطفی آقازاده^۳

^۱گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران
^۲پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران
^۳پژوهشکده مواد و سوخت هسته ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۲/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۲/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۹/۰۲

چکیده

هدف از این تحقیق، بررسی اثر بازدارندگی کمپلکس تهیه شده بر پایه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن جهت افزایش میزان مقاومت سطح فلزات در برابر خوردگی می‌باشد. یک عامل شلاته کننده جدید و برای اولین بار از ترکیب زانتات و کلرواستامید تهیه و سپس بر روی نانوذرات اکسید آهن تهیه شده به روش هم‌رسوبی نشانده شدند. سطح نانوذرات جهت پایداری در برابر اکسایش و همچنین جلوگیری از تجمع آن‌ها با ماده سیلیکا پوشش داده شد و سپس این سطح توسط گروه‌های آمینی اصلاح و عامل دار شد. سپس کمپلکس تهیه شده بوسیله دستگاه‌های *FT-IR*, *SEM*, *XRD*, *NMR* مورد شناسایی قرار گرفت و اثر آن بر روی خوردگی سطح فلز در محیط اسید کلریدریک با استفاده از تست آمپدانس الکتروشیمیایی (*EIS*) مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت. نتایج از لحاظ افزایش غلظت بازدارنده، ناهمواری سطح کاهش یافته و مقاومت لا به انتقال بار در سطح الکتروود بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت بازدارنده، ناهمواری سطح کاهش یافته و مقاومت لا به انتقال بار در سطح الکتروود تا $256/57 \Omega cm^2$ افزایش می‌یابد و در غلظت $100 ppm$ از بازدارنده بهترین نتیجه حاصل می‌شود.

کلمات کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، بازدارنده خوردگی، آمپدانس الکتروشیمیایی، منحنی نایکوئیست.

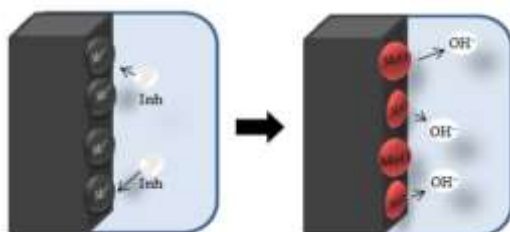
۱- مقدمه

امروزه در صنایع مختلف به خصوص صناعی که در آن‌ها فلزات در معرض حلال‌ها و مواد شیمیایی قرار دارند یکی از موارد حائز اهمیت، خوردگی سطح فلزات در محیط‌های گوناگون شیمیایی و اسیدی است. جهت جلوگیری از این امر، به خصوص در صنایعی مانند اسیدشویی و رسوب‌زدایی، استفاده از یک پوشش مناسب بر روی سطح فلزات منجر به عدم برخورد سطح فلز با محیط‌های گوناگون شیمیایی شده و در نتیجه از خوردگی سطح فلز جلوگیری می‌شود [۱ و ۲].

در میان روش‌های موجود جهت جلوگیری از تخریب سطح فلزات، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی به عنوان پوششی برای سطح فلزات، به دلیل کم‌هزینه و کارآمد بودن از مفیدترین و پرکاربردترین روش‌ها در صنعت می‌باشد. [۳-۶]

بازدارنده ها مواد یا ترکیباتی هستند که در غلظت کم و در محیط‌های تهاجمی مانع از خوردگی و یا موجب به حداقل رسانیدن آن می‌شوند. به طور کلی به چند مورد از مکانیسم عمل بازدارنده‌ها اشاره می‌شود:

بازدارنده‌ها از نظر شیمیایی روی سطح فلز جذب شده (جذب شیمیایی) و یا با ترکیب یون‌های بازدارنده و سطح فلز یک فیلم نازک محافظ با اثر مهار کننده‌گی ایجاد می‌کنند. مکانیسم آن‌ها به این صورت است که بازدارنده‌های آندی با یون‌های فلزی مثبت تولید شده روی آند واکنش داده و به طور کلی هیدروکسیدهای نامحلول را تشکیل می‌دهند که به عنوان فیلم نامحلول روی سطح فلز قرار می‌گیرند که برای یون فلزی غیرقابل نفوذ می‌باشد (شکل ۱). بازدارنده‌ها می‌توانند به صورت کاتدی، آندی و مختلط عمل کرده و با ایجاد لایه‌ی چسبنده به سطح در اثر جذب سطحی، خوردگی را کاهش دهند. این بازدارنده‌ها یک لایه محافظ آب‌گریز روی سطح فلز تشکیل داده که به عنوان سدی در برابر انحلال فلز در الکترولیت عمل می‌کند. این بازدارنده‌ها باید قابلیت انحلال یا پراکنده شدن در محیط اطراف فلز را داشته باشند [۶].



شکل ۱- تصویر اثر مهارکننده‌های معدنی آندی و مکانیسم عملکرد آنها [۶].

بازدارنده با محافظت از اکسید فلز پایه، منجر به تشکیل فیلم می‌شود. برای مثال بر روی سطح آلیاژ $FeAl_8$ که از یک نمونه بازدارنده استفاده شده با تشکیل یک فیلم اکسید بر روی نانوساختار و ساختار کریستالی این آلیاژ محافظت بهتری نسبت به آلیاژ پلی کریستالی فاقد بازدارنده ارائه می‌دهد [۷].

بازدارنده با یک ماده خورنده بالقوه موجود در محیط‌های آبی واکنش داده و یک کمپلکس تشکیل می‌دهد. به طور کلی مهارکننده‌ها با محصول خوردگی که در ابتدا تشکیل می‌شود، ترکیب و در نتیجه یک فیلم منسجم و نامحلول روی سطح فلز ایجاد می‌شود [۸و۶].

بازدارنده‌ها با توجه به عوامل موثر بر ارتباط آن‌ها با سطح فلزات از نظر برقراری واکنش‌های شیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرند که عواملی مانند ماهیت سطح فلز، ساختار شیمیایی بازدارنده‌ها، توزیع مولکول‌ها بر روی سطح و ارتباط بین مولکول‌های آلی و سطح فلز، جذب بازدارنده‌ها بر روی سطح فلزات را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۹]. در دهه‌های اخیر، بازدارنده‌ها به دلیل دارا بودن خاصیت ضد خوردگی مناسب، در صنایع پذیرش و کاربردهای زیادی داشته و به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما بسیاری از آن‌ها به عنوان یک اثر ثانویه، به محیط زیست آسیب می‌رسانند. بنابراین پژوهشگران دستیابی به مهارکننده‌های آلی که دوست‌دار طبیعت هستند را مورد تحقیق و بررسی قرار دادند [۱۰-۱۷]. بازدارنده‌ها می‌توانند ترکیبات آلی یا معدنی باشند.

بعضی از موثرترین بازدارنده‌های معدنی عبارتند از کرومات، نیترات، سیلیکات، کربنات و فسفات و از جمله معروفترین بازدارنده‌های آلی عبارتند از آمین‌ها، ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن دار، ترکیبات گوگرد مانند تیواتر، تیوالکل، تیوآمید، تیواوره و هیدرازین. استفاده از کرومات‌ها و نمک‌های روی امروزه به دلیل سمی بودن به‌طور چشمگیری کاهش یافته و عمدتاً توسط بازدارنده‌های آلی جایگزین شده‌اند [۱۸].

در سال‌های اخیر عصاره‌های گیاهی مختلفی به عنوان بازدارنده خوردگی معرفی شده‌اند. عصاره‌های گیاهی اغلب غنی از ترکیباتی نظیر آلکالوئیدها^۱، تنین‌ها^۲ و فلاونوئیدها^۳ هستند که می‌توانند به عنوان بازدارنده عمل کنند. اخیراً احسانی و همکارانش عصاره آویشن را به عنوان بازدارنده موثر با ۶۵ درصد بازدارندگی برای خوردگی فولاد ۳۰۴ در محیط اسید کلریدیک معرفی کرده‌اند [۸۰]. عصاره گیاه گیفونی نیز با جذب از طریق ایزوترم جذب تمکین، به صورت فیزیکی، روی سطح فولادهای نرم، X۸۰ و ۱۵۵، خوردگی آن‌ها در محیط اسیدکلریدریک ۱ مولار کاهش داده است [۱۹]. شعبانی و همکارانش عملکرد عصاره بومادران روی خوردگی فولاد ۳۰۴ در محیط کلرید سدیم ۳/۵ درصد را با کمک آزمون‌های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار داده و در نهایت رفتار مختلط این ماده و بازدارندگی ۸۷ درصدی در غلظت ۱ گرم بر لیتر را گزارش کرده‌اند [۲۰]. عصاره گیاه مورد نیز عملکرد بازدارندگی مناسبی برای خوردگی مس در محیط اسید سولفوریک از خود نشان داده است [۲۱].

باتوجه به این که اغلب بازدارنده‌های سنتزی سمی بوده و باعث آسیب‌رسانی به محیط زیست می‌شوند، در این تحقیق از یک نمونه کمپلکس زیست سازگار جهت جلوگیری از خوردگی سطح فلزات در پوشش‌های مناسب استفاده شده است. این کمپلکس متشکل از ترکیب نانوذرات اکسید آهن و یک شلاتور است که بر روی سطح نانوذرات بارگزاری شده است. در ساختار این کمپلکس از نانوذرات اکسید آهن به عنوان بستر استفاده شده است و با توجه به اینکه آهن یک عنصر با فراوانی بالا در طبیعت و بدن انسان‌ها می‌باشد، می‌توان از این کمپلکس با توجه به ممانعت استفاده از بازدارنده‌های سنتزی به دلیل تخریب محیط زیست، به عنوان یک بازدارنده دوست‌دار طبیعت استفاده کرد. همچنین از آنجا که چنین ترکیباتی در کاربردهای پزشکی می‌تواند جهت رسانش رادیوداروها در بدن استفاده شود، نشان دهنده‌ی سازگاری آن‌ها با محیط زیست و بدن انسان است [۲۸-۲۵].

عموماً در ساختار بازدارنده‌های سنتز شده جهت استفاده در خوردگی گروه‌های عاملی فعال مانند هیدروکسیل‌ها، هترواتم و الکترون‌های پای وجود دارد، که وجود این گروه‌های عاملی در بازدارنده‌ها باعث جذب مناسب بازدارنده به صورت فیزیکی یا شیمیایی بر روی سطح می‌شوند [۲۲-۲۴]. در این مقاله یک کمپلکس جدید بر پایه نانوذرات اکسید آهن تهیه شده است که وجود گروه‌های عاملی فعال مانند هترواتم و الکترون پای در ساختار آن منجر به افزایش قدرت جذب کمپلکس بر روی سطح فلز و در نتیجه افزایش مقاومت سطح در برابر خوردگی می‌شود. عملکرد این کمپلکس به عنوان بازدارنده در محیط اسید

1 Alkaloid

2 Tannin

3 Flavonoids

کلریدریک مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور تست آمپدانس در غلظت‌های مختلف از کمپلکس تهیه شده، انجام گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل نمک‌های آهن، تترا اتیل اورتو سیلیکا (TEOS)، ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS)، کلرواستامید، زانتات (Xanthate) از شرکت مرک آلمان خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. جهت شناسایی کمپلکس تهیه شده، روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (VECTOR 22 FT-IR spectrometer) و رزونانس مغناطیسی هسته (Bruker-DRX-300 MHz)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Zeiss Evo 18 SEM) و پراش اشعه ایکس (Cu) (Wavelength: 1.5406 Å) (Bruker, D8ADVANCE, X-Ray Tube Anode: Cu, Wavelength: 1.5406 Å) مورد استفاده قرار گرفتند. از دستگاه آمپدانس (IVIUM, VERTEX, Netherland) برای اندازه‌گیری میزان مقاومت سطح فلز در برابر خوردگی استفاده شد. کاغذهای کروماتوگرافی سیلیکایی جهت تعیین میزان پیشرفت واکنش و تعیین خلوص شیمیایی و مخلوط حلال پترولیوم اتر/ اتیل استات با نسبت (۴:۱) به عنوان فاز متحرک مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- سنتز کمپلکس بر پایه نانوذرات

در این تحقیق، کمپلکسی بر پایه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن تهیه و خاصیت بازدارندگی آن مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب که نانوذرات به روش هم‌رسوبی و از ترکیب نمک‌های کلرید آهن (II) و (III) با نسبت مولی ۱ به ۲ در حلال آب و تحت اتمسفر ازلت در pH قلیایی (حدود ۱۰-۱۲) تهیه شدند [۲۵ و ۲۶ و ۲۹]. سپس سطح نانوذرات با ماده تترا اتیل اورتو سیلیکات به روش هیدرولیز اشتوبر در مخلوط حلالی آب و اتانول در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، اصلاح و فعال و در نهایت نانوذرات هسته-پوسته سیلیکایی با ماده APTES در حلال تولوئن و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، ترکیب و سطح آن‌ها با گروه‌های آمینی عامل‌دار گردید [۳۰ و ۳۱]. از ترکیب مولکول‌های زانتات و کلرو استامید، یک عامل شلاته‌کننده^۱ جدید که دارای هترواتم-های نیتروژن، گوگرد و اکسیژن می‌باشد، سنتز شد و بر روی نانوذرات کوپل گردید. اتصال لیگاند تهیه شده بر روی نانوذرات اکسید آهن و یا همان راندمان واکنش با تکنیک کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) تعیین گردید. بدین صورت که میزان مشخصی از محصول واکنش بر روی کاغذ کروماتوگرافی لکه‌گذاری شد و در فاز متحرک قرار گرفت. نانوذرات حاوی عامل شلاته‌کننده، پیوند قویتری با فاز ساکن سیلیکایی برقرار می‌کند و در $R_f = 0$ باقی می‌ماند و لیگاند آزاد کوپل نشده، توسط فاز متحرک شسته

¹ Chelator

شده و در $R_f = 17/40$ قرار می‌گیرد. با گذشت زمان لکه مربوط به لیگاند آزاد کم‌رنگ و در نهایت از بین می‌رود که نشان‌دهنده این است که لیگاند کوپل نشده به عنوان ماده اولیه به طور کامل مصرف و بر روی سطح نانوذرات اکسید آهن کوپل شده است.

۳-۲- تست آمپدانس

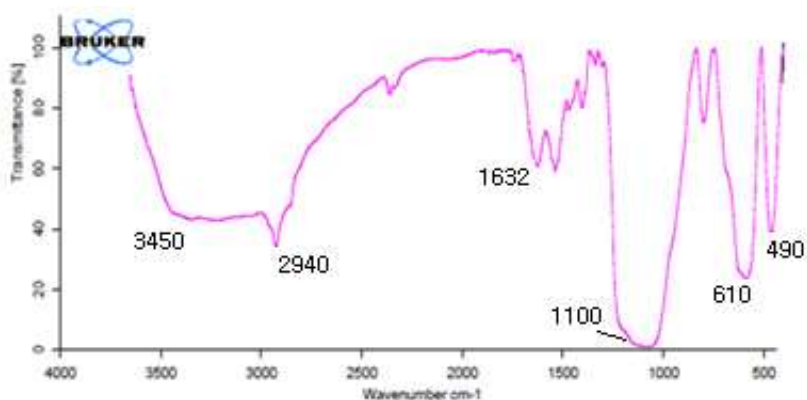
با استفاده از طیف‌نگاری آمپدانس الکتروشیمیایی، رفتار مقاومتی سطح فولاد در محلول ۱ مولار اسید هیدروکلریک در غلظت‌های ppm ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ از نانوذرات تهیه شده حاوی عامل شلات‌کننده (به عنوان بازدارنده) مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این تست از قطعات فلز فولاد کربنی در ابعاد 7×2 سانتی‌متر استفاده شد، سطح قطعه‌ها به خوبی با استفاده از سمباده صیقلی و با استون شستشو داده شد. سطح قطعات باید فاقد زبری باشد تا نانو ذره‌ی تهیه شده با ناخالصی‌های موجود بر روی قطعه فلزی کمترین تماس را داشته باشد. سپس با استفاده از بیژواکس^۱ سطح همه‌ی قطعات جهت جلوگیری از تماس سطح قطعه با محلول پوشیده شد و به کمک یک قطعه مقوا تنها به اندازه‌ی یک واحد ($1 \times 1 \text{ cm}$) از سطح بدون واکس باقی می‌ماند که این ناحیه برای انجام تست با محلول حاوی بازدارنده در تماس قرار می‌گیرد. این تست در بازه فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با پتانسیل اغتشاشی ۱۰ میلی‌ولت انجام شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- شناسایی نانوذرات اکسید آهن

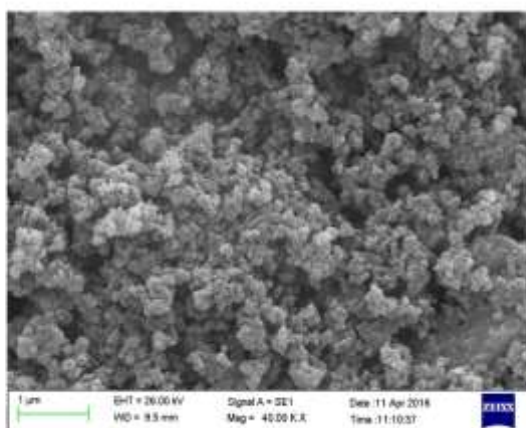
نانوذرات عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی جهت بدست آوردن اطلاعات شیمیایی در مورد پیوندها و گروه‌های عاملی موجود در سطح نمونه، با طیف‌سنجی مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ارائه شده است، پیک‌های جذبی در ناحیه $900-400 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ساختار و اسکلت اکسید آهن (ارتعاشات پیوند Fe-O) می‌باشد. نوارهای جذبی در ناحیه $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به لایه‌ی پوششی سیلیکا موجود بر سطح نانوذرات (ارتعاشات پیوندهای Fe-O-Si و Si-O-Si) می‌باشد. پیک‌های موجود در 2940 cm^{-1} ارتعاشات پیوندهای مربوط به زنجیره کربنی مولکول APTES را نشان می‌دهد. همچنین نوار ارتعاشی خمشی و کششی مربوط به پیوند گروه‌های آمینی (NH_2) نیز به ترتیب در ناحیه 1632 cm^{-1} و 3450 ظاهر شده است. بنابراین از طیف مادون قرمز این ماده می‌توان نتیجه گرفت که مولکول‌های APTES به صورت موفقیت‌آمیزی بر روی سطح نانوذرات هسته-پوسته آهن سیلیکا کوپل شده‌اند.

^۱ Bees Wax از کندوی زنبور عسل به دست می‌آید. این ماده زرد رنگ و قابل جذب در بدن است که در آب نامحلول است.



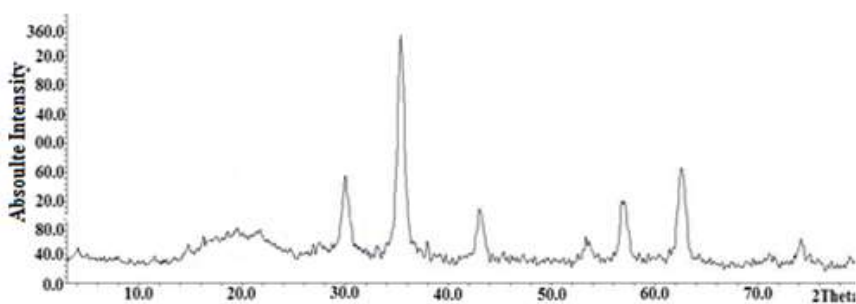
شکل ۲- طیف مادون قرمز نانوذرات عامل دار شده با گروه های آمینی

تصویربرداری SEM جهت تعیین میانگین اندازه ذرات و مورفولوژی نانوذرات هسته-پوسته مورد استفاده قرار گرفت که در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود، نانوذرات دارای مورفولوژی کروی و یکسان با توزیع اندازه ذرات باریک و میانگین اندازه ذرات ۵۴ nm می باشند.



شکل ۳- تصویر SEM نانوذرات عامل دار شده با گروه های آمینی

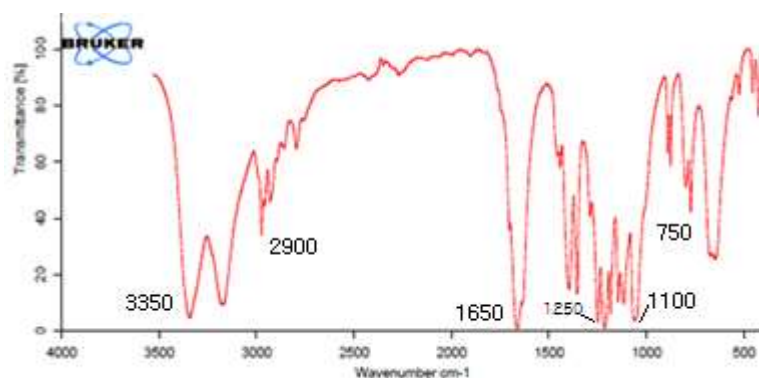
شکل ۴ نیز آنالیز پراش اشعه ایکس پودری (XRD) نانوذرات تهیه شده را نشان می دهد. الگوی پراش این ماده مطابق با پراش اکسید آهن خالص می باشد که نشان دهندهی این مطلب است که نانوذرات اکسید آهن در طی واکنش های انجام شده، بدون تغییر باقی مانده است. پیک پهن در محدوده θ ۱۶-۲۵ درجه مربوط به لایه ی پوسته سیلیکای آمورف می باشد.



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات تهیه شده

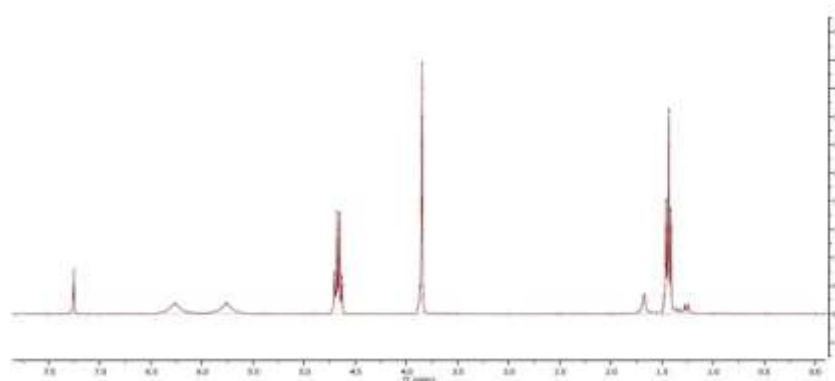
۳-۲- شناسایی مولکول شلاته کننده

طیف فرسرخ این ماده در شکل ۵ ارائه شده است. پیک ظاهر شده در ناحیه $2900-2800\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H و پیک قوی ظاهر شده در 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O گروه آمیدی است. پیک جذبی که در نواحی 1100 cm^{-1} و 750 cm^{-1} دیده می‌شود به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن CS_2 می‌باشند. پیک پهن و قوی گروه‌های آمین آزاد (NH_2) نیز در ناحیه 3350 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین پیک مربوط به ارتعاش پیوند C-N در 1250 cm^{-1} ظاهر شده است. این پیک‌های جذبی نشان می‌دهند که عامل شلات کننده به صورت موفقیت آمیزی سنتز شده است.



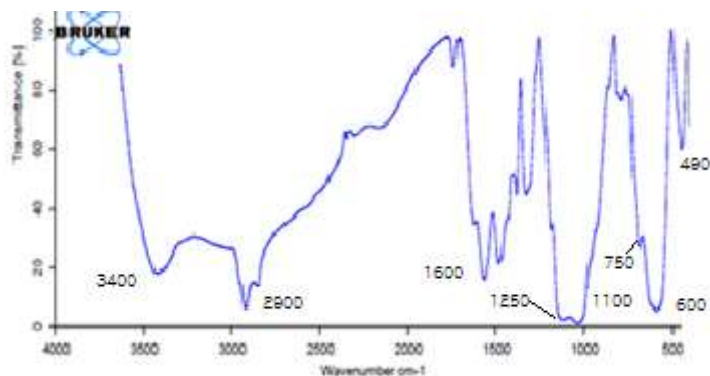
شکل ۵- طیف مادون قرمز مولکول شلاته کننده

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته مولکول شلاته کننده ($^1\text{H NMR}$) در شکل ۶ نشان داده شده است. نوارهای موجود در طیف، سنتز مولکول‌های شلاته کننده استامیدوزانتات را به خوبی تایید می‌کنند.

شکل ۶- طیف $^1\text{H NMR}$ مولکول شلاته کننده

۳-۳- بررسی کوپل مولکول شلاته کننده بر روی نانوذرات عامل دار شده

طیف فرسرخ این ماده در شکل ۷ ارائه شده است. همانطور که در طیف قابل مشاهده است تمامی پیک‌های مربوط به اسکلت فلزی نانوذرات و پوشش‌های آلی موجود بر روی سطح آن‌ها و همچنین پیک‌های مربوط به عامل شلات کننده وجود دارند. بنابراین نتیجه می‌شود که مولکول‌های استامیدوزانتات به خوبی بر روی سطح نانوذرات متصل شده‌اند.



شکل ۷- طیف IR مربوط به کوپل شلاتور بر روی نانوذرات

۳-۴- آزمون آمپدانس الکتروشیمیایی

با استفاده از طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، رفتار خازنی و مقاومتی سطح فولاد کربنی در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید در غلظت‌های مختلف بازدارنده (نانو ذرات کوپل شده به شلاتور استامیدوزانتات) در شکل ۷ نشان داده شده است. پوشش‌دهی سطح و بازده بازدارنده به ترتیب از رابطه ۴-۱ و ۴-۲ محاسبه می‌شود [۳۲]:

$$\theta = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \right) \quad (1-4)$$

$$\eta\% = \theta \times 100 \quad (2-4)$$

در روابط فوق R_{ct} و R_{ct}° به ترتیب مقاومت لایه انتقال بار در غیاب بازدارنده و مقاومت لایه انتقال بار در حضور بازدارنده می‌باشند. شکل ۷ نشان می‌دهد که افزایش غلظت بازدارنده به محلول اسیدی باعث افزایش مقدار R_{ct} می‌شود. علاوه بر این، این منحنی نشان می‌دهد که حلقه‌های خازنی به صورت نیم دایره کامل نیستند و حالت فشرده‌ای را نشان می‌دهند، بنابراین مدار معادل در شکل ۸ برای فصل مشترک فلز / محلول پیشنهاد شده است. این مدار معادل شامل CPE و R_{ct} موازی با آن است. اجزای موازی در مدار، با R_s ، که بین لایه دو الکتریکی الکتروود و نوک الکتروود مرجع وجود دارد، سری هستند [۳۰ و ۳۱]. برای هر مجموعه‌ای از داده‌های تجربی، پارامترهای R_{ct} ، Y_0 ، n ، R_s با استفاده از برنامه EIS Spectrum analyzer ارزیابی شد. امپدانس CPE با معادله زیر تعریف می‌شود [۳۵].

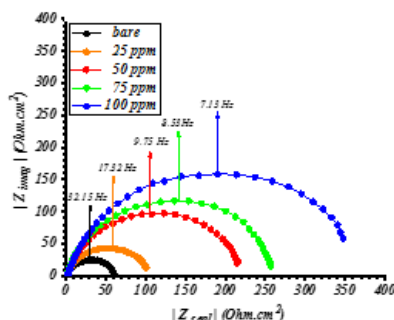
$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} \cdot (2\pi f_{max})^{-n} \quad (3-4)$$

در معادله فوق، Y_0 ثابت CPE است، n انحراف از حالت ایده‌آل است که بین ۰ و ۱ تغییر می‌کند و هنگامی که n نزدیکتر به ۱ است، نزدیک به حالت ایده‌آل است، $j = \sqrt{-1}$ یک عدد موهومی است و f_{max} فرکانس در مقیاس هرترز است، جایی که $|Z_{imag}|$ در منحنی نایکوئست^۱ حداکثر مقدار است. مقدار خازن دو لایه (C_{dl}) برای CPE نیز از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$C_{dl} = Y_0 \cdot (2\pi f_{max})^{n-1} \quad (4-4) \quad [32]$$

¹ Nyquist

منحنی نایکوئست در شکل ۸ نشان می‌دهد که افزودن ممانعت کننده در غلظت های ۲۵ ppm و ۵۰ ppm باعث افزایش معمولی قطر نیم‌دایره شده است و درجایی که غلظت برابر ۱۰۰ ppm شد نیم دایره بیشترین قطر را دارد. این نتایج که حاکی از افزایش مقاومت سطح به خوردگی به علت مسدود کردن نقاط فعال می‌باشد. به دلیل داشتن یک حلقه می‌توان گفت افزودن بازدارنده موجب تقویت لایه انتقال بار سطح گردیده و لایه دیگری در سطح حضور نداشته است.



شکل ۸- شماتیک دیاگرام نایکوئست فولاد کربنی در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید، بدون حضور بازدارنده و با حضور بازدارنده در غلظت های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ppm بازدارنده.

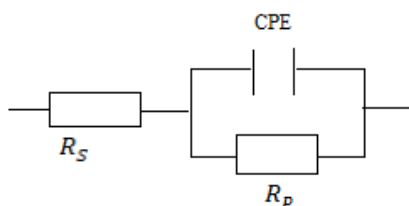
نتایج این تست در جدول ۱ آمده است. از نتایج بدست آمده ثابت می‌شود که افزودن بازدارنده به محلول تا غلظت ۱۰۰ ppm باعث افزایش مقاومت لایه انتقال بار در سطح الکتروود کاری و کاهش ظرفیت خازن این لایه می‌شود که این امر باعث افزایش بازده بازدارندگی می‌شود، لذا غلظت ۱۰۰ ppm به عنوان غلظت بهینه بازدارنده گزارش شد. مقادیر مطلق ماژول امپدانس ($|Z|$)، زاویه فاز ($-\theta^\circ$) و پارامترهای محاسبه شده از منحنی های Nyquist در جدول ۱ گزارش شده است. افزایش مقدار θ با افزایش غلظت بازدارنده (نانو ذرات کوپل شده به شلاتور استامیدوزانتات) به محلول نشان می‌دهد که این ماده روی سطح فولاد جذب شده است. افزایش پوشش دهی سطح ممکن است به دلیل تعویض مولکول های این ترکیب با مولکول های آب یا افزایش ضخامت لایه دوگانه در حین جذب باشد. همچنین مقادیر $\eta\%$ نشان می‌دهد که راندمان بازدارندگی همزمان با افزایش پوشش دهی سطح افزایش می‌یابد [۳۳ و ۳۴]. مقادیر $|Z|$ در جدول نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نمونه‌ها در محلول خورنده، مقدار مطلق ماژول امپدانس افزایش می‌یابد. این افزایش در مقادیر $|Z|$ با محافظت بهتر سطح فولاد در برابر خوردگی با جذب مولکول بازدارنده بر روی سطح فولاد مرتبط است. بر اساس نتایج موجود در جدول ۱ می‌توان به این نتیجه رسید که بازدارنده‌ی استفاده شده در محلول یک مولار هیدروکلریک اسید، باعث کاهش مقادیر Y_0 و C_{dl} می‌شود، از این رو می‌توان دریافت که کاهش در ثابت دی الکتریک موضعی یا افزایش ضخامت لایه دوتایی الکتریکی با توجه به این رفتار رخ می‌دهد، همچنین با جذب مولکول بازدارنده بر روی سطح فولاد نرخ تبدیل اتم های آهن به یون Fe^{+2} کاهش می‌یابد [۳۵ و ۳۶]. مقادیر زاویه فاز ($-\theta^\circ$) که از بالاترین قسمت منحنی زاویه فاز بدست می‌آید، نشان می‌دهد که این مقدار برای نمونه موجود در محلول bare به ۹۰ درجه نرسیده است. این بدان معنی است که سطح نمونه در محلول خورنده زبر و خشن است.

جدول ۱. نتایج حاصل از تست طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی بدون حضور بازدارنده و با حضور بازدارنده در غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ppm بازدارنده

باتوجه به نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت بازدارنده به محلول مقدار $-\theta^{\circ}$ افزایش می‌یابد و از $۵۹/۶۳$ به $۷۰/۴۴$ رسیده است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت بازدارنده به کار رفته در این مطالعه، مولکول‌های بازدارنده با جذب روی سطح فلز، ناهمواری سطح را کاهش داده و یک لایه محافظ را روی سطح فولاد ایجاد می‌کنند [۳۸ و ۴۰].

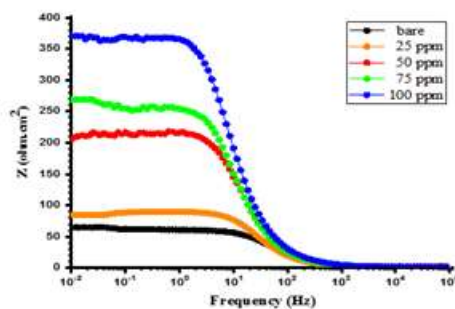
Conc. of inhibitor (ppm)	Y ₀ ($\mu\Omega^{-1} \cdot S^n \cdot cm^{-2}$)	CPE		Error of n (%)	Nyquist curves				Bode phase angle and Bode Modulus plots		
		c _{dl} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n		R _s ($\Omega \cdot cm^2$)	R _{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	θ	η_I %	Z	$-\theta^{\circ}$	
Bare	-	192.12	134.56	0.91	0.0615	2.32	59.17	-	-	63.30	59.63
25	130.65	83.24	0.87	0.0269	2.01	102.58	0.4212	42.12	105.14	67.51	
AS	50	102.56	76.25	0.93	0.1435	2.10	212.70	0.7215	72.15	205.42	68.32
75	97.95	68.12	0.95	0.1894	1.65	255.04	0.7670	76.70	363.49	70.41	
100	95.24	64.05	0.87	0.1439	2.02	356.57	0.8319	83.19	370.07	70.44	

مدار پیشنهادی استفاده شده در نتایج امپدانس الکتروشیمیایی به صورت مدار ساده می‌باشد که در شکل ۹ نشان داده شده است.

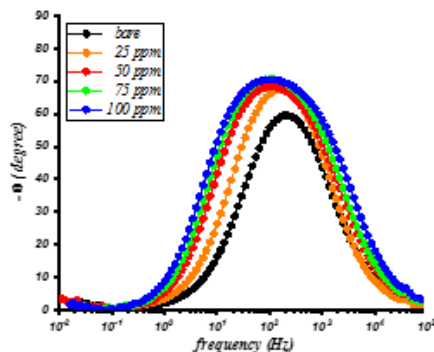


شکل ۹- الگویی از مدار معادل ساده پیشنهادی

با استفاده از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، رفتار خازنی و مقاومتی سطح فولاد کربنی در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید در غلظت‌های مختلف بازدارنده به ترتیب در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۰- شماتیک دیاگرام باد پلات فولاد کربنی در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید، بدون حضور بازدارنده و با حضور بازدارنده در غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ppm بازدارنده.



شکل ۱۱- شماتیک دیاگرام زاویه فازی فولاد کربنی در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید، بدون حضور بازدارنده و با حضور بازدارنده در غلظت های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ppm بازدارنده.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، رفتار خازنی و عملکرد نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی حاوی عامل شلاته کننده به عنوان عامل بازدارنده جهت مقاومت سطح فولاد کربنی بر روی خوردگی در محیط اسید هیدروکلریک با استفاده از طیف نگاری آمپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید در غلظت های مختلف بازدارنده (نانوذرات کوپل شده به شلاتور استامیدوزانتات) مورد بررسی قرار گرفت. آزمون آمپدانس الکتروشیمیایی نتایج نشان داد که با افزایش غلظت بازدارنده، مولکول های بازدارنده بر روی سطح فلز جذب شده و ناهمواری سطح کاهش یافته و مقاومت لایه انتقال بار در سطح الکتروود تا $2 \Omega \text{ cm}^2$ افزایش می یابد و در غلظت ۱۰۰ ppm از بازدارنده بهترین نتیجه حاصل می شود. با توجه به اینکه بازدارنده های شیمیایی، برای محیط زیست مخرب می باشند، در این تحقیق از یک نمونه کمپلکس شیمیایی جهت جلوگیری از خوردگی استفاده شده است که بر خلاف دیگر بازدارنده های شیمیایی، زیست سازگار بوده و به عنوان یک بازدارنده دوستدار طبیعت می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۵- تقدیر و تشکر

این تحقیق در قالب پروژه درون پژوهشگاهی و با استفاده از اعتبارات پژوهشی پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای انجام شده است، لذا نویسندگان جهت حمایت های مالی و معنوی آن مرکز صمیمانه تقدیر و تشکر می نمایند.

۶- منابع

- [1] T. Douadi. H. Hamani. D. Daoud. M. Al-noaimi. *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.* **71** (2016) 1.
- [2] A. Ghazoui. N. Benchat. F. El-hajjaji. M. Taleb. Z. Rais. *J. Alloys. Compd.* **693** (2017) 510.
- [3] M. S. Al-Otaibi. A. Al-Mayouf. A. A. Mousa. *Arab. J. Chem.* **7** (2014) 340.
- [4] I. B. Obot. N. O. Obi-Egbedi. S. A. Umoren. *Corros. Sci.* **51** (2009) 1868.
- [5] A. Yıldırım. M. Çetin. *Corros. Sci.* **50** (2008) 155.
- [6] V. Gentil. *Corrosão*, 4^a ed., Rio de Janeiro: LTC, (2003).
- [7] S. Mato. G. Alcal'á. T. G. Woodcock. *Electrochim. Acta.* **50** (2005) 2461.
- [8] P. R. Roberge. *Handbook of corrosion engineering*. New York: Mc Graw Hill Handbook. (1999).

- [9] S. Dimitra. *Synth. Met.* **118** (2001) 133.
- [10] A. Negm. G. Kandile. A. Mohammed. *Corros. Sci.* **65** (2012) 94.
- [11] A. M. Abdel-Gaber. B. A. Abd-El-Nabey. E. Khamis. *Desalination.* **278** (2011) 337.
- [12] M. Salasi. T. Sharabi. E. Roayaei. M. Aliofkhazraei. *Mat. Chem. Phys.* **104** (2007) 183.
- [13] G. Blustein. R. Romagnoli. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **290** (2006) 7.
- [14] P. Bommersbach. C. Alemany-Dumont. J. P. Millet. *Electrochim. Acta.* **51** (2005) 1076.
- [15] A. Lecante. F. Robert. P. A. Blandinières. C. Roos. *Curr. Appl. Phys.* **11** (2011) 714.
- [16] K. Radojčić. S. Berković. J. Kovač. *Corros. Sci.* **50** (2008) 1498.
- [17] P. C. Okafor. M. E. Ikpi. I. E. Uwah. *Corros. Sci.* **50** (2008) 2310.
- [18] A. Umoren. M. Solomon. *J. Environ. Chem. Eng.* **5** (2017) 246.
- [19] E. Ituen. O. Akaranta. A. James. *Sustainable Materials and Technologies.* **11** (2017) 12.
- [20] M. Shabani-Nooshabadi. M. S. Ghandchi. *J. Ind. Eng. Chem.* **31** (2015) 231.
- [21] M. Bozorg. T. S. Farahani. Z. Chaghazardi. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 4295.
- [22] T. Douadi. H. Hamani. D. Daoud. M. Al-noaimi. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **71** (2017) 388.
- [23] A. Ghazoui. N. Benchat. F. El-hajjaji. M. Taleb. R. Saddik. *J. Alloys. Compd.* **693** (2017) 510.
- [24] T. T. Qin. J. Li. H. Q. Luo. *Corros. Sci.* **53** (2011) 1072.
- [25] Z. Pourmanouchehri. M. Jafarzadeh. S. Kakaei. E. Sattarzadeh. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **28** (2018) 1980.
- [26] E. Sattarzadeh. M. M. Amini. S. Kakaei. A. Khanchi. *Radiochim. Acta.* **106** (2018) 897.
- [27] S. T. Tabatabaei. A. Malekzadeh. L. Sarbaz. H. Niknejad. A. Ramazani. *J. of Applied Chemistry.* **15** (2020) 55. (In Persian).
- [28] M. Fathi. F. Moghadamianpour. *J. of Applied Chemistry.* **11** (2016) 47. (In Persian).
- [29] M. Bahmaie. L. Abbasi. M. Faraji. *J. of Applied Chemistry.* **8** (2013) 29. (In Persian)
- [30] E. Sattarzadeh. M. M. Amini. S. Kakaei. A. Khanchi. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **317** (2018) 1333.
- [31] E. Sattarzadeh. S. Kakaei. S. M. M. Moharreri. *Advances in Nanochemistry.* **2** (2019) 62.
- [32] P. D. T. O'Connor. *Qual. Reliab. Eng. Int.* **3** (1987) 210.
- [33] M. S. razi. *Corrosion control in industries.* Iranian Corrosion Association. (1376) vol 1. (In Persian).
- [34] C. Nathan. *Corrosion inhibitors.* Huston Texas, National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston. (1973). PP. 279.
- [35] I. Radojčić. K. Berković. S. Kovac. *Corros. Sci.* **50** (2008) 1498.
- [36] C. M. Fernandes. L. X. Alvarez. N. E. dos Santos. *Corros. Sci.* **149** (2019) 185.
- [37] M. A. Bedair. S. A. Soliman. M. A. Hegazy. *J. Adhes. Sci. Technol.* **33** (2019) 1139.
- [38] M. A. Hegazy. A. M. Badawi. *Corros. Sci.* **69** (2013) 110.
- [39] R. Sadeghi Erami. M. Amirnasr. S. Meghdadi. M. Talebian. *Corros. Sci.* **151** (2019) 190.
- [40] C. Wang. C. J. Chen. J. Han. C. Wang. *J. Alloys. Compd.* **771** (2019) 736.