

بررسی رفتار حفاظتی پوشش سیلانی بر روی زمینه فولاد کربنی اسیدشویی شده: اثر افزودن بازدارنده‌های بنزیامیدازول و بنزوتیازول به محلول اسیدشویی

سید سیامک روزمه^۱، رضا نادری محمودی^{۲*}، محمد مهدویان احدی^{۲**}

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۵۶۳ - ۱۱۱۵۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۵۶۳ - ۱۱۱۵

۳- دانشیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴ - ۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۵/۱

چکیده

تأثیر افزودن دو بازدارنده بنزیامیدازول و بنزوتیازول به محلول اسیدی آماده‌سازی سطح زمینه فولاد کربنی بر رفتار مقاومت به خوردگی پوشش سیلان اعمالی با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، پلاریزاسیون، میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی (FESEM) و نویز الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج EIS، پلاریزاسیون و نویز الکتروشیمیایی نشان داد که حضور بازدارنده، خوردگی شدید سطح را کنترل کرده که این امر در حصول فیلم سیلانی یکنواخت و با عملکردی مطلوب بسیار مؤثر است. شدت جریان خوردگی از $108 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ در غیاب بازدارنده به حدود $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به ترتیب در حضور بنزیامیدازول و بنزوتیازول کاهش یافت. تصاویر FESEM نیز وجود محصولات خوردگی با یکنواختی بهتر در حضور بازدارنده‌ها را تأیید کرد. نتایج آزمون شیمیایی EDS نیز نشان داد که بازدارنده بنزوتیازول قدرت جذب بهتری بر روی زمینه فولادی دارد و شرایط سطحی بهتری جهت تشکیل فیلم سیلان رویی را مهیا می‌کند.

واژه‌های کلیدی: فولاد کربنی، اسیدشویی، بازدارنده، پوشش سیلان.

Evaluation of Protective Behavior of a Silane Coating on Acid Cleaned Mild Steel Substrate: The Effect of Addition of Benzimidazole and Benzothiazole to the Acid Cleaning Solution

S. S. Rouzmeh¹, R. Naderi^{1*}, M. Mahdavian^{2**}

1- School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, P.O. Box: 11155-4563, Tehran, Iran

2- Department of Surface Coatings & Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 08-04-2019

Accepted: 30-09-2019

Available online: 22-07-2020

Abstract

The influence of adding benzimidazole (BIA) and benzothiazole (BTA) as corrosion inhibitors to the acidic solutions on corrosion behavior of silane coatings was investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), polarization test, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and electrochemical noise method. The results of EIS, polarization and electrochemical noise showed that the presence of inhibitors reduce severe corrosion attacks on metals' surface leading to obtain uniform silane coatings. Corrosion current density was reduced from $108 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in the absence of inhibitor to about 64 and $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in the presence of BIA and BTA, respectively. FESEM images confirmed that presence of inhibitors provides uniform corrosion products. Moreover, EDS Results well confirmed previous electrochemical results by claiming that benzothiazole surface adsorption is higher than benzimidazole. J. Color Sci. Tech. 14(2020), 105-116©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Mild steel, Pickling, Corrosion inhibitor, Silane coating.

*Corresponding author: rezanaderi@ut.ac.ir

**mahdavian-m@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

اعمال پوشش‌های محافظ خوردگی یکی از موثرترین و مهم‌ترین راه‌های افزایش عمر سازه‌های فلزی در محیط‌های خوردنده بشمار می‌آید. در این راستا، جهت بهبود مقاومت به خوردگی سطح و افزایش چسبندگی بین پوشش‌های آلی با زمینه فلزی از پوشش‌های تبدیلی استفاده می‌شود. از جمله پوشش‌های تبدیلی پرکاربرد، پوشش‌های بر پایه کرومات می‌باشند [۲، ۱]. برخلاف عملکرد عالی، این پوشش‌ها سمی و سرطان‌زا هستند [۵-۳]. از این رو به دلیل قوانین سخت زیست‌محیطی، کاربرد پوشش‌های کرومات طی چندین سال اخیر بسیار محدود شده است. بنابراین تلاش‌های بسیاری به منظور جایگزینی آنها صورت گرفته است که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به پوشش‌های هیبریدی بر پایه سیلان اشاره نمود. طی چند سال اخیر، آزمایشات زیادی روی پوشش‌های سیلان سل-ژل به عنوان پوشش‌های زیست‌سازگار با خواص مقاومت در برابر خوردگی و چسبندگی مطلوب انجام شده است. در این آزمایشات، عوامل مختلف اثرگذار بر عملکرد پوشش سیلان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۹-۶]. عملکرد حفاظتی پوشش‌های بر پایه سیلان به عواملی مختلفی وابسته است که از آن جمله می‌توان به آماده‌سازی سطح، ساختار مولکولی سیلان، غلظت و pH محلول، مدت زمان آبکافت و مدت زمان و دمای مرحله پخت اشاره کرد. جهت نشان دادن اهمیت مرحله آماده‌سازی سطح زمینه لازم است، سازوکار چسبندگی پوشش سیلان به سطح فلز بررسی شود. فرمول عمومی سیلان، $(RO)_3SiY$ است که در آن RO گروه آلکوکسی و Y گروه آلی غیرقابل آبکافت مثل اپوکسی است که مسؤلیت چسبندگی به پوشش آلی بالایی را دارد. طی واکنش آبکافت، پیش‌سازهای سیلانی با آب واکنش می‌دهد و گروه Si-OH ایجاد می‌شود. از طرفی با ایجاد گروه هیدروکسیل (Me-OH) بر روی سطح زمینه (با بکارگیری روش‌های آماده‌سازی سطح) و سپس اعمال پوشش سیلان بر روی آن، طی واکنش تراکمی پیوند هیدروژنی بین سطح فلز و محلول سیلان رخ می‌دهد. با حرارت دادن طی فرآیند پخت این پیوندها تبدیل به پیوند قوی کولانسی Si-O-Me می‌شوند. تشکیل این پیوند، چسبندگی خوب لایه سیلان به سطح فلزی را توجیه می‌کند [۱۱، ۱۰].

یکی از روش‌های افزایش چسبندگی و پیرو آن افزایش قابلیت سدکنندگی پوشش سیلان تمرکز بر روی عوامل آماده‌سازی زمینه می‌باشد که از آن جمله میتوان به pH محلول اسیدشویی، نوع اسید و بازدارنده مورد استفاده در محلول اسیدشویی اشاره کرد. محلول‌های اسیدی به طور عمده جهت زنگ‌زدایی و تمیزکاری سطوح استفاده می‌شوند [۱۰]. به علاوه اسیدشویی یکی از روش‌های مناسب جهت فعال‌سازی سطوح فلزی برای اعمال پوشش‌روبی می‌باشد [۱۴، ۱۳]. معمولاً از بازدارنده‌های آلی جهت کاهش حملات ناشی از خوردگی محلول اسیدشویی استفاده می‌شود که سازوکار آن‌ها جذب فیزیکی

یا شیمیایی بر روی سطح فلز می‌باشد.

تاکنون تحقیقاتی بر روی محلول اسیدشویی انجام شده است که از آن جمله می‌توان به بررسی تاثیر pH محلول اسید فسفریک در آماده‌سازی سطح فولاد بر عملکرد حفاظتی پوشش هیبریدی سیلان [۱۵] و بررسی تأثیر استفاده از اسیدهای مختلف در محلول آماده‌سازی برای دستیابی به پوشش سیلان مقاوم اشاره کرد [۱۶]. در تحقیقات مذکور نشان داده شد که عملکرد حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌های سیلان اعمال شده بر روی سطوح اسیدشویی شده حدود ۴ برابر قلیاشویی است. همچنین شرایط بهینه برای آماده‌سازی اسیدی سطح فولاد نرم در $pH=3$ مهیا گردید. به علاوه فرانکوت و همکارانش [۱۷] شرایط مختلف آماده‌سازی سطح آلیاژ آلومینیم با پوشش سیلانی BTSE^۱ را در محیط قلیایی بررسی کرده و به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار گروه‌های هیدروکسی، نرخ جذب مولکول‌های سیلان روی سطح آماده‌سازی شده افزایش یافته است.

در راستای فعالیت‌های پژوهشی پیشین این گروه، در این مطالعه سعی گردیده است تا عملکرد پوشش سیلان سل-ژل بر زمینه فولادی آماده‌سازی شده در محلول اسیدشویی اسید سولفوریک با $pH=3$ در حضور بازدارنده‌های بنزوتایازول^۲ و بنزیامیدازول^۳ با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی اعم از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۴، پلاریزاسیون و نویز الکتروشیمیایی و همچنین آزمون FESEM-EDS بررسی شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

از ورقه‌های فولاد کربنی با مشخصات نشان داده شده در جدول ۱ به ابعاد 70×30 میلی‌متر مربع جهت تهیه نمونه‌های فولادی استفاده شد. در این آزمایش از اسید سولفوریک (۹۷٪) با $pH=3$ در حضور بازدارنده‌های بنزوتایازول (BTA) و بنزیامیدازول (BIA) (محصول شرکت مرک^۵) جهت فعال‌سازی سطح فولاد استفاده شد. جدول ۲ مشخصات بازدارنده‌های استفاده شده در آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. پیش‌سازهای سیلانی مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از متیل تری اتوکسی سیلان^۶، تترا اتوکسی سیلان^۷ و گلیسیدوکسی پروپیل تری اتوکسی سیلان^۸ که از شرکت آلدریج تهیه شده‌اند.

1- 1,2-bis[triethoxysilyl] ethane

2- Benzothiazole

3- Benzimidazole

4- Electrochemical Impedance Spectroscopy

5- Merck

6- Methyltriethoxysilane (MTES)

7- Tetraethoxysilane (TEOS)

8- γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane (γ -GPS)

جدول ۱: ترکیب شیمیایی ورقه‌های فولاد نرم.

عنصر	Fe	C	Si	Mn
درصد وزنی	۹۷٫۷	۰٫۱۹	۰٫۴۱۵	۱٫۳۹
عنصر	P	S	Cr	Mo
درصد وزنی	<۰٫۰۰۵۰	<۰٫۰۰۵۰	۰٫۰۲۶	۰٫۰۱۸
عنصر	Co	Cu	Nb	-
درصد وزنی	۰٫۰۵۵۹	۰٫۰۴۲۹	۰٫۰۴۸۱	-

جدول ۲: خصوصیات شیمیایی و مولکولی بازدارنده های استفاده شده

جرم مولکولی	فرمول شیمیایی	بازدارنده
۱۳۵٫۱۹	C ₇ H ₅ NS	Benzothiazole(BTA)
۱۱۸٫۱۴	C ₇ H ₆ N ₂	Benzimidazole(BIA)

همراه رزین کلوفونی^۲ پوشش داده شد تا بتوان سطحی به مساحت ۱ سانتی متر مربع را جهت در تماس قرارگیری با محلول خورنده فراهم کرد. آزمون طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محیط ۰٫۱۰ مولار کلریدسدیم انجام گرفت. آزمون نویز الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون نیز بر روی نمونه‌های بدون پوشش سیلان در محلول‌های آماده‌سازی زمینه انجام گرفت.

آزمون طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی از طریق سیستم سه الکترودی شامل الکترود کمکی از جنس پلاتین، الکترود مرجع از نوع کالومل اشباع و الکترود کاری صورت گرفت. انجام آزمون طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی بعد از ۶ ساعت غوطه‌وری در محلول نمکی توسط دستگاه Ivium Compactsat انجام گرفت. در پتانسیل مدار باز^۳، موج سینوسی اعمال شده دارای دامنه ولتاژ ۵ میلی ولت در محدوده فرکانس ۱۰۰ KHz تا ۱۰mHz اعمال شد. تحلیل داده‌ها با کمک نرم‌افزار ZSimp322 انجام گرفت.

آزمون پلاریزاسیون با استفاده از همان سیستم سه الکترودی با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه و در محدوده پتانسیل ۲۵۰+ تا ۲۵۰- میلی‌ولت اعمال شد. آزمون پلاریزاسیون، پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول‌های اسیدی انجام گرفت.

آزمون نویز الکتروشیمیایی نیز با استفاده از دو نمونه بدون پوشش با شرایط و ابعاد یکسان به عنوان الکترودهای کاری به همراه الکترود مرجع کالومل اشباع انجام شد. ثبت داده‌های خام نویز هم‌زمان هم به صورت داده‌های پتانسیل و هم جریان توسط دستگاه Ivium Compactstat بدست آمد. ثبت داده‌های نویز به مدت ۲۰۰۰ ثانیه با فرکانس نمونه‌برداری ۲ هرتز در محلول‌های اسیدی انجام شد. بررسی داده‌های

برای تنظیم pH محلول سیلان از اسید استیک آزمایشگاهی و برای تنظیم pH محلول اسیدشویی از اسیدسولفوریک ۹۸-۹۵٪ آزمایشگاهی و همچنین برای فعال تر کردن سطح از آب اکسیژنه ۳۵٪ آزمایشگاهی استفاده شد. اسید استیک، اسید سولفوریک و آب اکسیژنه مورد استفاده شرکت صنایع شیمیایی مجلی تهیه شدند.

۲-۲- روش کار

جهت تهیه مخلوط سیلان نسبت‌های برابر وزنی از سه پیش‌ساز ذکر شده به همراه ۱۰ درصد وزنی آب اسیدی استفاده شد. ترکیب حاصل به مدت ۲۴ ساعت بر روی هم‌زن مغناطیسی با سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد. برای آماده‌سازی محلول‌های اسیدشویی بعد از اضافه کردن اسیدسولفوریک به آب مقطر (برای رسیدن به pH=۳)، ۱ میلی‌مولار از بازدارنده‌های بنزوتیازول و بنزیمیدازول به محلول اضافه شد. جهت فعال‌سازی سطح، نمونه‌ها در محلول‌های اسیدی با شرایط مختلف به مدت ۱۰ ثانیه در دمای اتاق غوطه‌ور شدند. سپس ورقه‌ها با استفاده از آب مقطر به خوبی شستشو و در دمای اتاق (۲۵ °C) خشک شدند. اعمال پوشش سیلان روی سطح فلز از طریق غوطه‌ور کردن نمونه‌ها به صورت عمودی در محلول آبکافت شده سیلان انجام شد. پیش از خروج از محلول، نمونه‌های فلزی به مدت ۲ دقیقه در داخل آن قرار داده شدند. پس از خروج از محلول، نمونه‌های فلزی به مدت ۳۰ دقیقه در داخل آن با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

بعد از طی کردن فرآیند اعمال پوشش و پخت آن، برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌ها با استفاده از مخلوط موم^۱ مذاب به

2- Colophony
3- Open circuit potential

1- Bees wax

عصر فاز ثابت لایه دوگانه هستند) و تغییرات مقاومت انتقال بار به عنوان یکی از مشخصه‌های حاصل از این مدل‌سازی در شکل ۳ ارائه گردیده است. لازم به توضیح است برای تمام نمونه‌ها تنها یک ثابت زمانی در طیف‌ها مشاهده شد که آن هم مربوط به واکنش انتقال بار در فصل مشترک فلز - الکترولیت است.

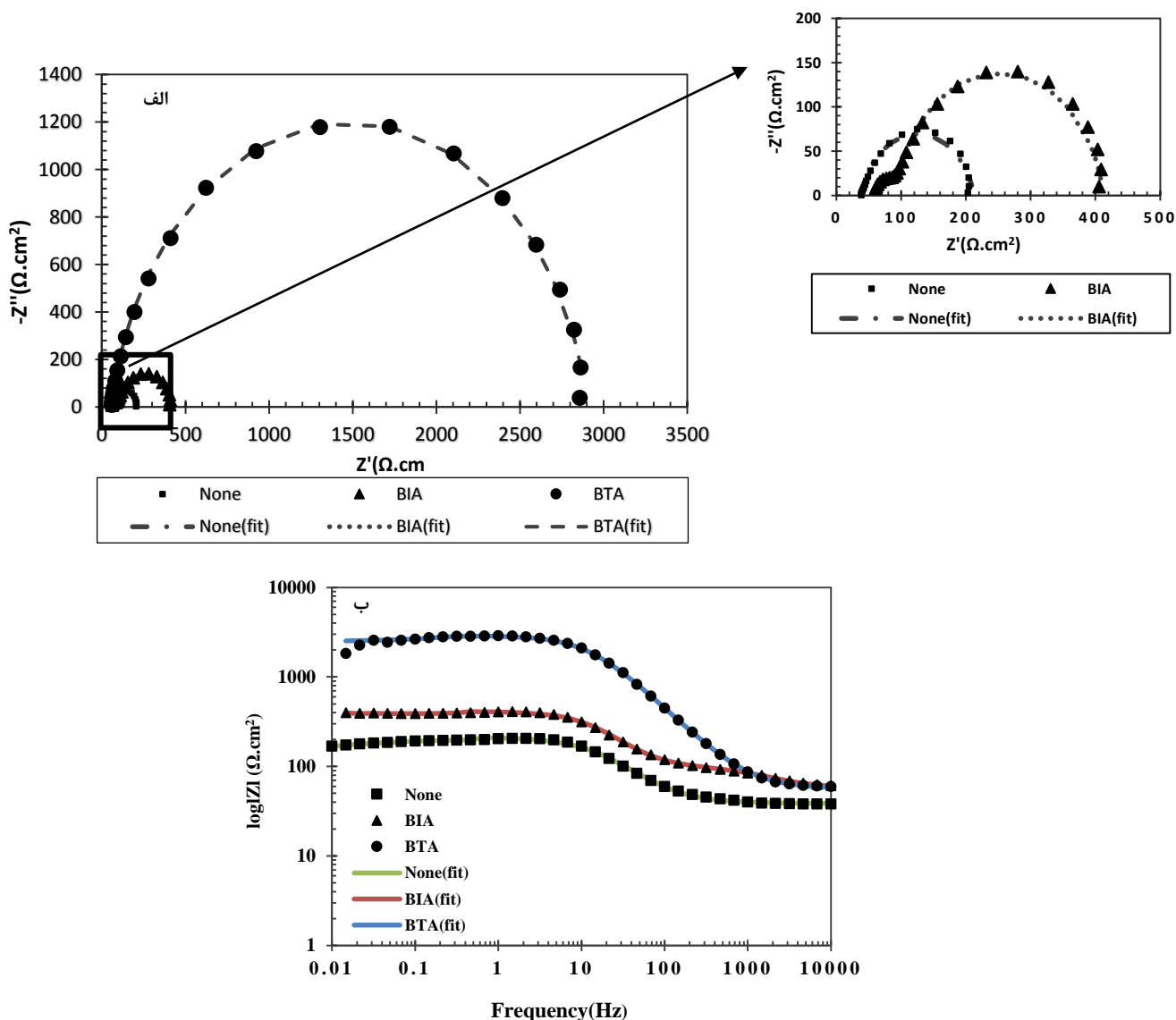
با قرار گرفتن نمونه در محلول اسیدشویی با گذر زمان بازدارنده با جذب بر روی سطح فلز نقش کاهندگی سرعت واکنش‌های آندی یا کاتدی و یا هر دوی آن‌ها را ایفا می‌کند. هر چه مقدار مقاومت انتقال بار بیشتر باشد دلیل بر بیشتر بودن نقش بازدارندگی ترکیب آلی استفاده شده می‌باشد. از طرفی مقدار پایداری، یکنواختی و تراکم لایه‌های اکسیدی موضوعی است که بر مقدار انتقال بار تأثیر می‌گذارد.

۱- Field emission scanning electron microscopy

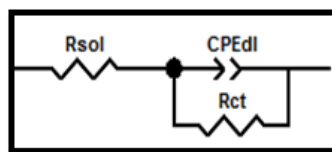
نویز توسط روش Wavelet با کمک نرم‌افزار Matlab انجام گرفت. به منظور انجام آزمون‌های آنالیز سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی^۱ مدل Zeiss ultra 60 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

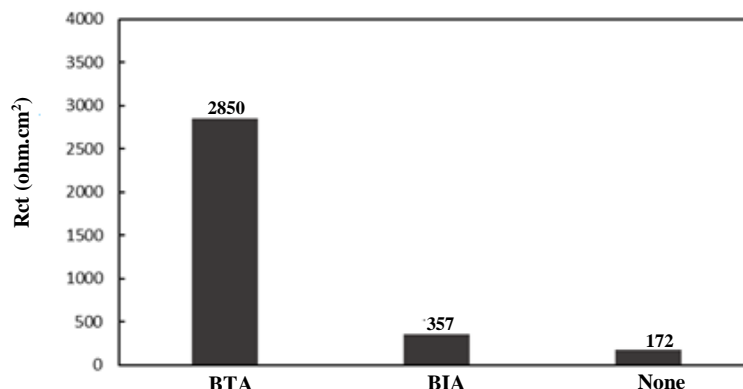
جهت بررسی تأثیر حضور و عدم حضور بازدارنده‌های BTA و BIA بر روی رفتار الکتروشیمیایی نمونه فلزی و مقایسه بین تأثیر این دو بازدارنده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی سطوح فلز بدون پوشش در حضور محلول اسیدشویی کمک گرفته شد. شکل ۱ منحنی‌های حاصل از این آزمون بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدشویی می‌باشد. طیف‌های به دست آمده، با استفاده از مدار معادل شکل ۲ مدل شدند (در این مدار، R_{so} بیانگر مقاومت محلول و R_{ct} و CPE_{dl} به ترتیب نمایانگر مقاومت انتقال بار و



شکل ۱: منحنی‌های الف) نایکوئیست و ب) باد-مدول نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدشویی در حضور و عدم حضور بازدارنده‌ها.



شکل ۲: مدار معادل الکتریکی برای مدل کردن طیف‌های امپدانس نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدشویی در حضور و عدم حضور بازدارنده‌ها.



شکل ۳: مقادیر مقاومت انتقال بار حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدشویی در حضور و عدم حضور بازدارنده‌ها.

داده های پلاریزاسیون با رابطه واگنر-تراود^۱ به دست آمده است [۱۸]. در این جا نیز مشاهده می‌شود در حضور بازدارنده BTA چگالی جریان خوردگی به مراتب کمتر از نمونه‌های بدون بازدارنده و حتی در حضور بازدارنده BIA می‌باشد. نتایج حاصل با خروجی‌های EIS مطابقت دارد و نمونه بدون بازدارنده دارای چگالی جریان خوردگی بالایی نسبت به نمونه‌های حاوی بازدارنده می‌باشد که نشانه حملات شدید محلول اسیدشویی به سطح نمونه است.

برای بررسی بیشتر قدرت بازدارندگی و مقایسه آن با شرایط عدم حضور بازدارنده از آزمون نویز الکتروشیمیایی استفاده شد. از نمودار توزیع انرژی بر حسب بلور می‌توان به ریخت و شکل خوردگی و اینکه خوردگی به صورت یکنواخت یا غیر یکنواخت باشد پی برد. از طرفی از طریق روش Wavelet مجموع قدر مطلق انرژی بلورهای d تعیین می‌شود که مقدار آن مشخص کننده قدرت بازدارندگی الکترولیت می‌باشد [۲۰]. معمولاً ترکیبات حاوی بازدارنده به علت اینکه با سازوکار جذب نقش ممانعت‌کنندگی خوردگی را ایفا می‌کنند می‌بایست فرصت پیدا کنند تا جذب سطح فلز شوند از این رو آزمون نویز الکتروشیمیایی (ECN^۲) را بر روی نمونه‌های فولادی بدون پوشش و در حال غوطه‌وری در محلول اسیدی خودشان بعد از گذشت ۱۶۰۰ ثانیه زمان برای جذب بازدارنده و به مدت ۲۰۰۰ ثانیه انجام گرفت.

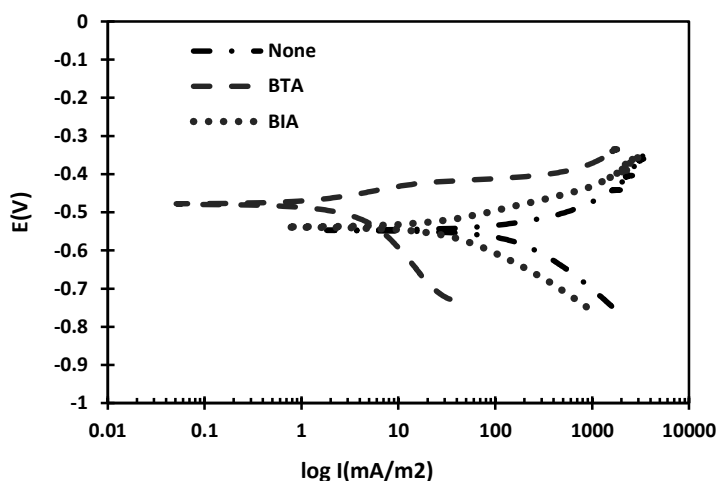
در نبود بازدارنده در فرآیند اسیدشویی توأم با اکسایش سطح، حل شدن و زدودن اکسیدها از روی سطح اتفاق می‌افتد که این موضوع موجب کاهش تراکم و یکنواختی اکسیدها در داخل محلول می‌شود. در حالی که در حضور بازدارنده و جذب فیزیکی یا شیمیایی این ترکیبات آلی بر روی سطح از حملات شدید اسیدی و در نتیجه زدودن اکسیدها تا حد زیادی کاسته می‌شود. به عبارت دیگر، حضور این بازدارنده‌ها تأثیر زیادی بر مقاومت انتقال بار گذاشته و باعث کاهش سرعت واکنش‌های خوردگی شده است. در نتیجه، در حضور بازدارنده آلی یک لایه اکسیدی یکنواخت و با چگالی مطلوب بر روی سطح تشکیل می‌شود که موجب افزایش پتانسیل سطح برای انجام واکنش با پوشش رویی می‌شود. حال با در نظر گرفتن نمودار ستونی شکل ۳ مشاهده می‌شود که مقاومت انتقال بار در حضور بازدارنده BTA با اختلاف زیاد بیشتر از سایر نمونه‌هاست در حالی که نمونه بدون بازدارنده دارای کمترین مقدار مقاومت انتقال بار است. نمونه در حضور بازدارنده BIA نیز با وجود اینکه دارای مقاومت بیشتری نسبت به نمونه بدون بازدارنده است ولی بسیار کمتر از نمونه BTA می‌باشد.

برای بررسی بیشتر قدرت بازدارندگی و مقایسه آن با شرایط عدم حضور بازدارنده از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. شکل ۴ و جدول ۳ به ترتیب منحنی‌های پلاریزاسیون و برخی پارامترهای استخراج شده از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی را پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول‌های اسیدشویی نشان می‌دهد. چگالی جریان خوردگی از برازش

1- Wagner-Traud
2- Electrochemical Noise Measurement

جدول ۳: برخی مشخصه‌های استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدشویی در حضور و عدم حضور بازدارنده‌ها.

نوع بازدارنده	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
BTA	-۴۷۹	۲,۳۴
BIA	-۵۳۹	۶۴,۰۲
None	-۵۴۷	۱۰۸,۳



شکل ۴: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدشویی در حضور و عدم حضور بازدارنده‌ها.

نمودارهای توزیع انرژی، نسبی هستند و امکان مقایسه شدت انرژی دو بازدارنده در یک بلور d مشخص وجود ندارد. لذا لازم است از روش‌های دیگری انرژی مطلق سیگنال‌ها محاسبه شود و مورد مقایسه قرار گیرد. از این رو در این پژوهش از مجموع قدر مطلق انرژی بلورهای d استفاده شده است.

بلورهای d به دلیل سیگنال‌های نويز الکتروشیمیایی ایجاد می‌شوند و هر چه انرژی بلورهای d و به تبع آن سیگنال‌های نويز بیشتر باشد، نرخ خوردگی بیشتر است. از این رو برای مقایسه بین محلول‌های آزمون مختلف از مجموع قدر مطلق انرژی بلورهای d می‌توان استفاده کرد. مقادیر مجموع قدر مطلق انرژی بلورهای d در جدول ۴ ارائه شده است. طبق انتظار نمونه BTA دارای کمترین مقدار می‌باشد که نشانگر قدرت بازدارندگی و برتری آن نسبت به بازدارنده BIA است.

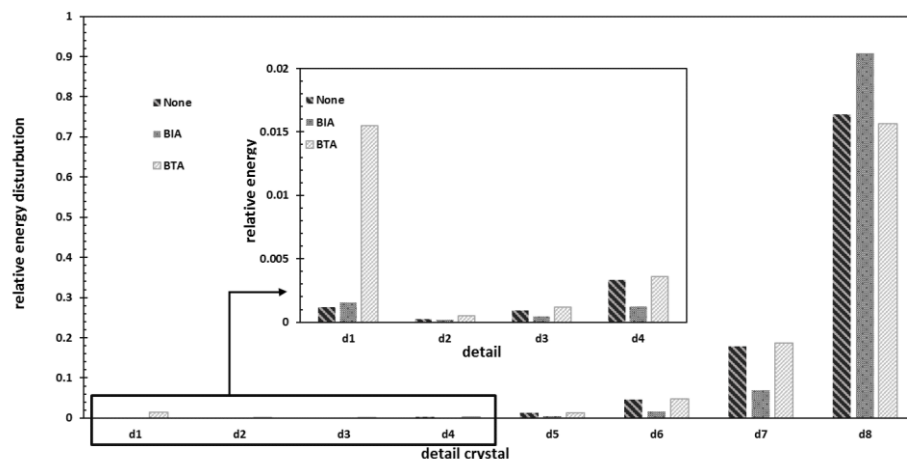
در مرحله بعد برای ارزیابی اثر افزودن بازدارنده به محلول اسیدشویی بر رفتار الکتروشیمیایی پوشش سیلان اعمالی از آزمون EIS بر روی نمونه‌های پوشش‌دار غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم استفاده شد. نتایج این آزمون در شکل ۷ نشان داده شده است. باتوجه به ظهور دو ثابت زمانی در طیف‌ها از مدار شکل ۸ برای برازش داده‌ها استفاده شد. در این مدار R_{so} بیانگر مقاومت محلول، R_{ct} و CPE_{dl} به ترتیب نمایانگر مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت لایه دوگانه و R_{si} و CPE_{si} عوامل مربوط به فیلم سیلان می‌باشند.

نتایج آزمون نويز الکتروشیمیایی به صورت نمودار توزیع انرژی برحسب بلور d در شکل ۵ آمده است. در شماره بلورهای پایین d_1 و d_2 وجود توزیع انرژی زیاد برای نمونه‌ای حاکی از این است که سازوکار خوردگی به صورت خوردگی غیریکنواخت و موضعی می‌باشد. در نمودار شکل ۵ مشاهده می‌شود که در بلور d_1 نمونه آمادسازی شده در حضور BTA دارای بیشترین مقدار انرژی است و نمونه‌ای که در محلول بدون بازدارنده بود، کمترین مقدار انرژی را به خود اختصاص می‌دهد. نمونه BIA نیز رفتاری بینابین دارد.

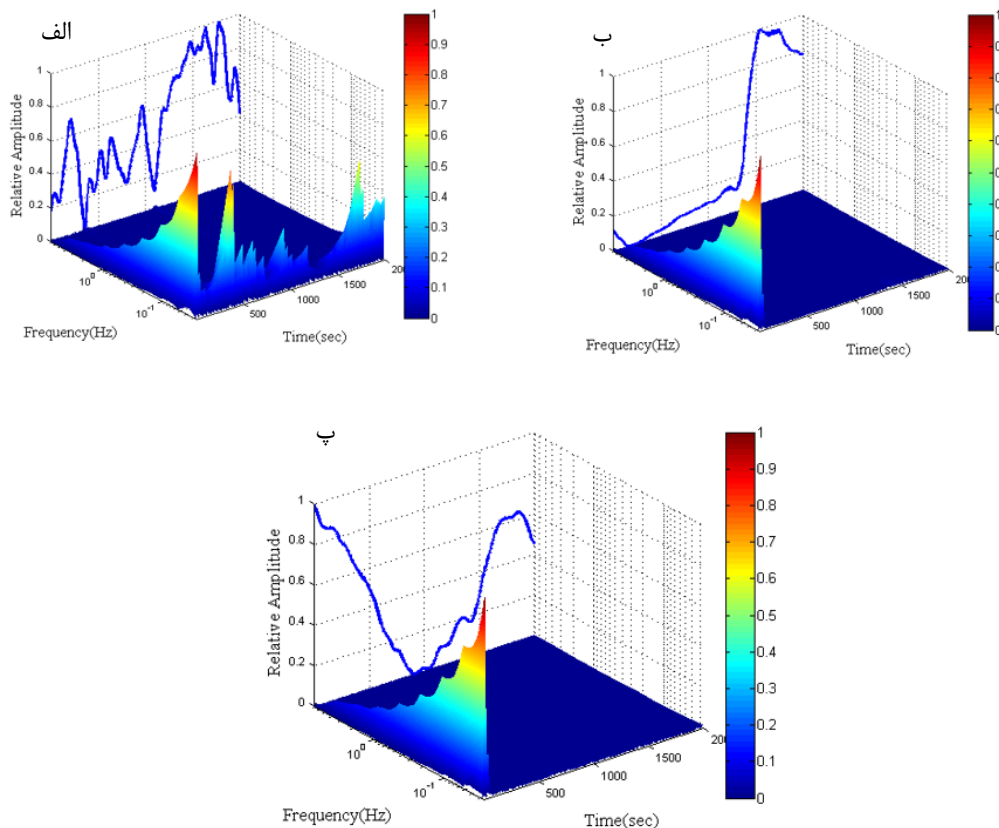
از این روند می‌توان نتیجه گرفت که بازدارنده‌های BTA و BIA بعد از گذشت زمان ۱۶۰۰ ثانیه جذب سطح فلز می‌شوند. با این کار نقاطی از فلز که بازدارنده جذب آن شده از اکسایش در امان می‌مانند و نقاطی که جذب رخ نداده است به شدت خورده خواهند شد که نتیجه آن وقوع خوردگی موضعی است. از طرفی نمونه None به علت نبود بازدارنده در محلول اسیدشویی تمام سطح را به طور یکنواخت و با شدت زیاد اکسید می‌کند. از آنجا که مقدار توزیع انرژی در شماره بلورهای پایین برای نمونه BIA کمتر از BTA است، این موضوع تمایل بیشتر BTA به خوردگی موضعی را نشان می‌دهد که احتمال دارد به پوشاندگی بیشتر سطح توسط مولکول‌های BTA مربوط باشد. شکل ۶ نیز نمودار ۳ بعدی توزیع انرژی برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد که می‌تواند اطلاعات خوبی را از آن استخراج کرد. لازم به ذکر است که

جدول ۴: مقدار مجموع قدرمطلق انرژی بلورهای حاصل از روش wavelet.

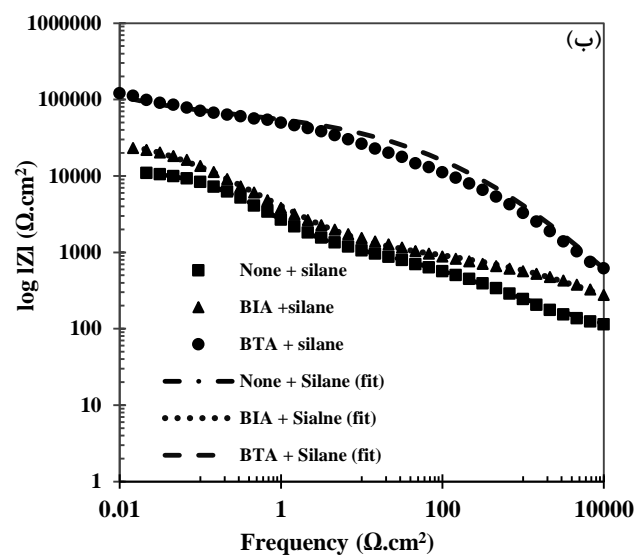
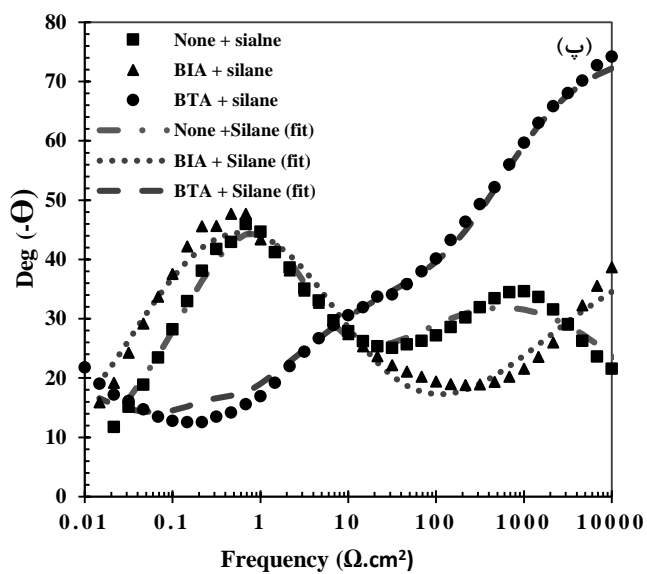
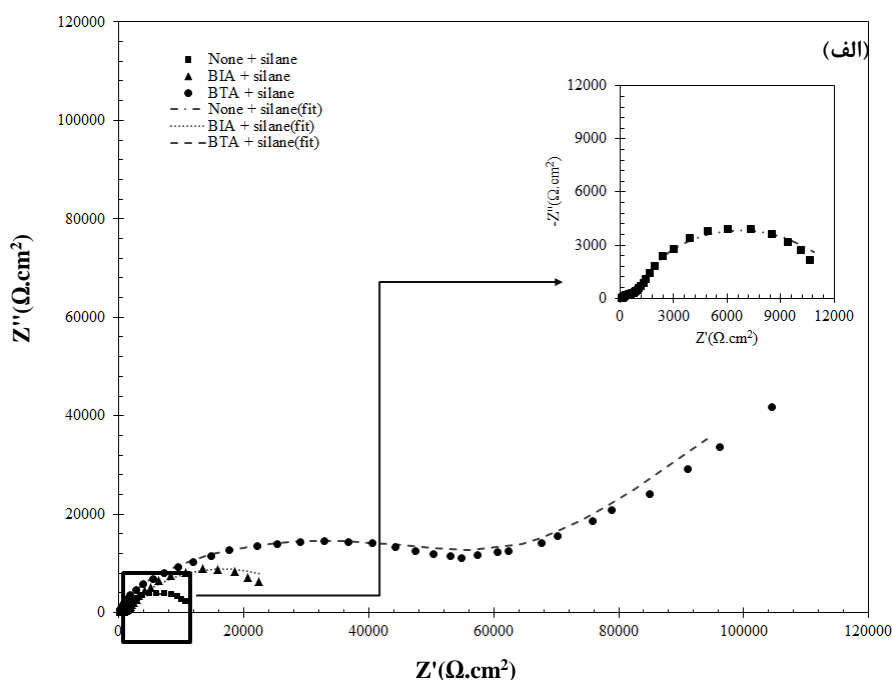
نمونه	None	BIA	BTA
مجموع قدرمطلق انرژی بلورها (A^2/cm^2)	$1,204 \times 10^{-8}$	$8,86 \times 10^{-9}$	$1,16 \times 10^{-9}$



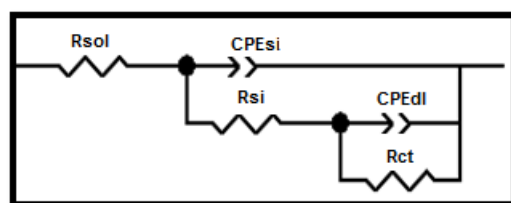
شکل ۵: نمودار توزیع انرژی برحسب شماره بلور برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور شده به مدت ۲۰۰۰ ثانیه در محلول اسیدی در عدم حضور بازدارنده.



شکل ۶: دیاگرام توزیع انرژی برای نمونه‌های غوطه‌ور در محلول دارای بازدارنده‌های الف (BTA), ب (BIA) و پ (بدون بازدارنده).

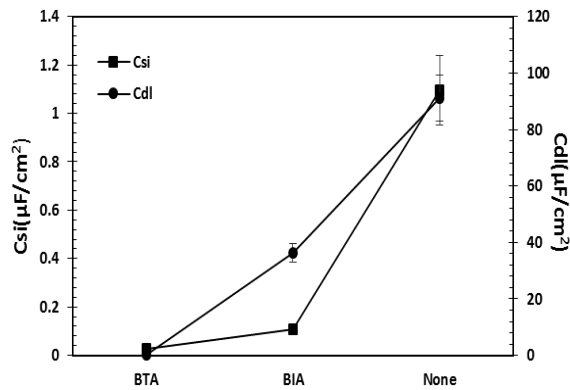


شکل ۷: منحنی های (الف) نایکوئیست، (ب) باد-مدول و (پ) باد-فاز نمونه های فولادی دارای پوشش سیلان پس از ۶ ساعت غوطه‌وری در محلول در ۰,۱ مولار NaCl (سطح نمونه های فولادی قبل از اعمال پوشش در محلول اسیدشویی در حضور و عدم حضور بازدارنده ها آماده سازی شده است).

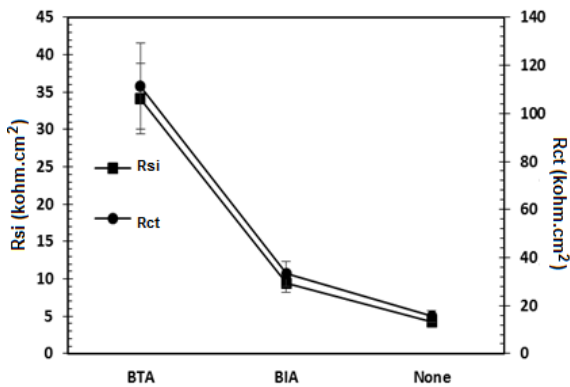


شکل ۸: مدار معادل برای مدل سازی منحنی های امپدانس نمونه های فولادی دارای پوشش سیلان پس از ۶ ساعت غوطه‌وری در محلول در ۰,۱ مولار NaCl.

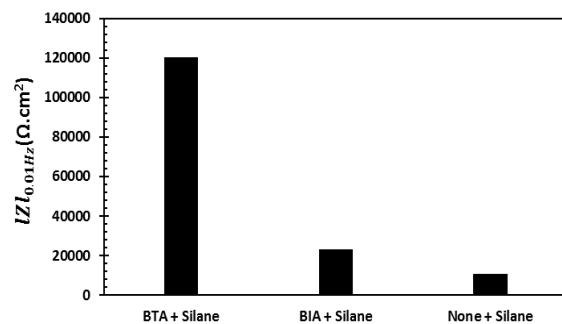
فرکانس پایین در واقع حاصل جمع مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار نمونه‌ها است. هر چه مقدار این مشخصه بیشتر باشد نشانگر عملکرد حفاظتی بالاتر پوشش اعمال شده است [۲۲].



شکل ۹: تأثیر نوع بازدارنده مصرفی در محلول اسیدشویی بر ظرفیت پوشش سیلان و ظرفیت لایه دو گانه حاصل از برازش منحنی‌های امیدانس نمونه‌های فولادی دارای پوشش سیلان پس از ۶ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم.



شکل ۱۰: تأثیر نوع بازدارنده مصرفی در محلول اسیدشویی بر مقاومت پوشش سیلان و مقاومت انتقال بار حاصل از برازش منحنی‌های امیدانس نمونه‌های فولادی دارای پوشش سیلان پس از ۶ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم.



شکل ۱۱: تأثیر نوع بازدارنده مصرفی در محلول اسیدشویی بر مدول امیدانس در فرکانس پائین حاصل از منحنی‌های باد-مدول نمونه‌های فولادی دارای پوشش سیلان پس از ۶ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم.

برای محاسبه ظرفیت از عنصر فاز ثابت می‌توان از رابطه ۱ استفاده نمود که در آن n توان امیدانس و Y0 ادمیتانس می‌باشد [۱۶]:

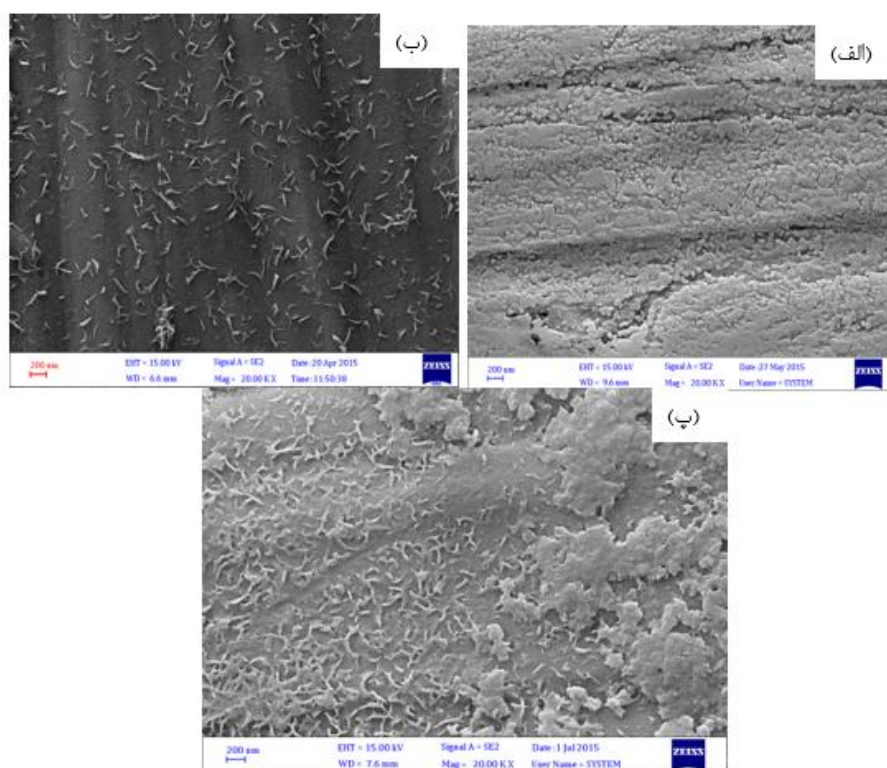
$$C = \frac{(Y_0 \times R)^{1/n}}{R} \quad (1)$$

شکل‌های ۹ تا ۱۱ تغییرات مشخصه‌های استخراج شده از آزمون EIS نمونه‌های پوشش‌دار را نشان می‌دهند. با مقایسه داده‌ها در شکل ۹ مشاهده می‌شود که ظرفیت پوشش برای نمونه‌های فولادی که در محلول اسیدی حاوی بازدارنده‌های BTA و BIA آماده‌سازی شده‌اند نسبت به نمونه‌ای که بدون حضور بازدارنده آماده‌سازی شده، بسیار کمتر می‌باشد. ظرفیت پوشش پارامتری است که بیانگر میزان جذب آب توسط پوشش می‌باشد. پس ظرفیت کمتر بیانگر خواص محافظتی بهتر پوشش است. به طور کل با گذشت زمان و نفوذ آب به داخل پوشش ثابت دی‌الکتریک پوشش و آب افزایش می‌یابد که موجب افزایش ظرفیت پوشش می‌شود [۲۰]. در مورد مقایسه دو بازدارنده نیز مشخص است که بازدارنده BTA تأثیر بهتری بر روی عملکرد پوشش داشته و مقدار ظرفیت پوشش کمتری نسبت به بازدارنده BIA مشاهده می‌شود. در غیاب بازدارنده در محلول اسیدشویی حملات خوردگی شدیدی اتفاق می‌افتد که نتیجه آن زبری زیاد سطح و ایجاد محصولات خوردگی بسیار می‌باشد. لایه سیلانی که بر روی چنین سطحی اعمال می‌شود احتمالاً قادر نیست تا کل سطح را بطور کامل و یکنواخت بپوشاند. به علاوه احتمالاً نمونه آماده‌سازی شده در حضور BIA نسبت به نمونه BTA دارای زبری سطح بیشتری می‌باشد و بازدارنده BIA نمی‌تواند مانند BTA از حملات اسیدی به سطح فلز بکاهد. در مورد ظرفیت لایه دوگانه، روند آن مشابه ظرفیت پوشش نیست. چون ظرفیت لایه دوگانه همزمان از دو عامل تشکیل محصولات خوردگی و تخریب پوشش تبعیت می‌کند و نمی‌توان در مورد روند تغییرات آن به نتیجه قطعی رسید. بر اساس شکل ۱۰، Rct و Rsi نمونه‌ها در حضور بازدارنده نسبت به نمونه بدون بازدارنده مقدار بسیار بیشتری را به خود اختصاص داده‌اند. این نتیجه در تأیید پیش‌بینی ناشی از مقایسه ظرفیت‌ها می‌باشد و اینکه در حضور بازدارنده‌ها از مقدار حملات شدید اسید به سطح فلز کاسته می‌شود. همچنین پوشش مربوط به نمونه BTA دارای خاصیت سدکنندگی بیشتری نسبت به نمونه‌های BIA است. با توجه به اینکه ضخامت پوشش در حضور و غیاب بازدارنده تقریباً در محدوده ۷۵۰ نانومتر می‌باشد، بهبود خواص سدگری در حضور بازدارنده تنها به اثر شیمی و توپوگرافی سطح بر تشکیل پیوند کوالانسی بین هیدروکسیدهای سطحی و گروه‌های سیلان پوشش سیلانی مرتبط است. بنابراین پوشش یکنواخت‌تر و با چسبندگی بهتری در حضور بازدارنده BTA را می‌توان به پیوندهای شیمیایی یکنواخت در فصل مشترک پوشش-فلز مرتبط دانست [۲۱]. مشخصه دیگر که از نمودار باد-مدول حاصل می‌شود مدول امیدانس در فرکانس پایین است که مقادیر آن در شکل ۱۱ به نمایش درآمده است. مدول امیدانس در

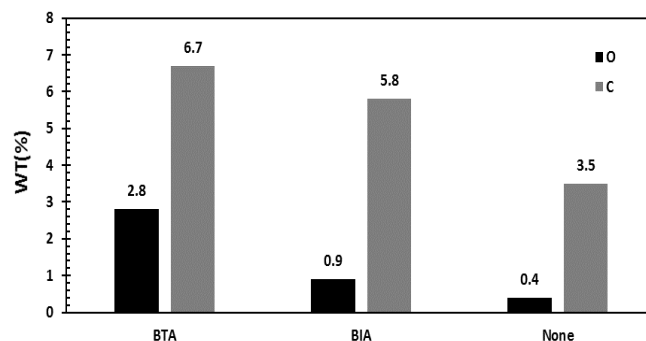
خوردگی یکنواخت‌تری مشاهده می‌شود. با مقایسه ریخت‌شناسی محصولات خوردگی دو بازدارنده متوجه می‌شویم که محصولات خوردگی بازدارنده BTA تیغه‌ای در حالی که محصولات بازدارنده BIA بی‌شکل می‌باشد. همچنین مقدار زبری سطح برای نمونه فاقد بازدارنده بیشتر از نمونه BTA است. زبری زیاد نمونه‌های فاقد بازدارنده و BIA موجب می‌شود که پوشش نتواند به طور یکنواخت سطح فلز را بپوشاند. به علت حملات زیاد اسیدی در شرایط بدون بازدارنده توزیع اکسیدها به‌طور غیریکنواخت می‌باشد. در حالی که در حضور بازدارنده‌ها توزیع محصولات خوردگی به‌طور یکنواخت است. از روش EDX برای تعیین ترکیب درصد وزنی اکسیژن و کربن در ترکیب لایه اکسیدی سطح نمونه‌ها استفاده شد. نتایج در شکل ۱۳ ارائه شده است.

با توجه به نمودار شکل ۱۱، روندی مشابه روند Rct و Rsi قابل مشاهده است. مطابق انتظار، بیشترین مدول امپدانس مربوط به نمونه BTA و کمترین آن نیز متعلق به نمونه‌ای است که محلول آماده‌سازی آن فاقد بازدارنده است.

جهت بررسی ساختار محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی سطح، در حضور و غیاب بازدارنده‌ها از روش‌های EDX و FESEM استفاده شد. شکل ۱۲ تصاویر FESEM با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰۰ برابر روی نمونه‌های فولادی بعد از غوطه‌وری به مدت ۱۰۰ ثانیه را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۱۲ پ در شرایط بدون بازدارنده محصولات خوردگی شدید به همراه سطحی زبر مشاهده می‌شود که با افزودن بازدارنده در شکل‌های ۱۲ الف و ۱۲ ب از مقدار زبری کاسته شده و



شکل ۱۲: تصاویر FESEM با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰۰ برابر از سطح نمونه‌های فولادی بعد از غوطه‌وری در محلول‌های اسیدشویی اسید سولفوریک به همراه بازدارنده‌های مختلف الف) BIA، ب) BTA و بدون بازدارنده و پ) در pH=۳ به مدت ۱۰۰ ثانیه.



شکل ۱۳: درصد وزنی اکسیژن و کربن سطح نمونه‌ها به دست آمده از آزمون EDX بعد از ۱۰۰ ثانیه غوطه‌وری در محلول اسیدی.

بازدارنده‌های BTA و BIA این نتایج حاصل شد:

- ۱- حضور بازدارنده در محلول آماده‌سازی اسیدی تأثیر قابل توجهی بر روی عملکرد حفاظتی نمونه‌ها داشته است. نتایج نشان داد که حضور بازدارنده از دو جهت می‌تواند موجب بهبود عملکرد حفاظتی پوشش سیلان شود. در درجه اول حضور بازدارنده از خوردگی شدید سطح و در نتیجه از زبر شدن زیاد سطح جلوگیری می‌کند که این امر در بدست آوردن پوششی یکنواخت بسیار کمک کننده است. از طرفی با جذب بازدارنده بر روی سطح از حملات شدید اسیدی که نتیجه آن حل شدن و زدودن اکسیدها می‌باشد جلوگیری می‌شود.
- ۲- بین دو بازدارنده تحت بررسی، بازدارنده BTA به علت خاصیت جذب بالاتر، می‌تواند خاصیت بازدارندگی بهتری را ارائه کند که در نهایت به علت توزیع یکنواخت محصولات خوردگی فعال، پوشش حاصل یک پوشش یکنواخت با چسبندگی مناسب خواهد بود.

در اثر استفاده از بازدارنده در محلول اسیدشویی مقدار اکسیژن و کربن بیشتری در فیلم سطحی مشاهده می‌شود که این موضوع می‌تواند به حضور بازدارنده بر روی سطح مربوط باشد. همچنین بازدارنده بر روی تراکم فیلم اکسیدی/هیدروکسیدی نیز تأثیرگذار است که می‌تواند دلیل دیگری بر افزایش میزان اکسیژن سطح باشد. کربن هم در ساختار آلیاژ و هم در ساختار بازدارنده وجود دارد. مطابق شکل ۱۳ مقدار کربن در حضور بازدارنده BTA بیشتر از BIA می‌باشد که می‌تواند به جذب بیشتر بازدارنده BTA با بر روی سطح زمینه فولادی مربوط باشد.

۴- نتیجه‌گیری

با در نظر گرفتن نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی و آنالیز سطحی بر روی نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش در حضور و عدم حضور

۵- مراجع

1. G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochim. Acta*. 45(2000), 2515-2533.
2. A. Magalhães, I. Margarit, O. Mattos, Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel. *Electrochim. Acta* 44(1999), 4281-4287.
۳. ا. علی بخشی، ا. قاسمی، م. مهدویان احدی، بررسی عملکرد بازدارندگی خوردگی رنگدانه فسفات روی پتاسیم سنتز شده در دو شرایط مختلف طی زمان غوطه‌وری. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. ۹(۱۳۹۴)، ۹-۱۲۳-۱۱۳.
4. S. Mahvidi, M. Gharagozlou, M. Mahdavian, S. Naghibi, Anticorrosive Performance of Polyester-melamine Coating Fortified with Zinc Ferrite Nanoparticles, *Prog. Color Colorants Coat*. 12(2019), 57-70.
۵. م. داوودی، ا. قاسمی، ب. رمضانزاده، م. مهدویان احدی، مروری بر ترکیبات آلی-معذنی حاوی بازدارنده‌های خوردگی: بررسی روش‌های ساخت و سازوکار حفاظت. *نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ*. ۸(۱۳۹۷)، ۳۸-۲.
6. A. Franquet, C. Le Pen, H. Terry, J. Vereecken, Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium, *Electrochim. Acta*. 48(2003), 1245-1255.
7. Y. Wang, P. Puomi, W. J. van Ooij, Effect of substrate cleaning solution pH on the corrosion performance of silane-coated cold-rolled steel, *J. Adhes. Sci. Technol.* 21(2007), 935-960.
8. A. Phansaonkar, V. S. Raja, Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel, *Surf. Coat. Technol.* 203(2009), 2260-2271.
9. J. S. Gandhi, T. L. Metroke, M. Eastman, W. J. van Ooij, A. Apblett, Effect of the degree of hydrolysis and condensation of bis[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide on the corrosion protection of coated aluminum alloy 2024-T3. *Corros.* 62(2006), 612-623.
10. V. Palanivel, D. Zhu, W. J. Van Ooij, Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. *Prog. Org. Coat.* 47(2003), 384-392.
11. A. Venkateswara Rao, S. S. Latthe, D. Y. Nadargi, H. Hirashima, V. Ganesan, Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method. *J. Colloid Interface Sci.* 332(2009), 484-490.
12. M. Lagren, Study of the mechanism and inhibiting 4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media. *Corros. Sci.* 44(2002), 573-588.
13. E. P. Plueddemann, Adhesion through silane coupling agents. *J. Adhes.* 2(1970), 184-201.
14. M. Motamedi, A. R. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, The effect of cationic surfactants in acid cleaning solutions on protective performance and adhesion strength of the subsequent polyurethane coating. *Prog. Org. Coat.* 77(2014), 712-718.
15. S. Siamak Rouzmeh, R. Naderi, M. Mahdavian, A sulfuric acid surface treatment of mild steel for enhancing the protective properties of an organosilane coating. *Prog. Org. Coat.* 103(2017), 156-164.
16. S. S. Rouzmeh, R. Naderi, M. Mahdavian, Steel surface treatment with three different acid solutions and its effect on the protective properties of the subsequent silane coating. *Prog. Org. Coat.* 112(2017), 133-140.
17. A. Franquet, H. Terry, J. Vereecken, Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings. *Surf. Interf. Anal.* 36(2004), 681-684.
18. R. Samiee, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, E. Alibakhshi, Ghasem Bahlakeh, Graphene oxide nano-sheets loading with praseodymium cations: Adsorption-desorption study, quantum mechanics calculations and dual active-barrier effect for smart coatings fabrication. *J. Indust. Eng. Chem.* 78(2019), 143-154.
19. M. Shahidi, S. M. A. Hosseini, A. H. Jafari, Comparison

- between ED and SDPS plots as the results of wavelet transform for analyzing electrochemical noise data. *Electrochim. Acta.* 56(2011), 9986–9997.
20. A. M. Homborg, T. Tinga, X. Zhang, E. P. M. Van Westing, P. J. Oonincx, G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit, J. M. C. Mol, Transient analysis through Hilbert spectra of electrochemical noise signals for the identification of localized corrosion of stainless steel. *Electrochim. Acta.* 104(2013), 84–93.
21. M. Fedel, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, M. E. Druart, Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel. *Prog. Org. Coat.* 66(2009) 118-128.
22. F. Mansfeld, M. W. Kendig, and S. Tsai, Recording analysis of ac impedance data for corrosion studies ii. experimental approach and results. *Corros.* 35(1982), 570–580.