

عملکرد حفاظت از خوردگی لایه نازک خودمجموع فتالوسیانین مس / پوشش نانوساختار هیبریدی بر فولاد ساده کربنی در محلول اسیدی

مهرداد داودی^{*}، مجتبی نصر اصفهانی^۱، احسان صائب نوری^۱

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

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۳/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۳/۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۴/۹

چکیده در این مقاله عملکرد حفاظت از خوردگی همزمان لایه نازک خودمجموع فتالوسیانین مس سولفونه شده (CuPh) با پوشش نانوساختار هیبریدی آلی- معدنی بر فولاد ساده کربنی در محلول اسیدی مورد بررسی قرار گرفت. سل هیبریدی از طریق هیدرولیز و تراکم اسید کاتالیست ۳-متا اکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (TMSM) و تترا اتوکسی سیلان (TEOS) در نسبت مولی ۱:۱ سنتز شد. مورفولوژی و ترکیب فولاد ساده کربنی با پوشش هیبریدی و لایه نازک خودمجموع CuPh توسط SEM، EDX و FTIR بررسی گردید. عملکرد حفاظت در برابر خوردگی پوشش های هیبریدی در محلول ۰/۵ مولار هوادهی شده اسید کلریدریک توسط آزمون های پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) تحقیق شد. فیلم های خودمجموع CuPh در زیر پوشش هیبریدی تاثیر قوی بر روی مقاومت به خوردگی پوشش هیبریدی -وقتی نمونه ۲۴ ساعت در محلول ۱ میلی مولار CuPh غوطه ور شود- نشان داد. اضافه کردن بازدارنده به سیستم حفاظت از خوردگی، محافظت از فولاد ساده کربنی را تا ۹۴٪ در محلول نیم مولار اسید کلریدریک بهبود بخشید. تحقیق حاضر نشان می دهد که این سیستم حفاظتی ضد خوردگی می تواند در محیط خورنده استفاده شود.

کلمات کلیدی: فیلم لایه نازک خودمجموع، فتالوسیانین مس، پوشش هیبریدی سل-ژل، خوردگی، فولاد ساده کربنی.

The Performance Corrosion Protection of Self-Assembled Copper Phthalocyanine/Nanostructure Hybrid Coating on Carbon Steel in Acidic Solution

Mehrdad Davoodi^{*1}, Mojtaba Nasr-Esfahani², Ehsan Saebnoori¹

¹Advanced Materials Research Center, Material Engineering Department, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

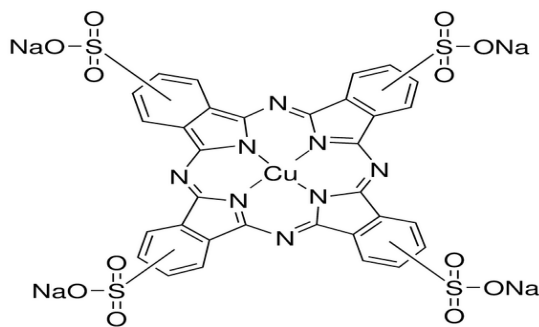
² Department of Chemistry, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

Abstract In this study, performance corrosion protection of simultaneous self assembled thin layer copper phthalocyanine sulfonated together with nanostructured hybrid inorganic- organic coatings on carbon steel in acidic solution was investigated. Hybrid sol was synthesized via acid catalyzed hydrolysis and condensation of methacryloxypropyl trimethoxysilane (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS) at the molar ratio of 1:1. The morphology and composition of carbon steel coated with hybrid coating and self assembled CuPh was examined by SEM, EDX and FTIR. The performance corrosion protection of the hybrid coatings was investigated with polarization scans and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in aerated 0.5 mol L⁻¹ HCl solution. Self assembled CuPh films coated under the hybrid coating showed a strong influence on its corrosion resistance, mainly when the samples have 24h immersion time and 1 mM concentration. Addition of inhibitor to anti corrosion system, improved the protection of carbon steel in HCl 0.5M solution up to 94%. The present investigation shows that anticorrosive protection system can be used in corrosive environment.

Keywords: Self assembled thin film, Copper phthalocyanine, Hybrid Sol-Gel coating, Corrosion, Carbon steel.

۱- مقدمه

مشارکت بازدارنده‌های فعال خوردگی در سیستم حفاظتی مورد نیاز است. بازدارنده‌های آلی گزینه‌های مفیدی هستند که با قابلیت خود مجتمع‌سازی، یک فیلم یک‌پارچه و نازک بر روی زیرلایه تشکیل می‌دهند و به سادگی با پوشش هیبریدی ارتباط برقرار می‌کنند [۵۶]. گونه‌های مختلفی از ترکیبات آلی از جمله ماکروسیکل‌ها به عنوان بازدارنده به منظور جلوگیری از خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط‌های اسیدی گزارش شده است [۷ و ۸]. فتالوسیانین‌ها از جمله ماکروسیکل‌هایی هستند که به دلیل جرم مولکولی بالا، حضور گروه‌هایی با پیوند دوگانه کربن و نیتروژن ($C=N$)، وجود پیوندهای π و جفت الکترون‌های آزاد روی اتم N، بازده بازدارندگی خوبی در محیط‌های اسیدی دارند. فتالوسیانین‌ها اخیراً به عنوان یک عامل بازدارنده خوردگی مورد توجه قرار گرفته‌اند و در همین تحقیقات نسبتاً کم کارایی بالای خود را خصوصاً برای فولادهای ساده کربنی در محیط‌های اسیدی نشان داده‌اند [۹ و ۱۰]. این مواد عموماً با جذب به سطح فلز عمل می‌کنند. فتالوسیانین مس سولفونه شده (CuPh) مورد استفاده در این تحقیق علاوه بر جذب شیمیایی قوی روی سطح فولاد، به دلیل حضور گروه‌های سولفونه روی حلقه‌ها و قطبیت بالای این گروه‌ها اثر الکترواستاتیکی قوی و جاذبه فیزیکی قوی با سطح فولاد برقرار می‌کند. همچنین مولکول‌های این بازدارنده به اندازه کافی حجیم بوده تا سطح بزرگی از فلز زیرلایه را بپوشاند. با توجه به این خواص مطلوب، از فیلم نازک خودمجموع CuPh در زیر پوشش هیبریدی آلی-معدنی بر پایه TMSM به عنوان بازدارنده استفاده شده است.



شکل ۱. ساختار فتالوسیانین مس سولفونه شده.

فولاد ساده کربنی به عنوان یکی از پرکاربردترین فلزات مهندسی در صنایع مختلف از جمله صنعت نفت، گاز و پتروشیمی، حساسیت زیادی به خوردگی در محیط‌های اسیدی دارد. روند رو به رشد تولید و استفاده از انواع اسیدها و به‌خصوص اسید کلریدریک در صنعت، لزوم انجام مطالعات و بررسی‌ها در زمینه خوردگی مواد به ویژه فولادها در این شرایط را تقویت می‌کند. خوردگی اسیدی فولاد ساده کربنی در صنعت و به‌خصوص در مرحله اسید شویی از جمله مشکلات صنعتی است [۱ و ۲]. یکی از بهترین روش‌های شناخته شده برای حفاظت از خوردگی استفاده از پوشش و بازدارنده‌ها می‌باشد. استفاده از بازدارنده‌ها و پوشش‌ها از قدیم به عنوان دو روش مفید و مجزا برای حفاظت خوردگی به شمار می‌آید. در این میان در دهه اخیر استفاده از تکنولوژی نانو و به‌خصوص استفاده از نانو پوشش‌ها برای کنترل خوردگی توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی (آلی-معدنی) با استفاده از فرآیند سل-ژل ایجاد می‌شود. فرآیند سل-ژل روشی کم هزینه، ساده و بی‌خطر با قابلیت کنترل ترکیب شیمیایی و میکروساختار پوشش می‌باشد [۳ و ۴]. پوشش‌های تهیه شده با این روش دارای پایداری شیمیایی بسیار خوب و قابلیت اکسیداسیون کنترل شده می‌باشند و از این رو منجر به افزایش مقاومت به خوردگی زیر لایه‌های فلزی می‌گردند. در بین پیش‌ماده‌های فرآیند سل-ژل، ۳-متا اکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (TMSM) یک انتخاب مناسب برای تهیه پوشش‌های هیبریدی نسبت به سایر مواد می‌باشد، زیرا این ماده دارای اتصالات پروپیل-سیلان و گروه متوکسی است که برای تشکیل پیوندهای کربن-کربن و زنجیره‌های سیلوکسانی به وسیله پلیمریزاسیون، هیدرولیز و تراکم بسیار مناسب است.

اگرچه پوشش‌های هیبریدی که بر روی زیرلایه‌ها اعمال می‌شود، به عنوان یک عملیات مفید و امید بخش برای حفاظت‌های دراز مدت فلزات مختلف علیه خوردگی توسعه یافته‌اند ولی عملکرد حفاظت خوردگی پوشش هنگام بروز نواقص محدود می‌گردد. برای بهبود خواص حفاظت به خوردگی پوشش‌ها هنگامی که پوشش دچار نقص می‌گردد،

۲- روش تحقیق

۲-۱- الکترو

از یک نمونه فولاد ساده کربنی به شکل استوانه‌ای با قطر ۱۲ میلی‌متر، ضخامت ۴ میلی‌متر استفاده شد. ترکیب شیمیایی فولاد ساده کربنی مورد استفاده به وسیله آنالیز شیمیایی توسط دستگاه نورسنج نشری مطابق جدول (۱) اندازه‌گیری گردید. نمونه‌های آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی استوانه‌ای شکل با قطر ۱۲ میلی‌متر و سطح مقطع ۱/۱۳ سانتی‌متر مربع و ضخامت ۴ میلی‌متر که با رزین اپوکسی مانت شد تا فقط یک طرف آن در معرض محلول قرار گیرد. نمونه‌ها با چسب نقره به سیم مسی متصل گردید. سطح نمونه‌ها با سمباده‌های به ترتیب ۲۴۰، ۳۶۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ آماده‌سازی و سپس سطح نمونه‌ها توسط پولیش مکانیکی و استفاده از خمیر الماس تا رسیدن به سطح آینه‌ای پرداخت و با آب مقطر شستشو داده شد. نمونه‌های فولاد ساده کربنی برای تشکیل فیلم خودمجمع به مدت ۱۰ ثانیه در محلول اسید نیتریک یک مولار اچ شد و سپس توسط آب مقطر دوبار تقطیر شسته و در نهایت در اتانول خالص شستشو گردید.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد ساده کربنی.

عناصر	Fe	Si	Mn	P	S	C
درصد وزنی	۹۸	۰/۲۶۲	۰/۶۸۶	۰/۰۰۶۷	۰/۰۴۰	۰/۴۷۴

۲-۲- تهیه فیلم لایه نازک خودمجمع CuPh

محلول‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ میلی‌مولار از CuPh در مخلوط ۲۰/۸۰ متانول به آب تهیه شد. نمونه‌های فولاد ساده کربنی در فواصل زمانی ۲، ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت در این محلول غوطه‌ور گردید تا فیلم خودمجمع بازدارنده بر روی سطح زیرلایه فولادی تشکیل شود. نمونه‌ها به آرامی از محلول خارج و برای خشک شدن کامل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت.

۲-۳- تهیه نانو پوشش هیبریدی و شرایط اعمال پوشش

پوشش هیبریدی آلی- معدنی به روش سل-ژل و برپایه پلیمریزاسیون، هیدرولیز و تراکم پیش‌ماده ۳- متا اکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان (TMSM) (مرک-آلمان) تهیه شد.

۲-۳-۱- تهیه سل

۱/۶ گرم پیش‌ماده TMSM با ۱٪ وزنی بنزوئیل پراکساید BPO (مرک-آلمان) به عنوان شروع کننده، مخلوط و با نسبت مولی ۱:۱ به این محلول (۱ گرم) تترااتیل اورتوسیلیکات TEOS (مرک-آلمان) در یک بشر حاوی ۵ میلی‌لیتر متانول و ۵ میلی‌لیتر محلول اسیدکلریدریک ۰/۰۱ مولار اضافه و به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی و در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد همزده شد [۱۱].

۲-۳-۲- تهیه پوشش هیبریدی

سل تهیه شده به وسیله روش پوشش‌دهی غوطه‌وری بر روی نمونه‌های فیلم لایه نازک خودمجمع تهیه در محلول ۱ میلی‌مولار CuPh به منظور بهبود عملکرد لایه نازک خودمجمع مجدداً پوشش داده شد و در نهایت پوشش دولایه حاصل برای خشک شدن کامل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت.

۲-۴- اندازه‌گیری کاهش وزن

نمونه‌های فولادی با پوشش لایه نازک خودمجمع CuPh برای آزمون کاهش وزن به مدت چهار ساعت و در دمای محیط در ۵۰ میلی‌لیتر محلول اسیدکلریدریک نیم‌مولار غوطه‌ور شد. در هر بار آزمون وزن نمونه‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه‌گیری گردید. هر آزمون برای سه مرتبه تکرار و میانگین اعداد حاصل محاسبه شد. برای هر غلظت بازدارنده، راندمان بازدارندگی IEw و پوشاندندگی سطحی θ طبق روابط زیر به دست آمد [۱۱].

$$IE_w(\%) = \frac{(W_0 - W)}{W} * 100 \quad (۱)$$

$$\theta = \frac{(w_0 - w)}{w} \quad (۲)$$

که در آن I_0 و I به ترتیب چگالی جریان خوردگی در دو وضعیت غیاب و حضور سیستم حفاظتی در مقابل محیط خورنده می‌باشد و R_p و R به ترتیب مقاومت پلاریزاسیون در حالت وجود سیستم حفاظتی و فلز فاقد پوشش در آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی می‌باشد [۱۳]. از داده‌های پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک ایزوترم مربوطه به دست می‌آید و طبق معادله ۷ ثابت جذب ایزوترم لانگمویر محاسبه شد [۱۴].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{معادله (۷)}$$

$$K_{ads} = \frac{\theta}{C(1-\theta)} \quad \text{معادله (۸)}$$

که در آن K_{ads} ثابت جذب، C غلظت بازدارنده و θ درجه پوشاندگی سطحی می‌باشد. سپس انرژی آزاد استاندارد از معادله ۹ به دست می‌آید [۱۴].

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad \text{معادله (۹)}$$

که در آن ΔG_{ads}^0 انرژی آزاد جذب، R ثابت گازها برابر 8.314 J.K/mol و T دما برحسب کلین برابر دمای آزمایش، بوده که ΔG_{ads}^0 بیانگر ماهیت جذب فیزیکی و شیمیایی بازدارنده بر روی سطح فلز می‌باشد [۱۴].

۲-۶-۶ - بررسی مورفولوژی سطحی

۲-۶-۶-۱- آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

طیف FTIR عبوری از فتالوسیانین مس سولفون شده و طیف‌های FTIR بازتابی از نمونه‌های فاقد پوشش فولاد ساده کربنی و فولاد ساده کربنی پوشش داده شده با فیلم خودمجمع CuPh گرفته شد. از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز Bomem مدل Mb در محدوده طول موج $4000-400$ نانومتر جهت تشخیص نوع پیوندهای تشکیل شده در سطح استفاده گردید.

۲-۶-۶-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز سطح

تصاویر SEM از نمونه فولاد فاقد پوشش و نمونه‌های فولاد با پوشش هیبریدی در حضور و عدم حضور فیلم لایه نازک خودمجمع CuPh در دو حالت قبل و بعد از آزمون پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک در محلول نیم‌مولار اسیدکلریدریک گرفته شد.

که W_0 و W به ترتیب کاهش وزن نمونه‌ها در اسید بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده می‌باشد. نرخ خوردگی طبق معادله زیر به دست می‌آید [۱۲].

$$C.R \left(\frac{\text{mm}}{\text{yr}} \right) = 87.6 * \left(\frac{W}{\text{DAT}} \right) \quad \text{معادله (۳)}$$

که در آن W کاهش وزن برحسب میلی‌گرم، D دانسیته برحسب گرم بر سانتی‌متر مکعب، A سطح نمونه برحسب سانتی‌متر مربع و T زمان غوطه‌وری برحسب ساعت می‌باشد.

$$\text{Impy} = .0254 \frac{\text{mm}}{\text{yr}} = 534 \frac{W}{\text{DAT}} \quad \text{معادله (۴)}$$

که در آن A سطح نمونه برحسب اینچ مربع می‌باشد.

۲-۵ - اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

آزمون پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک براساس سیستم سه الکترودی با دستگاه پتانسیو استات مدل Parstat 2273 A انجام شد. الکترود مرجع از نوع کالومل اشباع (SCE)، الکترود کمکی گرافیت و الکترود کاری فولاد ساده کربنی با سطح در معرض $1/13$ سانتی‌متر مربع استفاده گردید. تمام پتانسیل‌های ارائه شده و نتایج، با الکترود مرجع کالومل ارزیابی شد. محدوده پتانسیل انتخابی $250-0$ تا 700 میلی‌ولت نسبت به کالومل اشباع، نرخ روبش 1 mV/s ، دمای آزمایش درجه حرارت اتاق و همچنین زمان غوطه‌وری نمونه برای رسیدن به حالت تعادل ۱ ساعت در نظر گرفته شد. داده‌های حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک جهت بررسی میزان خوردگی، تغییرات دانسیته جریان، پتانسیل خوردگی، ارزیابی بازده بازدارنده یا پوشش و یا به طور کلی سیستم حفاظتی مورد استفاده قرار گرفت. آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز توسط همین دستگاه و در محدوده فرکانس 100 kHz تا 10 mHz به صورت پیک به پیک با جریان AC، 10 mV انجام شد. از نرم‌افزار corrview جهت استخراج β_a ، β_c ، E_{cor} و I_{cor} استفاده گردید. مقادیر R_p و C_{dl} نیز توسط برنامه Zview به دست آمد و هر آزمون به منظور کاهش خطا سه بار تکرار شد. راندمان بازدارندگی $(\%IE_p)$ و پوشاندگی سطح از معادلات زیر محاسبه گردید:

$$IE_p (\%) = \frac{(I_0 - I)}{I_0} * 100 = \frac{(R - R_p)}{R} * 100 \quad \text{معادله (۵)}$$

$$\theta = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \quad \text{معادله (۶)}$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون پلاریزاسیون فولاد ساده کربنی در حضور

CuPh محلول در HCl نیم مولار

شکل (۲) نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد ساده کربنی در محلول اسیدکلریدریک حاوی غلظت‌های ۰، ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ میلی مولار CuPh را نشان می‌دهد. پارامترهای الکتروشیمیایی منحنی‌های پلاریزاسیون نیز در جدول (۲) آمده است. در این نتایج مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت بازدارنده، منحنی‌های پلاریزاسیون به سمت چپ یا کاهش چگالی جریان خوردگی تغییر مکان نموده‌اند. این امر نشان‌دهنده افزایش بازدارندگی خوردگی CuPh است که ناشی از افزایش درجه پوشاندگی سطح بازدارنده با افزایش غلظت بازدارنده می‌باشد. در واقع با افزایش غلظت بازدارنده مولکول‌های بیشتری از بازدارنده جذب سطح نمونه فولادی شده و سطح نمونه به وسیله لایه جذبی از فتالوسیانین مس در اسید محافظت می‌شود. منحنی‌های پلاریزاسیون نشان می‌دهد که فتالوسیانین مس سولفونه شده یک بازدارنده مختلط می‌باشد، یعنی روی هر دو واکنش آندی انحلال فلز و واکنش کاتدی احیای هیدروژن اثر می‌گذارد با این وجود تأثیر بر واکنش کاتدی بیشتر مشخص است. به عبارت دیگر مقدار افزایش انرژی انحلال آندی از مقدار افزایش انرژی احیای هیدروژن کمتر می‌باشد. علاوه بر این پتانسیل خوردگی با افزایش غلظت کمی تغییر می‌کند که حاکم بودن مکانیزم مختلط را نشان می‌دهد.

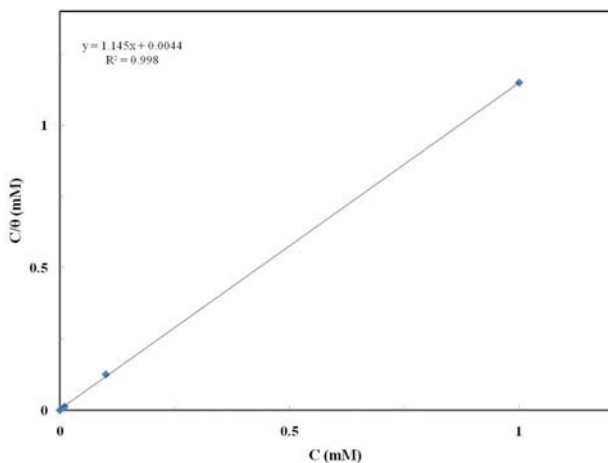
جدول ۲. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای فولاد ساده کربنی در محیط اسیدکلریدریک نیم مولار در حضور و عدم حضور بازدارنده با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ میلی مولار.

غلظت (میلی مولار)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	β_a mV	$-\beta_c$ mV	θ	%IE
۰	۵۱۹	۳۹۲	۲۱۵	۲۵۳	-	-
۰/۰۱	۵۱۱	۹۷	۱۴۸	۲۱۵	۰/۷۵	۷۵/۱
۰/۱	۵۰۴	۸۰	۱۸۳	۱۹۴	۰/۷۹	۷۹/۶
۱	۴۸۶	۶۷	۱۸۵	۲۰۱	۰/۸۲	۸۲/۹

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون مشخص شد که با افزایش غلظت فتالوسیانین مس سولفونه شده، راندمان بازدارندگی نیز افزایش می‌یابد. بر همین اساس غلظت ۱ میلی مولار بازدارنده که بیشترین راندمان را دارد، در مراحل بعد تحقیق انتخاب گردید.

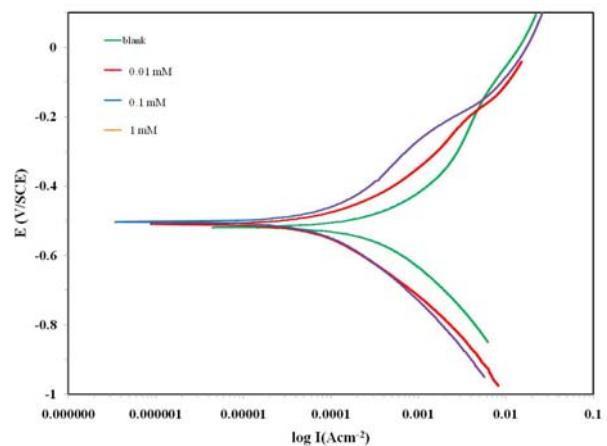
۳-۱-۱- ایزوترم جذب

نحوه توزیع غلظت بازدارنده بین توده و سطح فلز با استفاده از ایزوترم‌های جذب تعیین می‌شود. در شکل (۳) نمودار تغییرات C/θ بر حسب C رسم شده است.



شکل ۳. ایزوترم لانگمویر برای جذب CuPh روی سطح فولاد ساده کربنی.

با توجه به نمودار (۳) جذب CuPh بر روی زیرلایه فولاد ساده کربنی از ایزوترم لانگ مویر پیروی می‌کند. با استفاده از این نمودار و معادلات ۷ و ۸ ثابت جذب و انرژی آزاد جذب برای این بازدارنده محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳) آورده شده است.

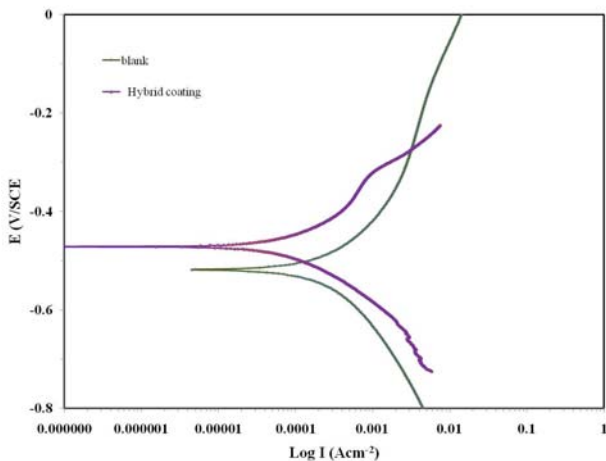


شکل ۲. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای فولاد ساده کربنی در محیط اسیدکلریدریک نیم مولار در حضور و عدم حضور بازدارنده با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ میلی مولار.

۳-۳- آزمون پلاریزاسیون فولاد ساده کربنی با پوشش

هیبریدی

شکل (۴) منحنی پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک برای فولاد ساده کربنی با پوشش هیبریدی و نمونه بدون پوشش را در محلول اسید کلریدریک نیم‌مولار در دمای اتاق نشان می‌دهد. کلیه پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از شکل ۴ در جدول ۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود فولاد ساده کربنی با پوشش چگالی جریان خوردگی کمتری دارد و پتانسیل خوردگی آنها نیز اندکی به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فیلم نانو ساختار هیبریدی مورد استفاده از عملکرد سد کنندگی مناسبی برخوردار می‌باشد. نرخ خوردگی نیز برای نمونه پوشش‌دار به مقدار کمتری نسبت به نمونه بدون پوشش رسیده است.



شکل ۴. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک برای فولاد ساده کربنی با و بدون پوشش هیبریدی در محلول اسید کلریدریک نیم‌مولار.

جدول ۵. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک برای فولاد ساده

کربنی با پوشش هیبریدی و بدون پوشش هیبریدی در محلول اسید کلریدریک نیم‌مولار.

نمونه	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	β_a mV	$-\beta_c$ mV	$\%IE$
بدون پوشش هیبریدی	۵۱۹	۳۹۲	۲۱۵	۲۵۳	-
با پوشش هیبریدی	۴۷۳	۱۲۲	۱۵۴	۱۲۳	۶۹/۵

۳-۴- آزمون پلاریزاسیون فولاد ساده کربنی با پوشش فیلم

لایه نازک CuPh/پوشش هیبریدی

شکل (۵) نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک را برای نمونه‌های فولاد ساده کربنی بدون پوشش و با پوشش

جدول ۳. ثابت جذب و انرژی آزاد استاندارد جذب CuPh.

بازدارنده	ثابت تعادل جذب (mol^{-1})	انرژی آزاد استاندارد جذب (KJ/mol)
CuPh	1×10^5	-۳۸/۵

با توجه به تبعیت کردن جذب بازدارنده از ایزوترم لانگ مویر مشخص می‌شود که جذب بازدارنده فتالوسیانین 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 زیرلایه رخ داده است.

۲-۳- اندازه‌گیری کاهش وزن

هرچند غلظت بهینه بازدارنده از آزمون‌های پلاریزاسیون مشخص شد اما چون اساس کار برمبنای تشکیل فیلم خودمجموعه از فتالوسیانین مس سولفونه شده می‌باشد برای اطمینان از پایداری فیلم خودمجموعه در برابر خوردگی زیرلایه آزمون کاهش وزن انجام شد. در جدول (۴) نتایج آزمون کاهش وزن نمونه فولاد ساده کربنی در حضور فیلم خودمجموعه بازدارنده تهیه در محلول ۱ میلی‌مولار CuPh در زمان‌های غوطه‌وری ۲، ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعته آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد راندمان بازدارندگی در حضور فیلم خودمجموعه که در محلول بازدارنده با غلظت ۱ میلی‌مولار با زمان غوطه‌وری ۲۴ ساعت تهیه شده، در دمای محیط به عدد ۸۲/۴٪ می‌رسد.

جدول ۴. نتایج آزمون کاهش وزن نمونه بدون فیلم خودمجموعه بازدارنده و

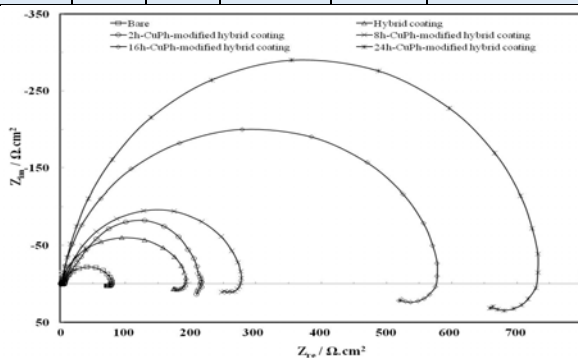
در حضور فیلم خودمجموعه در محلول اسیدکلریدریک نیم‌مولار.

غلظت (میلی‌مولار)	زمان غوطه‌وری (ساعت)	$IE_w\%$
۰	-	-
۱	۲	۸۰/۲
۱	۸	۸۱/۸
۱	۱۶	۸۲/۱
۱	۲۴	۸۲/۴

خوردگی جلوگیری شده است. مقدار یا مقاومت انتقال بار با شعاع منحنی‌های نایکوئیست رابطه مستقیم و با سرعت خوردگی رابطه عکس دارد، به عبارت دیگر با افزایش شعاع شبه دایره منحنی نایکوئیست، سرعت و نرخ خوردگی کاهش می‌یابد. همچنین یک حلقه کوچک القایی در فرکانس‌های خیلی بالا مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به خود الکتروود نسبت داد.

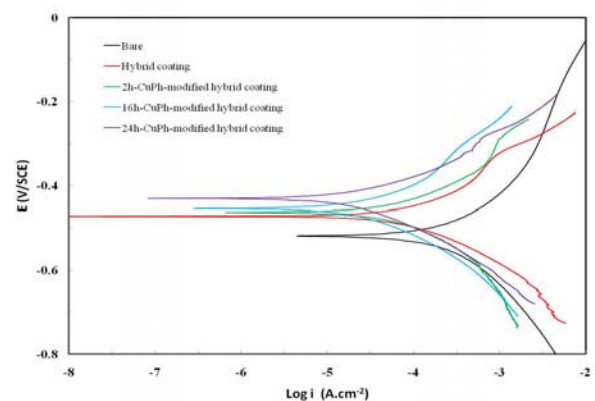
جدول ۶. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای فولاد ساده کربنی بدون پوشش و با پوشش هیبریدی و فیلم لایه نازک CuPh/پوشش هیبریدی تهیه شده با غلظت ۱ میلی‌مولار CuPh در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری.

نمونه	-E _{corr} (mV)	i _{corr} (μAcm ⁻²)	β _a (mV)	-β _c (mV)	%IE
بدون پوشش	۵۱۹	۳۹۲	۲۱۵	۲۵۳	-
پوشش هیبریدی	۴۷۳	۱۲۲	۱۵۴	۱۲۳	۶۹/۵
پوشش هیبریدی / CuPh دو ساعت غوطه‌وری	۴۶۴	۹۹	۱۴۳	۱۶۶	۷۴/۹
پوشش هیبریدی / CuPh هشت ساعت غوطه‌وری	۴۴۱	۶۹	۱۲۵	۱۳۷	۸۲/۳
پوشش هیبریدی / CuPh شانزده ساعت غوطه‌وری	۴۵۴	۴۱	۱۴۵	۱۳۵	۸۹/۷
پوشش هیبریدی / CuPh بیست و چهار ساعت غوطه‌وری	۴۲۹	۲۰	۸۷	۱۰۱	۹۴/۴



شکل ۶. منحنی‌های نایکوئیست برای فولاد ساده کربنی بدون پوشش و با پوشش هیبریدی و فیلم لایه نازک CuPh/پوشش هیبریدی تهیه شده با غلظت ۱ میلی‌مولار CuPh در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری.

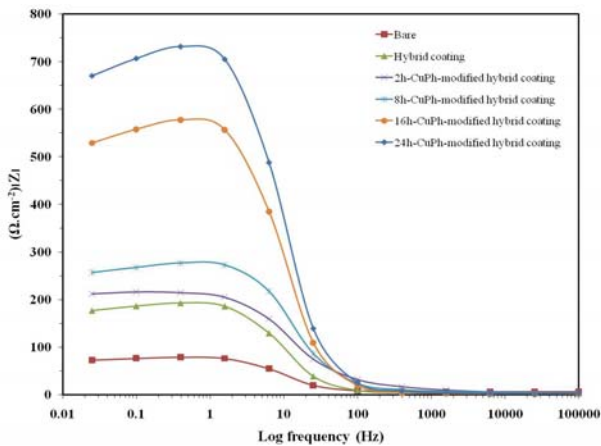
هیبریدی و فیلم لایه نازک CuPh/پوشش هیبریدی تهیه شده با غلظت ۱ میلی‌مولار CuPh در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی‌های پلاریزاسیون مشاهده می‌شود که با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول بازدارنده، منحنی‌ها به سمت چپ یا کاهش چگالی جریان خوردگی تغییر مکان داده است. این امر نشان‌دهنده افزایش بازدارندگی خوردگی سیستم حفاظتی می‌باشد. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و پارامترهای خوردگی آن در جدول (۶) آورده شده است.



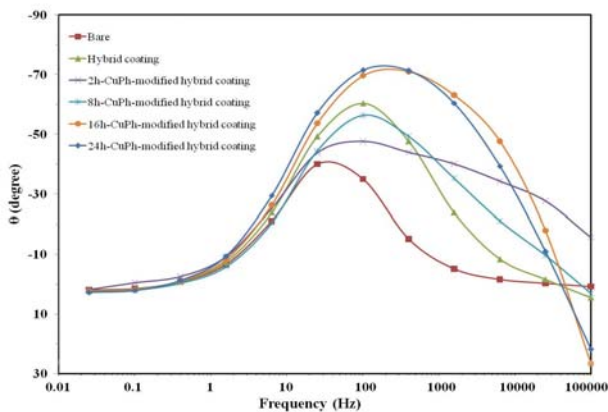
شکل ۵. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک فولاد ساده کربنی بدون پوشش و با پوشش هیبریدی و فیلم لایه نازک CuPh/پوشش هیبریدی تهیه شده با غلظت ۱ میلی‌مولار CuPh در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری.

۳-۵- مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی

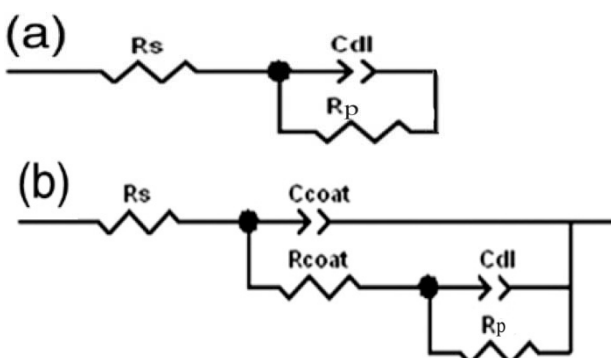
نمونه‌های فولاد ساده کربنی بدون پوشش و با پوشش هیبریدی و فیلم لایه نازک CuPh/پوشش هیبریدی تهیه شده با غلظت ۱ میلی‌مولار CuPh در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری تحت آزمون امپدانس الکتروشیمیایی قرار گرفت. طیف‌های نایکوئیست، بُد و فاز- زاویه در شکل‌های (۶) تا (۸) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای نمونه‌های پوشش داده شده در حضور بازدارنده، از میزان لهدگی طیف‌های نایکوئیست کاسته شده و می‌توان این لهدگی‌ها را به میزان ناهمواری‌های میکروی سطحی بر روی الکتروود جامد یا همان نمونه فولاد ساده کربنی مرتبط دانست. در نتیجه کاهش میزان لهدگی برای نمونه‌های پوشش داده شده در حضور بازدارنده‌ها منطقی به نظر می‌رسد، زیرا با جذب بازدارنده‌ها بر روی سطح زیرلایه و تشکیل فیلم بازدارنده بر روی زیرلایه، از فعالیت سطح کاسته شده و از فرایندهای



شکل ۷. منحنی‌های بُد برای فولاد ساده کربنی بدون پوشش و با پوشش هیبریدی و فیلم لایه نازک CuPh/پوشش هیبریدی تهیه شده با غلظت ۱ میلی مولار CuPh در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری.



شکل ۸. منحنی‌های فاز- زاویه برای فولاد ساده کربنی بدون پوشش و با پوشش هیبریدی و فیلم لایه نازک CuPh/پوشش هیبریدی تهیه شده با غلظت ۱ میلی مولار CuPh در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری.



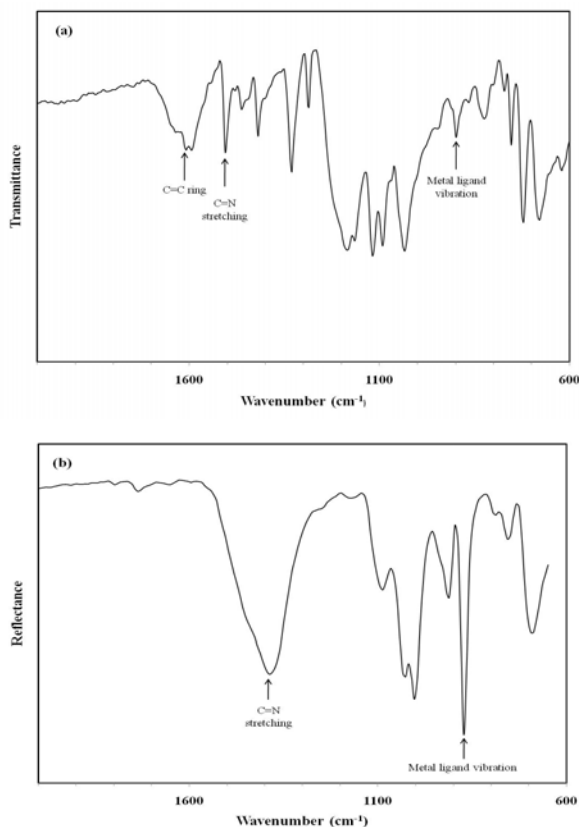
شکل ۹. مدار معادل استفاده شده برای نمونه الف) فاقد پوشش (ب) برای نمونه‌های پوشش داده شده به همراه بازدارنده.

با توجه به منحنی‌های نایکوئیست مشاهده می‌شود که شعاع شبه دواپر برای نمونه‌های پوشش داده شده در حضور بازدارنده بیشتر می‌باشد. این مطلب را می‌توان به افزایش بازدارندگی خوردگی برای نمونه‌های دارای بازدارنده دانست. همچنین مقدار امپدانس برای نمونه‌های پوشش داده شده در حضور بازدارنده مقدار بیشتری نسبت به نمونه فاقد پوشش و پوشش داده شده در غیاب بازدارنده است. در اکثر طیف‌ها در فرکانس‌های بالا، $|Z|$ تمایل به صفر شدن به همراه مقدار زاویه فازی دارد که رسیدن به مقدار صفر به سرعت کاهش می‌یابد. این رفتار پاسخ طبیعی مقاومتی بوده و با مقاومت به خوردگی در ارتباط می‌باشد. برای نمونه‌ای که ۲۴ ساعت در محلول بازدارنده غوطه‌ور بوده، در نواحی با فرکانس‌های متوسط یک رفتار خطی میان $|Z|$ برحسب $\log f$ با شیبی نزدیک به -۱ و زاویه فازی که تمایل به -70° درجه دارد، مشاهده می‌شود. این پاسخ رفتار خازنی بوده و نشان می‌دهد سیستم محافظتی رفتار خازنی از خود بروز داده است. از مشخصات یک پاسخ خازنی ایده‌آل شیب -۱ و زاویه فازی -90° درجه می‌باشد. از طرف دیگر طیف‌های نمودار بُد برای تمامی نمونه‌های پوشش داده شده در حضور فیلم نازک خودمجمع بازدارنده در زمان‌های مختلف غوطه‌وری، سطح امپدانس بالاتری دارند که خود دلیلی دیگر برای مقاومت بالای این نمونه‌ها در برابر خوردگی می‌باشد. با بررسی منحنی فاز- زاویه مشاهده می‌شود که در نمونه ۲۴ ساعت ضخامت ناحیه ظرفیتی به بیشترین حد خود رسیده است در نتیجه ظرفیت لایه دوگانه کاهش یافته که می‌توان گفت با افزایش زمان غوطه‌وری، ضخامت محدوده فرکانس ظرفیتی افزایش می‌یابد.

خوب می‌دانیم یک سیستم الکتروشیمیایی به صورت ایده‌آل عمل نمی‌کند و در ناحیه فرکانس‌های پائین $|Z|$ وابستگی خود را به $\log f$ از دست می‌دهد، با این حال مدارهای معادل استفاده شده در این تحقیق توسط تحلیل نرم‌افزاری Zview با خطایی کمتر از ۴٪ به دست آمده است. شکل (۹) مدارهای معادل برای نمونه فاقد پوشش و نمونه پوشش داده شده را نشان می‌دهد.

مربوطه در این طیف‌ها در $1500-1400 \text{ cm}^{-1}$ مشخص شده است. از مقایسه بین طیف انعکاسی فتالوسیانین مس سولفون شده جامد و لایه نازک خودمجمع آن می‌توان به وجود پیک ایمین در ناحیه مشخص شده از نمونه پوشش داده شده با فتالوسیانین پی برد که این امر تشکیل فیلم خودمجمع از بازدارنده را بر روی سطح فولاد اثبات می‌کند.

سل هیبریدی تهیه شده کاملاً شفاف و بی‌رنگ است. پوشش هیبریدی پس از اعمال بر روی سطح فلز پوششی شفاف، هموزن و بدون نقص و مایل به زرد رنگ تشکیل می‌دهد. طبق تصویر SEM (۱۱a) پوشش هموزن، صاف و بدون ترک می‌باشد. تصویر SEM (۱۱b) پوشش هیبریدی با بزرگنمایی بالاتر بوده که نشان دهنده نانوساختار بودن پوشش با ظاهری کاملاً بی‌عیب، یکنواخت با اندازه ذرات تقریباً یکسان می‌باشد که این از مشخصه‌های پوشش هیبریدی آلی-معدنی حاوی گروه‌های سیلانی تهیه شده به روش سل ژل است. در تصویر SEM (۱۱c) سطح نمونه صاف و تقریباً یکنواخت و عاری از تخلخل است که نشان می‌دهد حضور فیلم خودمجمع CuPh آسیبی به کیفیت پوشش هیبریدی وارد نکرده است.



شکل ۱۰. طیف FTIR انعکاسی از فتالوسیانین مس سولفون شده جامد و لایه نازک خودمجمع فتالوسیانین مس سولفون شده.

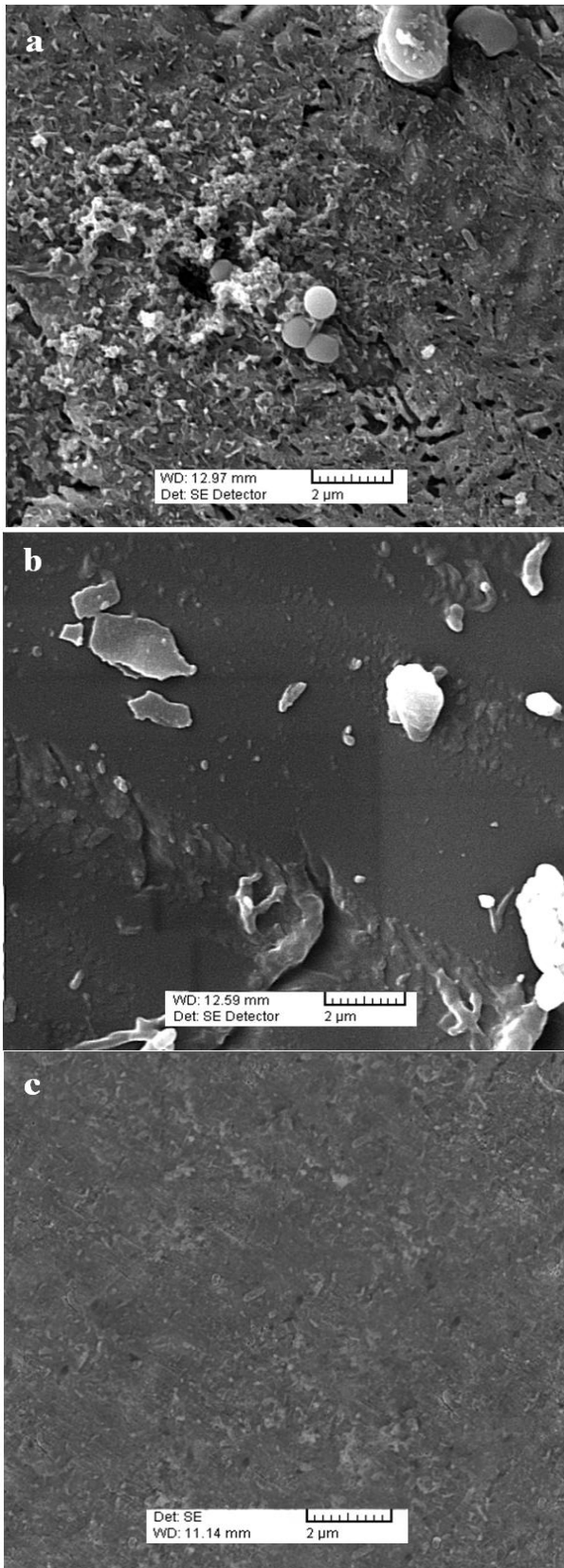
جدول ۸. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای فولاد ساده کربنی بدون پوشش و با پوشش هیبریدی و فیلم لایه نازک CuPh/پوشش هیبریدی تهیه شده با غلظت ۱ میلی‌مولار CuPh در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری.

نمونه	$R_p(\Omega\text{cm}^2)$	$Cdl(\mu\text{F})$	IE%
بدون پوشش	۶۹/۱	۳۶۵	---
پوشش هیبریدی	۱۹۱/۹	۱۳۱	۶۳/۵
پوشش هیبریدی / CuPh / دو ساعت غوطه‌وری	۲۱۵/۸	۱۱۶	۶۷/۸
پوشش هیبریدی / CuPh / هشت ساعت غوطه‌وری	۲۷۶/۴	۹۱	۷۵/۱
پوشش هیبریدی / CuPh / شانزده ساعت غوطه‌وری	۵۷۵/۸	۴۴	۸۸/۳
پوشش هیبریدی / CuPh / بیست و چهار ساعت غوطه‌وری	۷۳۲/۱	۳۴	۹۰/۵

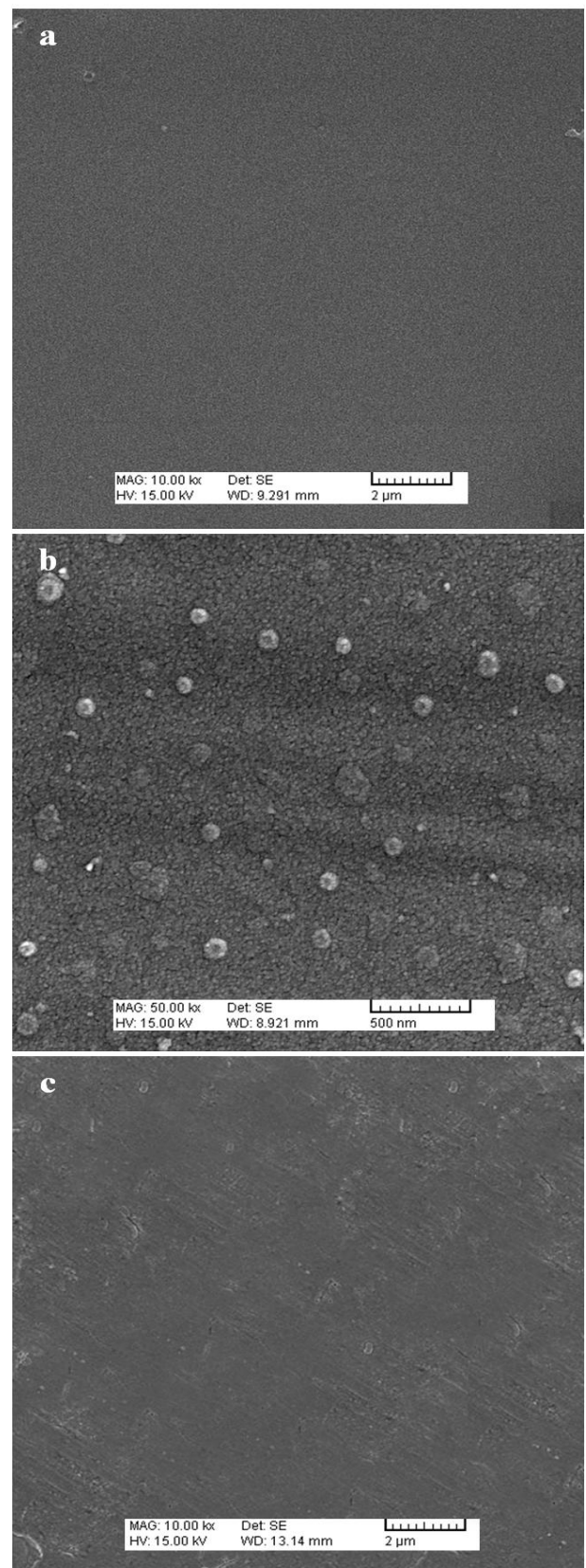
با توجه به جدول (۸) مشاهده می‌شود که با افزایش زمان غوطه‌وری، میزان پوشاندگی سطح افزایش یافته و باعث افزایش ضخامت فیلم بازدارنده و کاهش ثابت دی‌الکتریک موضعی و در نتیجه کاهش ظرفیت لایه دوگانه الکترونیکی می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش زمان غوطه‌وری و کاهش ظرفیت لایه دوگانه الکترونیکی و در نهایت افزایش مقاومت پلاریزاسیون، میزان بازده بازدارندگی افزایش یافت. مقدار بازده بازدارندگی برای دو زمان ۱۶ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه فولادی در محلول فتالوسیانین مس سولفون شده بسیار نزدیک به هم است که می‌توان گفت از یک زمان مشخص به بعد رشد فیلم نازک خودمجمع متوقف می‌شود. به هر حال در زمان غوطه‌وری بیشینه نمونه‌های پوشش داده شده عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد.

۳-۶- مشخصه‌یابی سطح

شکل (۱۰) طیف FTIR انعکاسی از فتالوسیانین مس سولفون شده جامد و لایه نازک خودمجمع آن را نشان می‌دهد. ترکیب ماکروسیکل فتالوسیانین مس حاوی پیوندهای دو گانه کربن-نیتروژن ($C=N$) یا همان ایمین می‌باشد که پیک



شکل ۱۲. تصویر SEM بعد از آزمون پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک در محلول نیم‌مولار اسید کلریدریک (a) از سطح نمونه بدون پوشش (b) از سطح نمونه با پوشش هیبریدی و (c) از سطح نمونه با پوشش هیبریدی/فیلم لایه نازک خودمجمع CuPh.



شکل ۱۱. تصاویر SEM نمونه فولاد ساده کربنی (a) با پوشش هیبریدی (b) پوشش هیبریدی با بزرگنمایی ۵۰KX و (c) با پوشش هیبریدی/فیلم لایه نازک خودمجمع CuPh.

۳-۷ - مشخصه‌یابی پوشش‌های هیبریدی پس از آزمون

پلاریزاسیون

از مقایسه تصاویر SEM نمونه فاقد پوشش (۱۲a) و نمونه با پوشش هیبریدی (۱۲b) می‌توان دریافت که نمونه بدون پوشش در مقایسه با نمونه فولادی با پوشش هیبریدی در اثر آزمون پلاریزاسیون دچار خوردگی شدیدتری شده است. همچنین تخریب سطح فلز بیشتر بوده و سطح بدون محافظ کاملاً پوسته پوسته شده است. محصولات کروی خوردگی که شامل عناصر کلر، اکسیژن و آهن است نشان دهنده تولید هیدرات آهن با اسید کلریدریک می‌باشد. محصولات خوردگی نمونه با پوشش هیبریدی به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و مورفولوژی نسبتاً یک پارچه‌تری نسبت به نمونه خام وجود دارد. شکل (۱۲c) تصویر SEM نمونه با پوشش هیبریدی/فیلم لایه نازک خودمجموع CuPh را نشان می‌دهد. این تصویر به خوبی بیانگر آن است که در اثر آزمون پلاریزاسیون فاز اکسیدی به حداقل رسیده و نمونه عاری از هرگونه خوردگی بوده و از سطح فولاد ساده کربنی به خوبی محافظت شده است.

۴- نتیجه گیری

۱- بازدارنده فتالوسیانین مس یک بازدارنده موثر برای فولاد ساده کربنی در محیط اسید کلریدریک نیم‌مولار می‌باشد که راندمان بازدارندگی آن، با افزایش غلظت بازدارنده به دلیل افزایش پوشاندگی سطحی افزایش یافته است.

۲- فرآیند جذب بازدارنده بر روی سطح فلز از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند.

۳- مقادیر منفی انرژی آزاد جذب ΔG^0_{ads} نشان می‌دهد که فرآیند جذب خود به خودی عمدتاً از نوع شیمیایی است.

۴- پوشش نانوساختار هیبریدی برپایه TMSM و پوشش نانوساختار هیبریدی/فیلم لایه‌نازک خودمجموع CuPh به صورت یکنواخت و بدون نقص به روش سل-ژل تهیه شد.

۵- افزایش زمان غوطه‌وری نمونه فولادی در محلول بازدارنده برای تهیه فیلم لایه‌نازک خودمجموع تا ۱۶ ساعت باعث افزایش چگالی و رشد فیلم بازدارنده بر روی سطح زیرلایه و افزایش بازده بازدارندگی سیستم حفاظتی

گردید.

۶- مکانیزم بازدارندگی بازدارنده از نوع مختلط با تأثیر بیشتر بر روی شاخه کاتدی تشخیص داده شد.

۷- استفاده همزمان از خواص بازدارندگی بازدارنده فیلم نازک خودمجموع فتالوسیانین مس و سدکنندگی پوشش نانوساختار هیبریدی در یک سیستم حفاظتی واحد، محدودیت‌های استفاده تنها از هر دو سیستم در مقابله با خوردگی در محیط اسیدی را به حداقل می‌رساند.

۵- تشکر و قدردانی

هزینه‌های این پژوهش با کمک مالی معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد انجام شده است.

مراجع

- O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre and Y. Harek, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄, *Applied Surface Science*, 2007, 253, 6130-6139.
- M.A. Migahed, M. Abd-El-Raouf, A.M. Al-Sabagh and H.M. Abd-El-Bary, Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil field, *Electrochimica Acta*, 2005, 50 4683-4689.
- A. N. Kharmov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev and R.A. Mantz, Sol-gel derived corrosion protective coatings with controllable release of incorporated organic corrosion inhibitors, *Thin Solid Film*, 2005, 483, 191-196.
- A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, Hybrid organo ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors, *Thin Solid Films*, 2004, 447, 549-557.
- V.H.V. Sarmiento, M.G. Schiavetto, P. Hammer, A.V. Benedeth, C.S. Fugivara, P.H. Suegama, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process, *Surface Coating Technology*, 2010, 204, 2689-2701.
- Y. Abe, T. Namiki, T. Yukinori Nagao, T. Misono, Preparation and properties of silicon-containing hybrid gels from vinyltrimethoxysilane, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 51(1992), 147-148.
- M.A. Quraishi, J. Rawat, Inhibition of mild steel corrosion by some macrocyclic compounds in hot and concentrated hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 73, 118-122.
- S. Hettiarachchi, Y. W. Chan, R. B. Wilson Jr, V. S. Agarwala, Macrocyclic Corrosion Inhibitors for Steelin Acid Chloride Environments, *Corrosion*, 1989, 45, 30-34.
- P. Zhao, Q. Liang, Y. Li, Electrochemical SEM/EDS and quantum chemical study of phthalocyanines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 mol/l HCl, *Applied Surface Science*, 2005, 252, 1596-1607.10.
- I.V. Aoki, I.C. Guedes, S.L.A. Maranhã, Copper phthalocyanine as corrosion inhibitor for ASTM A606-4

- steel in 16% hydrochloric acid, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32, 915-919.
11. S.M. Hosseinalipour, A. Ershad-langroudi, Amir Nemati Hayati, A.M. Nabizade-Haghighi, Characterization of sol-gel coated 316L stainless steel for biomedical applications, *Progress in Organic Coatings*, 2010, 67, 371-374.
 12. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati "The Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Media by Schiffbase Compounds" Springer, 2444-2453, 2009
 13. S.K. Shukla, A.K. Singh, I. Ahmad, M.A. Quraishi, "Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", *Material Letters*, 2009, 63, 819-822.
 14. M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, "Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H₂SO₄ solution", *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 3680-3685.