

بررسی رفتار خوردگی فولاد نرم غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید حاوی عصاره رنگدانه فسفات روی و بازدارنده آلی

محمد صالح غفاری^۱، رضا نادری محمودی^{۲*} و مصباح سایبانی^۳

۱- دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

۳- دانشکده مهندسی دریا، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۵/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۷

چکیده

یکی از روش‌های ارتقاء عملکرد حفاظتی پوشش‌ها، استفاده از بازدارنده‌های آلی خوردگی در فرمولاسیون می‌باشد. هدف از این تحقیق، بررسی رفتار خوردگی فولاد غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ در حضور هم‌زمان بازدارنده آلی ۲- مرکاپتوبنزامیدازول (MBI) و پیگمنت ضد خوردگی فسفات روی (ZP) با استفاده از آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون می‌باشد. نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های الکتروشیمیایی طی ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول‌های مورد نظر، نشان‌دهنده برتری عملکرد حفاظتی ترکیب پیگمنت فسفات روی به‌همراه بازدارنده آلی ۲- مرکاپتوبنزامیدازول در مقایسه با فسفات روی می‌باشد. به‌طور کلی، روند تغییرات زمانی پارامترهای مقاومت انتقال بار (R_p) حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) و دانسیته جریان (I_{corr}) حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون حاکی از رسوب فیلمی محافظ بر روی سطح در حضور بازدارنده آلی ۲- مرکاپتوبنزامیدازول می‌باشد.

کلمات کلیدی: خوردگی، فسفات روی، بازدارنده آلی ۲- مرکاپتوبنزامیدازول، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و منحنی پلاریزاسیون.

مقدمه

آغاز می‌شود. یکی از روش‌های مرسوم جهت جبران این نقیصه، افزودن پیگمنت‌های ضد خوردگی به فرمولاسیون پوشش‌های آلی می‌باشد. چنین پیگمنت‌هایی ترکیبات آلی یا عمدتاً معدنی هستند که در پوشش پلیمری پخش و با مکانیزم‌های مختلف سدگری، فداشوندگی^۲ و بازدارندگی فعال از لحاظ الکتروشیمیایی باعث کاهش خوردگی زیرآیند می‌شوند[۳].

از مهم‌ترین و در عین حال ارزان‌ترین ابزار کنترل خوردگی، استفاده از پوشش‌های آلی می‌باشد. پوشش‌های آلی عمدتاً از طریق دو روش سدگری^۱ و بازدارندگی فعال از سطح فلزی محافظت می‌نمایند [۱ و ۲]. این پوشش‌ها عموماً دارای نقصان‌هایی هستند که فرآیند خوردگی از آنها

1. Barrier
2. Sacrificial

rezanaderi@ut.ac.ir

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

۳/۵٪ افزایش پیدا می‌کند [۱۴]. روشی که در این مقاله برای بهبود عملکرد پیگمنت فسفات روی پیشنهاد گردیده، استفاده هم‌زمان آن به همراه یک بازدارنده آلی می‌باشد که تاکنون تحقیقات کمی در این خصوص صورت گرفته است. به عبارت دیگر، در حال حاضر گزارشی در مورد بررسی رفتار الکتروشیمیایی فولاد نرم در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ در حضور هم‌زمان فسفات روی و بازدارنده آلی ۲- مرکاپتوبنزا ایمیدازول موجود نیست. در این پژوهش با استفاده از تکنیک‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امیدانسی الکتروشیمیایی (EIS)، عملکرد بازدارندگی ترکیبات مذکور در دو حالت تنها و استفاده هم‌زمان مورد مقایسه قرار می‌گیرد.

روش آزمون

مواد و آماده‌سازی نمونه‌ها

به منظور انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌های فولادی با ضخامت ۱ mm که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است، در ابعاد ۷ cm × ۳ cm برش داده شدند. با استفاده از کاغذ سمباده با درجات ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ سطح نمونه‌ها آماده‌سازی و سپس با استون چربی‌زدایی گردید. در نهایت، پشت و لبه‌های نمونه‌های فلزی با استفاده از مخلوط بیژوکس و کلوفونی پوشانده شد، به طوری که تنها سطحی در حدود ۱ cm² بدون پوشش باقی ماند. بازدارنده آلی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته، ترکیب شیمیایی ۲- مرکاپتوبنزا ایمیدازول (MBI) است که از شرکت مرک تهیه شد. ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل (۱) نشان داده شده است. پیگمنت ضد خوردگی مورد استفاده، فسفات روی (ZP) محصول شرکت Heubach بود.

در میان پیگمنت‌های ضد خوردگی شناخته شده که از طریق منفعل‌سازی^۱ سطح از سطوح آهنی محافظت می‌نماید، بدون شک سرب قرمز و کرومات‌ها جزو مهم‌ترین و اثرگذارترین ترکیبات به شمار می‌روند [۴]. اما این قبیل پیگمنت‌ها با وجود خاصیت ضد خوردگی بسیار خوب، مشکل زیست محیطی دارند و به همین دلیل تحقیقات گسترده‌ای برای یافتن جایگزین‌های غیرسمی صورت گرفته است [۵ و ۶]. در این بین، پیگمنت‌های فسفات روی به دلیل سمیت کمتر، مقبولیت خاصی در صنعت پوشش به دست آورده‌اند [۶ و ۷]. اما به دلیل اینکه عملکرد بازدارندگی پیگمنت‌های فسفات روی با پیگمنت‌های بر پایه کرومات فاصله بسیار زیادی دارد، تاکنون روش‌های گوناگونی به منظور بهبود رفتار ضد خوردگی این نوع پیگمنت ارائه شده است [۷-۹]. یکی از شیوه‌های متداول، اصلاح ساختار پیگمنت فسفات روی می‌باشد. در مطالعات قبلی نشان داده شد که پیگمنت‌های نسل‌های دوم و سوم بر پایه فسفات حاوی کاتیون روی [۱۰-۱۲] و حتی ترکیبات اصلاح شده فاقد روی [۱۳] عملکرد بازدارندگی موثرتری نسبت به فسفات روی معمولی دارند. این رفتار عمدتاً به حلالیت بهبود یافته آنها در حضور الکترولیت یا به عبارت دیگر انتشار گسترده‌تر عوامل بازدارنده برمی‌گردد. از دیگر روش‌های ارائه شده در برخی مقالات، استفاده از بازدارنده‌های آلی خوردگی در ساختار فیلم پوشش می‌باشد. به عنوان نمونه، مهدویان و اشهری دو بازدارنده ۲- مرکاپتوبنزا ایمیدازول (MBI) و ۲- مرکاپتوبنزاوکسازول (MBO) را در فرمولاسیون پوشش آلی استفاده کردند و نشان دادند که با اضافه کردن این دو بازدارنده آلی در پوشش، مقاومت به خوردگی زیرآیند فولادی در محلول سدیم کلرید

جدول ۱ مشخصات نمونه های فولادی حاصل از آزمون کوانتومتری.

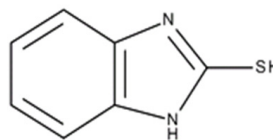
| عنصر | Fe | C | Si | Mn | Cr | Mo | Co | Cu | Nb |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| درصد وزنی | ۹۷/۷ | ۰/۱۹ | ۰/۴۱ | ۱/۳۹ | ۰/۰۳ | ۰/۰۲ | ۰/۰۵ | ۰/۰۴ | ۰/۰۵ |

آزمون‌های پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۲۰۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت جاروب^۱ ۱ mV/s انجام گرفت. به منظور حصول منحنی‌های پلاریزاسیون از نرم‌افزار Nova 1.8 استفاده شد. نمونه‌های فولادی آماده‌سازی شده در سه زمان ۱، ۴ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف تحت دو آزمون مورد نظر قرار گرفتند.

نتایج و بحث

در شکل ۲ نتایج آزمون EIS به صورت نمودارهای نایکوئیست^۲ و بد^۳-فاز برای نمونه‌های فولادی پس از ۱، ۴ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف رسم شده است. نیم دایره‌های موجود در نمودار نایکوئیست مربوط به واکنش انتقال بار و لایه دوگانه الکتریکی می‌باشد که بر روی سطح فلز در مجاورت الکترولیت تشکیل شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نیم‌دایره‌ها کامل نبوده و depress شده‌اند که دلیل آن زبری و عدم یکنواختی سطح طی واکنش خوردگی می‌باشد. در انتهای ۲۴ ساعت زمان غوطه‌وری در حضور هم‌زمان پیگمنت و بازدارنده، حلقه‌ای با بیشترین شعاع ایجاد گردیده است. از آنجایی که شعاع نیم‌دایره‌ها معرف مقاومت پلاریزاسیون می‌باشد، می‌توان گفت این نمونه بیشترین مقاومت به خوردگی را داشته است. با توجه به تغییرات شعاع نیم‌دایره‌ها طی زمان، دو نوع رفتار مختلف برای نمونه‌ها مشاهده می‌شود. در حضور هم‌زمان ZP و MBI و همچنین بازدارنده تنها، شعاع نیم‌دایره‌ها طی زمان افزایش یافته است. در حالی که برای دو نمونه دیگر روندی معکوس دیده می‌شود.

این رفتار منعکس‌کننده عملکرد بازدارندگی موثر دو نمونه اول طی زمان غوطه‌وری در محلول خورنده می‌باشد. از نمودارهای بد-فاز نیز یک نکته قابل تامل را می‌توان استخراج نمود.



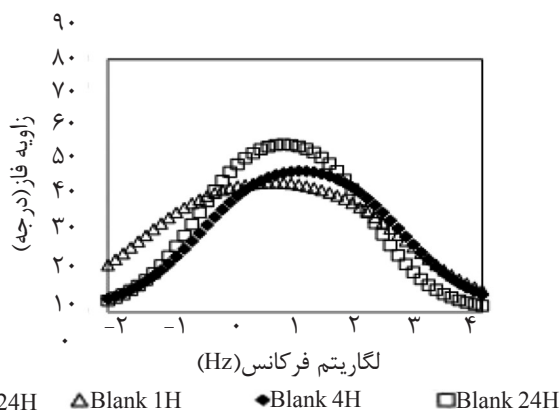
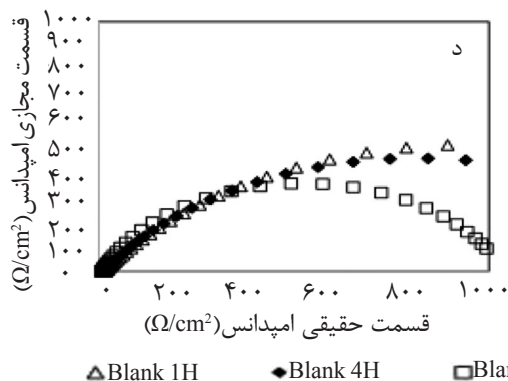
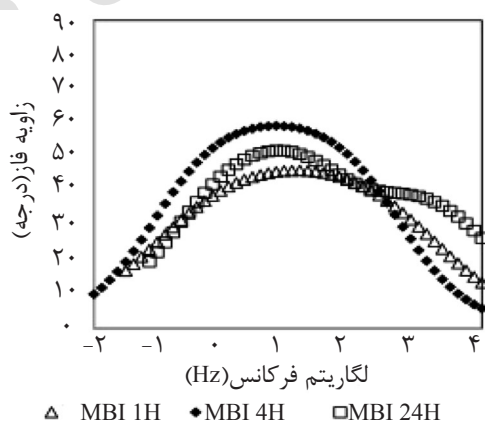
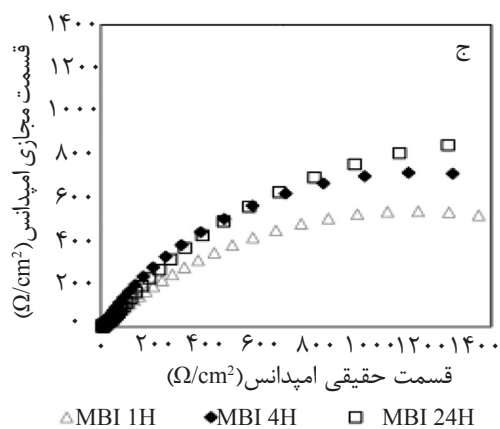
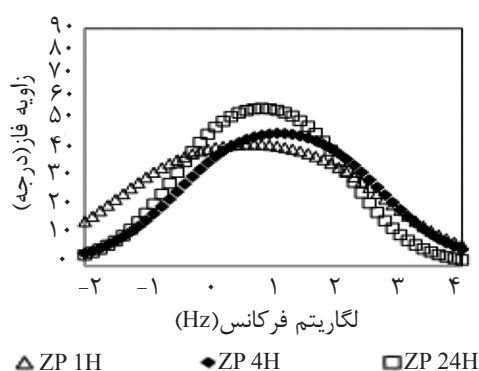
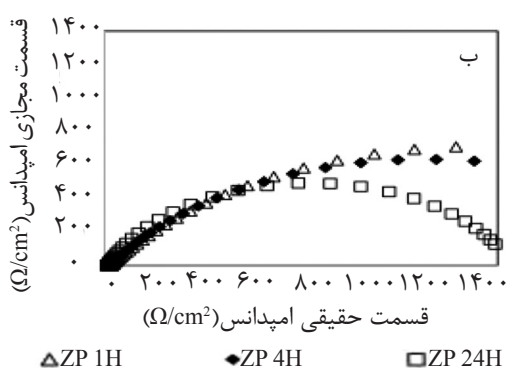
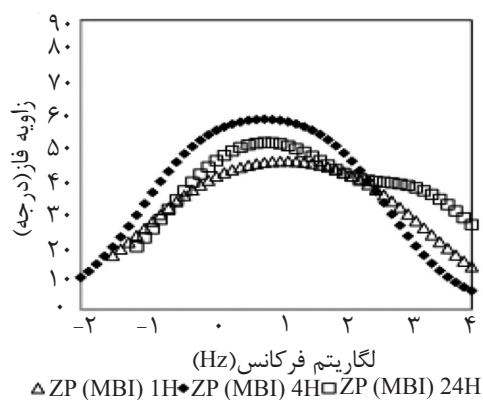
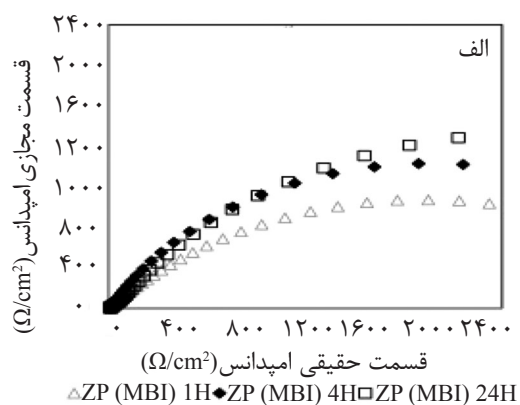
شکل ۱ ساختار شیمیایی بازدارنده MBI

به منظور آماده‌سازی محلول اشباع پیگمنت، ۲ g فسفات روی به ۱ L محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. جهت تهیه محلول حاوی بازدارنده ۰/۱۵ g مرکاپتوبنزامیدازول به ۱ L محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ اضافه شد و به مدت دو ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. همچنین به منظور آماده‌سازی محلول اشباع پیگمنت فسفات روی و بازدارنده دو ساعت قبل از فیلتراسیون محلول فسفات روی، ۰/۱۵ g مرکاپتو بنزامیدازول به محلول مورد نظر اضافه شد و به مدت دو ساعت خوب همزده شد و به دنبال آن فرآیند فیلتراسیون و اندازه‌گیری pH انجام پذیرفت. مقادیر pH برای محلول‌های فاقد افزودنی، حاوی فسفات روی، بازدارنده و مخلوط پیگمنت و بازدارنده به ترتیب ۶/۴، ۶/۴، ۶/۳ و ۶/۲ بود.

آزمون‌های الکتروشیمیایی

برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از سل سه الکترودی شامل Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع (RE)، الکتروود کمکی از جنس پلاتین (AE) و نمونه‌های فولادی مورد آزمون به عنوان الکتروود کار (WE) استفاده شد. سل مذکور به دستگاه AUTOLAB مدل PGSTAT 302N متصل گردید. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و منحنی‌های پلاریزاسیون، دو آزمون الکتروشیمیایی است که در این تحقیق برای ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌های فولادی در الکترولیت‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت. آزمون EIS در پتانسیل مدار باز و با به‌کارگیری دامنه ۱۰ mV در محدوده فرکانسی ۱۰ kHz تا ۱۰ kHz انجام گرفت. داده‌های به‌دست آمده با استفاده از نرم‌افزار Zsimpwin آنالیز گردید.

1. Scan Rate
2. Nyquist
3. Bode



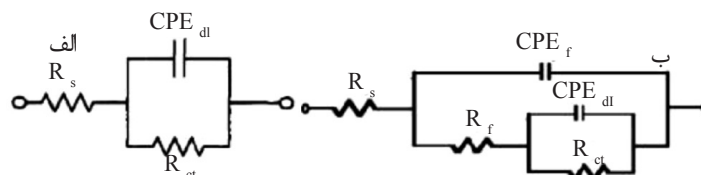
شکل ۲ نمودارهای نایکوئیست و بد-فاز برای نمونه‌های فولادی پس از ۱، ۴ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های سدیم کلرید ۳/۵٪ حاوی (الف) عصاره پیگمنت ZP و بازدارنده MBI، (ب) عصاره پیگمنت ZP، (ج) بازدارنده MBI و (د) فاقد پیگمنت و بازدارنده

۳ الف مدل می‌گردد. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقادیر مقاومت انتقال بار مربوط به نمونه‌هایی از فولاد نرم که در محلول‌های حاوی بازدارنده یعنی MBI و ZP(MBI) غوطه‌ور شده‌اند، با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد. اما مقاومت انتقال بار فولادهای نرم در محلول‌های سدیم کلرید ۳/۵٪ فاقد ماده افزودنی و حاوی عصاره پیگمنت ضد خوردگی به تنهایی با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد. علت افزایش مقاومت احتمالاً به دلیل افزایش مقادیر جذب شده بازدارنده بر روی سطح فولاد با افزایش زمان غوطه‌وری و ایجاد لایه‌ای در روی سطح می‌باشد. برخی محققان [۱۷-۲۲] اعتقاد دارند که حلالیت فسفات روی برای ایجاد لایه محافظ بیش از اندازه پایین است. در محیطی با pH در حدود ۶/۵ تا ۸، حلالیت فسفات روی بسیار ضعیف بوده و تاثیرش آنقدر ناچیز است که از آن تنها به‌عنوان پرکننده گران قیمت نام می‌برند [۲۲]. به همین دلیل با افزایش زمان غوطه‌وری، مقاومت انتقال بار نمونه غوطه‌ور در محلول حاوی عصاره پیگمنت فسفات روی کاهش پیدا کرده است. با این وجود از عوامل تاثیرگذار بر خواص ضد خوردگی رنگ‌دانه فسفات روی می‌توان به جذب آب، حلالیت فسفات روی [۱۷] و کنترل pH اشاره نمود [۱۷ و ۲۲]. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲ می‌توان دریافت که با اضافه کردن بازدارنده MBI به محلول فسفات روی، pH کاهش پیدا کرده و محلول، اسیدی‌تر شده است.

پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری، به‌غیر از نمونه غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید حاوی MBI + ZP، سایر نمونه‌ها تنها یک ثابت زمانی را نشان دادند. شکل ۳ مدارات معادل الکتریکی را نشان می‌دهد که برای مدل کردن طیف‌های امپدانس به‌کارگرفته شد. در این مدارات R_s نشان‌دهنده مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، CPE_{dl} ظرفیت غیر ایده‌آل لایه دوگانه و R_f و CPE_f مشخصات فیلم احتمالی تشکیل شده بر روی سطح می‌باشد. مقاومت‌ها و خازن‌های موجود در مدارات الکتریکی، مشخصات سیستم‌های الکتروشیمیایی تحت مطالعه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از مدارات مشخص است، به‌دلیل هتروژنیته سطح که عدم یکنواختی انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی را در پی دارد، از عنصر ثابت فازی^۱ یا CPE استفاده شده است. این عنصر شامل پارامترهای ادیتمانس^۲ (Y0) و توان^۳ CPE (n) می‌باشد. شرایط سطح را می‌توان با استفاده از توان CPE که از صفر تا یک متغیر است، پیش‌بینی نمود [۱۵]. برای تعیین ظرفیت خازن بر اساس پارامترهای فوق می‌توان از معادله (۱) استفاده نمود [۱۶]:

$$C_{dl} = (Y_0 \times R^{1-n})^{1/n} \quad (1)$$

همان‌گونه که قبلاً بیان شد، با توجه به طیف‌های امپدانس مخصوصاً بد-فاز، دو ثابت زمانی تنها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در حضور هم‌زمان پیگمنت ضد خوردگی و بازدارنده قابل مشاهده است. بنابراین تنها برای این نمونه از مدار معادل الکتریکی ۳ استفاده می‌شود، درحالی‌که طیف‌های امپدانس سایر نمونه‌ها در تمام زمان‌های غوطه‌وری با مدار



شکل ۳ مدار معادل برای مدل نمودن طیف امپدانس (الف) تمام نمونه‌ها در کل زمان‌ها به‌غیر از نمونه ZP(MBI) 24 H و (ب) نمونه ZP(MBI) 24 H

1. Constant Phase Element
2. Admittance
3. Exponent

جدول ۲ نتایج حاصل از مدل کردن طیف‌های امپدانس نمونه‌های مختلف

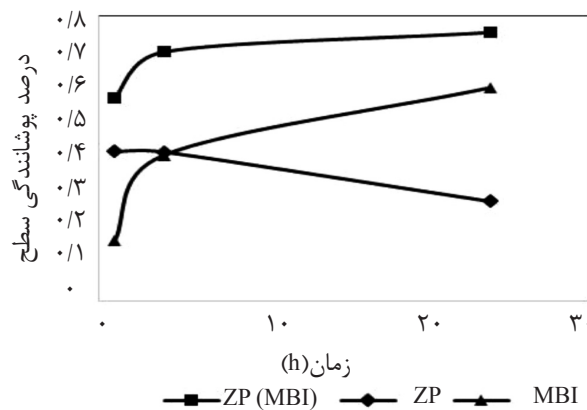
| $C_{dl}(\mu Fcm^{-2})$ | $R_{ct}(\Omega.cm^{-2})$ | زمان غوطه‌وری (ساعت) | نمونه فلزی غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ |
|------------------------|--------------------------|----------------------|--|
| ۵۴۶ | ۱۶۱۴ | ۱ | فاقد ماده افزودنی |
| ۳۹۹ | ۱۴۴۱ | ۴ | |
| ۱۸۰۷ | ۱۲۹۳ | ۲۴ | |
| ۵۱۶ | ۲۷۹۷ | ۱ | حاوی عصاره پیگمنت فسفات روی |
| ۲۰۲ | ۲۳۱۲ | ۴ | |
| ۳۸۸ | ۱۵۴۸ | ۲۴ | |
| ۷۳۲ | ۱۹۴۴ | ۱ | حاوی بازدارنده MBI |
| ۳۷۰ | ۲۴۰۵ | ۴ | |
| ۵۹۴ | ۳۲۲۳ | ۲۴ | |
| ۱۲۴۸ | ۳۹۸۱ | ۱ | حاوی عصاره پیگمنت فسفات روی به همراه بازدارنده MBI |
| ۴۴۸ | ۴۰۹۵ | ۴ | |
| ۱۸۱ | ۵۲۶۷ | ۲۴ | |

حضور MBI طی زمان، احتمال تشکیل رسوب بر روی سطح نمونه‌های مذکور را افزایش می‌دهد. این موضوع احتمالاً منجر به پایداری سازی فیلم اکسیدی در سطح شده و دسترسی عوامل مهاجم به سطح فولاد را بسیار محدود می‌نماید. نکته قابل توجه دیگر در جدول (۲) مقادیر ظرفیت لایه دوگانه پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری می‌باشد. بیشترین مقدار C_{dl} مربوط به نمونه فلزی غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ فاقد ماده افزودنی و کم‌ترین آن در حضور هم‌زمان بازدارنده و پیگمنت فسفات روی می‌باشد. این موضوع بر تاثیر مثبت حضور بازدارنده در کنار ZP در کنترل خوردگی فولاد نرم تاکید می‌نماید. چنین رفتاری احتمالاً به جایگزینی مولکول‌های آب با مولکول‌های بازدارنده در لایه دوگانه و تغییر در ثابت دی الکتریک باز می‌گردد [۳۲]. میزان پوشیدگی سطح (θ_R) با استفاده از رابطه (۲) محاسبه می‌شود [۳۳]:

$$\theta_R \% = 1 - (R_{ct})_{Blank} / (R_{ct})_{Inhibitor} \quad (2)$$

در رابطه (۲)، اندیس‌های Inhibitor و Blank به ترتیب نشان‌دهنده مقادیر مقاومت در حضور و غیاب بازدارنده می‌باشد. نتایج به دست آمده از رابطه بالا در شکل (۴) ارائه شده است.

این امر احتمالاً می‌تواند به انحلال بیشتر فسفات روی منجر شود. از طرفی مشتقات بنزامیدازول ترکیبات آلی هتروسیکلیک حاوی اتم‌های نیتروژن، گوگرد یا اکسیژن هستند که به عنوان بازدارنده در محیط اسیدی به کار می‌روند [۲۳ و ۲۴ - ۲۸]. اولین مرحله بازدارندگی این مشتقات، جذب در فصل مشترک محلول- فلز و جایگزینی مولکول‌های بازدارنده با مولکول‌های آب است [۲۹ - ۳۱]. سپس یک پیوند شیمیایی بین مرکز جذب مولکول و اوربیتال-d پرنشده در آهن تشکیل می‌شود [۲۴ و ۳۰]. تحقیقات نشان می‌دهد که توانایی جذب بازدارنده‌های آلی در سطح فلز به ترکیب شیمیایی محیط، ساختار فضایی مولکول، خواص فیزیکی- شیمیایی مولکول، گروه عاملی، چگالی الکترونی اتم دهنده و برهم‌کنش‌های پای بستگی دارد [۲۴ و ۲۹ - ۳۱]. ساختار شیمیایی و الکترونی مشتقات بنزامیدازول باعث ایجاد خاصیت بازدارندگی و جذب خوب روی سطح فولاد می‌شود [۲۹ و ۳۰]. علاوه بر آن، وجود دو ثابت زمانی در منحنی EIS مربوط به نمونه‌های ۲۴ ساعت غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید حاوی عصاره ZP به همراه بازدارنده و همچنین روند صعودی مقاومت انتقال بار در



شکل ۴ مقادیر مربوط به میزان پوشاندگی سطح نمونه در حضور الکترولیت‌های مختلف

احتمال تشکیل فیلم محافظ و تقویت فصل مشترک در حضور بازدارنده را تقویت می‌نماید.

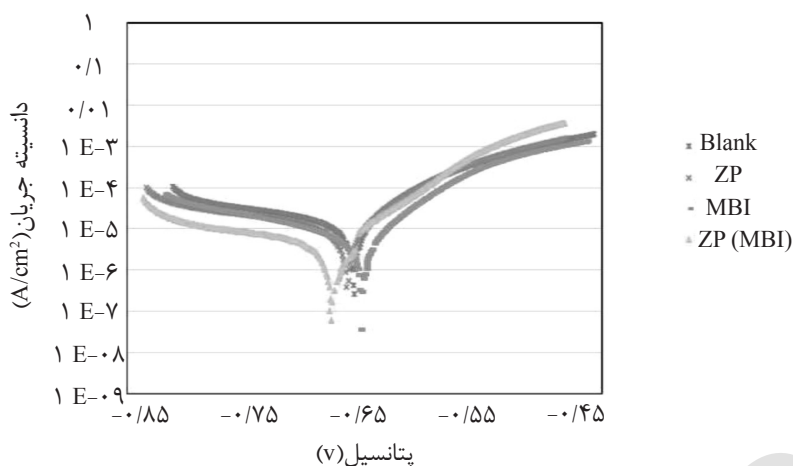
سطح نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول‌های مختلف پس از ۲۴ ساعت با استفاده از SEM/EDX مورد آنالیز قرار گرفت. در هیچ یک از نمونه‌ها به‌غیر از نمونه غوطه‌ور در محلول حاوی ترکیب بازدارنده و پیگمنت ضدخوردگی، حضور فیلمی نسبتاً یکنواخت بر روی سطح مشاهده نگردید که این مساله می‌تواند عملکرد بهتر نمونه مذکور در آزمون‌های الکتروشیمیایی را به اثبات برساند. در حضور ZP و MBI، موفولوژی فیلم سطحی تشکیل شده در شکل ۷ به نمایش درآمده است. همچنین با استفاده از آنالیزور EDX وجود عناصری از قبیل فسفر، روی و سولفور در فیلم رسوب یافته به‌وضوح قابل مشاهده است. به عبارت دیگر آزمون مذکور ترکیب عناصر موجود در فیلم را به‌صورت زیر نشان داد:

اکسیژن (۲۰/۳۶٪)، سدیم (۸/۹۲٪)، فسفر (۲/۰۶٪)، سولفور (۰/۸۱٪)، کلر (۷/۲۷٪)، آهن (۵۵/۱٪) و روی (۵/۴۸٪).

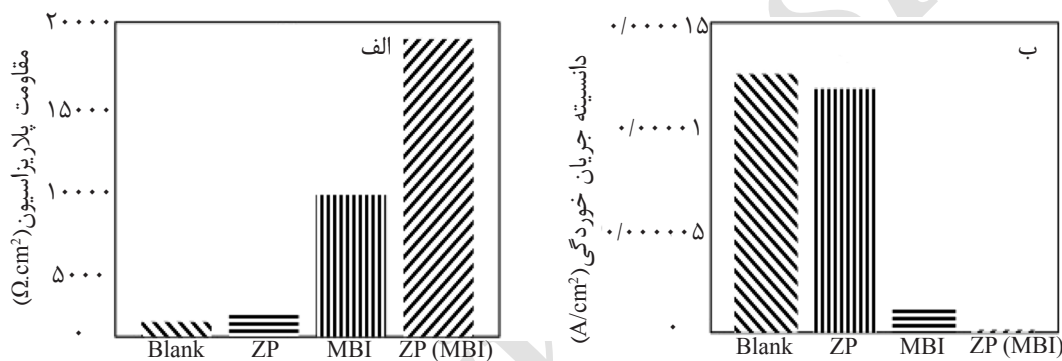
نتایج SEM/EDX نشان می‌دهد که در تشکیل فیلم مذکور علاوه بر اکسید آهن، عوامل بازدارنده رهاسازی شده از پیگمنت و همچنین مولکول بازدارنده آلی نیز نقشی ایفا نموده‌اند.

شکل (۴) نشان‌دهنده افزایش میزان پوشیدگی سطح در مورد نمونه‌های غوطه‌ور در محلول‌های حاوی بازدارنده با افزایش زمان غوطه‌وری می‌باشد. جذب شدید بازدارنده در زمان‌های ابتدایی به وجود مناطق جذبی فراوان بر روی سطح مربوط می‌شود. به گونه‌ای که بازدارنده سطح وسیعی را می‌پوشاند و تنها مناطق جذبی کوچکی بر روی سطح باقی می‌ماند. در زمان‌های غوطه‌وری طولانی‌تر، بازدارنده این مناطق محدود را نیز به‌تدریج اشغال می‌کند. به عبارت دیگر در حضور بازدارنده، نرخ تغییرات بین ۱ تا ۴ ساعت، بسیار بیشتر از ۴ تا ۲۴ ساعت می‌باشد.

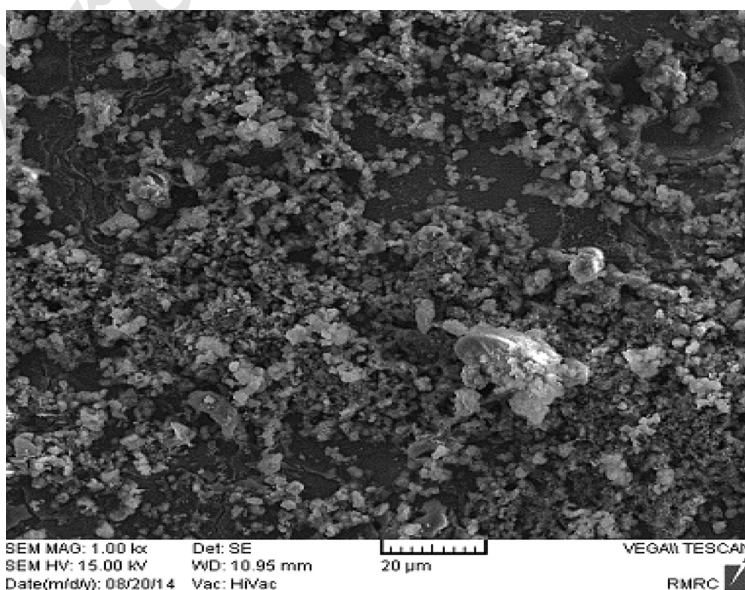
به منظور درک بهتر مکانیزم بازدارندگی MBI در حضور و غیاب پیگمنت ضدخوردگی فسفات روی، منحنی‌های پلاریزاسیون مربوطه طی ۲۴ ساعت دوره غوطه‌وری در شکل ۵ رسم گردید. مقادیر پارامترهای مقاومت پلاریزاسیون و دانسیته جریان خوردگی مستخرج از منحنی‌های پلاریزاسیون در انتهای دوره غوطه‌وری در شکل ۶ مشاهده می‌شود. نتایج آزمون پلاریزاسیون در توافق با داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی، برتری مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌های فلزی در حضور هم‌زمان پیگمنت معدنی و بازدارنده آلی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۶، بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و کمترین شدت جریان خوردگی به نمونه مذکور تعلق دارد که



شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف



شکل ۶ تاثیر بازدارنده MBI در حضور و غیاب پیگمنت ZP پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری بر روی (الف) مقاومت پلاریزاسیون و (ب) دانسیته جریان خوردگی.



شکل ۷ تصویر از سطح نمونه فولادی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول حاوی مخلوط پیگمنت و بازدارنده.

نتیجه گیری

به همراه بازدارنده ۲- مرکاپتوبنزامیدازول می باشد. - کاهش pH در حضور MBI که احتمالاً انحلال بیشتر فسفات روی را دربر دارد و وجود اتم های نیتروژن و گوگرد در ساختار مولکولی بازدارنده، احتمال تشکیل فیلم محافظ و تقویت فصل مشترک در حضور بازدارنده را تقویت نمود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از پالایشگاه گاز سرخون و قشم به دلیل حمایت های مالی در انجام این طرح تحقیقاتی تشکر و قدردانی می نمایند.

نتایج حاصل از این پژوهش عبارتند از:
- تاثیر هم افزایی پیگمنت فسفات روی و بازدارنده آلی ۲- مرکاپتوبنزامیدازول بر افزایش مقاومت در برابر خوردگی فولاد نرم غوطه ور در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ را می توان با توجه به پارامترهای حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی به وضوح مشاهده کرد.

- مقادیر و روند تغییرات پارامترهای حاصل از طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی و همچنین نتایج آزمون پلاریزاسیون حاکمی از رسوب لایه های محافظ بر روی سطح نمونه ها در حضور فسفات روی

مراجع

- [1]. Funke W., "Polymeric material for corrosion control," American Chemical Society, Washington DC, pp. 211-222, 1986.
- [2]. Kalendova A., Snaparek J. and Kalenda P., "Nontoxic anticorrosion pigment of the spinel type compared with condensed phosphate," Dye Pigment., Vol. 30, pp. 129-140, 1996.
- [3]. Forsgren A., "Corrosion Control through organic coating," CRC Press, pp. 123-189, 2006.
- [4]. Doren K., Freitag W. and Stoye D., "Water-Borne coating the environmentally-friendly alternative," Hanser/ Gardner Publication, Cincinnati (USA), 1994.
- [5]. Laverde D., Zubillaga J., Gill-Sevillan O. and Villanueva E., "The influence of the primer layer on mechanical damage and loss of corrosion protection of deformed painted Zn-0.16%Al and Zn-5%Al galvanized sheet steel," Corros. Sci., Vol. 37, pp. 79-95, 1995.
- [6]. Barraclough J. and Harrison J., "New Leadless Anticorrosive Primer," J. Oil Color Chem. Assoc., Vol. 48, pp. 341-355, 1965.
- [7]. Sinko J., "Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coating," Prog. Org. Coat., Vol. 42, pp. 267-282, 2001.
- [8]. Buxbaum G. and Pfaff G., "Industrial inorganic pigment," Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [9]. Hernandez M. and Genesca J., "Effect of an inhibitive pigment zincaluminium phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings," Prog. Org. Coat., Vol. 56, pp. 199-206, 2006.
- [10]. Naderi R., Arman S. Y. and Fouladvand Sh., "Investigation on the inhibition synergism of new generations of phosphate-based anticorrosion pigments," Dye Pigment, Vol. 105, pp. 23-33, 2014.
- [11]. Naderi R. and Attar M. M., "Electrochemical study of protective behavior of organic coating pigmented with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate at different pigment volume concentrations," Prog. Org. Coat., Vol. 66, pp. 314-320, 2009.

- [12]. Naderi R. and Attar M. M., "The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in protective performance and cathodic disbondment of epoxy coating," *Corros. Sci.*, Vol. 52, pp. 1291–1296, 2010.
- [13]. Naderi R., Mahdavian M. and Darvish A., "Electrochemical examining behavior of epoxy coating incorporating zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment," *Prog. Org. Coat.*, Vol. 76, pp. 302–306, 2013.
- [14]. Mahdavian M. and Ashhari S., "Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compound for protection of mild steel in hydrochloric acid solution," *Electrochim. Acta*, Vol. 55, pp. 1720-1724, 2010.
- [15]. Alibakhshi E., Ghasemi E. and Mahdavian M., "Corrosion inhibition by lithium zinc phosphate pigment," *Corros. Sci.*, Vol. 77, pp. 222-229, 2013.
- [16]. Bentiss F., Jama C., Mernari B., El Attari H., El Kadi L., Lebrini M., Traisnel M. and Lagrenee M., "Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium," *Corros. Sci.*, Vol. 51, p. 1628, 2009.
- [17]. Amirudin A., Barreau C., Hellouin R. and Thierry D., "Evaluation of anti corrosive pigment by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy," *Prog. Org. Coat.*, Vol. 25, pp. 339-355, 1995.
- [18]. Turgoose S., Scantlebury D. and Kending M., "Proceedings of Symposium on Advance in Corrosion and Protection of Organic Coating," The electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 468, 1989.
- [19]. Rammelt U. and Rainhard G., "Characterization of active pigments in damage of organic coatings on steel by means of electrochemical impedance spectroscopy," *Prog. Org. Coat.*, Vol. 24, pp. 309-322, 1994.
- [20]. Hare C., "Protective Coating," *J. Coat. Technol.*, Vol. 72, pp. 21-27, 2000.
- [21]. Defragata F. and Dopico J., "Anticorrosive behavior of zinc phosphate in alkyd and epoxy binders," *J. Oil Color Chem. Assoc.*, Vol. 81, pp. 273-285, 1998.
- [22]. Burkil A., "Limitation of zinc phosphate as an inhibitive pigment," *J. Oil Color Chem. Assoc.*, pp. 273-285, 1998.
- [23]. Benali O., Larabi L., Traisnel M., Gengembre L. and Hare Y., "Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, pp. 6130-6139, 2007.
- [24]. Cruz J., Martinez R., Genesca J. and GarciaOchoa E., "Experimental and theoretical study of 1(2ethylamino)2methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media," *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 566, pp. 111-121, 2004.
- [25]. Migahed M. A. and Nassar I. F., "Corrosion inhibition of tubing steel during acidization of oil and gas wells," *Electrochim. Acta*, Vol. 53, pp. 2877-2882, 2008.
- [26]. Khalifa M. A., ElBatouti M., Mahgoub F. and Bakr Aknish A., "Corrosion inhibition of steel in crude oil storage tanks," *Mater. Corros.*, Vol. 54, pp. 251-258, 2003.
- [27]. Wang L., "Evaluation of 2mercaptobenzimidazole as corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid," *Corros. Sci.*, Vol. 43, pp. 2281-2289, 2001.

- [28]. Migahed M. A., AbdElRaouf M., AlSabagh A. M. and AbdElBary H. M., "Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oilfield," *Electrochim. Acta*, Vol. 50, pp. 4683-4689, 2005.
- [29]. Popova A., Christov M., Raicheva S. and Sokolova E., "Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion," *Corros. Sci.*, Vol. 46, pp. 1333-1350, 2004.
- [30]. Amar H., Tounsi A., Makayssi A., Derja A., Benzakour J. and Outzourhit A., "Corrosion inhibition of Armco iron by 2mercaptobenzimidazole in sodiumchloride 3% media," *Corros. Sci.*, Vol. 49, pp. 2936-2945, 2007.
- [31]. Khaled K. F., "The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1M HCl solutions," *Electrochim. Acta*, Vol. 48, pp. 2493-2503, 2003.
- [32]. Mansteld F. and Han L., "Analysis of electrochemical noise date for polymer coated steel in the time and frequency domains," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, pp. 286– 289, 1996.
- [33]. Aligourani J., Raeissi K. and Golozar M. A., "Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1MHCl solution," *Corros. Sci.*, Vol. 51, pp. 1836-1843, 2009.

Archive of SID