



## بررسی رفتار ضد خوردگی یک سطح فعال کاتیونی دو قلو در مقایسه با نمونه مونومری آن بر روی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک طی زمان غوطه‌وری

محمد مهدویان احمدی<sup>۱\*</sup>، علیرضا تهرانی بقا<sup>۲</sup>، شبنم اشهری<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- کارشناس ارشد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۹/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۹/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از:

### چکیده

خاصیت ضد خوردگی سطح فعال دو قلوی کاتیونی (12-4-12) در مقایسه با نمونه مونومری آن، دودسیل تری متیل آمونیوم بروماید (DTAB)، بر روی فولاد نرم در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک به کمک آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیابی (EIS) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده اثر بازدارندگی خوردگی این دو ترکیب بر روی فولاد نرم در محیط اسیدی است. همچنین مشاهده شد که با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول‌های آزمون، مقاومت در برابر خوردگی فولاد نرم افزایش یافت و به یک حد ثابت برای سطح فعال دو قلو ۱۲-۴-۱۲ (طی ۲ ساعت) و DTAB (طی ۴ ساعت) رسید. سطح فعال مونومری DTAB در مقایسه با نمونه دوقلوی خود ۱۲-۴-۱۲ اثر بازدارندگی خوردگی بهتری داشت که این موضوع احتمالاً به سبب ممانعت فضایی ایجاد شده توسط یک سر آزاد سطح فعال دو قلو است.

**واژه‌های کلیدی:** بازدارندگی خوردگی، فولاد نرم، اسید کلریدریک، سطح فعال کاتیونی، سطح فعال دوقلو، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیابی.

## Study of Anticorrosive Behavior of a Gemini Cationic Surfactant and Its Monomeric Counterpart on Mild Steel in Hydrochloric Acid During Immersion Time

M. Mahdavian Ahadi<sup>1\*</sup>, A. R. Tehrani-Bagha<sup>2</sup>, S. Ashhari<sup>1</sup>

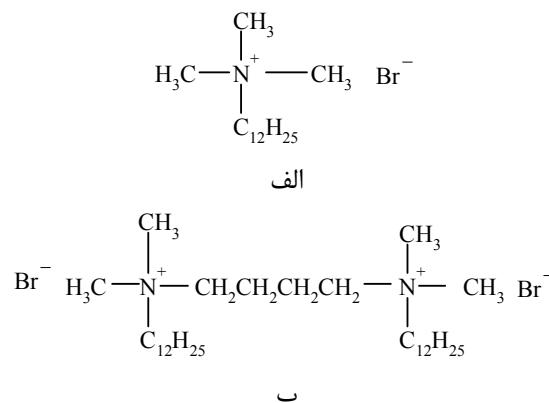
<sup>1</sup> Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

### Abstract

Anticorrosive property of a gemini cationic surfactant (12-4-12) and its monomeric counterpart, dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB), on mild steel in 1M hydrochloric acid solution was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results revealed the corrosion inhibition effect of these two surfactants on mild steel in acidic solution. It was observed that by increasing the immersion time in test solutions, corrosion resistance of mild steel increased, reaching a constant value after 2 h and 4 h immersions for 12-4-12 and DTAB, respectively. The monomeric surfactant, DTAB, had better corrosion inhibition effect compared to 12-4-12. The lower performance of 12-4-12 could be related to steric hindrance of the free head group. J. Color Sci. Tech. 4(2010), 1-7 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Corrosion inhibition, Mild steel, Hydrochloric acid, Cationic surfactant, Gemini surfactant, Electrochemical impedance spectroscopy.



شکل ۱: ساختار شیمیایی بازدارنده‌ها (الف) دو دسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (ب) سطح فعال دوقلوی ۱۲-۴-۱۲.

سطح فعال دو قلوی کاتیونی ۱۲-۴-۱۲ از واکنش دودسیل آمین با ۱۰-۴-دی برمو بوتان به دست آمد. روش سنتز و خواص فیزیکی شیمیایی این ماده در مقاله قبلی گزارش شده است [۲۲]. ساختار شیمیایی این دو سطح فعال در شکل ۱ نشان داده شده است.

## ۲-۲ روش کار

ابتدا نمونه‌هایی از فولاد نرم با ضخامت ۲ میلی‌متر در ابعاد  $6 \times 2$  سانتی‌متر برش داده شدند. سپس با استفاده از کاغذ سمباده در مشاهی ۶۰۰ و ۸۰۰ سطح نمونه‌ها آماده‌سازی و با استون چربی زدایی شد. تنها یک سطح مربعی به ابعاد  $1 \times 1$  سانتی‌متر مرتع از نمونه‌های فلزی جهت تماس با محلول‌های آزمون در نظر گرفته شد و مابقی سطح نمونه با استفاده از مخلوط بیزوکس-کلوفونی<sup>۴</sup> پوشانده شد. به منظور مقایسه و تنظیم نسبت بار به هر مولکول، غلظت مولی ۱۲-۴-۱۲ در نصف غلظت مولی DTAB مورد بررسی قرار گفت. در این شرایط مقدار گرم ماده موجود در محلول برای هر دو نمونه یکسان می‌باشد. با توجه به اینکه پیدایش ذرات رسوب و عدم حلالیت کامل ۱۲-۴-۱۲ در غلظت‌های بالاتر از ۰,۵ میلی مولار مشاهده گردید، از این رو غلظت‌های ۰,۱ میلی مولار از DTAB و ۰,۵ میلی مولار از سطح فعال دوقلو در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک تهیه شد. برای تهیه محلول‌ها از آب مقطر استفاده شد.

نمونه‌های آماده‌سازی شده فولاد نرم در محلول‌های تهیه شده غوطه‌ور شدند و در زمان‌های مختلف ۱۵، ۴۵، ۱۰۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه آزمون EIS گرفته شد تا زمان رسیدن به تعادل ترمودینامیکی جذب مشخص گردد.

آزمون EIS<sup>۵</sup> به کمک دستگاه<sup>۶</sup> در سیستم سه الکترودی در محدوده فرکانسی ۱۰kHz-10mHz انجام شد. الکترود مرجع الکترود

4- Beewax-Colophony

5- Electrochemical Impedance Spectroscopy

6- Ivium Compactstat

## ۱- مقدمه

سطح فعال‌ها، موادی هستند که از یک سر آب دوست و یک سر آب گریز تشکیل شده‌اند و با توجه به طبیعت سر آبدوست به ۴ گروه اصلی کاتیونی، آنیونی، غیر یونی و آمفوتری تقسیم‌بندی می‌شوند [۱،۲]. سطح فعال‌ها دارای قابلیت و خواص مختلفی می‌باشند که یکی از خواص بسیار مهم آنها، خاصیت بازدارندگی خوردگی فلزات مختلف مانند آهن [۳]، مس [۴]، آلومینیوم [۵] در محیط‌های خورنده می‌باشد. مواد فعال سطحی بر پایه نمک‌های چهار ظرفیتی آمین که به عنوان بازدارنده‌های خوردگی شناخته شده‌اند هم به علت قیمت کم و هم به علت اثر بازدارندگی بسیار خوبشان، امروزه در صنایع مختلف جهت حفاظت از خوردگی فلزات به کار می‌روند [۶-۱۰].

در سال‌های اخیر محققین جهت حفاظت سطوح فلزی در محیط‌های اسیدی تمايل زیادی به استفاده از سطح فعال‌های دو قلو به علت توان بازدارندگی بالایشان نشان داده‌اند. سطح فعال‌های دوقلو به سطح فعال‌هایی گفته می‌شود که دارای دو سر آبدوست و دو سر آبگریز می‌باشند که توسط یک پل ارتقاطی<sup>۷</sup> به هم متصل شده‌اند. سطح فعال‌های دو قلو با ساختارهای شیمیایی متفاوت و متنوع سنتز شده‌اند. تحقیقات انجام شده بر روی خواص بازدارندگی خوردگی سطح فعال‌های دوقلوی بر پایه نمک‌های چهار ظرفیتی آمونیوم نشان داده است که این بازدارنده‌ها اثر بسیار خوبی جهت حفاظت از فولاد در محیط اسیدی دارند [۱۱-۱۷].

دو دسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید سطح فعال کاتیونی می‌باشد که دارای خاصیت بازدارندگی از خوردگی فلزات می‌باشد. چندین تحقیق بر روی بررسی اثر این بازدارنده بر روی رفتارهای الکتروشیمیایی فلزات انجام گرفته است [۱۸، ۱۹] ولی تا به حال مقایسه‌ای بین اثر بازدارندگی این ترکیب با دوقلوی آن در محیط اسید کلریدریک یک مولار بر روی فولاد نرم صورت نگرفته است. تحقیق حاضر از آن جهت حائز اهمیت است که مقایسه‌ای بین مواد سطح فعال مونومری و دو قلو ارائه می‌دهد. در این تحقیق بررسی عملکرد این ترکیبات با استفاده از روش EIS انجام می‌گیرد که از توانایی بالایی در ارزیابی عملکرد ترکیبات بازدارنده برخوردار است [۲۱] و پیش از این نیز در بررسی بازدارندگی مواد فعال سطحی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۵، ۱۷].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱-۲ مواد

اسید کلریدریک از شرکت مرک<sup>۸</sup> و سطح فعال کاتیونی دودسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (٪۹۹) از شرکت سیگما-آلدریچ<sup>۹</sup> تهیه شدند.

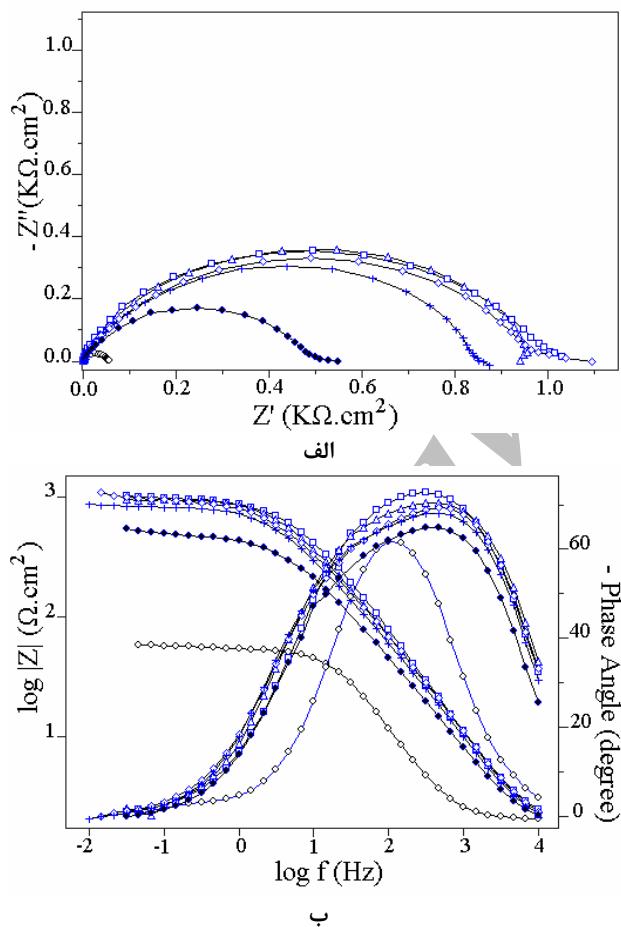
1- Spacer

2- Merck

3- Sigma-aldrich

فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک دارد. ذکر این نکته ضروری است که مقاومت نمونه فولادی در محلول مرجع طی زمان تغییر محسوسی نداشته است، از این رو جهت مقایسه با محلول‌های دارای بازدارنده اطلاعات مربوط به نمونه مرجع در ۲۴۰ دقیقه گزارش شده است.

نمودار باد و نایکوئیست (شکل ۲) نشان‌دهنده دو ثابت زمانی است بدین معنی که علاوه بر فرآیند مربوط به انتقال بار در لایه مرزی یک فرآیند دیگر مربوط به لایه تشکیل شده از بازدارنده بر رفتار الکتروشیمیایی الکترود-الکتروولیت دخیل است. نمودار باد طی زمان غوطه‌وری نمونه‌ها افزایش امپدانس در فرکانس‌های پایین را نشان می‌دهد که تأیید کننده افزایش مقاومت پلاریزاسیون در حضور DTAB می‌باشد. شکل ۳ نمودارهای نایکوئیست و باد به دست آمده از آزمون EIS بر روی فولاد نرم غوطه‌ور در محلول شامل DTAB در زمان‌های غوطه‌وری مختلف را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری شعاع نیم دایره‌ها که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها می‌باشد، بیشتر شده است. همچنین از مقایسه نمودارهای مربوط به نمونه‌ای که ۲۴۰ دقیقه در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک حاوی بازدارنده و نمونه‌ای که ۲۴۰ دقیقه در محلول مرجع غوطه‌ور بوده می‌توان نتیجه گرفت که اثر بسیار خوبی در کنترل خوردگی

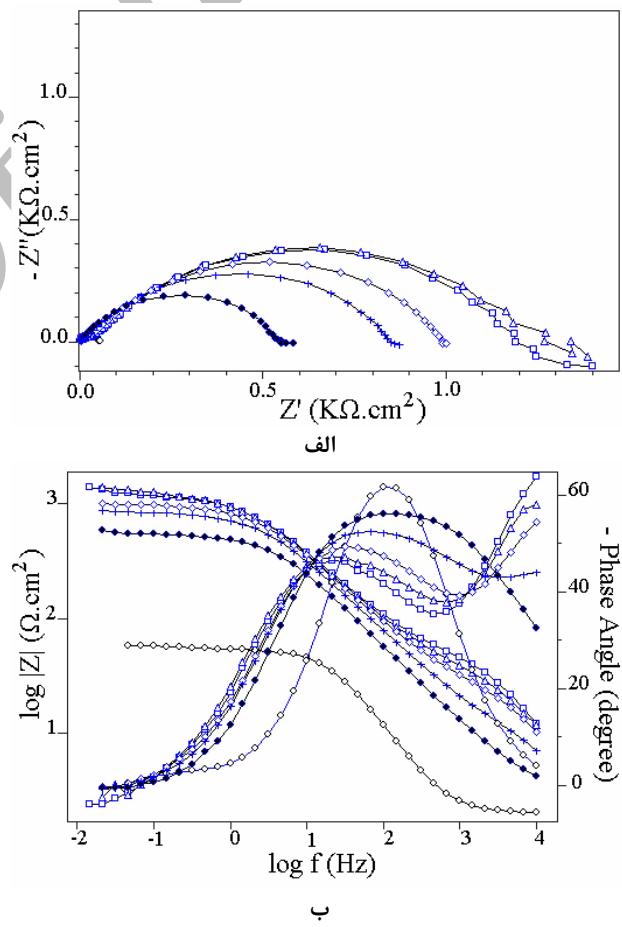


شکل ۳: نمودارهای نایکوئیست (الف) و باد (ب) مربوط به فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار حاوی نیم میلی مولار از سطح فعال دوقلو در زمانهای ۱۵ (◆)، ۴۵ (+)، ۱۰۰ (○)، ۱۸۰ (△) و ۲۴۰ (□) دقیقه غوطه‌وری.

نقره- کلرید نقره و الکترود کمکی نیز گرافیت بود. در این تحقیق محلول اسید کلریدریک یک مولار عاری از بازدارنده به عنوان محلول مرجع<sup>۱</sup> در نظر گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نمودارهای نایکوئیست<sup>۲</sup> و باد<sup>۳</sup> به دست آمده از آزمون EIS بر روی فولاد نرم غوطه‌ور در محلول شامل DTAB در زمان‌های غوطه‌وری مختلف را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری شعاع نیم دایره‌ها که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها می‌باشد، بیشتر شده است. همچنین از مقایسه نمودارهای مربوط به نمونه‌ای که ۲۴۰ دقیقه در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک حاوی بازدارنده و نمونه‌ای که ۲۴۰ دقیقه در محلول مرجع غوطه‌ور بوده می‌توان نتیجه گرفت که اثر بسیار خوبی در کنترل خوردگی

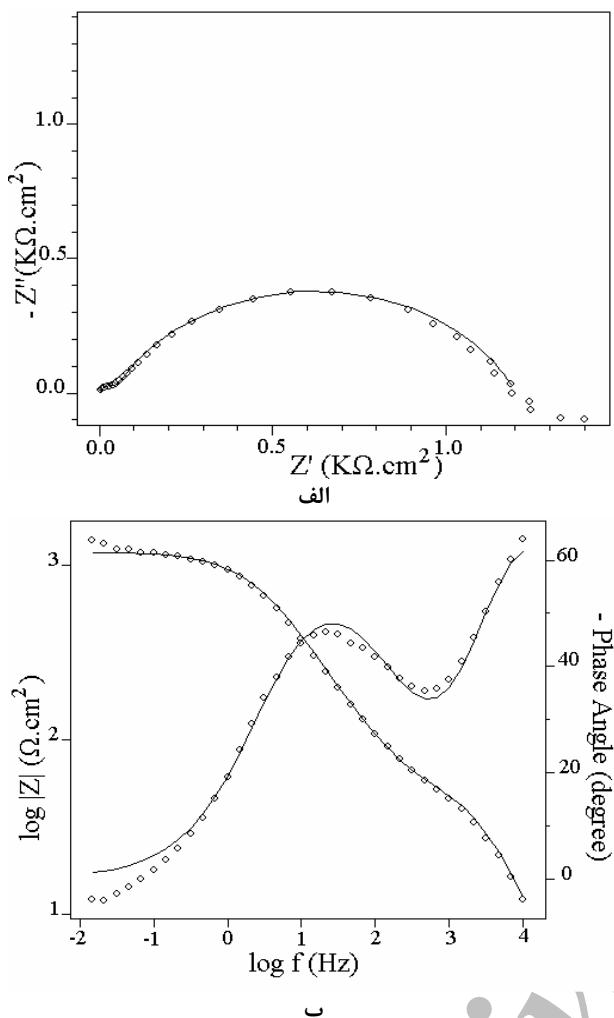


شکل ۲: نمودارهای نایکوئیست (الف) و باد (ب) مربوط به فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار حاوی ۱ میلی مولار از ترکیب DTAB در زمان‌های ۱۵ (◆)، ۴۵ (+)، ۱۰۰ (○)، ۱۸۰ (△) و ۲۴۰ (□) دقیقه غوطه‌وری.

1- Blank

2- Nyquist

3- Bode



شکل ۵: نمودار نایکوئیست (الف) و باد (ب) برآذش شده مربوط به نمونه‌ای که در محلول اسید کلریدریک حاوی زمان DTAB به مدت ۴۵ دقیقه غوطه‌ور شده است.

میانی نیست، از این رو تهای یک ثابت زمانی را نشان می‌دهد. در مورد سطح فعال دوقلو احتمال تشکیل فاز میانی با ثابت زمانی نزدیک به فرآیند انتقال بار در فصل مشترک فلز-الکتروولیت نیز وجود دارد که در چنین حالتی نیز تنها یک ثابت زمانی در نمودارها تشخیص داده می‌شود.

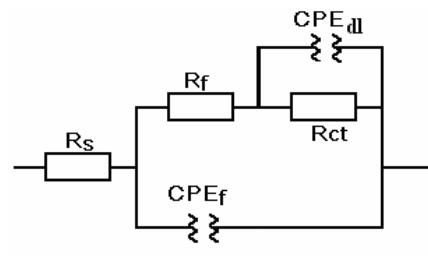
المان CPE خود دارای دو پارامتر  $n$  و  $Y_0$  می‌باشد که به ترتیب نمایانگر میزان ناهمگونی لایه دوگانه یا انحراف از خازن ایده‌آل و هدایت الکتریکی المان CPE است. این دو پارامتر همراه با مقاومت انتقال بار برای نمونه‌ها در زمان‌های غوطه‌وری مختلف محاسبه شده است و نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

همانگونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود مقادیر مقاومت انتقال بار مربوط به نمونه‌هایی از فولاد نرم که در محلول‌های حاوی بازدارنده غوطه‌ور شده‌اند با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد که این به علت افزایش مقادیر جذب شده بازدارنده‌ها بر روی سطح فولاد نرم

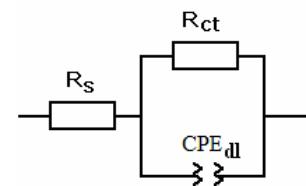
الکتروشیمیایی الکتروود-الکتروولیت است که مربوط به انتقال بار و لایه دوگانه الکتریکی است. مشابه آنچه در ارتباط با DTAB مشاهده شد، با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌های فولادی در محلول حاوی سطح فعال دوقلو ۱۲-۴-۱۲، افزایش امپدانس در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود که حاکی از افزایش جذب، طی زمان غوطه‌وری است.

آزمون پاسخ‌های فرکانس نمونه‌ها به کمک نرم‌افزار ایویوم<sup>۱</sup> و با برآذش نقاط توسط مدارهای معادل الکتریکی که در شکل ۴ نشان داده شده‌اند انجام گرفت که مدار الف برای نمودارهای مربوط به ترکیب DTAB در زمان‌های ۴۵ تا ۲۴۰ دقیقه و مدار ب برای نمودارهای مربوط به ترکیب دوقلو در تمامی زمان‌ها و برای DTAB در زمان ۱۵ دقیقه مورد استفاده قرار گرفتند. در شکل ۴،  $R_S$  مقاومت محلول،  $R_f$  مقاومت فیلم بازدارنده،  $CPE_f$  المان ثابت فازی فیلم بازدارنده،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار و  $CPE_{dl}$  المان ثابت فازی لایه دوگانه الکتریکی است. شمایی از نمودارهای برآذش شده جهت نمایش نحوه برآذش در شکل ۵ نشان داده شده است.

مدارهای الکتریکی معادل جهت برآذش نقاط باری دو محلول حاوی سطح فعال DTAB و ۱۲-۴-۱۲ متفاوت می‌باشد زیرا سطح فعال DTAB در زمان‌های ابتدایی غوطه‌وری بر روی مناطق فعال سطح مشترک<sup>۲</sup> الکتروود-الکتروولیت جذب می‌شود و با گذشت زمان که میزان جذب نیز بیشتر می‌شود تشکیل یک فاز میانی<sup>۳</sup> بر روی سطح فلز می‌دهد و مانند فیلمی بر روی سطح فلز قرار می‌گیرد و در نتیجه ایجاد دو ثابت زمانی می‌نماید. درصورتی که بازدارنده دوقلو تنها جذب مناطق فعال روی سطح مشترک می‌شود و قادر به تشکیل فاز



الف



ب

شکل ۴: مدار الکتریکی معادل سیستم‌های الکتروود الکتروولیت با (الف) دو ثابت زمانی (ب) یک ثابت زمانی.

1- Ivium Equivalent Circuit Evaluator

2- Interface

3- Interphase

جدول ۱: پارامترهای الکتروشیمیابی به دست آمده از برآش نتایج آزمون EIS بر روی فولاد نرم در اسیدکلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور DTAB (غلظت ۱mM) و سطح فعال دوقلو (غلظت ۰,۵ mM).

$n_f$	$Y_{0,f}$ ( $\mu\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n_{dl}$	$Y_{0,dl}$ ( $\mu\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ )	${}^*R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	زمان غوطه‌وری (دقیقه)	نوع نمونه
-	-	-	۰,۹۳	۱۰۸,۷	۵۴,۴۶	۲۴۰	BLANK
-	-	-	۰,۷۲	۵,۳۳	۵۴۴,۸	۱۵	
۰,۹۱	۱,۷	۲۰	۰,۷۲	۳,۲۲	۸۵۰	۴۵	
۰,۹۱	۱,۳	۲۷	۰,۷۱	۳,۱۶	۹۵۰	۱۰۰	DTAB
۰,۹	۱,۳	۴۱	۰,۶۹	۳,۰۳	۱۲۰۰	۱۸۰	
۰,۹	۱,۰	۴۰	۰,۶۹	۲,۵۹	۱۲۰۲	۲۴۰	
-	-	-	۰,۸	۱۲,۲۳	۴۸۷	۱۵	
-	-	-	۰,۸	۹,۸۹	۸۵۳	۴۵	
-	-	-	۰,۸	۶,۷۰	۹۴۵	۱۰۰	12-4-12
-	-	-	۰,۸	۶,۶	۹۷۶	۱۸۰	
-	-	-	۰,۸	۶,۶	۹۹۳	۲۴۰	

سانسی متر مربع بوده که این مقادیر قابلیت سطح فعال های DTAB و ۱۲-۴-۱۲ در کاهش میزان خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدی را تأیید می کنند. همچنین می توان نتیجه گرفت که علت کمتر بودن اثر بازدارندگی سطح فعال دو قلو نسبت به سطح فعال DTAB می تواند حضور دو اتم نیتروژن دارای بار مثبت در ساختار این ترکیب باشد که با نیروی دافعه ای که ایجاد می کنند مانع جذب مناسب بازدارنده بر روی سطح فولاد می شوند. مقادیر میزان پوشیدگی سطح ( $\theta_R$ ٪) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\% \theta_R = 1 - (R_p)_{blank} / (R_p)_{inh} \quad (1)$$

در رابطه ۱،  $(R_p)_{inh}$  و  $(R_p)_{blank}$  به ترتیب نشان دهنده مقادیر مقاومت پلازماسیون در حضور و غیاب بازدارنده می باشند. نتایج به دست آمده از رابطه ۱ در شکل ۶ نشان داده شده اند.

شکل ۶ نشان دهنده افزایش میزان پوشیدگی سطح با افزایش زمان غوطه‌وری است، به گونه ای که روند افزایش  $\theta_R$  در زمان های ابتدایی غوطه‌وری به شدت صعودی است. جذب شدید بازدارنده ها در دقایق ابتدایی به وجود مناطق جذبی فراوان بر روی سطح مربوط می شود به گونه ای که بازدارنده ها سطح وسیعی را می پوشانند و تنها مناطق جذبی کوچکی بر روی سطح باقی می مانند. در زمان های غوطه‌وری طولانی تر بازدارنده ها این مناطق محدود را نیز به تدریج اشغال می کنند تا تعادل ترمودینامیک پتانسیل شیمیابی بازدارنده ها

با افزایش زمان غوطه‌وری می باشد که می تواند به تشکیل لایه ای بر روی سطح منجر شود. مقادیر مقاومت انتقال بار در حضور سطح فعال DTAB بیشتر از مقادیر مقاومت انتقال بار در حضور سطح فعال دوقلو ۱۲-۴-۱۲ می باشد که احتمالاً این پدیده می تواند به علت دافعه بین بارهای مثبت موجود بر روی ساختار سطح فعال دوقلو ۱۲-۴-۱۲ باشد. ضمناً احتمال ایجاد دافعه بین زنجیرهای آبگریز موجود بر روی ساختار بازدارنده دوقلوی DTAB نیز وجود دارد. وجود دافعه بین دو سر آب دوست ماده سطح فعال دوقلو پیشتر در برخی مقالات جهت توجیه نحوه آرایش مولکول ها در غلظت های بالای ماده سطح فعال بر روی سطح مورد توجه قرار گرفته است [۱۱-۱۳].

مقادیر  $Y_0$  در حضور مواد سطح فعال با گذشت زمان کاهش می یابد که مؤید جایگزین شدن مولکول مواد سطح فعال با مولکول های آب می باشد. همچنین کاهش  $Y_0$  می تواند به افزایش ضخامت لایه دو گانه الکتریکی مربوط باشد چرا که حضور مولکول های بلند ماده سطح فعال می تواند به صورت موثر لایه دو گانه الکتریکی را ضخیم نماید.  $n$  که نمادی از میزان ناهمگون بودن سطح می باشد با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش می یابد بدین معنی که سطح فولاد با گذشت زمان ناهمگن تر می شود.

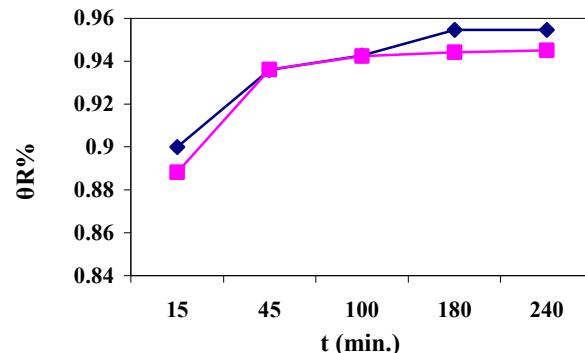
در مورد نمونه هایی که به مدت ۲۴۰ دقیقه در محلول های حاوی سطح فعال DTAB، دوقلو و محلول مرتع غوطه ور بوده اند نیز مقادیر مقاومت پلازماسیون،  $R_p$  که مجموع مقاومت فیلم بازدارنده  $R_f$  و مقاومت انتقال بار  $R_{ct}$  می باشد، به ترتیب  $R_p$  ۱۲۴۲، ۹۹۳ و ۵۴ و ۹۹۳ اهم

آزمایش در غلظت یونی بکسان از دو سطح فعال انجام شده است و با توجه به جذب بالاتر DTAB نسبت به سطح فعال دو قلوی متناظر خود، می‌توان نتیجه گرفت که با وجود دو سر جذب شونده بر روی سطح و دو زنجیره آب گریز در مولکول سطح فعال دو قلو تووان بازدارندگی این ترکیب از آنچه انتظار می‌رود پایین‌تر است. علت این پدیده می‌تواند در محدود شدن چرخش مولکول به واسطه جذب یک سر آب دوست بر روی سطح باشد چرا که باعث می‌شود سر آبدوست دیگر در محلول باقی بماند و بر روی سطحی که جذب صورت نگرفته است خوردگی با سرعت بالا پیش رود. همچنین به واسطه حجمی‌تر بودن مولکول سطح فعال دوقلو و فرم هندسی منحصر به فردش، یافتن محل مناسب برای جذب متناسب با شکل هندسی و حجم مولکولی DTAB وجود ندارد و با پیدا شدن منفذ مناسب برای جذب، جذب سطحی اتفاق می‌افتد. شکل ۷ نمایی از نحوه جذب شدن مولکولی DTAB و سطح فعال دو قلوی متناظرش را بر روی سطح نشان می‌دهد.

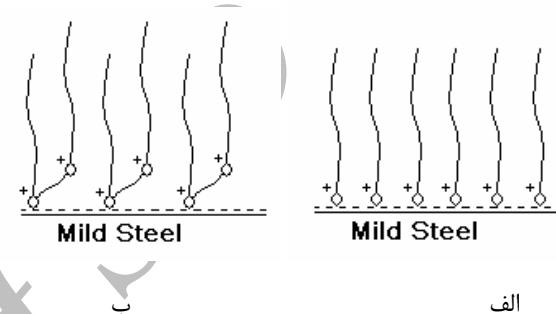
#### ۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نمودارهای به دست آمده از انجام آزمون طیفسنجی امپانس الکتروشیمیایی می‌توان نتیجه گرفت که هر دو سطح فعال کاتیونی مونومری و دو قلو دارای اثر بازدارندگی خوردگی بسیار خوبی در محیط اسیدی بر روی فولاد نرم می‌باشند. با افزایش زمان غوطه‌وری به علت افزایش میزان جذب این بازدارنده‌ها بر روی سطح فولاد میزان بازدارندگی خوردگی آنها نیز افزایش می‌یابد. بازدارندگی خوردگی DTAB بیشتر از بازدارندگی خوردگی دو قلوی ۱۲-۴-۱۲ می‌باشد که می‌تواند به دلیل دافعه الکترواستاتیک که بین گروه‌های با شارژ مثبت دو قلوی ۱۲-۴-۱۲ و دافعه فضایی بین زنجیره‌ای آبگریز موجود بر روی ساختار سطح فعال دوقلو صورت گرفته باشد.

1- Level off



شکل ۶: مقادیر مربوط به  $\theta_R\%$  دو بازدارنده DTAB (■) و ۱۲-۴-۱۲ (●).



شکل ۷: نحوه جذب سطح فعال DTAB (الف) و دو قلو (ب) بر روی سطح فولاد نرم.

در محلول و سطح فلز برقرار گردد. به نظر می‌رسد جذب کامل DTAB بر روی سطح در زمان‌های طولانی تر نسبت به دوقلوی خودش اتفاق می‌افتد چرا که همتراز شدن<sup>۱</sup> نمودار در مورد DTAB در زمان ۱۸۰ دقیقه اتفاق می‌افتد حال آنکه در مورد سطح فعال دوقلو، همترازی در زمان ۴۵ دقیقه مشاهده می‌شود. دلیل این امر می‌تواند چگالی شارژ بالاتر سر آبدوست سطح فعال دو قلو در مقایسه با نمونه مونومری آن باشد [۲۲].

با توجه به اینکه غلظت مولی ۱ (میلی مولار) دو برابر غلظت مولی ۱۲-۴-۱۲ (۰.۵ میلی مولار) بوده است به عبارتی

#### ۵- مراجع

- M. I. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York. 1989.
- Th. F. Tadros, Surfactants, Academic Press, New York. 1984.
- X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Muc, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in  $H_2SO_4$  solution. *Corros. Sci.* 51(2009), 620-634.
- H. Tavakoli, T. Shahrabi, M. G. Hosseini, Synergistic effect on corrosion inhibition of copper by sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) and 2-mercaptopbenzoxazole. *Mater. Chem. Phys.* 109(2008), 281-286.
- V. Branzoi, F. Golgovici, F. Branzoi, Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. *Mater. Chem. Phys.* 78(2002), 122-131.
- M. M. Osman, A. M. A. Omar, A. M. Al-Sabagh, Corrosion inhibition of benzyl trienthal ammonium chloride and its ethoxylate on steel in sulphuric acid solution. *Mater. Chem. Phys.* 50(1997), 271-274.
- M. M. Saleh, A. A. Atia, Effects of structure of the ionic head of cationic surfactant on its inhibition of acid corrosion of mild steel. *J. Appl. Electrochem.* 36(2006), 899-905.
- L. Niu, H. Zhang, F. Wei, S. Wu, X. Cao, P. Liu, Corrosion

- inhibition of iron in acidic solutions by alkyl quaternary ammonium halides: Correlation between inhibition efficiency and molecular structure. *Appl. Surf. Sci.* 252(2005),1634-1642.
9. S. Mohanan, S. Maruthamuthu, N. Kalaiselvi, Role of quaternary ammonium compounds and ATMP on biocidal effect and corrosion inhibition of mild steel and copper. *Corros. Rev.* 23(2005), 425-444.
  10. D. P. Schweinsberg, V. Ashworth, Inhibition of the corrosion of pure iron in 0.5 M sulphuric acid by n-alkyl quarternary ammonium iodides. *Corros. Sci.* 28(1988), 539-545.
  11. L-G. Qiu, A-J. Xie, Y-H. Shen, The adsorption and corrosion inhibition of some cationic gemini surfactants on carbon steel surface in hydrochloric acid. *Corros. Sci.* 47(2005), 273-278.
  12. L-G. Qiu, A-J. Xie, Y-H. Shen, Understanding the effect of the spacer length on adsorption of gemini surfactants onto steel surface in acid medium. *Appl. Surf. Sci.* 246(2005), 1-5.
  13. L-G. Qiu, A-J. Xie, Y-H. Shen, A novel triazole-based cationic gemini surfactant: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid. *Mater. Chem. Phys.* 91(2005), 269- 273.
  14. L-G. Qiu, Y Wu. Corrosion inhibition of steel in acidic medium by cationic gemini surfactants. In: E.L. Bettini (Ed.), *Progress in Corrosion Research*, Nova Science Publishers Inc., New York. 2007.
  15. V. Sharma, M. Borse, S. Jauhari, New hydroxylated cationic gemini surfactants as effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium. *Tenside Surfact. Det.* 42 (2005), 163-167.
  16. M. El Achouri, S. Kertit, H. M. Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, Corrosion inhibition of iron in 1M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl-a,x-bis-(dimethyltetradecyl ammonium bromide). *Prog. Org. Coat.* 43(2001), 267-273.
  17. M. El Achouri, M. R. Infante, F. Izquierdo, Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.* 43(2001), 19-35.
  18. D. Asefi, M. Arami, A. A. Sarabi, N. M. Mahmoodi, The chain length influence of cationic surfactant and role of nonionic co-surfactants on controlling the corrosion rate of steel in acidic media. *Corros. Sci.* 51(2009), 1817-1821.
  19. E. Khamis, H. A. Al-Lohedan, A. Al-Mayouf, Z. A. Issa, Adsorption effect of cationic surfactants on corrosion inhibition of steel. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.* 28(1997), 46-50.
  20. M. Mahdavian, M. M. Attar, Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetone complexes as corrosion inhibitors for mild steel. *Corros. Sci.* 51(2009), 409-414.
  21. R. Naderi, M. Mahdavian, M. M. Attar, Electrochemical behavior of organic and inorganic complexes of Zn(II) as corrosion inhibitors for mild steel: Solution phase study. *Electrochim. Acta.* 54(2009), 6892-6895.
  22. A. R. Tehrani Bagha, H. Bahrami, B. Movassagh, S. H. Amirshahi, M. Arami, F. M. Menger, Dynamic adsorption of gemini and conventional cationic surfactants onto polyacrylonitrile. *Colloid Surf. A.* 307(2007), 121-27.