



## اثر ساختار زئولیت به عنوان حامل بازدارنده معدنی بر خوردگی فولاد نرم در محلول سدیم کلراید

لیلی رسولی<sup>۱</sup>، رضا نادری محمودی<sup>۲\*</sup>، محمد مهدویان احدی<sup>۳</sup>، امیرمسعود اعرابی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۴۵۶۳

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۴۵۶۳

۳- استادیار، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- استادیار، گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۵/۳/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۱۰/۳۰

### چکیده

در این مقاله دو نوع زئولیت با ساختاری متفاوت به عنوان حامل کاتیون روی سنتز گردید. این دو نوع زئولیت از لحاظ مواد اولیه سنتز، اندازه و شکل ذرات، میزان بلورین شدن و نسبت Si/Al متفاوت بود. در ابتدا ساختار زئولیت با آزمون پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ روبشی بررسی شد. تاثیر زئولیت به عنوان حامل کاتیون روی بر رفتار فولاد نرم در محلول سدیم کلراید به وسیله آزمون‌های الکتروشیمیایی اعم از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون و همچنین آنالیز سطحی نظیر میکروسکوپ روبشی بررسی شدند. نتایج این بررسی‌ها نشان داد توانایی رهائش بازدارنده که بر رفتار خوردگی نمونه‌های فولادی اثرگذار است علاوه بر نوع زئولیت به نسبت Si/Al و میزان ساختار کریستالی و بی‌شکل زئولیت نیز وابسته می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: زئولیت، حفاظت فعال، حامل بازدارنده خوردگی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون.

## The Effect of Structure of Zeolite as an Inorganic Inhibitor Reservoir on Mild Steel Corrosion in a Sodium Chloride Solution

L. Rassouli<sup>1</sup>, R. Naderi<sup>\*1</sup>, M. Mahdavian<sup>2</sup>, A. M. Arabi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> School of Material and Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Tehran. P.O. Box: 11155-4563, Tehran, Iran.

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

<sup>3</sup> Department of Inorganic Pigments and glasses, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

Received: 02-06-2016

Accepted: 02-10-2016

Available online: 19-01-2017

### Abstract

In this research two different zeolites as zinc cation reservoir were synthesized. The structure of zeolites was different regarding precursor of synthesis, particles size and shape, crystallinity degree and Si/Al ratio. First, the structure of zeolites was determined by XRD and SEM. The effect of zeolites containing zinc cation on the corrosion of mild steel in a sodium chloride solution was studied through taking advantage of electrochemical analysis such as electrochemical impedance spectroscopy and polarization as well as scanning electron microscopy surface analysis. The results indicated that the ability of zeolite to release inhibiting species not only is influenced by type of zeolite but also depends on Si/Al ratio and the amount of crystalline or amorphous structure. *J. Color Sci. Tech.* 10(2017), 267-277©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Zeolite, Active corrosion protection, Corrosion inhibitor reservoir, Electrochemical impedance spectroscopy, Polarization measurements.

## ۱- مقدمه

و احتراقی اشاره کرد که از این بین روش هیدروترمال بدلیل ساده و زیست‌سازگار بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۶، ۱۷]. از جمله مهم‌ترین نوع زئولیت سنتز شده فاجوسایت<sup>۱</sup> می‌باشد که بر اساس نسبت Si/Al به دو نوع کلی NaX و NaY تقسیم می‌شود بطوری که در صورتی که این نسبت بیشتر از ۲،۴ باشد NaY و در صورتی که کمتر از ۲ باشد NaX خواهد بود [۱۸، ۱۹]. به دلیل ساختار، حجم حفرات بالا و ظرفیت تبادل یونی مناسب NaX به طور وسیعی به عنوان تبادل‌کننده یونی<sup>۲</sup>، جاذب و کاتالیزور استفاده می‌شود [۲۰]. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)<sup>۳</sup> یک زئولیت اساساً تابعی از درجه جایگزینی<sup>۴</sup>  $Al^{3+}$  و  $Fe^{3+}$  به جای  $Si^{4+}$  در چندوجهی‌های ساختار زئولیت است که بار منفی به سطح می‌دهند و هرچه درجه جایگزینی بیش‌تر باشد، کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی بیش‌تری لازم است تا از نظر الکتریکی خنثی شود و هرچه نسبت سیلیسیم به آلومینیم بیش‌تر باشد، ظرفیت تبادل کاتیونی پایین‌تر خواهد بود و بالعکس [۲۱، ۲۲]. در عمل، رفتار تبادل یونی یک زئولیت به عوامل دیگری نیز بستگی دارد که عوامل زیر از آن جمله هستند: ناصاف بودن داربست<sup>۵</sup> (شکل و ابعاد کانال‌ها)، اندازه و شکل یون‌ها (قدرت قطبی بودن)، تراکم بار الکتریکی در کانال‌ها و حفره‌ها، ظرفیت بار منفی و تراکم آن، ترکیب و غلظت الکترولیت در محلول خارجی. تعداد کانال‌ها و ترتیب قرار گرفتن آنها، خاصیت جابجایی کاتیونی در یک زئولیت خاص را تعیین می‌کند. زئولیت را می‌توان به طور مستقیم به پوشش اضافه کرد تا با بهبود خواص چسبندگی و آگریزی مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود بخشد [۲۳]. دایاس<sup>۶</sup> و همکارانش [۲۲] از زئولیت به عنوان حامل بازدارنده معدنی (III) Ce استفاده کردند به طوری که با صدمه خوردن به پوشش سل ژل زیرکونیا-سیلیکا<sup>۱۱</sup> با تغییر pH بازدارنده کاتیونی سریم آزاد شده و با رسوب در مناطق کاتدی از زیرآیند محافظت می‌کند.

در این پژوهش دو نوع زئولیت با نسبت Si/Al، میزان بلوری شدن، شکل و اندازه تخلخل متفاوت به عنوان حامل کاتیون روی مطالعه قرار گرفته است تا اثر ساختار زئولیت در رفتار خوردگی آن مورد مطالعه قرار گیرد. در این راستا به بررسی رفتار خوردگی آن در فاز محلول به کمک روش‌های الکتروشیمیایی نظیر طیف‌سنجی امیدانسی الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پرداخته شده و آنالیز سطح به کمک FESEM/EDX انجام شده است.

روش‌های متعددی برای حفاظت از فلزات و کاهش سرعت خوردگی آنها استفاده می‌شود که از این بین می‌توان به بهبود خواص ضدخوردگی فلز به کمک عناصر آلیاژی، تغییر محیط خوردنده به کمک بازدارنده، کنترل پتانسیل الکتروشیمیایی به کمک حفاظت آندی یا کاتدی و اعمال پوشش‌های آلی، معدنی (شیشه‌ای و سرامیکی) و فلزی اشاره کرد [۱]. یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای حفاظت از خوردگی استفاده از پوشش‌های پلیمری است [۲]. از جمله روش‌های نوین برای بهبود خواص محافظتی پوشش‌های پلیمری ایجاد حفاظت فعال می‌باشد تا علاوه بر اینکه پوشش از طریق سدگری از ورود عوامل خوردنده محافظت کند بلکه در صورت رسیدن این عوامل به سطح فلز با حفاظت فعال مانع از ادامه روند خوردگی شود [۳]. اساس حفاظت فعال اینگونه است که پوشش به عنوان حامل بازدارنده عمل کرده تا بازدارنده آلی یا معدنی را در خود حفظ کند. یک روش آسان اضافه کردن مستقیم بازدارنده به پوشش پلیمری است [۴]. اما از آنجایی که با اضافه کردن مستقیم بازدارنده به فرمولاسیون پوشش، کنترلی بر خروج بازدارنده نخواهیم داشت پتانسیل فعال خوردگی به سرعت کاهش می‌یابد، علاوه بر این موجب ایجاد تاول اسمزی می‌شود [۵]. در نتیجه از آنجایی که کنترل خروج بازدارنده‌ای که به طور مستقیم در پوشش اعمال شده دشوار است و همچنین امکان واکنش شیمیایی بازدارنده با پیوند<sup>۱</sup> پوشش وجود دارد استفاده از بازدارنده به صورت دوپ شده در حامل برای اعمال درون پوشش مورد توجه قرار گرفت [۶].

تاکنون مطالعات مختلفی برای قرار دادن بازدارنده بر روی حامل‌ها و استفاده از آنها در پوشش انجام گرفته است که از بین این روش‌ها می‌توان به استفاده از نانو ذرات، نانو لوله‌ها، ساختارهای متخلخل، میکروکپسول‌های پلیمری و غیره به عنوان حامل اشاره کرد [۷]. از جمله این حامل‌ها می‌توان هالوسایت<sup>۸</sup> [۸]، اودراژیت<sup>۹</sup> [۹]، نانوحامل‌های دی‌اکسید تیتانیم<sup>۱۰</sup> [۱۰] و خاک رس<sup>۱۱</sup> [۱۱] را برشمرد؛ بطوری که بازدارنده‌های آلی یا معدنی درون آن به دام می‌افتد تا در شرایط آسیب دیدن به پوشش از زیرلایه محافظت کنند. از جمله مهم‌ترین حامل‌هایی که کمتر روی آن مطالعه شده است می‌توان به زئولیت اشاره کرد.

زئولیت، آلومینوسیلیکات‌های بلوری یا مواد سیلیکاتی هستند که دارای ساختار ریزحفرات باز و باقاعده هستند که با یک ساختار سه بعدی از تتراهدرال  $SiO_4$  و  $AlO_4$  تشکیل شده است [۱۵-۱۲]. از جمله روش‌های سنتز آن می‌توان به هیدروترمال، میکروویو، سل-ژل

- 6- Faujasite
- 7- Ion-Exchanger
- 8- Cation Exchange Capacity
- 9- Scaffold
- 10- Dias
- 11- Silica-zirconia sol-gel

- 1- binder
- 2- Halloysite
- 3- Eudragit
- 4-  $TiO_2$  nanocontainers
- 5- Clay

## ۲- بخش تجربی

## ۱-۲- مواد

## ۱-۱-۲- سطح زیر لایه فولادی

ورق‌هایی از جنس فولاد نرم با آنالیز عنصری که در جدول ۱ آورده شده است به عنوان سطح زیرآیند فلزی انتخاب شد. برای آماده‌سازی سطح ابتدا عملیات سمباده‌زنی با سمباده‌های ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ انجام گرفت و سپس نمونه‌ها توسط استن چربی‌گیری شد. در نهایت نیز ناحیه‌ای به مساحت یک سانتی‌متر مربع از سطح نمونه انتخاب شد و سایر نواحی با ترکیبی از موم زنبور و رزین کولوفونی پوشانده شد.

## ۲-۱-۲- بازدارنده معدنی

از ترکیب نیترات روی محصول شرکت مرک به عنوان بازدارنده معدنی استفاده شده است.

## ۳-۱-۲- سنتز ژئولیت

دو نوع ژئولیت با شرایطی که در جدول ۲ آورده شده به روش هیدروترمال سنتز شد. در روش هیدروترمال پس از ممزوج کردن مواد، محلول حاصله به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی هم زده شد تا در نهایت ژلی سفید رنگ حاصل شود. این ژل درون اتوکلاو ریخته شد تا تحت دما و فشار بالای ناشی از فرآیند هیدروترمال فاز جامد ژئولیت تشکیل شود. پس از سنتز در اتوکلاو، محصول جامد فیلتر شده، با آب دی یونیزه شست و شو داده شد و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده محصول شرکت مرک بودند.

## ۴-۱-۲- وارد کردن بازدارنده در ساختار ژئولیت

ابتدا ۱ لیتر محلول آبی ۲ mM از نیترات روی آماده شد سپس ۱ گرم ژئولیت به آن اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط با سرعت ۶۰۰ rpm هم زده شد. در نهایت ژئولیت جامد صاف و در

دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و محلول برای انجام آزمون ICP جدا شد.

## ۲-۱-۵- آماده‌سازی محلول جهت انجام آزمون‌های

## الکتروشیمیایی و آنالیز سطح

۱ گرم ژئولیت دوپ شده به ۱ لیتر محلول ۳,۵٪ وزنی سدیم کلراید اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط با سرعت ۶۰۰ rpm هم زده شد. در نهایت ژئولیت جامد صاف و محلول برای انجام آزمون‌های آنالیز شیمیایی، خوردگی و آنالیز سطح جدا شد.

## ۲-۲- آزمون‌ها

## ۲-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی پراش انرژی پرتو

## ایکس (FESEM/EDX)

شکل، اندازه ذرات و ترکیب ژئولیت‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی-پراش انرژی پرتو ایکس مدل MIRA/TESCAN مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین برای بررسی اثر بازدارنده بر روی سطح زیرلایه، قطعه‌ای به سطح مقطع یک سانتی‌متر مربع از فولاد نرم به مدت ۲۴ ساعت در محلول ساخته شده مطابق بخش ۲-۱-۵ قرار گرفت و شکل سطح آن به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین آنالیز فیلم سطحی تشکیل شده روی نمونه‌ها توسط پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) صورت گرفت.

## ۲-۲-۲- طیف‌سنجی نشر اتمی با پلاسمای جفت شده

القای<sup>۱</sup> (ICP)

میزان روی در محلول‌های مختلف توسط آزمون ICP مدل Varian Vista Pro ICP-OES اندازه‌گیری شد.

<sup>1</sup> Inductive Coupled Plasma

جدول ۱: آنالیز عنصری فلز پایه.

عنصر	C	Fe	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	Cu	Nb
درصد وزنی	۰,۱۹۰	۰,۴۱۵	۱,۳۹۰	<۰,۰۰۵	<۰,۰۰۵	۰,۰۲۶	۰,۰۱۸	۰,۰۵۶	۰,۰۴۳	۰,۰۴۸

جدول ۲: شرایط سنتز ژئولیت‌ها.

ژئولیت	منبع آلومینا	منبع سیلیکا	منبع سدیم	دمای سنتز (درجه سانتی‌گراد)	زمان سنتز (ساعت)
AN	نیترات آلومینیم	سیلیکات سدیم	هیدروکسید سدیم	۹۰	۸ ساعت
SA	سدیم آلومینات	سیلیکات سدیم	هیدروکسید سدیم	۹۰	۱۵ ساعت

## ۳-۲-۲- پلاریزاسیون

آزمون پلاریزاسیون بر روی نمونه‌های فلزی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های ساخته شده مطابق بخش ۲-۱-۵ با سرعت اسکن  $0.5 \text{ mV/s}$  و در بازه  $\pm 250 \text{ mV}$  از پتانسیل مدار باز (OCP) انجام گرفت.

۴-۲-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۱</sup>

این آزمون بر روی نمونه‌های فلزی پس از یک، چهار و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های ساخته شده مطابق بخش ۲-۱-۵ انجام گرفت. برای این منظور یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکتروشمارنده (گرافیت)، الکترودم مرجع (کالومل) و الکترودم کاری به دستگاه طیف‌سنج مدل ایویوم کامپکت استات<sup>۲</sup> متصل و آزمون در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی  $10 \text{ kHz}$  تا  $10 \text{ mHz}$  با دامنه نوسانات  $10$  میلی ولت انجام شد. لازم به ذکر است که برای اطمینان از نتایج حاصله تمامی آزمون‌ها سه بار تکرار شدند.

۵-۲-۲- آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup>

برای بررسی ساختار ژئولیت‌های سنتز شده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Rigacu-ultima4 در گستره فازی  $2\theta$  بین  $5$  تا  $60$  درجه با گام  $0.02$  درجه و تحت ماده Cu با K-alpha برابر  $1.54060$  آنگستروم استفاده شد.

مقالات و مراجع [۲۴، ۲۵] پیک‌های به دست آمده از AN با ساختار فاجوسایت<sup>۴</sup> و پیک‌های بدست آمده از SA با ساختار سدیم آلومینیم سیلیکات مطابقت دارد اما حضور ناحیه بی‌شکل مخصوصا در زاویه فاز بین  $20-35$  وجود ساختار آمورف در کنار ساختار بلورین را در SA نشان می‌دهد. این درحالی است که ازدمی<sup>۵</sup> و همکاران [۲۶] با پیش‌سازهای سدیم سیلیکات و سدیم آلومینات با شرایط دمایی و زمانی متفاوت به ساختار بی‌شکل دست پیدا کردند. دلیل تفاوت نتایج به زمان ماندگاری در شرایط هیدروترمال باز می‌گردد به نحوی که افزایش زمان در نمونه SA با وجود کاهش دما در مقایسه با نتایج از دمی مربوط به تمایل به بلوری شدن در بازه زمانی بیشتر است.

## ۲-۳- آزمون FESEM و EDX

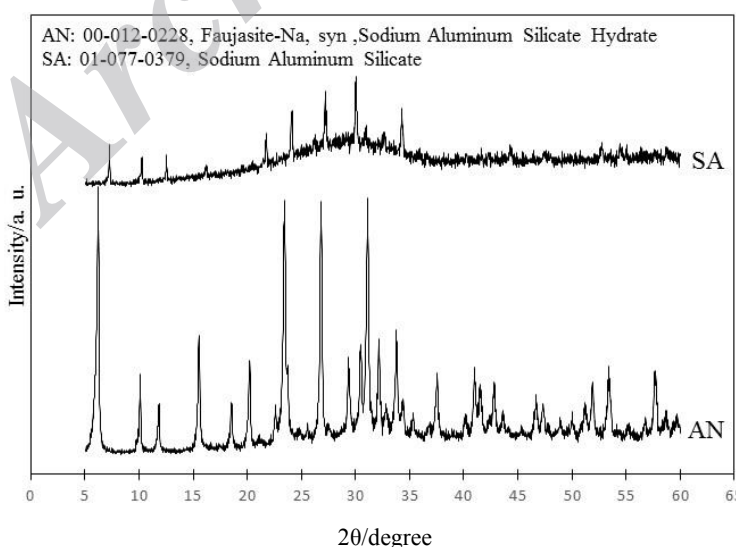
با توجه به نتایج حاصل از آزمون‌های FESEM و EDX بر روی ذرات ژئولیت که در جدول ۳ و شکل ۲ آمده است ملاحظه می‌شود که با تغییر منبع آلومینا نسبت Si/Al از  $1.60$  در AN به  $1.36$  در SA کاهش پیدا کرد و ذرات از میانگین  $530 \text{ nm}$  و شکل پیرامیدی به میانگین  $64 \text{ nm}$  و شکل کروی تغییر یافتند. شکل پیرامیدی از جمله مشخصه‌های ساختار فاجوسایت می‌باشد [۲۷]. میزان نسبت Si/Al را می‌توان به میزان بلورینه شدن ساختار مرتبط دانست به طوری که هرچه ساختار بیشتر بلوری شده باشد این نسبت افزایش خواهد یافت [۲۸].

- 1- Electrochemical impedance spectroscopy
- 2- Ivium Compactstat
- 3- X-ray diffraction
- 4- Faujasite
- 5- Ozgul Dere Ozdemir and Sabriye Pişkin

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- آزمون XRD

نتایج حاصل از آزمون XRD در شکل ۱ آمده است. با توجه به



شکل ۱: نتایج حاصل از آزمون XRD.

اندازه ذرات ۰٫۳ تا ۰٫۶ میکرومتر دست یافته بودند نمونه SA با اندازه ذرات بسیار ریزتر با میانگین ۶۴ نانومتر حاصل شد [۲۸].

### ۳-۳ نتایج حاصل از ICP

جدول ۴ میزان روی در محلول‌های ساخته شده مطابق بخش‌های (۲-۱-۴) و (۲-۱-۵) که توسط آزمون ICP اندازه‌گیری گردید را نشان می‌دهد.

1- Ogura

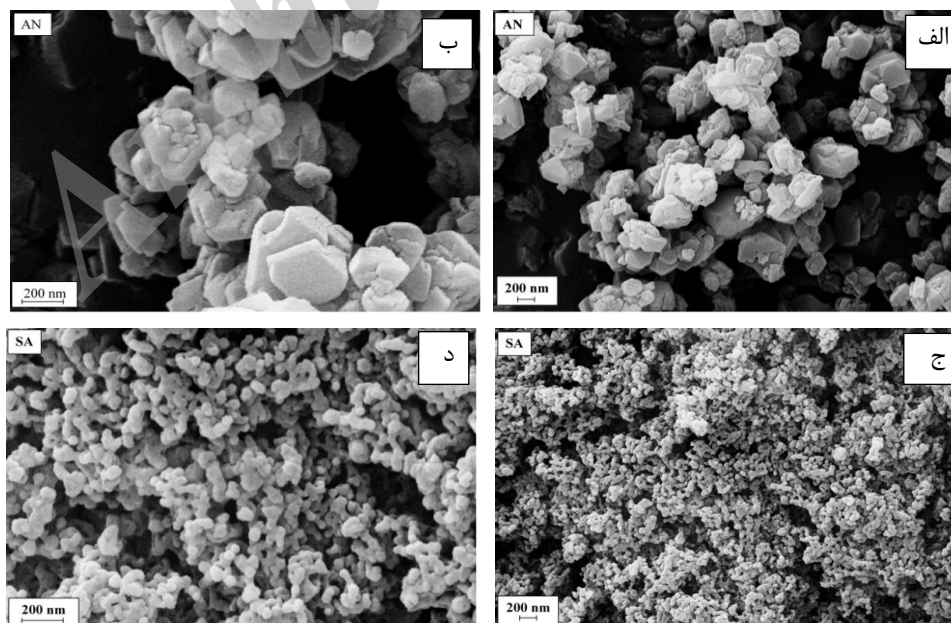
تشکیل ساختار بی‌شکل در حالت SA را می‌توان مربوط به عدم پیرسازی مناسب دانست چرا که در سنتز ژئولیت‌هایی به ویژه با پیش‌ساز سدیم آلومینات به عنوان منبع آلومینیم لزوم پیرسازی برای رسیدن به ساختاری بلورین گزارش شده است [۲۹، ۳۰]. از آنجا که یکی از اهداف این پروژه مقایسه یک ساختار بلورین و ساختاری نیمه بی‌شکل جهت مقایسه رفتار تبادل یونی بوده فرآیند پیرسازی درمورد نمونه SA حذف شده است و در نتیجه فرآیند انحلال گونه سیلیکاتی و تشکیل گونه‌های آلومینو سیلیکاتی با تاخیر انجام شده به همین دلیل اساساً در مقایسه تصاویر ریزساختار نمونه‌های پیرسازی شده توسط اوگورا<sup>۱</sup> و همکارانش که به محدوده

جدول ۳: نتایج حاصل از آزمون‌های FESEM و EDX بر روی دو نوع ژئولیت.

مورفولوژی ذرات	اندازه ذرات (nm)	نسبت Si/Al	EDX (Wt%)				ژئولیت
			O	Na	Al	Si	
پیرامید	۵۳۰	۱٫۶۰	۴۲٫۲	۱۲٫۹	۱۷٫۲	۲۷٫۶	AN
کروی	۶۴	۱٫۳۶	۳۹٫۵	۱۵٫۵	۱۹٫۱	۲۵٫۹	SA

جدول ۴: نتایج حاصل از آزمون ICP بر روی محلول‌های مختلف.

ژئولیت	مقدار روی اندازه‌گیری شده در محلول (محلول نیترات روی) ۲-۱-۴ (ppm)	مقدار روی اندازه‌گیری شده در محلول (محلول سدیم کلراید) ۲-۱-۵ (ppm)
AN	۳۴٫۳	۴۷٫۹
SA	۹٫۲	۱۵٫۶



شکل ۲: تصاویر FESEM مربوط به ژئولیت AN در بزرگنمایی (الف) ۲۰ kX، (ب) ۵۰ kX، ژئولیت SA در بزرگنمایی (ج) ۲۰ kX و (د) ۵۰ kX.

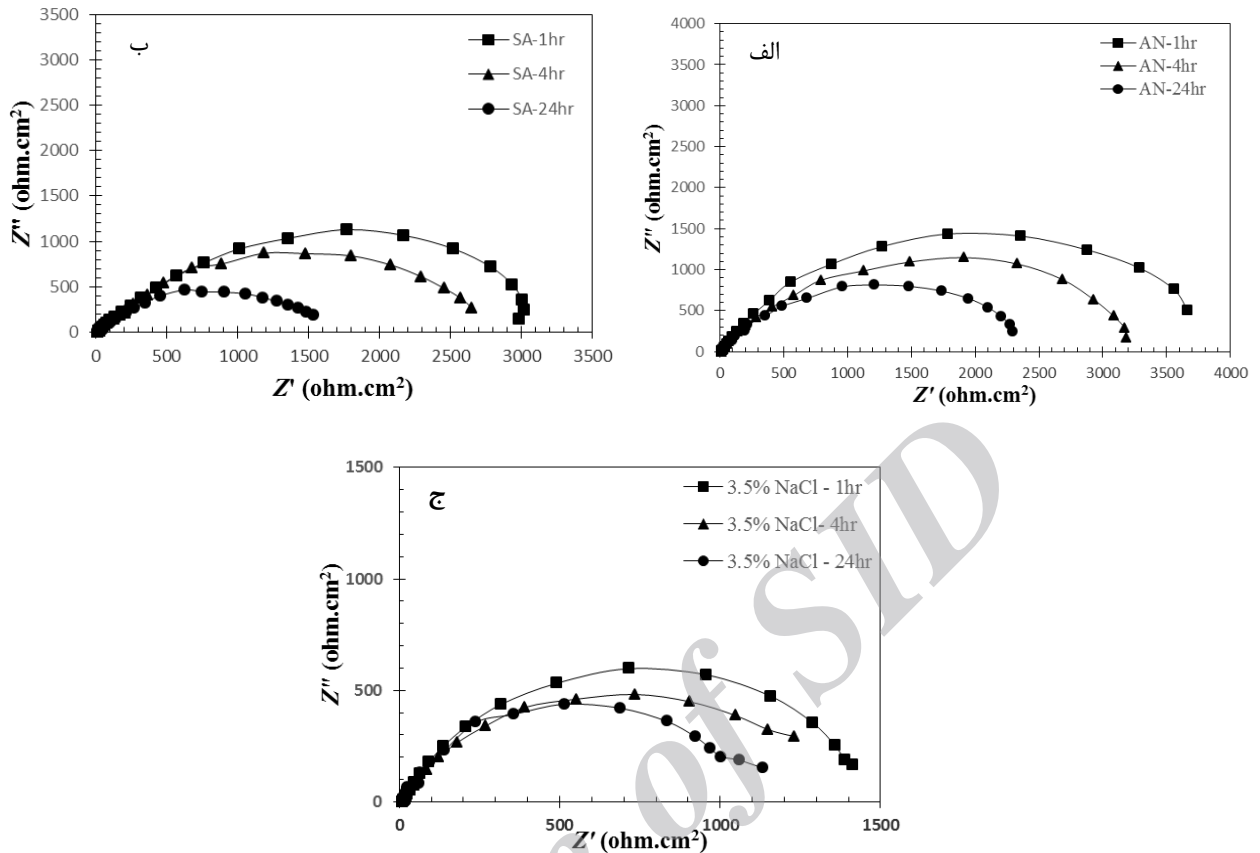
هستیم که این برتری با توجه به میزان کاتیون روی بیشتر آزاد شده توسط این زئولیت در محلول قابل توجیه است. همچنین در مورد تمامی نمونه‌ها قطر نیم‌دایره‌ها طی زمان کاهش یافته که حاکی از گسترش خوردگی بر روی سطح است. با توجه به وجود تنها یک ثابت زمانی در طیف‌های امیدانس، از مدار معادل  $R_s(R_{ct}CPE_{dl})$  جهت مدل‌سازی استفاده گردید به طوری که  $R_s$  مقاومت محلول،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار و  $CPE_{dl}$  ظرفیت لایه دوگانه می‌باشد. نمودار مدار معادل یک نمونه برای نشان دادن تطابق آن با حالت به دست آمده از آزمون EIS به عنوان مثال در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به فشرده شدن نیم‌دایره‌ها و عدول از رفتار ایده‌آل، المان ثابت فازی  $(CPE)^1$  به جای ظرفیت خازن در نظر گرفته شد و در نهایت با استفاده از رابطه  $C = (Y_0 R^{1-n})^{1/n}$  که در آن  $n$  توان امیدانس و  $Y_0$  ادمیتانس می‌باشد مقدار  $C_{dl}$  محاسبه گردید [۳۳]. در شکل ۴ نمونه‌ای از نمودارهای باد<sup>۲</sup> مربوط به ۴ ساعت غوطه‌وری نمونه‌های فلزی در محلول‌های مختلف به نمایش درآمده است. یکی دیگر از نکات مهم قابل استخراج از این نمودارها، مقدار امیدانس کلی در فرکانس پایین می‌باشد که نشان از مقاومت کل سیستم دارد و در حالت AN همان‌طور که انتظار می‌رفت بالاتر است. در فرکانس متوسط بیشترین زاویه فاز را حالت AN دارد که نشان از رفتار خازنی بالای AN دارد [۳۴]. کاهش زاویه فاز در محلول SA در فرکانس میانه نشان از فاصله گرفتن بیشتر از رفتار خازنی دارد که مقدار پایین  $n$  در حالت SA در مقایسه با دو حالت دیگر نیز آن را تایید می‌کند. لیستی از مشخصه‌های الکتروشیمیایی قابل استخراج از طیف‌های امیدانس در جدول ۵ به نمایش درآمده است. مقادیر مقاومت انتقال بار به عنوان مشخصه‌ای که با نرخ خوردگی رابطه عکس دارد نشانگر ضعیف‌ترین مقاومت به خوردگی در غیاب کاتیون روی می‌باشد و همچنین از روی این مشخصه می‌توان دریافت که بهترین عملکرد مربوط به AN است. این رفتار را می‌توان به تشکیل فیلمی با خواص حفاظتی موثرتر بر روی سطح نمونه فلزی ارتباط داد به طوری که انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی بیشتر تحت تاثیر قرار می‌گیرد. ظرفیت لایه دوگانه در حضور کاتیون روی مخصوصاً در انتهای زمان غوطه‌وری کاهش یافته است که برتری نمونه‌های AN و SA را می‌رساند. تجمع رسوب مقاوم ناشی از واکنش روی و افزایش فاصله صفحات خازن و کاهش سطح در تماس با الکترولیت می‌تواند دلیلی بر این یافته باشد. پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری کمترین مقدار ظرفیت لایه دوگانه مربوط به AN است که نتایج مقاومت انتقال بار را تایید می‌نماید.

- 1- Constant Phase Element  
2- Bode

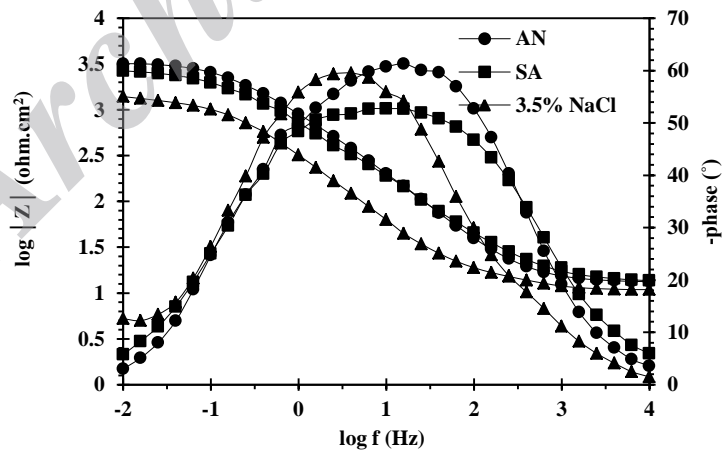
با توجه به نتایجی که در جدول ۴ آورده شده است می‌توان استنباط کرد تنها مقدار ۹,۲ ppm روی در محلول نیترات روی که زئولیت SA به مدت ۲۴ ساعت در آن هم‌زده شد باقی‌مانده و حدود ۱۲۰,۹ ppm از آن (با توجه به اینکه مقدار روی در محلول نیترات روی اولیه ۱۳۰,۱ ppm بوده است) وارد ساختار زئولیت SA شده است. در مقایسه با آن در زئولیت AN مقدار کمتری معادل ۹۵,۸ pm دوپ شد. این در حالی است که مقدار خروج بازدارنده در محلول سدیم کلراید برای زئولیت AN که مقدار کمتری بازدارنده را دوپ کرده بود در مقایسه با SA بیشتر است. نتایج حاصله را می‌توان اینگونه توجیه کرد از آنجایی که SA دارای ساختار ریزدانه‌تر است پس دارای سطح فعال بالاتری برای جذب بازدارنده می‌باشد. اما این بازدارنده بر روی سطح خارجی زئولیت SA نشسته است و هنگام شست و شو با آب از روی سطح شسته شده و در نهایت مقدار روی کمتری در ساختار باقی می‌ماند که در محلول نمک آزاد می‌شود. علاوه بر این با وجود آنکه SA در مقایسه با AN دارای نسبت Si/Al کمتری است و انتظار می‌رفت که به دلیل بار منفی بیشتر سطح تبادل یونی بالاتری داشته باشد، اما داده‌ها مغایر با این اصل است. علت این امر را می‌توان به نوع بلور تشکیل شده پس از فرآیند هیدروترمال و همچنین میزان ساختار بی‌شکل تشکیل شده نسبت داد. باتوجه به داده‌های XRD، فاز کریستالی تشکیل شده در AN نزدیک‌تر به ساختار زئولیت NaX است و توانسته است با وجود بار منفی سطحی کمتر تبادل یونی بالاتری نشان دهد. در نتیجه مهم‌ترین اصل برای مقایسه خاصیت تبادل یونی در ابتدا بررسی نوع ساختار بلوری و پس از آن بررسی میزان ساختار بی‌شکل موجود است. از آنجا که ساختار بلوری توانایی تبادل یونی بیشتری نسبت به ساختار بی‌شکل آن دارد [۳۱]؛ با توجه به نتایج حاصل از XRD ملاحظه می‌شود پیک SA نسبت به AN شدت بسیار کمتری دارد که می‌توان نتیجه گرفت SA دارای ساختار بی‌شکل بیشتری در یک وزن مشخص می‌باشد [۳۲] که توانایی تبادل یونی آن را با وجود بار منفی سطح کاهش می‌دهد.

### ۳-۴- نتایج آزمون EIS

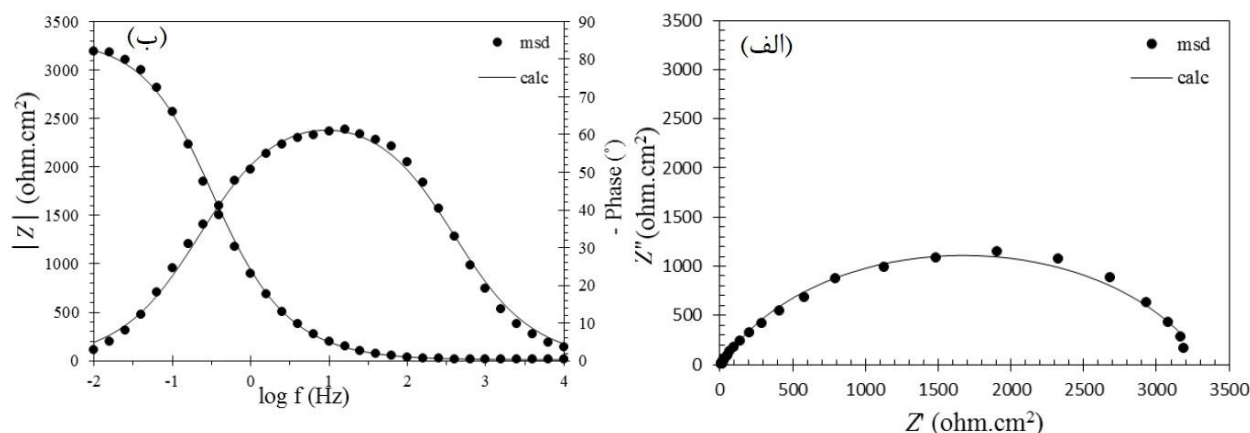
نمودارهای نایکوئیست نمونه‌های فلزی پس از ۱، ۴ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف در شکل ۳ نمایش داده شده‌اند. با توجه به قطر نیم‌دایره‌های فشرده شده می‌توان به چند نکته مهم دست یافت. فارغ از نوع زئولیت، انتشار کاتیون روی در محلول باعث افزایش مقاومت به خوردگی فولاد در محلول سدیم کلراید شده است. در کل دوره غوطه‌وری ۲۴ ساعته، برتری از آن نمونه AN بود. همان‌طور که انتظار می‌رفت با توجه به مقدار خروج روی از زئولیت که در آزمون ICP اندازه گرفته شد در محلول استخراج شده از زئولیت AN، بیشترین مقاومت را در تمامی ساعات غوطه‌وری شاهد



شکل ۳: نمودار نایکوئیست نمونه‌های فلزی پس از ۱ ساعت، ۴ ساعت و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در الف) محلولی که روی از ژئولیت AN رها شده است، ب) محلولی که روی از ژئولیت SA رها شده است و ج) محلول سدیم کلراید ۳٫۵٪ وزنی.



شکل ۴: نمودار باد نمونه‌های فلزی پس از ۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف.



شکل ۵: نمودار بدست آمده از EIS (msd) و نمودار مدار معادل (calc) نمونه AN پس از ۴ ساعت غوطه‌وری در حالت، الف) نایکوئیست و ب) باد.

جدول ۵: مشخصه‌های الکتروشیمیایی مستخرج از نمودارهای EIS نمونه‌های مختلف.

$Z_{0.01\text{ Hz}}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F.cm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	CPE		زمان غوطه‌وری	محلول
			$Y_0$ (ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> ) × 10 <sup>-6</sup>	$n$		
۱۴۷۳	۳۰۱	۱۵۱۴	۳۴۹	۰.۸۱	۱	کلرید سدیم ۳.۵٪ وزنی
۱۳۹۷	۷۲۹	۱۴۳۳	۷۲۱	۰.۷۶	۴	
۱۱۴۲	۶۸۳	۱۱۳۸	۷۱۷	۰.۸۱	۲۴	
۳۸۵۰	۳۲۸	۴۲۱۹	۳۰۴	۰.۷۶	۱	AN
۳۱۸۹	۲۱۴	۳۳۲۹	۲۳۳	۰.۷۵	۴	
۲۳۱۰	۲۶۲	۲۴۲۳	۲۹۵	۰.۷۴	۲۴	
۲۹۴۱	۱۲۳	۳۵۲۸	۱۶۳	۰.۶۶	۱	SA
۲۶۶۴	۳۳۰	۲۹۱۱	۳۳۴	۰.۶۷	۴	
۱۵۴۴	۲۹۶	۱۵۹۴	۳۸۲	۰.۶۶	۲۴	

### ۳-۶- آنالیز FESEM/EDX از فیلم سطحی تشکیل شده روی نمونه‌ها

شکل ۷ تصاویر FESEM از سطح نمونه های فلزی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌هایی که بازدارنده از زئولیت AN و SA خارج شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصاویر مشاهده می‌گردد در حالت AN فیلمی یکنواخت‌تر تشکیل شده که تمام سطح فلز را دربر می‌گیرد اما در حالت SA فیلم در تمامی سطح فلز تشکیل نشده است. بافت فیلم تشکیل شده در حالت AN درشت‌تر از SA است که توانسته موثرتر سطح فلز را از خوردگی حفظ کند. با توجه به شکل ۷ ساختار فیلم در حالتی که بازدارنده از زئولیت AN خارج شده است در هم تنیده‌تر از حالت SA است و همچنین در حالت SA شکل توده‌ای غیریکنواخت پوشش را شاهد هستیم. نتایج آنالیز EDX از فیلم‌های تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌های فولادی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌هایی که بازدارنده از زئولیت AN و SA

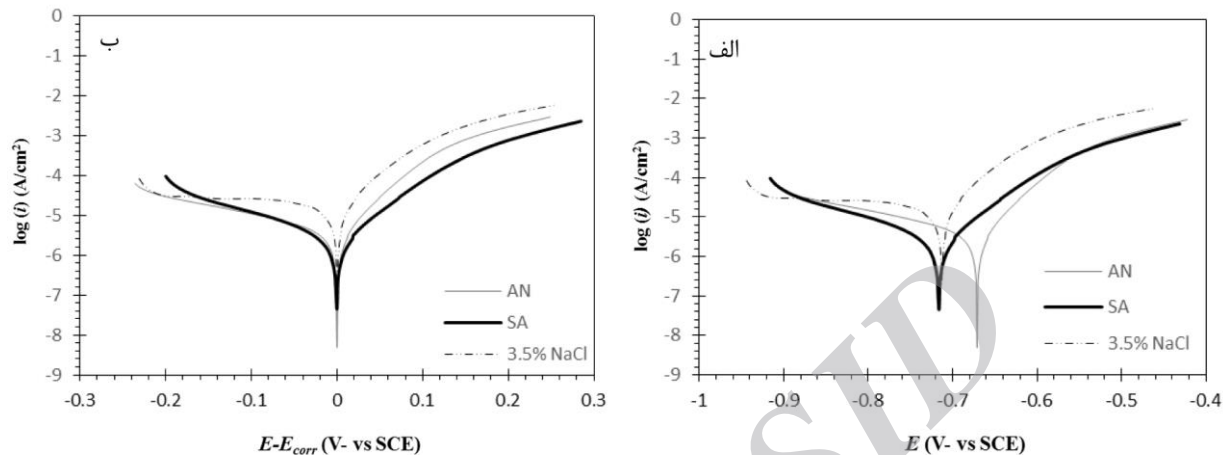
### ۳-۵- آزمون پلاریزاسیون

منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فلزی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف و همچنین پارامترهای مستخرج از آن به ترتیب در شکل ۶ و جدول ۶ آورده شده است. در تایید داده‌های EIS، نتایج این آزمون نیز بیانگر کمترین جریان خوردگی در حالت AN بود. با توجه به نمودار  $\log(i)-(E-E_{\text{corr}})$  در شکل (۵-ب) کاهش دانسیته جریان خوردگی در هر دو شاخه آنودی و کاتدی در حضور کاتیون روی قابل ملاحظه است ولی تغییر قابل ملاحظه‌ای در پتانسیل خوردگی دیده نمی‌شود که نشان از حفاظت توامان آنودی و کاتدی دارد. همچنین مشاهده گردید که شیب شاخه کاتدی بیشتر تحت تاثیر واقع شده است که احتمالاً نشانگر حفاظت غالب کاتدی است. انجام حفاظت کاتدی ناشی از واکنش کاتیون‌های بازدارنده روی با یون‌های هیدروکسید ناشی از واکنش کاتدی و مصرف یون‌های هیدروکسید و تشکیل رسوب هیدروکسید روی در نقاط کاتدی است.



نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی است. علت این امر را می‌توان بدلیل ساختار کریستالی بیشتر AN و در نتیجه توانایی بیشتر آن بر انتشار بازدارنده دانست که توسط نتایج آزمون ICP در بخش‌های قبلی به اثبات رسید.

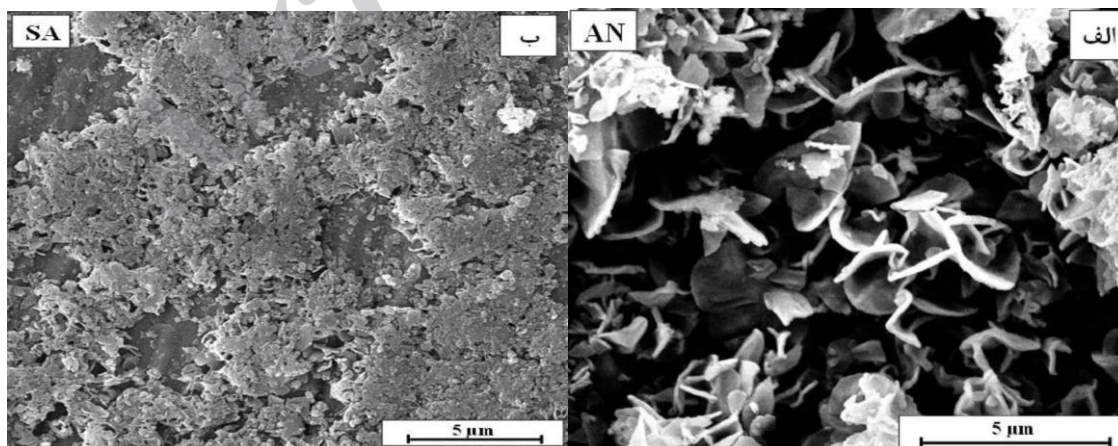
خارج شده در جدول ۷ ارائه گردیده است. حضور درصد کمتر اکسیژن در نمونه AN نسبت به SA حاکی از وجود کمتر محصولات خوردگی است. همچنین درصد نیتروژن و روی در حالت AN بیشتر بوده که خاصیت بازدارندگی بالای آن را نشان می‌دهد که در توافق با



شکل ۶: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فلزی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف، الف) در حالت عادی و ب) نرمال شده نسبت به  $E_{corr}$ .

جدول ۶: مشخصه‌های مستخرج از منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فلزی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف.

نمونه	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{corr}$ (V vs SCE)	سرعت خوردگی (rate mm/y)
AN	۲,۶۳	-۰,۶۶۵	۰,۰۰۹
SA	۳,۲۲	-۰,۷۲۱	۰,۰۱۱
۳,۵٪ NaCl	۱۸,۵	-۰,۷۰۳	۰,۰۶۰



شکل ۷: تصاویر FESEM با بزرگنمایی ۱۰ kx از سطح نمونه‌های فولادی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌هایی که بازدارنده از ژئولیت، الف) AN و ب) SA خارج شده.

جدول ۷: نتایج آنالیز EDX از فیلم‌های تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌های فولادی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌هایی که بازدارنده از زئولیت AN و SA خارج شده.

EDX (Wt%)				زئولیت
Fe	O	Zn	N	
۷۵,۶	۶,۲	۱۴,۷	۳,۵	AN
۷۵,۴	۱۵,۰	۸,۰	۱,۶	SA

روی را دارا بود. نتایج آزمون پلاریزاسیون ضمن تأیید نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که در حضور هردو نوع زئولیت بازدارندگی مختلط اما با حفاظت غالب کاتدی اتفاق می‌افتد. افزایش مقاومت به خوردگی در حضور زئولیت به تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح فولاد نرم ارتباط داده شد. برای این منظور آزمون FESEM برای مشاهده تشکیل یا عدم تشکیل فیلم محافظ به کار گرفته شد. با توجه به نتایج آنالیز FESEM/EDX، در حضور زئولیت AN فیلمی یکنواخت‌تر با میزان روی و نیتروژن بیشتر بر روی سطح مشاهده گردید. در نتیجه برای انتخاب زئولیت به عنوان حامل بازدارنده لازم است به توانایی جذب بازدارنده و رهایش کنترل‌شده آن، اندازه ذرات زئولیت برای قرارگیری در پوشش، سازگاری ذرات زئولیت با بازدارنده و پوشش دقت شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

زئولیت به عنوان حامل بازدارنده خوردگی در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. تشکیل ساختار زئولیت به روش هیدروترمال نسبت به مواد اولیه سنتز بسیار حساس بوده که موجب می‌شود باتوجه به کارایی مورد نیاز، ساختارهای مختلفی از زئولیت را تنها با تغییر نوع منبع تامین‌کننده آلومینیم و سیلیکات به دست آورد. در مورد هر دو نوع زئولیت سنتز شده در این تحقیق که از نوع NaX بودند به اثبات رسید که توانایی جذب و رهایش بازدارنده معدنی خوردگی را دارند. با توجه به شرایط سنتز، نشان داده شد که نسبت Si/Al، نسبت ساختار بلوری به بی‌شکل، اندازه و شکل ذرات زئولیت بر فرآیند جذب و رهایش بازدارنده اثر گذارند. نتایج EIS حاکی از افزایش مقاومت به خوردگی فولاد نرم در محلول حاوی زئولیت بود و بهترین عملکرد در مورد زئولیت AN مشاهده شد که بیشترین انتشار

#### ۵- مراجع

1. Introduction to Surface Engineering for Corrosion and Wear, in Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance, 2001, 1-11.
2. S. K. Ghosh, Functional coatings and microencapsulation: a general perspective, in: S.K. Ghosh (Ed.), Functional Coatings, 1st Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
3. X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surf. Coat. Technol.* 204(2009), 237-245.
4. H. M. D. G. Shchukin, Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs., *Small*, 3(2007), 926.
5. J. Sin, Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. *Prog. Org. Coat.* 42(2001), 267.
6. M. Abdollah Zadeh, S. van der Zwaag, S. J. Garcia, Routes to extrinsic and intrinsic self-healing corrosion protective sol-gel coatings: A review. *Self-Healing Mater.* 1(2013), 1-18.
7. E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, Y. Lvov, Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1(2009), 1437-1443.
8. D. G. Shchukin, S. V. Lamaka, K. a. Yasakau, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, H. Möhwald, Active anticorrosion coatings with halloysite nanocontainers. *J. Phys. Chem. C*, 112(2008), 958-964.
9. D. Snihirova, S. V. Lamaka, M. M. Cardoso, J. a. D. Condeço, H. E. C. S. Ferreira, M. de Fatima Montemor, pH-sensitive polymeric particles with increased inhibitor-loading capacity as smart additives for corrosion protective coatings for AA2024. *Electrochim. Acta.* 145(2014), 123-131.
10. G. C. K. A.C. Balaskasa, I.A. Kartsonakis, L.A. Tziveleka, Improvement of Anti-corrosive Properties of Epoxy-coated

- AA 2024-T3 with TiO<sub>2</sub> Nanocontainers Loaded with 8-Hydroxyquinoline. *Org. Coat.* 74(2012), 418–426.
11. R. Naderi, M. Fedel, F. Deflorian, M. Poelman, M. Olivier, Synergistic effect of clay nanoparticles and cerium component on the corrosion behavior of eco-friendly silane sol-gel layer applied on pure aluminum. *Surf. Coat. Technol.* 224(2013), 93–100.
  ۱۲. آ. الماسیان، م. ا. علیا، م. پروین زاده، غ. چیدری فرد، رنگبری رنگزای کاتیونی بازیگ قرمز ۴۶ از محلول های آبی با استفاده از کامپوزیت سوپر جاذب ژئولیت / اسید اکریلیک: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب، *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، (۱۳۹۲)، ۷، ۲۰۳–۱۹۵.
  13. A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieve. Chichester, 1988.
  14. R. M. Barrer, Zeolites, Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. London – New York, 1978.
  15. F. M. C. Striebel, K. Hoffmann, The microcrystal prism method for refractive index measurements on zeolite-based nanocomposites. *Microporous Mater.* 9(1997), 43–50.
  ۱۶. م. موسایی، م. ع. فقیهی ثانی، س. باغشاهی، م. احسانی، ساخت رنگدانه نانوساختار آبی آلومینات کبالت به روش هیدروترومال، *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، (۱۳۹۱)، ۶، ۲۷۰–۲۶۳.
  ۱۷. ن. کیومرثی پور، ر. شجاع رضوی، تولید رنگدانه اکسید روی به روش هیدروترومال و ارزیابی اثر عوامل مختلف بر خواص آن با استفاده از روش تاگوچی، *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، (۱۳۹۲)، ۷، ۲۹۶–۲۸۱.
  18. W. J. M. and D. E. W. V. J. J. van Dun, K. Dhaeze, solids, *J. Phys. Chem. Solids.* 5(1989), p. 469.
  19. W. J. Mortier, Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites, Butterworth, and references cited therein..UK, 1982.
  20. Y. F. Shepelev, I. K. Butikova, Y. I. Smolin, Crystal structures of the partially K-, Rb-, and Cs-exchanged forms of NaX zeolite in both the hydrated and the dehydrated (400°C) states. *Zeolites.* 11(1991), 287–292.
  ۲۱. آ. الماسیان، م. پروین زاده، م. ا. علیا، غ. چیدری فرد، تهیه رنگدانه های معدنی مقاوم در برابر حرارت با استفاده از سنتز نانو ذرات SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> روی ژئولیت، *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، (۱۳۹۳)، ۸، ۳۲۴–۳۱۷.
  22. S. a S. Dias, S. V. Lamaka, C. a. Nogueira, T. C. Diamantino, M. G. S. Ferreira, Sol-gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. *Corros. Sci.* 62(2012), 153–162.
  23. L. Calabrese, L. Bonaccorsi, a. Capri, E. Proverbio, Adhesion aspects of hydrophobic silane zeolite coatings for corrosion protection of aluminium substrate. *Prog. Org. Coat.* 77(2014), 1341–1350.
  24. H. Robson, verified syntheses of zeolitic materials, Second edi. 2001.
  25. X. Zhang, D. Tang, M. Zhang, R. Yang, Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technol.* 235(2013), 322–328.
  26. O. D. Ozdemir, S. Pişkin, Zeolite X Synthesis with Different Sources, 1(2013), 229–232.
  27. C. Kosanovi, S. Bosnar, B. Suboti, V. Svetlicic, T. Mistic, G. Drazic, K. Havancsak, Study of the microstructure of amorphous aluminosilicate gel before and after its hydrothermal treatment. *Microporous Mesoporous Mater.* 110(2008), 177–185.
  28. O. T. Ogura M, Kawazu Y, Takahashi H, Aluminosilicate species in the hydrogel phase formed during the aging process for the crystallization of FAU zeolite. *Chem Mater.* 15(2003), 2661–2667.
  29. R. C. A. Ginter DM, Went GT, Bell AT, physicochemical study of the aging of colloidal silica gels used in zeolite Y synthesis, *Zeolites.* 12(1992), 733–741.
  30. R. C. Ginter DM, A. T. Bell, The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica. *Zeolites.* 12(1992), 742–749.
  31. U. C. M. A. M. E. Torracca, crystalline insoluble salts of polybasic metals V. ion exchange properties of crystalline and amorphous zirconium arsenate. *J. Chromatogr.* 30(1967), 584–592.
  32. T. Tago, T. Masuda, Zeolite Nanocrystals - Synthesis and Applications. Nanocrystals. 2010, 326.
  33. F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagren, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.* 51(2009), 1628–1635.
  34. I. A. Kartsonakis, S. G. Stanciu, A. A. Matei, E. K. Karaxi, R. Hristu, A. Karantonis, C. A. Charitidis, Evaluation of the protective ability of typical corrosion inhibitors for magnesium alloys towards the Mg ZK30 variant. *Corros. Sci.* 100(2015), 194–208.