



## اثر زمان پیرسازی محلول شستشوی اسید سولفوریک حاوی ماده فعال کننده سطح بر عملکرد حفاظتی پوشش سیلان

سید مهدی عروجی<sup>۱</sup>، رضا نادری محمودی<sup>۲\*</sup>، محمد مهدویان احدی<sup>۳\*\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، 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، گروه پژوهشی خوردگی و پوشش‌های سطح، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران،

صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۸/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۷/۲۱

### چکیده

پایداری محلول اسیدشویی حاوی ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه، به عنوان فعال کننده سطح و ۱ میلی مولار بنزوتیازول به عنوان بازدارنده خوردگی، طی ۱۲ روز انبارداری با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، پلاریزاسیون، میکروسکوپ الکترونی روبشی با وضوح بالا (HRSEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج EIS و پلاریزاسیون نشان داد میزان مقاومت به خوردگی در حضور آب اکسیژنه پس از ۱۲ روز بسیار کمتر از حالتی است که فاقد آب اکسیژنه است. نتایج HRSEM نیز متراکم‌تر شدن و متخلخل شدن محصولات خوردگی را نمایش داد. نتایج AFM نیز افزایش زبری سطح، طی زمان انبارداری را نشان داد. نتایج EIS بر روی پوشش سیلانی آماده‌سازی شده با محلول‌های اسیدی نشان داد مقاومت خوردگی پوشش طی زمان انبارداری افت می‌کند. با این حال در حضور آب اکسیژنه در حالت بدون انبارداری، مقاومت بیشتر از حالتی است که از آب اکسیژنه استفاده نشده است. واژه‌های کلیدی: فولاد نرم، اسیدشویی، آب اکسیژنه، پوشش سیلان سل-ژل.

## Effect of Aging Time of Sulfuric Acid Cleaning Solution Containing a Surface Activating Agent on Protective Performance of Silane Coating

S. M. Orouji<sup>1</sup>, R. Naderi<sup>1\*</sup>, M. Mahdavian<sup>2\*\*</sup>

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

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

Received: 13-10-2017

Accepted: 17-01-2018

Available online: 21-11-2018

### Abstract

The stability of acid treatment solution containing 100 ppm hydrogen peroxide, as a surface activating agent and 1 mM benzothiazole, as a corrosion inhibitor during 12 days of storage was investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), polarization test, high resolution scanning electron microscopy (HRSEM) and atomic force microscopy (AFM). The results of EIS and polarization showed that in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, corrosion resistance is much less than the one contains no H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> after aging. According to the results of HRSEM, corrosion products became denser and more porous. Surface roughness increased over aging time and therefore confirmed the previous results. In the following, protective performance of silane sol-gel coating applied on mild steels treated in acid solutions in both fresh and stored conditions was examined using EIS. It was founded the coating resistance decreased during storage. However, the coating on the surface treated by fresh acid solution containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> had the superior protection compared to the one containing no activating agent. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 159-170©. Institute for Color Science and Technology.

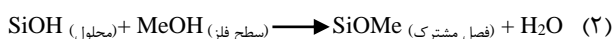
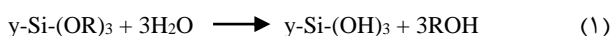
**Keywords:** Mild steel, Acid treatment, Hydrogen peroxide, Silane sol-gel coating.

\*Corresponding author: rezanaderi@ut.ac.ir

mahdavian-m@icrc.ac.ir

## ۱- مقدمه

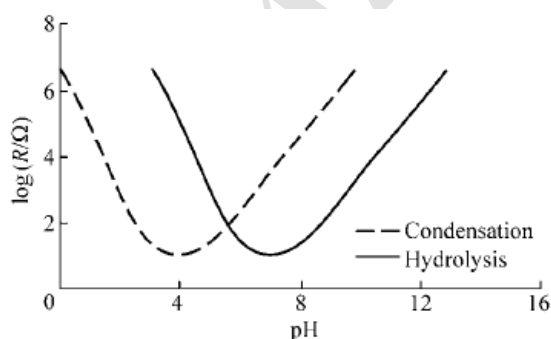
طرفی با ایجاد گروه هیدروکسیل (Me-OH) بر روی سطح زیرآیند (با به کارگیری روش‌های آماده‌سازی سطح) و سپس اعمال پوشش سیلان بر روی آن، طی واکنش تراکمی<sup>۳</sup> (واکنش ۲)، پیوند هیدروژنی بین سطح فلز و محلول سیلان رخ می‌دهد که با حرارت دادن طی فرآیند پخت<sup>۴</sup> این پیوند تبدیل به پیوند قوی کووالانسی Si-O-Me می‌شود. تشکیل این پیوند، چسبندگی لایه سیلان به سطح فلزی را توجیه می‌کند [۱۰، ۸].



بنابراین وجود  $\text{OH}^-$  بر روی سطح ضروری و مهم می‌باشد، تا مولکول‌های آبکافت شده بتوانند ابتدا با تشکیل پیوندهای هیدروژنی و سپس از طریق پیوندهای کووالانسی با سطح زیرآیند اتصال برقرار کنند.

یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار، pH محلول سیلان است. شکل ۱ وابستگی واکنش‌های آبکافت و متراکم شدن را به pH نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در شرایط اسیدی سرعت هر دو واکنش بالاست، در حالی که در نزدیکی pH خنثی کند است. زمانی که  $\text{OH}^-$  کاتالیزور واکنش است سرعت واکنش متراکم شدن و ژل شدن بالا است. در آن سو، وقتی  $\text{H}^+$  کاتالیزور واکنش است واکنش آبکافت با سرعت بالا و واکنش ژل شدن کند است. هیدرولیز و متراکم شدن توأم اتفاق می‌افتد مگر اینکه یکی از آن‌ها به واسطه شرایط خاص محدود شود [۲۰، ۱۹].

اسدی و همکارانش [۲۱] خواص محافظت در برابر خوردگی پوشش هیبریدی سیلان سازگار با محیط‌زیست را مورد بررسی قرار دادند و مقدار بهینه زمان غوطه‌وری، pH و غیره را به دست آوردند. انواع روش‌های لایه‌نشانی پوشش‌های سیلانی و عوامل موثر بر خواص پوشش سیلانی توسط چیدری و همکارانش معرفی شده است [۲۲].



شکل ۱: سرعت واکنش‌های آبکافت و متراکم شدن برای یک نمونه سیلان [۱۹].

فولادها در محیط‌های خوردنده بسیار آسیب‌پذیر هستند و لذا نیاز به محافظت در برابر خوردگی دارند [۲، ۱۰]. یکی از روش‌های اصلی برای محافظت فلزات در برابر محیط‌های خوردنده، استفاده از پوشش‌ها می‌باشد [۴، ۳]. یکی از انواع پوشش‌ها، پوشش‌های تبدیلی نظیر کرومات و فسفات است که به صورت فیزیکی یا شیمیایی با زیرلایه پیوند برقرار می‌کند و از تخریب پوشش جلوگیری به عمل می‌آورد. علاوه بر این، چسبندگی به لایه بعدی را نیز افزایش می‌دهد. در این میان، پوشش‌های بر پایه کرومات، محافظت در برابر خوردگی عالی ایجاد می‌کنند [۵]. اما متأسفانه، سمی هستند و آسیب جدی به سلامت انسان وارد می‌کنند [۶]. با توجه به نگرانی‌های زیست‌محیطی از بابت پوشش‌های تبدیلی کرومات، یکی از گزینه‌های جایگزینی آن‌ها، پوشش‌های هیبریدی بر پایه سیلان‌ها می‌باشد. پلاگمن<sup>۱</sup> یکی از اولین محققین در زمینه پوشش‌های سیلان بود [۷]. طی چند سال اخیر، آزمایشات زیادی روی پوشش‌های سل-ژل سیلانی به عنوان پوشش‌های زیست‌سازگار با خواص مقاومت در برابر خوردگی و چسبندگی مطلوب انجام شده است. در این آزمایشات، در مورد عوامل مختلفی که بر عملکرد پوشش سیلان اثرگذارند، تحقیق صورت پذیرفته است [۸-۱۱]. یکی از عواملی که بر عملکرد پوشش سیلان تأثیر می‌گذارد، آماده‌سازی سطحی زیرآیند و استفاده از محلول مناسب برای این فرآیند است. جهت نشان دادن اهمیت مرحله آماده‌سازی سطح زیرآیند لازم است سازوکار چسبندگی پوشش سیلان به سطح فلز بررسی شود. فرمول عمومی سیلان  $\text{R}_3\text{-Si-(CH}_2)_n\text{-Y}$  می‌باشد که در آن R گروه قابل آبکافت که معمولاً آلکوکسی است و Y گروه آلی غیرقابل آبکافت با عاملیت، وینیل، اپوکسی، آمین و غیره می‌باشد که مسئولیت چسبندگی به پوشش آلی فوقانی را دارد. لازم به ذکر است استفاده از ترکیبات سیلانی برای اصلاح سطح رنگدانه‌ها بسیار مرسوم است [۱۴-۱۲]. یکی از روش‌های اعمال پوشش سیلان، روش سل-ژل است. در این روش یک شبکه اکسیدی طی یک واکنش تراکمی در پیش شبکه مولکولی محیط مایع رخ می‌دهد. در کل تشکیل سل-ژل در چهار مرحله صورت می‌گیرد: ۱- آبکافت ۲- متراکم شدن و پلیمریزه شدن ۳- رشد ذرات و ۴- کلوخه‌ای شدن ساختار پلیمر از طریق تشکیل شبکه که در جهت عرضی در داخل محیط آبی توسعه می‌یابد و منجر به تشکیل ژل می‌شود [۱۷-۱۵]. طی واکنش آبکافت<sup>۲</sup> (واکنش ۱) محلول سیلان با آب واکنش می‌دهد و گروه سیلانول (Si-OH) ایجاد می‌شود. این مولکول وقتی در مجاورت آب به عنوان عامل آبکافت کننده قرار می‌گیرد،  $\text{H}^+$  آب جانشین گروه آلی می‌شود [۱۸]. از

3- Condensation  
4- Curing

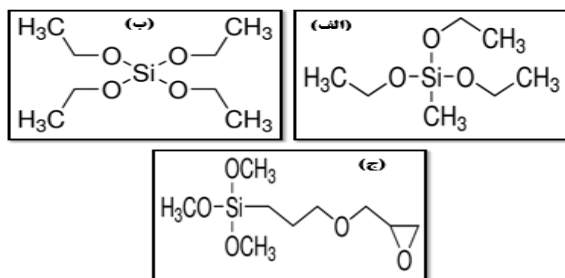
1- Plueddemann  
2- Hydrolysis

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

زیرلایه‌های مورد استفاده، ورقه‌های فولادی به ابعاد ۳×۶ سانتی‌متر مربع و ضخامت تقریبی ۱ میلی‌متر هستند. ترکیب شیمیایی این ورقه‌ها در جدول ۱ ذکر شده است.

پیش‌سازهای سیلانی مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از متیل تری اتوکسی سیلان<sup>۷</sup>، تترا اتوکسی سیلان<sup>۸</sup> و گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان<sup>۹</sup> که از برند آلدریچ<sup>۱۰</sup> آمریکا تهیه شده اند. ساختار مولکول‌های سیلانی استفاده شده در شکل ۲ نمایش داده شده است [۲۶]. برای تنظیم pH محلول سیلان از اسید استیک آزمایشگاهی و برای تنظیم pH محلول اسیدشویی از اسید سولفوریک ۹۵-۹۸٪ آزمایشگاهی و همچنین برای فعال‌تر کردن سطح از آب اکسیژنه ۳۵٪ آزمایشگاهی که هر سه از مجتمع صنایع شیمیایی مجللی تهیه شده‌اند، استفاده شد. بنزوتیازول به عنوان بازدارنده خوردگی (نوع سنتزی مرک آلمان) در محلول‌های اسیدی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲: ساختار مولکول‌های سیلانی اعمال شده الف) MTES، ب) TEOS و ج)  $\gamma$ -GPS [۲۵].

- 1- Franquet
- 2- Benzothiazole
- 3- Fresh (without storage)
- 4- High resolution Scanning electron microscopy (HRSEM)
- 5- Atomic force microscopy (AFM)
- 6- Storage
- 7- Methyltriethoxysilane (MTES)
- 8- Tetraethoxysilane (TEOS)
- 9-  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane ( $\gamma$ -GPS)
- 10- Aldrich

جدول ۱: ترکیب شیمیایی ورقه‌های فولاد نرم.

نوع عنصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	Nb	Fe
درصد وزنی	۰,۱۹	۰,۴۱۵	۱,۳۹	کمتر از ۰,۰۰۵	کمتر از ۰,۰۰۵	۰,۰۲۶	۰,۰۱۸	۰,۰۴۲۹	۰,۰۴۸۱	باقی‌مانده

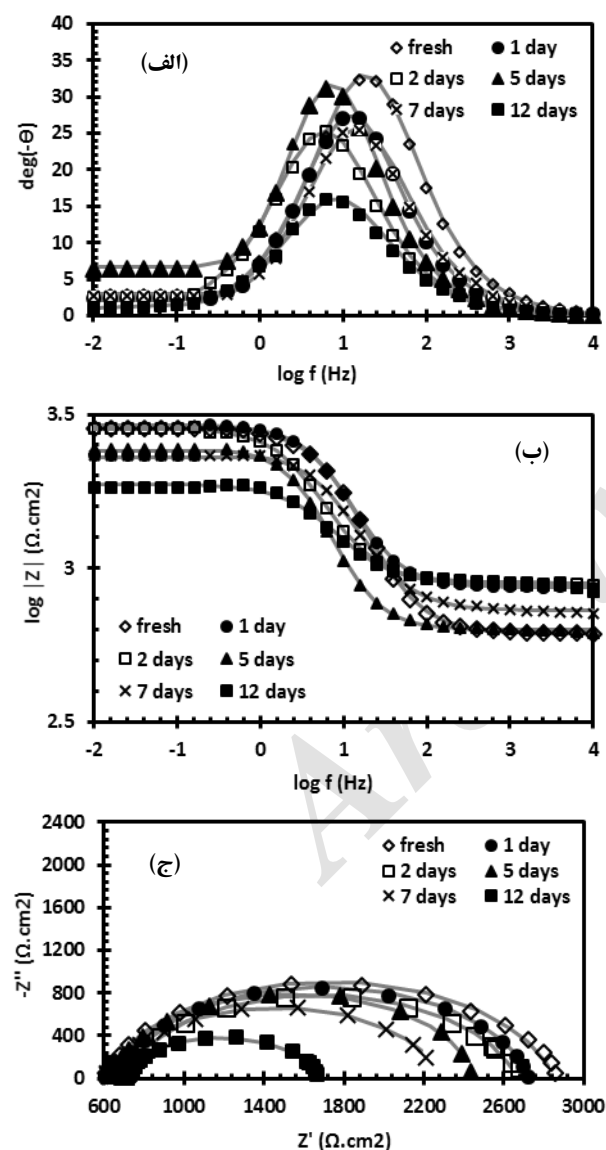
فرانکوئت<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۳]، شرایط مختلف آماده‌سازی سطح آلیاژ آلومینیم با پوشش سیلانی BTSE را در محیط قلیایی بررسی کرده و به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار گروه‌های هیدروکسیل (OH<sup>-</sup>)، نرخ جذب مولکول‌های سیلان روی سطح آماده‌سازی شده افزایش یافته است. اما تاکنون تحقیقات اندکی روی آماده‌سازی سطحی (مخصوصاً اسیدی) زیرآیند فولادی و تأثیر آن بر عملکرد پوشش سیلانی انجام گرفته است. در آخرین تحقیقات توسط روزمه و همکارانش [۲۴]، تأثیر آماده‌سازی اسیدی با اسید سولفوریک (در pH های مختلف) نمونه‌های فولاد نرم بر عملکرد حفاظتی پوشش هیبریدی سیلان مطالعه شده است. در تحقیق مذکور نشان داده شد عملکرد حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌های سیلان حدود ۴ برابر قلیاشویی است و لذا اسیدشویی بسیار مؤثرتر می‌باشد. همچنین آن‌ها دریافتند که شرایط بهینه برای آماده‌سازی اسیدی سطح فولاد نرم در pH=۳ می‌باشد.

در این تحقیق ما بر آن شدیم تا در راستای پروژه پیشین همین گروه (روزمه و همکارانش) و مطابق با تحقیق معتمدی و همکارانش [۲۵] که اثر زمان پیرسازی را بر عملکرد محافظت در برابر خوردگی ماده فعال سطح کاتیونی روی فولاد نرم در محلول اسیدسولفامیک را بررسی کردند؛ اثر زمان پیرسازی محلول اسیدشویی با اسید سولفوریک (pH=۳) حاوی آب اکسیژنه (به عنوان فعال‌کننده سطح به منظور افزایش گروه‌های هیدروکسیل سطح فلز) را بر عملکرد بازدارندگی بنزوتیازول<sup>۲</sup> و به تبع آن عملکرد حفاظتی پوشش هیبریدی سیلان سل-ژل مورد بررسی قرار دهیم. به این منظور دو نوع محلول اسیدشویی، یکی حاوی ۱۰۰ ppm و دیگری بدون آب اکسیژنه تهیه شد. سپس به منظور مطالعه رفتار الکتروشیمیایی محلول‌ها، طی زمان‌های مختلف از صفر<sup>۳</sup> تا ۱۲ روز از آن‌ها آزمون‌های EIS و پلاریزاسیون گرفته شد. برای آنالیز سطحی و بررسی تغییرات فیزیکی سطح نیز از آزمون‌های HRSEM<sup>۴</sup> و AFM<sup>۵</sup> استفاده شد. در انتها نیز نمونه‌های فولادی در چهار حالت مختلف (با و بدون آب اکسیژنه، انبارداری<sup>۶</sup> شده و نشده) آماده‌سازی اسیدی شدند و روی آن‌ها پوشش سیلان اعمال گردید و با استفاده از آزمون EIS، رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها بررسی شد.

وضوح بالا ( HRSEM, Model Cam Scan MV2300, Czech Republic ) ارزیابی شدند. توپوگرافی سطحی و زبری فلزات بعد از اسیدشویی، با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, DME-) مورد مطالعه قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

در شکل‌های ۳ و ۴ منحنی‌های مربوط به آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدشویی با و بدون آب اکسیژنه مشاهده می‌شود. در جدول ۲ نیز نتایج حاصل از این آزمون، استخراج شده است.



شکل ۳: منحنی‌های (الف) بد-فاز، (ب) بد-مدول و (ج) نایکوئیست نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدشویی بدون آب اکسیژنه.

### ۲-۲- روش کار

برای آماده‌سازی محلول‌های اسیدی از آب مقطر (DI) بهره گرفته شد. برای آماده‌سازی محلول‌های اسیدشویی با غلظت‌های مختلف آب اکسیژنه (۱۰۰ و ۰)، بعد از اضافه کردن اسید سولفوریک (برای رسیدن به pH=۳) و آب اکسیژنه، ۱ میلی‌مولار بنزوتیازول به آب مقطر اضافه شد تا از شدت حملات خوردگی در سطح کاسته شود. جهت تهیه محلول سیلان، مخلوط ۲۰ درصد وزنی شامل نسبت‌های برابر از مولکول‌های ذکر شده در آب مقطری که pH آن برابر با ۳ است (با افزودن اسید استیک به صورت قطره قطره)، حل شد. سپس این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد که در نهایت محلول شفاف و آبکافت شده به دست آمد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا سطح آن‌ها با استفاده از کاغذ سنباده‌های ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ ساییده شد و سپس با استن چربی‌زدایی شدند. فعال‌سازی اسیدی سطح از طریق ۱۰ ثانیه غوطه‌وری در محلول‌های اسیدی صورت پذیرفت. سپس ورقه‌ها با استفاده از آب مقطر به خوبی شستشو داده شده و در دمای اتاق (۲۵ °C) خشک شدند. برای پوشش‌دهی، ورقه‌ها به مدت ۲ دقیقه در محلول سیلان غوطه‌ور شده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در کوره با دمای ۱۵۰ °C مورد پخت قرار گرفتند تا واکنش تراکمی انجام گیرد. در نهایت، به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های فولادی، از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون استفاده شد. پیش از انجام این آزمون‌ها، تمامی سطوح هر نمونه شامل لبه‌ها و پشت به جز یک سطح ۱×۱ سانتی‌متر مربع با کمک مخلوط مذاب بیزوکس-کلوفونی<sup>۲</sup> آب‌بندی<sup>۳</sup> شد. در آزمون EIS، یک سیستم سه الکترودی شامل نمونه فولادی به عنوان الکتروکد کار، الکتروکد کمکی از جنس گرافیت و یک الکتروکد مرجع از جنس کالومل اشباع (SCE) به کار گرفته شد. پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدی، آزمون EIS در محدوده فرکانسی ۱۰<sup>-۲</sup> - ۱۰<sup>۴</sup> هرتز با ۱۰ میلی‌ولت ارتعاش در محدوده پتانسیل مدارباز (OCP) انجام گرفت. سپس آزمون پلاریزاسیون با استفاده از همان سیستم سه الکترودی با نرخ اسکن ۱ میلی‌ولت بر ثانیه و در محدوده پتانسیل ۲۵۰+ تا ۲۵۰- میلی‌ولت اعمال شد. این آزمون‌های الکتروشیمیایی در فاز محلول، پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول‌های اسیدی و در فاز پوشش پس از ۴، ۲، ۰ و ۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰،۱ مولار سدیم کلرید<sup>۴</sup> انجام گرفت. برای انجام آنالیز سطح و به دست آوردن ریخت‌شناسی سطحی، ابتدا نمونه‌های آماده‌سازی شده به مدت ۱۰۰ ثانیه در معرض محلول‌های اسیدشویی قرار گرفتند و سپس با میکروسکوپ الکترونی روبشی با

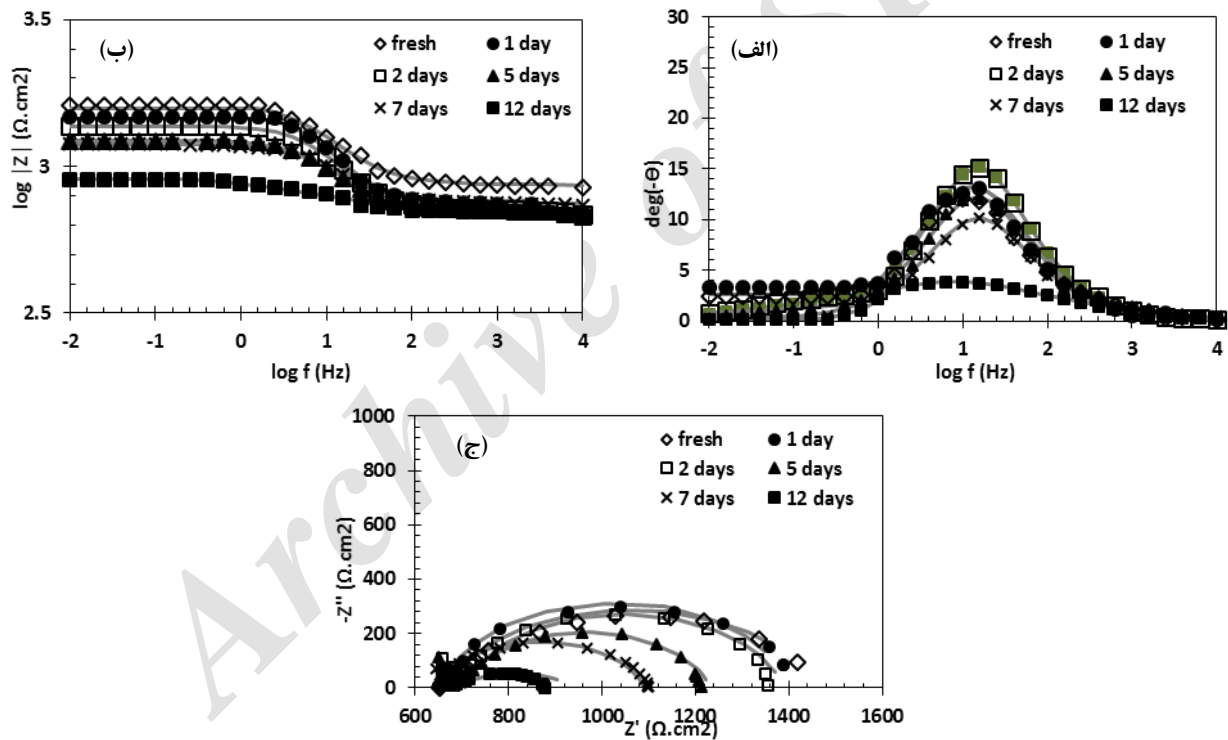
- 1- Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
- 2- Beeswax-colophony
- 3- Seal
- 4- NaCl

لایه دوگانه هستند. به دلیل اینکه ظرفیت پوشش‌ها مانند یک خازن ایده‌آل و کامل رفتار نمی‌کنند به جای C از CPE استفاده می‌شود. در حقیقت ظرفیت مؤثر به توان امپدانس (n) و ادمیتانس (Y<sub>0</sub>) آن و همچنین مقاومت وابسته است. مطابق رابطه ۳ می‌توان ظرفیت مؤثر لایه دوگانه الکتریکی را از مقادیر R و CPE (مقاومت انتقال بار) به دست آورد [۲۷].

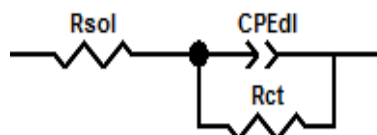
$$C = (Y_0 \cdot R^{1-n})^{1/n} \quad (3)$$

داده‌های تجربی امپدانس مطابقت زیادی با مدارهای معادل دارند. برای فلز بدون پوشش و بر اساس شکل (۴-الف) یک ثابت زمانی مشاهده می‌شود که آن هم مربوط به واکنش انتقال بار در فصل مشترک فلز - الکترولیت می‌باشد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در حالت بدون آب اکسیژنه، با گذشت زمان میزان مقاومت انتقال بار کاهش و میزان ظرفیت لایه دوگانه افزایش یافته است. در حالت ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه نیز دقیقاً همین اتفاق رخ داده است. با این تفاوت که مقاومت انتقال بار کمتر است. علت این امر هم آن است که علاوه بر واکنش کاتدی هیدروژن، یک واکنش کاتدی دیگر اتفاق می‌افتد که در آن آب اکسیژنه به آب تبدیل می‌شود. بنابراین با افزایش نرخ واکنش کاتدی، نرخ واکنش آندی و متعاقباً نرخ خوردگی نیز افزایش می‌یابد. لذا می‌توان گفت که زمان پیرسازی و همچنین افزودن آب اکسیژنه تأثیرات منفی قابل توجهی بر عملکرد بنزوتیازول دارند. برای بررسی بیشتر رفتار الکتروشیمیایی، طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی فلزات با استفاده از مدارهای الکتریکی شکل ۵ برآزش شدند. در این شکل‌ها R<sub>f</sub>, R<sub>sol</sub>, R<sub>ct</sub> و CPE<sub>dl</sub> به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت پوشش، مقاومت انتقال بار، عنصر فاز ثابت پوشش و عنصر فاز ثابت



شکل ۴: منحنی‌های (الف) بد-فاز، (ب) بد-مدول و (ج) نایکوئیست نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اسیدشویی حاوی ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه.

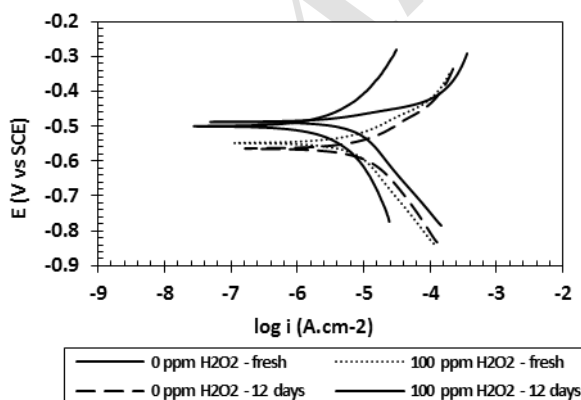


شکل ۵: مدار الکتریکی معادل برای مدل کردن طیف امپدانس دارای یک ثابت زمانی (فاز محلول).

جدول ۲: تغییرات الکتروشیمیایی فولاد نرم پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول‌های اسید سولفوریک از صفر تا ۱۲ روز انبارداری.

$(\Omega \cdot \text{cm}^2) \log  Z _{100\text{mHz}}$	$(\mu\text{F}/\text{cm}^2) C_{dl}$	n	$(\mu\text{s}/\Omega \cdot \text{cm}^2) Y_{0,dl}$	$(\Omega \cdot \text{cm}^2) R_{ct}$	زمان انبارداری محلول (روز)	مقدار آب اکسیژنه (ppm)
۳,۴۶	۹,۳۱	۰,۸۷	۱۵,۶۲	۲۲۳۸	صفر	صفر
۳,۴۵	۱۲,۳۵	۰,۸۸	۱۸,۸۵	۲۰۶۲	۱	
۳,۳۹	۱۲,۸۳	۰,۸۵	۲۲,۴۳	۱۹۶۶	۲	
۳,۳۷	۲۵,۰۴	۰,۹۱	۳۲,۶۳	۱۸۲۲	۵	
۳,۳۶	۲۶,۷۱	۰,۸۶	۴۰,۷۵	۱۶۶۷	۷	
۳,۲۶	۳۰,۲۳	۰,۸۲	۵۶,۴۲	۱۰۰۵	۱۲	
۳,۲۱	۲۲,۸	۰,۷۹	۲۳,۴۱	۸۰۰	صفر	۱۰۰
۳,۱۷	۲۳,۱۱	۰,۸۹	۴۰,۹۴	۷۴۰	۱	
۳,۱۴	۲۸,۱۱	۰,۸۶	۵۲,۶۴	۶۸۱,۳	۲	
۳,۰۸	۳۰,۰۹	۰,۸۳	۵۷,۶۲	۵۳۶,۱	۵	
۳,۰۷	۳۵,۸۹	۰,۸۳	۶۲,۳۹	۴۴۶,۷	۷	
۲,۹۵	۱۰۴,۳۸	۰,۵۰	۶۳	۲۶۱	۱۲	

شکل ۷ و جدول ۴ به ترتیب منحنی و برخی مقادیر عددی استخراج شده از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی را پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول‌های اسیدشویی نشان می‌دهد. در اینجا نیز با گذشت زمان و پس از ۱۲ روز انبارداری، میزان جریان خوردگی افزایش پیدا کرده است که این موضوع تأیید کننده نتایج آزمون EIS است. همچنین، عملکرد بازدارنده به میزان بیشتری در حضور آب اکسیژنه تحت تأثیر زمان انبارداری قرار گرفته است. با توجه به نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی می‌توان نتیجه گرفت بنزوتیازول بازدارنده‌ی پایدار در محلول اسیدی نیست و طی انبارداری دچار تخریب می‌شود. تخریب بنزوتیازول حین انبارداری در حضور آب اکسیژنه سریع‌تر است که می‌تواند به واسطه عملکرد اکسیدکنندگی آب اکسیژنه باشد.

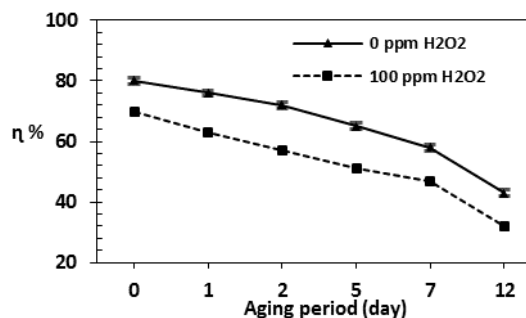


شکل ۷: منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول‌های سولفوریک اسید با و بدون آب اکسیژنه.

با توجه به مقادیر مقاومت انتقال بار، می‌توان بازده بازدارندگی را مطابق رابطه زیر محاسبه نمود [۲۸، ۲۹]:

$$\eta = 1 - (R_{ct,0}/R_{ct,i}) \quad (۴)$$

که در رابطه ۴،  $R_{ct,0}$  و  $R_{ct,i}$  به ترتیب مقاومت انتقال بار در غیاب و حضور بازدارنده خوردگی می‌باشد. بازده بازدارندگی مطابق رابطه فوق برای الکتروکود فولاد نرم در حضور و غیاب آب اکسیژنه محاسبه شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶، بازده بازدارنده در غیاب آب اکسیژنه کاهش می‌یابد که این موضوع احتمالاً به دلیل تخریب شدن بازدارنده به واسطه وجود اکسیژن محلول در اسید است. بازده بازدارندگی در حضور آب اکسیژنه به میزان بیشتری حین زمان پیرسازی کاهش پیدا کرده است که این موضوع به تسریع فرایند تخریب بازدارنده در اثر اکسیدشدن توسط آب اکسیژنه مربوط می‌شود.



شکل ۶: بازده بازدارندگی در حضور و غیاب آب اکسیژنه.

جدول ۴: برخی مقادیر عددی استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول‌های آزمایش.

پتانسیل خوردگی (V vs SCE)	جریان خوردگی ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	نام نمونه
-۰,۴۹	۳,۹۶	0 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - fresh
-۰,۵۵	۶,۹۶	100 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - fresh
-۰,۵۷	۱۲,۲	0 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - 12 days storage
-۰,۵۸	۱۷,۸۸	100 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - 12 days storage

نتیجه می‌توان رسید که نمونه‌های فولادی آماده‌سازی شده پس از ۱۲ روز انبارداری محلول اسیدشویی، با شدت بیشتری خورده می‌شوند که این امر موجب بیشتر بودن زبری سطح زیرلایه می‌شود. نتایج حاصل از آزمون‌های HRSEM و AFM در تأیید نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی است که در آن کاهش مقاومت به خوردگی به تخریب بازدارنده خوردگی، بنزوتیازول، حین انبارداری ارتباط داده شد که می‌تواند به حملات خوردگی شدیدتر (زبری بیشتر سطح) منجر شود.

برای بررسی تأثیر زمان پیرسازی محلول اسیدشویی بر عملکرد پوشش سیلان، مقاومت خوردگی فلز پوشش داده شده توسط آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی اندازه‌گیری شد. نمودارهای EIS در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. برآزش نمودارهای EIS توسط مدار الکتریکی شامل دو ثابت زمانی، شکل ۱۱، انجام شد که نتایج حاصله در شکل ۱۲ و ۱۳ آورده شده است.

1- Average roughness

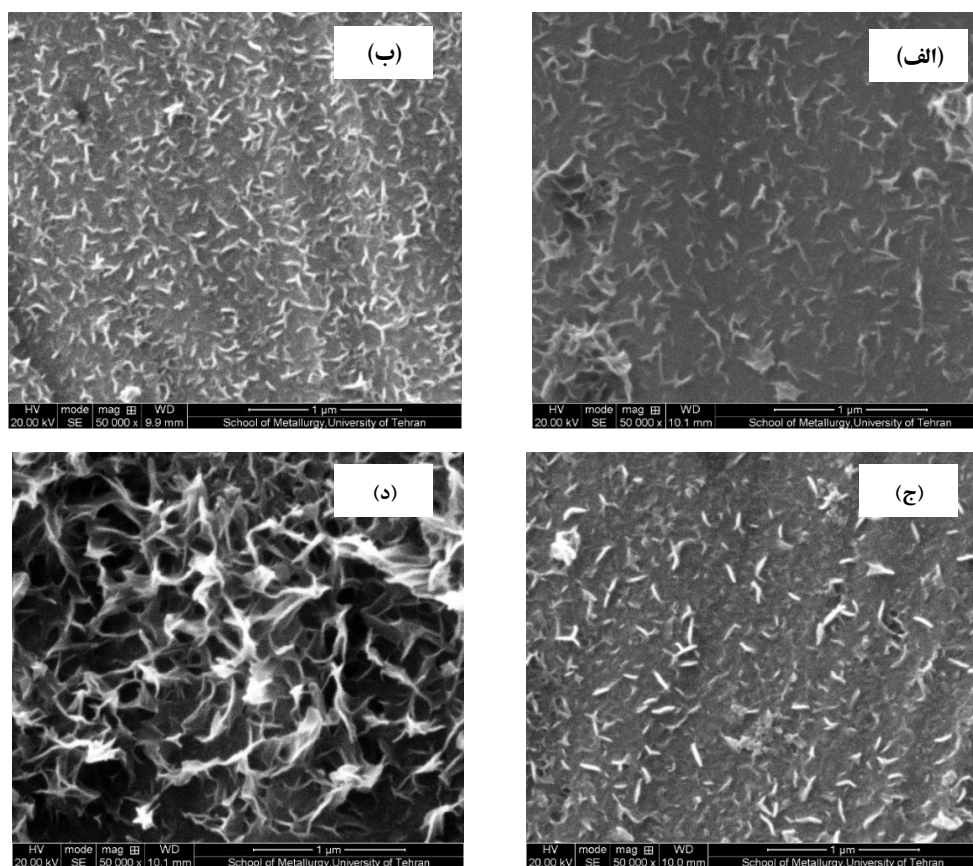
2- Route mean square roughness

جهت تأیید داده‌های حاصل از آزمون EIS و پلاریزاسیون و بررسی بیشتر ریخت خوردگی سطح زیرآیند فولادی، پس از ۱۰۰ ثانیه غوطه‌وری در محلول اسیدسولفوریک، آزمون HRSEM از سطح نمونه‌ها گرفته شد (شکل ۸). همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از ۱۲ روز انبارداری، در حالت بدون آب اکسیژنه با گذشت زمان، محصولات خوردگی متراکم‌تر و مقدار آن در سطح بیشتر شده است. در حضور ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه نسبت به حالت قبل (۰ ppm)، محصولات خوردگی متراکم‌تر هستند و پس از گذشت ۱۲ روز شاهد خوردگی بسیار شدید و متخلخل شدن قابل توجه محصولات خوردگی هستیم.

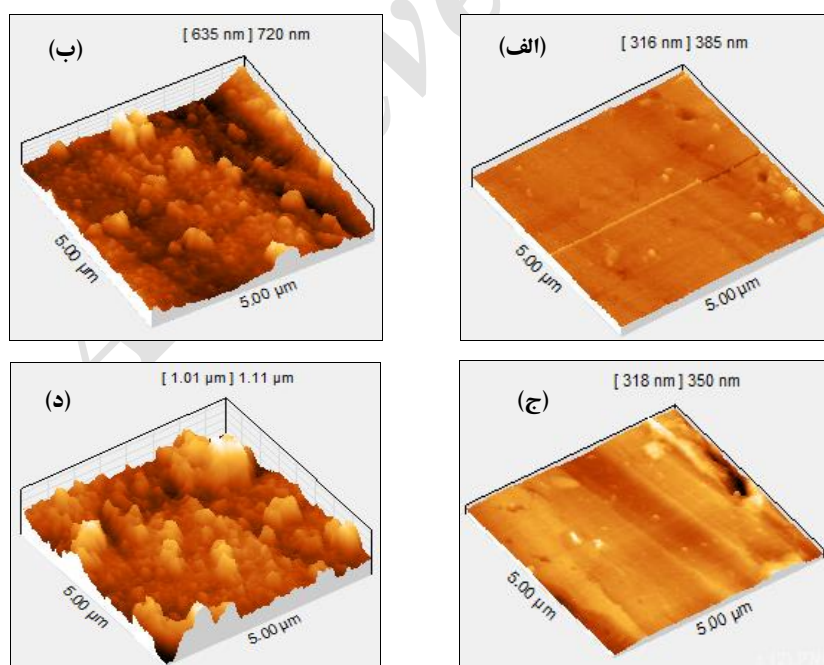
در ادامه مطابق با شکل ۹ جهت بررسی میزان زبری سطح زیرآیند فولادی پس از تماس با محلول‌های اسیدی مختلف، آزمون آنالیز سطحی AFM روی سطح فولاد نرم پس از ۱۰۰ ثانیه غوطه‌وری انجام گرفت. نتایج عددی زبری سطوح نیز در جدول ۵ آورده شده است. در این جدول Sa و Sq به ترتیب بیانگر زبری میانگین<sup>۱</sup> و جذر میانگین مربعات زبری<sup>۲</sup> هستند. با مقایسه داده‌های این جدول با تصاویر گرفته شده از تجزیه و تحلیل HRSEM، به این

جدول ۵: مقادیر زبری به دست آمده از آزمون AFM روی سطح فولاد نرم آماده سازی شده در محلول‌های اسیدی.

نام پارامتر	تازه (بدون آب اکسیژنه)	۱۲ روز انبارداری (بدون آب اکسیژنه)	تازه (۱۰۰ ppm آب اکسیژنه)	۱۲ روز انبارداری (۱۰۰ ppm آب اکسیژنه)
Sa (nm)	۲۰,۲	۹۸	۲۶,۵	۱۴۸
Sq (nm)	۲۵,۸	۱۲۷	۳۵,۱	۱۶۱

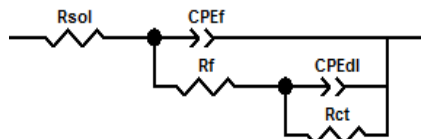


شکل ۸: تصاویر HRSEM از سطح نمونه‌های فولادی پس از ۱۰۰ ثانیه غوطه‌وری در محلول‌های اسید سولفوریک حاوی (الف) تازه - بدون آب اکسیژنه، (ب) ۱۲ روز انبارداری - بدون آب اکسیژنه، (ج) تازه - ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه و (د) ۱۲ روز انبارداری - ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه.



شکل ۹: تصاویر آنالیز سطحی AFM روی نمونه‌های فولادی پس از ۶۰ ثانیه غوطه‌وری در محلول‌های اسید سولفوریک حاوی (الف) تازه - بدون آب اکسیژنه، (ب) ۱۲ روز انبارداری - بدون آب اکسیژنه، (ج) تازه - ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه و (د) ۱۲ روز انبارداری - ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه.



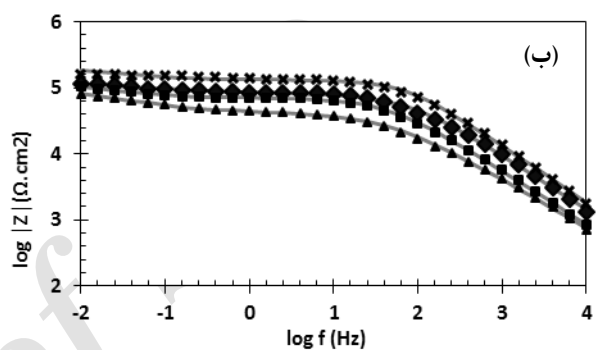
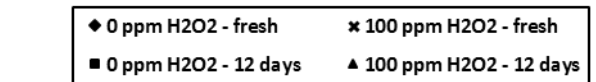
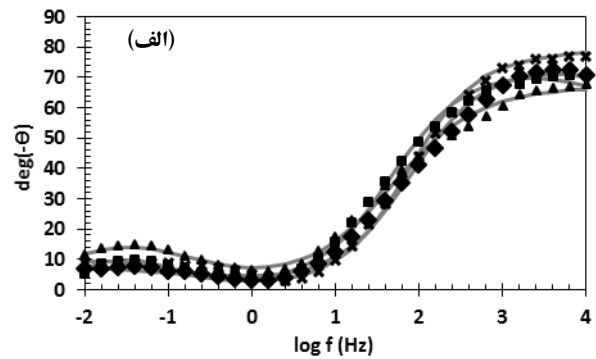


شکل ۱۱: مدار معادل برای مدل کردن طیف امپدانس شامل دو ثابت زمانی (فلز پوشش دار).

با توجه به شکل ۱۲، برای محلول تازه مقدار امپدانس در فرکانس پایین و مقاومت‌ها (انتقال بار و پوشش) برای نمونه‌های پوشش‌دار آماده‌سازی شده در محلول اصلاح سطحی دارای ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه بیشتر از حالتی است که محلول اصلاح سطحی فاقد آب اکسیژنه می‌باشد که این موضوع نشان می‌دهد فعال‌سازی سطح توسط آب اکسیژنه اثر مثبت بر مقاومت به خوردگی پوشش سیلانی دارد. پس از ۱۲ روز پیرسازی این موضوع کاملاً تغییر می‌کند. بدین صورت که استفاده از محلول دارای آب اکسیژنه منجر تضعیف مقاومت خوردگی پوشش سیلانی شده است که این موضوع به تخریب بازدارنده در حضور آب اکسیژنه و تخریب سطح به سبب حملات شدید خوردگی می‌تواند مربوط باشد. محصولات خوردگی تشکیل شده به سبب حملات شدید خوردگی دارای تخلخل فراوان است که می‌تواند به عنوان نقاط مرزی ضعیف برای پوشش سیلانی عمل کند.

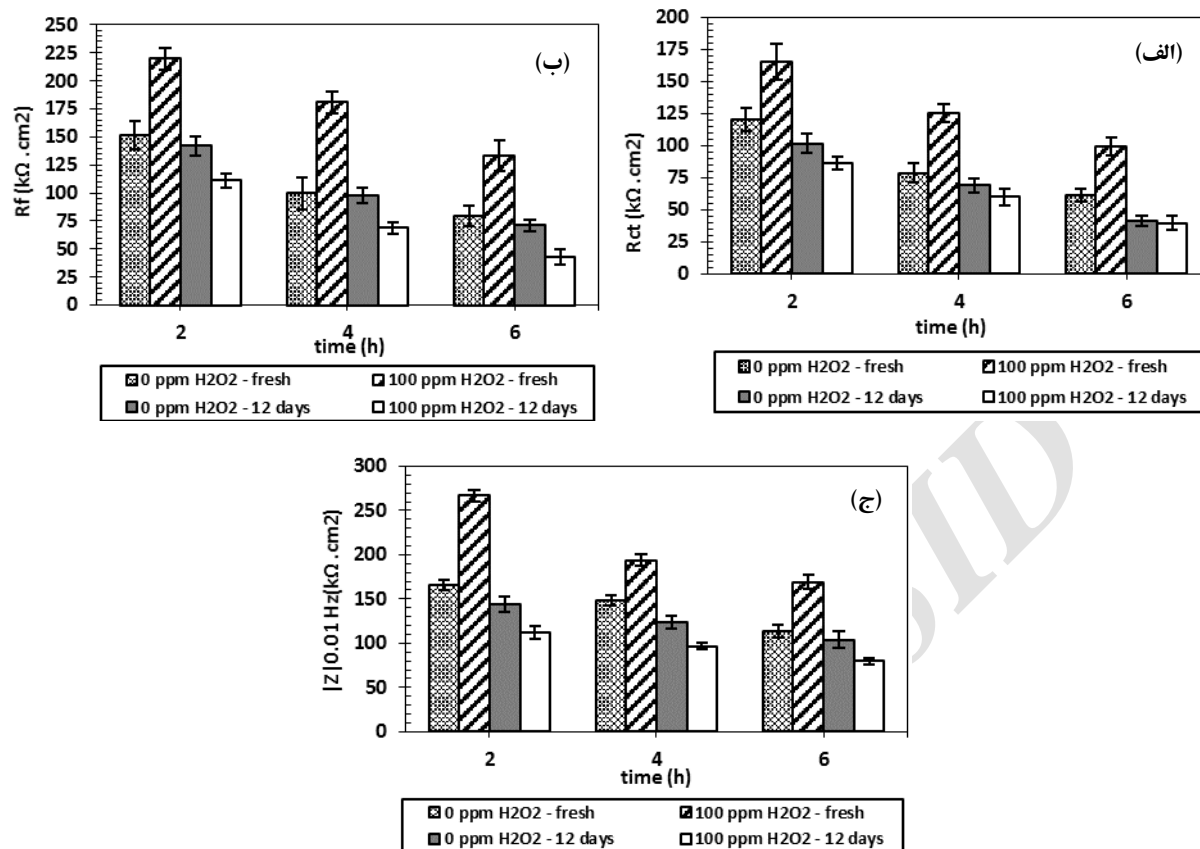
نمودار مربوط به ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و پوشش سیلانی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. مطابق این شکل، محلول تازه کمترین میزان ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و پوشش سیلانی را برای محلول دارای ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه نشان می‌دهد. این موضوع بیانگر نفوذ کمتر آب به پوشش و جدایش کمتر پوشش سیلانی از زیرآبند در مقایسه با نمونه فاقد آب اکسیژنه است که مؤید نتایج مشاهده شده در مورد مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش است [۳۰]. بالاتر رفتن ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و پوشش سیلانی بعد از انبارداری برای هر دو نمونه مشهود است. با این حال نمونه اصلاح شده با محلول دارای آب اکسیژنه افزایش ظرفیت چشمگیری نشان می‌دهد که بنابر آنچه در مورد تغییرات مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش گفته شد این موضوع به تخریب بازدارنده در حضور آب اکسیژنه مربوط می‌شود. وجود محصولات خوردگی متخلخل در سطح مشترک پوشش-فلز می‌تواند منجر به کاهش پیوندهای کوالانسی بین پوشش و زیرآبند شود که به سبب آن ورود آب به این سطح مشترک تشدید می‌گردد.

در نهایت برای بررسی کیفیت پوشش سیلان تشکیل شده، آزمون HRSEM از سطح مقطع پوشش‌های سیلان اعمال شده روی زیرلایه فولادی اسیدشویی شده انجام پذیرفت که تصاویر آن در شکل ۱۴ نشان داده شده‌اند. با توجه به این شکل، زمان پیرسازی و غلظت آب اکسیژنه تأثیر قابل توجهی روی ضخامت پوشش سیلانی نداشته و کاملاً پوششی یکنواخت و همگن با چسبندگی مناسب تشکیل شده است. ضخامت میانگین پوشش در تمامی نمونه‌ها حدود ۱,۵۱ μm می‌باشد.

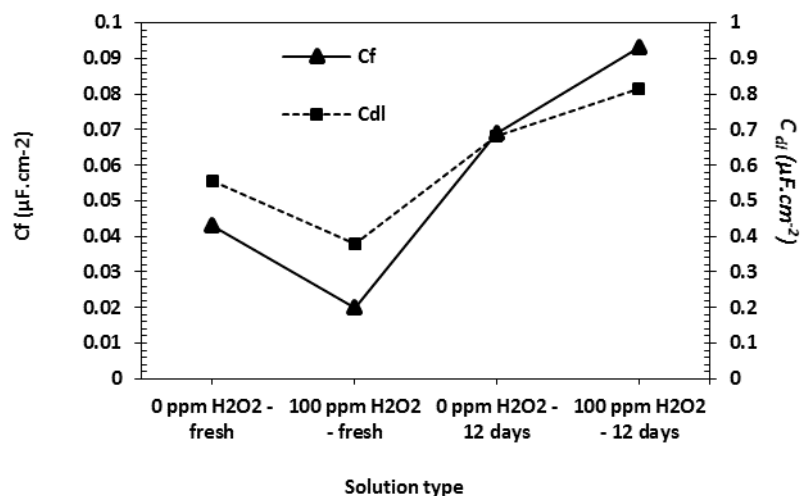


شکل ۱۰: منحنی‌های (الف) بد-فاز، (ب) بد-مدول و (ج) نایکوئیست نمونه‌های فولادی پوشش‌دار پس از ۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰,۱ مولار کلرید سدیم.

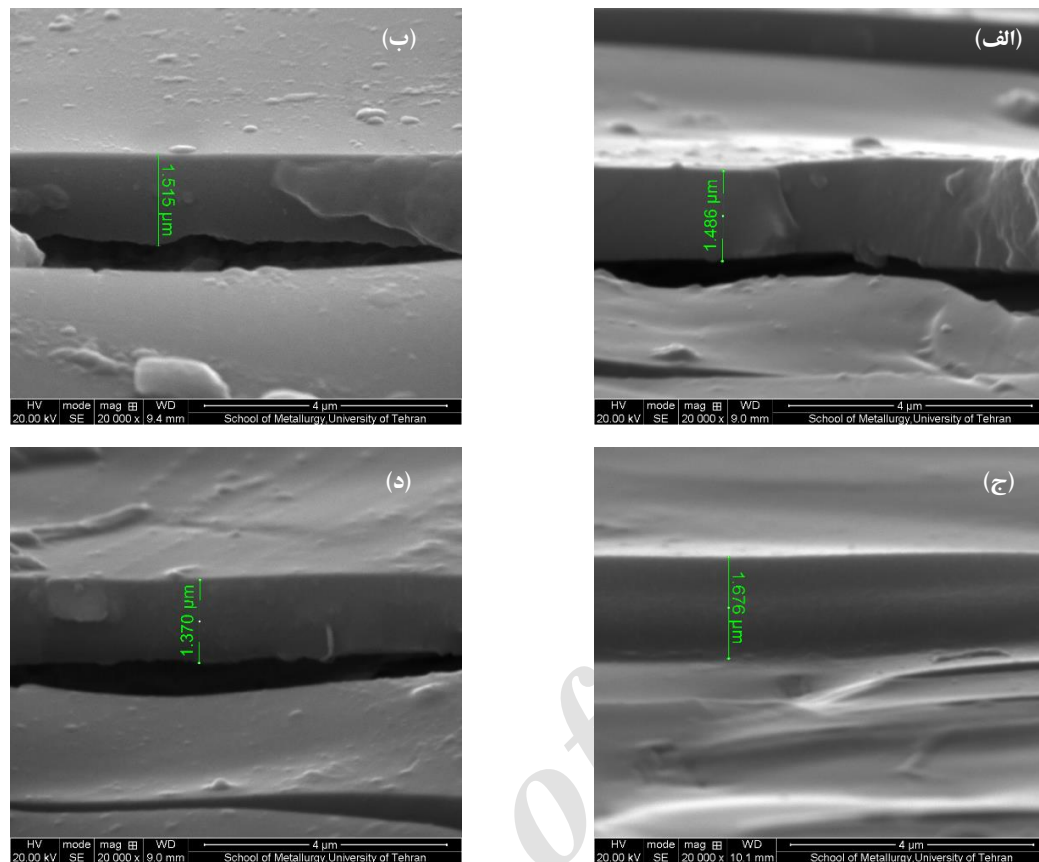
مطابق با شکل ۱۰-الف در نمونه‌های پوشش داده شده دو ثابت زمانی مشاهده می‌شود. ثابت زمانی مربوط به فرکانس بالا مربوط به پوشش سیلانی و ثابت زمانی مربوط به فرکانس پایین مربوط به خوردگی یا انتقال بار در سطح مشترک پوشش-فلز است.



شکل ۱۲: تأثیر زمان پیرسازی و حضور آب اکسیژنه بر عوامل الف) مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ )، ب) مقاومت پوشش ( $R_f$ ) و ج) مدول امپدانس در فرکانس ۰٫۰۱ هرتز ( $|Z|_{0.01Hz}$ ) پس از ۲، ۴ و ۶ ساعت غوطه‌وری نمونه در محلول ۰٫۱ مولار کلرید سدیم.



شکل ۱۳: تأثیر زمان پیرسازی و حضور آب اکسیژنه بر ظرفیت پوشش ( $C_f$ ) و ظرفیت لایه دوگانه ( $C_{dl}$ ) پس از ۶ ساعت غوطه‌وری نمونه در محلول ۰٫۱ مولار کلرید سدیم.



شکل ۱۴: تصاویر HRSEM از مقطع عرضی پوشش‌های سیلان روی نمونه‌های آماده‌سازی شده در محلول‌های اسید سولفوریک حاوی الف) تازه - بدون آب اکسیژنه، ب) ۱۲ روز انبارداری - بدون آب اکسیژنه، ج) تازه - ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه و د) ۱۲ روز انبارداری - ۱۰۰ ppm آب اکسیژنه.

آب اکسیژنه منجر به متراکم شدن محصولات خوردگی می‌شود، درحالی که پیرسازی محلول آماده سازی منجر به تشکیل لایه‌ای بسیار متخلخل می‌گردد. نتایج آزمون EIS بر روی نمونه‌های پوشش‌دار نشان داد فعال‌سازی سطح توسط محلول آماده‌سازی دارای آب اکسیژنه، اثر مثبت بر مقاومت به خوردگی پوشش سیلانی دارد. با این حال پس از ۱۲ روز پیرسازی استفاده از محلول دارای آب اکسیژنه منجر به تضعیف مقاومت خوردگی پوشش سیلانی می‌شود. این موضوع به تخریب بازدارنده در حضور آب اکسیژنه و تخریب سطح به سبب حملات شدید خوردگی می‌تواند مربوط باشد که پیوندهای پوشش سیلانی و فلز را تضعیف می‌نماید.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در فاز محلول نشان داد که زمان پیرسازی تا ۱۲ روز و همچنین اضافه کردن آب اکسیژنه به محلول اسیدشویی باعث افت قابل توجه میزان مقاومت انتقال بار نمونه‌های فولادی می‌شود. با توجه به نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی می‌توان نتیجه گرفت بنزوتیازول بازدارنده‌ای پایدار در محلول اسیدی نیست و طی انبارداری دچار تخریب می‌شود. تخریب بنزوتیازول حین انبارداری در حضور آب اکسیژنه سریع‌تر است که می‌تواند به واسطه عملکرد اکسیدکنندگی آب اکسیژنه باشد. آزمون‌های HRSEM و AFM نشان داد افزودن

#### ۵- مراجع

1. H. Ashassi-Sorkhabi, S. Nabavi-Amri, Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum-water mixtures. *Electrochim. Acta.* 47(2002), 2239-2244.
2. T. T. X. Hang, T. A. Truc, M. G. Olivier, C. Vandermiers, N. Guérit, N. Pébère, Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay. *Prog. Org. Coat.* 69(2010), 410-416.

3. G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochim. Acta.* 45(2000), 2515-2533.
4. Z. Chai, Organic Coatings for Corrosion Control. ACS Symposium Series 689 Edited by Gordon P. Bierwagen (North Dakota State University). Oxford Press: New York. 1998. xiii+ 448 pp. ISBN 0-8412-3549-X. 1999, ACS Publications.
5. A. Magalhães, I. Margarit, O. Mattos, Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel. *Electrochim. Acta.* 44(1999), 4281-4287.
6. C. Berry, A Guide to Hexavalent Chromium Cr (VI) for Industry, 2011.
7. E. P. Plueddemann, Reminiscing on silane coupling agents. *J. Adhes. Sci. Technol.* 5(1991), 261-277.
8. W. J. Van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview. *Tsinghua Sci. Technol.* 10(2005), 639-664.
9. D. Balgude, A. Sabnis, Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 64(2012), 124-134.
10. W. J. Van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J. A. Lamar, M. Stacy, Overview: the potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. *Silicon Chem.* 3(2006), 11-30.
11. T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen, G. Z. Cao, Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. *J Non-Cryst. Solids.* 290(2001), 153-162.
۱۲. م. رستمی، م. محسنی، ز. رنجبر، آمایش نانوسیلیکا با آمینوسیلان: بررسی اثر pH واکنش بر خواص سطحی و کاربردی ذره. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۴(۱۳۸۹)، ۷۱-۸۲.
۱۳. م. رستمی، م. محسنی، ز. رنجبر، آمایش سطحی نانوسیلیکا با ماده پیونددهنده اپوکسی سیلان به منظور بهبود خواص آن در بستر پلی یورتان. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹(۱۳۹۴)، ۳۳-۲۱.
۱۴. س.ا. حسینی، م. رستمی درونکلا، ر. امینی، بررسی تغییرات خواص مکانیکی و حرارتی چسبهای حساس به فشار بر پایه لاستیک بیوتیل با استفاده از نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با مرکاپتوسیلان. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ ۱۱(۱۳۹۶)، ۳۵-۴۴.
15. D. Wang, G. P. Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.* 64(2009), 327-338.
16. L. Liu, J. M. Hu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation. *Electrochim. Acta.* 52 (2006), 538-545.
17. A. Franquet, C. Le Pen, H. Terryn, J. Vereecken, Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium, *Electrochim. Acta.* 48(2003), 1245-1255.
18. D. Y. Nadargi, A. V. Rao, Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels. *J. Alloys Compd.* 467 (2009), 397-404.
19. E. P. Plueddemann, Chemistry of silane coupling agents. Silane coupling agents. Springer, Boston, 1991.
20. W. J. Van Ooij, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview. *Tsinghua Sci. Technol.* 10(2005), 639-664.
21. N. Asadi, R. Naderi, M. Saremi, S. Y. Arman, M. Fedel, F. Deflorian, Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol-gel coating. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 70(2014), 329-338.
۲۲. م.ر. چیدری، ز. رنجبر، م. مهدویان احدی، پوشش‌های سیلانی سطوح گالوانیزه: مروری بر روش‌های سل-ژل برنشانی، پارامترهای مؤثر بر خواص و روش‌های ارزیابی. نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ. ۵(۱۳۹۴)، ۱۳-۲۹.
23. A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken, Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings. *Surf. Int. Anal.* 36(2004), 681-684.
24. S. S. Rouzmeh, R. Naderi, M. Mahdavian, A sulfuric acid surface treatment of mild steel for enhancing the protective properties of an organosilane coating. *Prog. Org. Coat.* 103(2017), 156-164.
25. M. Motamedi, A. R. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, Effect of aging time on corrosion inhibition of cationic surfactant on mild steel in sulfamic acid cleaning solution. *Corros. Sci.* 70(2013), 46-54.
26. D. Wang, G. P. Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.* 64(2009), 327-338.
27. B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochim. Acta.* 55(2010), 6218-6227.
28. M. Quraishi, F. Ansari, Corrosion inhibition by fatty acid triazoles for mild steel in formic acid. *J. Appl. Electrochem.* 33(2003), 233-238.
29. M. Mahdavian, S. Ashhari, Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochim. Acta.* 55(2010), 1720-1724.
30. F. M. Geenen, Characterisation of organic coatings with impedance measurements: a study of coating structure, adhesion and underfilm corrosion. Delft University of Technology, TU Delft, 1991.