

# سنتز رنگدانه آلی / معدنی بر پایه لیگنوسولفونات / روی، جهت بهبود مقاومت به خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول ۳/۵ %wt. NaCl

علی حجاری، تقی شهرابی فراهانی\*، ایمان محمدی

بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران  
 \* نویسنده مسئول: tshahrabi34@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۱

## چکیده

در این مقاله، رنگدانه‌ی هیبریدی آلی / معدنی بر پایه سدیم لیگنوسولفونات و استات روی، به منظور کاهش نرخ خوردگی زیرلایه فولاد St12 در محلول ۳/۵ %wt. NaCl سنتز شده است. برای ارزیابی بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه فولادی، پس از افزودن رنگدانه به محلول نمکی، از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و پتانسیل مدار باز استفاده شد. از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنجی تفرق انرژی، و پراش اشعه X، برای ارزیابی مکانیزم بازدارندگی رنگدانه نیز استفاده شد. نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد، مقاومت انتقال بار نمونه فولادی بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول نمکی حاوی رنگدانه، از  $2958 \Omega \cdot \text{cm}^2$  به  $7500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  افزایش یافته است. تشکیل فیلم بازدارنده، شامل ترکیباتی از روی و لیگنوسولفونات بر سطح زیرلایه فولادی، دلیل اصلی برای بهبود مقاومت انتقال بار زیرلایه فولادی در حضور رنگدانه می‌باشد.

**کلیدواژه:** سدیم لیگنوسولفونات، استات روی، رنگدانه هیبریدی، آزمون‌های الکتروشیمیایی.

# Synthesis of a Hybrid Organic/Inorganic Pigment Based on Lignosulfonate/Zinc for Improving Corrosion Resistance of Mild Steel in 3.5 wt.% NaCl Solution

A. Hajjari, T. Shahrabi Farahani\*, I. Mohammadi

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

\* Corresponding Author: tshahrabi34@modares.ac.ir

Submission: 2023, 03, 21 Acceptance: 2023, 07, 22

## Abstract

In this paper, organic/inorganic hybrid pigment based on sodium lignosulfonate and zinc acetate was synthesized for reducing the corrosion rate of St12 steel immersed in 3.5 wt.% NaCl solution. To evaluate the anti-corrosion protection performance of steel substrate immersed in solution in the presence and absence of synthesized pigment, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and open circuit potential tests were performed. Scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction tests were also used to evaluate the inhibition mechanism of pigment. The results of the electrochemical impedance spectroscopy test showed that the charge transfer resistance of steel sample increased from 2958  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  to 7500  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  after 120 h of immersion in the saline solution with pigment. The formation of an inhibitive film consisting of zinc and lignosulfonate complexes on the surface of the steel substrate is the main reason for enhancing of the charge transfer resistance of the steel substrate in the presence of the synthesized pigment.

**Keywords:** Sodium lignosulfonate, Zinc acetate, Hybrid pigment, Electrochemical tests.

## ۱ - مقدمه

به دلیل ارزان بودن، فراوانی و خواص مکانیکی مناسب، فولادها همواره به عنوان یک گزینه جذاب در کاربردهای صنعتی مطرح هستند، اما مقاومت به خوردگی پایین در محیطهای خورنده، استفاده از این آلیاژ را با مشکل روبرو می کند. یکی از روش های مؤثر در جلوگیری از خوردگی فلزات و آلیاژها استفاده از بازدارنده های خوردگی است [۱]. برهمکنش بین مولکول های بازدارنده و اتم های سطح فلز منجر به ایجاد یک لایه ی نازک، فشرده و غیرقابل نفوذ بر سطح فلز می شود. وجود این فیلم، فلز را در برابر گونه های خورنده مانند یون کلر و مولکول های آب مصلون می دارد و سبب کاهش سرعت خوردگی بر سطح فلز می شود [۲]. معمولاً از بازدارنده های آلی به دلیل حضور حلقه های آروماتیک و گروه های عاملی حاوی هترواتم های الکترون دهنده مانند اکسیژن و گوگرد و تمایل این عناصر به ایجاد پیوند کوئوردیناسیون با اتم های سطح فلز استفاده می شود. یکی از معایب بازدارنده های آلی بازده پایین در محیط های کلریدی و خنثی است. برای بهبود این معضل هم افزایی بازدارنده های آلی و معدنی پیشنهاد شده است. یکی دیگر از معایب بازدارنده های آلی، سمی بودن آنها است، که برای رفع این مشکل جایگزین های دوست دار محیط زیست و غیرسمی پیشنهاد شده است [۳]. سدیم لیگنوسولفونات یکی از بازدارنده های آلی ارزان و دوست دار محیط زیست است. وجود گوگرد، اکسیژن و زنجیره های کربنی آب گریز این بازدارنده را به عنوان یک بازدارنده آلی مناسب مطرح کرده است [۴]. در کنار استفاده از بازدارنده ها، می توان از رنگدانه های ضد خوردگی برای کاهش نرخ خوردگی در محلول های خورنده استفاده کرد. یکی از انواع رنگدانه های ضد خوردگی، رنگدانه های هیبریدی آلی / معدنی هستند. این رنگدانه ها از ترکیب بازدارنده آلی و بازدارنده معدنی تولید می شوند. یکی از مزایای مهم این دسته از رنگدانه ها حلالیت بهتر این رنگدانه ها

در محلول های آبی در مقایسه با سایر رنگدانه های ضد خوردگی است [۵]. رمضانزاده و همکارانش، رنگدانه ای بر پایه استات روی و بنزوتریازول، و رضی زاده و همکارانش، رنگدانه ای بر پایه عصاره استخراجی ریحان و نیترات روی سنتز کردند [۶، ۵]. در هر دو پژوهش، حضور رنگدانه سنتز شده در محلول  $\text{NaCl}$  ۳/۵ wt.% سبب بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه فولادی غوطه ور در محلول  $\text{NaCl}$  ۳/۵ wt.% به دلیل تشکیل فیلم محافظ ناشی از آزادسازی بازدارنده از ساختار رنگدانه بر سطح زیرلایه فولادی شده است. در این پژوهش، بازدارنده سدیم لیگنوسولفونات به عنوان بازدارنده آلی و بازدارنده استات روی دو آبه به عنوان بازدارنده معدنی با ساختار شیمیایی نشان داده شده در شکل ۱ برای سنتز رنگدانه استفاده شد. به منظور ارزیابی خواص الکتروشیمیایی رنگدانه از آزمون های الکتروشیمیایی مختلفی نظیر پلاریزاسیون، OCP و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. همچنین، از آزمون های مختلفی نظیر GIXRD و SEM/EDS برای بررسی مکانیزم بازدارندگی رنگدانه سنتز شده استفاده شد.

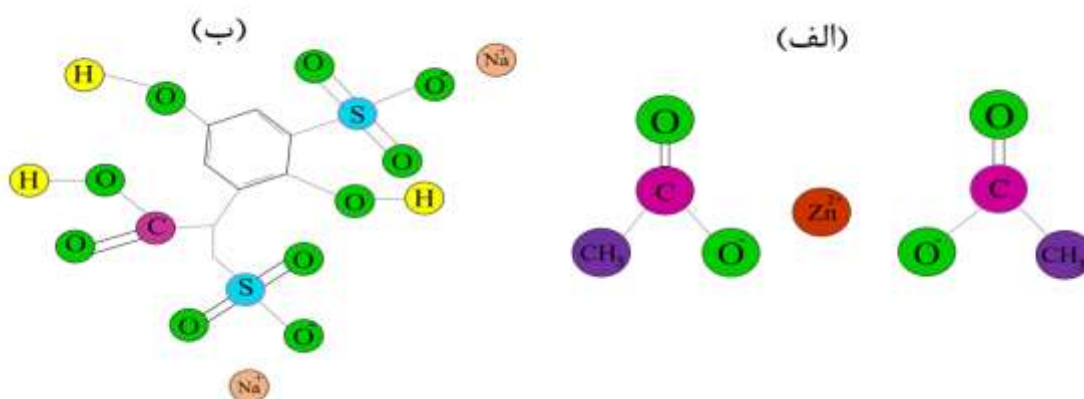
## ۲ - مواد و روش تحقیق

### ۲-۱ - مواد مصرفی

سدیم هیدروکسید (NaOH) ۹۵٪، کلرید سدیم (NaCl) ۹۹٪ و استون ۹۸٪ از شرکت دکتر مجللی، استات روی دو آبه  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  به عنوان بازدارنده معدنی از شرکت مرک، و سدیم لیگنوسولفونات  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$  از یک شرکت داخلی تهیه شدند. ترکیب شیمیایی نمونه های فولاد St12 مورد استفاده در آزمون های الکتروشیمیایی و آنالیزهای مشخصه یابی سطح، با استفاده از آزمون کوانتومتری بدست آمد. درصد وزنی ترکیب شیمیایی فولاد St12 در جدول ۱ مشاهده می شود.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد St12.

| عنصر             | Fe    | S    | P    | Mn   | C    |
|------------------|-------|------|------|------|------|
| (wt.%) درصد وزنی | ۹۹/۳۶ | ۰/۰۳ | ۰/۰۳ | ۰/۴۸ | ۰/۱۰ |



شکل ۱ - ساختار شیمیایی (الف) استات روی (ب) سدیم لیگنوسولفونات.

## ۲-۲ - سنتز رنگدانه هیبریدی

برای تهیه رنگدانه هیبریدی ۰/۵ g از سدیم لیگنوسولفونات و ۰/۵ g استات روی به صورت جداگانه در ۲۵۰ ml آب مقطر حل شدند. برای یکنواختی بیشتر، هریک از دو محلول به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی همزده شدند. بعد از آن محلول سدیم لیگنوسولفونات به محلول حاوی استات روی افزوده شد. pH محلول جدید به کمک محلول اختلاطی از آب و سدیم هیدروکسید به ۹ رسانده شد. بعد از این مرحله، محلول نهایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بر همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت محلول ۵۰۰ ml سدیم لیگنوسولفونات - استات روی به منظور حذف اجزا واکنش نداده، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. محلول حاصل بعد از سانتریفیوژ در پتری دیش ریخته و به مدت ۲۴ ساعت به منظور خشک کردن در آون با دمای ۶۰ °C قرار داده شد.

## ۲-۳ - آماده سازی محلول استخراجی رنگدانه

### هیبریدی

محلول استخراجی رنگدانه هیبریدی برای آزمون های الکتروشیمیایی و آزمون های بررسی خصوصیات سطح تهیه شده است. به منظور تهیه محلول استخراجی رنگدانه g

۰/۱ از رنگدانه به ۱۰۰ ml محلول NaCl ۳/۵٪ افزوده شد (۱ g/L). محلول تهیه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، بر همزن مغناطیسی همزده شد. محلول نهایی به منظور حذف رنگدانه های حل نشده سانتریفیوژ شد. همچنین از محلول NaCl ۳/۵٪ بدون افزودن رنگدانه هیبریدی به عنوان محلول مرجع برای نمونه های فولادی، در آزمون های الکتروشیمیایی و مشخصه یابی سطح استفاده شد.

## ۲-۴ - مشخصه یابی رنگدانه هیبریدی سنتز شده

برای مطالعات الکتروشیمیایی رنگدانه هیبریدی سنتز شده، نمونه های فولادی با ابعاد ۱ mm × ۳۰ × ۵۰ با کاغذهای سنباده شماره ی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ به ترتیب سنباده زده شدند. بعد از آن، نمونه ها با آب مقطر، شست و شو و با استون چربی زدایی شدند. برای آماده کردن نمونه های فولادی جهت آزمون های الکتروشیمیایی، سطح ۱ cm<sup>2</sup> از نمونه ها جدا شد و مابقی قسمت های نمونه با موم پوشیده شد. برای انجام تمامی آزمون های الکتروشیمیایی از سل سه الکترودی استفاده شد. این سه الکترود، شامل یک الکترود کاری (نمونه فولادی با سطح ۱×۱ سانتی متر مربع)، الکترود شمارنده (الکترود پلاتینی با اندازه بزرگتر از سطح الکترود کاری) و یک الکترود مرجع (الکترود کالومل اشباع ۳ مولار KCl) است. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

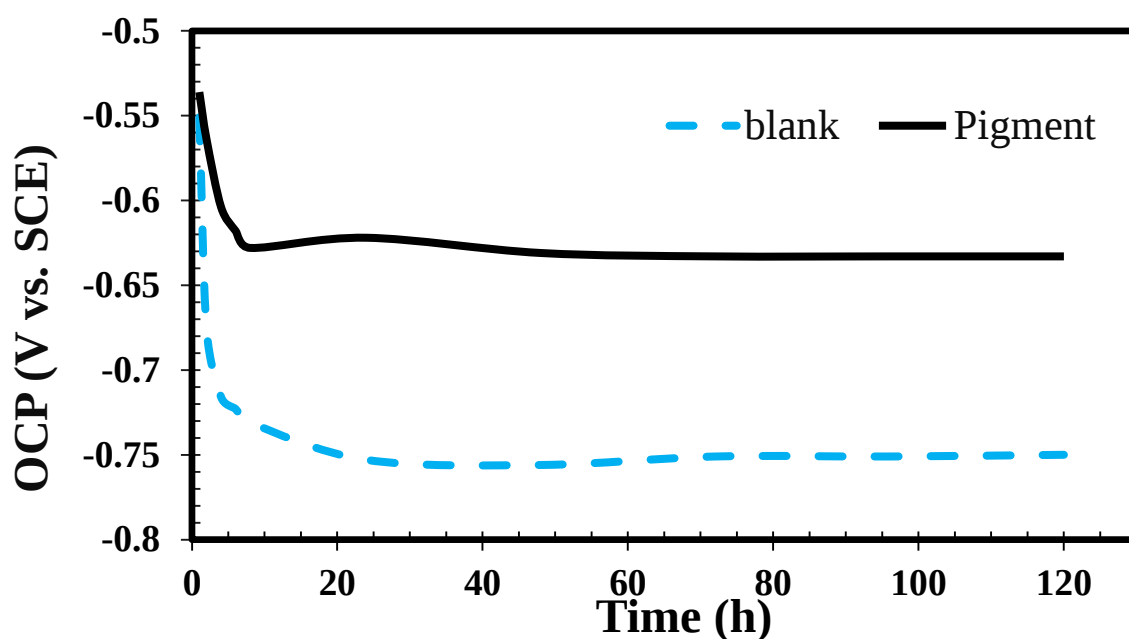
عدم حضور رنگدانه غوطه‌ور شدند و بعد از آن، آزمون انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱ - خواص الکتروشیمیایی رنگدانه هیبریدی سنتز شده

مقادیر پتانسیل مدار باز (V vs. SCE) برای نمونه‌های مختلف غوطه‌ور شده در محلول نمکی در حضور و عدم حضور رنگدانه سنتز شده در شکل ۲ مشاهده می‌شود. با مقایسه دو منحنی می‌توان دریافت برای نمونه‌ی حاضر در محلول حاوی رنگدانه (Pigment)، مقادیر پتانسیل، به‌طور قابل توجهی نجیب‌تر از مقادیر پتانسیل در نمونه‌ی فاقد رنگدانه (blank) است. نجیب بودن پتانسیل نمونه غوطه‌ور شده در محلول نمکی حاوی رنگدانه احتمالاً مربوط به تشکیل فیلم بازدارنده بر سطح نمونه در طی مدت زمان غوطه‌وری بود [۷]. همچنین، برای نمونه‌های حاضر در محلول حاوی رنگدانه تشکیل فیلم نازک بازدارنده علت نزولی بودن منحنی با افزایش زمان غوطه‌وری است. برای نمونه‌ی غوطه‌ور در محلول فاقد رنگدانه، علت نزولی بودن منحنی انجام فرآیند خوردگی بر سطح نمونه به علت ایجاد سل گالوانیکی در طی مدت زمان غوطه‌وری است [۸].

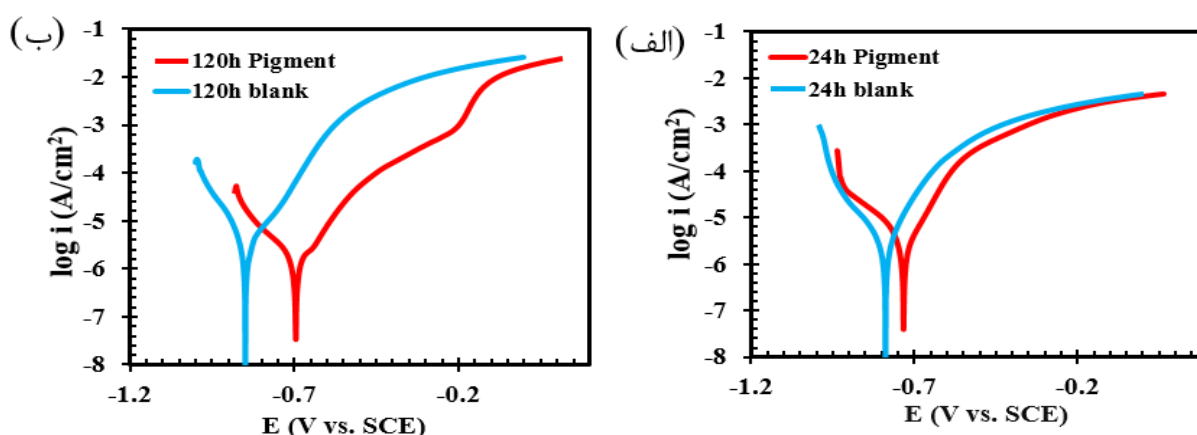
(EIS) در مقادیر پتانسیل مدار باز (OCP) با انحراف  $\pm 10$  و در بازه فرکانس  $10^{-2}$  -  $10^4$  Hz با دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات مدل Autolab 302 N انجام شد. برای برازش منحنی‌های EIS از نرم‌افزار Z-View استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون، در بازه پتانسیل mV/SCE  $-200$  تا  $+750$  در اطراف OCP و با نرخ رویش  $1 \text{ mV/s}$  انجام شد. همچنین، لازم به ذکر است، کلیه آزمون‌های الکتروشیمیایی برای بررسی تکرارپذیری، سه مرتبه تکرار شدند. به منظور شناخت مکانیزم بازدارندگی از آنالیز GIXRD به کمک دستگاه PANalytical X'Pert Pro برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول استخراجی رنگدانه استفاده شد. زاویه تابش اشعه X در آزمون GIXRD،  $1^\circ$  بود. از نرم‌افزار X'pert high score 3.0.5 برای مشخصه‌یابی الگوی XRD نمونه‌ها استفاده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FEI ESEM Quanta 200) مجهز به طیف‌سنجی تفرق انرژی (EDS)، ترکیب شیمیایی و مورفولوژی محصولات ایجاد شده بر سطح زیرلایه فولادی غوطه‌ور در محلول  $3/5 \text{ wt. NaCl}$  با و بدون رنگدانه بررسی شد. برای انجام این آزمون، نمونه‌های فولادی با ابعاد  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$  در محلول  $3/5 \text{ wt. NaCl}$  در حضور و



شکل ۲ - نمودار پتانسیل مدار باز (OCP) برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول  $3/5 \text{ wt. NaCl}$  در حضور رنگدانه (Pigment) و عدم حضور رنگدانه (blank) در طی زمان‌های غوطه‌وری.

برای بررسی رفتار پلاریزاسیون نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول ۳/۵ wt. NaCl در حضور و عدم حضور رنگدانه سنتز شده، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در زمان‌های ۲۴ و ۱۲۰ ساعت پس از غوطه‌وری انجام شد. نتایج به‌دست آمده برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول نمکی فاقد رنگدانه (blank) و حاوی رنگدانه (Pigment) در شکل ۳ مشاهده می‌شود. با توجه به شکل ۳ و جدول ۲، برای نمونه غوطه‌ور در محلول حاوی رنگدانه، میزان چگالی جریان خوردگی نسبت به نمونه غوطه‌ور در محلول نمکی فاقد رنگدانه کمتر است. همچنین، در مقایسه با نمونه غوطه‌ور در

محلول فاقد رنگدانه، شیب تافل آندی نمونه غوطه‌ور در محلول حاوی رنگدانه در تمامی زمان‌های غوطه‌وری به شکل محسوس کاهش یافته است. پتانسیل خوردگی برای نمونه‌های غوطه‌ور در محلول حاوی رنگدانه در مقایسه با نمونه‌های غوطه‌ور در محلول نمکی فاقد رنگدانه به سمت مقادیر نجیب‌تر، تغییر پیدا کرده است. حضور هترواتم‌ها در ساختار سدیم لیگنوسولفونات و بهمکنش با کاتیون  $Fe^{2+}$  تولید شده در نواحی فعال آندی سبب تشکیل کمپلکس‌هایی در نواحی فعال آندی شده و حضور این کمپلکس‌ها سبب کاهش نرخ واکنش آندی می‌شود [۹].



شکل ۳ - منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt. NaCl در حضور و غیاب رنگدانه سنتز شده، (الف) پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری، (ب) پس از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری.

جدول ۲ - نتایج استخراج شده از آزمون پلاریزاسیون برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt. NaCl در حضور و عدم حضور رنگدانه پس از ۲۴ و ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری.

| ردیف | نمونه               | $b_c$<br>(mV/decade) | $b_a$<br>(mV/decade) | $i_{corr}$<br>( $\mu A/cm^2$ ) | $E_{corr}$<br>(V vs. SCE) |
|------|---------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------------|
| ۱    | ۲۴ ساعت<br>blank    | -۰/۱۲                | ۰/۱۱                 | ۲/۵۷                           | -۰/۷۸                     |
| ۲    | ۲۴ ساعت<br>Pigment  | -۰/۰۸                | ۰/۱۲                 | ۱/۴۷                           | -۰/۷۲                     |
| ۳    | ۱۲۰ ساعت<br>blank   | -۰/۰۵                | ۰/۰۷                 | ۲/۸۰                           | -۰/۸۵                     |
| ۴    | ۱۲۰ ساعت<br>Pigment | -۰/۰۹                | ۰/۱۴                 | ۱/۰۶                           | -۰/۶۹                     |

علت کمتر بودن مقادیر مقاومت انتقال بار برای نمونه blank مربوط به اثر مخرب یون‌های کلرید است [۱۱]. به دلیل تغییر ترکیب شیمیایی سطح، مقادیر  $C_{dl}$  برای نمونه رنگدانه با گذشت زمان، روند کاهشی دارند. کاهش این مقادیر، می‌تواند به علت جایگزینی بازدارنده با مولکول‌های آب باشد. همچنین، با توجه به رابطه‌ی معکوس  $C_{dl}$  با ضخامت فیلم، کاهش این مقادیر با افزایش ضخامت فیلم بازدارنده مرتبط است [۵].

$$C_f = Y_{of}^{1/n} \times R_f^{(1-n)/n} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$C_{dl} = Y_{odl}^{1/n} \times \left( \frac{R_s \times R_{ct}}{R_s + R_{ct}} \right)^{(1-n)/n} \quad \text{رابطه (۲)}$$

## ۳-۲- بررسی اثر رنگدانه هیبریدی بر سطح زیرلایه فولاد

به منظور بررسی ریزساختار ترکیبات تشکیل شده بر سطح نمونه‌های غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt. NaCl در حضور و عدم حضور رنگدانه، از آنالیز SEM/EDS استفاده شد (شکل ۵). همانطور که در شکل ۵ قابل مشاهده است برای نمونه‌های blank با گذشت زمان، لایه‌ی اکسیدی پیوسته بر سطح نمونه فولادی تشکیل می‌شود. در مقابل با بررسی تصاویر مربوط به نمونه‌ی غوطه‌ور در محلول حاوی رنگدانه مشاهده می‌شود فیلم بازدارنده به مرور زمان بر سطح تشکیل می‌شود. از همان زمان‌های اولیه‌ی غوطه‌وری نمونه فولادی در محلول نمکی حاوی رنگدانه، فیلم تشکیل شده بر سطح (فیلم بازدارنده و محصولات خوردگی)، مشهود است. با توجه به جدول ۴ و شکل ۵، افزایش درصد اتمی O با افزایش زمان غوطه‌وری، برای نمونه‌های حاضر در محلول فاقد رنگدانه، نشان‌دهنده‌ی افزایش محصولات خوردگی بر سطح نمونه فولاد ساده کربنی است، در حالی که برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول نمکی حاوی رنگدانه حضور عناصر گوگرد و روی، که از اجزای رنگدانه است، نشان‌دهنده‌ی تشکیل فیلم بازدارنده بر سطح زیرلایه فولادی است [۶].

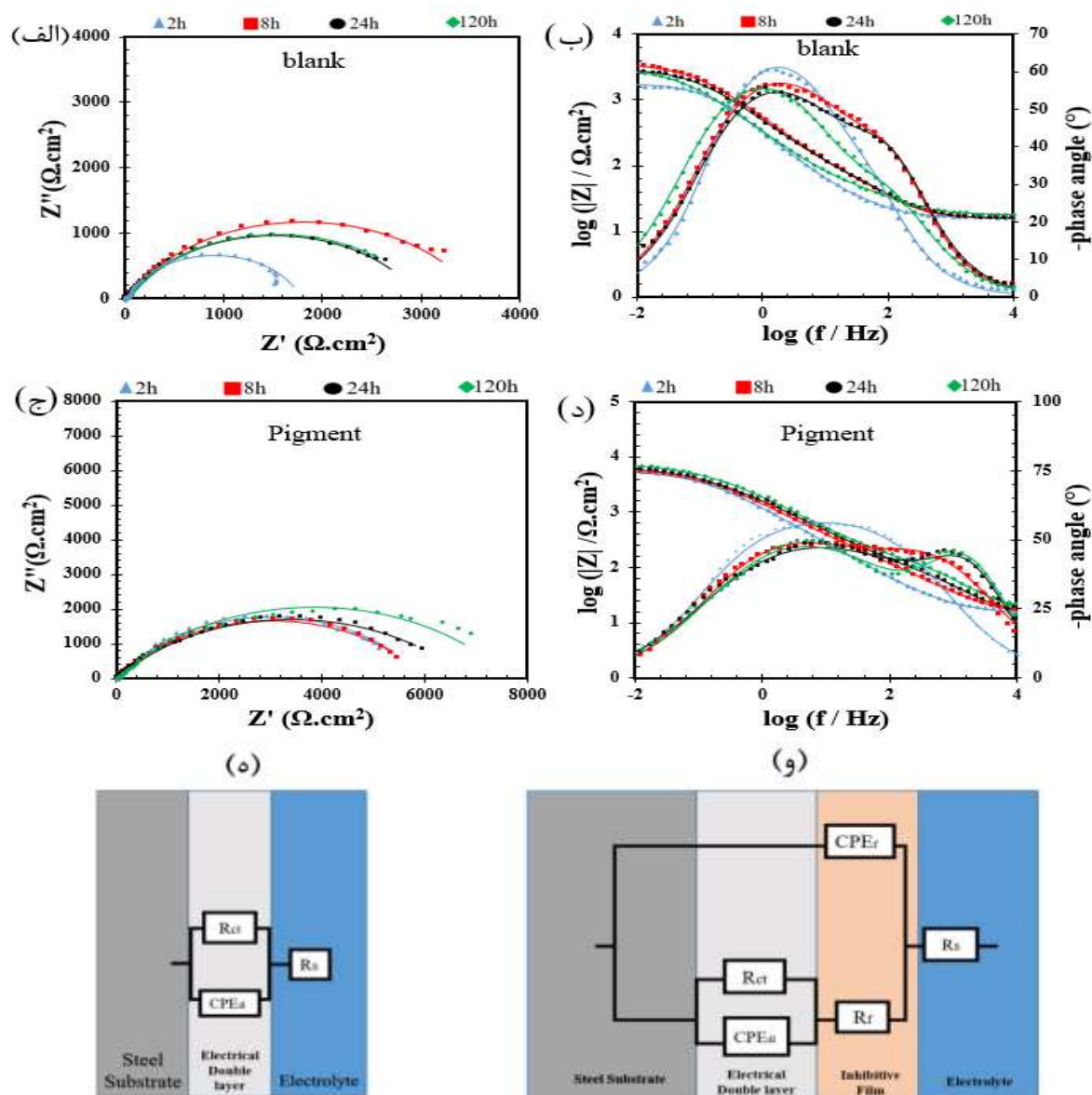
آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در زمان‌های مختلف غوطه‌وری از سطح زیرلایه فولادی غوطه‌ور شده در محلول ۳/۵ wt. NaCl در حضور و عدم حضور رنگدانه سنتز شده برای بررسی خواص الکتروشیمیایی سطح انجام شد. منحنی نایکوئیست و باد برای دو نمونه‌ی غوطه‌ور در محلول نمکی در غیاب رنگدانه (blank) و در حضور رنگدانه (Pigment) در شکل ۴ نشان داده شده است. برای نمونه blank (شکل ۴ الف و ب))، در زمان‌های ابتدایی غوطه‌وری قطر نیم دایره نایکوئیست نمونه blank افزایش یافت. این افزایش به دلیل تشکیل محصولات خوردگی بر سطح نمونه فولادی است. اما با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش قطر نیم دایره نایکوئیست می‌تواند به دلیل خوردگی موضعی در سطح زیرلایه فلزی و در زیر محصولات خوردگی باشد [۱، ۲]. در مقابل، قطر نیم دایره نایکوئیست برای نمونه‌ی فلزی غوطه‌ور شده در محلول نمکی حاوی رنگدانه (Pigment) در طول زمان غوطه‌وری افزایش یافته است که نشان‌دهنده‌ی تشکیل فیلم بازدارنده در طول زمان‌های غوطه‌وری است (شکل ۴ ج، د)) [۷]. برای برازش منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی از مدارهای معادل شکل ۴ (ه، و) استفاده شد.  $R_s$ ،  $R_{ct}$ ،  $R_f$ ،  $CPE_{dl}$ ،  $CPE_f$  در مدارهای معادل استفاده شده به ترتیب نمایانگر مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار، مقاومت فیلم بازدارنده، المان ثابت فازی مربوط به لایه‌ی دوگانه الکتریکی و المان ثابت فازی مربوط به فیلم بازدارنده است. به دلیل ناپیوستگی و زبری سطح در این مدارها از المان ثابت فازی (CPE) به جای خازن ایده‌آل استفاده شده است. برای محاسبه‌ی دو پارامتر ظرفیت فیلم ( $C_f$ ) و ظرفیت لایه‌ی دوگانه ( $C_{dl}$ ) از معادلات ۱ و ۲ استفاده شد [۱۰]. پارامترهای استخراج شده از برازش نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۳ مقادیر مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) برای نمونه رنگدانه در مقایسه با نمونه فاقد رنگدانه بیشتر است.

جدول ۳ - نتایج استخراج شده از آزمون طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt. NaCl با و بدون رنگدانه در زمان‌های مختلف غوطه‌وری.

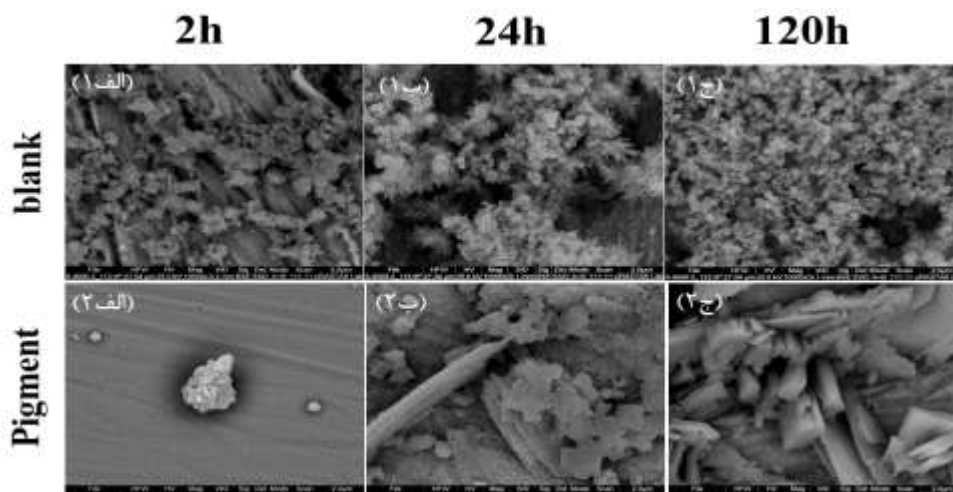
| نمونه    | $R_s$<br>( $\Omega.cm^2$ ) | $C_{dl}$<br>(mF/cm <sup>2</sup> ) | $n_{dl}$ | $Y_{o, film}$<br>( $\mu s^n.\Omega^{-1}.cm^{-2}$ ) | $R_{film}$<br>( $\Omega.cm^2$ ) | $C_{dl}$<br>(mF/cm <sup>2</sup> ) | $n_{dl}$ | $Y_{o, dl}$<br>( $ms^n.\Omega^{-1}.cm^{-2}$ ) | $R_{ct}$<br>( $\Omega.cm^2$ ) |
|----------|----------------------------|-----------------------------------|----------|----------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------------------|-------------------------------|
| ۲ ساعت   |                            |                                   |          |                                                    |                                 |                                   |          |                                               |                               |
| blank    | ۱۷/۵                       | -                                 | -        | -                                                  | -                               | ۰/۵۲                              | ۰/۸۴     | ۰/۰۳۱                                         | ۱۹۰۰                          |
| Pigment  | ۱۴/۹۸                      | ۰/۵۸                              | ۰/۶۸     | ۰/۰۲۲                                              | ۱۱۱                             | ۰/۰۷۸                             | ۰/۶۷     | ۰/۰۱۶                                         | ۵۲۸۵                          |
| ۸ ساعت   |                            |                                   |          |                                                    |                                 |                                   |          |                                               |                               |
| blank    | ۱۶                         | ۰/۶۱                              | ۰/۸۶     | ۰/۰۱۳                                              | ۸۰                              | ۰/۰۱۸                             | ۰/۷۰     | ۰/۰۳۴                                         | ۳۵۰۰                          |
| Pigment  | ۱۲/۳۱                      | ۰/۱۹                              | ۰/۶۷     | ۰/۰۹۵                                              | ۱۵۷/۱                           | ۰/۰۱۰                             | ۰/۶۳     | ۰/۰۱۰                                         | ۵۵۹۰                          |
| ۲۴ ساعت  |                            |                                   |          |                                                    |                                 |                                   |          |                                               |                               |
| blank    | ۱۵/۵۶                      | ۰/۶۶                              | ۰/۸۲     | ۰/۰۱۶                                              | ۱۰۰/۱۰                          | ۰/۰۱۷                             | ۰/۷۰     | ۰/۰۳۶                                         | ۲۸۷۴                          |
| Pigment  | ۱۵/۲۵                      | ۰/۰۳۴                             | ۰/۹۶     | ۰/۰۷۱                                              | ۱۷۰/۱۲                          | ۰/۰۲۵                             | ۰/۵۹     | ۰/۰۱۷                                         | ۶۷۰۲                          |
| ۱۲۰ ساعت |                            |                                   |          |                                                    |                                 |                                   |          |                                               |                               |
| blank    | ۱۷/۸۶                      | ۰/۸۸                              | ۰/۷۷     | ۰/۰۲۹                                              | ۶۰/۴۱                           | ۰/۰۵۹                             | ۰/۷۲     | ۰/۰۴۹                                         | ۲۹۵۸                          |
| Pigment  | ۱۶/۲۱                      | ۰/۰۲۷                             | ۰/۹۰     | ۰/۰۵۹                                              | ۲۱۳/۸                           | ۰/۰۱۲                             | ۰/۶۲     | ۰/۰۱۴                                         | ۷۵۰۰                          |

جدول ۴ - داده‌های آنالیز عنصری (درصد اتمی) نمونه‌های blank و Pigment در ۲، ۲۴ و ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ wt. NaCl.

| نمونه   | زمان غوطه‌وی<br>(ساعت) | Fe<br>(درصد اتمی) | Cl<br>(درصد اتمی) | Na<br>(درصد اتمی) | O<br>(درصد اتمی) | S<br>(درصد اتمی) | Zn<br>(درصد اتمی) |
|---------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| blank   | ۲                      | ۹۷/۱۳             | ۱/۷۴              | ۰/۸۹              | ۰/۲۴             | -                | -                 |
|         | ۲۴                     | ۹۵/۳۰             | ۰/۹۲              | ۰/۵۹              | ۳/۱۹             | -                | -                 |
|         | ۱۲۰                    | ۹۰/۳۸             | ۱/۱۶              | ۱/۶۴              | ۶/۸۲             | -                | -                 |
| Pigment | ۲                      | ۹۶/۸۰             | ۰/۲۷              | ۰/۰۶              | ۰/۸۸             | ۰/۰۵             | ۱/۶۱              |
|         | ۲۴                     | ۹۳/۳۱             | ۰/۴۱              | ۰/۲۵              | ۲/۵۱             | ۰/۶۱             | ۲/۹۱              |
|         | ۱۲۰                    | ۹۲/۸۶             | ۰/۵۶              | ۰/۸۷              | ۰/۷۹             | ۱/۴۱             | ۳/۵۱              |



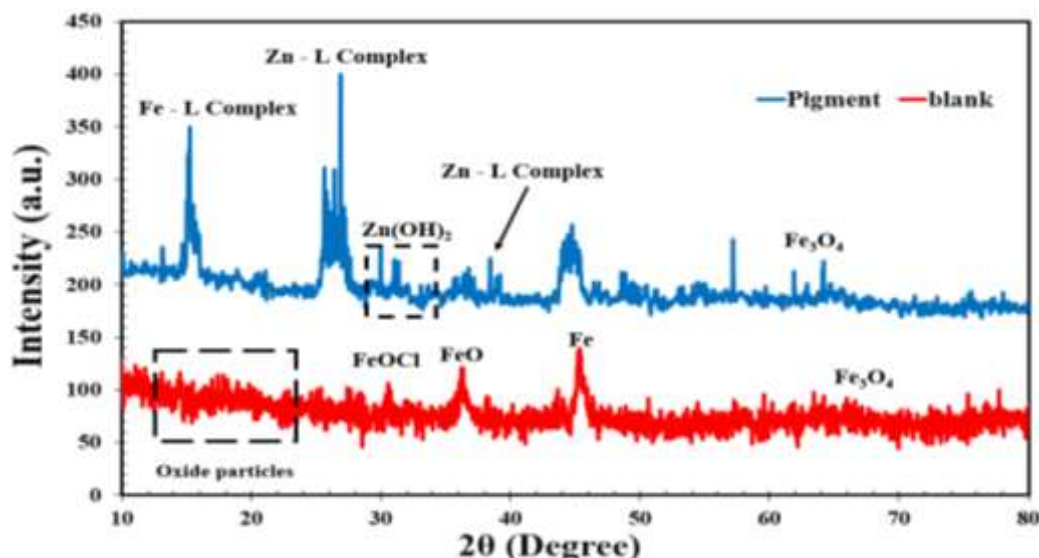
شکل ۴ - منحنی‌های نایکوئیست و باد - فاز نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵٪ wt. NaCl، (الف، ب) فاقد رنگدانه‌ی سنتز شده (blank)، (ج، د) حاوی رنگدانه سنتز شده (Pigment) در طی زمان ۲، ۸، ۲۴ و ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری، (ه، و) مدارهای معادل استفاده شده برای برازش نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.



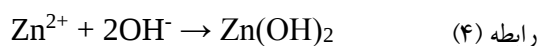
شکل ۵ - تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰ kx از سطح نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt. NaCl فاقد رنگدانه (الف)، ب و ج ۱) و در حضور رنگدانه (الف، ب و ج ۲) در طی مدت ۲، ۲۴ و ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری.

مشاهده می‌باشد. علت تشکیل این ترکیب، آزادسازی کاتیون‌های  $Zn^{2+}$  از قسمت معدنی رنگدانه و ایجاد پیوند با یون‌های  $OH^-$  تولیدشده در مناطق کاتدی سطح فولاد است [۳]. علاوه بر پیک ذکرشده، برای نمونه‌ی غوطه‌ور در محلول رنگدانه تعدادی پیک مشخصه نیز در محدوده‌ی زوایای تفرق بین  $40^\circ$  -  $15^\circ$  شناسایی شدند که می‌تواند مربوط به تشکیل کمپلکس بین کاتیون‌های آهن ایجاد شده در نواحی آندی با بخش آلی رنگدانه و یا برهمکنش مجدد کاتیون‌های روی و بخش آلی رنگدانه باشد. کاتیون‌های آهن و روی به دلیل داشتن اوربیتال d خالی و در اثر اشتراک‌گذاری الکترون‌های جفت نشده‌ی بخش آلی رنگدانه با این کاتیون‌ها، سبب ایجاد کمپلکس Fe-L و Zn-L می‌شوند [۱۳].

آنالیز GIXRD با هدف مشخص کردن فازهای کریستالی ترکیبات تشکیل شده در محلول ۳/۵ wt. NaCl در حضور و عدم حضور رنگدانه بر سطح نمونه فولادی استفاده شد. نتایج آنالیز GIXRD در شکل ۶ نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده برای نمونه blank در زوایای تفرق  $29.73^\circ$ ،  $36.29^\circ$ ،  $45.30^\circ$  و  $63.54^\circ$  به ترتیب مربوط به ترکیبات اکسیدی و کلریدی است. حضور فازهای حاوی ترکیبات کلریدی و اکسیدی بر سطح نمونه blank تاییدکننده‌ی تشکیل محصولات خوردگی بر سطح نمونه است [۱۲]. با بررسی الگوی مربوط به نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول نمکی حاوی رنگدانه در شکل ۶، یکی از ترکیبات شناسایی شده بر سطح نمونه Pigment،  $Zn(OH)_2$  است که پیک مشخصه‌ی آن در محدوده زوایای تفرق  $33^\circ$  -  $38^\circ$  قابل



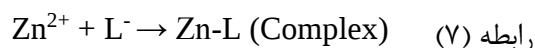
شکل ۶- الگوی GIXRD نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول NaCl ۳/۵ wt.% در حضور رنگدانه هیبریدی (Pigment) و در غیاب رنگدانه (blank) پس از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری.



سازوکار دیگر برای بهبود خواص خوردگی زیرلایه فلزی در حضور عصاره بازدارنده سنتز شده احتمالاً مربوط به واکنش جز آلی موجود در رنگدانه و زیرلایه فلزی می‌باشد. طی این فرایند، اجزای یونیزه شده‌ی سدیم لیگنوسولفونات به سمت نواحی آندی رفته و در آنجا با کاتیون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  طبق واکنش ۶ کمپلکس تشکیل داده که به صورت یک فیلم در نواحی آندی رسوب می‌کند [۱۰].

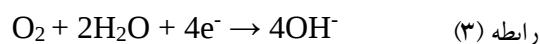


آخرین سازوکار احتمالاً مربوط به تشکیل کمپلکس بین اجزای آلی و معدنی بر سطح باشد. یون‌های ایجاد شده از رنگدانه پس از یونیزه شدن، مجدداً می‌توانند در الکترولیت واکنش داده و مستقیماً بر سطح نمونه فولادی قرار بگیرند. همچنین، با جذب هر کدام از این اجزا بر سطح زیرلایه فلزی، جز دیگر جذب آن شده و تشکیل کمپلکس می‌دهند [۴].



### ۳-۳- سازوکار حفاظتی رنگدانه هیبریدی

با توجه به نتایج الکتروشیمیایی به دست آمده از سطح نمونه فولادی غوطه‌ور شده در محلول NaCl ۳/۵ wt.% در حضور و عدم حضور عصاره رنگدانه سنتز شده مشاهده شد که مقاومت به خوردگی زیرلایه فلزی، در حضور عصاره رنگدانه به شکل محسوسی بهبود یافت. با توجه به آزمون‌های مشخصه‌یابی صورت گرفته از سطح نمونه و با توجه به شکل ۷، چندین مکانیزم می‌تواند منجر به این بهبود باشد. رنگدانه به دلیل حضور گروه‌های سولفونیک و کربوکسیل در ساختار خود قابلیت یونیزه شدن در الکترولیت خنثی را دارد [۱۴]. بنابراین، اولین سازوکار محتمل برای بهبود خواص خوردگی در حضور عصاره رنگدانه سنتز شده می‌تواند مربوط به تشکیل هیدروکسید روی در مناطق کاتدی سطح باشد. پس از یونیزه شدن رنگدانه در محلول نمکی، جز آلی (لیگنوسولفونات) به صورت آنیون و جز معدنی (استات روی) به صورت کاتیون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  در الکترولیت حاضر می‌شوند. کاتیون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  به سمت نواحی کاتدی (محل رخ دادن واکنش احیای اکسیژن) رفته و طبق واکنش ۴ هیدروکسید روی در این مناطق تشکیل می‌شود [۹].





شکل ۷ - تصویر شماتیک حفاظت در برابر خوردگی از سطح زیرلایه فولادی در محلول ۳/۵ wt. NaCl در حضور رنگدانه هیبریدی سنتز شده.

## نتیجه گیری

به منظور ارزیابی و مطالعه عملکرد بازدارندگی رنگدانه هیبریدی سنتز شده برای زیرلایه فولاد ساده کربنی (St12) از آزمون‌های الکتروشیمیایی و مشخصه‌یابی سطح استفاده شد. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی، حاکی از بهبود پارامترهای الکتروشیمیایی برای نمونه‌های غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt. NaCl حاوی رنگدانه بود. نتایج آزمون پلاریزاسیون، پس از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول نمکی فاقد و حاوی رنگدانه، کاهش چگالی جریان خوردگی را از  $2/80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  به  $1/06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  نشان داد و نتایج آزمون EIS، بهبود قابل توجه مقاومت به خوردگی زیرلایه فولادی را در حضور رنگدانه نشان داد و مقاومت انتقال بار زیرلایه فولادی بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ wt. NaCl فاقد و حاوی رنگدانه، از  $2958 \Omega \cdot \text{cm}^2$  به  $7500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  افزایش یافت. دلیل بهبود خواص الکتروشیمیایی، تشکیل فیلم بازدارنده بر سطح زیرلایه فولادی در طول زمان‌های غوطه‌وری در محلول نمکی حاوی رنگدانه است. تشکیل فیلم بازدارنده بر سطح زیرلایه فولادی با مورفولوژی و ترکیب شیمیایی متفاوت از محصولات خوردگی، توسط آزمون SEM/EDS تایید شد، همچنین نتایج آزمون GIXRD نشان داد مکانیزم غالب برای بهبود خواص ضدخوردگی زیرلایه فولادی در حضور محلول نمکی حاوی رنگدانه تشکیل کمپلکس‌های روی-لیگنوسولفونات و آهن-لیگنوسولفونات بر سطح زیرلایه فولادی است.

## مراجع

- [1] H. Akhavan, M. Izadi, I. Mohammadi, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, The synergistic effect of BTA-Co system on the corrosion inhibition of mild steel in 3.5 wt% NaCl solution, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 165, No. 10, 2018, Pp. 670-680.
- [2] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian, M. Izadi, Cerium/diethyldithiocarbamate complex as a novel corrosion inhibitive pigment for AA2024-T3, Scientific Reports, Vol. 10, No. 1, 2020, 5043.

- [3] M. Salasi, T. Shahrabi, E. Roayaei, M. Aliofkhazraei, The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 104, No. 1, 2007, Pp. 183-190 .
- [4] D. Yang, X. Qiu, M. Zhou, H. Lou, Properties of sodium lignosulfonate as dispersant of coal water slurry, *Energy Conversion and Management*, Vol. 48, No. 9, 2007, Pp. 2433-2438.
- [5] M. Razizadeh, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, E. Alibakhshi, S. Jamali, Synthesis of hybrid organic-inorganic inhibitive pigment based on basil extract and zinc cation for application in protective construction coatings, *Construction and Building Materials*, Vol. 287, 2021, 123034.
- [6] B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, F. Askari, M. Mahdavian, Synthesis and characterization of a new generation of inhibitive pigment based on zinc acetate/benzotriazole: solution phase and coating phase studies, *Dyes and Pigments*, Vol. 122, 2015, Pp. 331-345.
- [7] F. Marhamati, M. Mahdavian, S. Bazgir, Corrosion mitigation of mild steel in hydrochloric acid solution using grape seed extract, *Scientific Reports*, Vol. 11, No. 1, 2021, 18374.
- [8] F. Wombacher, U. Maeder, B. Marazzani, Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, No. 3, 2004, Pp. 209-216.
- [9] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian, M. Izadi, Improving the protection performance of AA2024-T3 in 3.5 wt.% NaCl solution using the synergistic effect of cerium cations and diethyldithiocarbamate molecules, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 167, No. 13, 2020, 131506.
- [10] S. Sharifi Golru, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, Studying the influence of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, No. 9, 2014, Pp. 1391-1399.
- [11] A. Ahmadi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, Hybrid silane coating reinforced with silanized graphene oxide nanosheets with improved corrosion protective performance, *RSC Advances*, Vol. 6, No. 59, 2016, Pp. 54102-54112.
- [12] J. Han, D. Young, H. Colijn, A. Tripathi, S. Nešić, Chemistry and structure of the passive film on mild steel in  $\text{CO}_2$  corrosion environments, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, No. 13, 2009, Pp. 6296-6302.
- [13] M.T. Majd, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Steel corrosion lowering in front of the saline solution by a nitrogen-rich source of green inhibitors: detailed surface, electrochemical and computational studies, *Construction and Building Materials*, Vol. 254, 2020, 119266.
- [14] X. Qiu, Q. Kong, M. Zhou, D. Yang, Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 114, No. 48, 2010, Pp. 15857-15861.