

بررسی عملکرد حفاظت از خوردگی آمینو اسید سیستئین روی فولاد St12 در محیط کلریدی خنثی

زهرا ایزدی زیری^۱، مزدک ایزدی^{۲*}، جابر یوسفی سیف^۳

^۱ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان

^{۲*} استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان

^۳ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان

* نویسنده مسئول: mazdak.izadi@hut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۱/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۳۰

چکیده

در این مطالعه هدف ارزیابی مکانیزم عملکرد بازدارندگی ال سیستئین از طریق مقایسه آن با ترکیب ان استیل ال سیستئین روی فولاد ساده کربنی در محیط نمکی سدیم کلرید است. در این تحقیق از تکنیک طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای مطالعات الکتروشیمیایی و ارزیابی حفاظت از خوردگی فولاد در حضور و عدم حضور دو ترکیبات آلی ال سیستئین و ان استیل ال سیستئین مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین مطالعات سطحی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های غوطه ور در محلول حاوی ال سیستئین انجام گرفته است. نتایج نشان می دهد که ال سیستئین به دلیل داشتن گروه های عاملی آمین و تیول، یک لایه جذب شده مؤثر روی سطح فولادی تشکیل می دهد؛ در حالی که استیل ال سیستئین متناسب با غلظت آن، بازدارندگی مناسبی را از خود نشان نداده و حتی منجر به افزایش نرخ خوردگی نیز شده است. مطابق نتایج بازده بازدارندگی در حضور سیستئین حدود ۶۱ درصد بوده است. پس از گذشت ۶ ساعت از زمان غوطه وری نیز مقاومت امپدانس در حضور بازدارنده ال-سیستئین از حدود ۹۰۰ اهم در سانتی متر مربع به حدود ۲۳۰۰ اهم در سانتی متر مربع رسیده است. این پژوهش نتایج ارزشمندی را در مورد پتانسیل کنترل خوردگی با استفاده از ترکیب ال سیستئین به عنوان یک اسید آمینه در محیط های خنثی ارائه می دهد. به نظر می رسد با حذف گروه آمینی موجود در ال سیستئین و غیرفعال شدن آن در قالب ترکیب ان استیل ال سیستئین، این ترکیب نتوانسته حفاظت از خوردگی مناسبی را در رابطه با فولاد ساده کربنی از خود نشان دهد.

کلیدواژه: بازدارنده خوردگی، ال سیستئین، ان استیل ال سیستئین، فولاد، مکانیزم

Evaluating the Corrosion Protection Behavior of Cysteine Amino-Acid on the St12 Steel in the Neutral Chloride Media

Z. Izadi Ziri ¹, M. Izadi ^{2*}, J. Yousefi Seyf ³

¹ Msc. Department of Materials Engineering, Hamedan University of Technology

^{2*} Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Hamedan University of Technology

³ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty Member of Chemical Engineering, Hamedan University of Technology

* Corresponding Author: mazdak.izadi@hut.ac.ir

Submission: 2025, 04, 10 Acceptance: 2025, 06, 20

Abstract

In this study, evaluating the inhibitive mechanism of L-Cysteine through comparing its performance with the N-Acetyl-L-Cysteine compound on the mild steel in the sodium chloride medium is the main object. In this investigation, electrochemical impedance spectroscopy technique was used for electrochemical studying and corrosion protection evaluation in the absence and presence of L-Cysteine and N-Acetyl-L-Cysteine compounds. Also, surface studies using scanning electron microscopy was used to study the samples immersed in the L-Cysteine-containing solution. Results showed that L-Cysteine form an effective adsorbed layer on the steel surface due to the presence of amine and thiol groups. However, N-Acetyl-L-Cysteine showed insufficient inhibition and even more, increase the corrosion rate of steel. According to the results, inhibition efficiency was about 61 percent in the present of L-Cysteine. The impedance resistance increase from 900 ohm.cm² to 2300 ohm.cm² in the presence of L-cysteine after 6 h immersion. The valuable results about the corrosion control potential of L-Cysteine as an amino acid in the neutral medium is proposed in the present investigation. It seems that, by removing amine group presented in the L-cysteine structure and its deactivation in the form of N-Acetyl-L-Cysteine, the compound could not show any acceptable anti-corrosion performance for mild steel.

Keywords: Corrosion inhibitor, L-Cysteine, N-Acetyl-L-Cysteine, Steel, Mechanism

۱- مقدمه

کنترل خوردگی فلزات به دلیل پیامدهای اقتصادی و ایمنی آن به یک حوزه تحقیقاتی حیاتی تبدیل شده است [۱]. خوردگی فولاد در محیط خنثی می‌تواند از عوامل مختلفی نظیر تماس با محلول‌های شیمیایی، تغییرات دما و رطوبت، وجود یون‌های فلزی و تماس با هوا و عوامل خوردنده‌ای نظیر یون‌های کلر ناشی شود. برای جلوگیری از خوردگی و افزایش عمر مفید فولاد، استفاده از روش‌هایی نظیر پوشش‌های محافظ و بازدارنده‌های خوردگی مدنظر قرار دارد [۲].

در یک تعریف اولیه بازدارنده خوردگی یک ترکیب شیمیایی است که در غلظت‌های پایین به الکترولیت خوردنده اضافه شده و به صورت مؤثری شدت خوردگی را کاهش می‌دهد [۳]. بر اساس طبیعت شیمیایی، بازدارنده‌ها را می‌توان به دو دسته آلی و غیرآلی تقسیم کرد. بازدارنده‌های خوردگی به دلیل اثربخشی در محافظت از خوردگی فولاد، در محیط‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته و طی سالیان اخیر به عنوان یک گزینه مؤثر در کاربردهای صنعتی مورد توجه قرار گرفته است. در میان بازدارنده‌های خوردگی ترکیبات کروماتی در قالب رنگدانه‌ها عملکرد بسیار مناسبی جهت محافظت در برابر خوردگی فلزات و آلیاژها از خود نشان داده‌اند. با این وجود کرومات‌ها سمی بوده و عامل بسیاری از مخاطرات زیست محیطی برای انسان‌ها، حیوانات و گیاهان هستند [۴]. بنابراین با وجود عملکرد مناسب این بازدارنده‌ها، جایگزینی آن‌ها با بازدارنده‌هایی که سازگاری محیط زیستی بهتری دارند، یک ضرورت به نظر می‌رسد [۵].

در میان ترکیب‌های آلی بازدارنده خوردگی، بازدارنده‌های دوست‌دار محیط زیست، حاوی حلقه‌های هتروسیکلی، نواحی با بار الکتریکی نامتوازن و الکترون‌های پای، گزینه‌های مناسبی برای کاهش نرخ خوردگی تجهیزات فلزی هستند [۶]. ایجاد یک لایه آلی/غیرآلی که مکان‌های فعال سطح فلز در حال خوردگی را می‌پوشاند، به عنوان سازوکار اصلی بازدارندگی در حضور ترکیبات بازدارنده آلی محسوب می‌شود. فرآیند جذب خود می‌تواند فیزیکی، شیمیایی یا ادغامی از هر دو مورد باشد [۷]. راهکارهای متعددی برای افزایش عملکرد بازدارندگی بازدارنده‌های آلی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به تغییر ساختار بازدارنده آلی، وارد کردن هترواتم‌ها در ساختار مولکولی بازدارنده، و استفاده از روش هم‌افزایی اشاره کرد

[۸، ۹]. نکته مهم در این میان این است که قبل از اقدام به اصلاح ساختار یک بازدارنده یا بهبود عملکرد آن در حفاظت از فلزات با استفاده از هر روشی، لازم است سازوکار عملکرد آن جهت حفاظت از فلز موردنظر درک شده و پس از آن بر اساس این سازوکار تصمیم مناسب در راستای تقویت رفتار بازدارندگی گرفته شود. بر این اساس درک سازوکار خوردگی یک بازدارنده بسیار حائز اهمیت است.

مطابق نتایج پژوهش‌های علمی، عمده بازدارنده‌های آلی با جایگزینی دوقطبی‌های آب و تشکیل یک فیلم متراکم یا جزیره‌ای روی مناطق فعال سطح فلز، از رسیدن عوامل خوردنده به سطح فلز و خوردگی متعاقب آن جلوگیری به عمل می‌آورند. وجود الکترون‌های غیر پیوندی و الکترون‌های پای در ساختار مولکولی بازدارنده‌های حاوی حلقه آروماتیک و هتروسیکلی، انتقال الکترون از مولکول بازدارنده به فلز یا آلیاژ را تسهیل می‌کند. طی این انتقال، تشکیل پیوندهای کووالانسی کوئوردینانسی احتمال دارد. استحکام پیوند شیمیایی بستگی به چگالی الکترونی اتم دهنده الکترون و گروه عاملی مورد نظر دارد. هنگامی که اتم H متصل به C در یک حلقه با گروه دیگری (NH_2 ، NO_2 ، -CHO ، یا COOH ، CH_3 ، C_2H_5 ، C=N ، NH_2) جایگزین می‌شود، سازوکار بازدارندگی تغییر می‌کند. عملکرد بازدارندگی یک ترکیب آلی بستگی به ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی-شیمیایی گروه‌های عاملی، چگالی الکترونی اتم دهنده الکترون و ساختار الکترونی مولکول دارد [۱۰].

سیستئین، به عنوان یک اسید آمینه طبیعی، عملکرد امیدوارکننده‌ای در مهار خوردگی فولاد در معرض محیط‌های خوردنده از خود نشان داده است [۱۱]. گروه‌های عاملی حاوی گوگرد، نیتروژن، فسفر و اکسیژن نقش مهمی در فعالیت بازدارندگی ترکیبات آلی دارند [۱۲ و ۱۳]. ال-سیستئین با فرمول مولکولی $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ یک آمینو اسید با سه گروه عاملی تیول، آمین و کربوکسیل است [۱۴]. این گروه‌های عاملی می‌توانند به عنوان مراکزی برای برهمکنش با سطح فلز عمل کرده و بستر مناسبی جهت جذب روی سطح بر اساس برهم‌کنش با مواد شیمیایی مختلف، مانند کاتیون‌های فلزی و سایر مولکول‌های آلی، فراهم کنند. از سوی دیگر، ان‌استیل ال سیستئین هم

به عنوان مشتقی از سیستئین، به دلیل پتانسیل آن به عنوان یک بازدارنده خوردگی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵]. مطالعات نشان داده‌اند که بازدارنده‌های مبتنی بر سیستئین لایه‌های جذب شده مؤثری را روی سطوح فلزی تشکیل می‌دهند که محافظت قابل توجهی در برابر خوردگی ایجاد می‌کنند [۱۶].

فو و همکاران [۱۷] اثر بازدارندگی سیستئین و برخی مشتقات آن را روی رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط هیدروکلریک اسید مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که در غلظت‌ها بالا (تا ۰/۰۱ مولار) بازده بازدارندگی به بیش از ۹۰ درصد رسیده که عددی نسبتاً قابل قبول در محیط اسیدی محسوب می‌شود. در این مقاله اثر بازدارندگی ان‌استیل سیستئین اندکی بهتر از سیستئین بوده است. نتایج شبیه‌سازی در این پژوهش نشان داد که سیستئین از طریق هترواتم‌های موجود در ساختار آن روی سطح فولاد جذب می‌شود. در پژوهش دیگری توسط هرناندز و همکاران [۱۸] اثر بازدارندگی ال-سیستئین را روی قطعات از جنس فولاد API 5L X70 در شرایط ساکن در محیط سدیم کلرید ۳ درصد وزنی اشباع شده با دی‌اکسید کربن مورد بررسی قرار دادند. از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در این پژوهش استفاده شد. نتایج این آزمون‌ها بازده بیش از ۹۰ درصدی را نشان داد و مشخص شد هر سه گروه عاملی موجود در ساختار ال سیستئین می‌توانند در جذب شیمیایی بازدارنده روی سطح فلز اثرگذار باشند.

در این پژوهش هدف ارزیابی سازوکار عملکرد حفاظت از خوردگی ترکیب آمینو اسیدی ال سیستئین روی فولاد ساده کربنی در محیط نمک طعام ۳/۵ درصد وزنی است. در این راستا دو ترکیب ال سیستئین و ان‌استیل ال سیستئین به عنوان مشتقی از آن تهیه شدند. تنها تفاوت این دو ترکیب این است که در ان‌استیل ال سیستئین یک گروه استیل به اتم نیتروژن متصل شده و عملاً گروه آمین ال سیستئین به عنوان یک مکان برهم کنش الکتروشیمیایی غیرفعال شده است. در راستای بررسی اثر این تغییر بر رفتار خوردگی نمونه‌های فولادی در حضور ترکیبات مذکور، ابتدا با استفاده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس

الکتروشیمیایی رفتار حفاظت از خوردگی دو ترکیب مورد مطالعه قرار گرفته و در گام دوم مطالعات سطحی روی نمونه ال سیستئین با هدف اثبات جذب آن روی سطح با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفته است. با وجود مطالعات انجام گرفته روی عملکرد بازدارندگی سیستئین، تاکنون گزارش قابل توجهی مبنی بر اثبات سازوکار جذب سطحی آن با استفاده از تغییر مهندسی گروه آمینی گزارش نشده است.

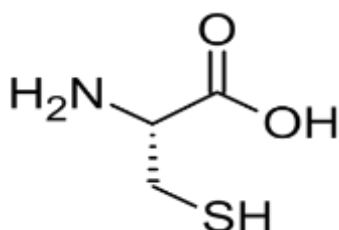
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد مصرفی

در این تحقیق از نمونه‌های فولادی ساده کربنی گرید St-۱۲ با ترکیب شیمیایی مطابق جدول ۱ استفاده شده است. این نمونه‌های فولادی از بازار داخلی کشور تهیه شده و تحت آزمون کوانتومتری قرار گرفت. مواد اولیه شامل ال سیستئین و ان‌استیل ال سیستئین از برند سیگما آلد ریچ و نمک طعام با گرید بسیار خالص از برند دکتر مجللی تهیه شد. ترکیب شیمیایی ال-سیستئین در شکل ۱ نمایش داده شده است. جهت تهیه الکترولیت از اب یون‌زدایی شده ۵ بار تقطیر استفاده شد.

جدول ۱. درصد وزنی ترکیب شیمیایی نمونه فولاد ساده کربنی

عنصر	آهن	کربن	منگنز	فسفر	گوگرد
درصد وزنی	۹۹/۱	۰/۱۲	۰/۶	۰/۰۵	۰/۰۳



شکل ۱. ساختار مولکولی ال سیستئین مورد استفاده در پژوهش.

۲-۲- آماده سازی سطح نمونه ها

نمونه های فولادی از نوع St-۱۲ در ابعاد $50 \times 30 \times 1$ mm و $10 \times 10 \times 1$ mm به ترتیب برای مطالعات خوردگی و آنالیز سطحی استفاده شد. آماده سازی مکانیکی سطح نمونه ها با استفاده از کاغذهای سنباده از شماره ۲۲۰ تا ۲۰۰۰ تحت محیط تر آبی به صورت کاملاً یکنواخت انجام گرفت. نمونه های با مساحت ۱ سانتی متر مربع با توجه به پیچیدگی فرآیند سنباده زنی ابتدا مانت شده و سپس تحت آماده سازی مکانیکی قرار گرفته اند. جهت از بین بردن چربی ها و آلودگی های سطحی از مخلوط استون و الکل استفاده شد. استفاده از حمام فراصوت جهت چربی گیری و حذف باقی مانده های فلزی ناشی از آماده سازی مکانیکی به مدت ۵ دقیقه برای همه نمونه ها انجام شد. سپس نمونه ها با اتانول شستشو شده و نهایتاً در مقابل هوای گرم خشک شدند. نگهداری نمونه ها قبل از انجام آزمون به مدت حداکثر ۲۴ ساعت و درون دسیکاتو انجام گرفت.

۳-۲- آماده سازی الکترولیت

جهت آماده سازی الکترولیت توزین مواد اولیه شامل ال سیستئین و ان استیل ال سیستئین تا سه رقم اعشار انجام گرفته است. در گام دوم محلول $3/5$ درصد وزنی سدیم کلرید در آب ۵ بار تقطیر تهیه شده و در دمای محیط تحت همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفته است تا محلولی کاملاً یکنواخت ایجاد شود. در ادامه حجم های ۵۰ میلی لیتری از این محلول جدا شده و غلظت ۲۰۰ ppm ال سیستئین و ان استیل ال سیستئین به صورت مجزا به آن اضافه شده است.

این محلول ها تحت همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا انحلال کامل انجام گرفته و محلولی شفاف حاصل شود. محلول ها به صورت تازه استفاده شده و حداکثر زمان نگهداری آن ها قبل از آزمون های خوردگی و مشخصه یابی سطح ۲ ساعت بوده است. ترکیب نمونه های مورد استفاده شامل نمونه عاری از افزودنی (صرفاً سدیم کلراید (S-3.5)، نمونه حاوی ۲۰۰ ppm ال سیستئین (Cys-200)، و نمونه حاوی ۲۰۰ ppm ان استیل ال سیستئین (N.A-200) است.

۴-۲- مطالعات خوردگی

برای بررسی عملکرد خوردگی نمونه های فولادی در حضور و عدم حضور ترکیب های آلی مورد مطالعه از آزمون

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Rodstat200 تولید شده توسط شرکت کیان شار دانش استفاده شد. آزمون در محدوده فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۰/۱ Hz در پتانسیل مدار باز (OCP) با دامنه ولتاژ ۱۰ mV و با استفاده از یک سامانه سه الکترودی شامل الکترود کاری؛ نمونه های فولادی ساده کربنی با مساحت سطح 1 cm^2 ، الکترود کمکی (شمارنده)؛ پلاتین با مساحت سطح $1 \times 1 \text{ cm}$ و الکترود مرجع؛ الکترود نقره-کلرید نقره برای کنترل پتانسیل اعمالی استفاده شد. جهت پوشش دهی سطح الکترود کار و در معرض الکترولیت قرار دادن صرفاً ۱ سانتی متر مربع از موم با ضخامت ۱ میلی متر استفاده شده است. با توجه به غیر مخرب بودن این آزمون رفتار الکتروشیمیایی نمونه ها طی زمان های مختلف غوطه وری از شامل ۲، ۴، ۶ و ۲۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت.

در فاز دوم پیش از مشخصه یابی های سطحی و پس از اثبات عملکرد نامناسب ان استیل ال سیستئین، از آزمون پلاریزاسیون تافلی در محدوده ولتاژ ۲۵۰- تا ۲۵۰ میلی ولت با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه در محلول $3/5$ درصد وزنی کلرید سدیم در حضور و عدم حضور ال سیستئین جهت بررسی بیشتر رفتار حفاظت از خوردگی این آمینو اسید استفاده شد. همچنین از تصاویر میکروسکوپی که توسط دوربین دیجیتال گرفته شده جهت بررسی سطح نمونه ها پس از غوطه وری استفاده شده است. برای این منظور نمونه های با مساحت سطح ۱ سانتی متر مربع در معرض محلول $3/5$ درصد وزنی کلرید سدیم قرار گرفته و در بازه های زمانی مشخص تصویربرداری از آن ها انجام گرفت.

۵-۲- مطالعات سطحی

برای مطالعه سطح نمونه ها پس از غوطه وری در محلول $3/5$ درصد وزنی کلرید سدیم در حضور و عدم حضور ال سیستئین از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی محصولات تشکیل شده بر سطح نمونه ها، از آزمون SEM-EDS با دستگاه FEI Quanta 200 استفاده شد.

از آنالیز عنصری با هدف تغییر ترکیب عناصر سطح در اثر اضافه شدن ال سیستئین به الکترولیت بهره گرفته شد.

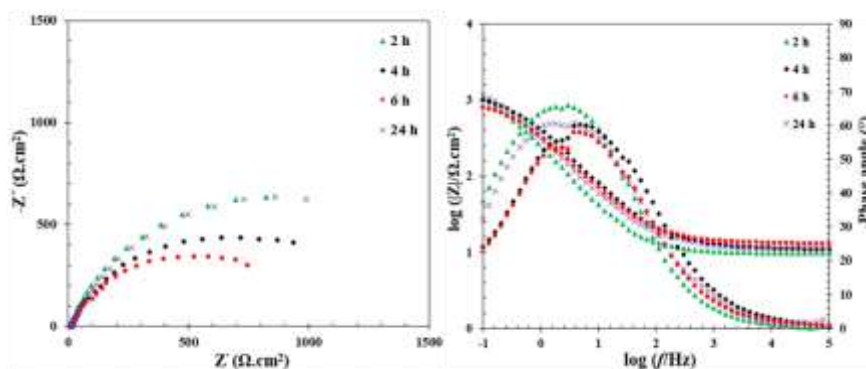
۳- نتایج و بحث

آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روی نمونه‌های مختلف غوطه‌ور در الکترولیت نمکی انجام گرفته و رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها طی گذشت زمان مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۲ منحنی‌های بُد و نایکوئیست مربوط به نمونه عاری از افزودنی ارائه شده است. با توجه به منحنی‌ها بد، در این نمونه تنها یک ثابت زمانی ظاهر شده که نشان می‌دهد فرآیند خوردگی تحت کنترل انتقال بار است. لازم به ذکر است، در منحنی‌های امپدانس اولین ثابت زمانی که در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود عموماً مربوط به لایه دوگانه الکتریکی بوده که در آن انتقال بار رخ می‌دهد [۱۹]. باین وجود اندکی انحراف از حالت تقارن در منحنی‌های بُد-زاویه فاز دیده می‌شود که می‌تواند ناشی از تشکیل برخی ترکیبات اکسیدی طی خوردگی فولاد در محیط نمکی خنثی باشد [۲۰]. در شکل ۵ مقادیر مقاومت امپدانس مستخرج از منحنی‌های EIS نمایش داده شده است. جهت محاسبه این مقادیر مقاومت کل از مقاومت الکترولیت کسر شده است. مطابق نتایج مشاهده می‌شود که با افزایش زمان از ۲ تا ۶ ساعت، مقدار مقاومت امپدانس کاهش یافته و در فرکانس کمینه از حدود ۱۴۰۰ اهم در سانتی‌متر مربع به کمتر از ۹۰۰ اهم در سانتی‌متر مربع رسیده است. در مقابل پس از گذشت ۲۴ ساعت افزایش مقاومت امپدانس به حدود ۱۵۰۰ اهم در سانتی‌متر مربع مشاهده می‌شود که علت آن می‌تواند تشکیل شدید محصولات خوردگی روی سطح و محدود کردن نفوذ اجزای خورنده از الکترولیت به سمت سطح فلز باشد. در شکل ۳ نتایج آزمون امپدانس مربوط به نمونه حاوی الیستئین طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول نمکی ارائه شده است. مطابق منحنی بُد بزرگی امپدانس در فرکانس

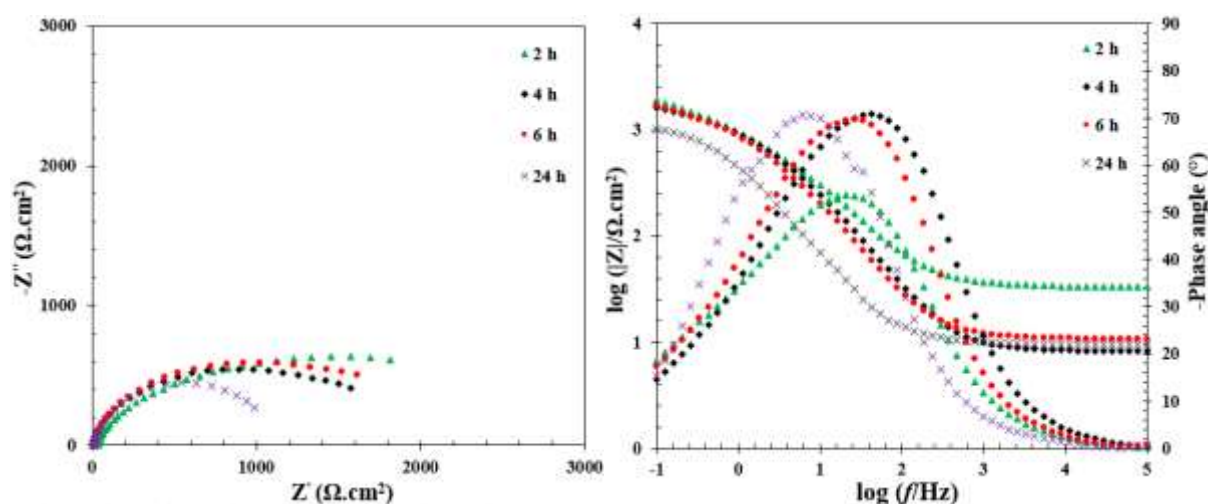
کمینه در زمان‌های ابتدایی غوطه‌وری تا ۶ ساعت در حدود ۲۲۰۰ اهم در سانتی‌متر مربع است حدود ۲/۵ برابر افزایش مقاومت به خوردگی را در مقایسه با نمونه عاری از بازدارنده در شرایط آزمون یکسان نشان می‌دهد. علت این بهبود می‌تواند محصولات تشکیل شده بر سطح در حضور مولکول‌های الیستئین باشد که باعث افزایش مقاومت در برابر انتقال بار می‌شود [۲۱]. از سوی دیگر دو پدیده قابل ذکر به صورت همزمان در نمودارهای نایکوئیست و بُد-فاز قابل توجه است. طی زمان و پس از گذشت ۲۴ ساعت، کاهش مقاومت به خوردگی نمونه مشاهده شده و پس از این زمان مقدار امپدانس در فرکانس کمینه به حدود ۱۱۰۰ اهم در سانتی‌متر مربع رسیده است که تقریباً برابر با نمونه عاری از افزودنی در زمان مشابه است. به نظر می‌رسد که لایه سطحی برای رفتار محافظتی طولانی مدت به اندازه کافی تراکم و چسبندگی نداشته و طی زمان و با کاهش غلظت اجزای بازدارنده در محیط الکترولیت ماهیت پوشاندگی خود را از دست داده است [۲۱]. این موضوع بر اساس ثابت‌های زمانی نیز قابل بحث است. مطابق منحنی نایکوئیست در زمان ۲ ساعت به صورت مشخص شاهد تشکیل دو ثابت زمانی هستیم [۲۲].

ثابت زمانی دوم که در فرکانس‌های بالاتر ظاهر می‌شود عموماً مربوط به یک لایه سطحی پیوسته است که سطح را پوشانده و مشابه لایه دوگانه الکتریکی یک مقاومت خازنی و یک مقاومت الکتریکی از خود نشان می‌دهد [۲۳].

به نظر می‌رسد این ثابت زمانی طی زمان کم کم ضعیف شده و عملاً در زمان ۲۴ ساعت اثری از آن دیده نمی‌شود و صرفاً یک ثابت زمانی قابل مشاهده است. این مشاهده در تأیید از بین رفتن فیلم سطحی در زمان ۲۴ ساعت می‌باشد.



شکل ۲. منحنی‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (بُد و نایکوئیست) مربوط به نمونه S-3.5 طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری شامل ۲، ۴، ۶ و ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۳. منحنی‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (بُد و نایکوئیست) مربوط به نمونه Cys-200 طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری شامل ۲، ۴، ۶ و ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

رویکرد دوم بی‌عمل بودن ترکیب آلی در محیط الکترولیت بوده و رویکرد سوم اختلال در تشکیل محصولات خوردگی نظیر لایه‌های اکسیدی روی سطح است.

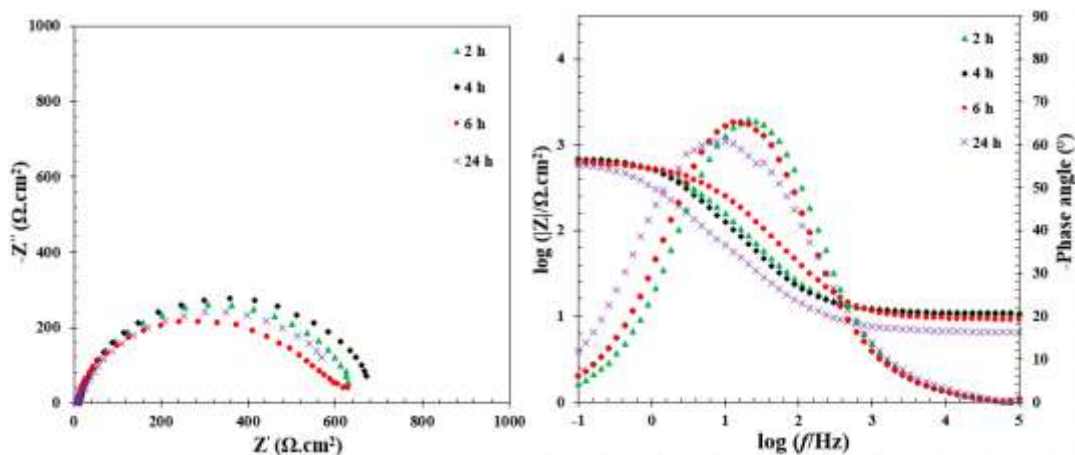
چنانچه یک ترکیب بدون ایجاد یک لایه محافظ با قرار گرفتن در نزدیکی سطح فلز بر اساس مکانیزم‌های چون ایجاد مانع هندسی از تشکیل لایه اکسیدی جلوگیری نماید یا با شرکت در تشکیل این لایه به شکل‌هایی نظیر کلات‌ها ماهیت حفاظتی آنرا تحت تأثیر قرار دهد، کاهش مقاومت به خوردگی نمونه‌های فلزی از جمله فولاد ساده کربنی در محیط‌های خورنده رخ می‌دهد [۲۵].

بر این اساس به نظر می‌رسد برهم‌کنش مؤثر ال سیستئین با سطح فلز احتمالاً از طریق گروه آمینی آن باشد و پس از غیرفعال شدن این گروه در قالب ترکیب اناستیل ال سیستئین دیگر نه تنها اثری از رفتار حفاظتی دیده نمی‌شود، بلکه تا حدودی کاهش مقاومت به خوردگی فولاد ساده کربنی نیز رخ می‌دهد. در شکل شماره ۶ تغییرات سطح نمونه‌ها با استفاده از دوربین دیجیتال در قالب تصاویر ماکروسکوپی در دو زمان ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ثبت شده است.

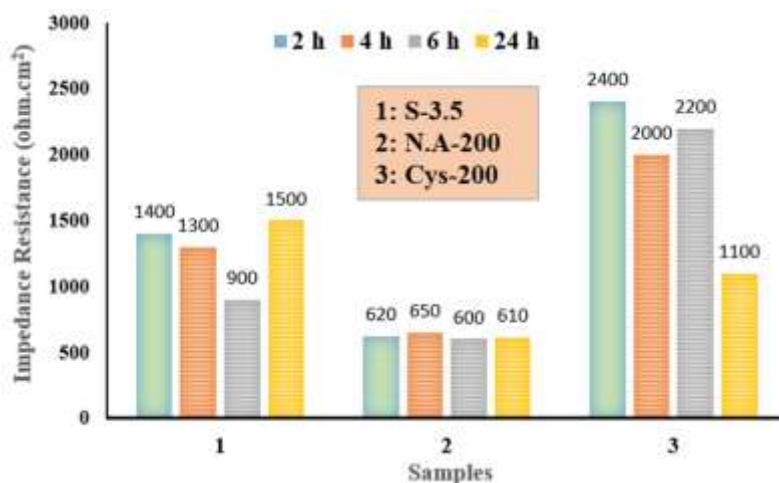
در ادامه در شکل ۴ منحنی‌های بُد و نایکوئیست مربوط به الکترولیت حاوی اناستیل ال سیستئین نمایش داده شده است. مطابق منحنی‌های نایکوئیست صرفاً یک ثابت زمانی قابل مشاهده بوده و اثری از جذب این ترکیب روی سطح فلز دیده نمی‌شود.

از سوی دیگر اتفاق قابل توجه افت مقاومت به خوردگی نمونه فولادی نسبت به نمونه غوطه‌ور در محلول عاری از افزودنی است. در حضور ترکیب اناستیل ال سیستئین مقاومت به محدوده ۶۰۰ تا ۷۰۰ اهم در سانتی‌متر مربع رسیده است که معادل حدود ۳۰ درصد افت مقاومت به خوردگی در نمونه فولادی می‌باشد. همچنین طی زمان تغییر قابل توجهی در مقاومت حاصل نشده که نشان‌دهنده عدم تغییر قابل توجه در برهم‌کنش‌های سطحی است. عموماً زمانی که یک ساختار مولکولی به محیط خوردگی یک فلز اضافه می‌شود، ۳ رخداد ممکن است اتفاق بیفتد.

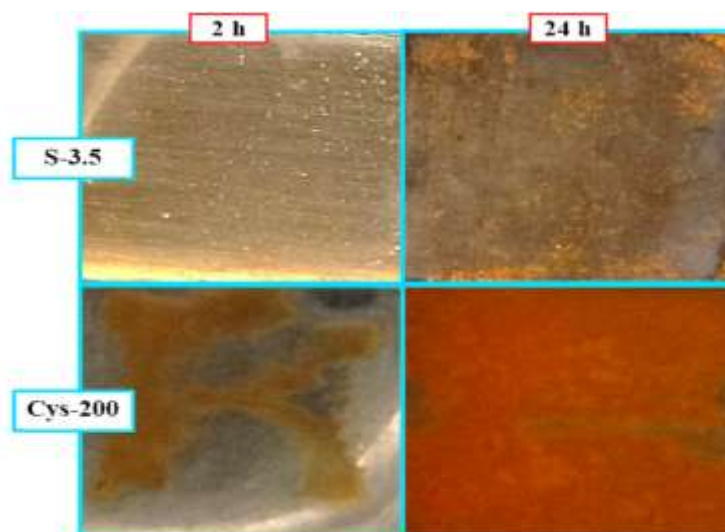
رویکرد اول برهم‌کنش سازنده با سطح فلز منجر به تشکیل یک فیلم با پیوستگی و چسبندگی مناسب روی سطح است که برای آمینواسیدها در پژوهش‌های مختلفی گزارش شده است [۲۴].



شکل ۴. منحنی‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (بُد و نایکوئیست) مربوط به نمونه N.A-200 طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری شامل ۲، ۴، ۶ و ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۵. داده‌های مستخرج از منحنی‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (بُد و نایکوئیست) مربوط به نمونه‌های مورد مطالعه طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری شامل ۲، ۴، ۶ و ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپی تهیه‌شده با دوربین از سطح نمونه‌های نمونه‌های S-3.5 و Cys-200 غوطه‌ور در الکترولیت پس از ۲ و ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) کاهش یافته و از ۱۸ به ۷ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع رسیده است که معادل حدود ۶۱ درصد کاهش در نرخ خوردگی است. از سوی دیگر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) تغییر قابل توجهی نداشته و در حدود ۲۰ میلی ولت به سمت مقادیر پتانسیل منفی تر (فعال تر) منتقل شده است. از شیب های Tafel جهت بررسی نوع اثرگذاری بازدارنده بهره گرفته شده است. مطابق نتایج ارائه شده در جدول ۲، تغییر قابل توجهی در شیب نواحی آندی قبل و پس از اضافه شدن ال-سیستئین مشاهده نشده که این موضوع می تواند بیانگر عدم اثرگذاری انتخابی این آمینو اسید بر نواحی آندی باشد. از سوی دیگر تغییرات نسبی در شیب ناحیه کاتدی پس از اضافه شدن بازدارنده مشاهده شده و مطابق نتایج شاهد افزایش شیب Tafel هستیم. مطابق منابع علمی افزایش شیب Tafel به معنی کاهش نرخ خوردگی روی سطح فلز می باشد. جهت بررسی دقیق تر این تغییر لازم است به ساختار ال-سیستئین در محیط سدیم کلرید خنثی و برهم کنش های محتمل آن با سطح فلز بپردازیم.

بر اساس نتایج آزمون EIS مشخص شد در محیط خنثی برهم کنش مؤثر ال سیستئین با سطح فلز از طریق گروه آمینی آن است. مطابق نیم واکنش کاتدی خوردگی فولاد در محیط سدیم کلرید انتظار می رود در نواحی کاتدی تولید آنیون هیدروکسید را شاهد بوده و بار سطحی منفی ایجاد شود. بر این اساس با فرض فعالیت مناسب گروه آمینی در حالت پروتونه شده (بار مثبت)، برهم کنش الکترواستاتیک بین نواحی کاتدی سطح و مولکول ال-سیستئین محتمل خواهد بود و انتظار می رود شاخه کاتدی منحنی Tafel از این رخداد اثرپذیری داشته باشد.

این موضوع می تواند سبب افزایش شیب کاتدی در منحنی Tafel پس از اضافه شدن مولکول های بازدارنده در الکترولیت باشد. تحت چنین شرایطی احتمال اینکه فیلم سطحی در نتیجه تشکیل کمپلکس بین کاتیون های آهن و مولکول های سیستئین ایجاد شده باشد، وجود دارد.

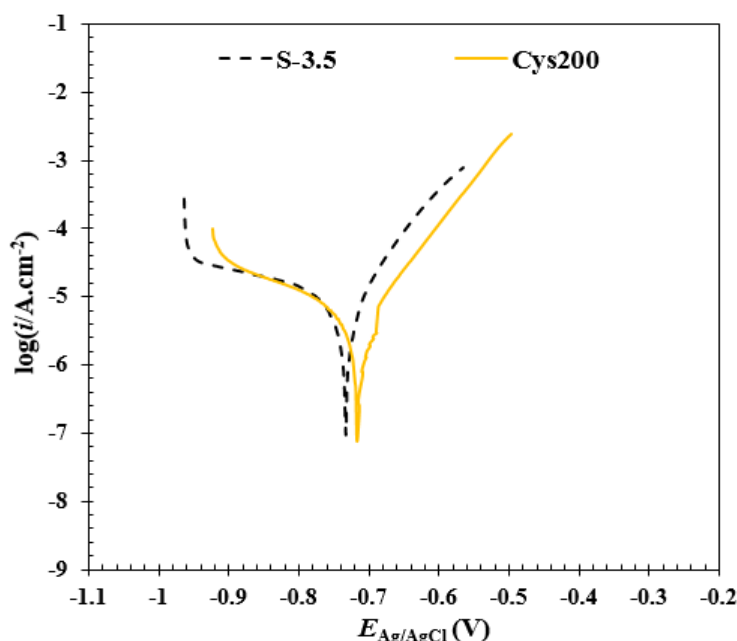
تصاویر میکروسکوپی در کنار آزمون های الکتروشیمیایی و تصاویر میکروسکوپی می توانند اطلاعات ارزشمندی را از ماهیت لایه های تشکیل شده روی سطح در اختیار محقق قرار دهند.

همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، در حضور و عدم حضور ال سیستئین تشکیل محصولات خوردگی قابل توجه روی سطح فلز رخ داده است. این نتایج به مقادیر مقاومت امپدانس ثبت شده برای دو نمونه در تطابق است. با این وجود دو نکته مهم در این تصاویر جلب توجه می کند که در ادامه به آن ها پرداخته خواهد شد. در تصاویر مربوط به ۲ ساعت غوطه وری، برخلاف نمونه عاری از افزودنی به نظر می رسد محصولات خوردگی هنوز در بخش هایی از سطح فلز رسوب نکرده اند که می تواند نشان دهنده کمتر بودن نرخ فرآیند خوردگی روی سطح باشد. این موضوع با نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز در تطابق است. از سوی دیگر ظاهر و لایه سطحی پس از گذشت ۲۴ ساعت در حضور ال سیستئین متفاوت است. در عدم حضور بازدارنده لایه سطحی جزیره ای و با چسبندگی پایین تشکیل شده است و در کل سطح ضخامت یکنواختی از خود نشان نمی دهد. این در حالی است که در حضور ال سیستئین یک پوشش یکنواخت و پیوسته کل سطح را پوشانده که می تواند به ماهیت قابلیت تشکیل فیلم این آمینو اسید و ترکیبات احتمالی از جمله کلات ها مرتبط باشد که می تواند بین ترکیب آلی و کاتیون های آهن تشکیل شود [۲۶ و ۲۷].

آزمون پلاریزاسیون Tafel روی نمونه های غوطه ور در الکترولیت نمکی شامل محلول بدون افزودنی (S-3.5) و محلول حاوی ال سیستئین انجام شده و نتایج آن در شکل ۷ نمایش داده شده است. همچنین داده های الکتروشیمیایی استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون در جدول ۲ ارائه شده است. جهت استخراج چگالی جریان خوردگی از روش برازش Tafel استفاده شده است. همان طور که مشاهده می شود در حضور ال سیستئین

جدول ۲. داده‌های الکتروشیمیایی استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های فولادی غوطه‌ور شده در محلول‌های همراه با افزودنی و بدون آن پس از گذشت ۲۴ ساعت

کد نمونه	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} versus Ag/AgCl (V)	β_a (V/dec)	$-\beta_c$ (V/dec)	η (%)
S-3.5	۱۸	-۰/۷۴	۰/۰۷	۰/۱۰	-
Cys-200	۷	-۰/۷۲	۰/۰۷	۰/۱۲	۶۱



شکل ۷. نتایج آزمون پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های S-3.5 و Cys-200 غوطه‌ور در الکترولیت شامل سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی در حضور و عدم حضور افزودنی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

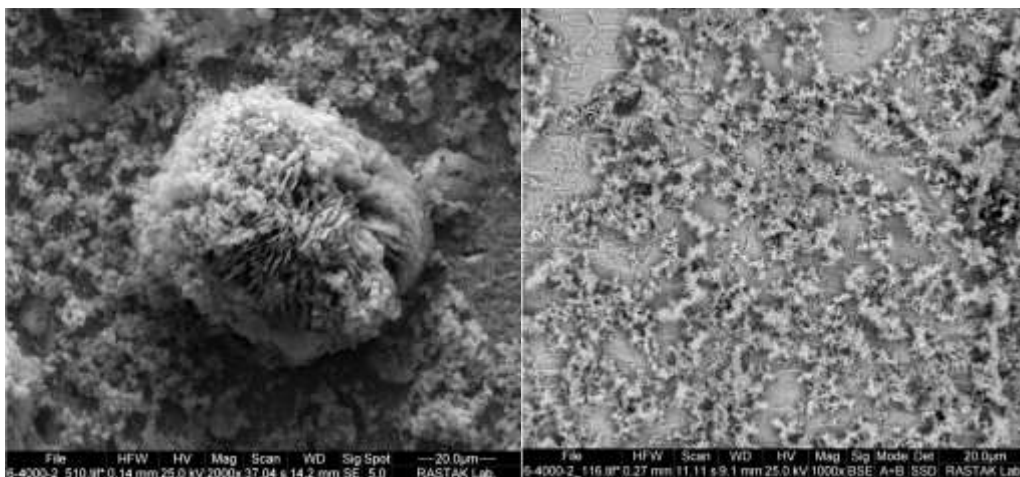
نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۸ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در یک بزرگنمایی یکسان تفاوت معناداری بین مورفولوژی محصولات سطحی در حضور و عدم حضور بازدارنده وجود دارد. ساختارهای تیغه‌ای و کلم‌مانند در محلول سدیم کلرید معمولاً مورفولوژی غالبی است که پس از گذشت مدت زمان کافی روی سطح نمونه‌های غوطه‌ور تشکیل می‌شود.

از طرف دیگر در حضور ال سیستئین ساختار به سمت مورفولوژی‌های کروی ریز با ابعاد ۱ تا ۲ میکرومتر متمایل شده و این اجزای کروی با کنار هم قرار گرفتن در برخی بخش‌های سطح ساختارهای فشرده‌ای ایجاد نموده‌اند.

همچنین در بخش‌هایی از سطح ذرات کروی بزرگ با ابعاد ۵۰ تا ۱۰۰ میکرون مشاهده می‌شوند که ترکیبی از ساختارهای صفحه‌ای و ذرات کروی میکرونی روی آن‌ها را تشکیل داده است. در جدول ۳ نتایج آزمون EDS ارائه شده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، در حضور سیستئین مقدار اکسیژن به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و مقدار بسیار زیادی گوگرد نیز (در حدود ۸ درصد وزنی) شناسایی شده است که می‌تواند نشان‌دهنده حضور ال سیستئین روی سطح نمونه فولادی باشد [۲۸]. کمتر بودن مقدار اکسیژن نیز می‌تواند ملاکی برای کمتر تشکیل شدن محصولات خوردگی با ماهیت اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن باشد.

جدول ۳. داده‌های حاصل از آزمون EDS مربوط به نمونه‌های فولادی غوطه‌ور شده در محلول‌های همراه با افزودنی و بدون آن پس از گذشت ۲۴ ساعت

عنصر	درصد وزنی	عنصر	درصد وزنی
S-3.5		Cys-200	
کربن	۰/۱۱	کربن	۰/۱۱
اکسیژن	۹/۲۶	اکسیژن	۳/۷۷
آهن	۸۹/۰۲	آهن	۸۶/۶۸
نیتروژن	۱/۶۱	نیتروژن	۰/۵۸
گوگرد	۰/۰۰	گوگرد	۸/۸۶



شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های نمونه‌های S-3.5 (سمت راست) و Cys-200 (سمت چپ) غوطه‌ور در الکترولیت قبل و پس از غوطه‌وری (۲۴ ساعت) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

۴- نتیجه‌گیری

- در این پژوهش با هدف بررسی سازوکار عملکرد آمینو اسید ال سیستئین به‌عنوان یک بازدارنده خوردگی برای فولاد ساده کربنی در محیط خنثی، مقایسه رفتار ضدخوردگی آن با ترکیب اناستیل ال سیستئین مدنظر قرار گرفت. در ساختار مولکولی اناستیل ال سیستئین گروه آمینی غیر فعال شده و می‌توان بر این اساس نقش این گروه را در حفاظت از خوردگی فولاد بررسی نمود. مطابق نتایج ضمن اینکه استفاده از ال سیستئین مقاومت به خوردگی را افزایش داد، استفاده از اناستیل ال سیستئین علاوه بر عدم اثر مثبت، منجر به افزایش نرخ خوردگی نیز گردید (تا ۳۰ درصد نسبت به نمونه عاری از افزودنی). به نظر می‌رسد مولکول‌های اناستیل ال سیستئین با تداخل در فرآیند ایجاد لایه‌های اکسیدی سطحی یا تغییر ماهیت و ساختار آن‌ها، منجر به افزایش نرخ خوردگی می‌شود. در مجموع مطابق نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی و مطالعات سطحی، گروه آمینی نقش اصلی در رفتار حفاظت از خوردگی ترکیب ال سیستئین را ایفا می‌کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه صنعتی همدان بابت فراهم کردن مواد و تجهیزات مورد نیاز جهت انجام این پژوهش تشکر نموده و همچنین از انجمن خوردگی ایران بابت چاپ این پژوهش در فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- [1] M. I. Habibullah, A. Veawab, C. L. Chen, W. F. Su, Y. H. Yu, Cysteine as an Alternative Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Absorption-Based Carbon Capture Plants, *Materials*, Vol. 19, No. 9, 2023, pp. 3496.
- [2] S. Ouchenane, R. Jalgham, S. Rezgoune, G. Roymahapatra, Electrochemical and Computational Study of Cysteine as a Green Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Sulfuric Acid Medium, *Handbook of Research on Corrosion Sciences and Engineering*, 2023, pp. 405-432
- [3] P.R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill, 2nd Edition, 2000.
- [4] M. Costa, C.B. Klein, Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans, Vol. 36, No. 2, 2006, pp. 155-163.
- [5] I. Recloux, M. Mouanga, M. Druart, Y. Paint, M. Olivier, Applied Surface Science Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 346, 2015, pp. 124-133.
- [6] M. Jokar, T.S. Farahani, B. Ramezanzadeh, leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 63, 2016, pp. 436-452.
- [7] M.A. Zadeh, J. Tedim, M. Zheludkevich, S. Van Der Zwaag, S.J. Garcia, Synergetic active corrosion protection of AA2024-T3 by 2D- anionic and 3D- cationic nanocontainers loaded with Ce and mercaptobenzothiazole, *Corrosion Science*, Vol. 138, 2018, pp. 35-45.
- [8] L.B. Coelho, D. Cossement, M. Olivier, Benzotriazole and cerium chloride as corrosion inhibitors for AA2024-T3: An EIS investigation supported by SVET and ToF-SIMS analysis, *Corrosion Science*, Vol. 130, 2017, pp. 177-189
- [9] D. Gopi, K.M. Govindaraju, L. Kavitha, Investigation of triazole derived Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, 2010, pp. 1349-1356.
- [10] T.K. Chaitra, K.N.S. Mohana, H.C. Tandon, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 211, 2015, pp. 1026-1038.
- [11] X. Liang, Y. Gui, Q. Xian, R. Ding, J. Liu, H. Yu, Comparison of inhibition performance of thiadiazole derivatives containing sulfhydryl groups: Experimental and theoretical calculations, *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 55, No. 9, 2023, pp. 503-524.
- [12] J. Saranya, M. Sowmiya, P. Sounthari, K. Parameswari, S. Chitra, K. Senthilkumar, N-heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 216, 2016, pp. 42-52.
- [13] S.B. M. Şahin, G. Gece, F. Karci, Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38, 2008, pp. 809-815.
- [14] V.K. Sharma, F. Casteran, F.J. Millero, Dissociation Constants of Protonated Cysteine Species in NaCl Media, *Journal of solution chemistry*, Vol. 31, 2002, pp. 783-792.
- [15] A. Oserbayeva, A. Jabbarov, N. Ismailova, PREVENTION OF STEEL CORROSION IN NEUTRAL ENVIRONMENTS, *Oriental Journal of Biology and Chemistry*, Vol. 2, No. 2, 2022, pp. 17-22.
- [16] M.I. Ulhaq, Q. Saleem, H. Ajwad, R.M. Aleisa, N.M. Alanazi, M. Leoni, I. Zahrani, T. Makogon, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in a Sour (H₂S) Environment by an Acryloyl-Based Polymer, *ACS omega*, Vol. 8, No. 2, 2023, pp. 18047-18057.
- [17] J. Fu, S. Li, Y. Wang, Z. Liu, L. Lu, Computational and electrochemical studies on the inhibition of corrosion of mild steel by L-Cysteine and its derivatives, *Journal of Materials Science*, Vol. 46, 2011, pp. 3550-3559.
- [18] A.C.R. Hernandez, A.E. Vasquez, Y.H. Aragon, G.E.N Silva, R.O. Cruz, I.A.F. Vargas, E.R. Dominguez, A.S. Eleuterio, A. Miralrio, M. Castro, Experimental and theoretical study of L-Cysteine in the protection of API 5L X70 steel immersed in NaCl 3% or saturated with CO₂, *Heliyon*, Under Review, 2024, pp. 1-38.
- [19] T.S. and B.R. H. Akhavan, M. Izadi, I. Mohammadi, 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, 2018, pp. 670-680.

- [20] Y.H. Ahmad, W.M. Hassan, Corrosion inhibition of steel in hydrochloric acid solution using a triazole derivative: electrochemical and computational studies, *International Journal of Electrochemical Society*, Vol. 7, 2012, pp. 12456-12469.
- [21] T.S. and B.R. M. T. Majd, The role of neodymium based thin film on the epoxy/steel interfacial adhesion and corrosion protection promotion, *Applied Surface Science*, Vol. 464, 2019, pp. 516-533.
- [22] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, S.Y. Arman, Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 21, 2015, pp. 318-327.
- [23] B.H. and R.B. X. Guo, Z. Feng, Entrapped molybdate in phytate film and the corresponding anodic corrosion inhibition on AA2024-T3, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, 2016, pp. 260.
- [24] C. Verma, A.H. Al-Moubaraki, A. Alfantazi, K.Y. Rhee, Heterocyclic amino acids-based green and sustainable corrosion inhibitors: Adsorption, bonding and corrosion control, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 446, 2024, pp. 141186.
- [25] F. Bunghez, C. Socaciu, F. Zagrean, R. Pop, F. Ranga, F. Romanciuc, Characterisation of an aromatic plant-based formula using UV-Vis Spectroscopy, LC-ESI (+) QTOF-MS and HPLC-DAD analysis, *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Food Science and Technology*, Vol. 70, 2013, pp. 16-24.
- [26] S. Xuan, Y. X.J. Wang, K.C. F. Leung, K. Shu, Synthesis of Fe₃O₄@ polyaniline core/shell microspheres with well-defined blackberry-like morphology, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol 112, 2008, pp. 18804-18809.
- [27] R. Molaei, K. Farhadi, M. Forough, A. Pourhossein, Biosynthetic Route for the Preparation of Nonregular Gold Nanoparticles Using Aqueous Extracted of Nettle (*Urtica dioica* L.) Plant, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 45, 2015, pp. 1489-1494.
- [۲۸] علی حجاری، تقی شهرابی فراهانی، ایمان محمدی، سنتز رنگدانه آلی/معدنی بر پایه لیگنوسولفونات/روی، جهت بهبود مقاومت به خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول 3.5 wt.% NaCl، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره پیاپی ۴۸، سال سیزدهم - ۳۸، تابستان ۱۴۰۲، صفحات ۷۳ تا ۸۵

