

بررسی استفاده از ترکیبات معدنی فسفاتی، مولیبداتی و نیتريتی به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول شبیه ساز حفرات بتن حاوی غلظت های ۱/۸ و ۳/۵ درصد سدیم کلرید

فرشاد تیموری^۱، سعیدرضا اله کرم^{۲*}، ایمان اعظمیان^۱، میلادجوهری^۱، ایمان سمیعی^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران، ایران.

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران، ایران.

^۲ دانشجوی کارشناسی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران، ایران.

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۱

چکیده

خوردگی فولاد در بتن از مهمترین دلایل تخریب زودرس سازه های بتنی است. استفاده از بازدارنده های خوردگی یکی از راه های کنترل خوردگی آرماتور در بتن می باشد. این مواد در مقادیر خیلی کم به محیط خورنده اضافه می شوند تا سرعت خوردگی را با تاثیر گذاری بر سرعت واکنش های آندی، کاتدی و یا هر دو کاهش دهند. در این مقاله اثر بازدارندگی خوردگی سه ترکیب معدنی دی سدیم هیدروژن فسفات، سدیم مولیبدات و سدیم نیتريت در محلول شبیه ساز حفرات بتن در دو غلظت ۳/۵٪ و ۱/۸٪ سدیم کلرید بررسی و مقایسه شده است. در این پژوهش با توجه به آزمون های انجام شده در محلول شبیه ساز حاوی ۱/۸٪ وزنی سدیم کلرید، بازدارنده های نیتريتی، فسفاتی و مولیبداتی به ترتیب در غلظت های ۰/۰۰۲، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۶۹، منجر به راندمان ۵۹، ۸۱ و درصدی شدند. همچنین در بررسی های میکروگراف های میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص گردید که استفاده از این سه بازدارنده تعداد و فاصله حفرات سطحی را تا حد بسیار زیادی نسبت به نمونه ی شاهد کاهش می دهد.

کلمات کلیدی: خوردگی آرماتور، بازدارنده های خوردگی معدنی، سدیم نیتريت، دی سدیم هیدروژن فسفات، سدیم مولیبدات، طیف امپدانس الکتروشیمیایی.

Investigation of the Use of Phosphate, Molybdate and Nitrite Mineral Compounds as Corrosion Inhibitors for Low Carbon Steel in Concrete Pore Solution Containing Concentrations of ۱/۸% and ۳/۵% Sodium Chloride

F. Teymouri ¹, S. R. Allahkaram ^{2*}, I. Azamian ¹, M. Johari ¹, I. Samiei ³

¹ M.Sc., School of Metallurgy and Materials Engineering, University College of Engineering, University of Tehran, Iran.

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University College of Engineering, University of Tehran, Iran.

³ B. Sc., School of Metallurgy and Materials Engineering, University College of Engineering, University of Tehran, Iran.

* **Corresponding Author:** akaram@ut.ac.ir

Submission: 2020/07/13 **Acceptance:** 2021/03/30

Abstract

Corrosion of steel in concrete is the most important reason for the premature destruction of concrete structures. The use of corrosion inhibitors is a suitable way to control the corrosion of reinforcement in concrete. These chemicals are added in small amounts to the corrosive medium to reduce the rate of corrosion by affecting the rate of anodic, cathodic, or both reactions. In this paper, we investigate the corrosion inhibitory effects of disodium hydrogen phosphate, sodium molybdate, and sodium nitrite in simulated concrete pore solution in two concentrations of 1.8% and 3.5% NaCl. Hence according to the tests performed in simulator solution containing 1.8 wt.% NaCl salts, the nitrite, phosphate, and molybdate inhibitors added in 0.2, 0.0002, and 0.15 M, resulted in the efficiencies of 69, 59 and 81 percent, respectively. Also, in scanning electron microscopy micrographs, it was found that the use of these three inhibitors dramatically reduces the number and distance of surface pits compared to the control sample.

Keywords: Rebar Corrosion; Inorganic Corrosion Inhibitors; Sodium Nitrite; Disodium Hydrogen Phosphate; Sodium Molybdate; Electrochemical Impedance Spectroscopy.

۱- مقدمه

خوردگی آرماتورها به عنوان مهم‌ترین عامل در تعیین طول عمر سازه‌های بتن مسلح معرفی می‌شود [۱]. فولادها معمولاً تنها در محیط‌های اسیدی خورده می‌شوند. لذا محیط بتن به علت قلیائیت بالا ($\text{pH} > 12$) و امکان تشکیل لایه محافظ بر روی آرماتور، شرایطی ایده‌آل برای میلگردهای فولادی فراهم می‌کند. از این رو در حالتی که سطح فولاد دارای لایه‌ای روئین و محافظ است یا به اصطلاح غیرفعال (پسیو) است، نرخ خوردگی $0/1$ میکرومتر در سال است؛ بدین معنی که عملاً از خوردگی مصون است. اما در صورتی که فیلم محافظ به هر دلیلی تشکیل نشود یا پایدار و پیوسته نباشد، میزان خوردگی افزایش خواهد یافت [۲]. یکی از عوامل تخریب یا عدم تشکیل لایه محافظ، افزایش میزان یون‌های خورنده مانند یون کلرید به مقادیری فراتر از حد مجاز است. نفوذ یون کلرید ناشی از محیط‌های باتلاقی و نمکی، نمونه‌هایی از حالاتی هستند که می‌توانند خورده شدن آرماتور را در پیش داشته باشند [۳]. علاوه بر این، حضور آب و اکسیژن و نفوذ احتمالی آن‌ها نیز می‌تواند سبب تشدید خوردگی میلگردهای فولادی شود. از این رو آب، اکسیژن و یون‌های خورنده نظیر کلرید را میتوان از عوامل اصلی تخریب آرماتور در بتن و در نتیجه نابودی سازه، دانست [۵].

در طول دهه‌های اخیر پژوهش‌های زیادی بر روی به‌کارگیری از راهکارهای مختلف به منظور کاهش نرخ خوردگی آرماتورها، در جهان انجام گرفته است. با این وجود، نیاز به بررسی‌های تکمیلی دقیق‌تر برای بهینه‌سازی روش‌های کم هزینه، مطمئن و سازگار با محیط زیست برای جلوگیری یا کاهش نرخ خوردگی آرماتور، در شرایط محیطی مختلف، احساس می‌شود. از سوی دیگر برخی تکنولوژی‌ها و مواد جدید در سال‌های اخیر برای کاهش نرخ خوردگی آرماتورها و افزایش عمر و کارایی سازه‌های بتن مسلح، معرفی شده‌اند. برخی از این دستاوردها عبارتند از: استفاده از فولادهای

زنگ‌نزن، حفاظت کاتدی، پوشش‌دهی آرماتور، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی و پوشش‌های سیلانی بر روی سطح بتن مسلح [۵]. در بین روش‌های فوق، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی به دلیل سهولت در استفاده و در دسترس بودن، محتمل‌ترین گزینه است. بازدارنده‌های خوردگی ترکیبات شیمیایی هستند که در هنگام حضور در سیستم و در مقادیر کافی قادر به کاهش نرخ خوردگی بدون تغییر غلظت در عوامل خوردگی هستند. بازدارنده‌های خوردگی می‌توانند در فرآیند خوردگی به دو صورت اثر بگذارند: ۱- فرایند از بین رفتن لایه محافظ انفعالی را به تاخیر بیندازند. ۲- لایه محافظ را تقویت کند یا بعد از نابودی لایه محافظ نرخ خوردگی را کاهش دهد [۶]. بنابراین استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در بتن به میزان مناسب، شروع فرآیند خوردگی را با تاخیر مواجه می‌کند و منجر به افزایش عمر سازه می‌گردد. بنابراین بازدارنده‌ها در غلظت‌های کم به مخلوط بتن اضافه می‌شوند و سبب کندشدن یا تاخیر در شروع فرایند خوردگی آرماتور می‌شوند. اکثر بازدارنده‌ها با پایدار کردن سطح فولاد به وسیله تشکیل لایه محافظ عمل می‌کنند و برخی از بازدارنده‌ها با ساختار بتن ترکیب شده و با ایجاد ترکیباتی نفوذ پذیری بتن را کاهش می‌دهند [۷]. از جمله بازدارنده‌های معدنی، نیتريت‌ها هستند؛ این ترکیبات به عنوان بازدارنده‌ی اکسید کننده عمل کرده و می‌توانند حتی در حضور یون کلر لایه‌ی روئین را پایدار کنند [۸]. این ترکیب از جمله بازدارنده‌های پر کاربرد صنعتی می‌باشد که مکانیزم عملکرد آن ایجاد ترکیب با فلز در مناطق آندی بر روی سطح فلز می‌باشد [۹]. دومین بازدارنده معدنی مورد استفاده در این پژوهش دی سدیم هیدروژن فسفات است. بازدارنده‌های فسفاتی نیز همانند نیتريت‌ها از طریق مکانیزم تشکیل فیلم عمل می‌کنند. فیلمی که تشکیل می‌شود عمدتاً از جنس فاز استرنجیت ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) یا فسفات آهن (FePO_4) است که از طریق واکنش بین یون فسفات و یون آهن سه ظرفیتی تشکیل می‌شود. تشکیل این ترکیبات هم در مناطق

آندی و هم در مناطق کاتدی سطح فلز اتفاق می افتد [۱۰].
سومین بازدارنده معدنی مورد استفاده در این پژوهش سدیم مولیبدات است. بازدارنده های مولیبداتی بازدارنده های آندی هستند که در عملکرد خود به حضور اکسیژن یا عامل اکسیدکننده مانند NO_3^- یا NO_2^- ، CrO_4^{2-} نیاز دارند. به طور کلی در حضور اکسیژن، FeMO_4 تشکیل شده در لایه خارجی اکسید هیدروکسید فیلم جایگزین می شود و پایداری آن را بهبود می بخشد [۱۱ و ۱۲].

با توجه به مطالب ذکر شده، در این مقاله به بررسی عملکرد سه نوع از بازدارنده های معدنی خوردگی سدیم نیتريت، دی سدیم هیدروژن فسفات و سدیم مولیبدات در محلول شبیه ساز حفرات بتن خواهیم پرداخت و با استفاده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و آنالیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به بررسی عملکرد بازدارنده ها در برابر خوردگی آرماتورها خواهیم پرداخت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد مصرفی

نوع آرماتور استفاده شده در آزمایش ها، آرماتور فولادی CK-۴۵ با قطر ۲۰ میلی متر تولید شده توسط شرکت ذوب آهن اصفهان بوده است، که مشخصات آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- مشخصات آرماتور فولادی مورد استفاده.

عناصر	Fe	S	P	Mn	Si	C
برحسب درصد وزنی	۹۷/۶	۰/۰۴۵	۰/۰۴۵	۱/۳۰	۰/۶۰	۰/۳۲

به منظور انجام آزمایش ها در محیط شبیه سازی بتن از سه ترکیب هیدروکسید کلسیم $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ ، هیدروکسید پتاسیم (KOH) و هیدروکسید سدیم (NaOH) ساخت شرکت مرک استفاده شد. برای ساخت محلول از ترکیبات شیمیایی یاد شده

به میزان ۰/۰۲ مولار کلسیم هیدروکسید، ۰/۲۵ مولار پتاسیم هیدروکسید و ۰/۲۵ مولار سدیم هیدروکسید آماده شد و پس از به حجم رسانیدن با آب مقطر، آماده آزمایش شد. سپس بازدارنده های سدیم نیتريت، دی سدیم هیدروژن فسفات و سدیم مولیبدات ساخت شرکت مرک در مقادیر متفاوت به محلول شبیه ساز اضافه شدند و در دو غلظت ۳/۵٪ و ۱/۸٪ سدیم کلرید خواص بازدارندگی آن ها مورد آزمایش قرار گرفت. غلظت های به کار گرفته این ترکیبات از بازه ۰/۰۰۰۱ تا ۰/۶ مولار بررسی گردید که در بخش نتایج صرفا بازه های غلظتی با راندمان بالای این بازدارنده ها آورده شد. ترکیبات محلول شبیه ساز pH نهایی محلول را به بالای عدد ۱۲/۵ می رسانند که مطابق با محیط بتن مسلح است. pH محلول ها نیز هر بار پس از آماده سازی محلول با استفاده از دستگاه pH سنج ساخته شرکت ZAG CHEMIE Co. مدل PTR 79 به تایید رسید.

۲-۲- بررسی آزمایشگاهی

آزمون در محلول شبیه سازی اشاره شده در پیل استاندارد که شامل الکتروود کار (آرماتور)، یک الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع انجام گردید. در این روش، پس از قرار گرفتن نمونه ها در پیل طراحی شده حاوی محلول شبیه ساز حفرات بتن به مدت ۴۸ ساعت و در حالت مدار باز، آرماتورها تحت آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز و با دامنه ۵ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز خود در دمای محیط (25°C) قرار گرفتند. سطح مقطع نمونه ها با محلول در پیل طراحی شده در حدود ۰/۷۸۵ سانتی متر مربع بود. دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مورد استفاده در این تحقیق ساخت شرکت EG&G و با مدل ۲۷۳A است. پس از بررسی الکتروشیمیایی، نمونه های در معرض غلظت بهینه تحت ارزیابی با میکروسکوپ الکترونی روبشی قرار گرفتند که نمونه های مورد بررسی به صورت مجزا از آزمون های

از مدار معادل می‌گردد. در این حالت لازم است به جای خازن از شاخص CPE با دقت مناسب نسبت به داده‌های امپدانس استفاده شود. امپدانس CPE طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۳].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y(\omega j)^n} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که Y معرف ضریب ادمیتانس $(\Omega^{-1} s^n cm^{-2})$ ، ω فرکانس زاویه‌ای (rad/s)، n یک عدد موهومی $(\sqrt{-1})$ و n برابر توان CPE با مقادیر $(1 \leq n \leq \infty)$ می‌باشد.

طیف امپدانس به خوبی با مدار رندلز در نرم‌افزار Zsim تطابق داده شد و پارامترهای محاسبه شده در جدول ۷ ارائه شده است. مقدار R_{ct} زمانی که غلظت نیتريت از ۰/۰۵ به ۰/۶ می‌رسد یک روند افزایشی داشته است. این نشان می‌دهد که نیتريت از طریق مکانیزم تشکیل کمپلکس، کمپلکس‌های هیدروکسیدی روی سطح تشکیل داده و با افزایش غلظت، میزان پوشاندگی سطح را افزایش داده است [۹]. بدین معنی که مکان‌های آندی توسط کمپلکس‌ها اشغال و به دلیل قطع تماس با محلول حاوی یون مهاجم، خوردگی آرماتور متوقف شده است. با افزایش غلظت نیتريت منجر به ایجاد بالاترین درجه غیرفعالسازی و بیشترین مقاومت انتقال بار روی سطح فلز می‌شود. همچنین با استاندارد به جدول ۷ مشخص می‌شود که CPE با افزایش غلظت نیتريت تا ۰/۶ مولار روندی کاهشی داشته است. این رفتار به وضوح نمایانگر پدیده‌های سطحی در حال وقوع در لایه هلمهولتز می‌باشد که در واقع نزدیکترین لایه به سطح فلز است. مقدار ظرفیت CPE بیشترین تعامل و وابستگی را با لایه دوگانه شامل ضخامت (d)، سطح (A) و ثابت دی‌الکتریک (ϵ) دارد که این پارامترها طبق معادله زیر به هم مرتبط می‌شوند [۲]:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که ϵ_0 ضریب گذردهی خلا و A سطح مورد نظر الکتروکاتود کار است. حضور این بازدارنده در یک محیط قلیایی آلوده به کلر سبب ایجاد یک وضعیت رقابتی بین یون‌های کلرید و نیتريت برای واکنش با یون‌های آهن و تشکیل فیلم اکسید آهن می‌گردد.

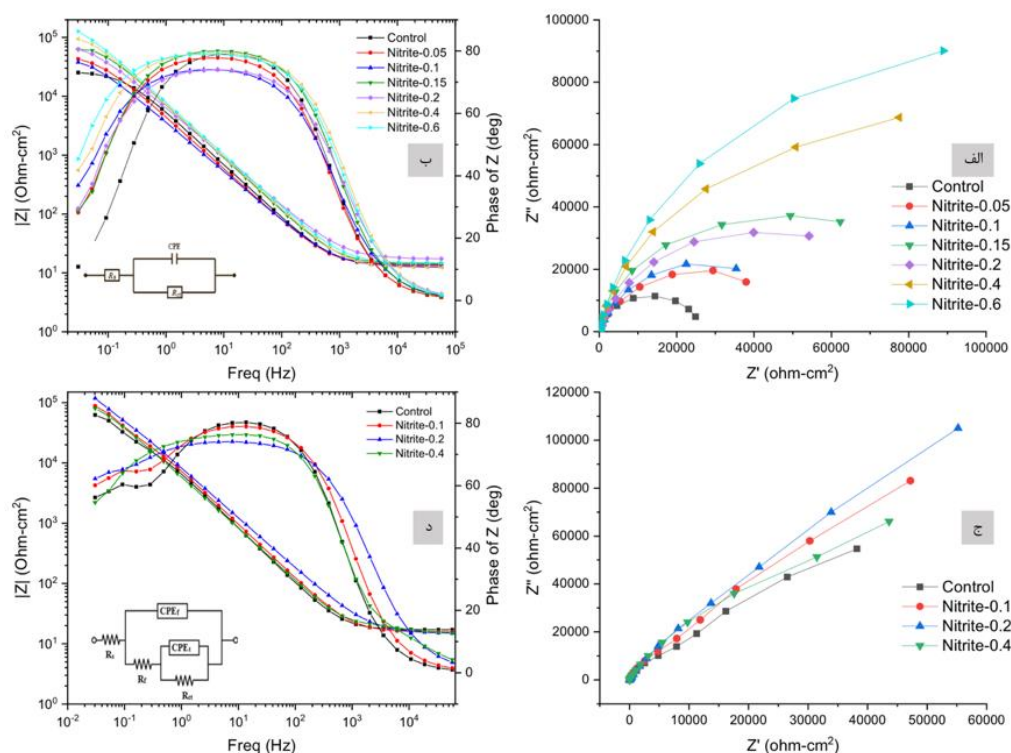
الکتروشیمیایی تحت غوطه‌وری قرار گرفتند. در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی روبشی HITACHI مدل S-4160 و در حالت الکترون‌تانبه استفاده شد. با استفاده از تصاویر توپوگرافیک حاصله از عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌توان وضعیت خوردگی در محیط خورنده، در غیاب و در حضور بازدارنده‌ها را بررسی نمود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

۳-۱-۱- سدیم نیتريت

برای فولاد کربنی در محلول حاوی ۳/۵٪ و ۱/۸٪ کلرید و غلظت‌های مختلف بازدارنده سدیم نیتريت، طیف EIS به فرم نمودار باد، باد-فاز و نایکوئیست در شکل ۷ ارائه شده است. وجود یک حلقه خازنی در نمودار نایکوئیست نشان می‌دهد که جهت شبیه‌سازی و ارائه نتایج بهتر است از مدار تک حلقه الکتریکی معروف یعنی مدار ساده رندلز استفاده شود (مدار داخل شکل ۱-ب) چراکه بیشترین تطابق با المان‌های الکتریکی شبیه‌سازی شده توسط این مدار برقرار می‌شود. در این مدل از R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار و المان فاز ثابت (CPE) به جای یک عنصر خازنی استفاده شده است. همانطور که قبلاً گفته شد. هر دو عنصر R_{ct} و CPE به ویژگی‌های لایه دوگانه در فصل مشترک فلز-محلول مربوط می‌شود. استفاده از C_{dl} که در واقع یک خازن واقعی است در مدار معادل منجر به تشکیل یک نیم دایره تقریباً نامنظم در نمودار نایکوئیست را نشان می‌شود که ناشی از پراکندگی شدید داده‌های امپدانس در ناحیه فرکانس‌های پایین به عنوان نتیجه‌ای از ناهمگنی سطح فلز است. طبعاً با افزایش ناهموازی‌ها و غیریکنواختی‌های سطحی ماهیت فرضی تیغه‌های خازنی یک خازن ایده‌آل زیر سوال می‌رود. علاوه بر آن از آنجایی که محصولات سطحی به عنوان دی‌الکتریک این خازن فرضی تلقی می‌شوند، غیر یکنواخت بودن ضخامت این مواد در طول سطح سبب غیرایده‌آل شدن خازن موردنظر و نهایتاً عدم تطابق اطلاعات با داده‌های حاصل

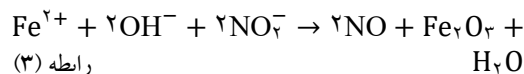


شکل ۱- نمودارهای (الف) نایکوئست و (ب) باد در دمای ۲۵°C و ۰/۳٪ نمک NaCl برای سدیم نیتريت در غلظت‌های مختلف به همراه مدار ساده رندلز. نمودارهای (ج) نایکوئست و (د) باد در دمای ۲۵°C و ۰/۱٪ نمک NaCl برای سدیم نیتريت در غلظت‌های مختلف به همراه معادل به کار گرفته شده.

افزایش غلظت و متعاقباً افزایش ضخامت فیلم اکسیدی تشکیل شده روی سطح، همچنین با کاهش مساحت سطحی به علت بازدارندگی ظرفیت خازن مطابق با رابطه ۲ کاهش می‌یابد. علاوه بر این موادی که در اثر تشکیل فیلم، جایگزین مولکول آب در لایه دوگانه می‌شوند، دی‌الکتریک کمتری نسبت به آب دارند و باعث کاهش بیشتر ظرفیت لایه دوگانه می‌شوند. در نهایت، مقدار بازده بازدارنده (η) محاسبه شده نشان می‌دهد که بهترین رفتار حفاظتی از فولاد در محلول قلیایی حاوی یون کلرید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس با اضافه کردن ۰/۶ مولار نیتريت حاصل شده است.

$$\eta = \frac{R_{ct} - R_{ct_0}}{R_{ct_0}} \times 100 \quad \text{رابطه (۴)}$$

واکنش یون نیتريت به صورت زیر است [۳]:



واکنش بالا سریع‌تر از واکنش خوردگی یعنی تولید یون دوظرفیتی آهن اتفاق می‌افتد و به لحاظ سینتیک قوی‌تر است، لذا حتی در حضور یون کلرید نیز یون نیتريت (در صورتی که در غلظت مناسب بکار رود) می‌تواند سطح را با تشکیل یک فیلم یکپارچه غیرفعال کند. همانطور که در جدول ۲ مشخص است، با افزایش غلظت نیتريت تا ۰/۶ مولار، ظرفیت CPE به مرور کاهش می‌یابد. در این باره می‌توان گفت که پس از

جدول ۲- داده‌های امپدانس برای خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید در دمای ۲۵°C با غلظت‌های مختلف نیتريت.

غلظت (M)	مقاومت محلول ($\Omega \cdot cm^2$)	مقاومت انتقال بار ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE _{dl}		(%)
			ظرفیت ($\Omega^{-1} \cdot s^n$) ($cm^{-2} \times 10^{-5}$)	n	
۰	۱۳/۸	۲۶۴۹۰	۳/۳۷	۰/۹۰۷۵	-
۰/۰۵	۱۳/۴۸	۵۱۵۰۰	۴/۳۴	۰/۸۸۵۳	۴۸/۶
۰/۱	۱۲/۶	۵۷۶۴۰	۵/۷۹	۰/۸۴۰۸	۵۴
۰/۱۵	۱۴/۳۸	۸۲۰۷۰	۲/۶۰	۰/۹۰۵۲	۶۷/۷
۰/۲	۱۷/۲۴	۸۳۷۶۰	۳/۲۸	۰/۸۳۹۶	۶۸/۴
۰/۴	۱۲/۱۵	۱۴۴۷۰۰	۲/۶۴	۰/۸۹۲۳	۸۱/۷
۰/۶	۱۴/۶۱	۲۱۹۸۰۰	۲/۴۸	۰/۸۸۷۹	۸۷/۹

می‌دهد. در داخل شکل ۱-۳ مدار معادل مربوط به بازدارنده نیتریتی در محلول شبیه‌ساز ۱/۸٪ وزنی نمک NaCl، را نشان می‌دهد.

در این حالت طبق جدول ۳ با افزایش غلظت بازدارنده، مقاومت انتقال بار افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش یکپارچگی لایه اکسیدی است. البته افزایش غلظت از ۰/۲ به ۰/۴ باعث افت R_{ct} شده که این رفتار به وضوح نمایانگر پدیده‌های سطحی در حال وقوع در لایه هلمهولتز می‌باشد که در واقع نزدیک‌ترین لایه به سطح فلز است. ظرفیت لایه دوگانه نیز با حرکت از کمترین غلظت به بیشترین غلظت ابتدا دچار کاهش و سپس افزایش می‌شود. این وضعیت می‌تواند به علت تجمع غیریکنواخت کمپلکس‌های نیتریتی در غلظت‌های بالا باشد که سبب ایجاد نوعی ناهمگنی در ضخامت لایه هلمهولتز می‌گردد. در این شرایط با توجه به رابطه ۲، ظرفیت لایه دوگانه افت می‌کند. بطور کلی در این پژوهش بهترین غلظت بازدارنده نیتریتی در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن حاوی ۱/۸٪ وزنی یون کلرید در دمای ۲۵°C، ۰/۲ مولار بدست آمد.

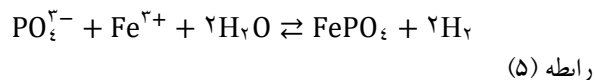
عملکرد این بازدارنده در ۱/۸٪ نمک NaCl شکل شماره ۱-ج نشان داده شده است. دلیل انتخاب این مدار این است که با توجه به اینکه در غلظت نمک ۱/۸٪، میزان حملات به سطح آرماتور بسیار کمتر است، لایه FeOOH حاصل از محیطقلیایی در حضور یون نیتريت، تا حد بالایی می‌تواند پایدار باقی بماند و فیلم کمپلکس نیتریتی روی این لایه تشکیل می‌شود. البته لایه نیتریتی در این حالت ضخامت کمتر و چسبندگی و جذب ضعیف‌تری دارد و لذا نسبت به حالتی که روی سطح فلز می‌نشیند مقاومت شیمیایی کمتری دارد. از این رو در اینجا با توجه به غلظت کمتر نمک است و شرایط ملایم‌تر است کمپلکس‌های نیتریتی هم‌چسبی مناسبی ندارند، لایه نیتریتی با مقاومت کمتری تسلیم و لایه FeOOH در برابر کلرید قرار می‌گیرد [۹]. در چنین شرایطی FeOOH به راحتی تخریب شده و خوردگی رخ می‌دهد. با توجه به وضعیت سطح، مدار معادل نسبت به حالت قبل متفاوت خواهد بود. چراکه در اینجا علاوه بر لایه مربوط به ترکیبات نیتریتی، لایه FeOOH-۲، نیز در سطح فلز موجود است. نمودار نایکوئست موجود در شکل ۱-ج نیز وجود دو فرکانس شکست و در نتیجه دو ثابت زمانی را نشان

جدول ۳- داده‌های امپدانس برای خوردگی فولاد کربنی در محلول ۱٪/۸ وزنی کلرید در دمای ۲۵°C با غلظت‌های مختلف نیتريت.

بازده (%)	CPE _{dl}		مقاومت انتقال بار (Ω · cm ²)	مقاومت محلول (Ω · cm ²)	غلظت (M)
	n	ظرفیت (Ω ⁻¹ · s ⁿ) (cm ⁻² × ۱۰ ^{-۵})			
-	۰/۹۲۱۵	۴/۰۴	۱۱۶۰۰۰	۱۷/۰۳	۰
۳۷/۲	۰/۸۹۹۶	۲/۳۵	۱۸۴۰۰۰	۱۵/۶۸	۰/۱
۶۹/۱	۰/۸۳۳۷	۱/۷۲	۳۷۵۰۰۰	۱۴/۷۵	۰/۲
۴۵/۶	۰/۷۹۵۱	۰/۶۵	۲۱۳۰۰۰	۱۵/۳۱	۰/۴

۳-۱-۲- دی‌سدیم هیدروژن فسفات

دومین بازدارنده معدنی مورد استفاده در این پژوهش دی‌سدیم هیدروژن فسفات است. بازدارنده‌های فسفاتی نیز همانند نیتریتی‌ها از طریق مکانیزم تشکیل کمپلکس عمل می‌کنند. کمپلکسی که تشکیل می‌شود عمدتاً از جنس فاز استرنجیت (FePO₄·2H₂O) یا فسفات آهن (FePO₄) است که از طریق واکنش بین یون فسفات و یون آهن سه ظرفیتی بصورت زیر تشکیل می‌شود [۱۰]:



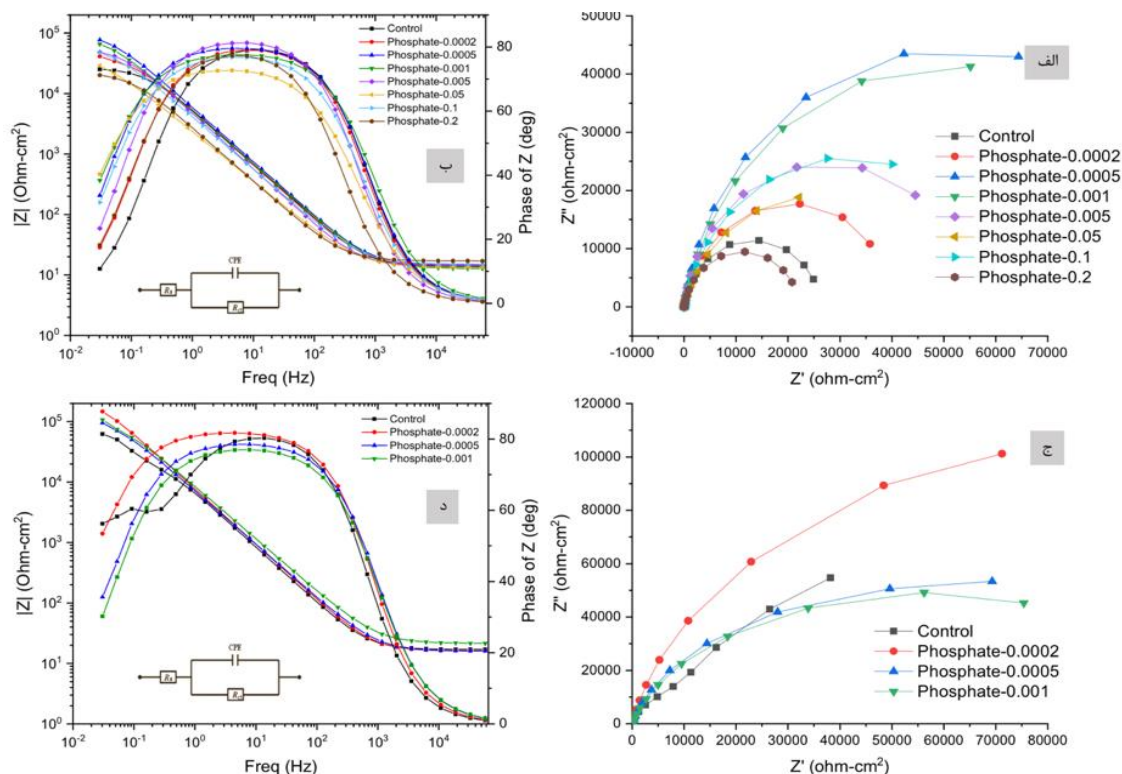
شکل ۲ نمودار نایکوئست و باد مربوط به غلظت‌های مختلف بازدارنده فسفاتی مورد استفاده در محلول شبیه‌ساز ساختار بتن حاوی ۳/۵٪ و ۱/۸٪ وزنی نمک NaCl در دمای ۲۵°C را نشان می‌دهد. خاصیت حفاظتی بازدارنده فسفاتی در محلول شبیه‌ساز ناشی از تشکیل لایه فیلم محافظی است که روی سطح فولاد شکل می‌گیرد. مقاومت شیمیایی نسبی این لایه امکان تشکیل محصولات خوردگی مانند FeCl₃ را تا حد زیادی برطرف می‌کند و لذا غیرفعال بودن سطح حفظ می‌شود [۱۴].

با توجه به نمودار نایکوئست و باد بازدارنده فسفاتی در محلول شبیه‌ساز ساختار بتن حاوی ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl در دمای ۲۵°C در شکل ۲، مشخص است که با افزایش غلظت بازدارنده

تا ۰/۰۰۵ مولار، مقاومت به خوردگی سطح آرماتور افزایش و سپس با افزایش بیشتر غلظت تا مقادیر ۰/۲ مولار، کاهش می‌یابد. بطوری که در غلظت نهایی، همانطور که از نمودار نایکوئست (۲-الف) مشخص است، میزان مقاومت به خوردگی آرماتور فولادی از محلول شبیه‌ساز کنترل نیز کمتر می‌شود.

جدول ۴ اطلاعات حاصل از برازش داده‌های تست امپدانس بازدارنده فسفاتی با استفاده از مدار ساده رندلر را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۴، تا غلظت ۰/۰۰۵ و تقریباً ۰/۰۰۱، بازدارنده فسفاتی توانسته به خوبی عمل کند بطوری که R_{ct} افزایش و ظرفیت خازن لایه دوگانه کاهش می‌یابد. نکته مورد اهمیت در مورد این بازدارنده این است که با توجه به مکانیزم عملکرد آن که در واقع تشکیل رسوب FePO₄ و فسفات آهن آب‌دار (استرنجیت) است، به مرور با افزایش غلظت، نسبت فاز استرنجیت به فسفات آهن بدون آب، افزایش می‌یابد [۱۴].

با توجه به قوام و هم‌چسبی کمی که در فاز استرنجیت وجود دارد، افزایش آن استحکام لایه موجود روی سطح را تحت الاشعاع قرار می‌دهد. لذا در غلظت‌های بالاتر، لایه تشکیل شده بر روی سطح مقاومت چندانی در برابر خوردگی از خود نشان نمی‌دهد. به همین دلیل است که داده‌های حاصل از برازش با مدار معادل، با افزایش غلظت بازدارنده فسفاتی به طرز چشمگیری افت می‌کند. شکل ۲-الف و ب نمودار نایکوئست و باد مربوط به غلظت‌های مختلف بازدارنده فسفاتی در دمای ۲۵°C حاوی ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl را نشان می‌دهد.



شکل ۲- نمودارهای (الف) نایکوئست و (ب) باد در دمای 25°C و ۳/۵٪ نمک NaCl برای دی‌سیدیم هیدروژن فسفات در غلظت‌های مختلف به همراه مدار ساده رندلز. نمودارهای (ج) نایکوئست و (د) باد در دمای 25°C و ۱/۸٪ نمک NaCl برای دی‌سیدیم هیدروژن فسفات در غلظت‌های مختلف به همراه مدار ساده رندلز.

جدول ۴- داده‌های امپدانس برای خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید در دمای 25°C با غلظت‌های مختلف فسفات.

بازده (%)	CPE _{dl}		مقاومت انتقال بار ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	مقاومت محلول $\Omega \cdot \text{cm}^2$	غلظت (M)
	n	ظرفیت ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n$) ($\text{cm}^{-2} \times 10^{-5}$)			
-	۰/۹۰۷۵	۳/۳۷	۲۶۴۹۰	۱۳/۸	۰
۳۶/۱	۰/۹۰۲۵	۳/۶۰	۴۱۴۳۰	۱۴/۳	۰/۰۰۰۲
۷۴/۶	۰/۸۹۹۵	۳/۲۲	۱۰۴۱۰۰	۱۴/۹	۰/۰۰۰۵
۷۳/۷	۰/۸۷۶۱	۳/۸۷	۱۰۰۹۰۰	۱۲/۷	۰/۰۰۱
۵۲/۴	۰/۹۲۳۹	۳/۸۲	۵۵۶۷۰	۱۴/۴۶	۰/۰۰۵
۴۶/۸	۰/۸۲۷۸	۹/۱۱	۴۹۷۹۰	۱۳/۲۵	۰/۰۵
۵۷/۹	۰/۸۷۲۶	۴/۸۱	۶۲۹۵۰	۱۵/۰۸	۰/۱
۰	۰/۸۹۳۸	۶/۹۱	۲۲۴۴۰	۱۷/۱۱	۰/۲

حاصل از برازش داده‌های این بازدارنده در این محلول نیز نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، پارامتر n - که نمودی از میزان یکنواختی سطحی است - کاهش می‌یابد، جدول ۵. علاوه بر این در بالاترین غلظت یعنی ۰/۰۰۱ مولار شاهد کمترین میزان بازده (۴/۲٪) هستیم که نشان دهنده این است که حضور و عدم حضور بازدارنده عملاً در حفاظت از پدیده خوردگی بی‌اثر بوده است.

با توجه به شکل ۲-ج و د، بهینه‌ترین عملکرد بازدارنده در غلظت ۰/۰۰۲ مولار است و با افزایش غلظت مقاومت به خوردگی آرماتور کاهش می‌یابد. در این حالت نیز مشاهده می‌شود که با توجه به کمتر بودن غلظت یون مهاجم کلرید و کاهش شدت حملات، لایه FeOOH حاصل از محیط قلیایی توانسته تا حد بالایی پایدار بماند و متعاقباً همانند نیتريت، چسبندگی ترکیبات فسفاتی به سطح را کاهش دهد. نتایج

جدول ۵- داده‌های امپدانس برای خوردگی فولاد کربنی در محلول ۱/۸٪ وزنی کلرید در دمای ۲۵°C با غلظت‌های مختلف فسفات.

بازده (%)	CPEdl		مقاومت انتقال بار (Ω) (cm^2)	مقاومت محلول (Ω) (cm^2)	غلظت (M)
	n	ظرفیت $(\Omega^{-1} \cdot s^n)$ $(cm^{-2} \times 10^{-5})$			
-	۰/۹۲۱۵	۴/۰۴	۱۱۶۰۰۰	۱۷/۰۳	۰
۵۸/۸	۰/۹۱۷۲	۲/۴۰	۲۸۱۰۰۰	۱۶/۱۵	۰/۰۰۰۲
۶/۶	۰/۸۸۶۸	۲/۷۲	۱۲۴۰۰۰	۱۵/۹۸	۰/۰۰۰۵
۴/۲	۰/۸۷۱۷	۲/۳۵	۱۲۱۰۰۰	۱۶/۳۸	۰/۰۰۱

تشکیل می‌دهند و اگر این فیلم توسط عوامل مخرب آسیب ببیند، یون‌های مولیبدات در نواقص جذب شده و از خوردگی حفره‌ای جلوگیری می‌کنند [۱۵]. در فرایند اکسیداسیون زیر لایه، مولیبدات احیا می‌شود که در ابتدا یون مولیبدات به $\text{MoO}(\text{OH})_2$ احیا شده و سپس به اکسید مولیبدینوم، تبدیل می‌شود [۱۶]. در مکانیزم رسوب، سدیم مولیبدات ذرات نامحلول FeMoO_4 ، MoCl_3 و $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ را تشکیل می‌دهد که روی دیواره‌های حفره‌ها نشسته و سبب غیر فعال شدن مجدد حفره‌ها می‌گردد [۱۱].

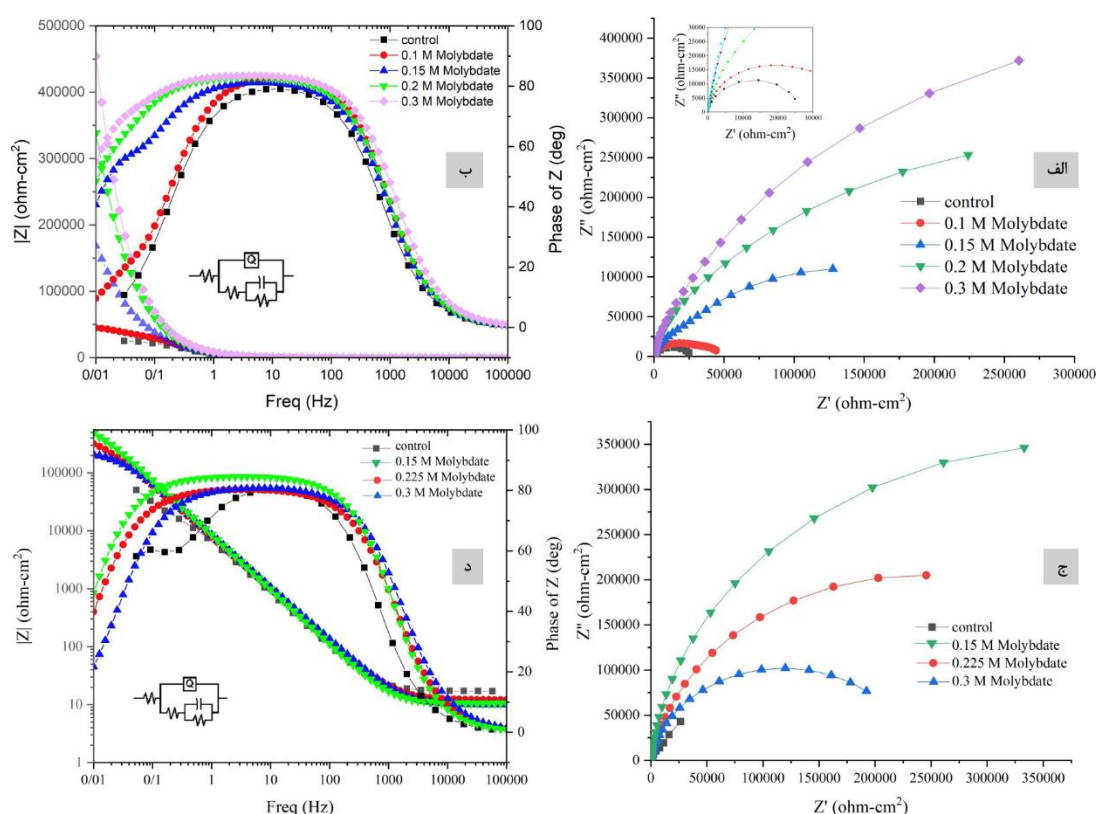
شکل ۳ نمودار نایکوئست و باد مربوط به بازدارنده مولیبداتی حاوی ۳/۵٪ و ۱/۸٪ وزنی نمک NaCl در دمای ۲۵°C در محلول شبیه را نشان می‌دهد. همان طور که از نمودارهای امپدانس الکتروشیمی نمونه‌ها پیداست با افزایش غلظت بازدارنده، قطر منحنی‌های امپدانس افزایش یافته است که این

۳-۱-۳- سدیم مولیبدات

سومین بازدارنده معدنی مورد بررسی در این پژوهش سدیم مولیبدات است. ترکیبات مولیبداتی مکانیزم عملکرد آندی دارند در عملکرد خود نیاز به حضور اکسیژن یا عوامل اکسیدکننده دارند. به طور کلی در حضور اکسیژن، FeMO_4 بروی لایه اکسید هیدروکسید آهن تشکیل می‌شود و پایداری آن را بهبود می‌بخشد. این بازدارنده تاثیر غیر مخربی بر محیط زیست ندارد و پتانسیل بالایی در امر حفاظت در برابر خوردگی دارد [۱۱-۱۲]. مطالعات زیادی روی مکانیزم بازدارندگی خوردگی مولیبدات‌ها انجام شده است. مکانیزم عملکرد بازدارندگی ترکیبات مولیبداتی به چند مرحله تقسیم می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به جذب، اکسیداسیون، رسوب اشاره نمود. در مکانیزم جذب، جذب رقابتی بین یون کلرید و مولیبدات اتفاق می‌افتد. مولیبدات‌ها در ابتدا یک فیلم جذبی

مولیبدات، جذب مولکول‌های مولیبدات روی سطح فولاد افزایش یافته و به تبع آن مقدار زاویه فازی افزایش می‌یابد که این امر ناشی از تشکیل یک لایه محافظتی است. به عبارت دیگر کاهش در ارتفاع زاویه فازی با کاهش غلظت بازدارنده، نشان دهنده عبور جریان از نواقص لایه محافظ است که به دلیل پوشیده شدن بخشی از سطح فولاد یا ناپایداری لایه محافظ مولیبدات است.

امر می‌تواند به معنی کاهش نرخ خوردگی نمونه‌های فولادی در اثر بازدارندگی سدیم مولیبدات باشد. افزایش غلظت یون کلرید از ۱/۸٪ به ۳/۵٪ وزنی باعث افزایش خوردگی نمونه فولادی و کاهش بازدارندگی سدیم مولیبدات می‌شود. با افزایش غلظت یون مولیبدات، یون‌ها روی سطح جذب می‌شوند و مناطق فعال آن را به طور کامل می‌پوشانند و با تشکیل فیلم جذبی از رسیدن یون‌های کلر به سطح جلوگیری می‌کنند. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت سدیم



شکل ۳- نمودارهای (الف) نایکوئست و (ب) باد در دمای ۲۵°C و ۳/۵٪ نمک NaCl برای سدیم مولیبدات در غلظت‌های مختلف به همراه مدار معادل. نمودارهای (ج) نایکوئست و (د) باد در دمای ۲۵°C و ۱/۸٪ نمک NaCl برای سدیم مولیبدات در غلظت‌های مختلف به همراه مدار معادل به کار گرفته شده.

فرکانس‌های بالا مشاهده می‌شود که R_f مربوط به مقاومت به جریان یون و C_f مربوط به خازن فیلم سطح و خواص دی الکتریک این فیلم می‌باشد. ثابت زمانی دوم $R_{ct} - C_{dl}$ در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود که مربوط به فرآیند

با توجه به مدار معادل موجود در شکل ۳ وجود دو تعذر در نمودار باد، نمایانگر دو ثابت زمانی است که مربوط به وجود به دو عنصر حافظه دار در سیستم است که از شکل مدار معادل آن نیز می‌توان به این قضیه پی برد. اولین ثابت زمانی $R_f.Q_f$ در

خوردگی و واکنش اکسایش-کاهش آهن می‌باشد. جدول ۶ پارامترهای حاصل از تطبیق طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج برازش شده، بیشترین بازدهی (۹۵٪) بدست آمده است که مربوط به غلظت ۰/۳ مولار سدیم مولیبدات است که می‌تواند این گونه توجیه شود که جذب مولیبدات در غلظت‌های بالاتر، بیشتر بوده است و محافظت بهتری از سطح فولاد در برابر یون‌های مخرب انجام داده است و سرعت خوردگی را کاهش داده است.

جدول ۶- داده‌های امپدانس برای خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید در دمای ۲۵°C با غلظت‌های مختلف مولیبدات.

غلظت (M)	مقاومت محلول ($\Omega \cdot cm^2$)	مقاومت انتقال بار ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE _{dl}		بازده (%)
			ظرفیت ($\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2} \times 10^{-5}$)	n	
۰	۱۳/۸	۲۶۴۹۰	۳/۳۷	۰/۹۰۷۵	-
۰/۱	۱۵/۲۷	۴۶۵۰۰	۲/۵۳۶	۰/۹۴۱۱	۴۳
۰/۱۵	۱۳/۲۱	۲۳۵۰۰۰	۲/۹	۰/۹۱۱۳	۸۵
۰/۲	۱۲/۱۱	۴۶۰۰۰	۲/۲	۰/۹۳۳۲	۹۳
۰/۳	۱۷/۰۸	۶۴۹۰۰۰	۲/۰۲	۰/۹۵۰۶	۹۵

همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت بازدارنده، مقاومت فیلم پسیو افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد فیلم پسیو مقاوم‌تر، پایدارتر و متراکم‌تر شده است. با افزوده شدن غلظت بازدارنده، ظرفیت لایه دوگانه کاهش یافته است که با جذب سطحی مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلز، ضخامت لایه دوگانه افزایش یافته است و طبق مدل هلمهولتز ظرفیت لایه دوگانه کاهش می‌یابد. با توجه به جدول ۷ در این پژوهش بهترین غلظت بازدارنده مولیبداتی در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن حاوی ۱/۸٪ وزنی یون کلرید در دمای ۲۵°C، در غلظت ۰/۱۵ مولار بدست آمد.

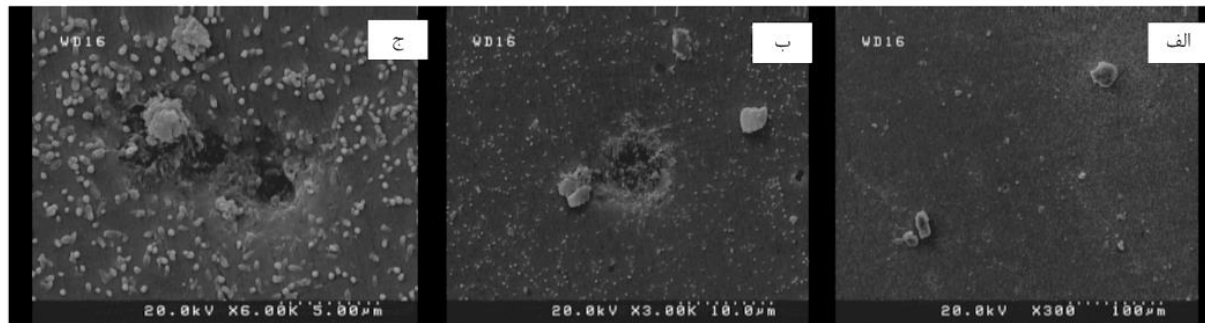
جدول ۷- داده‌های امپدانس برای خوردگی فولاد کربنی در محلول ۱/۸٪ وزنی کلرید در دمای ۲۵°C با غلظت‌های مختلف مولیبدات.

غلظت (M)	مقاومت محلول ($\Omega \cdot cm^2$)	مقاومت انتقال بار ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE _{dl}		بازده (%)
			ظرفیت ($\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2} \times 10^{-5}$)	n	
۰	۱۷/۰۳	۱۱۶۰۰۰	۴/۰۴	۰/۹۲۱۵	-
۰/۱۵	۱۶/۶۱	۶۲۸۰۰۰	۱۲/۲۱	۰/۹۰۳۲	۸۱
۰/۲۲۵	۱۷/۱۱	۴۵۸۰۰۰	۱۴/۳۲	۰/۸۹۹۱	۷۴
۰/۳	۱۸/۹	۲۴۱۰۰۰	۲۵/۸۷	۰/۹۴۱۱	۵۲

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

همان‌طور که از شکل ۴ مشخص است، سطح نمونه‌ی جلا داده شده در اثر غوطه وری در محیط بازی حاوی سدیم کلرید به شدت خورده شده است و در سطح فولاد حفره‌های ناشی از خوردگی غیر یکنواخت مشاهده می‌شود. همان‌طور که در مقدمه ذکر شد، پیدایش این گونه حفرات ناشی از وجود و تجمع ناشی از یون کلر در برخی از مناطق مستعد به حفره‌زنی می‌باشد و پیدایش و رشد این حفرات با گذشت زمان از عمر مفید سازه خواهد کاست و سبب خسارات غیر قابل پیش‌بینی و جبران ناپذیری می‌گردد [۳]. با گذشت زمان و ایجاد حفره‌های جدید به همراه رشد حفره‌های موجود، از یکنواختی سطح خواهد کاست که تاثیر آن را می‌توان بر پارامتر n در آزمون طیف امیدانس الکتروشیمیایی مشاهده نمود. با توجه به مقادیر n گزارش شده در جدول‌های موجود در بخش ۳-۱، بیشترین مقادیر n در دو صورت به دست خواهد آمد، حالت اول آن است

که پدیده خوردگی بر روی سطح فولاد رخ نداده باشد و حالت دوم هنگامی اتفاق می‌افتد که با افزودن بازدارنده خوردگی به مقادیر کافی، متناسب با نحوه عملکرد بازدارنده (ایجاد ترکیب کمپلکس با فلز در سطح، جذب سطحی و...) از خوردگی عمومی و موضعی جلوگیری شود و به تبع آن ناهمگونی سطحی کاهش خواهد یافت و میزان آن با افزایش غلظت بازدارنده بیشتر می‌شود. در شکل شماره ۴ نمونه شاهد مشاهده می‌شود. با توجه به این شکل وجود حفرات ناشی از خوردگی در تصویر نمایان است که در اطراف این حفرات برجستگی‌هایی مشاهده می‌شود که نشان دهنده محصولات خوردگی از قبیل اکسیدها و هیدروکسیدها می‌باشد. در منابع ذکر شده است که تشکیل حفرات عمدتاً در نواحی مستعد از لحاظ انرژی (انرژی بالاتر) رخ می‌دهد، از این رو بیشتر حفرات در فصل مشترک‌های بین فاز و مرز دانه‌ای تشکیل می‌شوند.



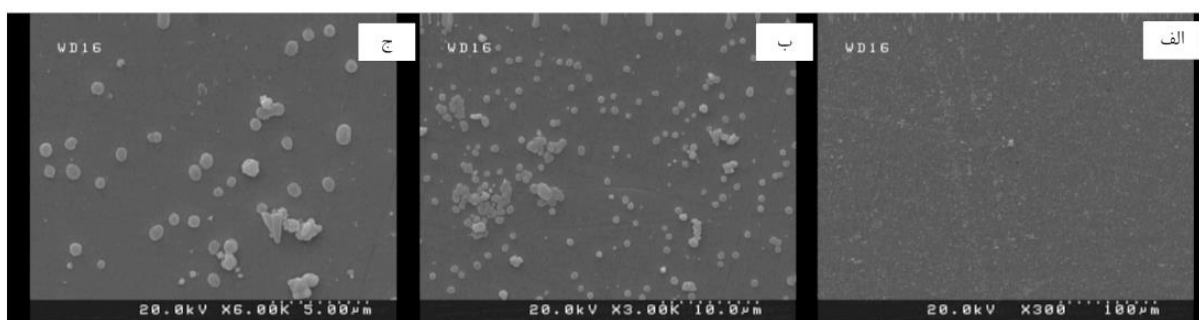
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌ی به کار برده شده در محلول شبیه‌ساز دارای ۳/۵٪ وزنی نمک سدیم کلرید در دمای ۲۵°C در بزرگنمایی‌های مختلف.

ناشی از خوردگی موضعی کاهش شدیدی داشته است که نشان از تشکیل کمپلکس بر روی سطح فلز دارد. در شکل شماره ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده از بازدارنده معدنی فسفاتی نشان داده شده است. این بازدارنده همانند بازدارنده نیتریتی یک بازدارنده لایه ساز (ایجاد کمپلکس) است. همان‌طور که در بخش‌های قبل ذکر شد، این بازدارنده

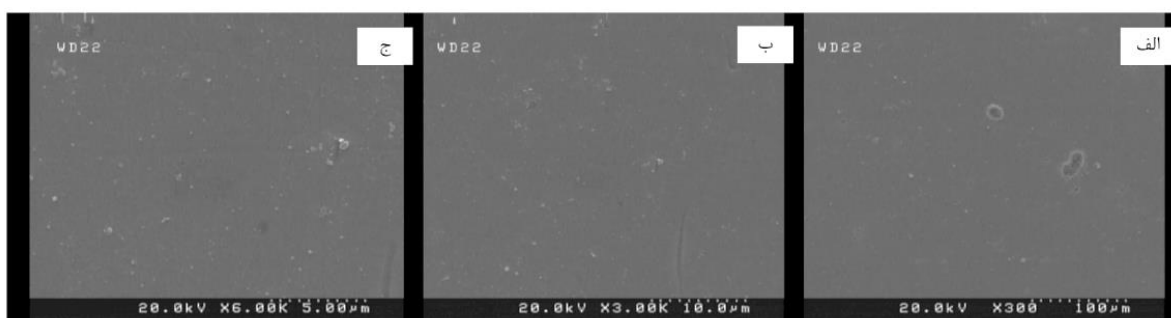
در شکل شماره ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده از بازدارنده معدنی نیتریتی نشان داده شده است. اصول عملکرد این نوع از بازدارنده‌ها به صورت تشکیل کمپلکس بر روی سطح فلز خواهد بود و به این ترتیب از خوردگی موضعی تا حد زیادی جلوگیری می‌شود [۹]. با مقایسه این تصاویر با تصاویر مربوط به نمونه شاهد مشاهده می‌شود که میزان حفرات

به دلیل واکنش با ترکیبات هیدروکسیدی موجود در بتن یک سری ترکیبات نامحلول با قابلیت بستن حفرات ایجاد می کنند و از عملکرد بازدارندگی این ترکیبات خواهد کاست [۸].

راندمان عملکردی پایین تری به نسبت نیتریتی ها دارد که با مشاهده تصاویر تعدادی از حفرات ناشی از خوردگی موضعی مشاهده می شود که تعداد و اندازه این حفرات به نسبت بازدارنده نیتریتی بیشتر می باشد. از سوی دیگر بازدارنده های پایه فسفاتی



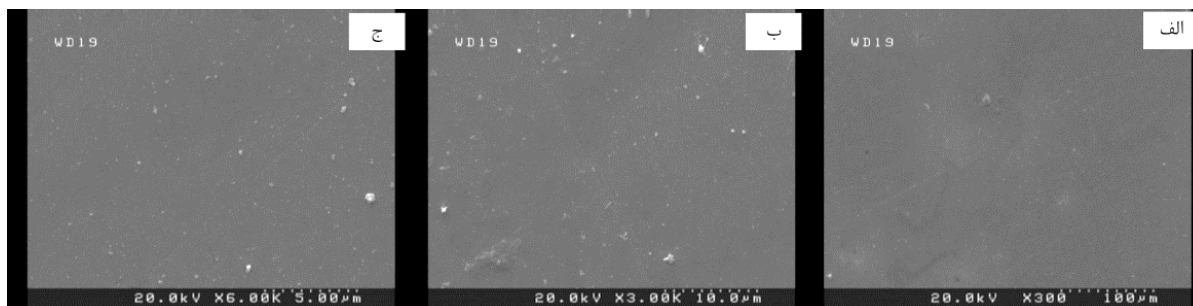
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه ی به کار برده شده در محلول شبیه ساز دارای ۰/۵٪ وزنی نمک سدیم کلرید در دمای ۲۵°C حاوی غلظت ۰/۶ مولار از بازدارنده سدیم نیتريت در بزرگنمایی های مختلف.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه ی به کار برده شده در محلول شبیه ساز دارای ۰/۵٪ وزنی نمک سدیم کلرید در دمای ۲۵°C حاوی غلظت ۰/۰۰۰۵ مولار از بازدارنده فسفاتی در بزرگنمایی های مختلف.

بازدارنده های مورد بررسی عملکرد بهتری داشته و میزان و ابعاد حفرات ناشی از خوردگی حفره ای بر روی آن نسبت به سایر بازدارنده ها کمتر است. هم چنین سطح مشاهده شده از صافی و یکنواختی مناسبی برخوردار است.

در شکل شماره ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده از بازدارنده معدنی مولیبداتی نشان داده شده است. همانطور که گفته شد مولیبدات ها بازدارنده هایی با مکانیزم آندی بوده که در حضور اکسیژن یا عامل اکسید کننده، بر روی سطح فلز تشکیل فیلم می دهند [۱۱]. این بازدارنده نسبت به سایر



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌ی به کار برده شده در محلول شبیه‌ساز دارای ۳/۵٪ وزنی نمک سدیم کلرید در دمای ۲۵°C حاوی غلظت ۰/۰۰۰۵ مولار از بازدارنده مولیبداتی در بزرگنمایی‌های مختلف.

نتیجه‌گیری

با بررسی مطالعات انجام شده در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن، ترکیبات نیتریتی، فسفاتی و مولیبداتی به ترتیب در غلظت‌های ۰/۶، ۰/۰۰۰۵ و ۰/۳ مولار، منجر به دستیابی به بازده‌های ۸۹، ۷۵ و ۹۵ درصدی در محلول حاوی ۳/۵٪ وزنی NaCl شدند. همچنین غلظت ۱/۸٪ وزنی NaCl، بازدارنده‌های نیتریتی، فسفاتی و مولیبداتی به ترتیب در غلظت‌های ۰/۲، ۰/۰۰۰۲ و ۰/۱۵ مولار، بالاترین بازده عملکردی را از خود نشان دادند. غلظت بالای بازدارنده نیتریتی و مولیبداتی، به دلیل ماهیت آن‌دی آن است، چراکه کمتر شدن نسبت $[NO_3^-]/[Cl^-]$ از مقدار ۰/۴، منجر به پوشش نامناسب و غیریکنواخت در مکان‌های آن‌دی می‌گردد و افزایش احتمال خوردگی حفره‌ای در این مناطق افزایش می‌گردد. از سوی دیگر بازدارنده فسفاتی می‌تواند در مقادیر بسیار کمتر از دو بازدارنده نیتریتی و مولیبداتی عملکرد حفاظتی مناسبی از خود نشان دهند و این ترکیبات در غلظت‌های کم توانایی ایجاد رسوبات غیر محلول در بتن را دارند که ایجاد این رسوبات عملکرد موثری در مقابله با نفوذ یون‌های کلرید ایفا می‌کنند. از طرفی بازدارنده‌های مولیبداتی راندمان عملکردی بالایی در غلظت بالا و پایین کلراید از خود نشان داد. همچنین در بررسی‌های میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص گردید که استفاده از این سه بازدارنده تعداد و فاصله حفرات سطحی را تا حد بسیار زیادی نسبت به نمونه‌ی شاهد کاهش می‌دهد که بیانگر تعویق شروع خوردگی حفره‌ای نسبت به نمونه شاهد است.

مراجع

- [1] Zhang, Fan, et al. "Investigation and application of mussel adhesive protein nanocomposite film-forming inhibitor for reinforced concrete engineering." *Corrosion Science* 153 (۲۰۱۹): ۳۳۳-۳۴۰.
- [2] Toujas, S., M. Vázquez, and María Beatriz Valcarce. "Unexpected effect of citrate ions on the corrosion process of carbon steel in alkaline solutions." *Corrosion Science* 1۲۸ (۲۰۱۷): ۹۴-۹۹.
- [3] Ogunsanya, I. G., and C. M. Hansson. "Influence of chloride and sulphate anions on the electronic and electrochemical properties of passive films formed on steel reinforcing bars." *Materialia* ۸ (۲۰۱۹): ۱۰۰۴۹۱.
- [4] Cao, Chong, Moe MS Cheung, and Ben YB Chan. "Modelling of interaction between corrosion-induced concrete cover crack and steel corrosion rate." *Corrosion Science* 69 (2013): ۹۷-۱۰۹.

- [5] Yan, Lei, Guang-Ling Song, and Dajiang Zheng. "Magnesium alloy anode as a smart corrosivity detector and intelligent sacrificial anode protector for reinforced concrete." *Corrosion Science* 155 (2019): 13-2۸.
- [6] Finšgar, Matjaž, and Jennifer Jackson. "Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review." *Corrosion science* 86 (2014): 17-41.
- [7] Zhao, Yazhou, et al. "Corrosion inhibition efficiency of triethanolammonium dodecylbenzene sulfonate on Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution." *Corrosion Science* 1۵۸ (۲۰۱۹): ۱۰۸۰-۹۷.
- [8] Das, Jyoitsh Kumar, and Bulu Pradhan. "Effect of cation type of chloride salts on corrosion behaviour of steel in concrete powder electrolyte solution in the presence of corrosion inhibitors." *Construction and Building Materials* 2۰۸ (۲۰۱۹): ۱۷۵-۱۹۱.
- [9] Okeniyi, Joshua Olusegun, et al. "Effect of NaNO₂ and C₆H₁₅NO₃ synergistic admixtures on steel-rebar corrosion in concrete immersed in aggressive environments." *Advances in Materials Science and Engineering* 2015 (2015).
- [10] Mohagheghi, Amir, and Reza Arefinia. "Corrosion inhibition of carbon steel by dipotassium hydrogen phosphate in alkaline solutions with low chloride contamination." *Construction and Building Materials* 187 (2018): 760-۷۷۲.
- [11] Sagoe-Crentsil, K. K., V. T. Yilmaz, and F. P. Glasser. "Properties of inorganic corrosion inhibition admixtures in steel-containing OPC mortars Part 1: Chemical properties." *Advances in cement Research* 4.15 (1992): 91-۹۶.
- [12] Sastri, V. S., and J. Bednar. "Corrosion inhibition in coal-water slurries." *Materials Performance* 29.5 (1990): 44-4۶.
- [13] Skale, Saša, Valter Doleček, and Mojca Slemnik. "Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings." *Corrosion Science* 4۹.۳ (۲۰۰۷): ۱۰۴۵-۱۰۵۵.
- [14] Elshami, Ahmed A., et al. "Novel anticorrosive zinc phosphate coating for corrosion prevention of reinforced concrete." *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 2۱.۵ (2017): 572-593.
- [15] El Din, AM Shams, and Liufu Wang. "Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate." *Desalination* 107.1 (1996): 29-4۳.
- [16] Zhou, Yun, Yu Zuo, and Bing Lin. "The compounded inhibition of sodium molybdate and benzotriazole on pitting corrosion of Q235 steel in NaCl+ NaHCO₃ solution." *Materials Chemistry and Physics* 192 (2017): 86-۹۳.