

بررسی پیشگیری از خوردگی فلز مس با استفاده از پوشش‌های حاصل از ترکیبات سبز

محمد کاظم‌زاده^{۲*}، نازیلا خرم‌مسلك^۴، پویا عابدی^۳، خلیل فرهادی^{۱*}

^{۱*} دکترای شیمی تجزیه- گروه شیمی تجزیه- دانشکده شیمی- دانشگاه ارومیه
^{۲*} دانشجوی دکترا شیمی تجزیه- گروه شیمی تجزیه- دانشکده شیمی- دانشگاه ارومیه
^۳ دانشجوی دکترا شیمی تجزیه- گروه شیمی تجزیه- دانشکده شیمی- دانشگاه ارومیه
^۴ دکترای شیمی فیزیک- گروه شیمی- دانشکده شیمی- دانشگاه صنعتی ارومیه

* نویسنده مسئول: kh.farhadi@urmia.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۹

چکیده

استفاده از پوشش‌های مهارکننده خوردگی یکی از ساده‌ترین و پرکاربردترین روش‌ها برای مهار خوردگی فلزات می‌باشد. لیکن استفاده از این مهارکننده‌های خوردگی می‌تواند همراه با مضرات محیط زیستی باشد، لذا انجام مطالعه و تحقیق در مورد مهارکننده‌های سبز و توسعه کاربرد آنها امری ضروری می‌نماید. در این کار پژوهشی اثر مهارکنندگی بیوپلیمر و نقاط کوانتومی کربن، در نقش مهارکننده‌های خوردگی سبز، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. این مهارکننده‌ها قابلیت استخراج با روش‌های ساده و کم هزینه را داشته و ترکیباتی ارزان، در دسترس و تجدیدپذیر می‌باشند. علاوه بر این، پسماند آن‌ها در طبیعت تجزیه پذیر می‌باشد. تمامی مطالعات انجام شده، بر روی الکتروود مس به عنوان فلز مورد حفاظت و در محیط خورنده ۳/۵٪ سدیم کلرید گزارش شده است. مطالعات خوردگی با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱، نمودارهای تافلی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ صورت پذیرفته و نتایج حاصله نشان دهنده لایه نشانی قابل قبول این مهارکننده‌ها روی سطح الکتروود مس و کاهش جریان‌های خوردگی در بازه زمانی چند ساعته تا چند روزه می‌باشند. طبق نتایج حاصله، پوشش نقاط کوانتومی کربن حاصل از محلول‌هایی با غلظت بالاتر (۱.۵٪ وزنی-وزنی) و پوشش بیوپلیمر زئین حاصل از محلول‌هایی با غلظت‌های پایین‌تر (۰.۵٪ وزنی-وزنی) مقاومت در برابر خوردگی بالاتری را برای الکتروود مس ایجاد نمودند. نتایج حاکی از این بود که این بازدارنده‌ها از نوع مختلط می‌باشد. شدت جریان خوردگی الکتروود مس در محلول NaCl از مقدار $10^{-6} \times 10^{-8} \text{ A.cm}$ در عدم حضور بازدارنده به مقدار $10^{-7} \times 10^{-4} \text{ A.cm}$ کاهش یافته است در بازه ۲۴ ساعت که نشان دهنده عملکرد بسیار خوب این بازدارنده در کاهش جریان خوردگی می‌باشد.

کلیدواژه: خوردگی، مهارکننده، بیوپلیمر، زئین، کربن کوانتم دات، مس

¹EIS

²SEM

Investigation and Comparison of the Coating Effect of Two Green Inhibitors on Copper Metal.

M. Kazemzadeh^{*2}, N.Khorrammaslack⁴, P. Abedi³, Kh. Farhadi^{*1}

^{*1}Ph.D.in Analytical Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University

^{*2}Ph.D. Student in Analytical Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University

³Ph.D Student.in Analytical Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University

⁴Ph.D.in physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Chemistry ,Urmia University of Technology

* Corresponding Author: kh.farhadi@urmia.ac.ir

Submission: 2024, 09, 11 Acceptance: 2025, 03, 19

Abstract

Using corrosion inhibitors as thin film is one of the simplest and most widely methods in controlling the corrosion of metals. The problem is that these inhibitors can be harmful to the environment; so the research and development of green inhibitors is essential. This research examines and compares the inhibition efficiency of a green biopolymer called Zein with carbon quantum dots. Both of these inhibitors are naturally synthesized, cheap, available, renewable and can be extracted by simple methods with low cost, in addition, their waste is degradable in nature. All studies are reported on copper electrode in 3.5% sodium chloride corrosive environment. The obtained results were analyzed through electrochemical impedance spectroscopy, Tafel plots and scanning electron microscope images indicating that the coating of these inhibitors on the surface of the copper electrode was efficient enough that causes corrosion currents reduction in a few hours up to many days. Also, the results showed that higher concentrations for carbon quantum dots and lower concentrations for Zein biopolymer showed better corrosion resistance.

Keywords: Corrosion, Copper, Biopolymers, coating, Zein, green, Carbon quantum dots.

۱- مقدمه

خوردگی را می‌توان نتیجه واکنش شیمیایی تخریبی یک فلز یا آلیاژهای یک فلز با محیط خود دانست [۱]. همه‌ی فلزات تمایل دارند به حالت پایدار خود تبدیل شوند که در اثر این تبدیل مقداری انرژی آزاد می‌شود. به عنوان مثال در فرآیند خوردگی فلز مس، اتم‌های این فلز با از دست دادن الکترون به کاتیون خود تبدیل می‌شوند [۲].

خوردگی مسئله‌ای مخرب و هزینه‌بردار است که همه ساله موجب هدر رفتن مبالغ زیادی در صنعت شده و زیان‌های مالی و جانی فزاینده‌ای را به بشر تحمیل کرده است. در یک آمار جدید دیگر هم می‌توان دریافت که با استفاده از رویکردهای مختلف، هزینه‌های خوردگی تقریباً معادل ۳٪ الی ۴٪ از تولید ناخالص داخلی هر کشوری^۱ می‌باشد. در سال ۲۰۱۳ هزینه جهانی خوردگی چیزی بالغ بر ۲/۵ تریلیون دلار آمریکا گزارش شده است [۳]. با استفاده از روش‌های کنترل خوردگی موجود، تخمین زده می‌شود که صرفه جویی بین ۱۵ الی ۳۵ درصد هزینه خوردگی، یعنی سالانه بین ۸۷۵-۳۷۵ میلیارد دلار به صورت جهانی قابل تحقق باشد که مبلغ بسیار بزرگی است [۳]. لذا خوردگی و کنترل آن در عمل یک عنصر مهم است که در واقع وجود چنین خسارات مالی بالا برای دولت‌ها، ضرورت بررسی و مطالعه خوردگی به همراه ارائه راهکارهایی برای جلوگیری از خوردگی یا به حداقل رساندن آن را ایجاب می‌کند [۴].

مس و آلیاژهای آن به دلیل خواص مطلوبی مانند مقاومت خوب در برابر خوردگی، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، قابلیت کار مکانیکی و چکش‌خواری، به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شوند. مس به عنوان یک فلز نجیب شناخته می‌شود که به دلیل تشکیل یک لایه محافظ اکسیدی یا لایه غیرسانای محصولات خوردگی روی سطح خود، مقاومت مناسبی در برابر خوردگی در اتمسفر و برخی محیط‌های شیمیایی از خود نشان می‌دهد. با این حال، بسته به شرایط محیطی، خوردگی حفره‌ای ممکن است در سطح مس در حضور اکسیژن و برخی آنیون‌های مهاجم مانند کلرید و سولفات رخ دهد. خوردگی مس و تشکیل محصولات خوردگی روی سطح آن تأثیر منفی بر عملکرد سیستم‌های ساخته شده از مس داشته و

ممکن است کارایی آنها را کاهش دهد. با توجه به استفاده گسترده از مس در صنایع مختلف، موضوع خوردگی و محافظت از خوردگی مس توجه زیادی را به خود جلب کرده و مطالعات بسیاری تاکنون در این زمینه انجام شده و همچنان ادامه دارد [۵].

روش‌های متعددی جهت جلوگیری از خوردگی وجود دارد. از بین انواع این روش‌ها، استفاده از مهارکننده‌های خوردگی با توجه به مزایایی مانند کارآیی و سهولت استفاده در صنعت، یکی از بهترین و متداول‌ترین روش‌ها می‌باشد [۶]. مهارکننده‌ها در واقع یک سری مواد یا ترکیبات شیمیایی هستند که اگر به میزان مناسب به محیط خورنده افزوده شوند، می‌توانند باعث مهار کامل یا کاهش میزان خوردگی در فلز مربوطه می‌شوند. جذب و قرارگیری مهارکننده روی سطح فلز، باعث تشکیل یک لایه یا فیلم پوششی می‌شود به طوریکه این لایه محافظ می‌تواند با ممانعت و یا کند کردن سرعت مبادله الکترون در طی واکنش‌های آندی-کاتدی سبب کاهش سرعت خوردگی شود [۷].

بیوپلیمرها یا زیست‌بسیارها به دسته‌ای از ماکرومولکول‌های گفته می‌شود که از منابع طبیعی استخراج می‌شوند. پلی‌ساکاریدها، پلی‌نوکلئوتیدها (دی‌ان‌ای و آر‌ان‌ای) و پلی‌پپتیدها نمونه‌هایی رایج از زیست‌بسیارها هستند. توسعه مواد بیوپلیمری اهمیت بالایی دارد زیرا این مواد بر خلاف پلیمرهای امروزی که از مواد نفتی به دست می‌آیند، به محیط زیست برگشت پذیر بوده و بنابراین جزو مواد آلوده کننده محیط زیست به شمار نمی‌آیند [۸]. از میان انواع بیوپلیمرهای طبیعی، در این کار تحقیقاتی، بیوپلیمر زئین که به عنوان یک پروتئین گیاهی هست، مورد مطالعه و تحقیق قرار خواهد گرفت [۹]. زئین، پلیمر فیبری و پروتئینی است که دارای مقدار کمی اسید آمینه اسیدی و بازی است ولی غنی از آمیدها، لوسین، پرولین و آلانین است [۱۰]. این پروتئین در هاگ ذرت یافت شده و بطور تجاری از گلوتن ذرت توسط الکل استخراج می‌شود و به عنوان محصول جانبی صنعت بیواتانول می‌باشد. ساختار این ماده در شکل ۱ نشان داده شده است.

^۱GPD

۲- مواد و روش تحقیق

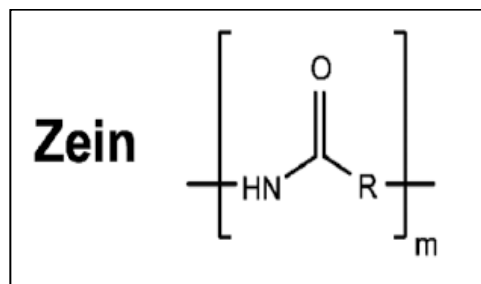
الف) مواد: زئین با درصد خلوص ۱۰۰ درصد، اتانول با خلوص ۹۶ درصد و نمک سدیم کلرید ۹۹/۹۹٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. جهت تهیه کربن کوانتم دات، از شیره انگور محلی شهر ارومیه استفاده شد.

الکترودهای مسی مورد مطالعه میله‌هایی با قطر ۰/۴ میلی‌متر می‌باشند که سطح مقطع آنها (با مساحت ۰/۱۲۵۶ سانتیمتر مربع) در تماس با محلول قرار می‌گیرد. به منظور پاک‌سازی و فعال‌سازی الکترودهای مسی، ابتدا میله‌های مسی را به مدت چند ثانیه کوتاه در نیتریک اسید خالص فرو برده و سریعاً خارج نموده و سپس با آب فراوان شستشو می‌دهیم. در ادامه بدنه الکترودها به طور مکانیکی با کاغذ سمباده ۱۵۰ و ۶۰۰ و ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ درجه صاف و صیقلی می‌شود و سپس با مقدار زیادی آب مقطر و آب دیونیزه شسته و خشک می‌گردد و در نهایت به مدت ۱۵ دقیقه در حلال استون در اولتراسونیک قرار داده می‌شود تا هر گونه آلودگی از سطح آنها پاک شود و سپس با آب مقطر شسته و خشک می‌شود.

مکانیسم خوردگی فلز مس در محلول سدیم کلرید در شکل ۲ ارائه شده است [۱۲].

با توجه به قابلیت انحلال ضعیف زئین در آب خالص، ترکیب آب و الکل اتانول برای تهیه محلول زئین مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور از نسبت هفت به سه اتانول به آب مقطر، برای تهیه محلول حاوی زئین بهره گرفته شد که در نهایت محلول‌های ۰/۵٪ تا ۱/۵٪ برای زئین و ۱٪ تا ۵٪ برای کربن کوانتم دات برای ادامه آزمایشات بعدی تهیه گردید.

تهیه کربن دات با روش هیدروترمال انجام گرفت. شیره انگور به مدت ۵ دقیقه در مایکروویو قرار گرفت تا ماده تیره‌ای حاصل شود که خواص فلوئورسانی داشت.



شکل ۱. ساختار زئین [۱۲].

نقاط کوانتومی کربن، نانوذرات کربنی کوچک (اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر) با نوعی غیرفعال‌سازی سطحی هستند. کربن‌ها در سطح کوانتومی دارای سطوح اثر ناپذیری هستند و ویژگی‌هایی مانند پایداری بسیار زیاد، رنگ‌پذیری در برابر تابش نور، زیست سازگاری، سمیت پایین، صرفه اقتصادی، فراوانی مواد اولیه در طبیعت و هزینه ساخت پایین باعث شده است بسیار مورد توجه قرار گیرند. این نانو ساختارها به دلایلی چون ابعاد بسیار ریز و وجود ساختار یکدست در آن‌ها و تنوع روش‌های تولیدی ساده و بخصوص قابلیت جایگزین کردن آن‌ها با کوانتوم دات‌های فلزی سمی مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند [۱۱]. در این پژوهش اثر محافظتی مهارکننده‌ی خوردگی زئین با اثر محافظتی مهارکننده‌ی خوردگی نقاط کوانتومی کربن در محافظت از مس در محیط خورنده ۳/۵٪ NaCl بررسی و مقایسه خواهد شد. بررسی اثر حفاظتی این لایه‌های محافظ، با استفاده از روش‌های متفاوتی به عمل آمده است. پوشش‌های محافظ با تشکیل یک فیلم نازک روی سطح الکتروود مس، لایه نشانی شده و عملکرد خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از نمودارهای تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ مورد بررسی قرار خواهد گرفت. پوشش‌های قرار داده شده بطریق بوسیله طیف‌سنجی FT-IR و عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ شناسایی خواهد شد.

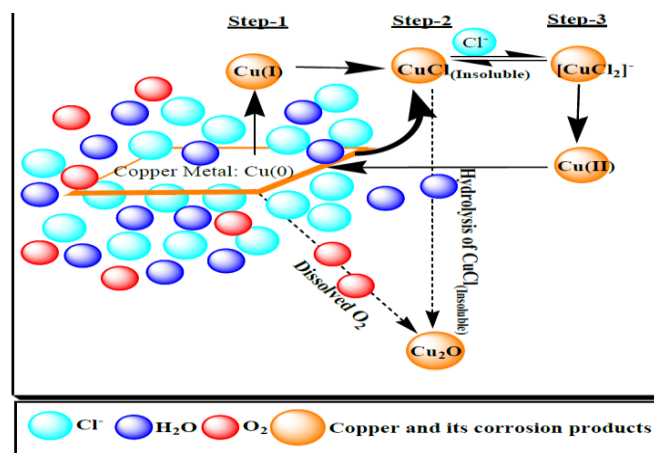
^۱EIS

^۲SEM

اعمال شده ۰/۰۱ تا ۱۰۰ هزار هرتز بوده و دامنه ولتاژ سینوسی محرک ۵ میلی ولت انتخاب شده است. ولتاژ ۵ میلی ولت اعمال شده سیستم را از تعادل خارج نکرده و امکان استفاده از ریاضیات خطی در تفسیر داده‌های امپدانی را ممکن می‌سازد. با استفاده از نرم افزار Zview و نتایج حاصل از داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مدار الکتریکی معادل مناسب را انتخاب نموده و با فیت داده‌ها میزان مقاومت سیستم‌های مختلف تعیین می‌شود. در ادامه برای تایید داده‌های امپدانی نمودارهای پلاریزاسیون تافلی الکترودهای اصلاح شده نیز مورد بررسی قرار می‌گیرند. برای رسم نمودارهای تافلی از نرم افزار GPES استفاده شده است. به این منظور، پس از تثبیت پتانسیل الکتروده در محلول سدیم کلرید، رسم نمودارهای تافلی الکتروده مس دارای پوشش محافظ و الکتروده مس بدون پوشش از پتانسیل ۰/۲۵۷V + تا ۰/۲۵۷V - نسبت به پتانسیل مدار باز^۲ انجام گرفت.

ب) دستگاه‌ها: در تمامی مطالعات، اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات (Autolab) مدل (PGSTAT30) ساخت شرکت Metrohm کشور هلند مجهز به نرم افزارهای FRA و GPES انجام گرفته است. جهت تصویربرداری از سطح الکتروده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN MIRA3 ساخت جمهوری چک استفاده شده است. از دستگاه FT-IR مدل jasco4100 برای گرفتن طیف فروسرخ بهره گرفته شد.

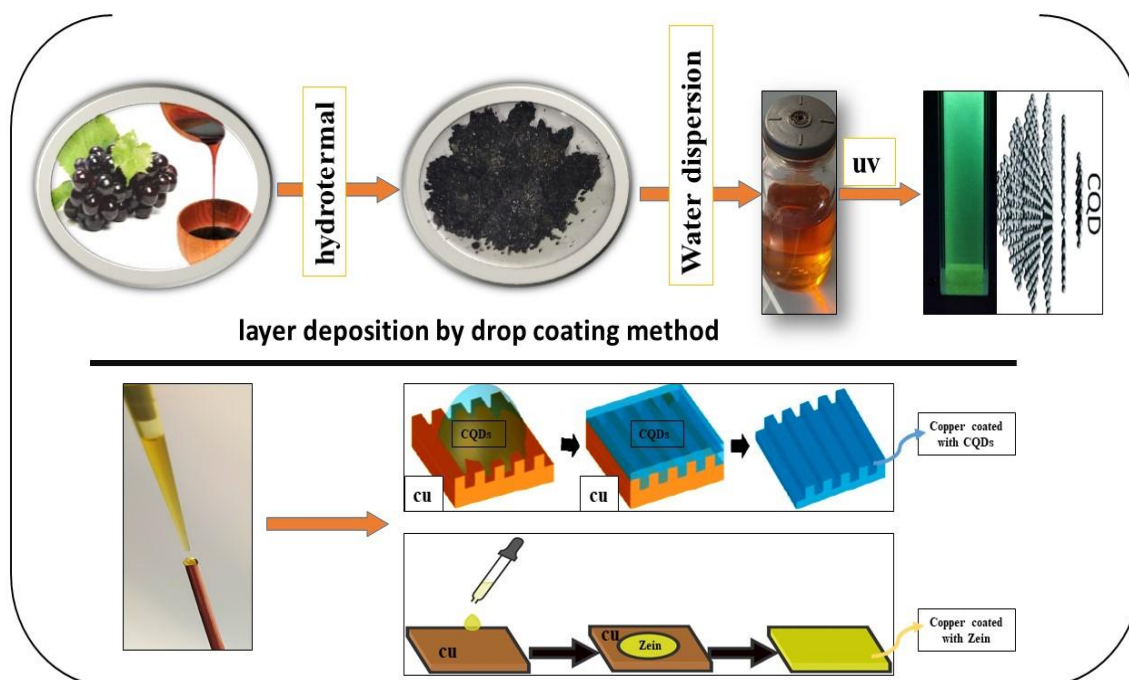
پس از اینکه الکتروده مس به صورت کامل تمیز و صیقلی شد، از محلول‌های زئین و نقاط کوانتومی کربن روی آن قرار داده شد و اجازه داده شد تا در محیط خشک شده و در نتیجه یک لایه نازک طبق شکل ۳ در سطح الکتروده ایجاد شود. نکته مهم در این بارگذاری، قرار دادن قطره^۱ مورد نظر از غلظت‌های مختلف زئین و کربن کوانتوم دات سنتز شده آن است که بارگذاری در سطح الکتروده مس باید روی سطح مقطع انتهایی میله که به خوبی صاف و صیقلی شده، انجام شود و باقیمانده میله باید به صورت کامل لاک خورده شود که فقط سطح مقطع این میله‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. بعد از آماده سازی الکترودها جهت بررسی اثر حفاظتی پوشش‌ها در برابر خوردگی، الکترودها در سل الکتروشیمیایی دارای محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید قرار داده می‌شود که در آن الکتروده مس لایه نشانی شده توسط فیلم زئین و لایه کربن کوانتوم دات به عنوان الکتروده کار، الکتروده نقره/ نقره کلرید به عنوان الکتروده مرجع و الکتروده استیل ضدزنگ به عنوان الکتروده کمکی مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا الکترودهای اصلاح شده در محلول خورنده سدیم کلرید قرار گرفته و پتانسیل مدار باز آنها اندازه‌گیری می‌شود تا از تثبیت پتانسیل اطمینان حاصل شود. بعد از تثبیت پتانسیل، ابتدا اندازه‌گیری‌های امپدانی و سپس تافلی انجام می‌شود. برای انجام مطالعات امپدانی و رسم نمودارهای نایکویست، بد و فاز بد، از نرم افزار FRA استفاده شده است. برای اندازه‌گیری‌های امپدانی رنج فرکانس ولتاژ متناوب



شکل ۲. مکانیسم انحلال مس در محلول [V].

^۱drop coating

^۲OCP



شکل ۳. متد آماده‌سازی الکتروود با پوشش کربن کوانتوم دات و ژئین به روش بارگذاری قطره.

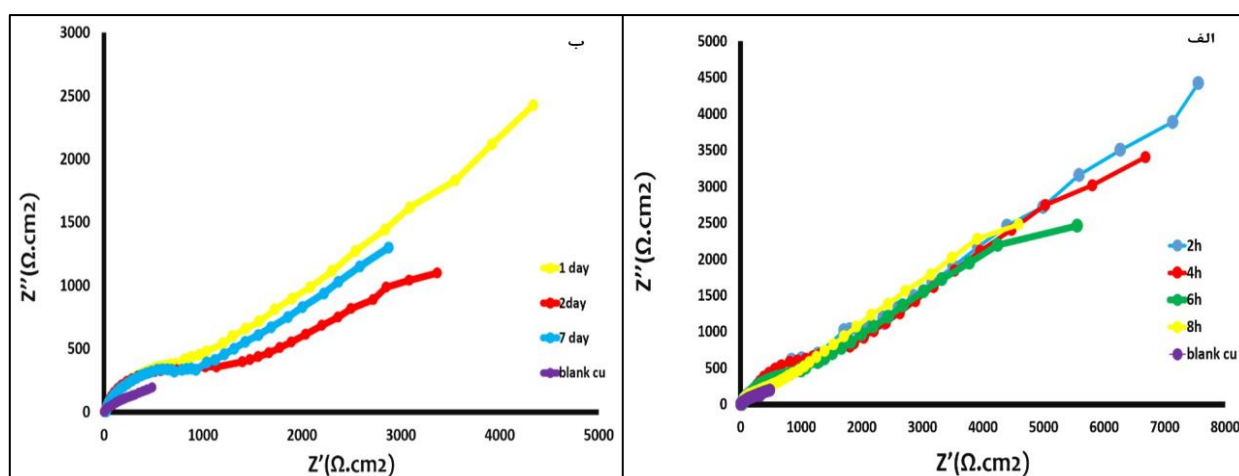
۳- نتایج و بحث

الف) بررسی نمودارهای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی:

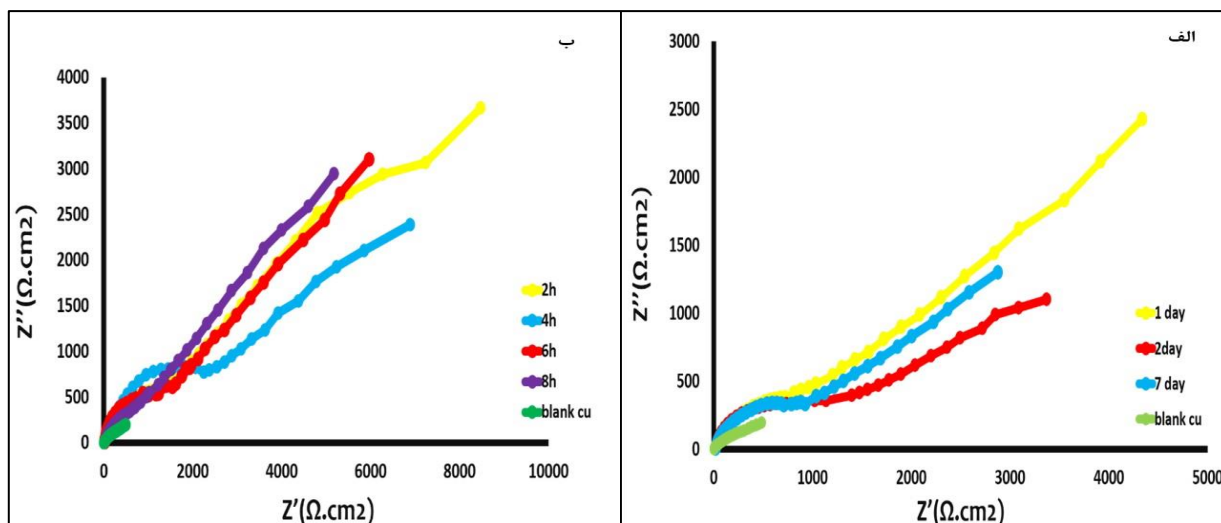
۱- کربن کوانتوم دات:

نتایج حاصل از مطالعات امپدانسی در قالب نمودارهای نایکویست، بد و فاز بد در شکل‌های ۴-۷ گزارش شده است.

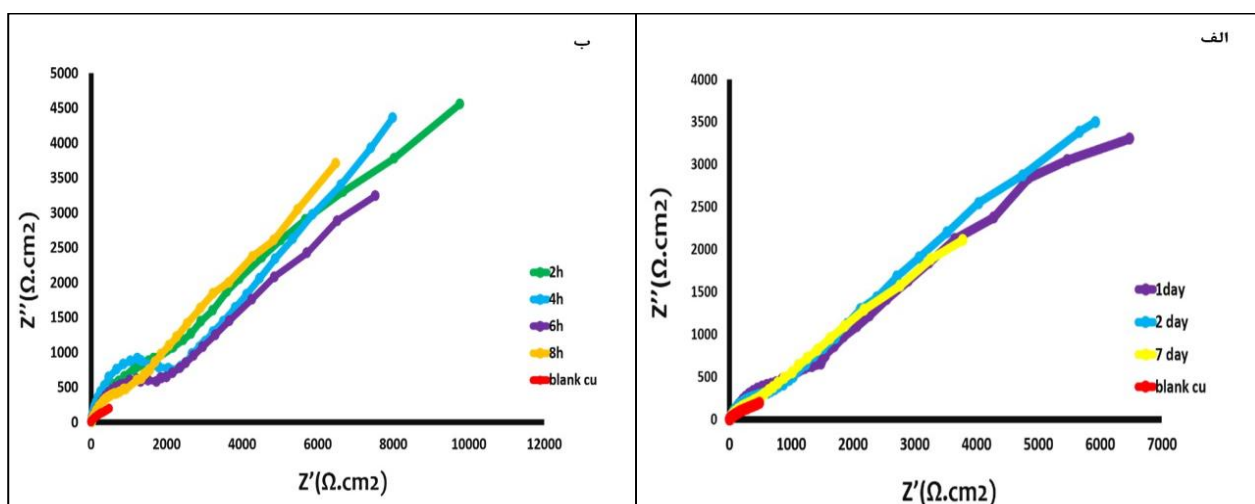
اندازه‌گیری امپدانس‌ها و رسم نمودارها در مدت زمان‌های مختلف غوطه‌وری الکتروودها در محلول خورنده، در بازه‌های زمانی ۲ ساعت، ۴ ساعت، ۶ ساعت، ۸ ساعت، ۱ روز، ۲ روز و ۷ روزه انجام شده است.



شکل ۴. نمودار نایکویست برای الکتروود مس برهنه و مس پوشش‌دار شده با نقاط کوانتومی کربن با غلظت ۱٪ در الف) بازه زمانی ۲ ساعت الی ۸ ساعت (ب) در بازه زمانی ۱ روز الی ۷ روز غوطه‌وری الکتروود در محلول خورنده سدیم کلرید ۳/۵٪.



شکل ۵. نمودار نایکویست برای الکترود مس برهنه و مس پوشش‌دار شده با نقاط کوانتومی کربن با غلظت ۲٪ در (الف) ۱ روز تا ۷ روز (ب) ۲ ساعت تا ۸ ساعت روز غوطه‌وری الکترود در محلول خورنده سدیم کلرید ۰/۵٪.



شکل ۶. نمودار نایکویست برای الکترود مس برهنه و مس پوشش‌دار شده با نقاط کوانتومی کربن با غلظت ۵٪ در (الف) ۱ روز تا ۷ روز (ب) ۲ ساعت تا ۸ ساعت غوطه‌وری الکترود در محلول خورنده سدیم کلرید ۰/۵٪.

پوشش روی سطح مس و عملکرد بسیار خوب محافظتی آن می‌باشد. می‌توان مشاهده کرد که با گذشت زمان تا ۷ روز از غوطه‌وری الکترود مس پوشش‌دار در محلول خورنده NaCl، قطر حلقه‌های امپدانی در نمودار نایکویست برای همه غلظت‌های بازدارنده کاهش یافته است ولی در مقایسه با محلول بلانک، مقدار امپدانس هنوز بالاتر است، که حاکی از این موضوع است که با گذشت زمان فیلم تشکیل شده روی سطح مس نسبت به محیط خورنده و یون کلرید نفوذپذیر شده است.

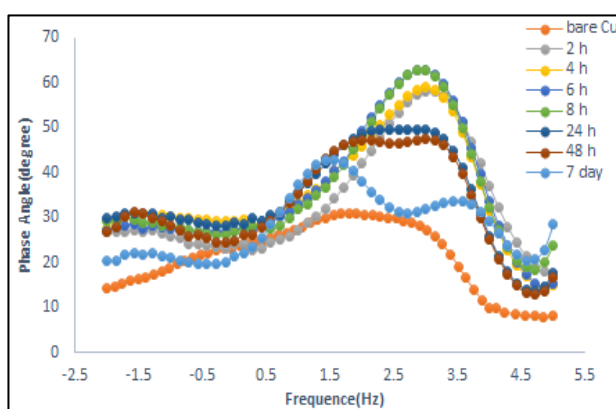
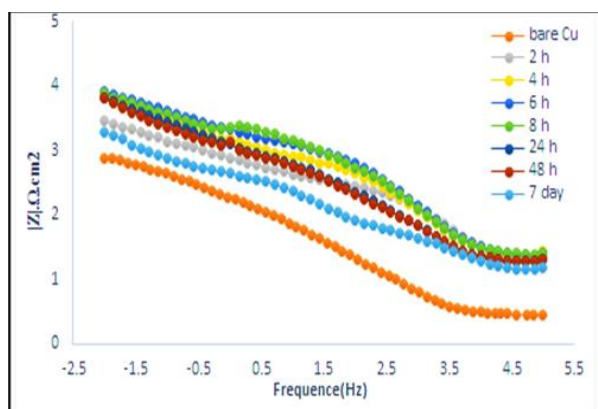
نتایج حاصل از این مقایسه در شکل‌های ۴ الی ۶ به خوبی اثر مهارکنندگی کربن کوانتم دات را در جلوگیری از خوردگی مس در محیط نمکی به نمایش گذاشته است و نشان می‌دهد که با افزایش میزان کربن دات می‌توان از خوردگی مس جلوگیری کرد. علاوه بر این، ظرفیتهای خازنی در حضور بازدارنده کاهش یافته است که نشان دهنده تشکیل فیلم چسبنده روی سطح مس می‌باشد. مقدار مقاومت پلاریزاسیون و بویژه مقاومت انتقال بار در حضور پوشش نسبت به عدم حضور آن افزایش چشم‌گیری داشته است که دلیل دیگری بر جذب موثر

بر این مقدار مقاومت پلاریزاسیون و بویژه مقاومت انتقال بار در حضور پوشش نسبت به عدم حضور آن افزایش چشم‌گیری داشته است که دلیل دیگری بر جذب پوشش روی سطح مس، پایداری و عملکرد بسیار خوب محافظتی آن می‌باشد.

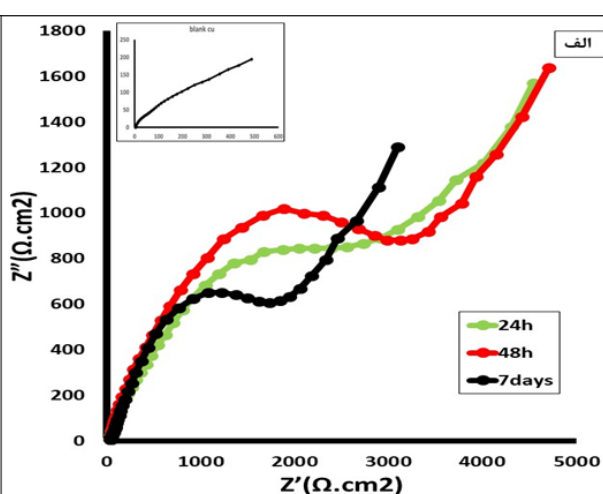
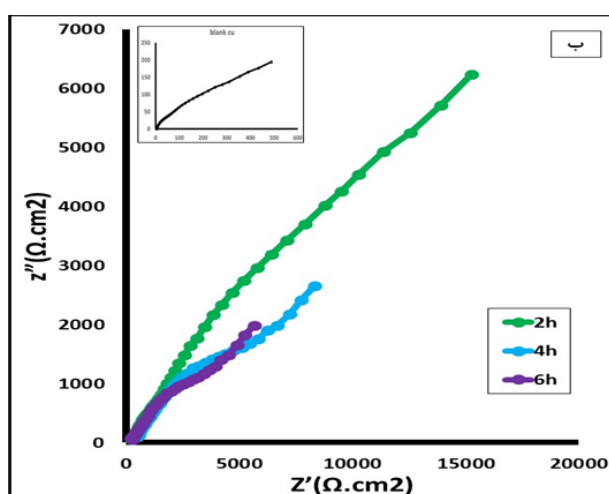
۲- ژئین:

نتایج حاصل از این بررسی در قالب نمودارهای نایکویست در شکل ۸ الی شکل ۱۰ برای ژئین گزارش شده است. اندازه‌گیری امپدانس‌ها و رسم نمودارها در مدت زمان‌های مختلف غوطه‌وری الکترودها در محلول خورنده، شامل بازه‌های زمانی ۲ ساعت تا ۸ ساعت و ۱ روز تا ۷ روزه انجام شده است تا بهترین غلظت برای کار مشخص شود.

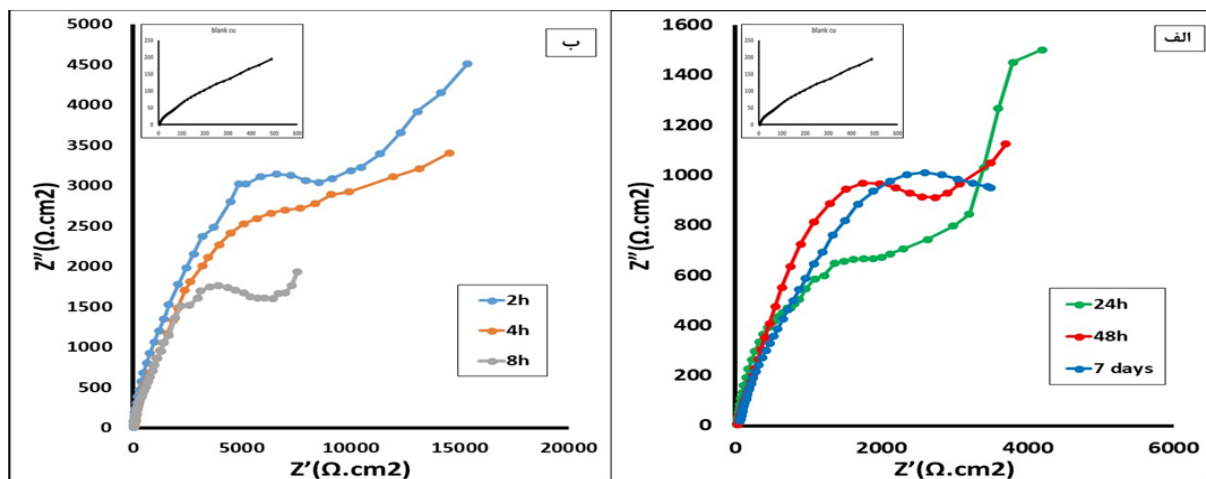
نمودارهای بد و بد-فاز مربوط به عملکرد این پوشش‌ها در شکل ۷ قابل مشاهده هستند. با توجه به نمودار بد مشاهده می‌شود که در حضور پوشش محافظ، مقدار امپدانس در تمامی رنج فرکانسی، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و با توجه به نمودار فاز-بد، می‌توان مشاهده کرد که در حضور پوشش و ایجاد لایه و سد حفاظتی ناشی از آن، مقدار زاویه فاز در مقایسه با الکتروده مس بدون پوشش به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد که تاییدی بر عملکرد حفاظتی بسیار خوب پوشش می‌باشد. در حضور پوشش محافظ، مقادیر ظرفیتهای خازنی نسبت به حالت بدون پوشش کاهش محسوسی یافته است که تایید کننده تشکیل فیلم چسبنده روی سطح مس می‌باشد. علاوه



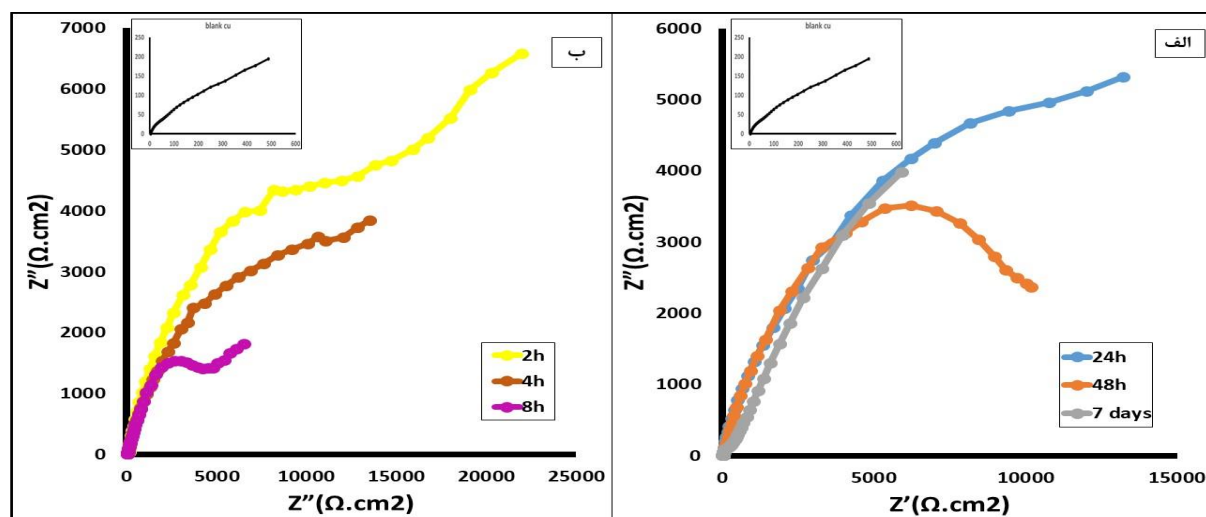
شکل ۷. نمودار بد برای الکتروده مس برهنه و مس پوشش‌دار شده با محلول کربن کوانتوم دات با غلظت ۵٪ در بازه زمانی ۲ ساعت الی ۷ روز غوطه‌وری الکتروده در محلول خورنده سدیم کلرید.



شکل ۸. بررسی غلظت‌های مختلف ژئین در بازه زمانی مختلف جهت برای غلظت ۱.۵٪ ژئین (الف) ۱ روز تا ۷ روز (ب) ۲ ساعت تا ۸ ساعت.



شکل ۹. بررسی غلظت‌های مختلف زئین در بازه زمانی مختلف برای غلظت ۱٪ زئین الف) ۱ روز تا ۷ روز ب) ۲ ساعت تا ۸ ساعت.



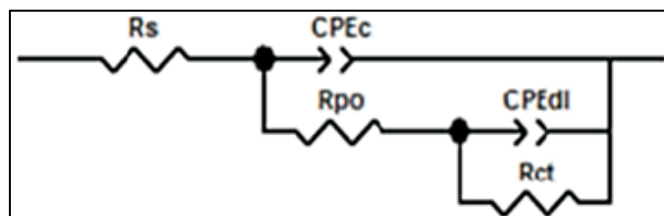
شکل ۱۰. بررسی غلظت‌های مختلف زئین در بازه زمانی مختلف برای غلظت ۰٫۵٪ زئین الف) ۱ روز تا ۷ روز ب) ۲ ساعت تا ۸ ساعت.

همان‌طور که از نمودار شکل ۹ مشخص است می‌توان به بررسی اثر پوششی زئین به عنوان یک مهارکننده خوردگی پی برد. در این قسمت از غلظت کمتری برای زئین استفاده شده است که به نمایش درآمده است. مطلب مهمی که باید در مقایسه این نمودار با نمودار قبلی به آن پرداخته شود این است که میزان امپدانس از هجده هزار واحد در ۲ ساعت به حدود پانزده هزار واحد در ۴ ساعت رسیده است. ولی در مقایسه ۴۸ ساعته می‌توان متوجه شد که شکستگی فیلم حاصل از پوشش زئین نسبت به غلظت ۱٪/۵ پایدارتر است. یعنی هرچه غلظت فیلم زئین خالص بیشتر باشد احتمال شکستگی آن هم در دراز مدت افزایش می‌یابد.

شکل ۸ نشان دهنده نمودارهای نایکویست الکتروود مس با پوشش حاصل از محلول زئین ۱٪/۵ غوطه‌ور شده در محلول سدیم کلرید می‌باشد. مطابق با نتایج بدست آمده، مشخص است که در حدود بازه ۵ ساعته مقاومت بسیار خوبی از لایه زئین ۱٪/۵ را میتوان مشاهده کرد که در میزان امپدانس تا نزدیک هجده هزار واحد ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) پیشروی داشته است ولی با گذر زمان ۲۴ ساعته و سپس ۴۸ ساعته میزان مقاومت الکتروود مس دارای لایه زئین ۱٪/۵ تا حدود نه هزار واحد و در ادامه تا شش هزار ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) کاهش یافته و علت این کاهش امپدانسی هم به دلیل شکسته شدن فیلم زئین ۱٪/۵ روی تیغه مسی است.

مدت، اثر مهارکنندگی خود را بهتر از سایر غلظت‌ها حفظ کند و به زبان ساده‌تر پوشش موثرتر عمل کرده است. مدار معادل الکتریکی فیت شده با استفاده از نرم افزار zview در شکل ۱۱ ارائه شده است:

با توجه به شکل ۱۰ می‌توان به خوبی دریافت که استفاده از ژئین ۵٪ خالص در ابتدا امپدانس بالایی را از سیستم به نمایش می‌گذارد ولی با گذر زمان اثر این پوشش رو به تقلیل می‌رود. ولی به صورت کلی غلظت پایین‌تر ژئین توانسته است تا در دراز



شکل ۱۱. مدار معادل برای فیت داده‌ها.

جدول ۱. نتایج مربوط به فیت نمودارهای امپدانسی مس در عدم حضور و در حضور پوشش محافظ برای بهینه‌ترین غلظت ۵ درصد CQDs

نمونه	R_s ($\Omega.cm^2$)	$CPEc-T$	$CPEc-P$	R_{po} ($\Omega.cm^2$)	$CPEdl-T$	$CPEdl-P$	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)
مس بدون پوشش	۴/۳	$4/32 \times 10^{-4}$	۰/۸۲	۱۳۰	$3/32 \times 10^{-4}$	۰/۵۵	۸۴۰
۶ ساعت	۳۸	$8/96 \times 10^{-6}$	۰/۷۰	۵۱۰۲	$4/93 \times 10^{-6}$	۰/۷۶	۴۹۷۳۹
۲۴ ساعت	۳۱	$7/53 \times 10^{-6}$	۰/۶۵	۴۰۲۷	$3/94 \times 10^{-5}$	۰/۵۸	۴۳۰۴۳
۴۸ ساعت	۲۷	$7/14 \times 10^{-6}$	۰/۶۱	۳۷۲۳	$3/28 \times 10^{-5}$	۰/۶۱	۳۰۱۷۲
۷ روز	۱۸	$7/02 \times 10^{-6}$	۰/۵۷	۱۸۳۴	$2/03 \times 10^{-5}$	۰/۶۶	۱۸۳۲۳

جدول ۲. نتایج مربوط به فیت نمودارهای امپدانسی مس در عدم حضور و در حضور پوشش محافظ برای بهینه‌ترین غلظت ۵٪ درصد ژئین

نمونه	R_s ($\Omega.cm^2$)	$CPEc-T$	$CPEc-P$	R_{po} ($\Omega.cm^2$)	$CPEdl-T$	$CPEdl-P$	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)
مس بدون پوشش	۴/۳	$4/32 \times 10^{-4}$	۰/۸۲	۱۳۰	$3/32 \times 10^{-4}$	۰/۵۵	۸۴۰
۶ ساعت	۴۵	$4/94 \times 10^{-6}$	۰/۶۴	۵۱۸۴	$9/48 \times 10^{-6}$	۰/۷۹	۳۱۳۷۲
۲۴ ساعت	۳۶	$5/34 \times 10^{-6}$	۰/۷۳	۷۲۵	$2/48 \times 10^{-6}$	۰/۷۵	۴۷۳۸
۴۸ ساعت	۲۵	$8/34 \times 10^{-6}$	۰/۸۴	۴۶۵	$7/04 \times 10^{-6}$	۰/۷۴	۲۸۳۹
۷ روز	۱۹	$3/76 \times 10^{-6}$	۰/۷۸	۲۰۵	$6/54 \times 10^{-5}$	۰/۶۲	۱۰۴۳

ب) بررسی نمودارهای تافل:

۱- کربن کوانتوم دات:

بررسی نمودارهای پلاریزاسیون تافلی یکی از راه‌های موثر برای تعیین میزان اثردهی پوشش‌های بارگذاری شده می‌باشد. به این منظور، بررسی فرآیند خوردگی با اندازه‌گیری و مقایسه شیب نمودارهای تافلی انجام می‌شود. برای تعیین مکانیسم عملکرد بازدارنده، از مقایسه تغییرات پتانسیل خوردگی در حضور بازدارنده نسبت به پتانسیل خوردگی در غیاب بازدارنده استفاده می‌شود. بر این اساس سه نوع بازدارنده تعریف می‌شود: بازدارنده کاتدی، آندی و مختلط. در نوع آندی انتقال پتانسیل خوردگی در حضور بازدارنده به سمت مقادیر مثبت‌تر و در نوع کاتدی انتقال پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی‌تر است. اما در حضور بازدارنده مختلط تغییر قابل توجهی در مقدار پتانسیل خوردگی مشاهده نمی‌شود. سرعت خوردگی نیز متناسب با افزایش جریان خوردگی زیاد می‌شود. برای بررسی عملکرد حفاظتی پوشش نقاط کوانتومی کربن روی سطح مس از روش پلاریزاسیون تافلی استفاده شد. قبل از پلاریزاسیون، الکترودهای لایه نشانی شده در محلول آبی کلرید سدیم ۳/۵٪ غوطه‌ور شدند. اندازه‌گیری‌های مقاومت پلاریزاسیون، با روبش پتانسیل بین ۰/۲۵ تا -۰/۲۵ - ولت نسبت به پتانسیل OCP انجام گرفت. شکل ۱۲ نشان دهنده نمودارهای به دست آمده برای یافتن غلظت بهینه نقاط کوانتومی کربن را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از مقایسه نمودارها و فیت داده‌ها تأیید کننده این است که لایه نشانی کربن کوانتوم دات‌ها از محلول ۵٪ آن بهترین حفاظت را برای الکترود به همراه داشته است. این نتایج با داده‌های امپدانسی نیز در توافق می‌باشند.

در این منحنی‌ها مشاهده می‌شود که در مقایسه نمودار تافلی الکترود مس بدون پوشش و مس دارای پوشش، مقدار شدت جریان خوردگی کاهش یافته است و مقدار پتانسیل خوردگی نیز تغییر داشته است. با توجه به جابجایی پتانسیل خوردگی به هر دو سمت مقادیر مثبت‌تر و منفی‌تر نسبت به پتانسیل OCP، می‌توان بیان کرد که این بازدارنده به عنوان یک بازدارنده مختلط عمل کرده و همزمان باعث حفاظت کاتدی و آندی

الکترود می‌شود ولیکن با توجه به تغییر و تأثیرپذیری بیشتر شاخص کاتدی می‌توان ادعا کرد که حفاظت کاتدی غالب‌تر است.

۲- زئین:

آزمایش‌های مختلف انجام شده برای لایه نشانی پوشش زئین از محلولهایی با غلظت‌های مختلف و مقایسه داده‌های امپدانسی و تافلی مربوطه، نشان‌دهنده این است که بیشترین مقدار حفاظت برای الکترود مس، از لایه نشانی پوشش زئین از محلولی با غلظت ۰.۵٪ وزنی حاصل می‌شود. لذا منحنی‌های پلاریزاسیون مس در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید در بازه زمانی ۲ ساعت تا ۷ روز بعد از غوطه‌وری الکترود با این پوشش رسم شده و نمودارهای به دست آمده در شکل ۱۵ مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به منحنی‌های پلاریزاسیون بدست آمده برای مس تنها و مس در حضور بازدارنده زئین، مشاهده می‌شود که در حضور بازدارنده مقدار جریان خوردگی کاهش و مقاومت پلاریزاسیون افزایش پیدا کرده است و در نتیجه سرعت خوردگی کاهش یافته است.

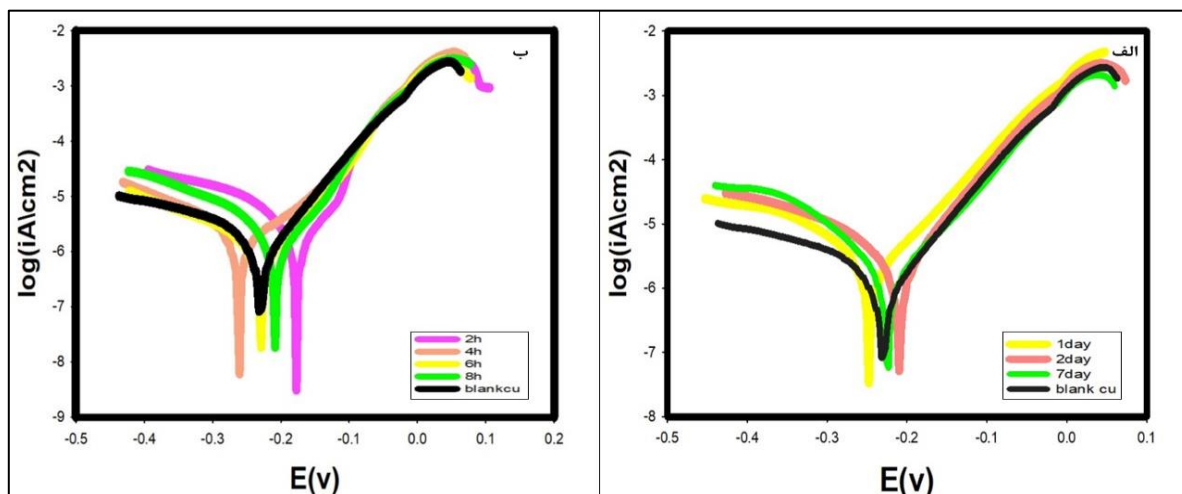
با توجه به نتایج بدست آمده از شکل ۱۳ مهارکننده‌ی زئین در جلوگیری از خوردگی مس بسیار موثر بوده است به طوری که غلظت‌های بسیار کم آن نیز (محلول ۰/۵٪) توانسته است به صورت چشمگیری مقاومت مس در برابر خوردگی را افزایش داده و پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر و گاهی مثبت‌تر جابجا کند.

با توجه به تغییرات شیبهای آندی و کاتدی تافلی و جابجایی پتانسیل خوردگی در هر دو سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر و منفی‌تر نسبت به پتانسیل مدار باز، می‌توان ادعا کرد این پوشش‌ها بر هر دو واکنش کاتدی و آندی انجام شده بر سطح الکترود تأثیر داشته و هر دو نقش بازدارندگی کاتدی و آندی را دارا می‌باشد. با توجه به نمودار تافلی حاصل، شدت جریان خوردگی الکترود مس در محلول NaCl از مقدار $10^{-6} \times 8/1 \text{ A.cm}^{-2}$ در عدم حضور بازدارنده به مقدار $10^{-7} \times 1/42 \text{ A.cm}^{-2}$ کاهش یافته است (در بازه زمانی ۲۴ ساعت) که نشان دهنده عملکرد بسیار خوب این بازدارنده در کاهش جریان خوردگی می‌باشد.

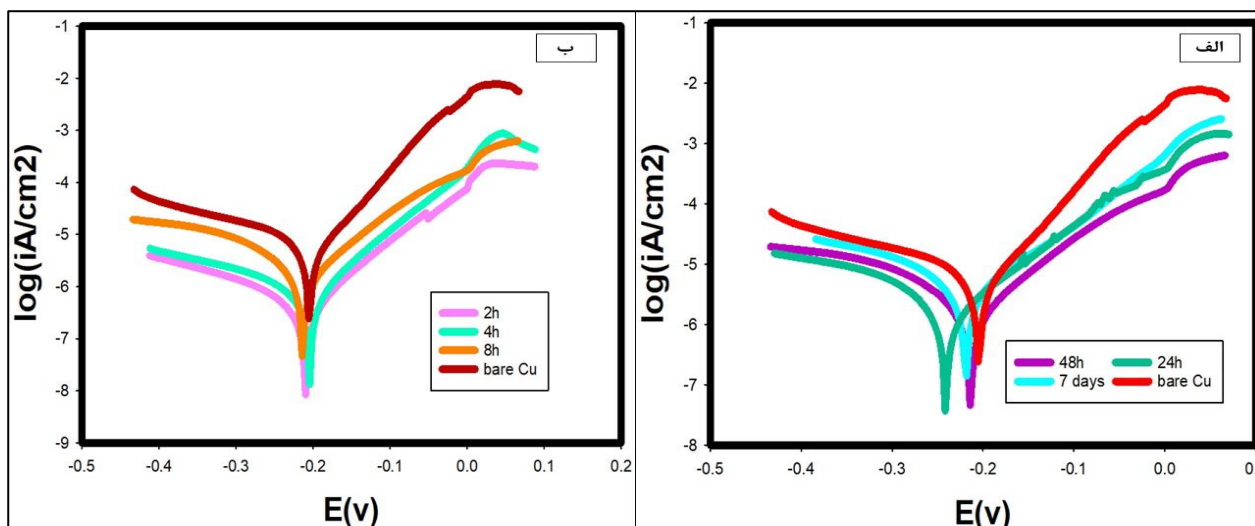
تصاویر SEM:

شکل ۱۴ قسمت الف تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مس فاقد پوشش صیقل داده شده را نشان می‌دهد زمانی که این سطح هنوز دچار خوردگی نشده است ولی اکسیدشدگی جزئی دارد. شکل ۱۴ قسمت ب همان الکتروود صاف و صیقل داده شده

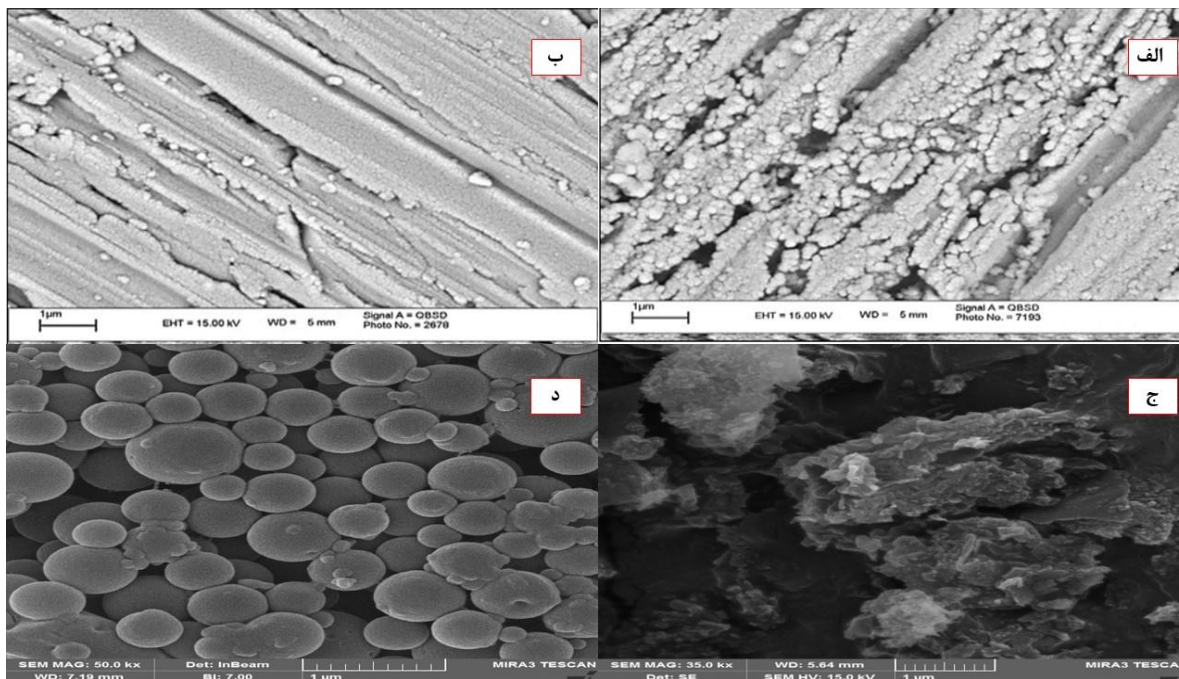
را ۲۴ ساعت بعد از قرارگیری در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ نشان می‌دهد که اثرات خوردگی بر روی الکتروود مس کاملاً قابل ملاحظه می‌باشد. شکل ۱۴ قسمت ج و ۱۴ قسمت د هم به ترتیب نشانگر لایه نشانی نقاط کوانتومی کربن و فیلم زئین است.



شکل ۱۲. نمودار پلاریزاسیون Tafel برای مس بدون پوشش و مس با پوشش حاصل از نقاط کوانتومی کربن با غلظت ۵٪ در بازه الف) ۱ تا ۷ روز ب) ۲ ساعت تا ۸ ساعت غوطه‌وری الکتروود در محلول خورنده سدیم کلرید ۳/۵٪.



شکل ۱۳. منحنی‌های Tafel مربوط به مس دارای زئین در بازه زمانی الف) ۱ روز تا ۷ روز ب) ۲ ساعت تا ۸ ساعت.



شکل ۱۴. تصویر SEM از سطح الف) الکتروود مس خورده شده در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید ب) الکتروود مس فاقد پوشش سمباده زده شده ج) مس با پوشش نقاط کوانتومی کربن د) مس با پوشش زئین.

۴- نتیجه‌گیری

- در کار پژوهشی حاضر حفاظت از خوردگی مس و استیل در محیط خورنده سدیم کلرید ۳/۵٪ مورد بررسی قرار گرفت. روش استفاده از بازدارنده‌های خوردگی برای ایجاد یک پوشش در سطح تماس فلز با محیط خورنده جهت جلوگیری از خوردگی مورد بحث واقع شد. به این منظور از مهارکننده (بازدارنده) طبیعی و زیست تخریب پذیر به نام زئین و نقاط کوانتومی کربن برای لایه نشانی روی سطح الکتروود فلزی مس بهره گرفته شد. با بررسی نتایج حاصل از داده‌های امپدانس و تافلی در مورد غلظت انتخابی از زئین و نقاط کوانتومی کربن، موثرترین غلظت برای لایه گذاری انتخاب شد.
- پوشش زئین در غلظت‌های پایین تر و پوشش نقاط کوانتومی کربن در غلظت‌های بالاتر اثر مهارکنندگی بهتری را نشان دادند تا بدین سان سرعت خوردگی مس را در محیط نمک ۳/۵٪ سدیم کلرید کاهش دهند. مزیت ترکیبات انتخابی در این کار پژوهشی نسبت به سایر بازدارنده‌های رایج، غیرسمی بودن و زیست تخریب پذیری آن است، به گونه‌ای که استفاده از این بازدارنده‌ها به محیط زیست و اکوسیستم موجود هیچ صدمه و آسیبی وارد نمی‌کنند.

تشکر و قدردانی

از توصیه‌های ارزشمند پروفسور فرهادی و خانم دکتر خرم مسلک هم قدردانی کامل را داریم.

مراجع

- [1] D.A. Jones, Principles and prevention, Corrosion, 2 (1996) 168.
- [2] D.-q. Zhang, L.-x. Gao, G.-d. Zhou, Inhibition of copper corrosion by bis-(1- benzotriazolymethylene)-(2, 5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, Applied Surface Science, 225 (2004). ۲۸۷-۲۹۳
- [3] G. Koch, Cost of corrosion, Trends in oil and gas corrosion research and technologies, (2017) 3-30.
- [4] G.H. Koch, M.P. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, Cost of corrosion in the United States, Handbook of environmental degradation of materials, Elsevier 2005, pp. 3-24.
- [5] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A. Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, Arabian journal of Chemistry, 13 (2020) 481-544.
- [6] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Ionic liquids as green corrosion inhibitors for industrial metals and alloys, Green Chemistry, (2018) 103-132.
- [7] L. Garverick, Corrosion in the petrochemical industry, ASM international 1994.
- [8] M.D. Licker, McGraw-Hill concise encyclopedia of chemistry, McGraw-Hill Companies 2004.
- [9] H. Chen, J. Wang, Y. Cheng, C. Wang, H. Liu, H. Bian, Y. Pan, J. Sun, W. Han, Application of protein-based films and coatings for food packaging: A review, Polymers, 11 (2019) 2039.
- [10] Q. Zhong, M. Jin, D. Xiao, H. Tian, W. Zhang, Application of supercritical anti-solvent technologies for the synthesis of delivery systems of bioactive food components, Food biophysics, 3 (2008) 186-190.
- [11] Q. Zhou, G. Yuan, M. Lin, P. Wang, S. Li, J. Tang, J. Lin, Y. Huang, Y. Zhang, Large-scale electrochemical fabrication of nitrogen-doped carbon quantum dots and their application as corrosion inhibitor for copper, Journal of Materials Science, 56 (2021) 12909-12919.
- [12] S. Pareek, D. Jain, S. Hussain, A. Biswas, R. Shrivastava, S.K. Parida, H.K. Kisan, H. Lgaz, I.-M. Chung, D. Behera, A new insight into corrosion inhibition mechanism of copper in aerated 3.5 wt.% NaCl solution by ecofriendly Imidazopyrimidine Dye: experimental and theoretical approach, Chemical Engineering Journal, 358 (2019) 725-742.