

بررسی مکانیزم عملکرد بازدارندگی سه ماده آلی پایه کربوکسیلاتی بر رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن آلوده به ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید

ایمان اعظمیان^۱، سعیدرضا اله‌کرم^{۲*}، میلاد جوهری^۱، فرشاد تیموری^۱

۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، ایران.

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

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۷

چکیده

در این پژوهش مکانیزم عملکرد ممانعت‌کنندگی سه بازدارنده آلی تری‌سدیم سیترات، سدیم پتاسیم تارتريت و اتیلن دی‌آمین تترااستیک اسید، بر رفتار خوردگی فولاد کربنی در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن حاوی ۳/۵٪ وزنی NaCl، با استفاده از آزمون‌های پتانسیل مدار باز، قطبش چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی فولاد، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون EIS نشان داد که پس از قرارگیری نمونه فولادی در معرض محلول حاوی نمک به مدت دو روز، بازدارنده‌های سیترات و تارتريت توانستند راندمان بازدارندگی خوردگی را در غلظت بهینه خود، به ترتیب تا ۹۱/۲ و ۸۷/۳ درصد برسانند. بر اساس پارامترهای حاصل از این آزمون، مکانیزم عملکرد بازدارنده‌ها مورد تحلیل قرار گرفت. آزمون قطبش چرخه‌ای نشان داد که سازوکار غالب بازدارندگی، از طریق محدود نمودن مکان‌های آندی می‌باشد. تصاویر SEM، نشان داد که با افزودن ۰/۱ مولار سیترات یا تارتريت به محیط خورنده، لایه‌ای یکنواخت و با تخلخل کم بر روی سطح تشکیل می‌شود که تا حد زیادی، سطح را از خوردگی حفره‌ای محافظت می‌نماید.

کلمات کلیدی: بازدارنده آلی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، خوردگی حفره‌ای، مورفولوژی

Investigation of Inhibition Mechanism of Three Carboxylate-Based Organic Compounds on the Corrosion Behaviour of Carbon Steel in a Simulated Concrete Pore Solution Contaminated with 3/5 wt% NaCl

I. Azamian¹, S. Allahkaram^{1*}, M. Johari¹, F. Teymouri¹

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

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

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

Submission: 2021, 10, 17 **Acceptance:** 2022, 04, 16

Abstract

In this study, the effects of Tri-sodium citrate, Sodium potassium tartrate and Ethylene di-amine tetra-acetic acid as organic corrosion inhibitors on the corrosion behavior of carbon steel in a simulated concrete pore solution contaminated with 3.5 wt% NaCl, were investigated through open circuit potential, Electrochemical impedance spectroscopy and Cyclic polarization analysis. Morphology and surface roughness of the specimens was evaluated by scanning electron microscopy. EIS analysis showed that after 48 hours of exposure to NaCl solution, the citrate and tartrate were able to achieve 91.2% and 87.3% corrosion inhibition efficiency at their best performance respectively. Inhibition Mechanism of each inhibitor was analyzed Based on the parameters obtained from the EIS tests. According to Cyclic polarization results, the dominant mechanism of inhibition is through aggregating on anodic sites and consequently limiting the anodic reactions. SEM images showed that the addition of 0.1 M of citrate or tartrate to the corrosive medium, causes a relatively persistent layer on the surface of the metal with low porosity level which immunizes the carbon steel from pitting corrosion to a large extent.

Keywords: Corrosion inhibitor, Simulated concrete pore solution, EIS, SEM, Pitting Corrosion, Morphology

۱- مقدمه

خوردگی در بتن‌های مسلح از فراگیرترین عوامل شکست پیش از موعد در ساختارهای بتنی است که در اثر آن، هزینه‌های بسیاری بابت تعمیر و جایگزینی تحمیل می‌شود [۲۰۱]. فاکتور اصلی در کاهش عمر سرویس‌دهی ساختارهای بتن مسلح، خوردگی میلگردهای فولادی است که در شرایط عادی، در نتیجه شکست فیلم غیرفعال سطحی رخ می‌دهد. یکی از دلایل تخریب فیلم محافظی که در اثر قلیائیت محیط بتن روی سطح آرماتور تشکیل می‌شود نفوذ یون کلرید حاصل از آب آلوده به کلر (که در هیدراسیون بتن استفاده شده) یا ناخالصی‌های سنگدانه‌های بتن می‌باشد که ممکن است با رطوبت محیط ترکیب گردد و از طریق تخلخل و یا ترک موجود در بتن وارد شده و در نهایت فرایند خوردگی فولاد را آغاز کند [۳] خوردگی آرماتور در بتن سبب تشکیل محصولات با حجم چند برابر می‌گردد که با ایجاد میکروترک‌هایی از درون به بیرون، به طور همزمان مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی را تحت الاشعاع قرار می‌دهد [۴].

روش‌ها و مواد جدیدی نظیر استفاده از فولاد ضدزنگ، حفاظت کاتدی، پوشش‌دهی میلگردها، قلیایی سازی دوباره، بازدارنده‌های خوردگی و ... برای کنترل پدیده خوردگی در بتن به کار می‌رود که در این بین استفاده از بازدارنده خوردگی به لحاظ عملی بهترین راه حل است [۵-۷].

امروزه بازدارنده‌های خوردگی به دو دست آلی و معدنی تقسیم‌بندی می‌شوند [۸] یکی از رایج‌ترین بازدارنده‌های معدنی مورد استفاده در بتن، نیترونی‌ها هستند. بازدارنده‌های پایه نیتريت، راندمان بالایی از خود نشان می‌دهند ولی با این حال نگرانی‌هایی بابت سمیت و تاثیر مخرب زیست محیطی، حلالیت و کاهش استحکام بتن ناشی از حضور این بازدارنده‌ها وجود دارد [۹].

بدلیل تاثیرات متفاوت بازدارنده‌های معدنی، بازدارنده‌های آلی توجه زیادی را طی دو دهه اخیر به خود جلب کرده‌اند [۵]. این مواد اساساً توسط گروه‌های قطبی، جذب سطح فلز شده و تشکیل لایه‌ای آلی می‌دهند که می‌تواند هم

واکنش‌های آندی و هم واکنش‌های کاتدی را متوقف کند و بدین شکل نرخ خوردگی فولاد تقویت‌کننده را کاهش دهد [۱۰]. همچنین برخی بازدارنده‌های آلی می‌توانند با فلز تشکیل جی‌لیت داده و لذا کاتیون‌های فلز با جفت الکترون‌های تنهای هترو اتم بازدارنده (گروه‌های عاملی نظیر COO^- ، NH_2) پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند [۱۱]. هترو اتم‌ها جفت الکترون تنها به اوربیتال d خالی فلز آهن اهدا می‌کند و پس از آن جذب سطح فلز می‌شود [۱۲]. کربوکسیلات‌ها دارای گروه‌های قطبی هستند که به واسطه جفت الکترون‌های تنهای اکسیژن قادر به جذب شیمیایی و فیزیکی می‌باشند. اورملس و همکارانش [۱۳]، ۸۰ ترکیب آلی از جمله آمین‌های نوع اول و سوم، آلکانول آمین‌ها، اسیدهای آمینه و کربوکسیلات‌ها را از نظر اثر گروه‌های عاملی و موقعیت و جایگاه و تعداد گروه‌های استخلافی مورد ارزیابی قرار دادند که در آن، اثر گروه‌های الکترون دهنده (گروه‌های هسته دوست نظیر گروه‌های هیدروکسید، آمین، آلکیل) و گروه‌های الکترون پذیرنده (عوامل الکترون دوست مانند هالوژن‌ها، گروه‌های کربوکسیلیک و اتم‌های با الکترون‌گاتیویته بالا) و همین‌طور اثر طول زنجیر کربنی مورد بررسی قرار گرفته است. که در این بین گروه‌های عاملی کربوکسیلاتی، به واسطه الکترون‌های غیرمستقر اتم‌های اکسیژن، بر روی فلز جذب می‌شود. لذا می‌توان گفت بازدارنده‌های آلی دارای گروه‌های کربوکسیلات بیشترین پتانسیل مقابله به خوردگی را در میان دیگر مواد آلی دارا هستند [۱۴].

در این مقاله تاثیر ۳ بازدارنده آلی سدیم پتاسیم تارتريت، تری‌سدیم سترات و اتیلن دی‌آمین تترااستیک اسید (EDTA) که هر یک دارای تعداد مختلف گروه‌های عاملی کربوکسیلات هستند، بر روی مقاومت به خوردگی نمونه‌های فولادی در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن مورد بررسی قرار گرفت. محلول شبیه‌ساز حفرات بتن بصورت اشباع از کلسیم هیدروکسید و حاوی ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl انتخاب شد. هر بازدارنده در غلظت‌های مختلف اعمال شد و تاثیر حفاظتی آن از طریق آزمون‌های پتانسیل مدار باز، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آرماتور فولادی مورد استفاده.

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Fe
حداکثر مقدار (%wt.)	۰/۳۲	۰/۶۰	۱/۳۰	۰/۰۴۵	۰/۰۴۵	۹۷/۶

مستقیم به میزان مشخص (۳/۵٪ وزنی یا ۰/۶ مولار) به محلول شبیه ساز اضافه شد. سپس هر یک از بازدارنده‌ها به طور جداگانه در غلظت‌های مختلف به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول اصلی اضافه شدند. در این پژوهش، هر سه بازدارنده آلی در ۹ غلظت متفاوت شامل؛ ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱، ۰/۱۲۵، ۰/۱۵، ۰/۱۷۵، ۰/۲ و ۰/۲۲۵ مولار بکار رفتند. در پایان، محلول نهایی در داخل پیل‌های از قبل طراحی شده ریخته شد. هر نمونه در مقطعی با مساحت $1/76 \text{ cm}^2$ در معرض محلول شبیه‌ساز حفرات بتن قرار گرفت و پس از ۴۸ ساعت تحت آزمون‌های الکتروشیمیایی قرار داده شد.

۲-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی

بررسی الکتروشیمیایی خواص بازدارندگی بازدارنده‌های آلی مورد نظر با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات ساخت شرکت EG&G با مدل 273A انجام گرفت. جهت برازش داده‌های حاصل و محاسبه پارامترهای خوردگی، نرم‌افزار Zsim به کار گرفته شد. در تمام مراحل آزمون‌های الکتروشیمیایی فولاد تهیه شده، پلاتین و الکتروند نقره/کلرید نقره به ترتیب به عنوان الکتروند کار، الکتروند کمکی و الکتروند مرجع استفاده شدند. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰۰۰ تا ۰/۰۱ Hz با دامنه نوسان mV ۱۰ انجام شد. پس از آن، آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای در محدوده ۵۰۰ الی ۲۰۰۰ و سپس ۱۵۰۰ میلی‌ولت بازگشت نسبت به پتانسیل OCP، با نرخ روبش ۵ mV/s ثبت و بررسی شد. نهایتاً آزمون کاهش وزن و پتانسیل مدار باز برای حالات بهینه بازدارنده‌های مورد نظر انجام و مورد ارزیابی قرار گرفت. راندمان بازدارندگی در آزمون EIS توسط رابطه زیر محاسبه گردید:

$$IE = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

که R_{ct} و R_{ct}^0 به ترتیب مقاومت‌های انتقال بار، در حضور و عدم حضور بازدارنده است.

قطبش چرخه‌ای بررسی شد. سپس مورفولوژی سطحی آن‌ها از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی و مکانیزم جذب آن‌ها مورد تحلیل قرار گرفت. اهمیت این پژوهش ابتدا در صحت‌سنجی خاصیت ممانعت‌کنندگی مواد حاوی گروه عاملی کربوکسیلاتی در محیط قلیایی و سپس بررسی و ارائه مکانیزم اندرکنش سطح فولاد با مولکول‌های بازدارنده است. علاوه بر این، سه بازدارنده آلی انتخاب شده، هر یک دارای تعداد متفاوتی از گروه عاملی کربوکسیلاتی هستند که این می‌تواند دید مناسبی از تاثیر طول زنجیر و تعداد گروه‌های حاضر در مولکول بر قدرت ممانعت‌کنندگی بازدارنده فراهم کند.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌های میلگرد فولادی CK-45 با قطر ۲ سانتی‌متر تهیه شده از شرکت فولاد مبارکه اصفهان (جدول ۱) به کمک کاغذ سمباده با درجات زبری ۴۰۰ تا ۱۵۰۰ و سپس پولیش، کاملاً جلا داده شد و پس از زدودن چربی‌ها و سایر آلودگی‌ها به کمک استون، در دسیکاتور تا زمان انجام آزمون‌ها نگهداری شد. بازدارنده‌های مورد استفاده و مواد اولیه محلول شامل هیدروکسید پتاسیم، هیدروکسید سدیم و هیدروکسید کلسیم، همگی با گرید آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه و بدون خالص‌سازی بیشتر، مورد استفاده قرار گرفت. نمک خالص ۹۹٪ (ساخت شرکت دکتر

مجللی)، جهت تهیه محلول ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید استفاده شد. در ابتدا محلول شبیه ساز حفرات بتن شامل ۰/۰۲ مولار هیدروکسید کلسیم، ۰/۲۵ مولار هیدروکسید پتاسیم و ۰/۲۵ مولار هیدروکسید سدیم، آماده و توسط آب مقطر به حجم رسید [۱۳]. لازم بذکر است که نمک سدیم کلرید بطور

۲-۳- آنالیز سطح

برای بررسی تغییرات سطح فلز، نمونه‌هایی با مقطع $1/76$ سانتی‌متر مربع به صورت کاملاً جلا داده شده، در محلول خورنده حاوی هر یک از بازدارنده‌ها در غلظت‌های مختلف قرار گرفتند و پس از گذشت ۴۸ ساعت، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفتند. سطح نمونه‌ها قبل از تصویرداری توسط لایه نازکی از پوشش طلا پوشانده شد تا با افزایش هدایت الکتریکی سطح، تصاویر با وضوح بالاتر بدست آید. در این تحقیق، جهت بررسی مورفولوژی سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت HITACHI مدل S-4160 و در حالت الکترون‌ثانویه استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

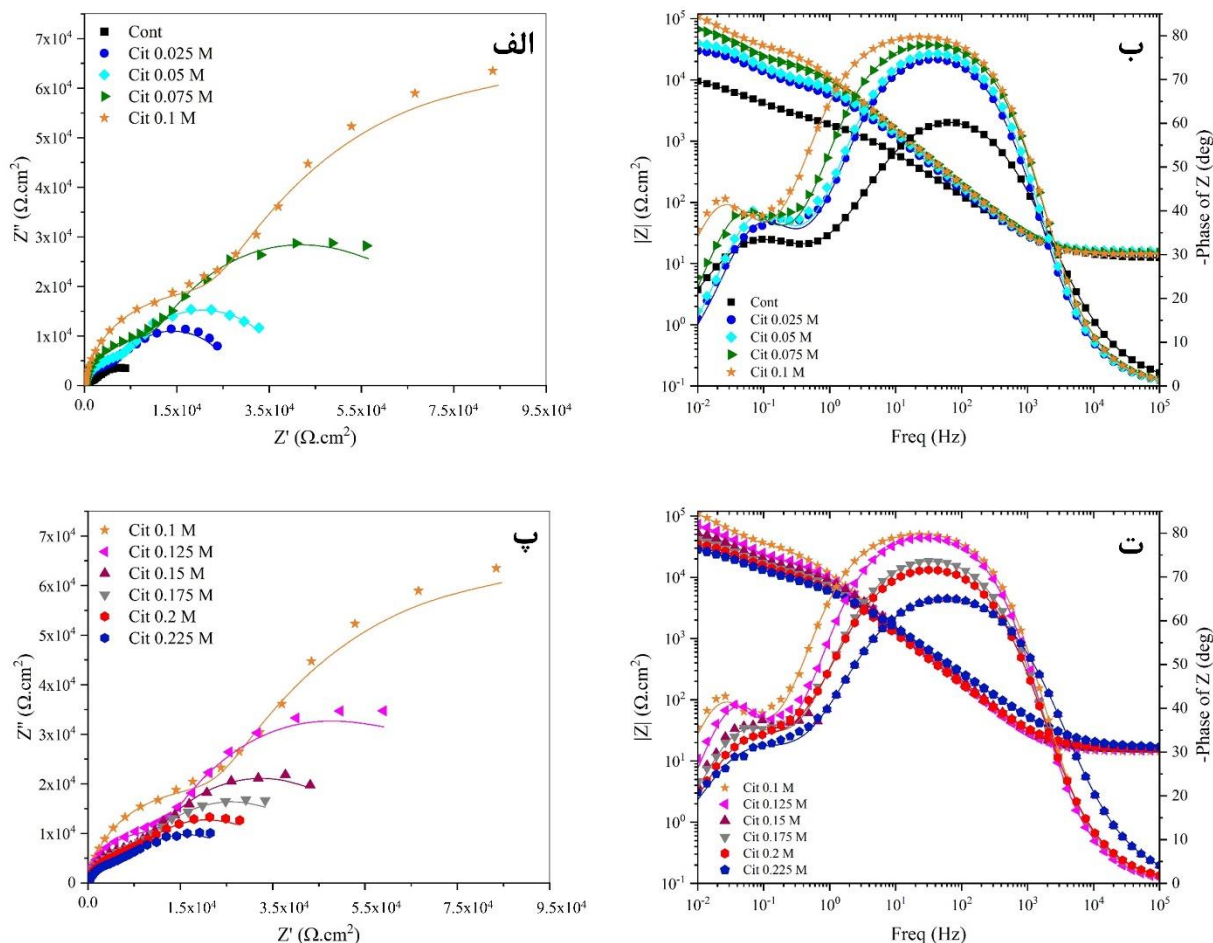
۳-۱- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

در این پژوهش از تکنیک امپدانس به منظور بررسی اثر غلظت بر رفتار بازدارنده‌های مختلف، در محیط قلیایی با pH ۱۲/۵ و شامل ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl (معادل ۰/۶ مولار) استفاده شده است. بر مبنای درک از چگونگی وضعیت قرارگیری بازدارنده در محلول و اندرکنش‌ها بین لایه‌های جذبی و شبکه‌های کمپلکسی احتمالی بر روی سطح آرماتور، المان‌های مناسب برای داده‌های حاصل از آزمون امپدانس، پیش‌بینی و تحت یک مدار معادل بررسی شد. مفهوم مدار معادل در واقع به ماهیت الکتریکی سیستم الکتروشیمیایی تحت بررسی باز می‌گردد. داده‌های حاصل از آزمون امپدانس در پایه‌ای ترین حالت، به صورت مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه می‌باشد. اندرکنش، نحوه چینش و صف بندی مولکول‌ها در برابر یک سطح - فارغ از اینکه تحت حملات خورنده هست یا خیر- می‌تواند متاثر از اثرات ناشی از پارامترهای متعددی از ذات مولکول نظیر، شکل هندسی، قطبیت و قطبش پذیری، ممانعت‌های فضایی عامل‌های شیمیایی، نحوه توزیع بار روی اتم‌ها تحت یک کشش الکترواستاتیک، پاسخ مولکول به کشش‌های واندروالس و الکترواستاتیک، تمایل به برقراری پیوند

هیدروژنی و ... باشد [۱۵]. در این پژوهش از مدار معادل دو ثابت زمانی که در شکل ۱-الف نشان داده شده، استفاده شده است. داده‌های مذکور یعنی R_{ct} و C_{dl} که به ترتیب نشان دهنده مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه هستند، هر دو بر اساس وضعیت الکتریکی سطح فلز تحت حمله، استخراج می‌شوند که به خوبی می‌توانند اولاً درک کاملی از میزان پیش روندگی پدیده خوردگی ارائه دهند و دوماً تأثیر روش‌های حفاظتی مختلف مانند حفاظت کاتدی، پوشش، بازدارنده و ... را بر میزان ممانعت و جلوگیری از خوردگی به صورت دقیق و کامل نشان دهند. علاوه بر این، در این مدار R_s ، R_p و CPE_p به ترتیب به عنوان مقاومت محلول، مقاومت لایه جذبی و ظرفیت لایه جذبی لحاظ شده‌اند. در ادامه به طور جداگانه به بررسی و مقایسه اثر استفاده از بازدارنده‌های مختلف و با غلظت‌های مختلف، از طریق نمودارهای نایکوست و باد می‌پردازیم.

۳-۱-۱- تری‌سدیم سیترات

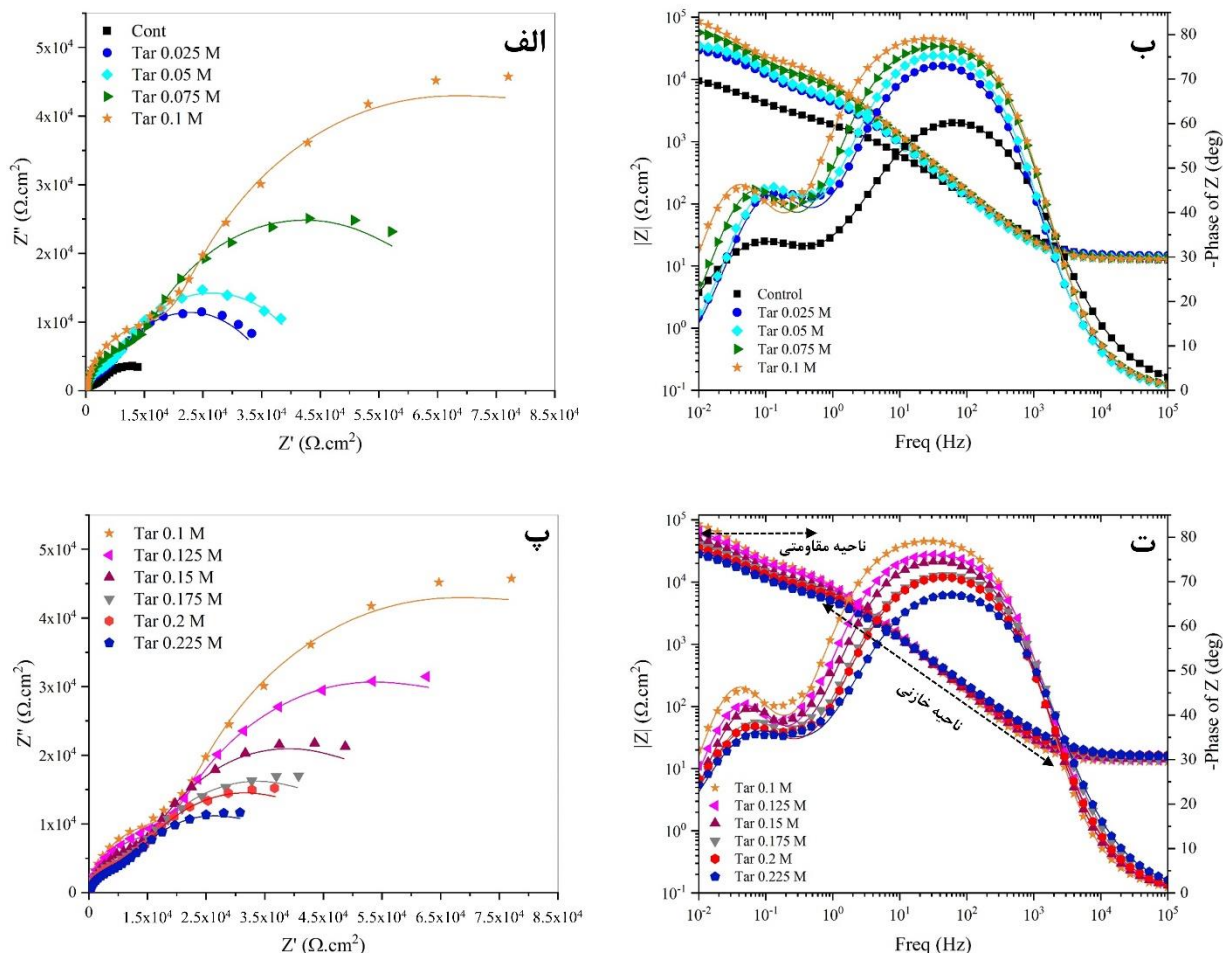
این بازدارنده دارای سه گروه عاملی کربوکسیلات (COO^-) بوده و دارای مکانیزم جذبی است. این نوع بازدارنده‌ها در واقع نوعی کربوکسیلیک اسید هستند که بجای هیدروژن آنها فلزات گروه قلیایی یا قلیایی خاکی جایگزین شده‌اند که پس از قرار گرفتن در یک محیط آبی، یونیزه شده و از یون فلزی جدا می‌شوند. شکل ۱ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به این بازدارنده را در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن در دو بازه قبل و پس از غلظت بهینه حاوی ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl در دمای 25° نشان می‌دهد. مکانیزم عملکرد بازدارنده‌های آلی به صورت جذبی است. بازدارنده‌های جذبی از طریق تشکیل پیوندهایی با سطح فلز از ادامه واکنش‌های انحلال الکتروشیمیایی جلوگیری می‌کنند. فرایند جذب ناشی از اندرکنش بین اوربیتال‌های مولکولی واقع بر گروه عاملی و لایه والانس یون آهن جدا شده از سطح می‌باشد. به نحوی که با حرکت مولکول



شکل ۱- نمودارهای نایکوئست و باد برای غلظت‌های مختلف از بازدارنده تری سدیم سترات الف و ب) قبل از غلظت بهینه، پ و ت) بعد از غلظت بهینه در دمای ۲۵ °C و ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl.

می‌شود و شروع به آزاد کردن یون‌های Fe^{2+} می‌کند. یون‌های تولید شده تقریباً همگی روی سطح یا در مجاورت سطح قرار می‌گیرند و لذا به قطبی برای کشش یون‌های منفی به سمت خود تبدیل می‌شوند [۱۸]. در این وضعیت، در صورتی که یون‌های منفی در داخل بالک الکترولیت وجود داشته باشند به سمت سطح کشیده شده و وارد اندرکنش فیزیکی یا شیمیایی با سطح می‌شوند. در صورت حضور بازدارنده‌های کربوکسیلاتی نیز چنین اتفاقی می‌افتد. در ابتدا یون‌های کربوکسیلات تحت تاثیر جاذبه الکتروستاتیک و البته گرا دیان غلظتی که نیرو محرکه پدیده نفوذ است به سمت سطح کشیده می‌شوند. سپس به عنوان یک عامل الکترون دهنده با یون آهن موجود روی سطح وارد اندرکنش

بازدارنده به سمت سطح فلز تحت تاثیر نیروهای الکتروستاتیک، بازدارنده با اهدا کردن الکترون به اوربیتال d فلز پایه، می‌تواند به صورت شیمیایی روی سطح جذب شود [۱۶ و ۱۷]. جذب یک بازدارنده خوردگی تحت اثر بار اضافی روی سطح فلز و ساختار شیمیایی ماده بازدارنده کنترل می‌گردد. هر یک از مولکول‌های یک بازدارنده ستراتی دارای سه عامل کربوکسیلاتی هستند که می‌توانند در اثر نیروهای الکتروستاتیک ناشی از عوامل موجود در یک الکترولیت به نقاط مختلف آن کشیده شده و حرکت کنند. سیستمی که در معرض محیط خورنده قرار دارد در همان ثانیه‌های اولیه دچار خوردگی می‌شود، هرچند به میزان بسیار کم. به همین صورت فولادی که تحت تاثیر یک محیط آغشته به نمک قرار می‌گیرد نیز بلافاصله دچار خوردگی



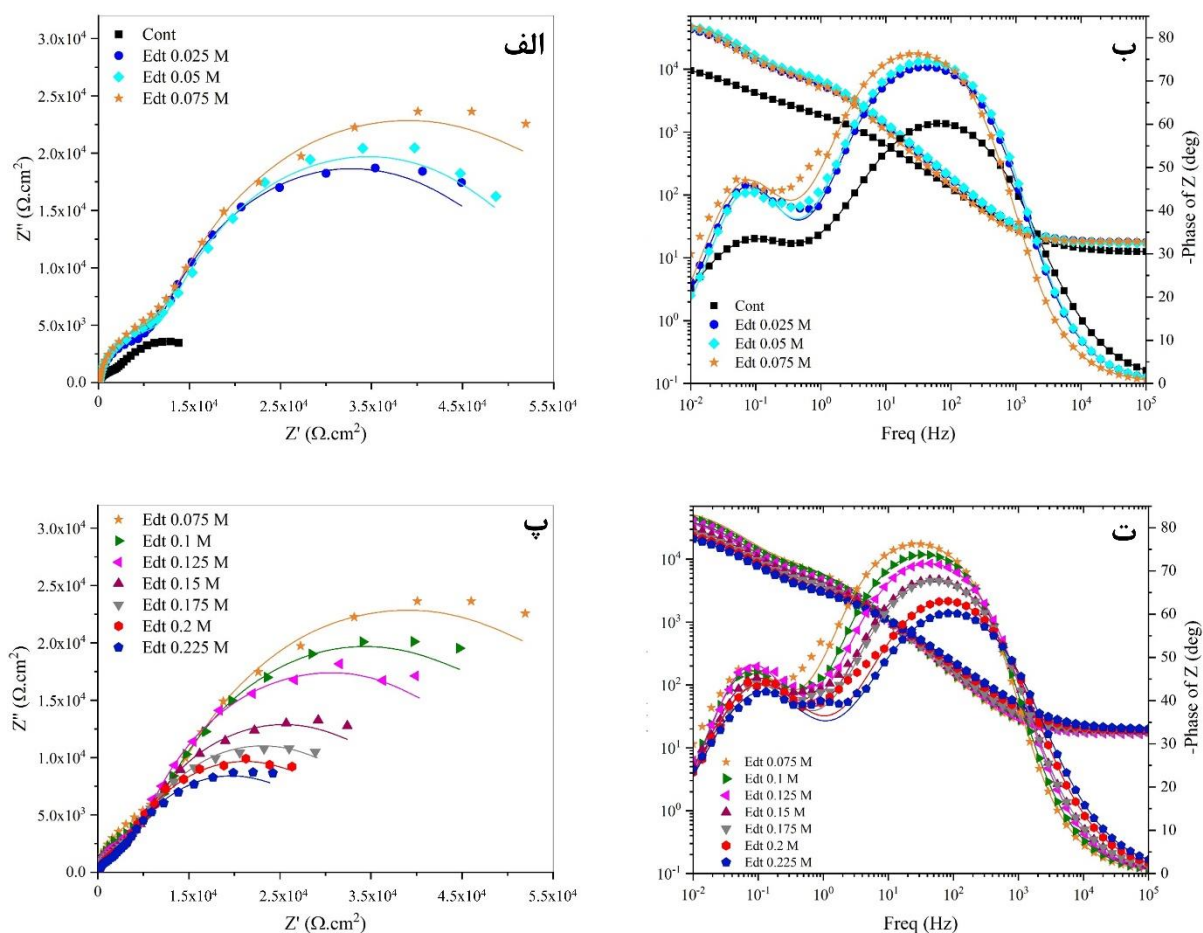
شکل ۲- نمودارهای نایکوئست و باد برای غلظت‌های مختلف از بازدارنده سدیم پتاسیم تارتیریت الف و ب) قبل از غلظت بهینه، پ و ت) بعد از غلظت بهینه در دمای ۲۵ °C و ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl.

طول زنجیر و ... عواملی هستند که می‌توانند بر خصوصیات و استحکام لایه جذبی اثر گذار باشند.

همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، بهترین نتایج در غلظت ۰/۱ با بازده ۹۱/۲٪ اتفاق افتاده که نشان از تشکیل یک لایه جذبی یکپارچه روی سطح دارد. افزایش غلظت بیشتر بازدارنده، بازده ممانعت‌کنندگی را چندان کاهش نداده ولی با این حال نتایج ضعیف‌تری نسبت به غلظت بهینه نشان می‌دهد، بطوری که در غلظت ۰/۲۲۵ M شاهد افت تقریباً ۴۰ درصدی عملکرد نسبت به حالت بهینه هستیم. نکته حائز اهمیت در فرایند جذب این است که با برقراری جاذبه الکترواستاتیک، تمام مولکول‌های موجود در بالک محلول، بسته به فاصله‌ای که از سطح دارند تحت تاثیر قرار می‌گیرند و هر یک تا حدی به سمت مرکز جاذبه (سطح فلز) کشیده

شده و با انتقال الکترون خود به اوربیتال d آهن، روی سطح جذب می‌شوند [۱۹].

طبق شکل ۱-الف مشخص است، با افزایش غلظت سیترات تا ۰/۱ مولار، مقاومت به خوردگی آرماتور فولادی که در معرض محیط خورنده قرار گرفته است افزایش می‌یابد. البته در صورتی که غلظت از این مقدار فراتر رود، به مرور مقاومت لایه در برابر یون‌های مهاجم کاهش یافته و احتمال تخریب آن افزایش می‌یابد. چنین اتفاقی می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی باشد که به ذات مولکول کربوکسیلاتی مربوط می‌شود. نحوه نشستن مولکول روی سطح، تقارن گروه‌های عاملی روی مولکول بازدارنده، ممانعت فضایی بین مولکول‌ها، نحوه برهمکنش با دیگر یون‌های جانبی موجود در محلول، قطبیت مولکول، تعداد و فاصله گروه‌های عاملی،



شکل ۳- نمودارهای نایکوئست و باد برای غلظت‌های مختلف از بازدارنده اتیلن دی آمین تتراستیک اسید الف و ب) قبل از غلظت بهینه، پ و ت) بعد از غلظت بهینه در دمای ۲۵ °C و ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl.

مولکول‌های احاطه کننده سبب آزادی حرکت بیشتر مولکول‌های احاطه شونده -نظیر یون‌های کربوکسیلات- می‌شود. لذا از لحاظ اندرکنش‌های بین ملکولی در داخل بالک محلول، افزایش غلظت بازدارنده می‌تواند عاملی مثبت در جهت بهبود فرایند جذب باشد. نکته دیگری که در مورد حرکت مولکول‌های بازدارنده به سمت سطح مطرح است، میزان تمایل به جذب شدن یا جذب کردن است. بدیهی است که در یک مولکول با تمرکز بار بیشتر، میل بیشتری به رسیدن به حالت خنثی وجود دارد. لذا افزایش تعداد گروه‌های عاملی یکسان، سبب افزایش تمرکز بار روی یک مولکول و در نتیجه پتانسیل شیمیایی بالاتری برای رسیدن به حالت تعادل می‌شود. از این رو می‌توان گفت با نقطه نظر فعل و انفعالات

می‌شوند. در این مرحله عوامل متعددی می‌تواند نحوه حرکت مولکول‌ها و رسیدن آنها به سطح را تحت تاثیر قرار دهند.

در محیط آبی، قرار گرفتن مولکول‌های آب به عنوان یک مولکول قطبی در اطراف یک مولکول دیگر مانند مولکول‌های کربوکسیلات سبب کند شدن سرعت حرکت مولکول کربوکسیلاتی می‌شود و لذا فرایند رسیدن و جذب آن بر سطح تحت‌الاشعاع قرار می‌گیرد. در این شرایط، با درک درست وضعیت بین مجموعه مولکول‌های آب و مولکول‌های دیگر اعم از مولکول کربوکسیلاتی بازدارنده یا دیگر عوامل موجود در داخل محلول، منطقی است که بگوییم، رشد نسبت مولکول‌های احاطه شونده نسبت به

موجود در داخل بالک محلول - و نه سطح فلز - افزایش تعداد گروه‌های عاملی سبب بهبود فرایند جذب می‌شود. این عامل می‌تواند یکی از عوامل توجیه کننده عملکرد بهتر سیتراست نسبت به دیگر بازدارنده‌های کربوکسیلاتی باشد که در ادامه در این باره توضیحات بیشتر ارائه خواهد شد.

۳-۱-۲- سدیم پتاسیم تارتريت

شکل ۲، نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به غلظت‌های مختلف سدیم پتاسیم تارتريت را در دو بازه قبل و پس از غلظت بهینه در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که افزایش غلظت بازدارنده از ۰/۰۲۵ مولار تا ۰/۱ مولار منجر به افزایش مقاومت به خوردگی سیستم شده است. با توجه به نمودار باد (شکل ۲-ب) نیز مشخص است که بیشترین امپدانس مطلق - که در فرکانس‌های پایین رخ می‌دهد - در غلظت ۰/۱ مولار از این بازدارنده اتفاق افتاده است. لازم به ذکر است که کمترین فرکانس شکست که تعیین کننده میزان پایداری لایه جذبی است، در غلظت بهینه بازدارنده رخ داده است. البته با افزایش مقادیر غلظت از ۰/۱ به بالا شاهد افت خاصیت حفاظتی لایه جذبی هستیم که این پدیده می‌تواند مستقیماً ناشی از نحوه نشستن مولکول‌های آلی روی سطح باشد که در ادامه در این باره توضیحات بیشتری ارائه خواهد شد. در نمودار باد مربوط به این بازدارنده، با افزایش غلظت از مقدار بهینه، ناحیه خازنی نمودار کوچکتر می‌شود. با توجه به اینکه وسعت ناحیه خازنی تعیین کننده خاصیت سد کنندگی لایه

است، کوچکتر شدن آن در مقادیر بالاتر غلظت، نشان می‌دهد که مولکول‌های آلی ممکن است در اثر نوعی تجمع سطحی ناشی از جاذبه الکترواستاتیکی اولیه از جانب فلز و یا نیروهای دافعه بین مولکول‌های جذب شده و جذب نشده، بر دوام و پایداری لایه جذبی تأثیر بگذارند. جدول ۳، اطلاعات حاصل از برازش داده‌های آزمون امپدانس سدیم پتاسیم تارتريت با مدار ساده رندلر در غلظت‌های مختلف در محلول حاوی ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl و در دمای ۲۵ °C از را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۳، بالاترین بازده در غلظت ۰/۱ مولار اتفاق افتاده است، مضافاً اینکه در این غلظت شاهد کمترین میزان ظرفیت لایه دوگانه هستیم. کاهش ظرفیت خازن می‌تواند ناشی از دو عامل باشد؛ افزایش ضخامت لایه جذبی یا قرار گرفتن موادی با دی‌الکتریک پایین در بین تیغه‌های فرضی خازن لایه دوگانه. با توجه به اینکه در غلظت بهینه مقاومت انتقال بار افزایش یافته است، لذا می‌توان گفت محصولی از واکنش خوردگی تولید نشده که بتواند در لایه دوگانه قرار گرفته و دی‌الکتریک را تغییر دهد. لذا در ظرفیت خازن لایه دوگانه تنها ناشی از افزایش ضخامت لایه جذبی است و به همین دلیل بهترین بازده در این غلظت اتفاق افتاده است.

البته با افزایش غلظت از غلظت بهینه (۰/۱ مولار) تا ۰/۲۲۵ مولار، بازده به مرور کاهش می‌یابد. این مسئله به این دلیل است که با افزایش حضور مولکول‌های آلی در نزدیکی سطح، نیروی دافعه بین عامل‌های کربوکسیلاتی موجود در

غلظت (M)	Rs Ω · cm ²	CPE μΩ ⁻¹ · s ⁿ · cm ⁻²	n	Rp Ω · cm ²	CPE μΩ ⁻¹ · s ⁿ · cm ⁻²	n	Rct Ω · cm ²	بازده (%)
۰	۱۲/۲	۶۳/۳	۰/۷۵	۲۳۷۵	۳۸۹	۰/۶۷	۱۱۵۴۹	-
۰/۰۲۵	۱۵/۲	۷۷/۲	۰/۸۲	۸۸۲۲	۹۱/۱	۰/۸۴	۲۳۸۷۵	۵۱/۷
۰/۰۵	۱۵/۶	۶۲/۱	۰/۸۳	۱۰۹۴۲	۷۸/۹	۰/۸۵	۳۳۰۸۵	۶۵/۲
۰/۰۷۵	۱۴/۷	۴۷/۳	۰/۸۵	۱۹۹۱۶	۵۳/۴	۰/۸۷	۶۰۹۱۲	۸۱/۰
۰/۱	۱۴/۱	۲۹/۶	۰/۸۶	۳۸۳۵۵	۳۷/۹	۰/۸۷	۱۲۷۹۸۸	۹۱/۲
۰/۱۲۵	۱۴/۹	۴۵/۳	۰/۸۹	۲۱۴۰۸	۵۹/۱	۰/۸۵	۶۹۸۶۸	۸۳/۶
۰/۱۵	۱۵/۳	۵۱/۳	۰/۸۴	۱۵۵۴۶	۶۵/۱	۰/۸۴	۴۸۴۹۵	۷۶/۱
۰/۱۷۵	۱۵/۹	۵۸/۲	۰/۸۳	۱۳۴۴۵	۶۹/۵	۰/۸۴	۳۹۷۱۷	۷۰/۸
۰/۲	۱۶/۲	۶۰/۸	۰/۸۱	۱۲۱۴۲	۷۲/۱	۰/۸۲	۳۲۴۵۸	۶۴/۲
۰/۲۲۵	۱۶/۵	۶۴/۱	۰/۷۹	۱۰۰۲۷	۷۶/۴	۰/۸۲	۲۶۴۸۱	۵۶/۳

مولکول‌های حاضر، از جاذبه الکترواستاتیک سطح پیشی می‌گیرد و سبب افت فرایند جذب می‌گردد. لذا لایه جذبی دارای ضخامت و استحکام کمتری خواهد بود.

۳-۱-۳- اتیلن دی آمین تتراستیک اسید

. این بازدارنده در مجموع دارای ۵ گروه عاملی شامل سه گروه کربوکسیلاتی و دو گروه آمینی می‌باشد. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، نحوه عملکرد بازدارنده‌های کربوکسیلاتی به صورت انتقال الکترون از عامل کربوکسیلاتی به اوربیتال d یون آهن موجود در سطح است. اما عامل‌های آمینی وضعیت متف

اوتی دارند. تشکیل لایه جذبی توسط یک گروه عاملی آمینی از طریق اندرکنش‌های π -الکترون صورت می‌گیرد. به این صورت که اوربیتال ناشی از جفت الکترون موجود روی اتم نیتروژن با اوربیتال d یون آهن موجود روی سطح وارد اندرکنش می‌شود. پیوندی که برقرار می‌شود در واقع گونه‌ای پیوند کووالانسی است که در آن دو لوب یک اوربیتال با دو لوب اوربیتالی دیگر همپوشانی می‌کنند. این پیوند را از این رو "پی" می‌نامند که از اوربیتال‌های p شکل می‌گیرد و لذا شکل فضایی آن به صورت دمبلی شکل است. با توجه به شکل ۳-الف، بیشترین مقاومت به خوردگی در حضور بازدارنده EDTA در غلظت ۰/۰۷۵ مولار اتفاق افتاده است. علاوه بر آن کمترین فرکانس شکست نیز در همین غلظت

رخ داده که نشانگر خاصیت سدکنندگی مناسب در این حالت نسبت به دیگر غلظت‌های بکار برده شده می‌باشد. جدول ۴، اطلاعات حاصل از برازش داده‌های آزمون امپدانس با مدار ساده رندلز بازدارنده EDTA را در غلظت‌های مختلف در محلول حاوی ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl و در دمای ۲۵° نشان می‌دهد.

بر اساس جدول زیر، با اینکه در غلظت ۰/۰۷۵ شاهد بازده مناسبی هستیم، اما پارامتر CPE نشان دهنده وضعیت سطحی غیریکنواخت و به هم ریخته‌ای است. این وضعیت می‌تواند نمود یک شرایط شدیداً شکننده باشد بطوری که کوچکترین تغییر در پارامترهای محلول نظیر فشار، دما و غلظت مواد حل شونده، سبب به هم خوردن پایداری لایه جذبی و از هم پاشیدن آن می‌گردد که افت شدید بازده با افزایش غلظت بازدارنده نیز تایید کننده همین موضوع است. چنین شرایطی ناشی از ساختار مولکولی مولکول بازدارنده است. پس از اینکه مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز رسیدند، هریک از عامل‌های شیمیایی موجود بر روی مولکول وارد اندرکنش با سطح خواهند شد اما از آنجایی که در مولکول‌های EDTA دو نوع گروه عاملی وجود دارد، وضعیت متفاوت خواهد بود. از طرفی نوع اندرکنش آمین و کربوکسیلات با سطح متفاوت است که سبب می‌شود مولکول به صورت

جدول ۳- داده‌های امپدانس برای خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید در دمای ۲۵° در غلظت‌های

مختلف سدیم پتاسیم تارتريت.

غلظت (M)	R_s $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	n	R_p $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	n	R_{ct} $\Omega \cdot \text{cm}^2$	بازده (%)
۰	۱۲/۲	۶۳/۳	۰/۷۵	۲۳۷۵	۳۸۹	۰/۶۷	۱۱۵۴۹	-
۰/۰۲۵	۱۴/۱	۱۰۱/۱	۰/۸۵	۶۳۰۳	۱۱۹/۳	۰/۷۸	۲۵۳۹۹	۵۴/۴
۰/۰۵	۱۳/۷	۸۱/۱	۰/۸۸	۷۴۴۷	۸۷/۳	۰/۸۳	۳۱۲۸۲	۶۳/۲
۰/۰۷۵	۱۵/۱	۶۸/۱	۰/۸۹	۱۲۹۴۸	۵۹/۹	۰/۸۷	۵۳۴۷۶	۷۸/۵
۰/۱	۱۲/۸	۵۳/۲	۰/۹۱	۲۰۹۸۹	۴۶/۹	۰/۸۹	۹۰۴۶۸	۸۷/۳
۰/۱۲۵	۱۳/۷	۵۹/۸	۰/۸۸	۱۷۶۸۹	۶۰/۲	۰/۸۶	۶۸۲۲۱	۸۳/۱
۰/۱۵	۱۴/۲	۷۰/۸	۰/۸۷	۱۲۳۱۰	۷۲/۲	۰/۸۴	۴۸۰۰۸	۷۶/۰
۰/۱۷۵	۱۴/۱	۷۵/۵	۰/۸۶	۱۰۱۶۶	۷۷/۲	۰/۸۳	۴۰۶۶۵	۷۱/۶
۰/۲	۱۶/۲	۷۸/۹	۰/۸۴	۹۲۱۲	۷۹/۶	۰/۸۳	۳۷۷۶۸	۶۹/۵
۰/۲۲۵	۱۵/۶	۸۰/۷	۰/۸۴	۷۱۳۵	۸۲/۷	۰/۸۱	۳۱۳۸۲	۶۳/۳

جدول ۴- داده‌های آمپدانس برای خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید در دمای ۲۵ °C در غلظت‌های

مختلف اتیلن دی‌آمین تتراسیتیک اسید.

غلظت (M)	Rs $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	n	Rp $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	n	Rct $\Omega \cdot \text{cm}^2$	بازده (%)
۰	۱۲/۲	۶۳/۳	۰/۷۵	۲۳۷۵	۳۸۹	۰/۶۷	۱۱۵۴۹	-
۰/۰۲۵	۱۷/۴	۸۷/۴	۰/۸۵	۸۳۵۰	۸۷/۴	۰/۸۸	۴۱۷۹۳	۷۲/۵
۰/۰۵	۱۷/۱	۷۸/۸	۰/۸۷	۹۵۸۲	۸۱/۷	۰/۹	۴۳۱۱۶	۷۳/۱
۰/۰۷۵	۱۷/۹	۷۵/۲	۰/۸۷	۹۹۶۸	۹۰/۱	۰/۸۹	۵۱۸۴۲	۷۷/۸
۰/۱	۱۸/۳	۷۹/۱	۰/۸۶	۷۷۹۵	۹۴/۵	۰/۸۸	۴۶۰۲۷	۷۴/۹
۰/۱۲۵	۱۶/۶	۹۲/۳	۰/۸۳	۶۲۷۴	۱۰۲/۳	۰/۸۵	۴۰۵۴۳	۷۱/۴
۰/۱۵	۱۸/۱	۱۰۲/۲	۰/۸۲	۴۸۴۱	۱۲۱/۳	۰/۸۳	۳۲۸۳۹	۶۴/۶
۰/۱۷۵	۱۷/۸	۱۱۲/۴	۰/۷۹	۴۳۰۶	۱۵۸/۱	۰/۸	۲۹۰۰۸	۶۰/۱
۰/۲	۱۸/۹	۱۲۷/۳	۰/۷۸	۳۱۹۶	۱۶۳/۹	۰/۷۷	۲۷۰۱۸	۵۷/۲
۰/۲۲۵	۱۹/۵	۱۳۲/۳	۰/۷۶	۳۰۵۸	۱۷۲/۹	۰/۷۵	۲۴۲۷۱	۵۲/۲

همانطور که در شکل مشخص است بازدارنده‌های تارتریت و سیترات، هردو پس از اضافه شدن پتانسیل مدار باز را افزایش داده‌اند که نمود حرکت کردن فلز به سمت حالت نجیب خود است؛ بدین معنی که فعالیت سطحی در حضور بازدارنده نسبت به محلول شاهد کاهش می‌یابد. البته رشد پتانسیل تا حدی رخ می‌دهد و سپس به حالت پایدار می‌رسد که نشان می‌دهد فرایند جذب رقابتی بین یون کلرید و مولکول‌های بازدارنده به پایان رسیده است. طبق انتظار، EDTA نتایج ضعیفی بر جای گذاشت؛ به طوری که پس از کمی رشد اولیه، نهایتاً پتانسیل تا مقادیر نزدیک به محلول شاهد افت کرد که این نشان از عدم پایداری لایه جذبی تشکیل شده در سطح آرماتور دارد.

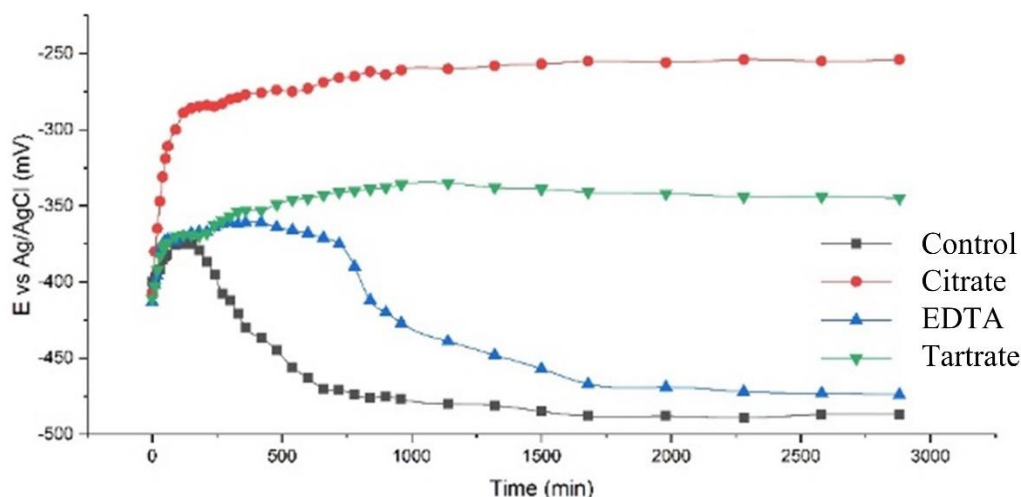
۳-۳- آزمون قطبش چرخه‌ای

شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون سیکی نمونه‌های فولادی در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن حاوی غلظت‌های بهینه از بازدارنده‌های آلی مورد نظر را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، سیترات توانسته بر خلاف تارتریت، E_{corr} را نسبت به نمونه شاهد به سمت مقادیر مثبت‌تری حرکت دهد. لذا می‌توان گفت که مولکول‌های سیترات به خوبی در مکان‌های آندی تجمع کرده و سبب کاهش نرخ واکنش‌های آندی

یکنواخت بر سطح نشینند، طوری که حتی با فرض اندرکنش تمامی گروه‌های عاملی یک تک مولکول با سطح، مولکول نشسته بر سطح دارای نوعی اعوجاج خواهد بود. از طرف دیگر به علت اینکه احتمال پروتونه شدن آمین‌ها و یا تلاقی ابر الکترونی جفت الکترون آنها با اوربیتال‌های افزایشی کربوکسیلات‌ها وجود دارد، بین مولکول‌های جذب نشده و بین مولکول‌های جذب شده و جذب نشده نوعی نیروهای کششی و فشاری ایجاد می‌شود که نهایتاً هم‌وزنی سطح را شدیداً تحت الاشعاع قرار می‌دهد. لذا دلیل افت شدید راندمان با افزایش غلظت، افزایش احتمال رخ داد موارد مذکور در غلظت‌های بالاتر می‌باشد.

۳-۲- آزمون پتانسیل مدار باز

پتانسیل مدار باز می‌تواند بطور کیفی، چگونگی روند خوردگی میلگردهای فولادی را نشان دهد [۲۰]. در این تحقیق به منظور بررسی کیفی میزان فعالیت‌های سطحی در حضور و عدم حضور بازدارنده خوردگی، آزمون OCP از حالات بهینه هر یک از بازدارنده‌ها گرفته شد، شکل ۴.



شکل ۴- نتایج پتانسیل مدار باز نمونه فولادی در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن حاوی ۳/۵٪ وزنی NaCl در دمای ۲۵°C، در غلظت‌های بهینه از بازدارنده‌های مختلف.

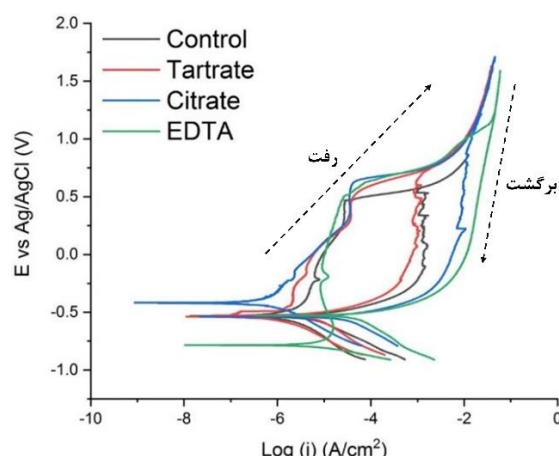
خوردگی حفره‌ای دیرتر شروع می‌شود، تارتريت می‌تواند پس از غیرفعال نمودن سطح، مقاومت بهتری در برابر رشد حفرات از قبل تشکیل شده از خود نشان دهد، علاوه بر آن دانسیته جریان آندی تارتريت در مسیر بازگشت، نه تنها از سیترات بلکه از نمونه شاهد نیز کمتر است. لذا می‌توان گفت تارتريت مقاومت نسبتاً بهتری در برابر خوردگی حفره‌ای از خود نشان دهد.

۳-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۶ تصاویر حاصل از عکس‌برداری از نمونه‌های فولادی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، پس از ۴۸ ساعت قرارگیری در معرض محلول شبیه‌ساز حاوی بازدارنده (در غلظت‌های بهینه) را نشان می‌دهد.

همانطور که مشخص است تارتريت و سیترات به خوبی توانسته‌اند با جذب فیزیکی و شیمیایی، از خوردگی سطح فلز در مقایسه با نمونه شاهد جلوگیری کنند. صافی سطح ایجاد شده در نمونه‌های در معرض تارتريت و سیترات، با پارامتر n حاصل از آ EIS نیز کاملاً تطابق دارد. با توجه به شکل ۶-ت، EDTA در برابر حفرات ناشی از خوردگی موضعی چندان از خود مقاومت نشان نداده و سطحی ناصاف و متخلخل از خود بر جای گذاشته که این مسئله با نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی نیز همسو است.

شده است. لازم به ذکر است که تارتريت کوچکترین حلقه هیستریز را نشان می‌دهد که می‌تواند به علت خوردگی موضعی محدود، در سطح فلز در زمان افزایش اولیه پتانسیل



باشد.

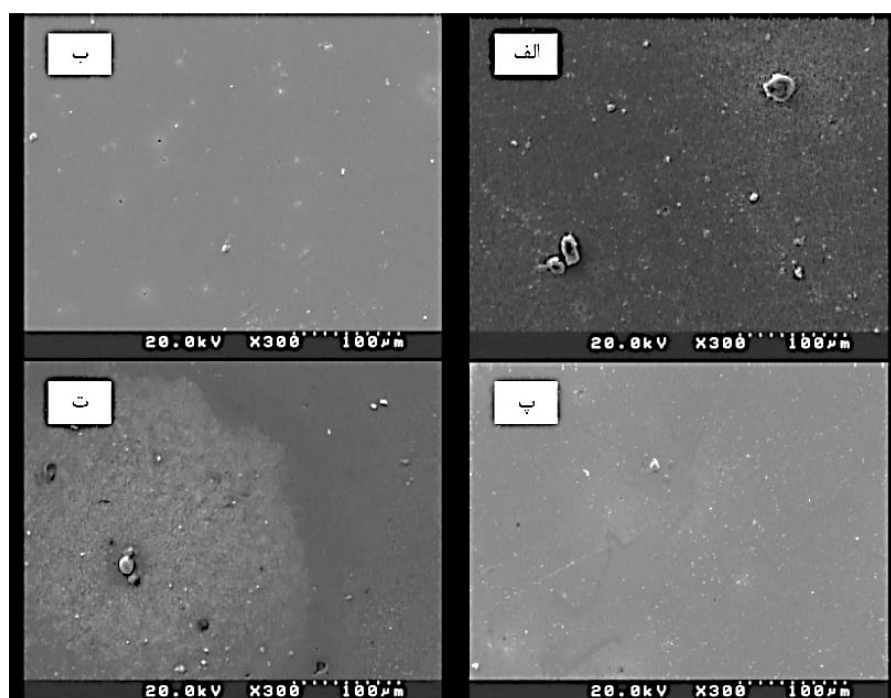
جدول ۵ پارامترهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون سیکلی

شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون سیکلی نمونه‌های فولادی در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن با ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl حاوی غلظت‌های بهینه از بازدارنده‌های آلی در دمای اتاق.

بازدارنده‌های مختلف در غلظت بهینه را نشان می‌دهد. بر این اساس با توجه به مقادیر E_{pit} و E_{rep} در بازدارنده‌های سیترات و تارتريت می‌توان گفت؛ علی‌رغم اینکه در حضور سیترات

جدول ۵- پارامترهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون سیکی محلول شبیه‌ساز حفرات بتن ۳/۵٪ وزنی NaCl حاوی بازدارنده‌های مختلف در غلظت بهینه و در دمای اتاق.

نمونه	E_{corr} (mV)	$\log i_{corr}$ (A/cm ²)	$i_{corr} (\times 10^{-6} \text{ A/cm}^2)$	β_a	β_c	E_{pit} (mV)	E_{rep} (mV)
کنترل	-۵۷۱	-۵/۳۴	۴/۵۷۰	۱/۰۵۵	-۰/۲۵۵	-۴۴۶	-۷۹۰
تارتريت	-۵۱۹	-۶/۰۹۹	۷/۹۶۱	۰/۵۳۴	-۰/۱۸۷	-۵۴۰	-۵۲۰
سیترات	-۳۹۲	-۶/۱۹۲	۰/۶۴۲	۰/۴۱۴	-۰/۲۱۱	-۶۲۹	-۵۲۴
EDTA	-۷۹۹	-۵/۴۵	۳/۵۴۸	۰/۰۸۸۵۹	-۰/۰۶	-۴۹۸	-۵۱۸



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌ی بکار برده شده در محلول شبیه‌ساز حاوی ۳/۵٪ وزنی NaCl در دمای ۲۵°C (الف) در حالت بدون بازدارنده و دارای غلظت بهینه از بازدارنده‌های (ب) تری‌سدیم سیترات، (پ) سدیم پتاسیم تارتريت، (ت) EDTA؛ در بزرگنمایی ۳۰۰X.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آزمون EIS، بازدارنده‌های آلی تری‌سدیم سیترات و سدیم پتاسیم تارتريت، همانطور که اشاره شد، از طریق مکانیزم نفوذ و تشکیل لایه جذبی مقاوم، توانستند در غلظت ۰/۱ مولار، به ترتیب با ثبت اعداد $127988 \Omega \cdot \text{cm}^2$ و $90468 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای مقاومت انتقال بار، بازده مقاومت به خوردگی را به ترتیب تا مقادیر ۹۱/۲ و ۸۷/۳ درصد برسانند. با این حال EDTA، در بهترین حالت تنها ۷۴/۹٪ بازده از خود بجای گذاشت و علاوه بر آن، براساس پارامترهای خازنی، تغییرات بسیار کوچک در غلظت سبب به هم ریختن لایه جذبی و لایه دوگانه در آن شد. بر اساس آزمون OCP نیز دو بازدارنده سیترات و تارتريت توانستند با افزایش حداقل ۱۵۰ میلی‌ولتی پتانسیل مدار باز، طبق انتظار تا حد بالایی فعالیت‌های شیمیایی سطح فلز را کاهش دهند. تصاویر SEM مربوط به غلظت‌های بهینه بازدارنده‌ها، نشان داد که EDTA سطحی زبر، ناهموار و مستعد خوردگی حفره‌ای ایجاد کرده که همانطور که قبلاً اشاره شد، این مسئله به دلیل تشکیل غیریکنواخت و موضعی لایه جذبی در اثر نیروهای برهمکنشی بین سطح و مولکول بازدارنده است. با این حال تارتريت و سیترات توانستند سطحی صاف و عاری از پستی و بلندی ایجاد کنند. در مجموع می‌توان گفت که با توجه به نتایج حاصل از آزمون‌های مختلف، در این تحقیق بازدارنده سیترات بهترین مقاومت به خوردگی را برای سطح فلز ایجاد می‌کند.

تقدیر و تشکر

این مقاله بخشی از یک طرح تحقیقاتی در مقطع کارشناسی ارشد می باشد که با حمایت و پشتیبانی شرکت پالایش گاز ایلام اجرا شده است.

مراجع

- [1] Zheng, H., Li, W., Ma, F. and Kong, Q. The effect of a surface-applied corrosion inhibitor on the durability of concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 37, 2012, pp.36-40.
- [2] Bastidas, D.M., Criado, M., Fajardo, S., La Iglesia, A. and Bastidas, J.M. Corrosion inhibition mechanism of phosphates for early-age reinforced mortar in the presence of chlorides. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 61, 2015, pp.1-6.
- [3] Holloway, L., Nairn, K. and Forsyth, M. Concentration monitoring and performance of a migratory corrosion inhibitor in steel-reinforced concrete. *Cement and concrete research*, Vol. 34, No. 8, 2004, pp.1435-1440.
- [4] Berke, N.S. and Hicks, M.C. Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, No. 3, 2004, pp.191-198.
- [5] Ohama, Y. Polymer-based admixtures. *Cement and concrete composites*, Vol. 20, No. 2-3, 1998, pp.189-212.
- [6] Koleva, D., Van Breugel, K., Mol, J.M.C. and De Wit, H. A preliminary study on cathodic prevention in reinforced mortar. *ECS Transactions*, Vol. 25, No. 37, 2010, p.93.
- [7] Conciatori, D., Laferrière, F. and Brühwiler, E. Comprehensive modeling of chloride ion and water ingress into concrete considering thermal and carbonation state for real climate. *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, No. 1, 2010, pp.109-118.
- [8] Saii, Viswanathan S. "A review on recent patents in corrosion inhibitors." *Recent Patents on Corrosion Science* 2nd Ed., no. 1, 2010.
- [9] Zhou, Y. and Zuo, Y. The inhibitive mechanisms of nitrite and molybdate anions on initiation and propagation of pitting corrosion for mild steel in chloride solution. *Applied Surface Science*, Vol. 353, 2015, pp.924-932.
- [10] Wang, Y. and Zuo, Y. The adsorption and inhibition behavior of two organic inhibitors for carbon steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science*, Vol. 118, 2017, pp.24-30.
- [11] Rvu, H.S., Singh, J.K., Yang, H.M., Lee, H.S. and Ismail, M.A. Evaluation of corrosion resistance properties of N, N'-Dimethyl ethanolamine corrosion inhibitor in saturated Ca(OH)₂ solution with different concentrations of chloride ions by electrochemical experiments. *Construction and Building Materials*, Vol. 114, 2016, pp.223-231.
- [12] Xu, C., Jin, W.L., Wang, H.L., Wu, H.T., Huang, N., Li, Z.Y. and Mao, J.H. Organic corrosion inhibitor of triethylenetetramine into chloride contamination concrete by eletro-injection method. *Construction and Building Materials*, Vol. 115, 2016, pp.602-617.
- [13] Ormellese, M., Bolzoni, F., Lazzari, L., Brenna, A. and Pedferri, M. Organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in reinforced concrete. *Materials and Corrosion*, Vol. 62, No. 2, 2011, pp.170-177.
- [14] Zhang, B., Zhou, D., Lv, X., Xu, Y. and Cui, Y. Synthesis of polyaspartic acid/3-amino-1H-1, 2, 4-triazole-5-carboxylic acid hydrate graft copolymer and evaluation of its corrosion inhibition and scale inhibition performance. *Desalination*, Vol. 327, 2013, pp.32-38.
- [15] Hinderliter, B.R., Croll, S.G., Tallman, D.E., Su, O. and Bierwagen, G.P. Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties. *Electrochimica acta*, Vol. 51, No. 21, 2006, pp.4505-4515.
- [16] Boisier, G., Lamure, A., Pébère, N., Portail, N. and Villatte, M. Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, No. 22, 2009, pp. 3420-3426.
- [17] Mechmeche, L.B., Dhouibi, L., Ouezdou, M.B., Triki, E. and Zucchi, F. Investigation of the early effectiveness of an amino-alcohol based corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 30, No. 3, 2008, pp.167-173.
- [18] Ormellese, M., Lazzari, L., Goidanich, S., Fumagalli, G. and Brenna, A. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 12, 2009, pp.2959-2968.
- [19] Vedralakshmi, R., Rajagopal, K. and Palaniswamy, N. Determination of migration efficiency of amino alcohol based migrating corrosion inhibitor through concrete. *Corrosion engineering, science and technology*, Vol. 44, No. 1, 2009, pp.20-31.
- [20] Zhao, Y., Pan, T., Yu, X. and Chen, D. Corrosion inhibition efficiency of triethanolammonium dodecylbenzene sulfonate on Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science*, Vol. 158, 2019, p.108097.