

بررسی اثر ضدخوردگی صمغ عربی بر خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی

محمد رضا سویزی^{۱*}، رباب عباسی^۲

^۱ دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی ماک اشتر، تهران، ایران

^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: mrsovizi@mut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۱۳

چکیده

یکی از مهم ترین کاربردهای آلومینیوم، باتری های قلیایی می باشد. مهم ترین مانع در این گونه کاربردها، سرعت بالای خوردگی آن می باشد. پژوهش حاضر راهبردی برای غلبه بر مسئله خوردگی خودبه خودی آلومینیوم با استفاده از یک بازدارنده ارزان، بی خطر و دوست دار محیط زیست است.

در این پژوهش اثر بازدارندگی صمغ عربی (Gum Arabic (GA)) بر خوردگی آلومینیوم در محلول ۴ M KOH با آزمون های تولید هیدروژن، پتانسیل مدار باز و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و آنالیز سطح مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایشات نشان می دهند که GA از خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی ممانعت می کند و بهره وری بازدارندگی با افزایش غلظت GA، افزایش و با افزایش دما کاهش می یابد. در بیشترین غلظت GA میزان بهره وری بازدارندگی (در دمای ۲۵ °C) ۷۵/۲۵ درصد است. همچنین مقدار K_{ads} با افزایش دما کاهش می یابد که نشان می دهد مولکول های بازدارنده به طور فیزیکی بر سطح آلومینیوم جذب شده اند. GA به دلیل داشتن تعداد قابل توجهی گروه های قطبی در ساختارشان با جذب بر سطح آلومینیوم، سطح آن را مسدود کرده و مانع از خوردگی آن می شوند. نتایج SEM و EDAX نشان می دهند که در حضور GA میزان خوردگی به وضوح کاهش یافته و لایه محافظ پایداری سطح آلومینیوم را می پوشانند. نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هم بیانگر این هستند که GA به صورت بازدارنده مختلط عمل می کند.

کلمات کلیدی: آلومینیوم، صمغ عربی، خوردگی، بازدارنده، روش های الکتروشیمیایی؛

Investigation of Anti-corrosion Effect of Gum Arabic on the Aluminum Corrosion in Alkaline Medium

M. R. Sovizi ^{1*}, R. Abbasi ²

¹ Associate Professor of Chemistry, Faculty of Chemistry, Mob Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

² Faculty of Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: mrsovizi@mut.ac.ir

Submission: 2018, 01, 17 Acceptance: 2018, 07, 04

Abstract

One of the most important uses of aluminum is alkaline batteries. The main obstacle of such applications is its high corrosion rate. The present work is a trial to overcome the self-corrosion issue of aluminum and find out a cheap, safe and eco-friendly inhibitor.

In this research the inhibition effect of Gum Arabic (GA) on the aluminum corrosion in 4 M KOH solution has been investigated by hydrogen evolution test, open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarisation and the surface analysis method. The Obtained results showed that GA prevents aluminum corrosion in alkaline media and inhibition efficiency (IE%) enhances with the increase in the concentration of GA and decrease with the increase in the temperature. At the highest concentration of GA (at 25°C) the inhibition efficiency is 75.25%. Also the Kads value reduce with the increase in the temperature, which indicates that inhibitor molecules physically adsorbed on aluminum surface. Due to the presence of significant amount of polar groups in GA structure, it blocks the surface of the aluminum by adsorption onto its surface, prevents its corrosion. SEM and EDAX results showed that in the presence of GA, the corrosion rate is clearly reduced and a stable protective layer cover the aluminum surface. The potentiodynamic polarisation results also indicate that the GA acts as a mixed type inhibitor.

Keywords: Aluminum, Gum Arabic, Corrosion, Inhibitor, Electrochemical Methods;

۱- مقدمه

آلومینیوم فراوانترین فلز در پوسته زمین است [۱]. به دلیل داشتن برخی خواص فیزیکی و شیمیایی مانند وزن اتمی پایین (27 g/mol)، سه ظرفیتی بودن، وزن اتمی پایین (8.99 g/mol) و ظرفیت مخصوص وزنی بالا (2.89 Ah/g)، جزء منابع با انرژی بالا در نظر گرفته می‌شود. تنها لیتیم اتمی و آلان الکتروشیمیایی اندکی بالاتر دارد (3.86 Ah/g)، در حالی که ظرفیت تئوری حجمی ویژه آلومینیوم (804 Ah/cm^3) بالاترین مقدار در بین عناصر فلزی است [۴-۱]. این مزایا همراه با قیمت پایین واحد انرژی، جذابیت‌های آلومینیوم را به عنوان آند در سیستم باتری به خصوص باتری‌های قلیایی افزایش می‌دهد. در هر حال مهم‌ترین مانع در کاربرد آلومینیوم در باتری‌های قلیایی سرعت بالای خوردگی آن در این الکترولیت‌ها است [۵ و ۶]. علاوه بر این خوردگی آلومینیوم در محلول قلیایی همراه با تولید گاز هیدروژن با سرعت بالا است که باعث نشت الکترولیت باتری می‌شود [۷]. پدیده‌ی فوق‌الذکر به طور چشمگیری ظرفیت باتری قلیایی آلومینیوم و نیمه عمر آن را کاهش می‌دهد [۸-۱۰]. دو راهبرد برای کاهش خوردگی آلومینیوم در محلول‌های قلیایی پیشنهاد شده است: اولین راه استفاده از آلیاژهای آلومینیوم به جای آلومینیوم خالص است. محققان زیادی تأثیر عناصر آلیاژی مختلف مانند منیزیم، روی، سرب، قلع، گالیم، ایندیم، منگنز، بیسموت، جیوه و تالیم را روی خوردگی آلومینیوم بررسی کرده‌اند [۶، ۷، ۱۱ و ۱۲]. عناصر آلیاژی اضافه و لثاژ هیدروژن بالایی دارند که در نتیجه واکنش کاتدی و تولید گاز هیدروژن را کاهش می‌دهند [۱۳]. اما این روش مستلزم صرف هزینه بالا و داشتن تخصص در زمینه آلیاژسازی فلزات است. راه دوم افزودن مقادیر کمی ترکیبات آلی/ معدنی به محلول است. این مواد با جذب فیزیکی و/ یا شیمیایی از خوردگی خودبه‌خودی آلومینیوم جلوگیری می‌کنند. بازدارنده‌ها اغلب گروه‌های قطبی با الکترون‌های π غیرپیوندی دارند و روی سطح فلز جذب می‌شوند و به عنوان مانع عمل کرده و فلز را از محیط خورنده جدا می‌کنند [۱۴ و ۱۵]. ترکیبات آلی در مقایسه با افزودنی‌های معدنی در بازدارندگی از خوردگی فلزات مؤثرتر هستند [۴]. ترکیبات آلی حاوی گروه‌های قطبی با اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد در ساختار مزدوجشان، بازدارندگی عالی برای فلز آلومینیوم در مقابل خوردگی فراهم می‌کنند. معمولاً بازدارنده‌ای که هردو اتم O و N را داشته باشد بهره‌وری بازدارندگی بهتری نسبت به ترکیبی که تنها O یا N دارد، نشان می‌دهد [۱۶]. کاهش سرعت خوردگی به دلیل جذب مولکول‌های بازدارنده روی سطح آلومینیوم می‌باشد. با جایگزینی مولکول‌های آب موجود بر سطح فلز با مولکول‌های آلی، این مولکول‌ها در واکنش‌های آندی یا کاتدی مداخله می‌کنند و از انتقال مولکول‌های آب و عوامل خورنده به سطح جلوگیری می‌کنند، و بنابراین باعث بازدارندگی واکنش‌های آندی یا کاتدی

می‌شوند [۱۷]. عملکرد بازدارنده به ساختار الکترونی، ساختار مکانیکی، فاکتور فضایی، آروماتیسیته، دانسیته الکترونی، سطح مولکولی، وزن مولکولی بازدارنده و خصوصیات شیمیایی لایه‌های جذب شده روی سطح فلز بستگی دارد [۴ و ۱۸].

ترکیبات طبیعی به دلیل قابلیت زیست تخریب‌پذیری، دسترسی آسان و غیرسمی بودنشان در سال‌های اخیر به عنوان بازدارنده‌های مؤثر خوردگی مورد توجه قرار گرفته‌اند. مروری بر منابع به وضوح نشان می‌دهد که محصولات طبیعی متعددی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی به کار رفته‌اند [۱۹]. در بررسی دیگر از عصاره استخراج شده از گونه‌های مختلف گیاه لوپینوس برای جلوگیری از خوردگی آلومینیوم در محلول 1 M NaOH استفاده شد [۲۰]. در مطالعه‌ی مشابه دیگری تأثیر بازدارندگی عصاره استخراج شده از گیاه فیلانتوس آماروس^۱ بر خوردگی آلومینیوم در محلول 2 M NaOH با تکنیک‌های شیمیایی بررسی شد [۲۱]. این عصاره در بالاترین غلظت با بهره‌وری ۷۶ درصد از خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی بازدارندگی می‌کند و بهره‌وری بازدارندگی افزایش غلظت بازدارنده افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که بازدارندگی از طریق جذب مولکول‌های بازدارنده بر سطح فلز صورت می‌گیرد و جذب مولکول‌های بازدارنده از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند. در مطالعه کاربردی دیگری از عصاره کورکومین^۲ (جزء فعال زردچوبه) برای بازدارندگی از خوردگی ظروف آلومینیومی استفاده شد [۲۲]. مطالعات متعدد دیگری در مورد استفاده از محصولات طبیعی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی منتشر شده است [۲۳].

از آنجاییکه پلیمرهای طبیعی دارای مولکول‌های با طول زنجیره بلند هستند و بهره‌وری بازدارندگی بالایی در غلظت خیلی پایین در محیط خورنده از خود نشان می‌دهند [۲۴] مواد مناسبی برای بازدارندگی از خوردگی آلومینیوم در کاربردهایی مثل منابع تولید انرژی و باتری‌های قلیایی هستند و استفاده گسترده از آن‌ها نیاز به مطالعات بیشتری دارد.

صمغ عربی (Gum Arabic (GA)) عصاره یک پلیمر طبیعی، محلول در آب، غیر سمی، سازگار با محیط زیست و در دسترس است و مخلوط پیچیده‌ای از گالاکتان‌ها^۳، الیگوساکاریدها^۴، پلی ساکاریدها^۵، گلوکوپروتئین‌ها^۶ و ساکاروز^۷ می‌باشد. این ترکیبات به علت داشتن اتم‌های اکسیژن و نیتروژن در ساختارشان، به راحتی بر سطح فلز جذب می‌شوند [۲۵-۲۷].

با توجه به خصوصیات از جمله دوستدار محیط زیست، قیمت مناسب، در دسترس بودن، خواص شیمیایی و فیزیکی، در مطالعه حاضر تأثیر بازدارندگی GA بر خوردگی آلومینیوم در الکترولیت قلیایی با استفاده از روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی و آنالیز سطح بررسی شده است.

۲- روش تحقیق

۱- ۲- مواد و آماده سازی نمونه

پتاسیم هیدروکسید و صمغ عربی با خلوص آزمایشگاهی (ساخت شرکت Merck) و بدون خلوص سازی مورد استفاده قرار گرفت. آلومینیوم مورد استفاده با درصد خلوص (۹۹/۹٪) بود که برای آزمایشات الکتروشیمیایی به شکل الکتروستوانه‌ای با سطح مقطع 1 cm^2 تهیه شد. اطراف استوانه با غلاف پلاستیکی به کمک حرارت به طور کامل پوشانده شد و فقط سطح مقطع الکتروستوانه در تماس با محلول قرار گرفت. نوع و مقدار ناخالصی‌های آلومینیوم در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه‌ها با کاغذهای سنباده سلیکون کاربید تا شماره ۲۰۰۰ جلا داده و با آب مقطر شسته شد. همه محلول‌ها برای آزمایشات الکتروشیمیایی با آب مقطر تهیه شد. الکترولیت مورد استفاده محلول 1 M NaOH بود که برای تهیه محلول حاوی غلظت‌های مختلف GA (۵۰۰۰-۵۰ ppm) از «محلول مادر» حاوی ۱ درصد GA استفاده شد. تمامی آزمایشات در دمای 25°C انجام گرفت.

۲-۲- مشخصات آزمون‌ها

۱- ۲-۲- آزمون اندازه گیری هیدروژن

برای تعیین میزان گاز هیدروژن آزاد شده از یک سیستم ساده اندازه گیری گاز که در شکل ۱ نشان داده شده است، استفاده شد. قطعات آلومینیوم با اندازه‌های $(15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm})$ در یک ظرف واکنش قرار داده شد و بورتی با دهانه قیفی شکل که دارای الکترولیت مورد بررسی بود، به طور معکوس در بالای نمونه قرار داده شد. گاز هیدروژن تولید شده مستقیماً وارد بورت شده و حجم آن از روی مقدار الکترولیت تخلیه شده از بورت به درون سل در اثر ورود گاز هیدروژن برحسب H_2O cm^3 ، اندازه گیری و زمان برحسب s ثبت شد. بهره‌وری بازدارندگی (IE%) با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$IE\% = \left(\frac{V_{\text{Ht}}^0 - V_{\text{Ht}}}{V_{\text{Ht}}^0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که V_{Ht}^0 و V_{Ht} حجم گاز هیدروژن تولید شده در زمان t به ترتیب در عدم حضور و حضور بازدارنده می‌باشد.

۲-۲-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی

مطالعات الکتروشیمیایی در سل شیشه‌ای سه الکترودی با استفاده از

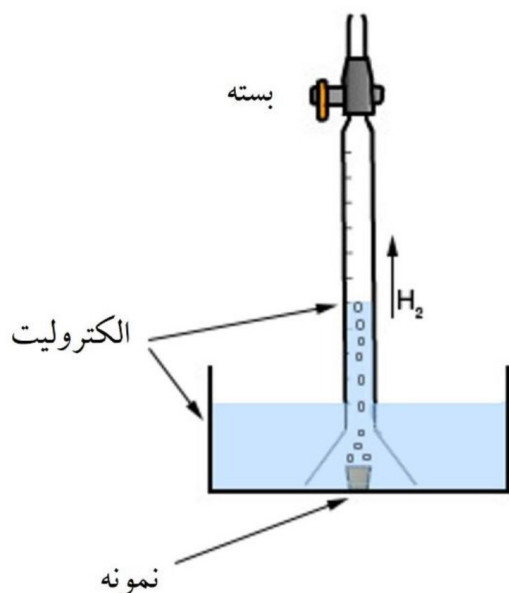
دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EC-lab مدل SP ۱۵۰ انجام شد. نمونه‌های آلومینیومی به عنوان الکتروستوانه، یک ورق پلاتینی به عنوان الکتروستوانه کمکی و الکتروستوانه (Hg/HgO) به عنوان الکتروستوانه مرجع استفاده شد. اندازه گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در سرعت روبش 1 mV s^{-1} و در بازه پتانسیلی $1/2$ تا $1/8$ - ولت (برحسب Hg/HgO) صورت گرفت. بهره‌وری بازدارندگی (IE%) برای غلظت‌های مختلف بازدارنده با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$IE\% = \left(\frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \right) \times 100 \quad (2)$$

که I_{corr}^0 و I_{corr} بیانگر دانسیته‌های جریان در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف GA می‌باشد.

۳- ۲-۲- آنالیز سطح

میکروساختارهای نمونه‌ها بعد از یک ساعت غوطه‌وری در پتانسیل مدار باز در محلول 4 M KOH مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز سطح به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) مدل TESCAN VEGA3 (ساخت جمهوری چک) مجهز به طیفسنج پراش اشعه ایکس^۲ (EDAX) با ولتاژ شتاب‌دهنده 20 kV انجام شد.



شکل ۱- تصویر شماتیک سیستم مورد استفاده برای اندازه گیری گاز هیدروژن

جدول ۱- مقدار ناخالصی‌های آلومینیوم برحسب درصد وزنی

عنصر	Fe	Si	Ni	Ti	Zn	Cu	Al
%wt.	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۴۸۸	۰/۰۰۰۱۶	۰/۰۰۱۵	۹۹/۹

1 - Scanning electron microscopy

2 - Energy dispersive analysis of X-ray

۳- نتایج و بحث

۱- ۳- آزمون اندازه گیری میزان گاز هیدروژن آزاد شده و بررسی تأثیر دما

سرعت تولید گاز هیدروژن قطعه آلومینیومی در محلول ۴ M KOH در عدم حضور و حضور غلظت های مختلف GA مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر بهره وری بازداری (IE%) محلول های مختلف با استفاده از تکنیک اندازه گیری میزان گاز آزاد شده در دو دمای ۲۵ °C و ۴۰ °C در جدول ۲ ارائه شده است. بالاترین سرعت تولید گاز هیدروژن در دمای ۲۵ °C $0.379 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ است که مربوط به محلول عاری از افزودنی است. مشکل عمده در محلول های قلیایی خوردگی خود به خودی آلومینیوم و احیای آب است. تولید هیدروژن فوراً بعد از غوطه وری آلومینیوم در محلول شروع می شود و حجم هیدروژن به طور خطی با گذشت زمان افزایش می یابد. لایه اکسیدی محافظی که در تماس با هوا در سطح آلومینیوم تشکیل میشود، در دقایق ابتدایی غوطه وری آلومینیوم با سرعت پایین حل می شود و سپس واکنش انحلال فلز لخت با سرعت نسبت بالایی پیش می رود [۲۸].

از داده های جدول ۲ مشاهده می شود که در حضور مقدار کمی GA در محلول، میزان گاز هیدروژن آزاد شده به آرامی تنزل می یابد و با افزایش غلظت GA سرعت تولید گاز هیدروژن کاهش یافته و بهره وری بازداری افزایش می یابد. کمترین میزان سرعت

در دمای ۲۵ °C $0.094 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ است که مربوط به افزایش GA ۵۰۰۰ ppm به محلول است. نتایج جدول نشان میدهند که افزایش GA سرعت تولید گاز هیدروژن را به طور چشمگیری کاهش می دهد، که نشان دهنده این واقعیت است که GA از خوردگی آلومینیوم در محلول قلیایی بازداری می کند.

از اطلاعات جدول ۲ مشخص است که با افزایش دما میزان بهره وری بازداری و پوشش سطحی کاهش می یابد. مدل های ایزوترم (هم دما) مختلفی برای تعیین ماهیت برهمکنش بین مولکول های بازدارنده و سطح آلومینیوم به کار رفته است، که یکی از معروفترین آن ها مدل لانگمویر است. مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای تعیین مناسبترین ایزوترم جذب به کار می رود و بهترین نتایج با استفاده از ایزوترم لانگمویر زمانی به دست می آید که R^2 نزدیک به ۱ باشد. برای رسم نمودار ایزوترم نیاز به تعیین میزان پوشش سطحی (Θ) است که از رابطه زیر به دست می آید [۲۹]:

$$IE \% = \Theta \times 100 \quad (۴)$$

همچنین رابطه پوشش سطحی با غلظت بازدارنده با معادله زیر به دست می آید [۲۹]:

$$\frac{C}{\Theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (۵)$$

که C غلظت بازدارنده، K_{ads} ثابت تعادل جاذب و Θ پوشش سطح

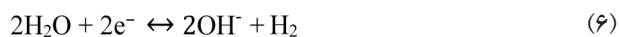
جدول ۲ - مقادیر محاسبه شده سرعت تولید گاز هیدروژن و بهره وری بازداری (IE%) برای خوردگی آلومینیوم در محلول ۴M KOH در عدم حضور و حضور غلظت های مختلف GA در دماهای ۲۵ °C و ۴۰ °C

پوشش سطحی		درصد بهره وری بازداری		سرعت خوردگی		محلول
Θ (۴۰ °C)	Θ (۲۵ °C)	IE (۴۰ °C)	IE (۲۵ °C)	R (۴۰ °C)	R (۲۵ °C)	
-	-	-	-	۱/۰۰۲	۰/۳۷۹	۰
۰/۱۹	۰/۴۰	۱۹/۶۴	۴۰/۱۲	۰/۸۰۸	۰/۲۲۷	۵۰ ppm GA
۰/۲۶	۰/۴۵	۲۵/۶۵	۴۴/۵۸	۰/۷۴۵	۰/۲۱۰	۱۰۰ ppm GA
۰/۳۲	۰/۵۱	۳۲/۵۳	۵۰/۹۸	۰/۶۷۶	۰/۱۸۶	۳۰۰ ppm GA
۰/۴۸	۰/۵۵	۴۷/۷۰	۵۵/۲۳	۰/۵۲۴	۰/۱۷۰	۵۰۰ ppm GA
۰/۴۸	۰/۵۷	۴۸/۲۰	۵۷/۴۸	۰/۵۱۹	۰/۱۶۱	۷۰۰ ppm GA
۰/۵۰	۰/۶۱	۵۰/۲۰	۶۱/۲۱	۰/۴۹۹	۰/۱۴۷	۱۰۰۰ ppm GA
۰/۶۰	۰/۶۵	۶۰/۳۹	۶۴/۶۲	۰/۴۰۱	۰/۱۳۴	۲۰۰۰ ppm GA
۰/۶۵	۰/۶۸	۶۵/۴۷	۶۸/۵۲	۰/۳۴۶	۰/۱۱۹	۳۰۰۰ ppm GA
۰/۶۹	۰/۷۲	۶۹/۰۱	۷۱/۶۷	۰/۳۱۰	۰/۱۰۷	۴۰۰۰ ppm GA
۰/۷۳	۰/۷۵	۷۳/۱۵	۷۵/۲۵	۰/۲۶۹	۰/۰۹۴	۵۰۰۰ ppm GA

پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود و سپس به حالت ثابتی می‌رسد. الکتروکاتالیز آلومینیومی غوطه‌ور در محلول قلیایی فاقد افزودنی، پتانسیل منفی‌تری دارد، که نشان می‌دهد فیلم اکسید محافظ در سطح فلز در محیط خورنده حل می‌شود. از طرف دیگر در محلول حاوی GA پتانسیل مدار باز در جهت مثبت جابه‌جا می‌شود که بیانگر این است که GA مانع خوردگی آندی آلومینیوم می‌شود. این امر به نوبه خود منجر به تغییر در پتانسیل مدار باز و کاهش سرعت خوردگی می‌شود.

۳-۳ پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

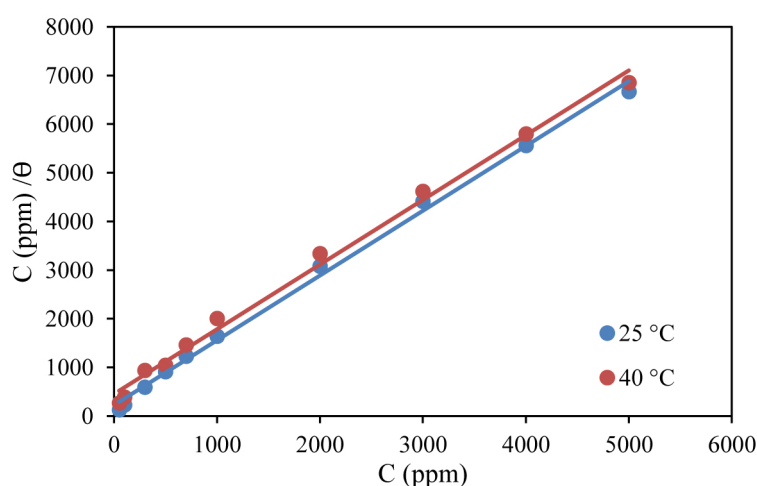
نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلومینیوم در محلول ۴ M KOH در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف افزودنی GA (۵۰-۵۰۰۰ ppm) در شکل ۴ و همچنین پارامترهای خوردگی مانند پتانسیل خوردگی (E_{corr})، جریان خوردگی (I_{corr})، شیب‌های تافلی کاتدی و آندی (β_a, β_c) و بهره‌وری بازداري (IE) به دست آمده از برون‌یابی نمودارهای تافل در جدول ۴ گزارش شده است. واکنش خوردگی آلومینیوم در محلول قلیایی شامل نیم‌واکنش کاتدی کاهش آب است که تولید گاز هیدروژن می‌کند و با معادله زیر نشان داده می‌شود:



است. نمودار $\frac{C}{\theta}$ بر حسب C یک خط مستقیم با ضریب همبستگی (R^2) در شکل ۲ رسم شده است. مقادیر استخراج شده از نمودار در جدول ۳ آورده شده است. مقدار ضریب همبستگی به ۱ نزدیک است که نشان می‌دهد جذب بازدارنده با ایزوترم جذب لانگمویر مطابقت دارد. همچنین مقدار K_{ads} با افزایش دما کاهش می‌یابد، که نشان می‌دهد مولکول‌های بازدارنده به طور فیزیکی بر سطح آلومینیوم جذب شده‌اند [۳۰]. به هر حال مقدار شیب از یک (حالت ایده آل لانگمویر) انحراف دارد. این انحراف با توجه به تعامل گونه‌های جذب شده بر سطح فلز بررسی می‌شود. در معادله ایزوترم لانگمویر فرض شده است که مولکول‌های جذب شده با یکدیگر تعاملی ندارند، اما این فرض در مورد مولکول‌های بزرگ آلی که اتم‌ها یا گروه‌های قطبی دارند و می‌توانند بر سایت‌های آندی و کاتدی جذب شوند، درست نیست. بنابراین به دلیل جاذبه یا دافعه متقابل یا جذب در سایت‌های کاتدی و آندی گونه‌های جذب شده شیب از یک منحرف می‌شود [۳۱].

۳-۲ پتانسیل مدار باز

شکل ۳ نمودارهای پتانسیل مدار باز آلومینیوم را در محلول ۴ M KOH در عدم حضور و حضور افزودنی GA با غلظت‌های مختلف به مدت ۳۰۰ S نشان می‌دهد. با غوطه‌وری آلومینیوم در محلول، پتانسیل مدار باز (E_{ocp}) در لحظات ابتدایی به سمت



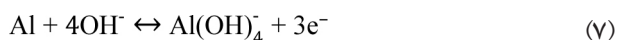
شکل ۲ - مدل ایزوترم جذب لانگمویر برای آلومینیوم در محلول ۴ M KOH حاوی GA در دماهای مختلف

جدول ۳ - برخی پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر برای آلومینیوم در محلول ۴ M KOH

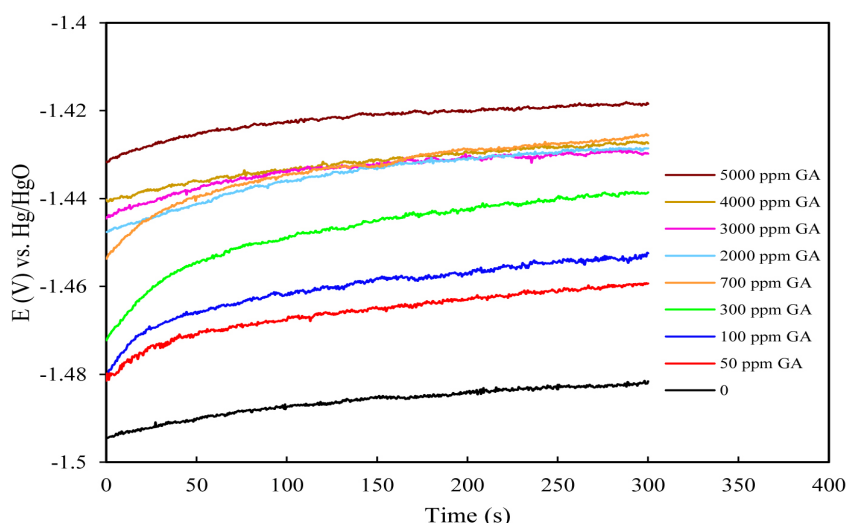
بازدارنده	دما (°C)	شیب	K_{ads}	R^2
GA	۲۵ °C	۱/۳۳۱	۰/۰۰۴۴	۰/۹۹۶
	۴۰ °C	۱/۳۳۰	۰/۰۰۲۲	۰/۹۹۳

خوب GA احتمالاً مربوط به وجود تعداد قابل توجهی گروه‌های قطبی در ساختار آن است که با جذب سطحی روی آلومینیوم، سطح آن را مسدود کرده و لایه محافظ پایدار و فشرده در برابر عوامل خوردنده ایجاد می‌کند. تشکیل لایه محافظ تأثیر چشمگیری بر سرکوب نیم‌واکنش کاتدی تولید هیدروژن و بازداري از انحلال آندی آلومینیوم دارد. بنابر منابع [۳۲] اگر جابه‌جایی در E_{corr} بیش از ۸۵ mV باشد، بازدارنده به نوع کاتدی یا آندی دسته‌بندی می‌شود و در غیر این صورت بازدارنده مختلط است. از آنجایی که با افزودن GA به محلول ۴ M KOH میزان جابه‌جایی پتانسیل تقریباً ۴۰ mV است، می‌توان نتیجه گرفت که GA هردو نیم‌واکنش آندی و کاتدی را سرکوب کرده و به عنوان بازدارنده مختلط عمل می‌کند. در غلظت‌های بالاتر از ۵۰۰۰ ppm بازدارنده در محلول KOH بطور کامل حل نمی‌شود.

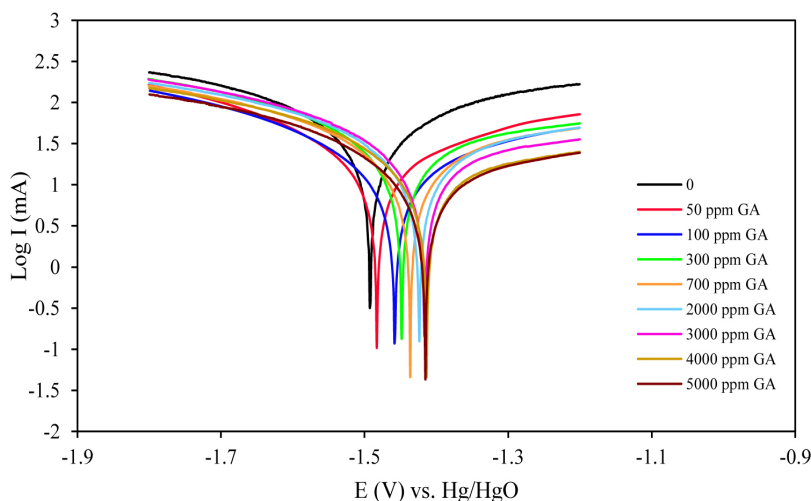
نیم‌واکنش آندی اکسایش آلومینیوم در محلول قلیایی به صورت معادله زیر است:



از داده‌های جدول ۴ و شکل ۴ می‌توان مشاهده کرد که الکتروود آلومینیوم در محلول فاقد افزودنی بیشترین دانسیته جریان خوردگی را نشان می‌دهد. افزودن GA در محلول KOH پتانسیل خوردگی (E_{corr}) را به آرامی به سمت مقادیر پتانسیل‌های مثبت جابه‌جا می‌کند که در نتیجه جریان خوردگی به وضوح کاهش می‌یابد و خوردگی آلومینیوم سرکوب می‌شود. همان گونه که در بخش قبل نشان داده شد، با افزایش غلظت پوشش سطحی هم افزایش می‌یابد و منجر به کاهش سطح در معرض خوردگی می‌شود که در نتیجه جریان خوردگی کاهش یافته و بهره‌وری بازداري افزایش می‌یابد. عملکرد



شکل ۳ - نمودارهای پتانسیل مدار باز نسبت به زمان الکتروود آلومینیوم در محلول ۴ M KOH در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف GA



شکل ۴ - نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلومینیوم در محلول ۴ M KOH در عدم حضور و حضور GA با غلظت‌های مختلف

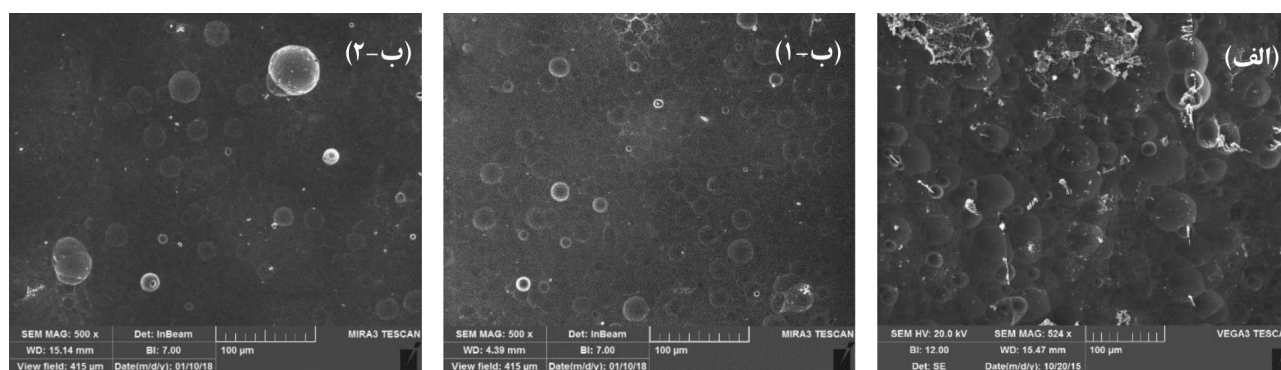
۴-۳- آنالیز سطح آلومینیوم

آورده شده است. می توان مشاهده کرد که ترکیب و نمای سطح فلز تحت تاثیر ترکیب شیمیایی الکترولیت قرار دارد. سطح فلز آلومینیوم در تماس با محلول ۴ M KOH بدون افزودنی، دچار خوردگی بیشتری می شود لذا ظاهری ناصاف دارد. آنالیز EDAX در جدول ۵ وجود عنصر کربن را در حضور GA در سطح آلومینیم نشان می دهد. این موضوع حضور و جذب مولکول های GA بر روی سطح آلومینیوم را تایید می کند.

بررسی سطح الکترود آلومینیوم بعد از غوطه وری به مدت یک ساعت در محلول ۴ M KOH توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد و تصاویر ۴ M KOH به دست آمده بدون ماده افزودنی و حاوی ppm GA ۵۰۰۰ در شکل ۵ ارائه شده است. همچنین ترکیب عنصری سطح آلومینیوم با استفاده از طیف سنج پراش پرتو ایکس (EDAX) در جدول ۵

جدول ۴ - پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون آلومینیوم ارائه شده در شکل ۴

محلول	E_{corr} (V)	I_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a	$-\beta_c$	IE (%)
۰	-۱/۴۹۴	۳۶/۰۸۹	۳۳۹/۲	۳۰۵/۳	-
۵۰ ppm GA	-۱/۴۸۱	۲۲/۷۱۱	۴۸۳/۲	۲۹۲/۶	۳۷/۰۷
۱۰۰ ppm GA	-۱/۴۸۰	۲۱/۲۹۹	۵۱۶/۳	۲۷۶/۳	۴۰/۹۸
۳۰۰ ppm GA	-۱/۴۷۱	۱۸/۶۸۵	۴۸۱/۲	۲۸۸/۰	۴۸/۲۲
۷۰۰ ppm GA	-۱/۴۵۳	۱۶/۵۷۵	۶۰۹/۴	۲۵۸/۲	۵۴/۰۷
۲۰۰۰ ppm GA	-۱/۴۴۸	۱۴/۴۴۷	۳۳۸/۵	۲۴۳/۶	۵۹/۹۷
۳۰۰۰ ppm GA	-۱/۴۴۴	۱۲/۵۶۶	۳۷۱/۶	۲۵۸/۰	۶۵/۱۸
۴۰۰۰ ppm GA	-۱/۴۴۰	۱۱/۳۴۹	۵۸۶/۳	۲۴۳/۵	۶۸/۵۵
۵۰۰۰ ppm GA	-۱/۴۳۲	۱۰/۰۳۷	۵۲۲/۵	۲۴۷/۱	۷۲/۱۹



شکل ۵ - تصاویر SEM آلومینیوم در محلول ۴ M KOH در عدم حضور (الف) و حضور ۵۰۰۰ GA ppm (ب)

جدول ۵ - ترکیب عنصری سطح آلومینیوم در محلول ۴ M KOH ارائه شده در شکل ۵

محیط خورنده	Al	O	C
۴ M KOH	۹۸/۱	۱/۹	---
۴ M KOH + ۵۰۰۰ ppm GA	۸۸/۵۱	۴/۸۸	۶/۶۱

ترکیب لایه سطحی (درصد وزنی)

نتیجه گیری

در این مطالعه بازدارندگی آلومینیوم توسط GA با روش های الکتروشیمیایی و SEM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اصلی این مطالعه، در زیر آمده است:

- ۱ - GA بازدارنده خوبی برای آلومینیوم در محلول ۴ M پتاسیم هیدروکسید بوده و مانع خوردگی خودبه خودی آن می شود.
- ۲ - بازدارندگی احتمالاً مربوط به جذب مولکول های GA در سطح آلومینیوم است.
- ۳ - با افزایش غلظت GA سرعت تولید هیدروژن و جریان خوردگی کاهش می یابد و بهره وری بازدارندگی افزایش می یابد.
- ۴ - با افزایش دما میزان بهره وری بازدارندگی کاهش می یابد که نشان می دهد مولکول های GA به صورت فیزیکی بر سطح آلومینیوم جذب شده اند.
- ۵ - تصاویر SEM و EDAX نشان می دهند که مولکول های GA بر سطح آلومینیوم جذب شده و یک لایه محافظتی بر سطح آن تشکیل می دهند.
- ۶ - نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان می دهد که GA باعث سرکوب نیم واکنش تولید هیدروژن و بازدارندگی از انحلال آندی می شود و بنابراین GA به صورت بازدارنده مختلط در محیط ۴ M پتاسیم هیدروکسید عمل می کند.

مراجع

- [1] D. Gelman, I. Lasman, S. Elfimchev, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Aluminum corrosion mitigation in alkaline electrolytes containing hybrid inorganic/organic inhibitor system for power sources applications, *Journal of Power Sources*, Vol. 285, 2015, Pp. 100-108.
- [2] Y. Nie, J. Gao, E. Wang, L. Jiang, L. An, X. Wang, An effective hybrid organic/inorganic inhibitor for alkaline aluminum-air fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 248, 2017, Pp. 478-485.
- [3] A. Eftekhari, P. Corrochano, Electrochemical energy storage by aluminum as a lightweight and cheap anode/charge carrier, *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 1, 2017, Pp. 1246-1264.
- [4] Z. Moghadam, M. Shabani-Nooshabadi, M. Behpour, Electrochemical performance of aluminium alloy in strong alkaline media by urea and thiourea as inhibitor for aluminium-air batteries, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 242, 2017, Pp. 971-978.
- [5] D. Gelman, B. Shvartsev, Y. Ein-Eli, Aluminum-air battery based on an ionic liquid electrolyte, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, 2014, Pp. 20237-20242.
- [6] D. Egan, C.P. De León, R. Wood, R. Jones, K. Stokes, F. Walsh, Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 236, 2013, Pp. 293-310.
- [7] J. Zhang, M. Klasky, B.C. Letellier, The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 384, 2009, Pp. 175-189.
- [8] Q. Li, N.J. Bjerrum, Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *Journal of Power Sources*, Vol. 110, 2002, Pp. 1-10.
- [9] M. Doche, J. Rameau, R. Durand, F. Novel-Cattin, Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions, *Corrosion science*, Vol. 41, 1999, Pp. 805-826.
- [10] R. Armstrong, V. Braham, The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions, *Corrosion Science*, Vol. 38, 1996, Pp. 1463-1471.
- [11] M. Sovizi, M. Afshari, K. Jafarzadeh, J. Neshati, Electrochemical and microstructural investigations on an as-cast and solution-annealed Al-Mg-Sn-Ga alloy as anode material in sodium chloride solution, *Ionics*, Vol. 23, 2017, Pp. 1-12.

- [12] Q. Wang, H. Miao, Y. Xue, S. Sun, S. Li, Z. Liu, Performances of an Al-0.15 Bi-0.15 Pb-0.035 Ga alloy as an anode for Al-air batteries in neutral and alkaline electrolytes, *RSC Advances*, Vol. 7, 2017, Pp. 25838-25847.
- [13] M. Jafarian, H.M.B. Olyaei, F. Gobal, S. Hosseini, M. Mahjani, Study of the alloying additives and alkaline zincate solution effects on the commercial aluminum as galvanic anode for use in alkaline batteries, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 143, 2013, Pp. 133-142.
- [14] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review, *materials letters*, Vol. 62, 2008, Pp. 113-116.
- [15] P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei, A.A. Rahim, Reviews on corrosion inhibitors: a short view, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 203, 2016, Pp. 1145-1156.
- [16] S. Deng, X. Li, X. Xie, Hydroxymethyl urea and 1, 3-bis (hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 80, 2014, Pp. 276-289.
- [17] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl, *Corrosion Science*, Vol. 48, 2006, Pp. 2470-2479.
- [18] E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract, *Corrosion Science*, Vol. 49, 2007, Pp. 1527-1539.
- [19] M. Abdallah, E. Kamar, S. Eid, A. El-Etre, Animal glue as green inhibitor for corrosion of aluminum and aluminum-silicon alloys in sodium hydroxide solutions, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 220, 2016, Pp. 755-761.
- [20] M.K. Irshadat, E.M. Nawafleh, T.T. Bataineh, R. Muhaidat, M.A. Al-Qudah, A.A. Alomary, Investigations of the Inhibition of Aluminum Corrosion in 1 M NaOH Solution by *Lupinus varius* L. Extract, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 31, 2013, Pp. 1-10.
- [21] O.K. Abiola, J. Otaigbe, The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 2790-2793.
- [22] L.A. Al Juhaïman, Curcumin extract as a green inhibitor of leaching from aluminum cookware at quasi-cooking conditions, *Green and Sustainable Chemistry*, Vol. 6, 2016, Pp. 57-70.
- [23] K. Xhanari, M. Finšgar, M.K. Hrnčič, U. Maver, Ž. Knez, B. Seiti, Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review, *RSC Advances*, Vol. 7, 2017, Pp. 27299-27330.
- [24] S. Banerjee, V. Srivastava, M. Singh, Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Corrosion Science*, Vol. 59, 2012, Pp. 35-41.
- [25] S.A. Umoren, U.M. Eduok, Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: a review, *Carbohydrate polymers*, Vol. 140, 2016, Pp. 314-341.
- [26] D.E. Arthur, A. Jonathan, P.O. Ameh, C. Anya, A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys, *International Journal of Industrial Chemistry*, Vol. 4, 2013, Pp. 2-10.
- [27] S. Umoren, I. Obot, E. Ebenso, P. Okafor, O. Ogbobe, E. Oguzie, Gum arabic as a potential corrosion

- inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics, *Anti-corrosion methods and materials*, Vol. 53, 2006, Pp. 277-282.
- [28] S.Z. El Abedin, A. Saleh, Characterization of some aluminium alloys for application as anodes in alkaline batteries, *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 34, 2004, Pp. 331-335.
- [29] S. Umoren, M. Solomon, I. Udosoro, A. Udoh, Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution, *Cellulose*, Vol. 17, 2010, Pp. 635-648.
- [30] S.M. Tawfik, Alginate surfactant derivatives as an ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environments, *RSC Advances*, Vol. 5, 2015, Pp. 104535-104550.
- [31] M. Solomon, S. Umoren, I. Udosoro, A. Udoh, Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution, *Corrosion science*, Vol. 52, 2010, Pp. 1317-1325.
- [32] I. Arukalam, Durability and synergistic effects of KI on the acid corrosion inhibition of mild steel by hydroxypropyl methylcellulose, *Carbohydrate polymers*, Vol. 112, 2014, Pp. 291-299.

