

بررسی اثر گیاه مورد (myrtus) بر روی خوردگی آلومینیوم در محیط نمکی

احمد رضا جنت^۱، رضا نادری محمودی^۲، محمد مهدویان احدی^۳، مصباح سایبانی^{۴*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، واحد آموزشی هرمزگان.

^۲ دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران.

^۳ استادیار گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران.

^۴ استادیار دانشکده مهندسی دریا، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

* نویسنده مسئول: msaybani@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۰۷

چکیده

در این مقاله، تاثیر گیاه مورد بر روی خوردگی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی و آنالیز سطح مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون مشخص شد که با اضافه کردن عصاره گیاه مورد سرعت خوردگی کاهش می‌یابد. راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت بازدارنده افزایش یافت که بیشترین راندمان در غلظت ۸۰۰ ppm مشاهده گردید. همچنین منحنی‌های پلاریزاسیون نشان دادند که مکانیزم بازدارندگی گیاه مورد از نوع مخلوط آندی و کاتدی است. در بررسی‌های مربوط به آنالیز سطح نیز تاثیر بازدارنده به خوبی قابل مشاهده بود به طوری که در حضور عصاره گیاه مورد خوردگی حفره‌ای به شدت کاهش یافت.

کلمات کلیدی: بازدارنده خوردگی سبز، محیط نمکی، آلومینیوم، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون، میکروسکوپ الکترونی روبشی؛

Study Effect of Myrtus Plant on Aluminum Corrosion in Saline Solution

A.Reza Jannat¹, R. Naderi Mahmudi², M. Mahdavian³, M. Saybani⁴

¹ MSc of Amirkabir University of Technology, Corrosion Engineering and Material Protection Department, Hormozgan Campus.

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

³ Surface Coatings and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, Tehran.

⁴ Faculty of Marine Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran.

* Corresponding Author: msaybani@aut.ac.ir

Submission: 2016, 08, 14 Acceptance: 2016, 10, 28

Abstract

In This Article the Influence of Myrtus on the Corrosion of Aluminum (2SR) in 3.5 wt. % Sodium Chloride Was Studied by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Polarization and Surface Analysis Methods. It Was Shown that Addition of the Green Corrosion Inhibitor in Corrosive Media Reduced the Corrosion Rate. Increase in the Concentration of Green Corrosion Inhibitor Lead to an Increase in Inhibition Efficiency Reaching to a Maximum at 800 ppm. The Mechanism of Green Corrosion Inhibitor That was Shown by Polarization Test is Mixed of Anodic and Cathodic. The Analyzing Data That Extracted From Surface Analyzing Show That Pitting Corrosion Happened in Salty Media and Green Corrosion Inhibitor Can Prevent the Pitting Corrosion as Well.

Keywords: Green Corrosion Inhibitor, Saline Solution, Aluminum, EIS, Polarization, SEM

مقدمه

آلومینیوم و آلیاژهای آن با برخورداری از خواصی نظیر دانسیته پایین، چکش خواری بالا، هدایت‌های گرمایی و الکتریکی بالا، مقاومت خوردگی خوب، جلائی بالا و سمیت پایین در زمره مواد استراتژیک به شمار می‌روند که کاربردهای متنوع و فراوانی در صنعت دارند. امثال کاربرد آن‌ها در صنعت خودروسازی، هواپیمایی و هوافضا، لوازم خانگی، کشتی‌سازی و تجهیزات دریایی می‌باشد [۱]. به‌منظور بهبود خواص آلومینیوم مانند قدرت کشش بدون این که سایر خواص خوب آن نظیر مقاومت خوردگی از بین برود، آلیاژهای آلومینیوم تهیه گردیده است و این بهبود در خواص باعث شده که آلومینیوم پس از فولاد زنگ نزن دومین فلز مطرح از نظر اقتصادی در جهان شناخته شود [۲].

آلومینیوم مدت زمان طولانی است که در بدنه کشتی‌ها و سازه‌های دریایی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ اما مشکل جدی استفاده از آلومینیوم‌ها که صنایع دریایی با آن مواجه شده انتخاب اشتباه آلیاژها بوده که منجر به خوردگی شدید در سازه‌ها گردیده است [۳]. خوردگی آلومینیوم در محیط‌های نمکی باعث از بین رفتن سرمایه و منابع می‌شوند [۴]. استفاده از بازدارنده خوردگی یکی از موثرترین روش‌ها برای محافظت در مقابل خوردگی است. ترکیبات آلی به‌عنوان دسته‌ای پرمصرف از بازدارنده‌های خوردگی توسط جذب، بر روی سطح فلز و تشکیل فیلم محافظ عمل می‌کند. عموماً ترکیبات آلی حاوی هترواتم با دانسیته الکترونی بالا همچون فسفر، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن است. همچنین آن‌ها شامل پیوندهای متعدد که به عنوان مرکز جذب در نظر گرفته می‌شوند، باعث تأثیرگذاری بازدارنده خوردگی می‌شود.

اثر بازدارنده‌های آنیونی نظیر سدیم دودسیل بنزیل سولفونات^۱، کاتیونی لوریل آمیدوپروپیل آمونیوم کلرید^۲ و غیر یونی دودسیل فنل اتوکسیله روی خوردگی آلومینیوم در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید به طریق الکتروشیمیایی بررسی شده است. مطالعات نشان می‌دهد که سطح فعال^۳ آنیونی مورد استفاده، بسیار بازدارنده‌تر از نوع کاتیونی است که این به دلیل جذب مستقیم روی سطح آلومینیوم است، اما جذب نوع کاتیونی با جذب آن روی یون کلرید جذب شده صورت می‌گیرد که این مکانیسم نیاز به زمان زیادی دارد. از طرفی بازدارنده نوع غیر یونی، پایین‌ترین اثر بازدارندگی را در این دسته دارد که به دلیل ساختار مولکولی بدون بار آن است که جذب را روی سطح مشکل می‌کند [۵]. همچنین مورفولین^۴، متیلن^۵، فسفونیک اسید^۶ به‌عنوان بازدارنده خوردگی آلومینیوم

در محلول نمک طعام شناخته شده است. بررسی اثر بازدارندگی این ترکیب با مطالعات پلاریزاسیون پتانسیو استاتیک نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ترکیب، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال پیدا کرده است. اضافه کردن مقادیر کمی از بازدارنده سرعت خوردگی را کاهش داده و از خوردگی حفره‌ای آلومینیوم نیز جلوگیری می‌کند. خواص کمپلکس‌کنندگی فسفونیک اسید، موجب می‌شود که این ترکیب با یون‌های آلومینیوم موجود در سطح، لایه‌ای فیلم سطحی نامحلول بسازد که از تخریب فلز در محیط‌های حاوی یون کلرید جلوگیری می‌کند [۶]. از جمله بازدارنده‌های آلی به کار رفته دیگر در جلوگیری از خوردگی آلومینیوم می‌توان به هیدروکسی کربوکسیلیک اسید^۷ در محیط نمک طعام، بنزوئیک اسید^۸ در محیط اسید نیتریک، بنزامیدازول^۹ در محیط حاوی یون‌های کلرید، تیواوره^{۱۰}، دی ارتو آمینودی فنیل دی سولفان^{۱۱} و بنزوتتری آزول^{۱۲} در محلول کربنات اشاره نمود [۷ و ۸]. بررسی اثر بازدارندگی یون‌های مولبدات و دی کرومات در محلول با pH=۷ با استفاده از بافرهای مخلوط NaOH و NaCl از طریق تکنیک‌های SEM، XPS صورت گرفته است. دی کرومات‌ها از طریق توانایی بالای آن‌ها در اکسید کردن و روئین سازی آلومینیوم بازدارندگی بالایی از خود نشان می‌دهند. از طرفی در مورد آلیاژهای آلومینیوم دی کرومات‌ها روی موقعیت‌های نواحی کاتدی قرار گرفته و از کوپل شدن‌های گالوانیکی جلوگیری می‌کنند. مولبدات‌ها به دلیل تشکیل توده‌های یونی پلیمریزه بازدارندگی کمتری نسبت به دی کرومات‌ها نشان می‌دهند. جذب بازدارنده‌ها در بستر فیلم روئین، وابسته به غلظت یون‌های بازدارنده در محلول است [۹ و ۱۰]. تمایل شدید به استفاده از مواد طبیعی به علت ارزان بودن، دسترسی آسان، زیست سازگار بودن و همچنین غیر سمی بودن، وجود دارد. علاوه بر این، این مواد تجزیه‌پذیر و با منابعی تجدید پذیر می‌باشند. طبق نتایج دیگر محققان با عصاره‌گیری از برگ‌ها، دانه‌ها، تنه، پوست، ریشه و میوه گیاهان می‌توان از خوردگی فلز در محیط خورنده جلوگیری نمود. گیاهان دارویی قبلاً به عنوان بازدارنده خوردگی برای آلیاژهای آلومینیوم در محیط‌های گوناگون استفاده شده است [۱۱ و ۱۲]. در پژوهشی اثر روغن نخل آفریقایی^{۱۳} با استفاده از روش‌های کاهش وزن، پلاریزاسیون خطی و آنالیز سطحی مورد بررسی قرار گرفت و در تمامی آزمایشات نشان داده شد که با افزایش غلظت بازدارنده، میزان خوردگی کاهش و میزان پوشاندگی سطح^{۱۴} افزایش یافته

1- SDBS
3- Surfactant
5- Methylene
7- Hydroxy carboxylic acid
9- Benz imidazole
11- DOAPD
13- Elaeis guineensis

2- LAPACL
4- Morpholine
6- Phosphonic acid
8- Benzoic acid
10- Thiourea
12- BTA
14- Surface coverage

۱۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها با آب دیونیزه، شسته شده و توسط استون چربی‌زدایی شده‌اند [۵]. جهت تهیه عصاره گیاه مورد، ابتدا گیاه خام در دمای ۶۰ الی ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ الی ۸ ساعت در حلال آبی تحت فرآیند پرکولاسیون^۱ قرار گرفته و سپس عصاره از تفاله جدا شده و در دستگاه تغلیظ تحت خلا، به غلظت مورد نیاز رسیده و وارد دستگاه اسپری‌درایر^{۱۱} می‌شود که عصاره به صورت کامل خشک شده و به صورت پودری درمی‌آید.

جهت ساخت محلول، ۱ گرم از عصاره خشک گیاه مورد در ۱ لیتر محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی حل شده و سپس به محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰۰ و ۴۰۰ و ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر عصاره و ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید رقیق شده است.

جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی سل سه الکترودی شامل الکتروود مرجع نقره - کلرید نقره ۳ مولار پتاسیم کلرید، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود کار به دستگاه Aoutolab PGstat ۳۰۲ N متصل گردید. نرم‌افزار مورد استفاده جهت انجام آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی Nova ۱/۱۱ بوده و جهت اطمینان از صحت اطلاعات و تکرارپذیری داده‌ها، هر آزمون با ۳ تکرار انجام شده است. آزمون پلاریزاسیون در دامنه ± 250 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ رویش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد. همچنین جهت اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز نمونه‌ها، پتانسیل نمونه بلافاصله بعد از قرارگیری در محلول با فاصله زمانی ۱۰ ثانیه ثبت شده است. برای نتایج حاصل از برازش نمودارهای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون خطی مقادیر انحراف استاندارد محاسبه و دامنه تغییرات آن در زیر جداول ارائه شده است. جهت محاسبه انحراف استاندارد از رابطه (۱) استفاده شده است.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}, \mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

که در رابطه فوق σ انحراف استاندارد، N تعداد تکرار، x_i پارامتر مورد نظر و μ میانگین پارامتر مورد نظر است.

نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نسبت به زمان در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به شکل مشخص است که پتانسیل مدار باز نمونه‌ها در محلول پس از گذشت ۱ ساعت ثابت شده ولی به دلیل اینکه بازدارنده در طول زمان بر روی سطح جذب می‌شود، لذا زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول، ۲۴ ساعت در نظر گرفته شده است. در آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی دامنه فرکانسی

است [۱۳]. در پژوهشی دیگر که از روغن برگ درخت غار^۱ به عنوان بازدارنده خوردگی بر روی آلومینیوم سری هزار و سری پنج هزار توسط آزمون‌های کاهش وزن، پلاریزاسیون خطی انجام شد، مشخص شد که مقاومت به خوردگی آلومینیوم سری پنج هزار در محیط نمکی ۳ درصد سدیم کلرید، نسبت به سری هزار آلومینیوم بهتر است که علت آن را به نسبت کمتر آهن در آلومینیوم دانسته‌اند. همچنین به دلیل تحت اثر قرار گرفتن ذرات غیرفلزی مختلف که در ذرات کاتدی موجود در آلومینیوم مثل منگنز، آهن و کروم که بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم هستند، این بازدارنده، در خوردگی حفرةای بر روی آلومینیوم سری هزار موثرتر از سری پنج هزار با غلظت بازدارنده یکسان است [۱۴].

گیاه مورد یا مورد با نام علمی Myrtus Communis در شاخه گیاهان گل‌دار و در راسته موردسانان طبقه‌بندی می‌شود. این گیاه درختچه یا بوته‌ای همیشه سبز است که گاه بلندی آن به ۵ متر نیز می‌رسد. برگ‌های این گیاه حدود ۳ تا ۵ سانتی متر طول داشته و گلبرگ‌های آن سفید و میوه توپی شکلی نیز دارد. از ویژگی‌های برگ این گیاه می‌توان به متقابل، ساده نوک تیز، عاری از تار و دندان چرمی و رنگ سبز تیره اشاره نمود. این گیاه بیشتر در نواحی شمال ایران، فارس، کرمان، بندرعباس و یزد رویش دارد. مهم‌ترین ترکیبات اسانس^۲ مورد سینئول^۳، میرتول^۴، پی‌نن^۵، ژرانیول^۶، لینالول^۷ و کامفن^۸ است. در قسمت‌های مختلف، از جمله برگ و میوه تانین^۹، اسانس و مواد رزینی وجود دارد [۱۵ و ۱۶].

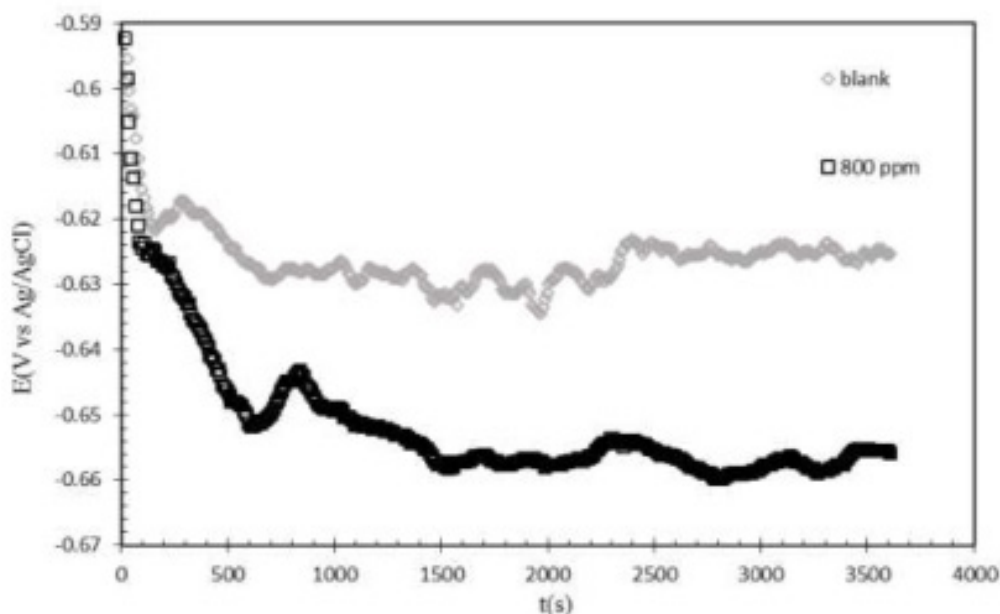
خوردگی دریایی شامل غوطه‌وری اجزا سازه‌ها در آب دریا، تجهیزات و لوله‌ها که در آب دریا و یا آب‌های شور استفاده می‌شوند و همچنین خوردگی اتمسفری می‌شوند. قرارگیری اجزا تجهیزات ممکن است به صورت مداوم و یا متناوب باشد. کشتی‌ها، اسکله‌ها، خطوط لوله، سازه‌های دور از ساحل، کارخانه‌های آب شیرین کن و مبدل‌های حرارتی نمونه‌ای از سیستم‌هایی هستند که خوردگی دریایی را تجربه می‌کنند [۱۷ و ۱۸]. در این مقاله سعی شده است تا میزان بازدارندگی عصاره گیاه مورد را برای آلومینیوم در محیط نمکی سدیم کلرید بررسی کنیم. با توجه به اینکه اثر بازدارندگی عصاره گیاه مورد بر روی آلومینیوم در محیط نمکی مورد بررسی قرار نگرفته است لذا توسط روش‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون و آنالیز سطحی این ارزیابی انجام شده است.

روش تحقیق

در این تحقیق پلیت‌هایی از جنس آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ با ابعاد ۱×۱×۰/۵ سانتی متر مربع پس از اتصال سیم مسی روکش‌دار و انجام مانت سرد تحت عملیات سنباده‌زنی به ترتیب با سنباده‌های

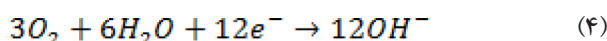
1- Laurus nobilis
3- cineol
5- Pinene
7- Linalool
9- tanin
11- Spray dryer

2- Essential oil
4- myrtol
6- Geraniol
8- Camphene
10- Percolation

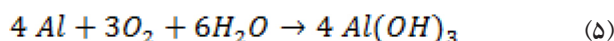


شکل ۱ - اندازه گیری پتانسیل مدار باز طی زمان برای نمونه در محلول های بدون بازدارنده و حاوی بازدارنده با غلظت ۸۰۰ ppm.

یافته است. همچنین مقادیر شیب خطوط تافلی آندی و کاتدی با افزایش غلظت بازدارنده کاهش یافته اند که احتمالاً به دلیل پوشش مولکول های جذب شده بازدارنده بر روی سطح می باشد. همچنین راندمان بازدارنده خوردگی، با افزایش غلظت بازدارنده افزایش یافته است که در غلظت ۸۰۰ ppm حداکثر راندمان را داریم. تاثیر بازدارنده بر روی فلز و نوع کند کردن سرعت خوردگی را می توان با استفاده از شاخه های آندی و کاتدی که در آزمون پلاریزاسیون به دست می آوریم مشاهده کنیم [۱۹]. با توجه به شکل ۲ واضح است که شیب هر دو شاخه آندی و کاتدی در حضور بازدارنده تغییر کرده است و نتیجه ای که می توان گرفت این است که بازدارنده خوردگی مورد استفاده، بر روی هر دو واکنش آندی و کاتدی اثر گذاشته و سرعت خوردگی را کاهش داده است؛ بنابراین اثر بازدارنده به صورت ترکیبی (هم آندی و هم کاتدی) است. فرآیند آندی و کاتدی خوردگی آلومینیوم در آب دریا با انحلال آلومینیوم و احیا اکسیژن محلول طبق روابط ۳ و ۴ انجام می پذیرد [۱].



از طرفی آلومینیوم با یون هیدروکسید ایجاد شده واکنش کرده و آلومینیوم هیدروکسید را نزدیک سطح آلومینیوم ایجاد می کند (رابطه ۵).



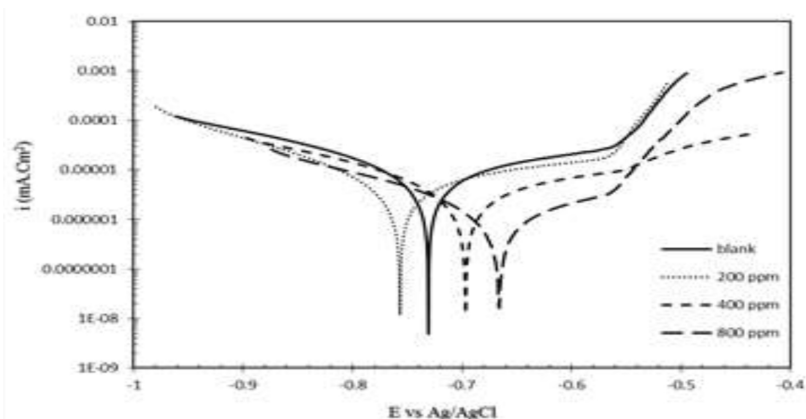
در نظر گرفته شده از ۱۰ کیلوهرتز تا ۰/۰۱ هرتز و دامنه اغتشاش ۱۰ میلی ولت است. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در دمای محیط انجام گرفت. جهت انجام آزمون های الکتروشیمیایی، سل ها در داخل محفظه فارادی قرار داده شدند. مورفولوژی سطح نمونه ها پس از ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید در غیاب و حضور ۸۰۰ ppm بازدارنده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN MIRA 3 LMU مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه گیری و بحث

منحنی های پلاریزاسیون مربوط به نمونه های غوطه ور شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید در عدم حضور و حضور بازدارنده با غلظت های مختلف در شکل ۲ آمده است. دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و راندمان بازدارندگی (η) به عنوان پارامترهای الکتروشیمیایی که از منحنی های پلاریزاسیون به دست آمده اند در جدول ۱ نمایش داده شده اند. برای محاسبه η از رابطه ۲ استفاده شده است [۱۷].

$$\% \eta = \frac{i - i_{inh}}{i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن i_{inh} دانسیته جریان خوردگی در حضور بازدارنده و i دانسیته جریان خوردگی در محلول بدون بازدارنده می باشد. با افزودن بازدارنده به محیط در تمامی غلظت ها مشاهده می کنیم که دانسیته جریان خوردگی کاهش و مقاومت پلاریزاسیون افزایش



شکل ۲ - نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی حاوی بازدارنده و فاقد بازدارنده به مدت ۲۴ ساعت.

جدول ۱- نتایج تحلیل منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید در محلول بدون بازدارنده و حاوی بازدارنده به مدت ۲۴ ساعت

غلظت بازدارنده در محلول (ppm)	ba' (mV/dec)	$-bc'$ (mV/dec)	$-E_{corr}$ (mV)	I_{corr} ($\mu A cm^2$)	R_p ($k\Omega cm^2$)	% η
۰	۲۷۵	۷۱۲	۷۳۱	۱۸	۴/۷	----
۲۰۰	۱۷۸	۳۴۹	۷۵۲	۶/۹	۷/۳	۶۱
۴۰۰	۱۶۳	۳۰۳	۶۷۹	۴/۳	۱۰/۵	۷۶
۸۰۰	۱۵۱	۳۱۳	۶۶۱	۱/۷	۲۵/۶	۹۱

^۱ دامنه تغییرات انحراف معیار استاندارد b_a بین ۱۱/۶ الی ۸ است.

^۲ دامنه تغییرات انحراف معیار استاندارد b_c بین ۱۳/۵ الی ۲ است.

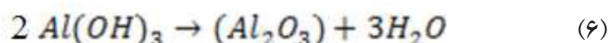
^۳ دامنه تغییرات انحراف معیار استاندارد E_{corr} بین ۰/۱ الی ۰/۹ است.

^۴ دامنه تغییرات انحراف معیار استاندارد i_{corr} بین ۲/۶ الی ۱۸/۴ است.

^۵ دامنه تغییرات انحراف معیار استاندارد R_p بین ۰/۶ الی ۱۰/۵ است.

رفتار خوردگی آلومینیوم در محیط نمکی در حضور و عدم حضور بازدارنده توسط طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نمودارهای نایکوئیست و باد در شکل ۳ آورده شده‌اند. ساده‌ترین حالت ممکن برای زمانی است که پوششی بر روی سطح نمونه اعمال نشده باشد. با توجه به شکل، تمامی اشکال نشان دهنده یک نیم‌دایره که شامل یک رفتار غیرایده‌آل خازنی در فصل مشترک فلز/محلول است؛ یعنی مولکول‌های بازدارنده باید مولکول‌های محلول را پس بزنند که همان مقاومت محلول است و پس از آن مولکول‌های بازدارنده باید از سد بزرگی که همان لایه دوگانه الکتریکی که ناشی از غوطه‌وری نمونه در محلول است عبور کند. لایه دوگانه الکتریکی همچون یک خازن و یک مقاومت عمل می‌کند که در مدار معادلی که برای برازش داده‌ها استفاده می‌کنیم لایه دوگانه الکتریکی را معادل یک خازن و یک مقاومت در نظر می‌گیریم. اگر مقاومت محلول زیاد باشد به بیان دیگر غلظت

این هیدروکسید ایجاد شده که نتیجه رابطه ۳ می‌باشد رسوب می‌کند و منجر به حلالیت کم فرآورده‌ها می‌شود. آلومینیوم هیدروکسید رفته رفته به اکسید آلومینیوم تبدیل شده و نتیجتاً یک لایه پسیو طبق واکنش (۶) را ایجاد می‌کند.



اگرچه این لایه پسیو، حفاظت کافی در برابر یون‌های خورنده و انحلال آلومینیوم پایه به هنگام غوطه‌وری در محیط خورنده را ارائه نمی‌دهد. قابلیت انحلال لایه اکسیدی در pHهای بیشتر از ۸/۵ و کمتر از ۴ افزایش پیدا می‌کند. آب دریا عمدتاً حاوی حدوداً ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید و بسیاری یون‌های دیگر می‌باشد. یون کلراید بسیار قوی بوده و به راحتی می‌تواند در لایه پسیو نفوذ کند، لذا انحلال آلومینیوم پایه اتفاق می‌افتد و خوردگی رخ می‌دهد [۲۰ و ۲۱، ۲۲].

با توجه به شکل ۳ قطعاً مقدار پارامتر ناهمگنی لایه دوگانه الکتریکی کمتر از ۱ خواهد بود. همچنین افزایش مقاومت انتقال بار در نمودارهای باد نیز قابل مشاهده می‌باشد. بدین گونه که با افزایش غلظت بازدارنده و افزایش مقاومت انتقال بار، لگاریتم فرکانس افزایش و زاویه فاز کاهش یافته است. نتایج حاصل از برازش در جدول ۲ آمده است. جهت محاسبه ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی، پوشاندگی سطح و راندمان بازدارنده خوردگی به ترتیب از روابط ۷، ۸ و ۹ استفاده شده است:

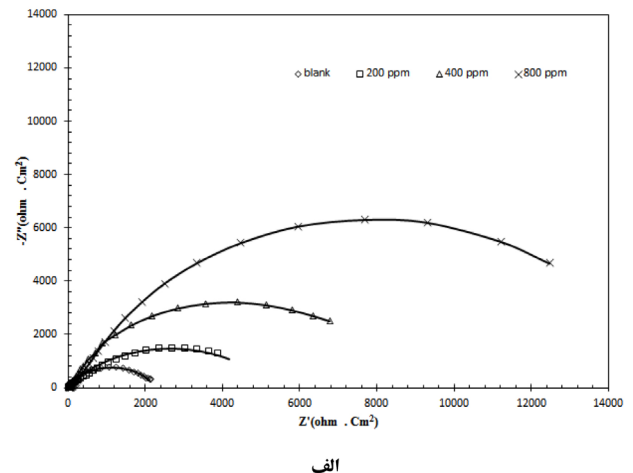
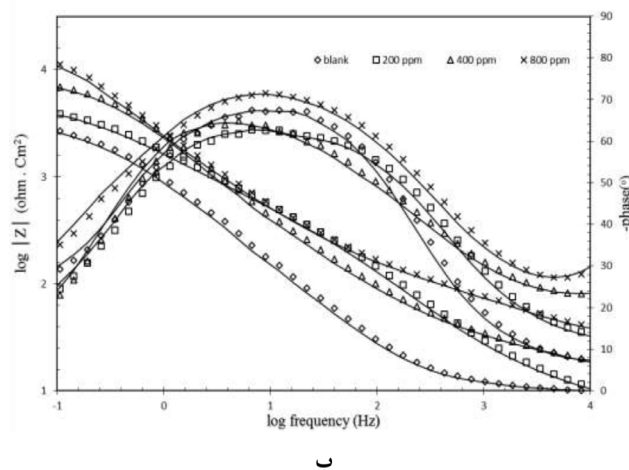
$$C_{dl} = Y_0 (2\pi f_{max})^{n-1} \quad (7)$$

$$\theta = \frac{(R_{ct} - R_{ct}^0)}{R_{ct}} \quad (8)$$

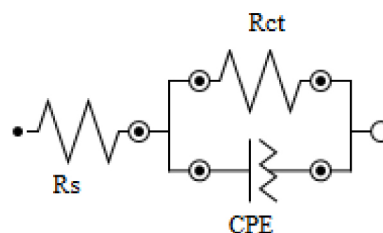
$$\eta\% = \theta \times 100 \quad (9)$$

که در روابط بالا، C_{dl} ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی، f_{max} حداکثر مقدار جز موهومی امپدانس، θ میزان پوشاندگی سطح، R_{ct} مقاومت ناشی از انتقال بار در محلول حاوی بازدارنده، R_{ct}^0 مقاومت ناشی از انتقال بار در محلول فاقد بازدارنده و η راندمان بازدارندگی می‌باشد [۱۷]. همان گونه که در جدول ۲ نشان داده شده است با افزایش غلظت

بازدارنده‌ها کم باشند و عبور آن‌ها از میان مولکول‌های محلول پایه با سختی همراه باشد، پلاریزاسیون غلظتی کنترل‌کننده فرآیند خوردگی است ولی اگر غلظت بازدارنده بالا باشد و مولکول‌های بازدارنده به راحتی به سطح نمونه برسند، مولکول‌ها باید از لایه دوگانه الکتریکی عبور کنند، به عبارت دیگر واکنش بر روی سطح فلز به سختی انجام می‌پذیرد، در این حالت فرآیند خوردگی تحت کنترل پلاریزاسیون ناشی از انتقال بار است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند خوردگی اساساً تحت کنترل انتقال بار است [۱۷]. این حلقه‌های خازنی با افزایش غلظت بازدارنده افزایش یافته و نشان‌دهنده افزایش میزان پوشاندگی سطح توسط مولکول‌های بازدارنده است. جهت آنالیز داده‌های آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از مدار معادل الکتریکی که در شکل ۴ آمده، استفاده شده است. در این مدار R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} المان فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی است. المان فاز ثابت شامل Y_0 و n که به ترتیب ادمیتانس و پارامتر ناهمگنی لایه دوگانه الکتریکی است. مقادیر n بین صفر تا یک متغیر است و هرچه به یک نزدیک‌تر باشد، رفتار المان فازی ثابت بیشتر به رفتار خازن خالص نزدیک می‌شود [۲۳]. اگر پارامتر ناهمگنی لایه دوگانه الکتریکی را برابر ۱ در نظر بگیریم، در آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ما با یک نیم‌دایره کامل مواجه خواهیم شد.



شکل ۳ - نمودار الف) نایکوئیست (ب) باد نمونه‌های غوطه‌ور در محلول حاوی و فاقد بازدارنده به مدت ۲۴ ساعت.



شکل ۴ - مدار معادل الکتریکی استفاده شده جهت آنالیز داده‌های آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

راندمان بازدارنده خوردگی متناسب با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می‌یابد.

برای بررسی آرایش قرارگیری یون‌ها در مجاورت فلز، مدل‌های مختلفی وجود دارد که یکی از قدیمی‌ترین این مدل‌ها، مدل اشترن^۱ است. در این مدل یون‌های مثبت موجود در الکترولیت در دو لایه قرار دارند. لایه اول تحت عنوان لایه هلمهولتز^۲ که بسیار فشرده است و خود این لایه از لایه داخلی^۳ (IHP) که در آن یون‌ها به صورت خاص جذب سطح فلز شده‌اند و لایه خارجی^۴ (OHP) که در آن یون‌ها توسط لایه هیدراته^۵ احاطه شده‌اند و یون‌ها مستقیماً جذب سطح نشده‌اند، تشکیل شده است. لایه دوم که تحت عنوان لایه نفوذی^۶ شناخته می‌شود. در این لایه، غلظت یون‌ها، نسبت به لایه اول، کمتر و کمتر می‌شود تا اینکه به غلظت توده^۷ می‌رسد. این لایه بعد از OHP قرار دارد (شکل‌های ۵ و ۶) [۲۴].

بازدارنده ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی کاهش یافته است که به دلیل افزایش گونه‌های جذب شده با افزایش غلظت بازدارنده است؛ به عبارت دیگر با کاهش ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی، یون‌های کمتری بر روی سطح قرار گرفته، بنابراین تعداد یون کمتری در معرض واکنش قرار می‌گیرد. از طرفی با افزودن بازدارنده به محیط، مقاومت محلول افزایش پیدا کرده است و این بدان معنی است که با افزودن بازدارنده خوردگی، یون‌ها به سختی می‌توانند خود را به سطح فلز برسانند و باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود. با افزایش غلظت بازدارنده، میزان پوشاندگی سطح افزایش یافته و نتیجتاً راندمان بازدارنده خوردگی افزایش می‌یابد.

با توجه به نتایج حاصل از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون که در جداول ۱ و ۲ آورده شده‌اند، با افزایش غلظت بازدارنده، مقاومت ناشی از انتقال بار و همچنین

جدول ۲ - نتایج حاصل از منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های غوطه‌ور در محلول فاقد و حاوی بازدارنده در غلظت‌های مختلف به مدت ۲۴ ساعت

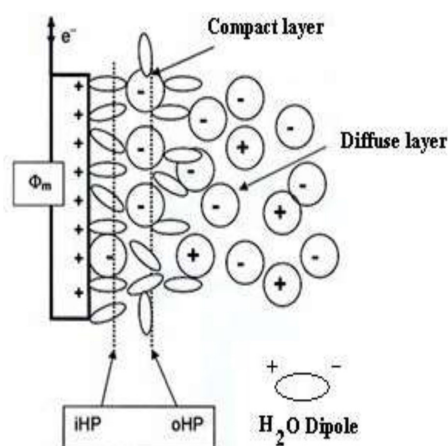
محیط	R_s^1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct}^2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE		$C_d(\mu F \text{ cm}^{-2})$	%η
			n^3	Y_0^4 ($\mu \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)		
بدون بازدارنده	۸/۵	۲۲۱۶	۰/۷۷	۸۲۴	۱۴۴	-----
۲۰۰ ppm	۲۵/۹	۴۳۰۱	۰/۶۴	۱۲۳	۱۰۳	۴۸
۴۰۰ ppm	۱۷/۵	۷۲۶۳	۰/۷۱	۹۱	۷۹	۶۹
۸۰۰ ppm	۱۹	۱۲۴۷۱	۰/۷۱	۴۵	۴۷	۸۲

۱ دامنه تغییرات انحراف استاندارد R_s بین ۳/۵ الی ۷/۸ است.

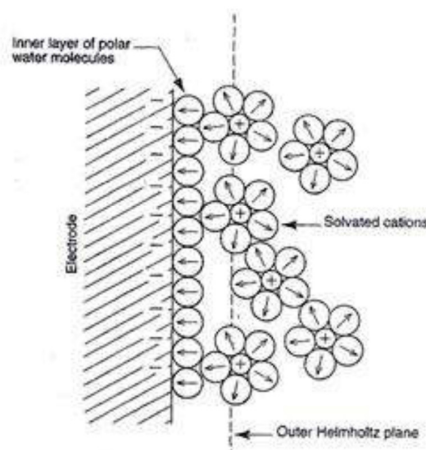
۲ دامنه تغییرات انحراف استاندارد R_{ct} بین ۱/۸ الی ۱۰/۳ است.

۳ دامنه تغییرات انحراف استاندارد n بین ۰/۲ الی ۱/۱ است.

۴ دامنه تغییرات انحراف استاندارد Y_0 بین ۰/۵ الی ۱۵/۴ است.



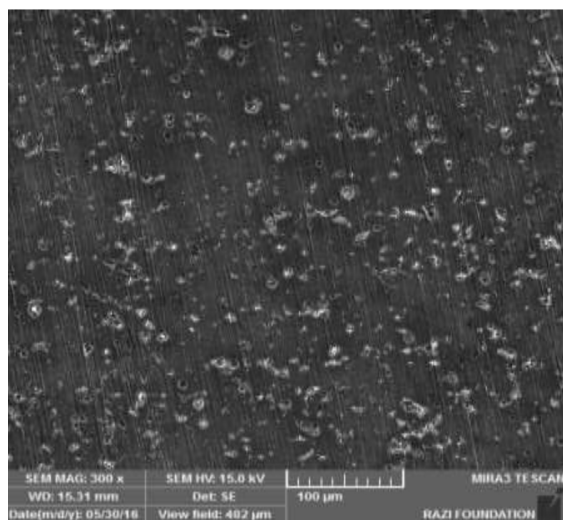
شکل ۶ - لایه‌های داخلی و خارجی هلمهولتز و لایه نفوذی [۲۴].



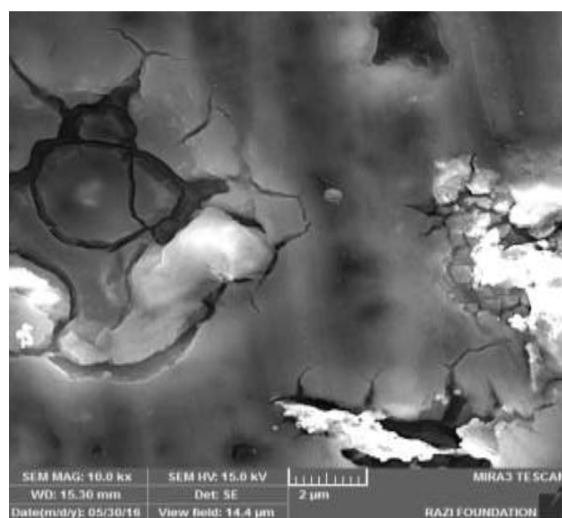
شکل ۵ - نحوه قرارگیری لایه‌های داخلی و خارجی هلمهولتز [۲۴].

غلظت و عدم حضور بازدارنده در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر مشخص است که در غیاب بازدارنده، سطح دچار خوردگی حفره‌ای شدید شده و در بزرگنمایی بالا مشاهده می‌شود که درون حفرات ایجاد شده ناشی از خوردگی ترک‌هایی نیز وجود دارند که در صنعت این نوع خوردگی بسیار خطرناک بوده و لذا از بروز چنین خوردگی‌هایی باید به شدت دوری کرد. همچنین در حضور بازدارنده این حفرات به میزان قابل توجهی کاهش یافته‌اند و در بزرگنمایی بالا مشاهده می‌شود که ترک‌ها بسیار ریز و تعداد آنها نیز کمتر شده است.

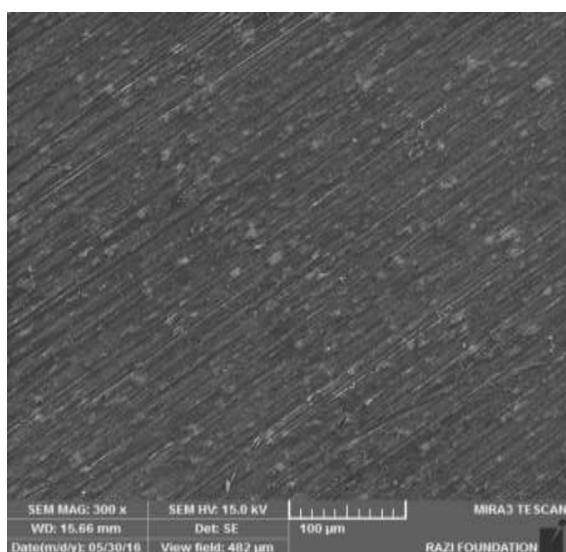
با توجه به تصاویر بالا که مربوط به لایه دوگانه الکتریکی است کاملاً عملکرد خازنی که در مدار معادل جهت برازش داده‌ها استفاده می‌شود مشخص می‌شود. با توجه به جدول ۲ با افزایش غلظت بازدارنده در محلول سدیم کلرید، ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی کاهش یافته است و این بدین معنی می‌تواند باشد که بار الکتریکی کمتری بر روی لایه‌ی هلمهولتز قرار می‌گیرد و لذا یون‌های کمتری برای انجام واکنش‌های خوردگی در دسترس محیط خواهد بود. تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول، در حضور بازدارنده در موثرترین



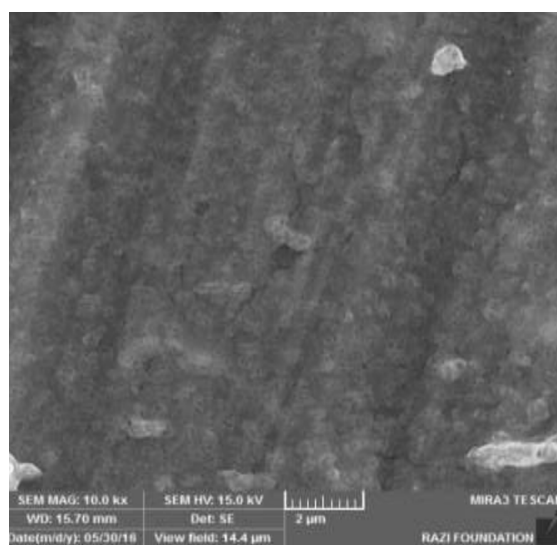
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۷ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید الف و ب) فاقد بازدارنده ج و د) حاوی ۸۰۰ ppm بازدارنده سبز.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از شرکت داروسازی ابن ماسویه جهت تأمین عصاره گیاه مورد آزمایش تشکر و قدردانی می کنند.

نتیجه گیری

با توجه به آزمون های انجام شده، مشخص شد که عصاره گیاه مورد به عنوان یک بازدارنده خوردگی مناسب برای آلومینیوم در محیط نمکی عمل می کند. در آزمون پلاریزاسیون و همچنین آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مشخص است که با افزایش غلظت بازدارنده، کنترل خوردگی موثرتر صورت می گیرد و حداکثر راندمان بازدارندگی در غلظت ۸۰۰ ppm است. از طرفی در آزمون پلاریزاسیون مشخص شد که نحوه اثر بازدارنده خوردگی بر روی فلز در محیط خورنده به صورت ترکیبی (آندی و کاتدی) است. همچنین تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی به خوبی نشان می دهند که با وجود بازدارنده خوردگی، میزان خوردگی حفره ای به شدت کاهش یافته است. با توجه به آزمایش های انجام گرفته پیشنهاد می شود اثرات هم افزایی بازدارنده خوردگی سبز با ترکیبات فلزی همچون نیترات روی مورد بررسی قرار گیرد همچنین گیاهان بسیاری جهت بررسی به عنوان بازدارنده خوردگی سبز، وجود دارد و پیشنهاد می گردد تا این رویه ادامه پیدا کند.

مراجع

- [1] R. Rosliza, Improvement of Corrosion Resistance of AA6061 alloy by Tapioca Starch in Seawater, Current Applied Physics, 2010, Pp.221-229
- [2] Robert Talbot, Jorge Talbot, Corrosion Science and Engineering, 1998.
- [3] Abdelkader khadraoui, Thymus Algeriensis Extract as a New Eco - Friendly Corrosion Inhibitor for 2024 Aluminum Alloy in 1 M HCl Medium, Molecular Liquids, 2015
- [4] مجید الیاسی، انتخاب آلومینیوم های مناسب در سازه های دریایی، پنجمین همایش ملی صنایع فراساحل، ۱۳۹۲
- [5] M. M. Osman, Corrosion Inhibition of Aluminum - brass in 3.5% NaCl Solution and sea Water, Materials Chemistry and Physics, 2000, Pp.12-16
- [6] K. Kavipriya, A critical Review of Corrosion Inhibition by Phosphonic Acids, 2012, Pp.366-374
- [7] D.seifzadeh, The Inhibition Effect of Some Amino Acids Towards the Corrosion of Aluminum in 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ Solution, Applied Surface Science, 2005, Pp.408-418
- [8] Yadav P.N:S. Singh A'Ki.Wadhwani R. Corrosion Science, 1999, Pp.937-941
- [9] F.M. Al-Kharafi, Electrochemical Behaviour and Corrosion Inhibition of Al, Al-6061 and Al - Cu in Neutral Aqueous Solutions, Corrosion Science, 1999, Pp.709-727
- [10] F.M. Al-Kharafi, The Inhibition of the Corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in Chloride Free Aqueous Media: I. Passivation in acid Solutions, Corrosion Science, 1997, Pp.681-700
- [11] P. Raja, Natural Products as Corrosion Inhibitor for Metals in Corrosive Media, Material Letters, 2007, Pp.113-116
- [12] Husnu Gerengi, Anticorrosive Properties of Date Palm (Phoenix Dactylifera L.) Fruit Juice on 7075 Type Aluminum Alloy in 3.5% NaCl Solution, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, Pp.12835-12843.
- [13] O. S. I. Fayomi, The Inhibitory Effect and Adsorption Mechanism of Roasted Elaeis Guineensis as Green Inhibitor on the Corrosion Process of Extruded AA6063 Al-Mg-Si Alloy in Simulated Solution, 2014, Pp.137-143

- [14] J. Halambek, Laurus Nobilis L. oil as Green Corrosion Inhibitor for Aluminum and AA5754 Aluminum Alloy in 3% NaCl Solution, Materials Chemistry and Physics, 2012, Pp.788-795
- [15] محمد مهدویان، مروری بر بازدارنده‌های خوردگی سبز پایه گیاهی، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۳۹۳
- [16] سهراب خوش‌بین، کتاب یکصد گیاه معجزه‌گر، جلد سوم، چاپ سوم، ۱۳۸۸
- [17] A. Pourghasemi Hanza, Corrosion Behavior of Mild Steel in H₂SO₄ Solution With 1,4 - di [1' - Methylene-3' - Methyl Imidazolium Bromide] - Benzene as an Ionic Liquid, Corrosion Science, 2016.
- [18] Rafael Martinez Palou, Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors, Chapter 19, 2014
- [19] Dapeng Wang, Electrochemical and DFT Studies of Quinoline Derivatives on Corrosioninhibition of AA5052 Aluminium Alloy in NaCl Solution, Applied Surface Science, 2015, Pp.2176-2183
- [20] R. Rosliza, Improvement of Corrosion Resistance of AA6061 Alloy by Tapioca in Seawater, Current applied Physics, 2010, Pp. 221 - 229
- [21] S. H. Zaferani, Application of Eco - Friendly Products as Corrosion Inhibitors for Metals in Acid Pickling Processes, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, Pp.652-657
- [22] S. Papavinasam, Corrosion Inhibitors, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, 2000
- [23] بهناز همراهی، بررسی رفتار خوردگی فولاد API 5L در محیط اسیدسولفوریک حاوی یک عصاره گیاهی به عنوان بازدارنده خوردگی، شانزدهمین کنگره ملی خوردگی، ۱۳۹۴
- [25] Bockris, John O'M, Modern Electrochemistry 2A, 1998

