

بررسی اثر بازدارندگی کربوکسی متیل سلولز بر خوردگی آلومینیوم در محلول

سولفوریک اسید

محمد رضا سویزی*، رباب عباسی

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۱/۱۴

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۲/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۰۹

چکیده

خوردگی همراه با تولید گاز هیدروژن مانع اصلی در کاربرد گسترده آلومینیوم در صنایع است. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی روشی مؤثر برای محافظت از سطح فلز در برابر خوردگی در محیط‌های اسیدی است. در این پژوهش تأثیر بازدارندگی کربوکسی متیل سلولز (CMC) بر خوردگی آلومینیوم در محلول $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ توسط روش‌های پتانسیل مدار باز (OCP)، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) و طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (EDAX) بررسی شده است. نتایج آزمایشات نشان می‌دهند که CMC از خوردگی آلومینیوم در محلول $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ بازدارد و بهره‌وری بازدارندگی با افزایش غلظت CMC افزایش می‌یابد. نمودارهای پلاریزاسیون نشان می‌دهند که مکانیسم حفاظت CMC به صورت بازدارنده مختلط در محلول سولفوریک اسید می‌باشد. گروه بازدارندگی نیز مربوط به انسداد سطح فلز است. علاوه بر این، بررسی مورفولوژی و ترکیب سطح آلومینیوم نشان می‌دهد که مولکول‌های CMC از طریق گروه‌های عاملی قطبی، روی سطح آلومینیوم جذب فیزیکی شده و یک لایه محافظ و پایدار در سطح آن تشکیل و مانع از خوردگی آن می‌شوند.

کلمات کلیدی: آلومینیوم، کربوکسی متیل سلولز، خوردگی، بازدارنده، رفتار الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

استفاده از آلومینیوم و آلیاژهای آن به علت خصوصیات قابل توجه، مثل وزن پایین، هدایت گرمایی و الکتریکی بالا و قیمت پایین، در صنایع مختلف در حال افزایش می‌باشد [۱]. اما این خصوصیات با قرارگیری طولانی مدت فلز در محیط خورنده به علت خوردگی از دست می‌روند؛ بنابراین اگر قرار است فلز در چنین محیطی استفاده شود، ضروری است که در برابر خوردگی محافظت شود. راهبردهای مختلفی به منظور بالا بردن توانایی آلومینیوم در برابر خوردگی به کار رفته است، اما به طور کلی استفاده از بازدارنده‌های خوردگی عملی‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش است [۲]. از این رو تحقیقات بسیاری در خصوص موضوع بازدارنده‌های خوردگی آلومینیوم در محیط‌های خورنده مختلف اختصاص داده شده است [۳-۹].

ثابت شده است که ترکیبات آلی حاوی اتم‌های غنی از الکترون مثل اکسیژن، گوگرد، فسفر و پیوندهای چندگانه یا حلقه‌های آروماتیک در افزایش مقاومت خوردگی آلومینیوم مؤثر هستند [۷، ۱۲-۱۰]. این گروه‌ها از طریق مراکز فعالشان روی سطح فلز جذب شده و لایه غیر فعال تشکیل می‌دهند که به صورت مانعی، سطح فلز را از یون‌های خوردنده مهاجم در محلول خوردنده جدا می‌کنند [۱۳]. متأسفانه روش سنتز ترکیبات آلی پیچیده و پرهزینه می‌باشد. تحقیقات متعددی برای جایگزین کردن بازدارنده‌های آلی انجام شده است که در آن‌ها توجه فراوانی به مواد پلیمری طبیعی و سنتزی شده است [۲]. پلیمرها دارای خصوصیتاتی مثل در دسترس بودن، قیمت مناسب، بعضاً دوستدار محیط زیست و حاوی چندین مرکز جذب سطحی می‌باشند. در دهه گذشته علاقه عظیم و رو به رشدی به بیوپلیمرهای طبیعی، مصنوعی و همچنین محصولات آن‌ها مطابق با الزامات محیط زیست برای کاربرد محصول ایمن با پتانسیل بازدارندگی خوب و خطر آلودگی بسیار کم/کاهش یافته و یا صفر، معطوف شده است. این پلیمرها در بازدارندگی از خوردگی محیط‌های شیمیایی، قدرت بازدارندگی منحصر به فردی به نمایش می‌گذارند [۱۴]. آن‌ها از طریق گروه‌های عاملیشان با یون‌های فلزی کمپلکس تشکیل می‌دهند و این کمپلکس‌ها با انسداد سطح فلز، مساحت بزرگی را پوشانده و فلز را از عوامل مخرب در محلول محافظت می‌کنند [۱۵].

عبدالله^۱ و همکارانش [۱۶] تأثیر دو ترکیب پلی‌آمیدی را روی خوردگی آلومینیوم بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که با افزایش غلظت پلی‌آمید بهره‌وری بازدارندگی افزایش و بعد از غلظت بحرانی، بهره‌وری بازدارندگی افت می‌کند. شوکلا^۲ و همکارانش [۱۷] تأثیر پلیمر پلی اتیلن گلیکول^۳ (PEG) را به عنوان بازدارنده خوردگی آلومینیوم در محیط اسیدی گزارش کردند. نتایج نشان داد که بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری، بهره‌وری بازدارندگی پلی اتیلن گلیکول ۹۴٪ می‌باشد. هیرای^۴ و همکارانش [۱۸] بهره‌وری بازدارندگی آلومینیوم در سل‌های اولیه با آند آلومینیوم و الکترولیت قلیایی در حضور پلی وینیل بنزیل تری متیل آمونیوم کلراید^۵ (PVBA) و پلی دی آلایل دی متیل آمونیوم کلراید^۶ (PDDA) را مورد بررسی قرار دادند. مشخص شد که این پلیمرها عمدتاً واکنش خوردگی کاتدی را مهار می‌کنند. تأثیر بازدارندگی پلی وینیل پیرولیدون^۷ (PVP)، پلی آکریل آمید^۸ (PA) و ترکیب آن‌ها روی خوردگی آلومینیوم در محلول HCl توسط اومورن^۹ و اِبِنَسُو^{۱۰} بررسی شد [۱۹]. نتایج نشان داد که PVP بهره‌وری بازدارندگی

¹ Abdallah

² Shukla

³ polyethylene glycol

⁴ Hirai

⁵ poly vinyl benzyltrimethyl ammonium chloride

⁶ poly diallyl dimethyl ammonium chloride

⁷ Polyvinyl pyrrolidone

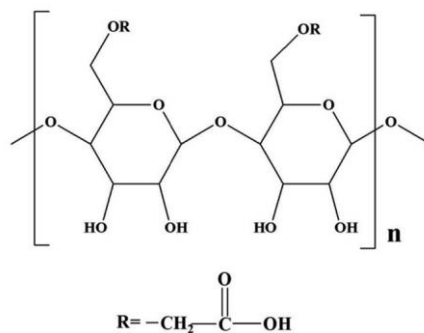
⁸ polyacrylamide

⁹ Umoren

¹⁰ Ebenso

بیشتری از PA دارد، از طرفی بهره‌وری بازداری با غلظت رابطه مستقیم و با دما رابطه عکس داشته و بهره‌وری بازداری با ترکیب دو پلیمر PVP و PA افزایش می‌یابد.

یکی از معروفترین پلیمرهای طبیعی کربوکسی متیل سلولز^۱ (CMC) میباشد این ماده یک پلیمر محلول در آب و از سلولز مشتق شده است. ساختار مولکولی CMC در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود این ماده دارای چندین گروه عاملی قطبی مثل -COOH و -OH میباشد که توانایی تشکیل ترکیبات کمپلکسی با یون‌های فلزی را دارد. CMC به طور گسترده‌ای به عنوان بندگیر، ضخیم‌ساز، پایدارساز یا عامل نگهدارنده آب در زمینه صنایع غذایی، دارویی و آرایشی به کار می‌رود [۲۰]. تحقیقات اخیر نشان داده است که CMC بازدارنده خوردگی دوستدار محیط زیست برای انواع فلزات مثل کربن استیل و مس می‌باشد [۲۱، ۲۲]. به همین دلیل، در مطالعه حاضر رفتار بازدارندگی خوردگی آن برای آلومینیوم در محلول ۲ M H₂SO₄ مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی مولکول CMC.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و آماده سازی نمونه

کربوکسی متیل سلولز و اسید سولفوریک دارای خلوص آزمایشگاهی (ساخت شرکت Merck) و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. آلومینیوم مورد استفاده (با خلوص ۹۹/۹٪) به شکل الکترود با سطح مقطع الکترود ۰/۷۸۵ cm² تراشکاری و آماده شد. ترکیب عناصر آلومینیوم در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه‌ها با کاغذهای سمباده سیلیکون کاربرد تا نرمی ۲۰۰۰ جلا و با آب مقطر شسته شد. الکترولیت پایه ۲ M H₂SO₄ حاوی بازدارنده‌ها مورد استفاده قرار گرفته شد. همه محلول‌ها برای آزمایشات الکتروشیمیایی با آب مقطر تهیه شد.

¹ Carboxymethyl cellulose

۲-۲-۲- مشخصات آزمون‌ها

۲-۲-۲-۱- آزمون‌های الکتروشیمیایی

مطالعات الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EC-lab مدل ۱۵۰ SP در سل سه الکترودی شامل قطعات آلومینیومی به عنوان الکتروود کار، ورقه پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود (Hg/HgO) به عنوان الکتروود مرجع و در پتانسیل مدار باز ثابتی انجام شده است. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با سرعت پیمایش 5 mV s^{-1} و در بازه پتانسیلی $0/2$ تا $1V$ (نسبت به Hg/HgO) صورت گرفت. اندازه‌گیری‌های امپدانس در بازه فرکانس 100 kHz تا 100 mHz و مدولاسیون پتانسیل سینوسی با دامنه 5 mV و اطلاعات مربوطه توسط نرم‌افزار امپدانس الکتروشیمیایی ZView نسخه ۲/۲ مورد پردازش قرار گرفت. تمامی آزمایشات در دمای $298 \pm 2 \text{ K}$ انجام گرفت.

۲-۲-۲-۲- آنالیز سطح

خواص ریخت‌شناسی و ریزساختارهای نمونه‌ها بعد از یک ساعت غوطه‌وری در محلول $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز سطح به وسیله میکروسکوپ روبش الکترونی^۱ (SEM) VEGA3 TESCAN (ساخت جمهوری چک) مجهز به طیف‌سنج پراش پرتو ایکس^۲ (EDAX) با ولتاژ شتاب‌دهنده 20 kV انجام شد.

جدول ۱- درصد وزنی آلومینیوم.

عنصر	Mg	Sn	Ga	دیگر عناصر	Al
% wt.	۰/۰۷	۰/۰۱۵	۰/۰۰۵	۰/۰۱	۹۹/۹

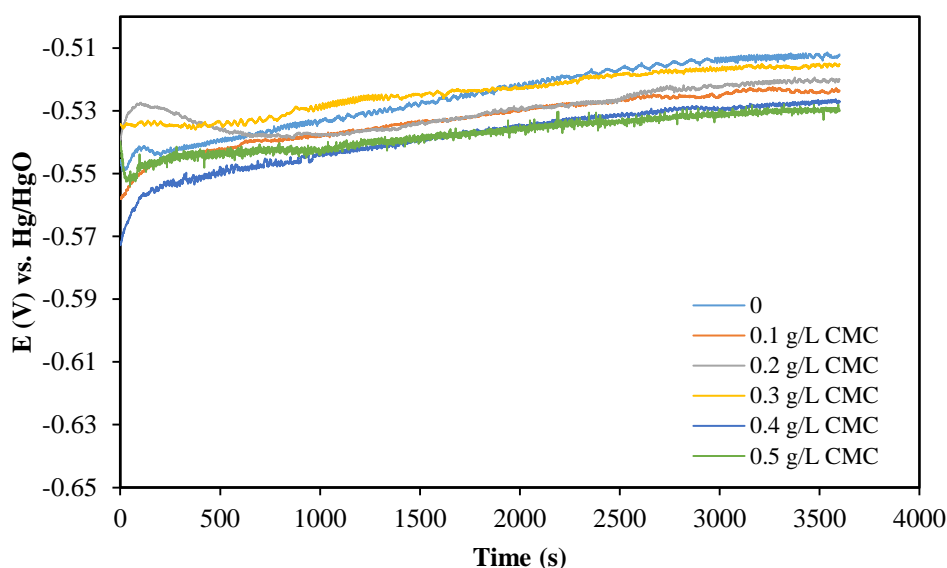
۳- نتایج و بحث

۳-۱- پتانسیل مدار باز

تغییرات پتانسیل مدار باز (E_{ocp}) در طول زمان غوطه‌وری الکتروود آلومینیوم در محلول $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف CMC در شکل ۲ نشان داده شده است. در محلول فاقد افزودنی، E_{ocp} در طول زمان به تدریج به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود، که مربوط به پسیواسیون آندی به علت تشکیل اکسید یا هیدروکسید نامحلول آلومینیوم است [۲۳، ۲۴]. از روی شکل مشاهده می‌شود که پتانسیل الکتروود آلومینیوم تحت تأثیر CMC و غلظت آن است. افزایش CMC در الکتروولیت باعث جابه‌جایی منفی در E_{ocp} می‌شود که نشان می‌دهد مولکول‌های بازدارنده عمدتاً مانع خوردگی کاتدی آلومینیوم می‌شوند. این رفتار نشان‌دهنده انقطاع فرآیند خوردگی توسط محصولات خوردگی و/یا مولکول‌های CMC است

¹ Scanning electron microscopy

² Energy dispersive analysis of X-ray



شکل ۲- نمودارهای پتانسیل مدار باز - زمان آلومینیوم در محلول $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ در عدم حضور و حضور CMC.

۳-۲- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلومینیوم را در محلول $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف CMC ($0.1/0.2/0.3/0.4/0.5\text{ g/L}$) در دمای 298 K نشان می‌دهد. جدول ۲ نیز پارامترهای پلاریزاسیون الکتروشیمیایی پتانسیل خوردگی (E_{corr})، جریان خوردگی (I_{corr})، شیب‌های تافلی کاتدی و آندی (β_a, β_c) و بهره‌وری بازدارندگی ($\text{IE}\%$) را نشان می‌دهد. مقادیر پارامترهای پلاریزاسیون الکتروشیمیایی از برون‌یابی خطوط تافل در شکل ۳ به دست آمده است. بهره‌وری بازدارندگی ($\text{IE}\%$) برای غلظت‌های مختلف بازدارنده با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

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

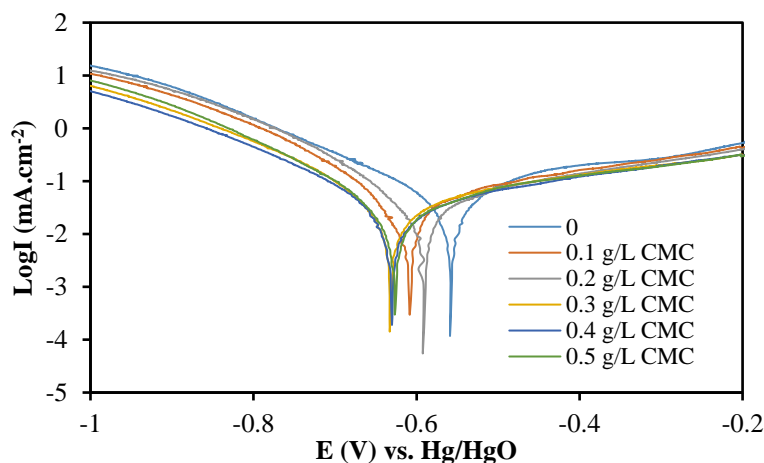
که I_{corr}^0 و I_{corr} دانسیته‌های جریان به دست آمده از تقاطع برون‌یابی خطوط تافل و پتانسیل خوردگی آلومینیوم در محلول $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ به ترتیب در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف CMC می‌باشد.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در حضور CMC، دانسیته جریان خوردگی (I_{corr}) در مقایسه با محلول بدون بازدارنده کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد CMC فرآیند خوردگی را کند می‌کند. همچنین پتانسیل خوردگی به آرامی به سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌شود و بخش کاتدی نمودارهای پلاریزاسیون به وضوح سرکوب^۱ می‌شود، که می‌تواند دلیل بر اثر مهارکننده CMC برای تولید هیدروژن باشد. از آنجاییکه منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی تقریباً موازی هستند می‌توان نتیجه گرفت حضور CMC مکانیسم تولید هیدروژن را تغییر نمی‌دهد. در محلول‌های با غلظت بازدارنده بالاتر، پوشش بیشتر و لایه محافظ ضخیم‌تر در سطح فلز ایجاد می‌شود. بازده بازدارندگی نیز با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می‌یابد؛ به طوری که با افزایش غلظت آن تا 0.5 g/L

¹ Suppression

۰/۵ میزان بهره‌وری بازدارندگی به بیشترین مقدار خود یعنی ۶۵/۲٪ می‌رسد. این مشاهدات را می‌توان با برهمکنش Al^{3+} با گروه کربوکسیل در CMC توضیح داد. پیوند کئوردیناسیونی تشکیل شده بین گروه کربوکسیل ماده آلی و Al^{3+} در محلول، پوشش‌دهی سطحی مولکول‌های CMC را روی سطح فلز افزایش می‌دهد. شکل‌گیری کمپلکس‌ها به وضوح دانسیته جریان خوردگی را کاهش می‌دهند.

به طور کلی جذب مولکول‌های بازدارنده آلی در سطح مشترک فلز/محلول اولین مرحله در فرآیند بازدارندگی از خوردگی فلز در محیط خورنده است [۲۵، ۲۶]. به هر حال فرآیند جذب وابسته به فاکتورهای مشخصی مثل طبیعت فلز و محیط خورنده، غلظت بازدارنده، pH، هم‌چنین گروه‌های عاملی در مولکول‌های بازدارنده است [۲۷]. از طرفی سطح آلومینیوم در محلول به شدت اسیدی، دارای بار مثبت می‌باشد [۲۸-۳۰]، بنابراین انتظار می‌رود که در محلول H_2SO_4 ۲M سطح آلومینیوم به طور عمده پوشیده از یون‌های Al^{3+} باشد. در نتیجه، سطح آلومینیوم به طور ضعیف با یون‌های سولفات SO_4^{2-} هیدراته می‌شود. علت بهره‌وری بازدارندگی نسبتاً پایین CMC این واقعیت است که یون‌های سولفات ضعیف جذب شده نمی‌توانند به طور مؤثری بر نیروی دافعه بار مثبت سطح فلز غلبه کرده و جذب مقادیر چشمگیری $CMCH^+$ را تسهیل کنند. شکل ۳ نشان می‌دهد که هر دو نیم واکنش آندی و کاتدی تحت تأثیر CMC قرار گرفته و شیب آندی و کاتدی (β_c , β_a) کاهش یافته‌اند. بنابراین به نظر می‌رسد که CMC از پیشرفت خوردگی بازدارندگی می‌کند. گزارش شده است [۳۱] که اگر جابه‌جایی در E_{corr} بیش از ۸۵ mV باشد، بازدارنده به نوع کاتدی یا آندی دسته‌بندی می‌شود و در غیر این صورت بازدارنده از نوع مختلط است. همان گونه که مشاهده می‌شود که افزایش CMC به محلول، پتانسیل خوردگی را بیشتر به سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌کند اما جابه‌جایی بیش از ۸۵ mV نیست تا باعث دسته‌بندی CMC به عنوان بازدارنده خوردگی کاتدی یا آندی شود، بنابراین نتایج نشان می‌دهد که CMC به عنوان بازدارنده مختلط عمل می‌کند. این نتایج بیان می‌کند که افزایش CMC انحلال آندی را کاهش داده و واکنش تولید هیدروژن را به تأخیر می‌اندازد [۳۲].



شکل ۳- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلومینیوم در محلول ۲ M H_2SO_4 در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف CMC.

جدول ۲- پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون آلومینیوم ارائه شده در شکل ۳.

غلظت بازدارنده	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	IE%
۰	-۵۵۸/۳	۶۶/۹	۴۱۹/۷	۱۵۴/۶	---
۰/۱ g/L CMC	-۶۱۳/۳	۴۰/۱	۳۶۴/۴	۱۴۷/۹	۴۰/۰
۰/۲ g/L CMC	-۶۰۸/۲	۳۷/۹	۳۵۱/۱	۱۴۷/۱	۴۳/۳
۰/۳ g/L CMC	-۶۳۰/۲	۳۳/۰	۳۴۶/۵	۱۳۴/۶	۵۰/۷
۰/۴ g/L CMC	-۶۲۷/۰	۲۸/۴	۳۴۶/۳	۱۲۶/۰	۵۷/۵
۰/۵ g/L CMC	-۶۲۴/۰	۲۳/۳	۳۴۰/۰	۱۲۵/۴	۶۵/۲

۳-۳- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

رفتار خوردگی آلومینیوم در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف CMC در محلول ۲ M H₂SO₄ در پتانسیل OCP توسط طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تجربی که در شکل ۴ ارائه شده، نشان می‌دهد که تمام غلظت‌های بازدارنده اثر مهارکننده بر خوردگی آلومینیوم ۲ M H₂SO₄ دارد. اثر بازدارندگی CMC احتمالاً با جذب مولکول‌های پلیمری روی آلومینیوم صورت می‌گیرد که آلومینیوم را از محیط خورنده جدا می‌کند. نمودار نایکوئیست آلومینیوم در محلول ۲ M H₂SO₄ شامل یک نیم‌دایره فشرده در فرکانس‌های بالا متناظر بر یک ثابت زمانی است و به دنبال آن یک حلقه القایی در فرکانس‌های پایین در شکل ۴ مشاهده می‌شود. گزارش شده است که جذب حدواسط با بازدارنده عامل حلقه القایی مشاهده شده در نمودارهای نایکوئیست نشان داده شده در شکل ۴ (الف) است [۳۳]. بنابراین حلقه القایی ممکن است توسط گونه‌های حدواسط، احتمالاً کمپلکس AI-CMC ایجاد شده باشد. رفتار نیم‌دایره فشرده با مرکزیت زیر محور، ویژگی توزیع ظرفیت به دلیل ناهمگنی سطح الکتروود است. با افزایش CMC شکل نیم‌دایره تغییر نمی‌کند بلکه فقط قطر نیم‌دایره و در نتیجه مقدار R_{ct} که نشان‌دهنده جذب بازدارنده است، افزایش می‌یابد بنابراین میزان خوردگی کاهش می‌یابد. در این شرایط گروه بازدارنده مربوط به مسدود کردن هندسی است [۳۴، ۳۵]. مولکول‌های بازدارنده در سطح مشترک فلز/محلول تجمع یافته، مکانیسم جذب فیزیکی را بالا برده و در نتیجه تشکیل لایه محافظ خوردگی می‌دهند. همچنین با افزایش غلظت CMC در بازه (۰-۰/۵ g/L) شکل منحنی‌ها تغییر نمی‌کند، که می‌توان نتیجه گرفت با افزایش بازدارنده مکانیسم خوردگی آلومینیوم تغییر نمی‌کند.

نمودار بده (شکل ۴ (ب)) تنها یک شیب دارد و نشان می‌دهد که آلومینیوم در حضور CMC نسبت به عدم حضور آن مقاومت کلی بزرگتری در همه فرکانس‌ها دارد. نمودار فاز (شکل ۴ (ج)) همچنین بیانگر این است که مدار معادل این سیستم تنها یک ثابت زمانی دارد. می‌توان مشاهده کرد که افزایش CMC منجر به افزایش امپدانس الکتروود می‌شود. به هر حال نبود رابطه خطی $\log |Z|$ با شیب -۱ و انحراف زاویه فاز از ۹۰° در فرکانس‌های میانی اثبات می‌کند که سیستم تمایل به رفتار مقاومتی دارد [۳۶]. منطقه‌ای که زاویه فاز با کاهش فرکانس همچنان ثابت باقی می‌ماند در حضور CMC بزرگتر از محلول فاقد بازدارنده است، که نشان می‌دهد یک فیلم غیر فعال محافظ توسط بازدارنده روی سطح آلومینیوم تشکیل شده است. مدار معادل نشان داده شده

در شکل ۴ (د) برای برازش کردن نمودارهای تجربی امپدانس مورد استفاده قرار گرفته شد. نمادهای نشان داده شده در شکل را می توان به صورت زیر تعریف نمود؛ R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، Q عنصر ثابت فازی، $CPEs$ ، L و R_L پارامترهای القایی هستند. امپدانس CPE را می توان به صورت زیر تعریف نمود [۳۷]:

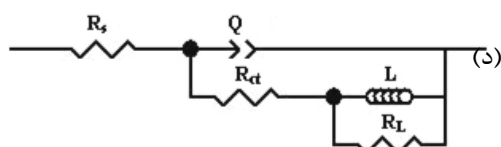
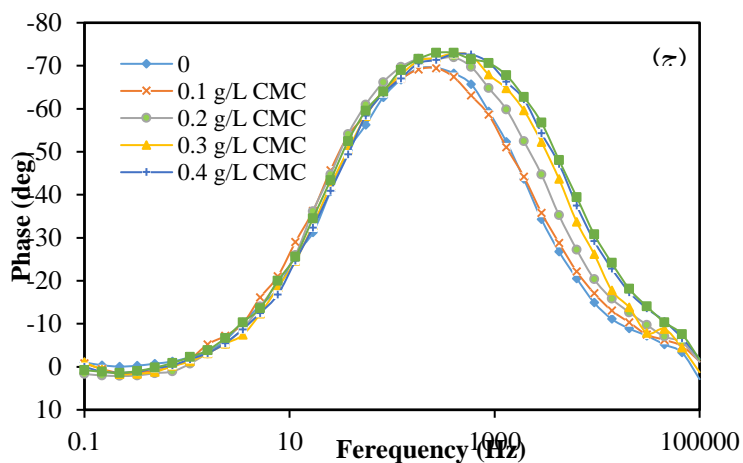
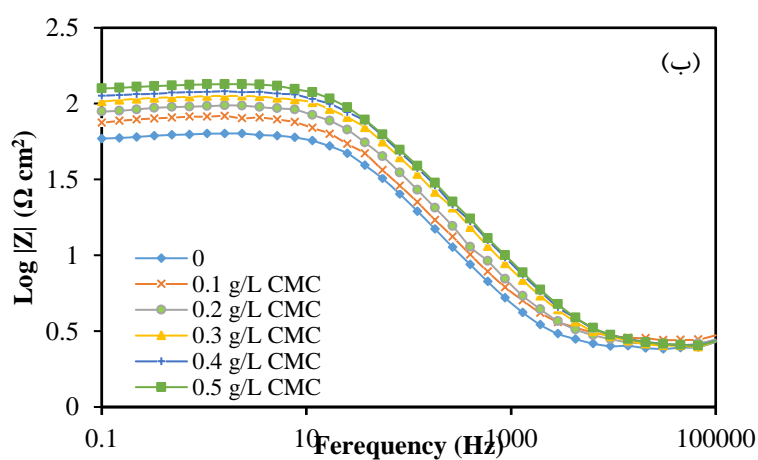
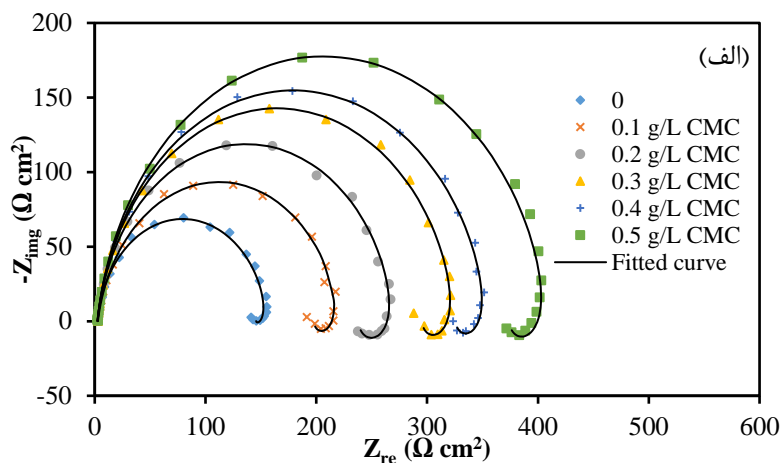
$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (2)$$

که Q و n ثابت CPE هستند، Z واحد موهومی، ω فرکانس زاویه ای ($\omega = 2\pi f$) واحد فرکانس (Hz) و مقدار n برای استخراج درجه ناهمگنی یا زبری الکتروود می تواند به کار رود که مقادیر آن بین $-1 \leq n \leq 1$ است، به طوری که زمانی که $n=1$ باشد CPE خازن ایده آل، زمانی که $n=-1$ القاگر ایده آل و زمانی که $n=0$ مقاومت ایده آل خواهد بود [۳۷]. مدار معادل الکتروشیمیایی برای آنالیز نمودارهای نایکوئیست نشان داده شده در شکل ۴ (الف) مورد استفاده قرار گرفت [۳۸-۴۰]، که بهترین همخوانی بین داده های تجربی و برازش شده را گزارش می کند. پارامترهای نمودار نایکوئیست برای الکتروود آلومینیوم در محلول $2M H_2SO_4$ در عدم حضور و حضور ماده افزودنی CMC در جدول ۳ ارائه شده است. درصد بهره وری بازدارندگی CMC که در جدول ۳ گزارش شده، با توجه به عبارت زیر محاسبه شده است:

$$IE\% = \left(1 - \frac{R_{corr}^0}{R_{corr}}\right) \times 100 \quad (3)$$

که R_{ct}^0 و R_{ct} مقاومت انتقال بار در عدم حضور و حضور CMC هستند.

نتایج بهره وری بازدارندگی با اطلاعات پلاریزاسیون انطباق خوبی دارد (جدول های ۲ و ۳). نتایج تأیید می کنند که در محیط اسیدی پاسخ امپدانس آلومینیوم به طور چشمگیری با غلظت CMC تغییر می کند. این مسئله نشان می دهد که مولکول های CMC روی سطح آلومینیوم جذب شده، در نتیجه اندازه نیم دایره، که مربوط به مقاومت انتقال بار (R_{ct}) است، افزایش و مقادیر خازنی کاهش می یابد (جدول ۳). این مشاهدات با جذب بازدارنده روی سطح فلز، مورد انتظار می باشد [۴۱، ۴۲]. از سوی دیگر کاهش مشاهده شده در مقدار Q مربوط به رشد ضخامت لایه دوگانه الکتریکی و کاهش ثابت دی الکتریک ماده آلی جذب شده بر سطح مشترک فلز/الکتروولیت است [۴۳، ۴۴]. در نتیجه مولکول های CMC جایگزین مولکول های آب و دیگر یون های جذب سطحی شده روی آلومینیوم می شوند. این مسئله حاصل افزایش سطح پوشاننده شده توسط بازدارنده است که منجر به افزایش $IE\%$ می شود. همچنین در جدول ۴ تأثیر بازدارنده های پلیمری مختلف بر خوردگی آلومینیوم در محلول اسیدی با کار حاضر مقایسه شده است.



شکل ۴- نمودارهای برازش شده و نایکوئیست (الف) بده (ب) و فاز (ج) در محلول $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ حاوی مقادیر مختلف CMC و مدار الکتریکی پیشنهادی برای مورد استفاده برای برازش نمودارهای امپدانس (د).

جدول ۳- نتایج برازش مدار معادل بر روی منحنی امپدانس شکل ۴.

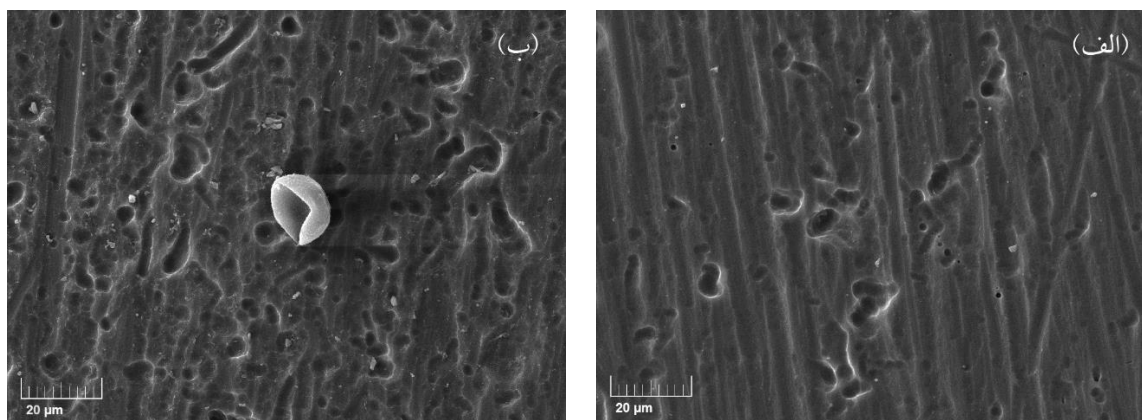
IE %	R_L ($\Omega \text{ cm}^2$)	L (H cm^2)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	Q ($F \text{ cm}^{-2}$)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	غلظت بازدارنده
-	۱۰/۶۴۴	۰/۰۰۱۸	۱۴۳/۳۴۱	۰/۹۲۶	$۶/۰۵۵ \times ۱۰^{-۵}$	۲/۴۶۰	۰
۲۶/۵۲	۲۳/۶۵۹	۰/۰۰۷۴	۱۹۵/۰۷۳	۰/۹۰۰	$۶/۰۶۶ \times ۱۰^{-۵}$	۲/۸۸۵	۰/۱ g/L CMC
۳/۱۸	۳۲/۸۶۰	۰/۰۰۷۹	۲۳۵/۶۷۵	۰/۹۲۳	$۴/۰۸۹ \times ۱۰^{-۵}$	۲/۶۲۱	۰/۲ g/L CMC
۵۱/۱۰	۳۱/۳۷۶	۰/۰۰۸۰	۲۹۳/۱۱۹	۰/۹۱۹	$۳/۰۳۴ \times ۱۰^{-۵}$	۲/۵۶۶	۰/۳ g/L CMC
۵۵/۶۹	۲۹/۸۱۴	۰/۰۰۸۳	۳۲۳/۴۹۸	۰/۹۶۴	$۲/۷۴۴ \times ۱۰^{-۵}$	۲/۵۷۷	۰/۴ g/L CMC
۶۱/۴۶	۳۶/۲۲۸	۰/۰۰۹۰	۳۷۱/۹۳۳	۰/۹۱۲	$۲/۷۲۲ \times ۱۰^{-۵}$	۲/۵۴۲	۰/۵ g/L CMC

جدول ۴- مقایسه بهره‌وری بازدارنده پلیمرهای مختلف بر خوردگی آلومینیوم در محیط اسیدی.

نوع پلیمر	میزان بازدارنده مورد استفاده	محیط مورد مطالعه	میزان بهره‌وری بازدارنده	رفرانس
Gum Arabic (30°C)	g/L ۰/۵	M H_2SO_4 ۰/۱	۷۹/۶۹	[۴۵]
PVP:PA (30°C)	۱:۳)	M H_2SO_4 ۰/۱	٪۵۸	[۱۹]
polyethylene glycol	$M^{3-} 10 \times 15$	M HCl ۱	۵۵/٪۶	[۷]
Poly 3-(dodecyloxy sulfonic acid) aniline	ppm ۱۰	M HCl ۰/۵	۵۶/٪۱	[۳]
Pectates (30°C)	g/L ۸	M HCl ۱	٪۷۶	[۴۶]
Hydroxyethylcellulose	$M^{3-} 10 \times 2/5$	M HCl ۰/۵	٪۶۲	[۴۷]
CMC	g/L ۰/۵	M H_2SO_4 ۲	۶۵/۲	مطالعه حاضر

۳-۴- آنالیز سطح آلومینیوم

بررسی سطح الکتروکاتالیز آلومینیوم بعد از غوطه‌وری به مدت ۲۴ ساعت در محلول $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ توسط میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) انجام شده و تصاویر SEM به دست آمده از محلول (الف) فاقد افزودنی و (ب) حاوی 0.5 g/L CMC در شکل ۵ و ترکیب عنصری سطح آلومینیوم با استفاده از طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (EDAX) در جدول ۴ گزارش شده است. می‌توان مشاهده کرد که سطح الکتروکاتالیز به شدت به ترکیب الکتروکاتالیز بستگی دارد. سطح آلومینیوم در شکل ۵ (الف) به شدت آسیب‌دیده و حاوی منافذی است که تقریباً به طور یکنواخت در سطح آن پخش شده است. این مسئله نتیجه حمله عوامل مهاجم در محیط مورد مطالعه است. بررسی نتایج EDAX جدول ۴ نشان می‌دهد که سطح الکتروکاتالیز حاوی اتم‌های Al و O است، که مربوط به اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) است. مقایسه شکل ۵ (ب) با شکل ۵ (الف) نشان می‌دهد که ورود 0.5 g/L CMC به محیط خورنده، سرعت حمله مهاجم به سطح آلومینیوم را کاهش می‌دهد که در نتیجه سطح آلومینیوم صاف‌تر و کم منفذتر می‌شود. تصاویر SEM به خوبی نشان می‌دهند که CMC با جذب روی سطح آلومینیوم، یک لایه محافظ در سطح آن تشکیل داده و مانع از خوردگی آن می‌شود. بنابراین CMC میزان خوردگی را کاهش داده و محافظت خوبی در برابر خوردگی نشان می‌دهد. در حضور 0.5 g/L CMC سطح الکتروکاتالیز حاوی عناصر Al، O و C است (جدول ۴). با توجه به ساختار CMC در شکل ۱، حضور هم‌زمان دو عنصر اکسیژن و کربن اثبات می‌کند مولکول‌های CMC روی سطح آلومینیوم جذب شده‌اند.



شکل ۵- تصاویر SEM آلومینیوم در محلول $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ در عدم حضور (الف) و حضور 0.5 g/L CMC (ب).

جدول ۵- ترکیب عنصری سطح آلومینیوم در محلول $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ارائه شده در شکل ۵.

ترکیب لایه سطحی (اتم. %)			محیط خورنده
C	O	Al	
----	۲/۰	۹۸/۰	$2\text{ M H}_2\text{SO}_4$
۶۴/۰	۱۸/۲	۱۷/۸	$2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ g/L CMC}$

۴- نتیجه گیری

بازداری از خوردگی آلومینیوم توسط CMC با روش‌های الکتروشیمیایی و SEM و EDAX مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج اصلی این مطالعه در زیر گزارش شده است:

CMC بازدارنده خوبی برای آلومینیوم در محلول 2 M اسید سولفوریک بوده و مانع خود-خوردگی آن می‌شود.

بازداری احتمالاً مربوط به جذب مولکول‌های CMC در سطح آلومینیوم است.

بهره‌وری بازداری با افزایش غلظت CMC افزایش می‌یابد.

نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان می‌دهد که مقادیر پتانسیل خوردگی به مقدار اندکی تحت تأثیر افزایش بازدارنده قرار گرفته است، بنابراین CMC به صورت بازدارنده مختلط در محیط 2 M اسید سولفوریک عمل می‌کند.

تصاویر SEM نشان می‌دهد که در حضور CMC یک لایه محافظ پایدار و متراکم در سطح آلومینیوم تشکیل می‌شود.

۵- مراجع

- [1] M.M. Solomon, S.A. Umoren, *Measurement*, **76** (2015) 104.
- [2] S. Umoren, M. Solomon, *Open Mater. Sci. J*, **8** (2014) 39.
- [3] M. El-Deeb, S. Sayyah, S.A. El-Rehim, S. Mohamed, *Arabian. J. Chem*, **8** (2015) 527.
- [4] L. Jinlong, L. Hongyun, *Surf. Coat. Technol*, **235** (2013) 513.
- [5] G. Venkatasubramanian, A.S. Mideen, K. Aboy, *Res. J. Chem. Sci*, **3** (2013) 74.
- [6] M. Abdallah, H. Megahed, M. Radwan, E. Abdfattah, *Am. J. Sci*, **8** (2012) 49.

- [7] M. Awad, M. Metwally, S. Soliman, A. El-Zomrawy, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20** (2014) 796.
- [8] S. Zor, F. Kandemirli, E. Yakar, T. Arslan, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **46** (2010) 110.
- [9] S. Umoren, C. Pan, Y. Li, F. Wang, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **28** (2014) 31.
- [10] O. Hazazi, A. Fawzy, M. Awad, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9** (2014) 4086.
- [11] M.A. Chidiebere, E.E. Oguzie, L. Liu, Y. Li, F. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53** (2014) 7670.
- [۱۲] احسانی، علی؛ هادی، مجتبی؛ مستعان زاده، حسین؛ هنرمند، ابراهیم، مجله شیمی کاربردی، شماره ۱۲ (۱۳۹۶) ص ۱۸۵.
- [۱۳] محمدی، وحید؛ طاهری، ابودر؛ محمدی، ابوالقاسم؛ زکریا نژاد میری، محمد، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۹ (۱۳۹۶) ص ۱۴۹.
- [14] P.B. Raja, M. Fadaeinasab, A.K. Qureshi, A.A. Rahim, H. Osman, M. Litaudon, K. Awang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52** (2013) 10582.
- [15] S. Umoren, *The Open Corros. J.*, **2** (2009) 175.
- [16] M. Abdallah, H. Megahed, A. Ei-Etre, M. Obied, E. Mabrouk, *Bull. Electrochem.*, **20** (2004) 277.
- [17] J. Shukla, K. Pitre, P. Jain, *Indian J. Chem., Sect A*, **42** (2003) 2784.
- [18] T. Hirai, J. Yamaki, T. Okada, A. Yamaji, *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 61.
- [19] S. Umoren, E. Ebenso, *Indian J. Chem. Technol.*, **15** (2008) 355.
- [20] M. Solomon, S. Umoren, I. Udosoro, A. Udoh, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1317.
- [21] E. Bayol, A. Gürten, M. Dursun, K. Kayakirilmaz, *Acta Physico-Chim Sinica*, **24** (2008) 2236.
- [22] S. Umoren, M. Solomon, I. Udosoro, A. Udoh, *Cellulose*, **17** (2010) 635.
- [23] M. Doche, J. Rameau, R. Durand, F. Novel-Cattin, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 805.
- [24] D.D. Macdonald, S. Real, S.I. Smedley, M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 2410.
- [25] A. Maayta, N. Al-Rawashdeh, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 1129.
- [26] S. Umoren, *Cellulose*, **15** (2008) 751.
- [27] E. Oguzie, Y. Li, F. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **310** (2007) 90.
- [28] M.M. Fares, A. Maayta, J.A. Al-Mustafa, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **27** (2013) 2495.
- [29] M.A. Amin, Q. Mohsen, O.A. Hazzazi, *Mater. Chem. Phys.*, **114** (2009) 908.
- [30] S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang, *J. Solid State Electrochem.*, **14** (2010) 2293.
- [31] I. Arukalam, *Carbohydrate Polym.*, **112** (2014) 291.
- [32] N. Negm, Y. Elkholy, M. Zahran, S. Tawfik, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 3523.
- [33] L. Molina-Ocampo, M. Valladares-Cisneros, J. Gonzalez-Rodriguez, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10** (2015) 388.
- [34] M. Paramasivam, G. Suresh, B. Muthuramalingam, S.V. Iyer, V. Kapali, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 452.
- [35] H. Shao, J. Wang, Z. Zhang, J. Zhang, C. Cao, *Corrosion*, **57** (2001) 577.
- [36] C. Cao, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 2073.

- [37] I. Raistrick, J.R. Macdonald, D. Franceschetti, J. MacDonald, Theory in Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems, New York: J. Wiley & Sons, (1987), 90.
- [38] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, *Corros. Sci.*, **51** (2009) 2588.
- [39] M. Mishra, K. Tiwari, A.K. Singh, V.P. Singh, *Polyhedron*, **77** (2014) 57.
- [40] S. Kadapparambil, K. Yadav, M. Ramachandran, N.V. Selvam, *Corros. Rev.*, **35** (2017) 111.
- [41] H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, *Mater. Chem. Phys.*, **92** (2005) 480.
- [42] G. Kardas, R. Solmaz, *Corros. Rev.*, **24** (2006) 151.
- [43] C. Zou, X. Yan, Y. Qin, M. Wang, Y. Liu, *Corros. Sci.*, **85** (2014) 445.
- [44] E. Oguzie, M. Chidiebere, K. Oguzie, C. Adindu, H. Momoh-Yahaya, *Chem. Eng. Commun.*, **201** (2014) 790.
- [45] S. Umoren, I. Obot, E. Ebenso, P. Okafor, O. Ogbobe, E. Oguzie, *Anti-Corros. Methods Mater.*, **53** (2006) 277.
- [46] M.M. Fares, A. Maayta, M.M. Al-Qudah, *Corros. Sci.*, **60** (2012) 112.
- [47] I.O. Arukalam, I.K. Nleme, A.E. Anyanwu, *Academic. Res. Int.*, **1** (2011) 492.

