

بررسی اثر بازدارندگی روغن خار مریم بر روی مس خالص تجاری به عنوان یک بازدارنده سبز در محلول 1.0 M HCl

محمدرضا کرم پور^{۱*}، مسعود عطاپور^۲

^۱ کارشناسی ارشد، ^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

* نویسنده مسئول: mr_karampoor@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۲۸

چکیده

مس از دیرباز تاکنون مورد استفاده گسترده بشر بوده است و به دلیل خواصی نظیر شکل پذیری عالی، هدایت حرارتی بالا، خواص ضد میکروبی و همچنین بیشترین هدایت الکتریکی پس از نقره، این جایگاه بالای مصرفی را به دست آورده است. این فلز در مواردی نظیر سیم های انتقال برق، لوله های مسی، تجهیزات آزمایشگاهی، موتورهای الکترومغناطیسی، ظروف آشپزخانه ای، آلیاژسازی گسترده با طلا مورد استفاده قرار گرفته است. در این پژوهش رفتار خوردگی فلز مس در محلول یک مولار اسید کلریدریک و تأثیر بازدارندگی روغن استحصال شده از گیاه خار مریم بررسی شد. روش انجام آزمایش به این صورت است که ابتدا رفتار خوردگی مس در محلول یک مولار اسید کلریدریک با استفاده از آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سنجیده شد، در ادامه برای بررسی رفتار بازدارندگی روغن خار مریم محلول های یک مولار اسید کلریدریک حاوی یک گرم و دو گرم روغن خار مریم در لیتر مورد سنجش قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که طبق نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه ی درون محلول حاوی یک گرم روغن خار مریم در یک لیتر محلول یک مولار اسید کلریدریک دارای مقاومت به خوردگی بیشتر و پتانسیل خوردگی بالاتر و چگالی جریان خوردگی کمتری نسبت به محلول بدون روغن است، همچنین نمونه درون محلول حاوی دو گرم روغن خار مریم در یک لیتر محلول یک مولار اسید کلریدریک دارای مقاومت به خوردگی بسیار بهتر و سرعت خوردگی کمتر و رفتار نجیب تر می باشد. لذا می توان نتیجه گرفت که روغن خار مریم به عنوان یک بازدارنده سبز، اثر بازدارندگی قابل قبولی بر روی قطعه ی مسی در محلول مذکور داشته و با افزایش میزان روغن، بازدارندگی افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: مس، روغن خار مریم، بازدارنده سبز، خوردگی، اسید کلریدریک

Study the Inhibitory Effect of Silybum Marianum Oil (SMO) on Commercial Pure copper as a Green Inhibitor in 1.0 M HCl

M.R. karampoor^{1*}, M. Atapour², R. Mohammadrahimpanah³

¹ M.Sc, of corrosion and Materials protection, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

² Associate professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

*Email: mr_karampoor@yahoo.com

Submission: 2022 , 09 , 19 Acceptance: 2022 , 11 , 19

Abstract

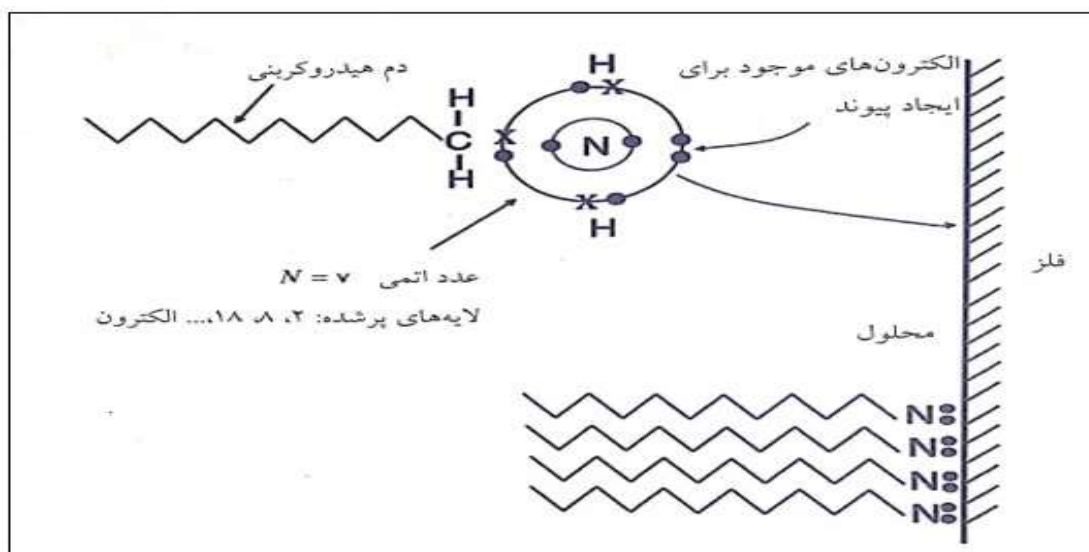
Copper has long been widely used by humans and due to its properties, such as excellent ductility, high thermal conductivity, antimicrobial properties, and also the highest electrical conductivity after silver, it has gained this high position of consumption. This metal has been used in cases such as power transmission wires, copper pipes, laboratory equipment, electromagnetic motors, kitchen utensils, extensive alloying with gold, etc. This study investigated the corrosion behavior of copper metal in a solution of 1.0 M HCl and the inhibitory effect of Silybum marianum oil (SMO). The test method is that the corrosion behavior of copper in a solution of 1.0 M HCl was first measured using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization tests. one and two gr of SMO were measured in liters. The results show that according to the potentiodynamic polarization diagrams and electrochemical impedance spectroscopy of the sample a solution containing one gr of SMO in one liter of 1.0 M HCl solution has higher corrosion resistance and higher corrosion potential and lower corrosion current density than the solution. It is oil-free. Also, the sample in a solution containing 2 g of SMO in one liter of 1.0 M HCl solution has much better corrosion resistance, lower corrosion rate, and more noble behavior. Therefore, it can be concluded that SMO as a green inhibitor has an acceptable inhibitory effect on the copper piece in the solution, and with increasing the amount of oil, the inhibition increases.

Keywords: Copper, Silybum marianum oil, Green Inhibitor, Corrosion, HCl

۱ - مقدمه

بازدارنده‌های جذبی، یک پیوند به صورت جذب شیمیایی با سطح فلز تشکیل می‌دهند و از واکنش‌های الکتروشیمیایی ایجاد شده در ادامه‌ی کار، جلوگیری می‌کنند. برای مثال در شکل ۱ به طور شماتیک نشان می‌دهد که یک آمین آلی آلیفاتیک، یک جفت الکترون روی اتم نیتروژن دارد که می‌تواند با سطح فلز به اشتراک گذاشته شود، همچنین دم هیدروکربنی مولکول به سمت محلول کشیده شده است و لذا احتمال فراهم شدن شرایط برای حفاظت از سطح فلز با تشکیل مجموعه‌ای از دم‌های هیدروکربنی آب‌گریز، مولکول‌های آب و یون‌های مهاجم، مثل Cl^- را از سطح فلز دور نگه می‌دارد. (شکل ۱) دو نوع از بازدارنده‌های تشکیل‌دهنده‌ی فیلم وجود دارند: (۱) بازدارنده‌های رویین کننده و (۲) بازدارنده‌های رسوب کننده. این بازدارنده‌ها با تشکیل و گسترش یک لایه‌ی رویین روی سطح، عمل کرده و از خوردگی جلوگیری می‌نمایند [۲].

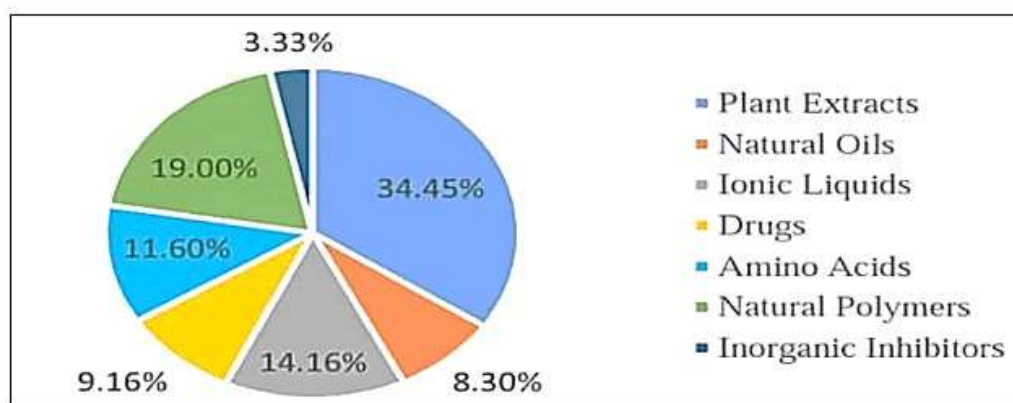
خوردگی مهم‌ترین چالش در زمینه‌ی تخریب مواد در قرن بیست و یکم است. برای جلوگیری از تخریب مواد علی‌الخصوص فلزات در اثر خوردگی لازم است عوامل مؤثر بر خوردگی یک فلز مورد مطالعه قرار بگیرند. فاکتورهای مؤثر بر مقاومت خوردگی عبارت‌اند از عوامل متالورژیکی که تأثیر زیادی بر مقاومت خوردگی می‌گذارند، شیمی فیزیک و زمینه‌های مختلف آن در مطالعه‌ی مکانیسم‌های واکنش‌های خوردگی، شرایط سطحی و خواص اصلی فلزات بسیار مفیدند، ترمودینامیک واکنش‌ها که انجام شدن یا نشدن آن‌ها را پیش‌بینی می‌کند و در نهایت برای بررسی سرعت واکنش‌ها دانستن تئوری و نظریه‌های الکتروشیمیایی لازم است [۱]. برای جلوگیری از خوردگی مواد، اصلاح محیط با استفاده از بازدارنده‌های خوردگی می‌تواند یک روش مناسب برای کنترل خوردگی باشد. دودسته‌ی اصلی بازدارنده‌ها عبارت‌اند از: (۱) بازدارنده‌های جذبی و (۲) بازدارنده‌های تشکیل‌دهنده‌ی فیلم.



شکل ۱ - جذب شیمیایی آمین در سطح فلز، نقاط سیاه رنگ توپر، مربوط به الکترون‌های اشتراکی نیتروژن هستند، جایی که Xs مربوط به الکترون‌های هیدروژنی یا کربن است (اندازه‌ی اتم‌های نیتروژن نسبت به اندازه‌ی مولکول، بیش از حد واقعی نشان داده شده است). قسمت پایین مربوط به تشکیل یک تک لایه‌ی فشرده روی سطح فلز می‌باشد، [۲].

به دلیل مسائل زیست محیطی ناشی از کاربرد گسترده بازدارنده های معمول خوردگی سمی، باعث شده تا بازدارنده های سازگار با محیط زیست در دهه های گذشته توجه زیادی را به خود جلب کنند. بازدارنده های سبز از منابع ارزان و تجدیدپذیر تولید می شوند، به طور هم زمان راندمان بازدارندگی بالا و اثرات زیست محیطی کم یا حتی صفر دارند. بازدارنده های سبز رایج شامل عصاره های گیاهی، مواد دارویی، مایعات یونی، روغن های طبیعی، آمینواسیدها، پلیمرهای طبیعی و بازدارنده های آلی می شوند. در (شکل ۲) بر اساس مقالات و داده های مهم منتشر شده در پنج سال؛ میزان استفاده از بازدارنده ها در ۱۵۴ مقاله مورد بررسی قرار گرفته است، هدف این بررسی ارائه یک درک جامع از بازدارنده های سبز و مبنای

مقایسه برای هدایت انتخاب یک بازدارنده مناسب و اقتصادی برای موقعیتی خاص است [۳]. روغن ها به عنوان عصاره های گیاهی توجه زیادی را از سوی محققان به خود جلب کرده اند. روغن های ضروری به عنوان فرار یا اتری شناخته می شوند، روغن های اتری، مایعات آب گریز غلیظی هستند که حاوی مونوترپن^۱، هیدروکربن های سسکوئینی ترین^۲ و گروه های دوپ شده با اکسیژن مانند الکل ها، آلدئیدها، کتون ها، اسیدها، فنل ها، اکسیدها، لاکتون ها، اترها و استرها هستند. در دهه های گذشته، کارهای تحقیقاتی زیادی برای ارزیابی عملکرد بازدارندگی خوردگی روغن های طبیعی برای چندین آلیاژ فلزی در محیط های خنثی، اسیدی و قلیایی. انجام شده است [۳].



شکل ۲ - نمودار توزیع کارهای انجام شده از سال ۲۰۱۴ تا ۲۰۱۹ در مورد بازدارنده های سبز برای فولادها در محیط های اسیدی [۳]

1 - Monoterpene

2 - Sesquiterpene hydrocarbons

باشند. و طبق گزارش گروهی از دانشمندان اثر بازدارندگی روغن خار مریم بر فولاد ساده کربنی در محیط اسیدی (اسیدکلریدریک) با توجه به آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، کاهش وزن و امپدانس الکتروشیمیایی ثابت شده است. همچنین در این پژوهش مشخص شد با افزایش دما طبق (جدول ۱) اثر بازدارندگی روغن خار مریم کاهش می‌یابد [۱۴]. در گزارشی دیگر سلطانی و همکاران [۱۵]، اثر بازدارندگی روغن خار مریم بر فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول یک مولار اسیدکلریدریک بررسی کردند که مشخص شد با افزایش میزان روغن بازدارندگی افزایش یافته و بازده در بیشترین غلظت آزمایش مذکور که یک گرم روغن در لیتر است به ۹۶ درصد می‌رسد.

اولین تلاش برای استفاده از روغن به عنوان بازدارنده توسط بالدوین^۱ و همکاران [۴]، انجام شد، آن‌ها در دهه ۱۹۶۰ با موفقیت از روغن نباتی همراه با ملاس برای بازدارندگی خوردگی فولاد استفاده کردند. بعدها محققان اثر بازدارندگی روغن آرگان، فریون هلالی، عصاره‌ی گونه‌ای درمنه^۲ بررسی کردند که همه‌ی این مواد دارای اثر بازدارندگی مطلوبی برای فلزات و آلیاژها در محیط اسیدی هستند [۵-۷]. اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک به عنوان محلول‌های خورنده‌ی اسیدی بر روی فلزات در تحقیقات مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸-۱۳]. عصاره‌ی خار مریم یک گیاه دارویی است که متعلق به خانواده‌ی کامپوزیتایی^۳ است. به نظر می‌رسد که بیشتر ترکیبات موجود در عصاره‌ی گیاه خار مریم دارای خاصیت بازدارندگی

جدول ۱ - پارامترهای خوردگی فولاد ساده‌ی کربنی در اسید کلریدریک یک مولار با حضور و بدون حضور مقدار بهینه روغن خار مریم در دماهای متفاوت، [۱۴].

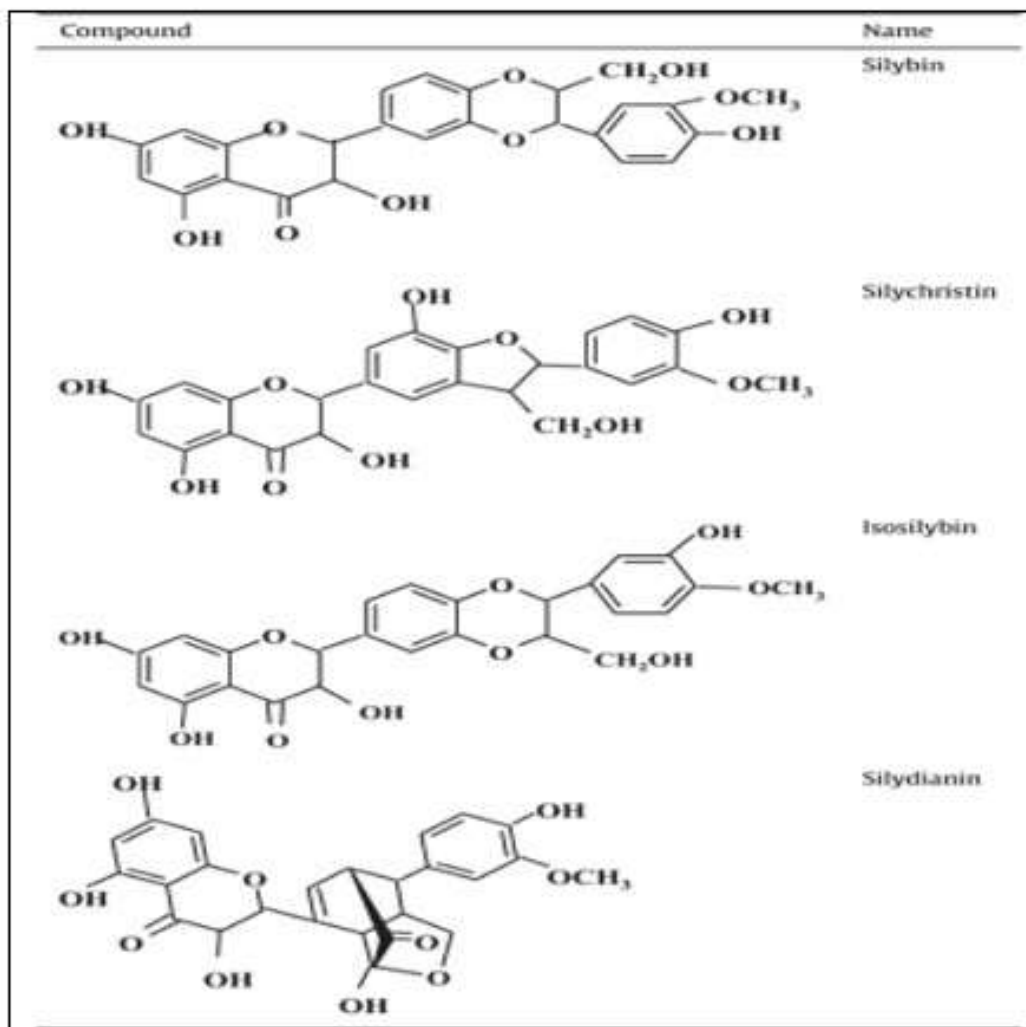
نوع محلول	دما (K)	پتانسیل خوردگی (mV SCE)	چگالی جریان خوردگی ($\mu A cm^{-2}$)	شیب خط کاتدی (mV/dec)
بدون روغن	۳۰۳	-۴۷۵	۵۷۹	-۱۳۸
	۳۱۳	-۴۴۸	۷۸۱	-۵۷
	۳۲۳	-۴۵۷	۸۸۲	-۱۰۷
	۳۳۳	-۴۷۷	۹۹۹	-۱۶۱
حاوی روغن	۳۰۳	-۴۷۳	۶۳	-۷۵
	۳۱۳	-۴۵۲	۱۲۱	-۱۳۱
	۳۲۳	-۴۷۷	۲۵۸	-۸۶
	۳۳۳	-۵۱۶	۳۳۶	-۱۰۶

1 - Baldwin

2 - Artemisia Mesatlantica essential oil

3 - Compositae

گیاه خارمریم حاوی ۱ تا ۴ درصد عصاره سیلیمارین می باشد،
 سیلیچریزیتین^۲، ایزوسیلیبین^۳ و سیلیدیانین^۴ می باشند، مطابق
 سیلیمارین حاوی ترکیبات فلاونوئیدی است که شامل: سیلیبین^۱
 (شکل ۳) ساختار شیمیایی آن ها آورده شده است [۱۵].



شکل ۳ - ساختار شیمیایی گیاه خار مریم [۱۵]

- 1 - Silybin
- 2 - Silychristin
- 3 - Isosilybin
- 4 - Silydianin

محلول‌های اسیدی به‌طور گسترده برای تمیز کردن صنعتی، فرآیندهای پتروشیمیایی و در چاه‌های نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در مقیاس جزئی تر اسید کلریدریک برای اسیدشویی فلزات و آلیاژها مصرف می‌شود [۱۶-۱۹]. لذا با توجه به اهمیت محلول‌های اسیدی و پژوهش‌های مشابه، محلول اسید کلریدریک یک مولار به عنوان محلول مورد استفاده در آزمون‌ها می‌باشد. هدف این پژوهش بررسی اثر بازدارندگی روغن خارمریم به‌عنوان یک بازدارنده‌ی سبز بر روی مس خالص تجاری می‌باشد، بازدارنده‌های سنتی، با اینکه تأثیر بازدارندگی مناسبی دارند اما اثرات مخرب زیست‌محیطی دارند. همچنین با وجود اینکه گزارش‌ها و مقالاتی راجع به اثر بازدارندگی روغن خارمریم بر روی فولادهای مختلف وجود دارد، اما بررسی اثر بازدارندگی روغن خارمریم بر روی مس، که فلزی کاربردی در صنعت است، می‌تواند پژوهشی نو و منحصر به فرد باشد.

۲ - مواد و روش تحقیق

برای انجام این پژوهش شش قطعه‌ی مس خالص تجاری مشابه به ابعاد $1/5 \times 1 \times 0/5$ سانتی‌متر مکعب، آب مقطر، اسید کلریدریک ۳۷ درصد، روغن خار مریم، سنباده‌های با نمره‌ی ۲۴۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ و دستگاه Radstat-10 (سیستم آنالیز الکتروشیمیایی) (شکل ۴) و (شکل ۵) با بیشینه پتانسیل خروجی ۸ ولت و در محدوده جریان ۱۰ میلی‌آمپر و دامنه‌ی فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز الی ۱۰ میلی‌هرتز مورد نیاز می‌باشد.

برای انجام این پژوهش ابتدا نمونه‌ی مسی مانت شده تحت سه سنباده‌ی ۲۴۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ به ترتیب آماده‌سازی گردید. سپس نمونه با محلول یک مولار اسید کلریدریک به‌عنوان محلول فاقد بازدارنده تحت آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (سیستم انجام آزمایش سه الکترودی به صورتی

که الکترود مرجع Ag/AgCl در پتانسیم کلرید اشباع، الکترود شمارنده (کمکی) پلاتین و الکترود کاری همان قطعه‌ی کاری می‌باشد. دامنه‌ی فرکانس اعمالی از ۱۰۰ (KHz) تا ۱۰ (mHz) می‌باشد و دامنه‌ی ولتاژ ۱۰ میلی‌ولت بوده و شبیه‌سازی داده‌های حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از نرم‌افزار Z-view انجام گردید) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (محدوده پتانسیل شامل (mV) ۲۵۰- نسبت به پتانسیل مدار باز تا ۱ ولت مطلق و نرخ روبش (mV/s) ۱ در نظر گرفته شد) قرار گرفت، در مرحله‌ی دیگر نمونه‌ی مسی مشابه دیگر پرداخت شده با آماده‌سازی محلول ۱ گرم روغن خار مریم در یک لیتر محلول یک مولار اسید کلریدریک مورد سنجش قرار گرفته و در مرحله‌ی دیگر با آماده‌سازی محلول ۲ گرم روغن خار مریم در یک لیتر محلول یک مولار اسید کلریدریک، نمونه مشابه بعدی تحت سنجش آزمون‌های مذکور قرار گرفته و نتایج ثبت شد. برای اطمینان از تکرارپذیری آزمایش‌ها، شش قطعه‌ی مسی با اندازه و پرداخت سطحی مشابه آماده نموده و هرسری از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و سپس پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مختص به یک نوع محلول با دو قطعه انجام شده و اختلاف دو آزمون به عنوان خطای آزمایش گزارش گردید.

۳- نتایج و بحث

پس از آماده‌سازی سه محلول یک مولار اسید کلریدریک بدون روغن، محلول حاوی یک گرم و دو گرم روغن خار مریم در لیتر و انجام آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طبق (شکل ۶)، در حالت بدون روغن چگالی جریان خوردگی بالاتر بوده و میزان پتانسیل کم‌تر است، در محلول حاوی یک گرم در لیتر روغن خار مریم میزان پتانسیل افزایش یافته و چگالی جریان خوردگی نیز کمتر می‌شود، همچنین با افزایش میزان روغن خار مریم به دو گرم در لیتر افزایش چشمگیر میزان پتانسیل و کاهش چگالی جریان

خوردگی رخ می‌دهد که نشان‌دهنده‌ی رفتار بازدارندگی مطلوب روغن خار مریم بوده است، هرچه غلظت روغن افزایش یابد میزان جریان خوردگی و تمایل به خوردگی نیز کاهش می‌یابد، تا جایی که در غلظت دو گرم در لیتر روغن، بهترین عملکرد بازدارندگی وجود دارد. این تغییر چگالی جریان خوردگی از تغییرات شیب نمودارهای مربوط به واکنش‌های کاتدی و آندی نشأت می‌گیرد. طبق (جدول ۲)، چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، شیب خطوط کاتدی و آندی مستخرج از نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به سه محلول نیز مؤید بازدارندگی مطلوب روغن خار مریم و افزایش بازدارندگی آن با افزایش میزان غلظت روغن در محلول می

باشد. با محاسبه‌ی درصد بازده چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی و گزارش آن در (جدول ۳-) مشخص گردید، درصد بازده چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی در محلول حاوی ۲ گرم روغن خارمریم به ترتیب برابر ۹۳ و ۷۸ درصد و این مولفه‌ها برای محلول حاوی ۱ گرم روغن خارمریم به ترتیب برابر ۸۷/۹ و ۲۳/۱ درصد می‌باشد. لذا مشخص می‌گردد اثر بازدارندگی این روغن بر سینتیک واکنش از ترمودینامیک آن بیشتر بوده و واکنش‌های خوردگی را با کاهش سرعت مناسبی مواجه می‌نماید.



شکل ۵ - نمای از سل خوردگی



شکل ۴ - دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی RADstat - 10

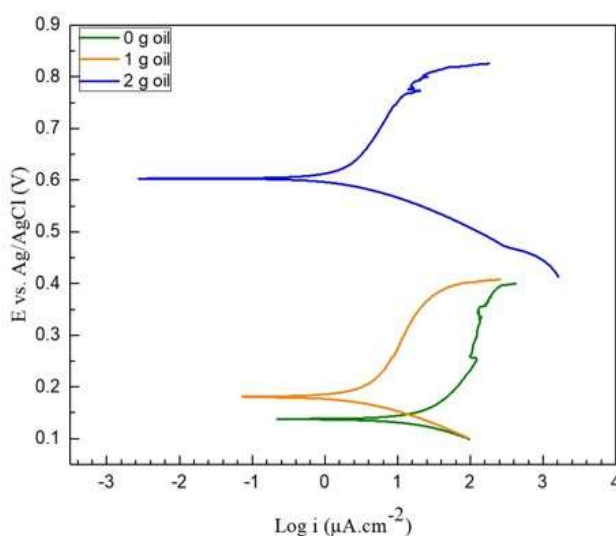
توجه به محاسبه‌ی مقادیر mpy مطابق با (رابطه‌ی ۱) [۲۰]، مشخص گردید مقدار این مولفه برای محلول بدون روغن، حاوی ۱ و ۲ گرم در لیتر روغن به ترتیب برابر ۰/۶۹، ۱/۱۸ و ۹/۸۳ خواهد بود.

$$1 \text{ mA.cm}^{-2} = 129 \frac{\text{M}}{\text{nd}}$$

رابطه (۱)

همچنین اسماعیلی و همکاران [۱۴]، با گزارش اثر بازدارندگی روغن خارمریم بر فولاد ساده کربنی نشان دادند که در مقادیر ۲/۴ و ۱/۲ روغن در محلول میزان چگالی جریان خوردگی به ترتیب با بازده بهبود ۷۶ و ۵۱ درصد همراه بوده و پتانسیل خوردگی در این مقادیر

روغن با حداکثر بازده بازدارندگی ۸ درصد همراه بود که نتایج این پژوهش نسبت به پژوهش مذکور بسیار چشمگیر بود.



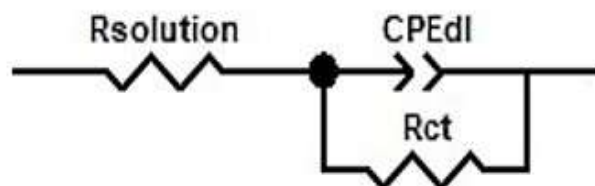
شکل ۶ - نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به سه محلول بدون بازدارنده، یک و دو گرم روغن خارمریم در محلول یک مولار اسید کلریدریک

جدول ۲ - داده‌های مستخرج از نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

mpy	پتانسیل خوردگی (Vs. Ag/AgCl (V))	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	شیب خط کاتدی	شیب خط آنودی	نوع محلول
۹/۸۳(۰/۱۹)	۰/۱۳(۰/۰۱)	۲۱/۳۷(۰/۴۴)	-۰/۰۳	۰/۱۲	بدون روغن
۱/۱۸(۰/۰۶)	۰/۱۶(۰/۰۳)	۲/۵۷(۰/۱۲)	-۰/۰۳	۰/۱۶	یک گرم روغن
۰/۶۹(۰/۰۱)	۰/۰۶(۰/۰۸)	۱/۴۹(۰/۰۵)	-۰/۰۵	۰/۱۴	دو گرم روغن

پس از غوطه‌ورسازی نمونه‌ها به مدت ۳۶۰۰ ثانیه درون محلول و انجام آزمون پتانسیل مدار باز (OCP)، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی انجام می‌شود، به دلیل نبود لایه‌ی پوشش محافظ بر روی نمونه‌ها و مطابق نمودار نایکوئیست حاصل، مدار معادل الکتریکی تمام نمونه‌ها تک حلقه بوده و برای شبیه‌سازی داده‌های حاصل از نمودار نایکوئیست با نرم افزار Z-View از مدار معادل الکتریکی تک حلقه با سه جزء موجود مطابق با (شکل ۷) استفاده می‌گردد. در این مدار یک جز مربوط به مقاومت محلول الکترولیت می‌باشد (R_s)، جز دیگر مقاومت انتقال بار از نمونه به سطح بوده (R_{ct}) و آخرین جز موجود مربوط به المان فاز ثابت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی تشکیل شده در سطح فلز و الکترولیت (CPE_{dl}) می‌باشد (به دلیل ایده‌آل نبودن رفتار خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی مربوط به فصل مشترک فلز و محلول برای شبیه‌سازی دقیق تر از المان فاز ثابت که شباهت آن به خازن ایده‌آل با پارامتر n تعیین می‌گردد، استفاده شد). داده‌های

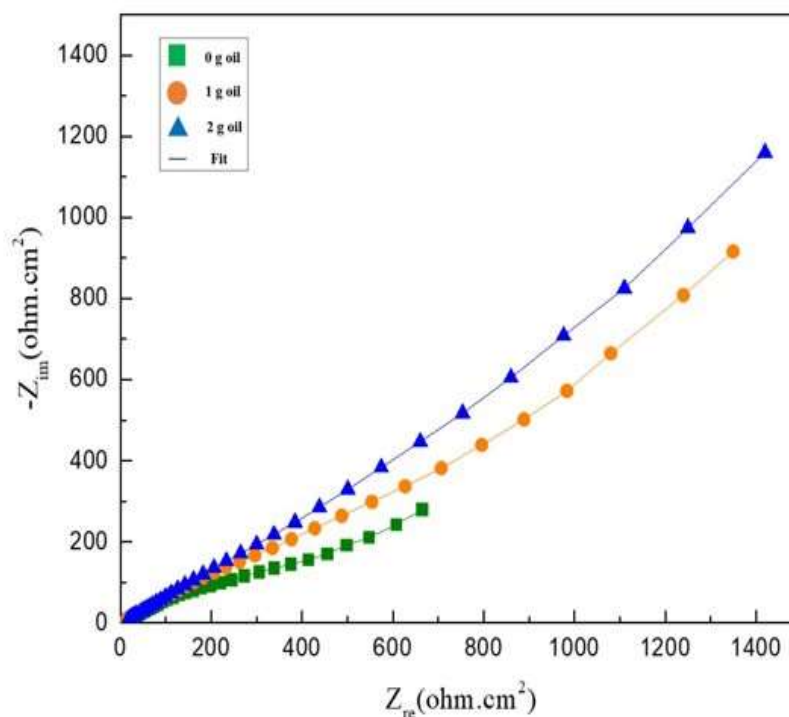
حاصل از شبیه‌سازی با نرم‌افزار Z-View استخراج و در جدول ۴- گزارش گردید. با افزایش میزان روغن در محلول مقاومت انتقال بار کاهش یافته و از $120 (\Omega.cm^2)$ در محلول بدون روغن به $21224 (\Omega.cm^2)$ در محلول حاوی ۲ گرم روغن بازدارنده خارمریم در لیتر می‌رسد. مولفه‌ی موثر المان فاز ثابت نیز با افزایش میزان روغن بازدارنده در محلول با کاهش میزان از $1/98 (m\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n)$ به $1/37 (m\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n)$ همراه است. این کاهش مقدار ناشی از افزایش بازدارندگی و عملکرد موفق روغن خارمریم در کاهش رفتار خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی می‌باشد. همچنین با مقایسه‌ی نمودار نایکوئیست حاصل (شکل ۸) مشخص می‌گردد که نمونه‌ی درون محلول یک مولار اسید کلریدریک با حضور دو گرم روغن دارای بیشترین مقاومت به خوردگی و بزرگ‌ترین حلقه‌ی خازنی بوده و بعد از آن نمونه‌ی حاوی یک گرم در لیتر و نمونه‌ی بدون روغن دارای کمترین مقاومت در برابر خوردگی می‌باشند.



شکل ۷- مدار معادل الکتریکی مورد استفاده برای شبیه‌سازی رفتار فلز و محلول

جدول ۳- بازده بهبود مولفه‌های پتانسیل و چگالی جریان

نام نمونه	بازده بهبود پتانسیل خوردگی بر حسب نمونه میانگین (%)	بازده بهبود چگالی جریان خوردگی بر حسب نمونه میانگین (%)
نمونه حاوی ۲ گرم در لیتر روغن	۷۸	۹۳
نمونه حاوی ۱ گرم در لیتر روغن	۲۳/۱	۸۷/۹



شکل ۸ - نمودار طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (نایکوئیست) مربوط به سه محلول بدون روغن، یک گرم و دو گرم روغن در یک لیتر اسید کلریدریک یک مولار.

جدول ۴ - داده‌های مستخرج از نمودار طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (شکل ۸)

chi-squared of all sample ≤ 0.002				
نوع محلول	$R_s(\Omega.cm^2)$	$CPE_{dl}(m\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n)$	n	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$
بدون روغن	۸/۵ (۰/۰۱)	۱/۹۸ (۰/۰۱)	۰/۴۲ (۰/۰۱)	۱۲۰ (۲)
یک گرم روغن	۷/۴۸ (۰/۰۲)	۱/۴۶ (۰/۰۲)	۰/۴ (۰/۰۳)	۹۹۲۷ (۱۰)
دو گرم روغن	۸/۷۴ (۰/۰۱)	۱/۳۷ (۰/۰۱)	۰/۴۱ (۰/۰۱)	۲۱۲۲۴ (۵۰)

با بررسی‌های سطحی و مطالعه‌ی رفتار بازدارندگی این روغن مشخص گردید که سازوکار بازدارندگی آن به صورت جذبی می‌باشد. در این سازوکار روغن خار مریم با جذب شیمیایی بر روی سطح از واکنش‌های الکتروشیمیایی منجر به خوردگی جلوگیری می‌نماید، مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد و سرعت آن را کاهش می‌دهد. به طور مشابه روغن خارمریم بر روی فولاد ساده کربنی در محلول یک مولار اسید کلریدریک به صورت جذب شیمیایی دارای رفتار بازدارندگی می‌باشد [۱۴]. همچنین روغن خارمریم در محلول یک مولار اسید کلریدریک بازدارندگی جذبی بر فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ دارد [۱۵]. در پژوهشی دیگر با توجه به نمودار امپدانس الکتروشیمیایی اثبات شد که مکانیسم بازدارندگی جذب عصاره بر روی فولاد است [۲۱].

نتیجه گیری

- روغن خارمریم دارای رفتار بازدارندگی مناسب بر روی مس در محیط اسیدی می‌باشد.
- مکانیسم بازدارندگی روغن خارمریم به صورت جذب بر روی فلز و جلوگیری از واکنش‌های خوردگی است.
- با افزایش غلظت روغن در محلول اسید کلریدریک یک مولار، اثر بازدارندگی آن افزایش می‌یابد.
- بهترین رفتار بازدارندگی در ۲ گرم روغن در یک لیتر اسید کلریدریک یک مولار مشاهده شد.
- نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان‌دهنده‌ی افزایش مقاومت در برابر خوردگی، کاهش رفتار خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی شبیه‌سازی شده، کاهش سرعت خوردگی و افزایش پتانسیل خوردگی با افزایش میزان روغن در محلول هستند.

تشکر و قدردانی

این مقاله با حمایت مالی و فنی شرکت انتقال گاز ایران، منطقه دو انتقال گاز مورد پژوهش و نگارش قرار گرفته است. بدینوسیله نویسندگان مراتب قدردانی خود را از شرکت انتقال گاز ایران اعلام می‌دارند.

مراجع

- [1] M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, Third Edition, Singapore, 1987.
- [2] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Springer Science & Business Media, 2010.
- [3] H. Wei, B. Heidarshenas, L. Zhou, G. Hussain, Q. Li, K. Ostrikov, Green Inhibitors for Steel Corrosion in Acidic Environment: State-of-art, Materials Today Sustainability, Vol. 10, 2020, pp. 100044.
- [4] Y.Liu, Z. Song, W. Wang, L. Jiang, Y. Zhang, M. Guo, Effect of ginger extract as green inhibitor on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions, Journal of Cleaner Production, Vol. 214, 2019, pp. 298–307.
- [5] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, the use of Euphorbia falcata extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, Materials Chemistry and Physics, Vol. 141, 2013, pp. 240-247.
- [6] G. M. AL-Senani, S I. AL-Saeedi, R S. AL-Mufarij, Coriandrum sativum leaves extract (CSL) as an eco-friendly green inhibitor for corrosion of carbon steel in acidic media, Journal of Materials and Environmental Science, Vol. 7, 2016, pp. 2240-2251.
- [7] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, *Artemisia Mesatlantica* essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 29, 2015, pp.146–155.
- [8] J. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, Corrosion Science, Vol. 52, 2010, pp. 198-204.
- [9] F. El-Hajjaji, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, H. Benzeid, E.M. Essassi, Comparative Study of Novel N-Substituted Quinoxaline Derivatives towards Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid: Part 1, Journal of Materials and Environmental Science., Vol. 5, 2014, pp. 255-262.
- [10] S. Hari Kumar, S. Karthikeyan, Amoxicillin as an efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 1M sulphuric acid, Journal of Materials and Environmental Science, Vol. 4, 2013, pp. 675-984.
- [11] F. ElHajjaji, H. Greche, M. Taleb, A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, Application of essential oil of thyme vulgaris as green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl, Journal of Materials and Environmental Science, Vol. 7, 2016, pp. 566-578.
- [12] M. Yadav, R.R. Sinha, S. Kumar, I. Bahadur, E.E. Ebenso, Synthesis and application of new acetohydrazide derivatives as a corrosion inhibition of mild steel in acidic medium: Insight from electrochemical and theoretical studies, Journal of Molecular Liquids, Vol. 208, 2015, pp.322-332.
- [13] Y. Kharbach, A. Haoudi, M.K. Skalli, Y. Kandri Rodi, A. Aouniti, B. Hammouti, O. Senhaji, A. Zarrouk, The role of new phosphonate derivatives on the corrosion inhibition of mild steel in 1M H₂SO₄ media, Journal of Materials and Environmental Science., Vol. 6, 2015, pp. 2906-2916.
- [14] S. Alaoui Ismaili, H. Bourazmi, H. Harhar, M. Tabyaoui, A. Guenbour, A. Bellaouchou, M. EL Moudane, A. Zarrouk, S. Kitane, M. Alaoui El Belghiti, Silybum Marianum oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and SEM investigations, Journal of Materials and Environmental Science, Vol. 7, 2016, pp. 3387-3398.
- [15] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayat Kashani, A. Mosavizadeh, E.E. Oguzie, M.R. Jalali, Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, 2014, pp. 3217-3227
- [16] H. L. Wang, H. B. Fan, J. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound, Materials Chemistry and Physics, Vol. 77, 2002, pp. 655–661.
- [17] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium, Materials Chemistry and Physics, Vol. 93, 2005, pp. 84–90.
- [18] M.A. Migahed, I.F. Nassar, Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells, Electrochimica Acta, Vol. 53, 2008, pp. 2877–2882.
- [19] M.A. Migahed, M. Abd-El-Raouf, A.M. Al-Sabagh, H.M. Abd-El-Bary, Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields, Electrochimica Acta, Vol. 50, 2005, pp. 4683–4689.
- [20] V. Burt, ed., Corrosion Rate Conversion, Corros. Petrochemical Ind. 2015.
- [21] E. Sadeghimeresht, T. Shahrabi, J. Neshati, 2-Butyne-1, 4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution, Corrosion Science, Vol. 54, 2012, pp. 36-44.

