Autumn 2025, Volume 28, Nummber 3

METALLURGICAL ENGINEERING
The Journal of Iranian Metallurgical and Materials Engineering Society

Investigating the Role of Protective Layers Formed by SDS on the Electrochemical Stability of AZ31 Magnesium Alloy: A Study of Electrochemical Performance and Adsorption Behavior

Ali Talebi[1], Erfan Fazeli[2], *Ghasem Barati Darband[3]

1- PhD Student in Materials Science and Metallurgical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad
2- MSc Student in Materials Science and Metallurgical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad
3- Associate Professor, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

Citation: Talebi A, Fazeli E, Barati Darband G. Investigating the Role of Protective Layers Formed by SDS on the Electrochemical Stability of AZ31 Magnesium Alloy: A Study of Electrochemical Performance and Adsorption Behavior, Metallurgical Engineering, 2025: 28(3): 191-200 https://doi.org/10.22076/me.2026.743082

doi: https://doi.org/10.22076/me.2026.743082

ABSTRACT

In this study, the inhibitory effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) on the corrosion behavior of the AZ31 magnesium alloy in 0.01 M NaCl solution was investigated. Potentiodynamic polarization (PDP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests showed that increasing the SDS concentration significantly decreased the corrosion current and increased the polarization resistance, such that the sample containing 10 mM of the inhibitor exhibited the highest protective efficiency. Analysis of the Nyquist plots indicated the formation of a more stable and more uniform layer on the alloy surface in the presence of the inhibitor. Furthermore, examination of the Langmuir adsorption isotherm and calculation of the adsorption free energy showed that the dominant mechanism is the physicochemical adsorption of SDS molecules on the alloy surface. The results indicate that SDS can be an effective inhibitor for reducing the corrosion of the AZ31 alloy in chloride environments.

Keywords: AZ31 magnesium alloy, sodium dodecyl sulfate (SDS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Langmuir adsorption isotherm.

Received: February 26, 2025 | Accepted: September 13, 2025

***Corresponding Author:**
Ghasem Barati Darband, PhD
Address: Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad
Tel: +98 (51) 38805453
E-mail: baratidarband@um.ac.ir

بررسی نقش لایه‌های محافظ تشکیل‌شده توسط SDS بر پایداری الکتروشیمیایی آلیاژ منیزیم AZ31: مطالعه عملکرد الکتروشیمیایی و رفتار جذب

علی طالبی[۱]، عرفان فاضلی[۲]، *قاسم براتی دربند[۳]

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این پژوهش، تأثیر بازدارنده سدیم دودسیل سولفات (SDS) بر رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 در محلول NaCl 0.01 M مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان دادند که افزایش غلظت SDS، موجب کاهش چشمگیر جریان خوردگی و افزایش مقاومت پلاریزاسیون می‌شود؛ به‌گونه‌ای که نمونه حاوی 10 mM بازدارنده، بالاترین کارایی حفاظتی را ارائه داد. تحلیل نمودارهای نایکوئیست بیانگر تشکیل لایه‌ای پایدارتر و یکنواخت‌تر بر روی سطح آلیاژ در حضور بازدارنده است. همچنین بررسی ایزوترم جذب لانگمویر و محاسبه انرژی آزاد جذب نشان داد که مکانیزم غالب، جذب فیزیکی-شیمیایی مولکول‌های SDS بر سطح آلیاژ است. نتایج بیانگر آن است که SDS می‌تواند بازدارنده‌ای مؤثر برای کاهش خوردگی آلیاژ AZ31 در محیط‌های کلریدی باشد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ منیزیم AZ31، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، ایزوترم جذب لانگمویر.

دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۰۸ | پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۲

مقدمه

منیزیم و آلیاژهای آن دارای مدول الاستیک ویژه و مقادیر استحکام بالایی هستند که طیف وسیعی از کاربردهای ممکن را در مواردی که کاهش وزن مهم است، به عنوان مثال در صنایع زیست پزشکی، نظامی و حمل‌ونقل برای آن‌ها فراهم می‌کند. علی‌رغم نسبت بالای استحکام به وزن، آلیاژهای منیزیم دارای شکل‌پذیری و مقاومت در برابر خوردگی ضعیفی هستند که باعث می‌شود قابلیت رقابت کمتری با سایر فلزات سبک مانند آلیاژهای آلومینیوم داشته باشند. افزایش تقاضا برای آلیاژهای منیزیم به دلیل استحکام و سختی ویژه بالا، جذب عالی ارتعاش، اثر محافظ الکترومغناطیسی، ماشین‌کاری خوب و قابلیت بازیافت آن‌هاست. در بین آلیاژهای منیزیم، سری AZ بر پایه سیستم سه‌تایی Mg-Al-Zn به‌ویژه آلیاژ AZ31 پرمصرف‌ترین آلیاژ منیزیم است و به‌عنوان گزینه‌ای امیدوار کننده برای استفاده در کاربردهای سازه‌ای محسوب می‌شود [۱].

از آنجایی که بیشتر آلیاژهای منیزیم برای کاربردهای صنعتی به‌صورت ریخته‌گری تولید می‌شوند، نواقص حین ریخته‌گری و انجماد آن‌ها نظیر منافذ، آخال‌ها، ریزترک‌ها و جدایش ترکیبی اجتناب‌ناپذیر است. این نواقص باعث محدود شدن کاربردهای منیزیم و آلیاژهای آن می‌شوند. علی‌رغم خواص عالی منیزیم و آلیاژهای آن، این مواد از نظر شیمیایی فعال هستند و کاربرد آن‌ها به دلیل عملکرد ضعیف خوردگی آن‌ها در محیط‌های اتمسفری و آبی محدود می‌شود. مقاومت به خوردگی پایین منیزیم و آلیاژهای آن به‌طور مستقیم با عدم تطابق بین شبکه $Mg(OH)_2$ و زمینه فلز مرتبط است که منجر به عدم تشکیل فیلم اکسید غیرفعال محافظ می‌شود. وجود ناخالصی‌ها و ذرات فاز ثانویه می‌تواند باعث ایجاد خوردگی موضعی شود [۱, ۲].

* نویسنده مسئول:
دکتر قاسم براتی دربند
نشانی: گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد
تلفن: ۳۸۸۰۵۴۵۳ (۵۱) ۹۸+
پست الکترونیکی: baratidarband@um.ac.ir

یکی از راهکارهای افزایش مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن استفاده از بازدارنده‌های خوردگی است. بازدارنده‌های خوردگی ترکیبات آلی یا معدنی هستند که می‌توانند به طور مؤثری سرعت تخریب را کاهش دهند یا حتی فرآیند خوردگی مواد فلزی را در غلظت نسبتاً کم به تعویق بیاندازند. در مقایسه با سایر تکنیک‌های حفاظت در برابر خوردگی، کاهش نرخ تخریب مواد فلزی با استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یک استراتژی آسان‌تر از لحاظ عملی است. بازدارنده‌های خوردگی را می‌توان به انواع آندی، کاتدی و مختلط طبقه‌بندی کرد. تأثیر آن‌ها به‌طور عمده در به‌تأخیر انداختن فرآیند آندی، کاتدی یا هر دوی آن‌هاست [۳-۵].

در این پژوهش از سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان بازدارنده استفاده شده‌است. هدف اصلی این آزمایش، بررسی اثر تغییرات غلظت این بازدارنده بر رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 می‌باشد.

روش پژوهش

مواد مورد استفاده

آلیاژ منیزیم

صفحات آلیاژی منیزیم AZ31 (۴×۵۰×۱۰۰ میلی‌متر) به عنوان ماده پایه استفاده شد.

تجهیزات مورد استفاده

در این بخش به‌طور خلاصه به معرفی تجهیزات و امکانات آزمایشگاهی که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته‌اند پرداخته شده است.

دستگاه پتانسیواستات

پتانسیواستات دستگاهی است که به کمک آن می‌توان پتانسیل الکترود کاری را پلاریزه کرد. در این پژوهش از دستگاه پتانسیواستات ACM Instrument ساخت کشور انگلستان و دستگاه ZIVE SP1 استفاده شد. این دو دستگاه در تمامی آزمایشات، وظیفه انجام پلاریزاسیون را بر عهده داشتند.

الکترود مرجع

در پژوهش پیش‌رو از الکترود استاندارد Ag/AgCl استفاده شد. این الکترود شامل یک سیم نقره با خلوص بالا (استرلینگ) است که در الکترولیتی حاوی محلول ۳ مولار کلرید پتاسیم غوطه‌ور شده است. پتانسیل الکترود Ag/AgCl اشباع mV ۲۰۲ نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن است.

الکترود شمارنده

در این پژوهش از یک الکترود پلاتین با سطح مقطع cm^2 ۱ و خلوص بالا، به عنوان الکترود کمکی یا شمارنده استفاده شد. ویژگی این الکترود این است که در حین تماس با محلول و انجام آزمون‌ها، هیچ واکنشی با محیط صورت نمی‌گیرد و وظیفه آن فراهم کردن سطحی برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی است.

الکترود کاری

برای الکترود کاری در این پژوهش از نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده استفاده شد. لازم به ذکر است که سطح مقطع این الکترود با استفاده از کولیس اندازه‌گیری‌شده و در تمامی محاسبات اعمال گردید.

ترازوی دیجیتالی

در این پژوهش برای محلول‌سازی‌ها در دو محیط بدون بازدارنده و با بازدارنده و به منظور وزن‌کشی مواد شیمیایی، از یک ترازوی دیجیتال با دقت سه رقم اعشار استفاده شد. این ترازو ساخت شرکت AND ژاپن است.

دستگاه تولید امواج الکترومغناطیسی

پس از سنباده‌زنی و قبل از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی (آزمون‌های خوردگی)، نمونه‌ها جهت حذف آلودگی‌های سطحی (چربی‌زدایی) به کمک ارتعاشات فراصوتی به مدت ۵ دقیقه در اتانول، تحت امواج الکترومغناطیسی قرار گرفتند.

محلول‌های استفاده‌شده جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی (محلول‌ها جهت آماده‌سازی)

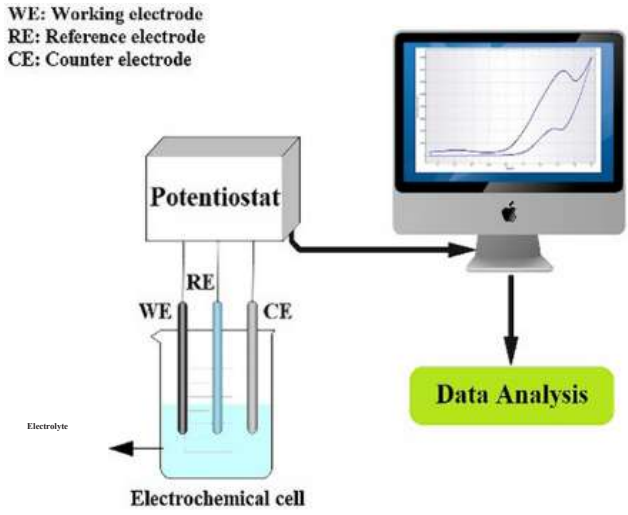
برای بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها در شرایط عدم حضور بازدارنده، تمام محلول‌ها دارای غلظت ثابت ۰/۰۱ M کلرید سدیم (NaCl) بودند. در این آزمایش به بررسی رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم بدون حضور بازدارنده و با حضور بازدارنده در غلظت‌های مختلف پرداخته شد. غلظت‌های بازدارنده استفاده‌شده، ۱، ۵ و ۱۰ میلی‌مولار بود. قبل از هر آزمون، محلول‌ها به مقدار mL ۲۰۰ در یک بشر تمیز و خشک، ریخته شده و برای هر تک آزمون از یک محلول تازه استفاده شد. لازم به ذکر است دمای محلول‌ها همواره در بازه‌ی ۲۵ تا ۲۷ درجه سانتی‌گراد بوده و pH آن‌ها نیز همواره قبل از هر آزمون اندازه‌گیری و یادداشت گردید.

آزمون‌های الکتروشیمیایی جهت بررسی رفتار خوردگی

برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از روش ۳ الکترودی استفاده شد. در شکل ۱ به صورت شماتیک نحوه بسته‌شدن پیل الکتروشیمیایی نشان داده شده است.

آزمون پتانسیودینامیک

به منظور بررسی و مقایسه پتانسیل و شدت جریان خوردگی، از نمونه‌ها در حضور و عدم حضور بازدارنده، آزمون‌های پتانسیودینامیک (PDP) گرفته شد. حین آزمون پتانسیل الکترود نمونه‌های فرآوری شده با نرخ روبش ثابت mV/min ۶۰ به‌طور پیوسته از mV ۳۰۰ پایین‌تر از پتانسیل مدار باز (OCP) به‌صورت کاتدی تا mV ۳۰۰ بالای پتانسیل مدار باز به‌صورت آندی افزایش یافت و تغییرات چگالی جریان نیز به‌صورت همزمان اندازه‌گیری شد.



شکل ۱: طرح‌واره‌ی تنظیم سلول الکتروشیمیایی به روش ۳ الکترودی.

جدول۱: پارامترهای به‌دست‌آمده از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های آزمایش‌شده

نمونه	پتانسیل خوردگی (mV)	جریان خوردگی ($\mu A.cm^{-2}$)
BM	-۱۳۹۶	۹
۱mM SDS	-۱۳۳۴	۰/۹۸
۵mM SDS	-۱۳۲۸	۰/۲۴
۱۰mM SDS	-۱۳۲۹	۰/۱۸

آزمون طیف سنجی الکتروشیمیایی

آزمایشات EIS با استفاده از پتانسیواستات/گالوانوستات zive مدل sp1 با تحلیل‌گر پاسخ فرکانسی (FRA) مدل ۱۲۶۰، از قراردادن نمونه‌ها در محلول NaCl ۰/۰۱ مولار و همچنین در محیط حاوی بازدارنده به مدت ۱ ساعت، در دمای محیط و پایداری سطح فلز انجام شد. سطح در معرض الکترولیت هر نمونه که در محلول غوطه‌ور شد، با استفاده از کولیس محاسبه گردید. فرکانس از ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ مگاهرتز با استفاده از دامنه ولتاژ ۱۰ میلی‌ولت برای اندازه‌گیری EIS استفاده شد. نرم‌افزار EIS analyzer برای برازش مدار معادل با داده‌های امپدانس به‌دست‌آمده در این آزمایشات استفاده شد.

نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

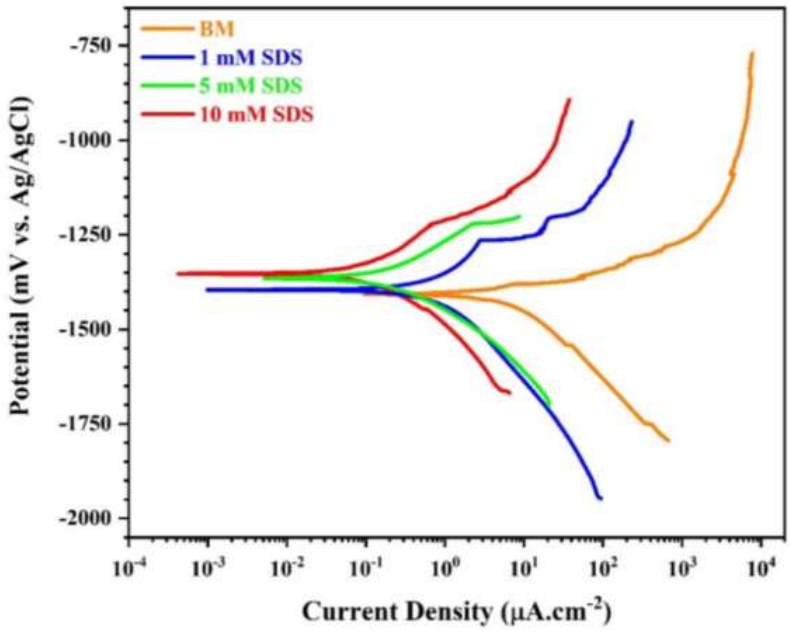
مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

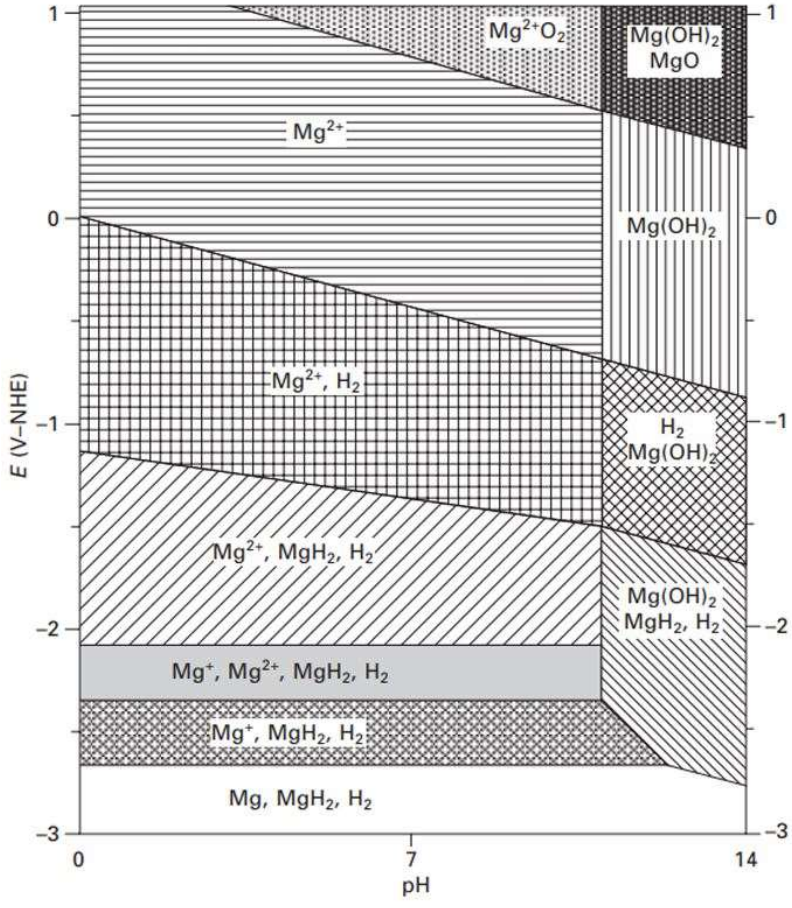
شکل ۲ عملکرد خوردگی فلز پایه و نمونه‌های دارای غلظت‌های مختلف بازدارنده را در دمای اتاق و در محلول ۰/۰۱ مولار NaCl نشان می‌دهد. بر طبق روش برون‌یابی تافل، پتانسیل خوردگی و شدت‌جریان خوردگی نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. مطابق با نتایج بدست آمده، شروع پتانسیل خوردگی برای نمونه پایه از پتانسیل ۱۳۹۶- میلی‌ولت و برای بهترین نمونه (۱۰ میلی‌مولار بازدارنده)، ۱۳۲۹- میلی‌ولت می‌باشد. همچنین کاهش شدت جریان خوردگی از $9\mu A.cm^{-2}$ به میزان $\mu A.cm^{-2}$ ۰/۱۸ برای نمونه‌های آزمایش رسیده است.

با استناد بر نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و شدت جریان خوردگی می‌توان فهمید که با افزایش مقدار بازدارنده، پتانسیل خوردگی و شدت جریان خوردگی کاهش یافتند. نکته قابل‌توجه در این منحنی این است که اندازه‌گیری‌های شیب شاخه آندی به دلیل وجود حباب‌های تولیدشده به میزان زیاد توسط تصاعد گاز هیدروژن و قلیایی‌شدن موضعی در نزدیکی سطح الکترود قابل‌اعتماد نیست [۶].

پسیویتی به پارامترهای مختلفی مانند تشکیل انرژی آزاد گیبس، انرژی پیوستگی (که پایداری شیمیایی کلی یک ماده را نشان می‌دهد)، نسبت Pilling-Bedworth (PB) (که فشردگی را نشان می‌دهد) و همچنین انسجام لایه با بستر مرتبط است. با توجه به نمودار پوربه منیزیم (شکل ۳)، این فلز در محیط‌های خنثی و در پتانسیل‌های مشخص دچار خوردگی شده و لایه روئینی بر روی سطح فلز ایجاد نمی‌شود اما لایه‌ای از محصولات خوردگی که به‌اصطلاح شبه‌پسیو می‌نامند بر روی آن تشکیل‌شده که از خوردگی بیش‌ازحد آن جلوگیری می‌کند [۷].



شکل ۲: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پایه و دارای مقادیر مختلف بازدارنده در محیط ۰/۰۱ مولار NaCl.



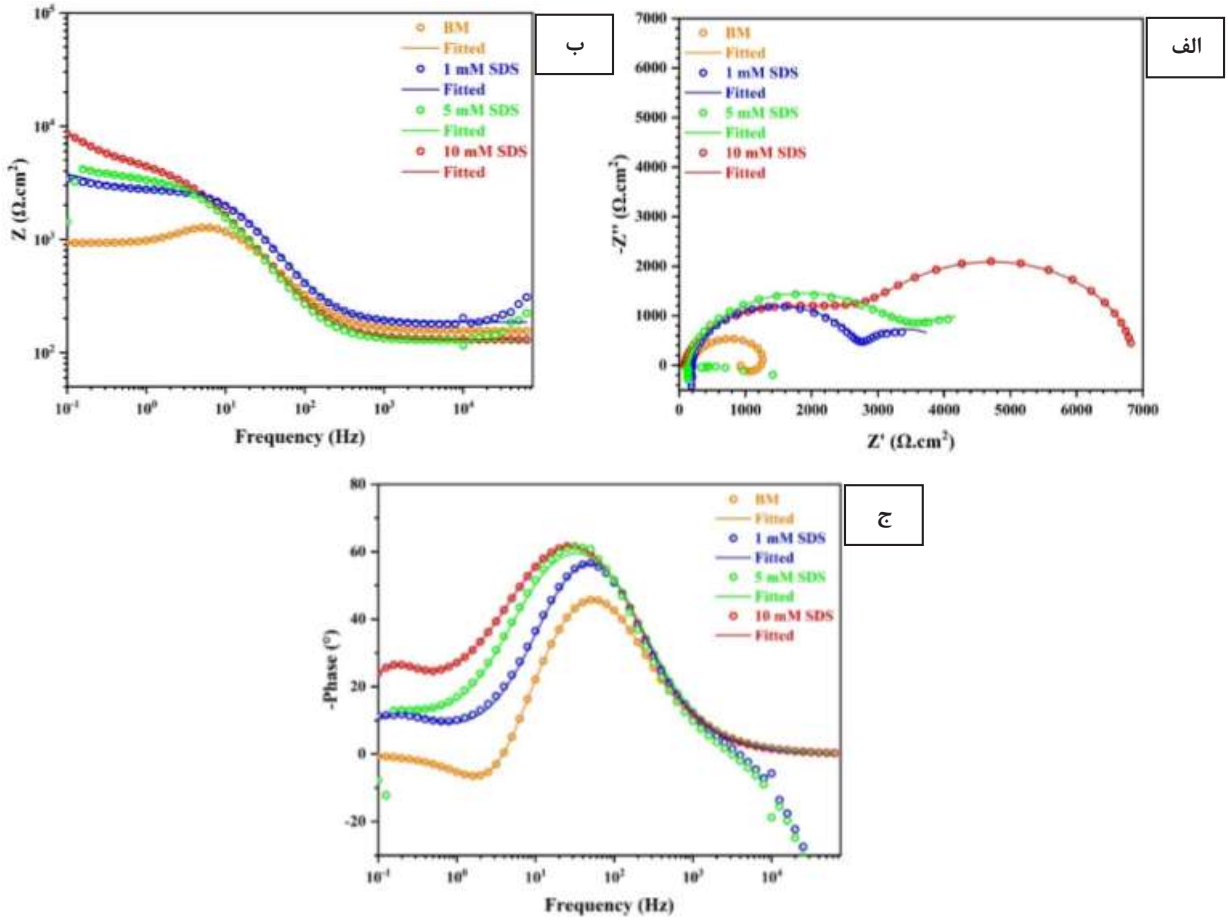
شکل ۳: نمودار پوربه منیزیم [۷].

با توجه به نتایج به دست آمده از نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک می‌توان استنتاج کرد که مقادیر بازدارنده بیشتر به دلیل وجود لایه روئین منسجم‌تر و پایدارتر که بر روی سطح فلز با مرزهای دانه بیشتر، تشکیل شده است، توانایی بیشتری در به‌دستآوردن رفتار روئینگی دارند. مکانیزم خوردگی آلیاژهای منیزیم در محیط‌های آبی عموماً با واکنش الکتروشیمیایی با آب برای تولید گاز هیدروژن و هیدروکسید منیزیم انجام می‌شود [۸].

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون امپدانس AC که به‌عنوان طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز شناخته می‌شود، برای مطالعه سطح فصل مشترک فلز/محلول، تأثیر فیلم‌های اکسیدی، بررسی خوردگی پوشش و اثر بازدارنده‌ها به کار می‌رود. از مزیت‌های آزمون EIS نسبت به آزمون‌های جریان مستقیم می‌توان از قابلیت بررسی مکانیزم، دقت اندازه‌گیری بالا و مقدار تحریک‌پذیری پایین نام برد [۹].

به‌منظور بررسی مکانیزم‌های خوردگی و تخریب سطح، آزمون‌های طیف‌سنجی الکتروشیمیایی (EIS) بر روی نمونه‌های منیزیم پایه، نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده در محلول حاوی ۰/۰۱ مولار NaCl در دمای محیط انجام‌شده است. شکل۴ نمودارهای نایکوئیست، بد و فاز مربوط به نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده و نمونه پایه را نشان می‌دهد. در شکل۴ مشاهده می‌شود که نمودار نایکوئیست شامل دو حلقه خازنی است. یکی از دو حلقه خازنی احتمالاً با لایه‌ای از محصولات خوردگی که در نزدیکی سطح نمونه ایجادشده است، مرتبط باشد و مورد دیگر با انتقال بار الکتریکی در فصل مشترک فلز/الکترولیت (یعنی یک‌لایه الکتریکی دوگانه) مرتبط است. قابل‌ذکر است که قطر این حلقه‌های خازنی با مقاومت در برابر انتقال بار، مقاومت لایه اکسیدی و محصولات خوردگی تشکیل‌شده بر روی منیزیم رابطه مستقیم دارد [۱۰].



شکل ۴: منحنی‌های (الف) نایکوئیست؛ (ب) بد و (ج) فاز مربوط به نمونه‌های دارای مقادیر بازدارنده و نمونه پایه.

با توجه به نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه پایه، مشاهده می‌شود که این منحنی نیز شامل ۲ ثابت زمانی که یکی مربوط به حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا و یک حلقه القایی در فرکانس‌های پایین است. حضور حلقه القایی در منحنی نایکوئیست، نشان‌دهنده‌ی انحلال بخشی از لایه محافظ و حفره بر روی سطح فلز است. با مشاهده منحنی‌های نایکوئیست می‌توان دریافت که مقادیر مختلف روی نمونه منیزیم مکانیزم خوردگی را تغییر داده و در نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده خوردگی موضعی مشاهده نمی‌شود. همچنین قابل تبیین است که قطر حلقه خازنی مربوط به نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده به‌مراتب بزرگ‌تر از نمونه پایه است که این بیانگر عملکرد خوردگی بهتر این نمونه‌ها است. با کاهش مقادیر بازدارنده، قطر ظرفیت خازنی کاهش‌یافته است که نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی کمتر است [۱۰].

در شکل۴ شیب بخش خطی منحنی‌های بد (n) در فرکانس‌های بالا می‌توانند به‌عنوان پارامتری قابل قبول برای ارزیابی خواص خوردگی نمونه‌ها با توجه به یکنواختی لایه محصولات خوردگی تشکیل‌شده روی سطح در نظر گرفته شود. با بهبود خواص حفاظتی لایه محصولات خوردگی، مقدار n به سمت ۱ افزایش می‌یابد. با افزایش مقادیر مختلف بازدارنده به آلیاژ AZ31، مقدار n افزایش‌یافته که نشان‌دهنده محصولات خوردگی یکنواخت‌تر و صاف‌تر و اثر محافظتی بهتر است [۱۰, ۱۱].

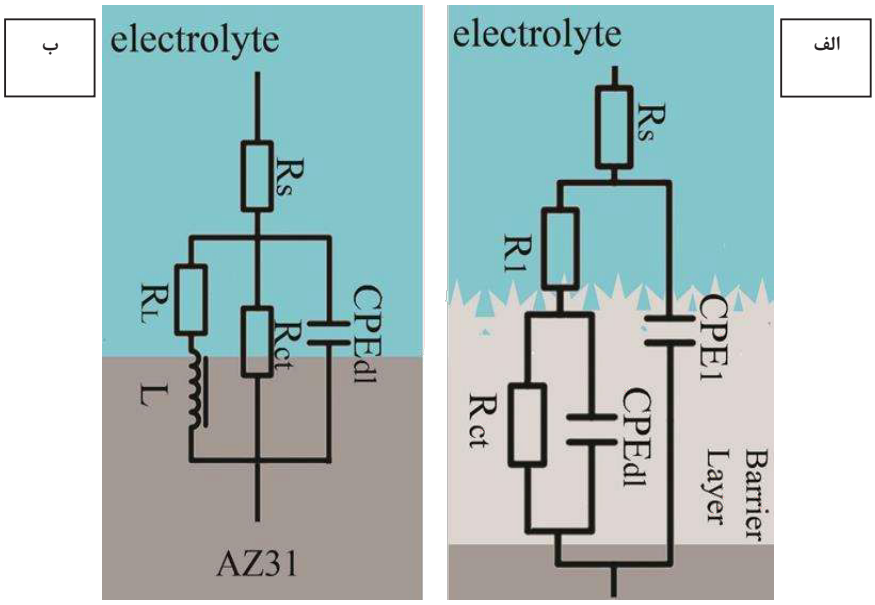
مدار معادل سیستم الکتروشیمیایی موردنظر همانطور که در شکل۵ نشان داده شده است، برای تطبیق کمّی مقاومت الکتروشیمیایی نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده و نمونه پایه استفاده می‌شود که در آن R_s مقاومت الکترولیت است. R_{ct} و CPE_{dl} در اتصال موازی نیز به ترتیب نشان‌دهنده مقاومت به انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی در رابطه هستند. R_1 و CPE1 به‌صورت موازی برای توصیف مقاومت و ویژگی خازنی فیلم اکسیدی استفاده می‌شود. L یک عنصر القایی و R_L نشان‌دهنده مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای و یا خوردگی موضعی است [۱۲, ۱۳].

نتایج برازش در جدول۲ به‌طورخلاصه قابل مشاهده است. پارامتر عنصر فاز ثابت $(CPE)^{20}$ برای لایه الکتریکی دوگانه است که در آن، CPE_{dl} ویژگی‌های دی‌الکتریک لایه الکتریکی دوگانه را مشخص می‌کند که نشان‌دهنده میزان انحراف از رفتار خازنی ایده‌آل و ناهمگنی سطح نمونه است. دلیل استفاده از المنت فاز ثابت به جای ظرفیت، همگن نبودن توزیع مکان‌های فعال و بار در سطح تماس است. ظرفیت‌های هر لایه را می‌توان به کمک معادله زیر (معادلات۱و۲) محاسبه کرد [۱۱-۱۳]:

$$C_x = \frac{(R_x . CPE)^{\frac{1}{n}}}{R_x} \quad (۱)$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE(j\omega)^n} \quad (۲)$$

در معادله بالا، R مقاومت هر لایه و n نشان‌دهنده پستی و بلندی‌های سطح می‌باشد که عدد آن نمایانگر میزان غیریکنواختی توزیع بار بر روی سطح است. اندازه عدد $n<1$ >0 است و هر چه n به یک نزدیک‌تر باشد، یعنی سطح یکنواخت‌تر و درنتیجه المنت فاز ثابت به ظرفیت لایه نزدیک‌تر است. و هر چه n از یک دورتر باشد، سطح از یکنواختی کمتری برخوردار است. حرف انگلیسی x هم صرفاً نماینده هر جز است. پراکندگی فرکانس خازنی، با تأکید بر مقادیر عامل n (کمتر از ۱)، می‌تواند به پراکندگی ترکیب لایه اکسیدی منیزیم (به دلیل نقص) یا وجود تخلخل در اکسید ارتباط یابد [۱۱-۱۳].



شکل ۵: مدار معادل به‌منظور برازش منحنی‌های نایکوئیست؛ الف) نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده و ب) نمونه پایه.

مقاومت پلاریزاسیون R_p، که در امپدانس فرکانس صفر، $Z_{im} = 0$ - $(f \rightarrow 0)$ تعریف می‌شود، به‌طورکلی برای ارزیابی مقاومت به خوردگی مواد، اعمال می‌شود زیرا مقدار آن با نرخ خوردگی مواد نسبت معکوس دارد. با توجه به مدل‌های مدار معادل، مقاومت پلاریزاسیون R_p را می‌توان با معادله زیر (معادله۳) تعیین و محاسبه کرد [۱۲, ۱۳]:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_{ct} + R1} + \frac{1}{R_L} \quad (۳)$$

با توجه به مقدار مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها در جدول۳، می‌توان به این نتیجه رسید که نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده، مقاومت پلاریزاسیون بالاتری نسبت به نمونه پایه دارند و مقادیر مختلف بازدارنده به‌طور چشمگیری بر روی مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم تأثیر گذاشته است. علاوه بر این می‌توان گفت که نمونه با غلظت بازدارنده ۱۰ میلی‌مولار، از مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار است.

ایزوترم جذب

برای مشخص کردن نوع جذب بازدارنده بر روی سطح (فیزیکی یا شیمیایی) و همچنین محاسبه میزان گرمای جذب، می‌توان از محاسبه انرژی آزاد جذب بازدارنده‌ها کمک گرفت. برای ایجاد یک رابطه بین غلظت بازدارنده و پوشیدگی سطح می‌توان به ایزوترم‌های مختلفی نظیر لانگمویر، تمکین و بوکریس-سوئینکل اشاره کرد. به عبارت دیگر، ایزوترم‌های جذب در مورد تعامل بین بازدارنده و سطح فلز اطلاعات مهمی ارائه می‌دهند. به عنوان مثال، رابطه ایزوترم جذب لانگمویر (معادلات۴ و۵) که می‌توان به کمک آن انرژی آزاد و گرمای جذب را محاسبه کرد، به شرح زیر است [۱۴-۱۶]:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (۴)$$

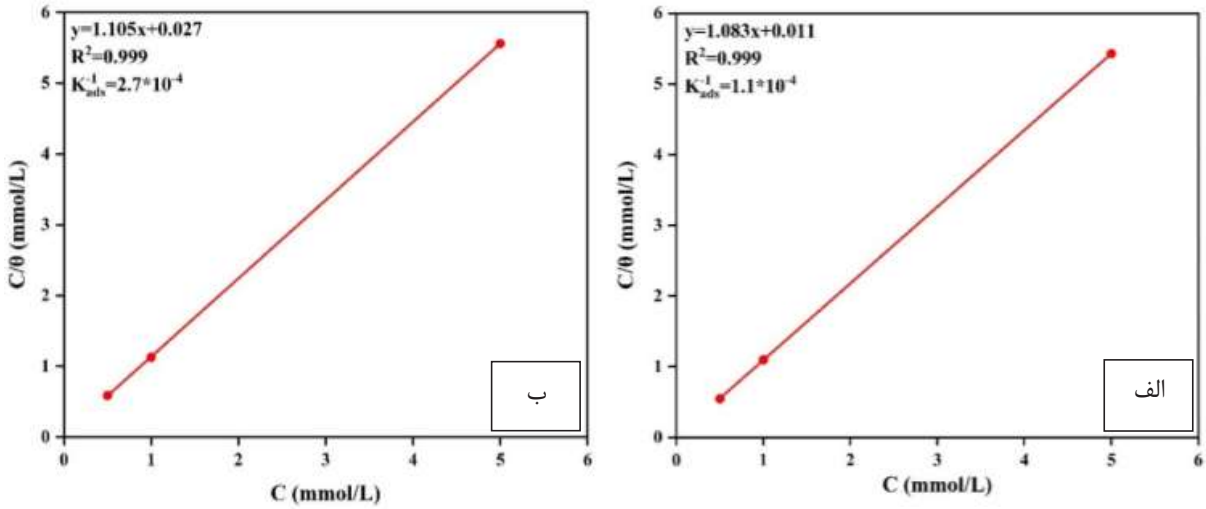
که در آن، C غلظت بازدارنده بر حسب مولار، θ کسر اشغال‌شده از سطح توسط بازدارنده در غلظت و K ثابت جذب می‌باشد.

جدول۲: نتایج حاصل از برازش آزمون طیف‌سنجی الکتروشیمیایی نمونه پایه و نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده

نمونه	Rs ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{CT} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{dl} ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$)	n_1	R1 ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE1 ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$)	n_2
BM	۱۵۴/۷۶	۱۳۲۷/۶	۱/۴۰۵×۱۰$^{-۴}$	۰/۸۸	---	---	---
۱ mM SDS	۱۸۵/۴۷	۱۲۸۰/۵	۱/۷۷×۱۰$^{-۵}$	۰/۹۱	۱۹۲۷/۵	۷۷×۱۰$^{-۴}$	۰/۹۸
۵ mM SDS	۱۲۵/۶	۲۰۰۵	۱/۳۶×۱۰$^{-۵}$	۰/۸۸	۳۴۶۵/۹	۷۱×۱۰$^{-۴}$	۰/۸۸
۱۰ mM SDS	۱۴۱/۸	۴۳۰۷/۹	۱/۴۵×۱۰$^{-۵}$	۰/۹۰	۳۳۰۷/۹	۳۶×۱۰$^{-۴}$	۰/۷۲

جدول۳: میزان مقاومت پلاریزاسیون Rp برای نمونه پایه و نمونه‌های دارای مقادیر مختلف بازدارنده

نمونه	Rp ($\Omega.cm^2$)	نمونه	Rp ($\Omega.cm^2$)
BM	۶۹/۷۷۶	۵ mM SDS	۵۴۷۰/۷۵
۱ mM SDS	۴۰۰۰	۱۰ mM SDS	۷۴۳۲



شکل۶: ایزوترم جذب لانگمویر الف) BM و ب) ۱۰ میلی‌مولار بازدارنده.

جدول۴: انرژی آزاد جذب برای نمونه با غلظت بازدارنده ۱۰ میلی‌مولار و شاهد

نوع نمونه	ΔG_{ads} (kJ/mol)
BM	-۱۸/۵
غلظت بازدارنده ۱۰ میلی مولار	-۲۱/۱

در صورت تبعیت جذب بازدارنده از ایزوترم فوق، نمودار C/θ بر حسب C، به‌صورت خطی خواهد بود که عرض از مبدا آن مقدار K بوده و با استفاده از این مقدار، می‌توان طبق معادله زیر انرژی آزاد جذب را بدست آورد:

$$\Delta G_{ads} = -RTln(55.5K) \quad (۵)$$

که در آن، R ثابت گازها، T دمای مطلق بر حسب کلوین و ۵۵/۵ غلظت مولار آب می‌باشد [۱۴-۱۶].

با فرض اینکه سطح فلز همگن باشد و صرف نظر از واکنش بین مولکول‌های بازدارنده، می‌توان مقدار ثابت جذب (K) و با استفاده از آن انرژی آزاد جذب (ΔG_{ads}) را به‌دست آورد (رابطه ۴ و ۵). بنابراین با استفاده از داده‌های مربوط به میزان پوشیدگی سطح آلیاژ منیزیم در حضور بازدارنده در غلظت‌های مختلف، محاسبه ایزوترم با استفاده از رابطه جذب لانگمویر انجام شد. با استفاده از رابطه ذکر شده مقدار ثابت جذب (K_{ads}) از امتداد خط به‌دست آمده از برون‌یابی داده‌ها در نقطه برخورد آن با محور C/θ محاسبه شد.

طبق نمودارهای ایزوترم جذب، مشاهده می‌شود که مقادیر R^2 ، ۰/۹۹۹ بوده که حاکی از تبعیت جذب بازدارنده‌های حاضر از قانون لانگمویر است. همچنین انرژی جذب بازدارنده ΔG_{ads} بر روی سطح فلز را می‌توان با استفاده از رابطه۵ بدست آورد.

مقادیر ΔG_{ads} محاسبه‌شده برای نمونه با غلظت بازدارنده ۱۰ میلی‌مولار و نمونه شاهد در جدول۴ قابل مشاهده است. مقادیر انرژی آزاد جذب حدود ۴۰- یا کمتر، به‌عنوان نشانه‌ای از انتقال شارژ از گونه‌های آلی به سطح فلز و به‌طور کلی جذب شیمیایی در نظر گرفته می‌شود. در حالی که مقادیر حدود ۲۰- یا بیشتر را برای تعامل الکترواستاتیک موجود بین بازدارنده و سطح فلز در نظر می‌گیرند [۱۷-۲۰].

با توجه به مقادیر ΔG_{ads} به‌دست‌آمده برای هر دو نمونه، می‌توان پیش‌بینی کرد که جذب بازدارنده روی سطح آلیاژ منیزیم شاهد به صورت فیزیکی و برای نمونه با غلظت بازدارنده ۱۰ میلی‌مولار به صورت فیزیکی و شیمیایی است.

References

1. Manroo, S.A., N.Z. Khan, and B. Ahmad, Study on surface modification and fabrication of surface composites of magnesium alloys by friction stir processing: a review. Journal of Engineering and Applied Science, 2022. 69(1): p. 25.
2. Wang, W., et al., Friction stir processing of magnesium alloys: a review. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020. 33(1): p. 43-57.
3. Guo, X.-P., et al., Corrosion inhibition of magnesium (Mg) alloys, in Corrosion Prevention of Magnesium Alloys. 2013, Elsevier. p. 61-84.
4. Verma, C., et al., Molecular dynamics and Monte Carlo simulations as powerful tools for study of interfacial adsorption behavior of corrosion inhibitors in aqueous phase: a review. Journal of Molecular Liquids, 2018. 260: p. 99-120.
5. Yang, J., et al., Corrosion inhibition of pure Mg containing a high level of iron impurity in pH neutral NaCl solution. Corrosion Science, 2018. 142: p. 222-237.
6. Seifiyan, H., et al., Influence of friction stir processing conditions on corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy. Journal of Magnesium and Alloys, 2019. 7(4): p. 605-616.
7. Wang, L., T. Shinohara, and B.-P. Zhang, Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in dilute sodium chloride solutions. Zairyo-to-Kankyo, 2009. 58(3): p. 105-110.
8. Venkateswarlu, G., et al., Effect of overlapping ratio on mechanical properties and formability of friction stir processed Mg AZ31B alloy. Materials & Design, 2013. 45: p. 480-486.
9. Bender, S., et al., Corrosion and surface finishing of magnesium and its alloys, in Fundamentals of magnesium alloy metallurgy. 2013, Woodhead Publishing Ltd. p. 232-265.
10. Huang, L., et al., Microstructural evolution and corrosion behavior of friction stir processed fine-grained AZ80 Mg alloy. Materials and Corrosion, 2020. 71(1): p. 93-108.
11. Yan, J., Influence of multipass high rotating speed friction stir processing on microstructure evolution, corrosion behavior and mechanical properties of stirred zone on AZ31 alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020. 30(12): p. 3263-3273.
12. Morisada, Y., et al., Effect of friction stir processing with SiC particles on microstructure and hardness of AZ31. Materials Science and Engineering: A, 2006. 433(1-2): p. 50-54.
13. Nia, A.A., H. Omidvar, and S. Nourbakhsh, Effects of an overlapping multi-pass friction stir process and rapid cooling on the mechanical properties and microstructure of AZ31 magnesium alloy. Materials & Design, 2014. 58: p. 298-304.
14. Argade, G.R., S.K. Panigrahi, and R.S. Mishra, Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium. Corrosion science, 2012. 58: p. 145-151.
15. Kim, J.-Y., D.-O. Kim, and J.-W. Byeon, Strength and corrosion resistance of Al-alloying layer on AZ31B magnesium alloy fabricated in situ by reactive friction stir processing. Materials Characterization, 2021. 174: p. 111024.
16. Song, G.-L., Corrosion behavior and prevention strategies for magnesium (Mg) alloys, in Corrosion prevention of magnesium alloys. 2013, Elsevier. p. 3-37.
17. Mehrian, S.M., et al., Effects of friction stir processing on the microstructure, mechanical and corrosion behaviors of an aluminum-magnesium alloy. Surface and Coatings Technology, 2021. 405: p. 126647.
18. Patel, V., et al., Enhancing grain refinement and corrosion behavior in AZ31B magnesium alloy via stationary shoulder friction stir processing. journal of materials research and technology, 2022. 17: p. 3150-3156.
19. Patle, H., R. Dumpala, and B.R. Sunil, Machining characteristics and corrosion behavior of grain refined AZ91 Mg alloy produced by friction stir processing: role of tool pin profile. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018. 71(4): p. 951-959.
20. Pekguleryuz, M.O., K. Kainer, and A.A. Kaya, Fundamentals of magnesium alloy metallurgy. 2013: Elsevier.