

بررسی الکتروشیمیایی اثر هم افزایی اتیلن گلیکول و بوراکس در حضور بازدارنده سدیم سیلیکات بر رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی A۱۰۶ در محلول کلرید سدیم

نیلوفر نیکزاد^۱، رضا عارفی نیا^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

^۲ استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

* نویسنده مسئول: arefinia@um.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۲۲

چکیده

در این تحقیق رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی A۱۰۶ در محلول دارای غلظت‌های مختلف اتیلن گلیکول و بوراکس در حضور ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. افزایش غلظت اتیلن گلیکول تا ۳۰ درصد حجمی سبب کاهش جریان خوردگی از ۱۹/۶ تا ۱۲/۱ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع می‌شود در حالی که بر پتانسیل شکست تاثیر اندکی دارد. اضافه کردن بیشتر اتیلن گلیکول تا ۵۰ درصد حجمی تاثیر زیادی بر باز ماندگی سیستم ندارد. افزودن بوراکس به سیستم محلول دارای سدیم سیلیکات تا ۴۵۰ ppm کاهش زیاد جریان روئین از ۱۹/۶ تا ۴/۶ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع می‌شود. اما افزایش بیشتر غلظت بوراکس سبب کاهش شدید مقاومت فیلم در برابر خوردگی حفره‌ای و یکنواخت خواهد شد. اثر هم افزایی بوراکس در محلول دارای غلظت ۳۰ درصد حجمی اتیلن گلیکول، ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید نشان دهنده تاثیر مثبت آن در محدوده غلظتی ۴۵۰ ppm بود.

کلمات کلیدی: فولاد ساده کربنی، سدیم سیلیکات، اتیلن گلیکول، بوراکس، پلاریزاسیون، امپدانس الکتروشیمیایی؛

Electrochemical Investigation of Synergistic Effect of Ethylene Glycol and Borax in Presence of Sodium Silicate Inhibitor on The Corrosion Behavior of Carbon Steel A106 in Sodium Chloride Solution

N. Nikzad ¹, R. Arefinia ^{2*}

¹ MSc Student of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

² Assistant Professor of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

* Corresponding Author: arefinia@um.ac.ir

Submission: 2017, 04, 09 Acceptance: 2017, 12, 13

Abstract

In this work, the inhibition effect of borax and ethylene glycol (EG) on the corrosion behavior of carbon steel A106 was investigated in the solution containing 900 ppm sodium silicate and 100 ppm sodium chloride at 25 °C. For this purpose, the potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods were applied. The increase of EG concentration up to 50% by volume results the decrease of passive current density (i_p) from 19.6 to 12.1 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ whilst its effect on the breakdown potential (E_b) was negligible. When borax concentration increases up to 450 ppm, the i_p decreases significantly from 19.6 to 4.6 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, further addition of borax causes to markedly decrease of resistance against both uniform and pitting corrosion. Moreover, borax showed the best synergistic effect at 450 ppm concentration in 30% EG solution containing 900 ppm sodium silicate and 100 ppm sodium.

Keywords: Carbon steel, Sodium silicate, Ethylene glycol, Borax, Polarization, EIS;

۱ - مقدمه

فلز فولاد ساده کربنی به علت استحکام بالا کاربردهای وسیعی در ساخت و ساز، تجهیزات فرآیندهای شیمیایی، تانک‌های ذخیره و خطوط انتقال نفت و گاز دارد، اما خوردگی آن هنوز یک مشکل جدی است [۱]. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی از نقطه نظر اقتصادی و کاربردی طرفداران زیادی دارد [۲ و ۳] سدیم سیلیکات از سال‌ها پیش به عنوان یک بازدارنده دوستدار محیط زیست برای حفاظت فلزات مختلف مانند آهن، آلومینیوم، روی، مس و منیزیم استفاده می‌شود [۴]. مکانیسم حفاظت به وسیله‌ی سدیم سیلیکات توسط محققان بررسی شده است و اکثر آن‌ها پیشنهاد دادند که فیلم روئین از دو لایه شامل اکسیدهای فلزی در لایه درونی و ترکیبات سیلیکات - فلز در لایه بیرونی تشکیل شده است [۵]. در واقع این بازدارنده آندی معدنی با تشکیل لایه محافظ در محل‌های آندی سطح فلز از انحلال فلز جلوگیری می‌کند. در این رابطه گاگیانو^۱ مکانیسم حفاظت سدیم سیلیکات را روی سطح آلومینیوم بررسی کرد و پیشنهاد داد که آیون‌های سیلیکات با یون‌های آلومینات (AlOH_4^-) تشکیل شده طی انحلال فلز واکنش می‌دهند و لایه‌ی محافظی از آیون‌های آلومینوسیلیکات^۲ روی سطح فلز تشکیل می‌شود [۶]. حفاظت خوردگی ممکن است به شرایط آزمایش از جمله غلظت سدیم سیلیکات، دما و pH محلول بستگی داشته باشد [۷]. برای کاربردهای حفاظت از خوردگی محققان مختلف سدیم سیلیکات را به همراه بازدارنده‌های معدنی دیگر از جمله سدیم نیتريت، سدیم مولیدات و فسفات به کار برده‌اند [۳، ۸ و ۹].

در گذشته آب به دلیل قیمت ارزان به عنوان مایع خنک کننده در بخش‌های داخلی موتور خودرو و سیستم‌های خنک کننده استفاده می‌شد اما خوردگی و زنگ‌زدگی فلزات مصرفی در سیستم‌های خنک کننده و گرم کننده توسط آب بسیار شدید است. اختلاط اتیلن گلیکول (به عنوان ضدیخ) با آب، نقطه انجماد آب را به میزان کافی پایین می‌آورد. از دیگر مزایای آن پایین بودن میزان آثار مخرب زیست محیطی و ظرفیت جذب حرارتی بالای اتیلن گلیکول است. این ترکیب مایعی بی‌رنگ با ویسکوزیته پایین، نقطه جوش بالا و انحلال‌پذیری زیاد در آب می‌باشد [۱۰]. با این حال تحقیقات کمی در بررسی خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول آب و اتیلن گلیکول توسط محققان انجام شده است [۱۱]. یکی از نگرانی‌های استفاده از محلول‌های اتیلن گلیکول کاهش pH آن در اثر تشکیل اسیدهای آلی در حین تجزیه و اکسیداسیون

حرارتی اتیلن گلیکول در دماهای بالا است که می‌تواند باعث خوردگی قطعات شود [۱۲]. برای مقابله با خوردگی در این سیستم‌ها از بازدارنده خوردگی استفاده می‌شود [۱۳]. بوراکس، با نام شیمیایی سدیم بورات آبدار یا تترابورات به عنوان یک بازدارنده خوردگی آندی همراه با بازدارنده‌های دیگر از قبیل سدیم فسفات و سدیم نیتريت استفاده شده است [۱۴، ۱۵ و ۲۴]. بوراکس علاوه بر محلول بودن در آب، در حلال‌های آلی از جمله گلیسرول، اتیلن گلیکول، متانول و استن نیز محلول است. بوراکس هم‌چنین به عنوان گداز آور در ذوب فلزات، به عنوان کند کننده خوردگی در مایعات ضدیخ و در تولید بسیاری از مواد شیمیایی به کار برده می‌شود [۱۶].

بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که تاثیر غلظت اتیلن گلیکول و بوراکس در سیستم دارای بازدارنده سدیم سیلیکات مورد بررسی قرار نگرفته است. هدف این تحقیق بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف اتیلن گلیکول و بوراکس روی رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی در حضور سدیم سیلیکات به عنوان بازدارنده خوردگی و سدیم کلراید به عنوان عامل خورنده در دمای محیط (۲۵) درجه سانتی گراد) است. خصوصیات فیلم روئین تشکیل شده در سطح فلز فولاد ساده کربنی با استفاده از روش‌های مختلف الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲ - مواد و روش تحقیق

برای تمام آزمایش‌ها از فولاد ساده کربنی A۱۰۶ به عنوان نمونه مورد مطالعه استفاده گردید. ترکیب شیمیایی فلز در جدول شماره ۱ آورده شده است. نمونه‌های فلزی با رزین اپوکسی مانت شدند، به گونه‌ای که ناحیه‌ی مربعی شکل به مساحت یک سانتی‌متر مربع در معرض محلول الکترولیت باشد. قبل از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سمباده شماره ۳۲۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ بترتیب سائیده و صیقلی شد.

محلول مورد استفاده در آزمون‌های الکتروشیمیایی شامل با اضافه کردن سدیم سیلیکات ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) محصول شرکت BDH انگلیس، به عنوان بازدارنده و سدیم کلراید به عنوان عامل خورنده و افزودنی‌های اتیلن گلیکول و بوراکس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) از شرکت مرک^۳ آلمان به آب مقطر تهیه شدند. اندازه‌گیری pH محلول‌ها با استفاده از pH متر مدل seven compact ساخت شرکت Mettler Toledo انجام شد.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی نمونه فولاد ساده کربنی A۱۰۶ (٪ وزنی)

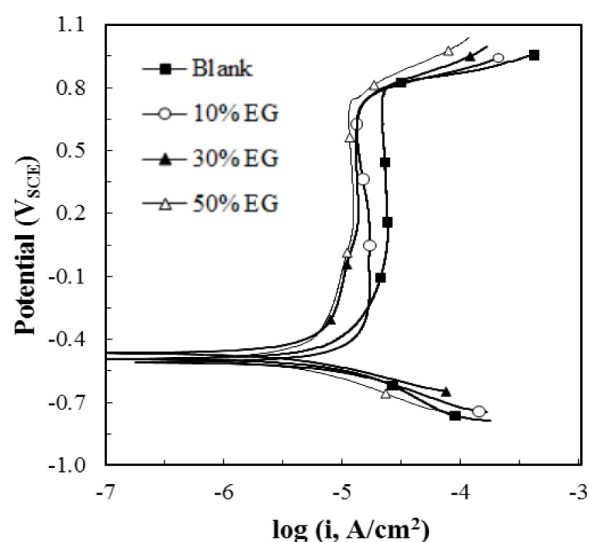
C	Mn	P	S	Si	Cr	Cu	Ni	V
۰/۳	۰/۲۹-۱/۰۶	۰/۰۳۵	۰/۰۳۵	۰/۱	۰/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۰۸

1- Gaggiano

2- Aluminosilicate

3- Merck

سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نشان می دهد که حالت خوردگی فلز فولاد ساده کربنی بصورت روئین است. عوامل خوردگی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، پتانسیل شکست (E_b)، محدوده ی روئینگی (تفاوت پتانسیل خوردگی و پتانسیل شکست) و دانسیته جریان روئین (i_p) در جدول شماره ۲ ارائه شده است. در اینجا چون سیستم در پتانسیل خوردگی دارای خواص روئین است بنابراین، مقادیر جریان خوردگی (i_{corr}) معادل با جریان روئینگی^۴ (i_p) است. مقادیر بالای بدست آمده برای E_b نشان دهنده مقاومت بالای فیلم محافظ در برابر خوردگی حفره ای است. علاوه بر این، مقدار بالای pH (حدود ۱۱/۵) در محلول های مختلف نشان می دهد که شکست لایه روئین در پتانسیل بالا بدلیل اکسیداسیون آب و آزادسازی گاز اکسیژن اتفاق می افتد.



شکل ۱- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برای فولاد ساده کربنی در محلول ها با غلظت های مختلف اتیلن گلیکول و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

آزمون های الکتروشیمیایی در یک سل شیشه ای سه الکترودی با ظرفیت ۲۰۰ میلی لیتر انجام شدند. از یک میله از جنس گرافیت به عنوان الکترود کمکی، الکترود کالومل اشباع (SCE)^۱ به عنوان الکترود مرجع و نمونه ی فولاد ساده کربنی مانت شده به عنوان الکترود کاری استفاده گردید. اندازه گیری های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات^۲ مدل ۳۰۲N ساخت شرکت اتولب انجام گرفت. قبل از اندازه گیری های الکتروشیمیایی نمونه ها حدود ۱۰۰ دقیقه داخل محلول غوطه ور شدند تا پتانسیل مدار باز (OCP) برای حداقل ۳۰ دقیقه ثابت باشد. اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی (PDP)^۳ با سرعت رویش ۱ میلی ولت بر ثانیه در رنج وسیعی از پتانسیل از -۰/۴ ولت زیر پتانسیل خوردگی تا بالای پتانسیل حفره دار شدن انجام شد. با توجه به این که سیستم دارای رفتار پسیو کامل بود لذا مقدار جریان پسیویتی (i_p) برای همه نمونه ها در محدوده حدوده ۱۰۰ میلی ولت بالاتر از پتانسیل خوردگی که جریان روئینگی پایدار است (با افزایش پتانسیل تغییری نمی کند) محاسبه گردید.

آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۴ (EIS) در محدوده ی فرکانسی بین ۰/۰۱ تا ۱۰^۵ هرتز با دامنه ی ولتاژ ۱۰ میلی ولت انجام شد. اندازه گیری های امپدانس الکتروشیمیایی برای هر نمونه حداقل دوبار تکرار شد تا از تکرارپذیری نتایج اطمینان حاصل شود و سپس نمودارهای امپدانس بصورت نمونه برای هر محلول ارائه شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر غلظت اتیلن گلیکول

۳-۱-۱- روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی فولاد ساده کربنی در محلول ها با غلظت های مختلف اتیلن گلیکول و ۹۰۰ ppm سدیم

جدول ۲- عوامل پلاریزاسیون برای فولاد ساده کربنی در محلول ها با غلظت های مختلف اتیلن گلیکول و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

i_p ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	$E_b - E_{corr}$ (mV _{SCE})	E_b (mV _{SCE})	E_{corr} (mV _{SCE})	غلظت اتیلن گلیکول (%/V)
۱۹/۶	۱۲۸۶	۷۹۳	-۴۹۳	۰
۱۶/۹	۱۲۸۳	۷۷۵	-۴۹۱	۱۰
۱۲/۱	۱۲۳۲	۷۶۸	-۴۶۴	۳۰
۱۱/۷	۱۲۴۶	۷۵۰	-۴۹۶	۵۰

1- Saturated calomel electrode
2- Potentiostat/galvanostat
3- Potentiodynamic polarization

4- Electrochemical impedance spectroscopy
5- Breakdown potential
6- Passivity

تحقیق جهت شبیه سازی نتایج از مدار الکتریکی با دو ثابت زمانی استفاده شده است (شکل شماره ۳) که تعدادی از محققان برای سیستم های بازدارنده سیلیکات استفاده کرده اند [۸]. در این مدار، R_s بیانگر مقاومت اهمی محلول بین الکترود مرجع و الکترود کاری (نمونه) است. حلقه داخلی بیانگر مشخصات لایه دوگانه تشکیل شده در سطح فلز شامل مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و یک المان ظرفیت خازنی به نام المان فاز ثابت (CPE_{dl}) است که ظرفیت لایه ی دوگانه الکتریکی در زیر فیلم پسیو را نمایش می دهد. مقدار خالص ظرفیت خازنی از رابطه ذیل محاسبه می شود: [۲۱]

$$C_{dl} = (Y/R_{ct}^{n-1})^{1/n} \quad (۱)$$

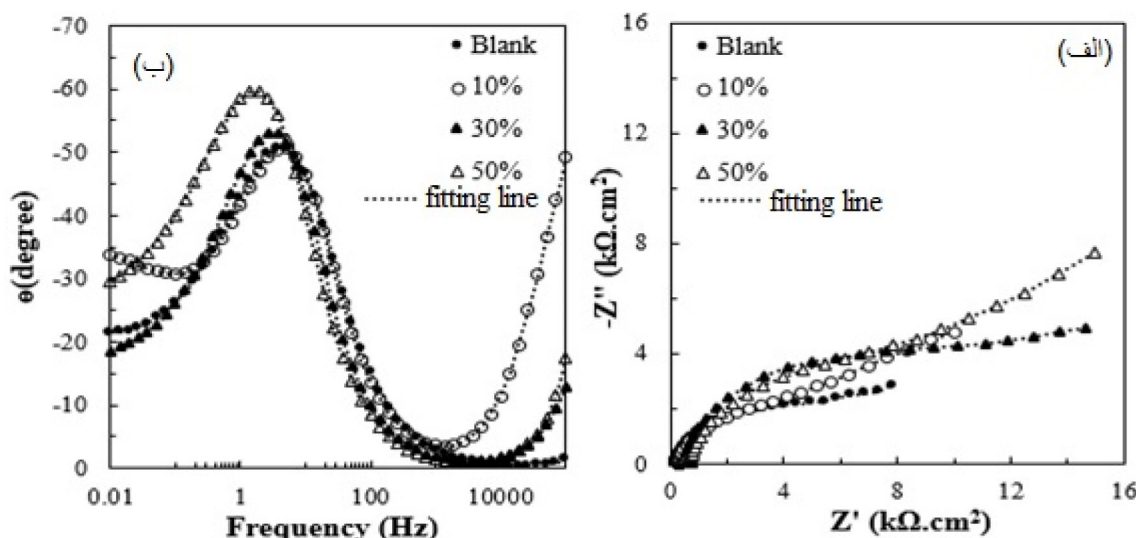
در این رابطه Y معرف ضریب ادمیتانس و n فاز خازن (میزان زبری سطح) می باشند.

حلقه ی بیرونی مربوط به مشخصات فیلم روئین، شامل مقاومت سیال درون حفرات فیلم (R_p) و المان فاز ثابت (CPE_p) است. این مدار معادل به خوبی توصیف کننده لایه های روئین است. عوامل خوردگی را می توان با تطبیق این مدار معادل بر نتایج آزمایشگاهی در نمودارهای نایکوئیست بدست آورد. برای این منظور از نرم افزار Zview استفاده شد و نتایج در جدول شماره ۳ ارائه شده است. مقاومت پلاریزاسیون (R_p) برابر مجموع مقاومت های مدار معادل می باشد. نتایج امدانس به خوبی نتایج پلاریزاسیون پتاسیودینامیکی را تایید می کنند.

نتایج جدول ۲ نشان می دهد با افزایش غلظت اتیلن گلیکول تا ۳۰ درصد حجمی، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت میل می کند. این رفتار نشان دهنده ی مکانیسم حفاظت آندی روی سطح فلز فولاد ساده کربنی است [۱۷]. افزایش غلظت اتیلن گلیکول سبب کاهش اندک پتانسیل شکست می شود اما ناحیه روئین تغییر چندانی ندارد. با افزایش غلظت اتیلن گلیکول دانسیته جریان روئین کاهش می یابد. این پدیده بواسطه تاثیر مثبت اتیلن گلیکول در تشکیل لایه محافظ بواسطه حضور یون های سیلیکات است در واقع مکانیسم روئینگی در این سیستم بیشتر بواسطه حضور یون های سیلیکات در محلول و تشکیل لایه ی اکسیدی Fe_2O_3 است [۱۸]. اما برای تشکیل این لایه محافظ حضور گروه های هیدروکسیل نقش تعیین کننده ای دارد [۱۹]. لذا افزایش غلظت اتیلن گلیکول می تواند نقش کمکی برای سیلیکات در تشکیل لایه ی محافظ در رقابت با یون های کلر داشته باشد. اگرچه در غلظت بالای اتیلن گلیکول (۵۰ درصد حجمی) به نظر می رسد نقش برهم کنش مستقیم اتیلن گلیکول با سطح فلز نیز تاثیرگذار است و سبب افزایش پایداری لایه ی روئین و کاهش سرعت انحلال آهن می شود [۲۰].

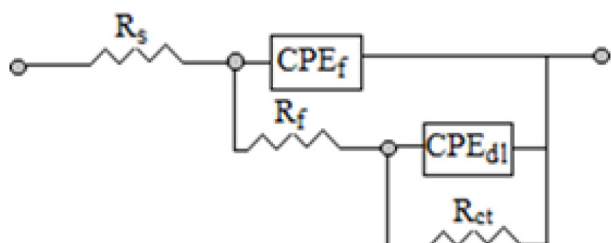
۳-۱-۲- روش طیف سنجی امدانس الکتروشیمیایی

منحنی های امدانس به دست آمده برای فولاد ساده کربنی در محلول های با غلظت های مختلف اتیلن گلیکول، ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در شکل شماره ۲ نشان داده شده است. در روش امدانس الکتروشیمیایی برای شبیه سازی رفتار خوردگی سیستم، از مدل مدار معادل استفاده می شود. در این

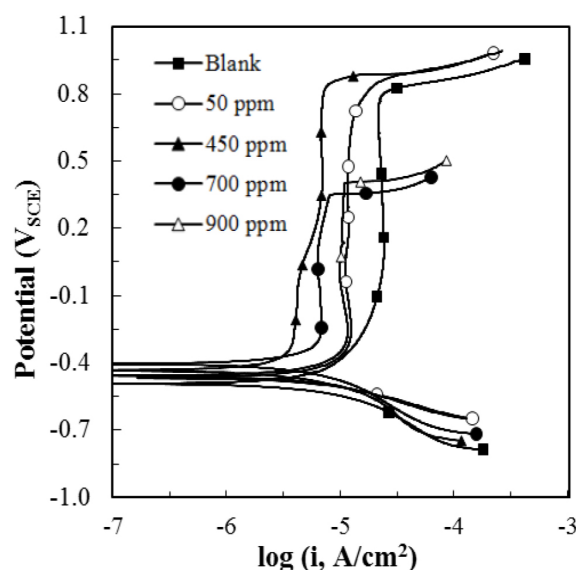


شکل ۲- طیف سنجی امدانس در قالب منحنی های (الف) نایکوئیست و (ب) بد فازی برای فولاد ساده کربنی در محلول ها با غلظت های مختلف اتیلن گلیکول و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

مختلف بوراکس و ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در شکل شماره ۴ نشان داده شده است. عوامل پلاریزاسیون در جدول شماره ۴ ارائه شده است.



شکل ۳- مدار معادل الکتریکی برای شبیه سازی رفتار خوردگی براساس اندازه گیری های امپدانس الکتروشیمیایی



شکل ۴- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برای فولاد ساده کربنی در محلول ها با غلظت های مختلف بوراکس و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

جدول ۳- عوامل امپدانس برای فولاد ساده کربنی در محلول ها با غلظت های مختلف اتیلن گلايکول و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

R_P kΩ cm ²	$C_{dl} \times 10^4$ F cm ⁻²	R_{ct} kΩ cm ²	CPE_{dl}		CPE_f			R_f kΩ cm ²	R_S Ω cm ²	غلظت
			n_{dl}	$Y_{dl} \times 10^4$ Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻ⁿ	$C_f \times 10^4$ F cm ⁻²	n_f	$Y_f \times 10^4$ Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻ⁿ			اتیلن گلايکول (%V)
۱۶/۷	۳۶/۲	۱۲/۹	۰/۴۷	۴/۷۰	۰/۵۴	۰/۸۴	۰/۷۰	۳/۵	۱۶۵	۰
۲۷/۵	۲۵/۸	۲۳/۶	۰/۵۳	۳/۷۱	۰/۴۱	۰/۸۴	۰/۵۶	۳/۶	۲۷۹	۱۰
۳۴/۱	۲۲/۷	۲۷/۵	۰/۵۴	۳/۴۰	۰/۳۴	۰/۸۷	۰/۴۲	۶/۱	۴۵۶	۳۰
۴۴/۱	۲۱/۸	۳۷/۲	۰/۵۶	۳/۱۰	۰/۳۳	۰/۸۷	۰/۴۱	۶/۲	۶۵۱	۵۰

همان طور که در جدول ۳ مشاهده می شود مقدار مقاومت محلول با افزایش غلظت اتیلن گلايکول افزایش یافته است، که به توانایی پایین تفکیک یونی و خواص هدایت الکتریکی اتیلن گلايکول نسبت داده می شود. با افزایش غلظت اتیلن گلايکول، مقاومت فیلم (R_f)، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و بنابراین مقاومت پلاریزاسیون ($R_f + R_{ct} = R_p$) افزایش می یابد که نشان دهنده افزایش مقاومت فیلم روئین در برابر انحلال یون های فلزی است [۱۲].

با افزایش غلظت اتیلن گلايکول، کاهش مقادیر Y_{dl} و Y_f نشان دهنده کاهش نفوذ یون های خورنده و افزایش مقادیر n_{dl} و n_f نشان دهنده افزایش همگنی فیلم روئین است. کاهش مقدار ظرفیت خازنی لایه پسیو (C_f) با افزایش غلظت اتیلن گلايکول را می توان به افزایش پایداری لایه روئین در نتیجه افزایش ضخامت آن بر طبق رابطه (۲) مرتبط کرد [۲۲].

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2)$$

در این معادله ϵ_0 و ϵ ثابت دی الکتریک بترتیب خلا و فیلم، A سطح نمونه ی در معرض محلول، d ضخامت فیلم است. کاهش C_{dl} با افزایش غلظت اتیلن گلايکول می تواند به تغییر ساختار لایه دوگانه و کاهش ثابت دی الکتریک (ϵ) به علت کاهش نفوذ مولکول های آب درون فیلم روئین طبق معادله (۲) مرتبط کرد [۷].

۳-۲- تاثیر غلظت بوراکس

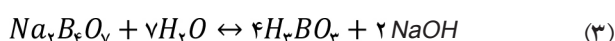
۳-۲-۱- روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در محلول ها با غلظت های

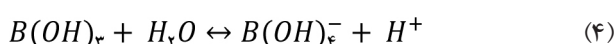
جدول ۴ - عوامل پلاریزاسیون برای فولاد ساده کربنی در محلول ها با غلظت های مختلف بوراکس و دارای ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات و ppm ۱۰۰ سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

غلظت بوراکس (ppm)	E_{corr} (mV _{SCE})	E_b (mV _{SCE})	$E_b - E_{corr}$ (mV _{SCE})	i_p (μAcm^{-2})
۰	-۴۹۳	۷۹۳	۱۲۸۶	۱۹/۶
۵۰	-۴۶۷	۸۲۵	۱۲۹۲	۱۲/۴
۴۵۰	-۴۳۲	۸۷۰	۱۳۰۲	۴/۶
۷۰۰	-۴۰۴	۳۵۸	۷۶۲	۶/۷
۹۰۰	-۴۵۷	۳۷۰	۸۲۷	۱۱/۴

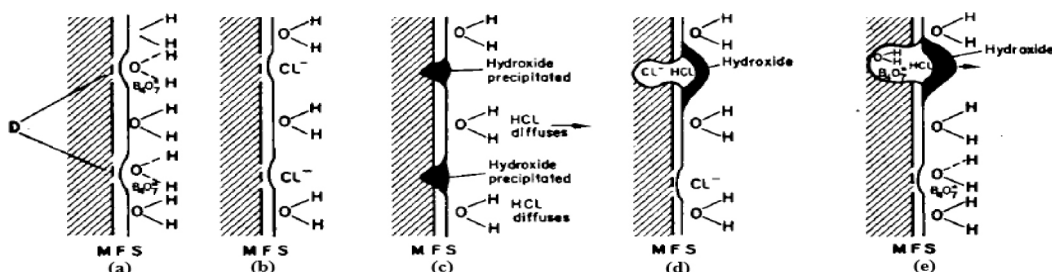
تغییرات pH بر حسب غلظت بوراکس در جدول شماره ۵ نشان داده شده است که با توجه به مقادیر بالای pH، پتانسیل های بالای شکست در غلظت های کمتر از ۴۵۰ ppm را می توان نشان دهنده مقاومت بالای فیلم روئین در حفاظت از خوردگی حفره ای دانست و در واقع شکست لایه روئین بواسطه اکسیداسیون آب اتفاق می افتد. علاوه بر این، با افزایش غلظت بوراکس pH محلول کاهش می یابد که در این حالت هیدرولیز سدیم تترابورات با آب طبق واکنش ذیل صورت می گیرد [۲۵]:



اسید بوریک در آب تا حدودی حل می شود. این اسید تک بازی و ضعیف است و به عنوان پروتون دهنده عمل نمی کند بلکه به عنوان اسید لوویس (پذیرنده یون هیدروکسید) عمل می کند [۲۴]:



طبق نتایج جدول ۴ با افزایش غلظت بوراکس تا ۷۰۰ ppm، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت میل می کند. اگرچه فقط تا غلظت ۴۵۰ ppm پتانسیل شکست و ناحیه ی روئینگی افزایش و جریان روئینگی کاهش می یابد. این مشاهده را می توان به مکانیسم حفاظت آندی بوراکس و افزایش پایداری لایه محافظ تشکیل شده مرتبط کرد [۲۳]. تاثیر غلظت یون بورات ($B_4O_7^{2-}$) در افزایش پتانسیل مشابه تاثیر یون های سیلیکات است که مکانیسم حفاظت آندی را نشان می دهد. راجاگو و همکاران گزارش کردند روئینگی به دست آمده روی سطح استیل در حضور سدیم بورات به علت تشکیل یک فیلم اکسید سه بعدی یا دو بعدی از آنیون های اکسیژن جذب شده است. هم چنین جذب یون های بورات روی فیلم اکسید موجب روئینگی می شود. در حقیقت جذب رقابتی بین دو نوع آنیون (آن یون های بازدارنده و آن یون خورنده) یک نقش مهم در روئینگی و یا شکست فیلم روئین دارد [۲۴].



شکل ۵ - نمایش شماتیک سطح روئین و خوردگی حفره ای استیل در محلول شامل بوراکس و سدیم کلراید. M نشان دهنده ی فلز، F نشان دهنده ی فیلم روئین، S، نشان دهنده ی محلول و D نشان دهنده ی عیوب فلز است [۲۶]

جدول ۵ - تغییرات pH با غلظت های مختلف بوراکس در محلول دارای ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات و ppm ۱۰۰ سدیم کلراید.

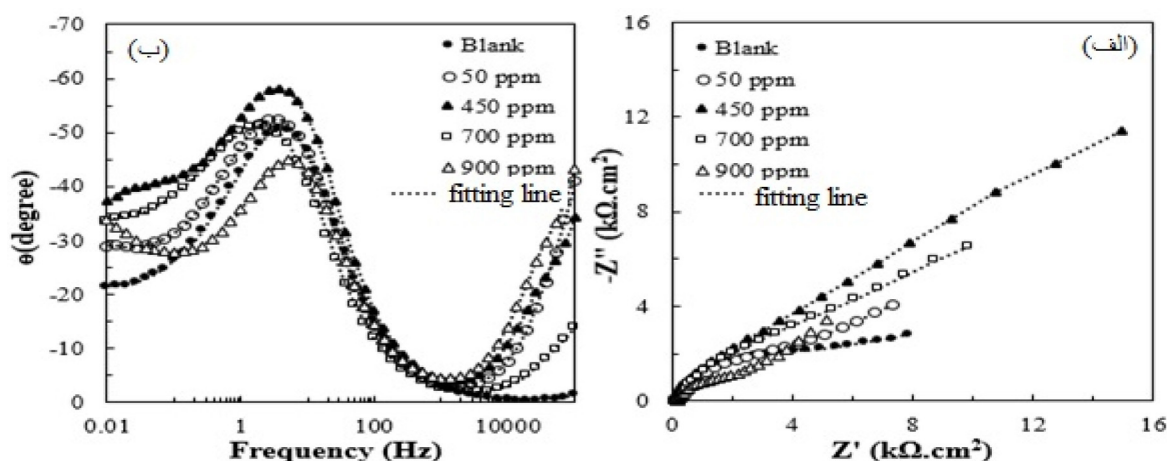
غلظت بوراکس (ppm)	۰	۵۰	۴۵۰	۷۰۰	۹۰۰
pH	۱۱/۹۳	۱۱/۶۰	۱۱/۲۵	۱۰/۷۴	۱۰/۲۹

۳-۲-۲- روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی‌های امپدانس به دست آمده برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف بوراکس و ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در شکل شماره ۶ نشان داده شده است. طیف‌های امپدانس اندازه‌گیری شده با مدار معادل مناسب (شکل شماره ۳) تحلیل شدند و داده‌های متناظر در جدول شماره ۶ ارائه شده است.

افزایش غلظت بوراکس تا ۴۵۰ ppm به‌طور کلی سبب کاهش مقدار R_p بواسطه افزایش تحرک مولکولی درون محلول می‌شود. با افزایش غلظت بوراکس یک رفتار متفاوت برای عوامل مرتبط با خواص ظرفیتی لایه‌ی بیرونی فیلم روئین مشاهده می‌شود یعنی مقدار Y_f افزایش، مقدار n_f کاهش و مقدار C_f افزایش می‌یابد. این رفتار ممکن است به علت نفوذ یون‌های بورات درون لایه‌ی بیرونی و رقابت با یون‌های سیلیکات برای جذب روی سطح فلز باشد که موجب ناهمگنی بخش بیرونی فیلم روئین ساخته شده توسط پیوندهای شیمیایی سیلیکات - آهن می‌شود.

طبق عوامل مربوط به ظرفیت لایه‌ی درونی فیلم روئین و هم‌چنین بزرگتر بودن مقادیر R_{ct} مربوط به لایه‌ی روئین درونی از مقادیر R_f مربوط به فیلم متخلخل بیرونی نشان می‌دهد که مکانیسم حفاظت توسط بوراکس مربوط به لایه‌ی درونی است. افزایش مقاومت انتقال بار و مقاومت پلاریزاسیون و کاهش C_{dl} تا غلظت ۴۵۰ ppm، فیلم روئین متراکم قوی با ساختار حفاظتی بالا را نشان می‌دهد که به دلیل افزایش جذب یون‌های بورات روی فیلم اکسید و جایگزینی مولکول‌های آب با مولکول‌های بازدارنده در مرز محلول / فلز می‌باشد. هم‌چنین افزایش n_{dl} افزایش همگنی فیلم روئین را نشان می‌دهد. در غلظت‌های بیشتر بوراکس به علت افزایش قدرت اسیدی و تشکیل فیلم اکسید متخلخل و غیریکنواخت، مقاومت انتقال بار و مقاومت پلاریزاسیون کاهش می‌یابند. بنابراین برای تشکیل فیلم اکسید غیرقابل نفوذ و لایه‌های غیر متخلخل روی سطح فلز استفاده از غلظت بهینه ترکیب سیلیکات / بوراکس یعنی ۴۵۰ ppm توصیه می‌شود، [۲۵].



شکل ۶ - طیف سنجی امپدانس در قالب منحنی‌های (الف) نایکوئیست و (ب) بد فازی برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف بوراکس و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

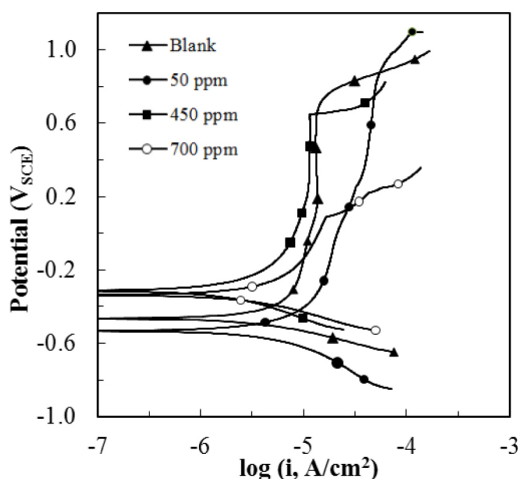
جدول ۶- عوامل امپدانس برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف بوراکس و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

R_p $k\Omega\ cm^{-2}$	$C_{dl} \times 10^4$ $F\ cm^{-2}$	R_{ct} $k\Omega\ cm^{-2}$	CPE_{dl}		$C_f \times 10^4$ $F\ cm^{-2}$	CPE_f		R_f $k\Omega\ cm^{-2}$	R_s $\Omega\ cm^{-2}$	غلظت بوراکس (ppm)
			n_{dl}	$Y_{dl} \times 10^4$ $\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		n_f	$Y_f \times 10^4$ $\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$			
۱۶/۷	۳۶/۲	۱۲/۹	۰/۴۷	۴/۷۰	۰/۵۴	۰/۸۴	۰/۷۰	۳/۵	۱۶۵	۰
۲۵/۲	۳۰/۶۹	۲۱/۵	۰/۵۰	۳/۷۰	۰/۷۷	۰/۸۴	۰/۹۵	۳/۶	۱۶۰	۵۰
۴۰/۲	۸/۲۳	۳۵/۸۸	۰/۶۹	۲/۹۲	۰/۸۲	۰/۸۴	۰/۹۷	۴/۲	۱۴۱	۴۵۰
۳۰/۹	۱۹/۰۴	۲۷/۶۰	۰/۵۱	۲/۶۹	۰/۹۱	۰/۸۰	۱/۱۶	۳/۲	۱۷۵	۷۰۰
۲۷/۹	۸۴/۴۵	۲۵/۷	۰/۵۰	۵/۸۰	۰/۹۲	۰/۷۶	۱/۳۶	۲/۱	۱۸۰	۹۰۰

۳-۳- اثر هم افزایی اتیلن گلایکول و بوراکس

برای ارزیابی اثر هم افزایی اتیلن گلایکول و بوراکس منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات، ۱۰۰ ppm سدیم کلراید، ۳۰ درصد حجمی اتیلن گلایکول و غلظت‌های مختلف بوراکس در شکل شماره ۷ نشان داده و عوامل پلاریزاسیون در جدول شماره ۷ ارائه شده است. نتایج جدول ۷ نشان می‌دهند افزودن بوراکس تا غلظت ۵۰ ppm ابتدا سبب افزایش جریان پسیو (i_p) و در نتیجه سرعت خوردگی یکنواخت می‌شود در همین حال پتانسیل خوردگی نیز به سمت مقادیر فعال‌تر انتقال می‌یابد. در این شرایط مقاومت به خوردگی حفره‌ای (E_b) تغییری ندارد. در غلظت‌های بالاتر بوراکس تا

۴۵۰ ppm، جریان پسیو (i_p) و سرعت خوردگی یکنواخت به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است. ولی برای غلظت‌های بیشتر بوراکس تا ۷۰۰ ppm سبب افزایش جریان پسیو (i_p) و کاهش زیاد مقدار E_b و محدوده پسیو ($E_b - E_{corr}$) که نشان دهنده کاهش مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای است. بنابراین، نتایج نشان می‌دهد که بوراکس در حضور بازدارنده سیلیکات و در سیستم دارای ۳۰ درصد حجمی اتیلن گلایکول بهترین تاثیر تریادی را در کاهش خوردگی یکنواخت و علاوه بر این مقاومت خوب در برابر خوردگی حفره‌ای دارد. در واقع در این غلظت‌های بهینه برهم کنش مواد بازدارنده سبب افزایش ضخامت و مقاومت فیلم محافظ تشکیل شده بر روی سطح شده است. [۲۸]



شکل ۷- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف بوراکس و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات، ۱۰۰ ppm سدیم کلراید و ۳۰ درصد حجمی اتیلن گلایکول در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

جدول ۷- عوامل پلاریزاسیون برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف بوراکس و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات، ۱۰۰ ppm سدیم کلراید و ۳۰ درصد حجمی اتیلن گلایکول در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

i_p ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	$E_b - E_{corr}$ (mV _{SCE})	E_b (mV _{SCE})	E_{corr} (mV _{SCE})	غلظت بوراکس (ppm)
۱۹/۶	۱۲۸۶	۷۹۳	-۴۹۳	۰
۵۱/۲	۱۴۱۴	۸۷۴	-۵۴۰	۵۰
۷/۴	۹۶۸	۶۴۸	-۳۲۰	۴۵۰
۱۶/۵	۴۰۸	۶۴	-۳۴۴	۷۰۰

نتیجه‌گیری

بررسی تاثیر غلظت اتیلن گلایکول و بوراکس بر رفتار خوردگی فلز فولاد ساده کربنی در حضور سدیم سیلیکات نشان می‌دهد: - با افزایش غلظت اتیلن گلایکول تا ۵۰ درصد حجمی، مقادیر جریان روئینگی کاهش و مقادیر مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد. رفتار بازدارندگی خوردگی فلز فولاد ساده کربنی بیشتر تحت تاثیر یون‌های سیلیکات و در غلظت بالاتر تحت تاثیر اتیلن گلایکول است. اتیلن گلایکول با دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل سبب افزایش پوشش سطح، تشکیل لایه‌ی محافظ اکسیدی و روئین شدن سطح فلز می‌شود. - افزایش غلظت بوراکس از ۰ تا ۴۵۰ ppm منجر به کاهش جریان خوردگی و افزایش مقاومت پلاریزاسیون می‌شود که نشان دهنده جذب

یون‌های بورات روی فیلم اکسید است. اما در غلظت‌های بیشتر بوراکس به علت تاثیر اسیدی بوراکس و تشکیل فیلم اکسید متخلخل، جریان خوردگی افزایش می‌یابد.

- اثر هم افزایی بوراکس و اتیلن گلیکول نشان داد افزودن بوراکس ابتدا سبب تاثیر منفی و سپس تاثیر مثبت بر جریان خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول دارای سدیم سیلیکات، سدیم کلراید می‌شود.

- بررسی نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان دهنده تشکیل لایه محافظ روی سطح فولاد ساده کربنی بود که این لایه از دو بخش شامل یک فیلم سیلیکاتی در بخش بیرونی و یک لایه اکسیدی آهن در بخش داخلی است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از حمایت شرکت گاز استان خراسان رضوی برای تهیه تجهیزات آزمایشگاهی در محل آزمایشگاه آزمون‌های حفاظت صنعتی پژوهشکده نفت و گاز دانشگاه فردوسی مشهد تشکر و قدردانی کنند.

مراجع

- [1] M. Sánchez, J. Gregori, M.C, Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2006, pp. 47-53.
- [2] O. Lahodny-Šarc, L. Kaštelan, The influence of pH on the inhibition of corrosion of iron and mild steel by sodium silicate, *Corrosion Science*, Vol. 21, 1981, pp. 265-271.
- [۳] ا. محقق، ر. عارفی نیا. بررسی الکتروشیمیایی رفتار خوردگی فولاد کربنی C۱۰۱۰ در محلول آب مقطر و ضدیخ در حضور بازدارنده‌های معدنی ترکیبی، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۵، ۱۳۹۴، ۵۷-۴۹.
- [4] R. Gaggiano, P. Moriame, Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio and temperature on the mechanism of interaction of soluble sodium silicate with porous anodic alumina, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, 2011, pp. 1269-1276.
- [5] P.H. Suegama, H.G. demelo, corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, 2008, pp. 2850-2858.
- [6] R. Gaggiano, P. Moriamé, M. Biesemans, I. De Graeve, H. Terryn, Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio and temperature on the mechanism of interaction of soluble sodium silicates with porous anodic alumina, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, 2011, pp. 1269-1276.
- [7] S.T. Amaral, Passivation of pure iron in alkaline solution containing silicate and sulphate-galvanostatic and potentiostatic studies, *Corrosion Science*, Vol. 41, 1999, pp. 636-647.
- [8] M. Salasi, T.shahrabi, E.Roayaei, M.Aliofkhazraei. The electrochemical behavior of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 104, 2007, pp 183-190.
- [9] O. Girciene, R. Ramanauskas, Inhibition effect of sodium nitrite and silicate on carbon steel corrosion in chloride-contaminated alkaline solutions, *Corrosion*, Vol. 67, 2011, pp. 1200-1212.
- [10] W.J. Rossiter, et al., An investigation of the degradation of aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography, *Solar energy materials*, Vol., 11 No. 5, 1985, pp. 455-467.
- [11] E. Samiento-Bustosa, J.G. González Rodriguez, Effect of inorganic inhibitors on the corrosion behavior of 1018 carbon steel in the $\text{LiBr} + \text{ethylene glycol} + \text{H}_2\text{O}$ mixture, *Corrosion Science*, Vol. 50, 2008, pp. 2296-2303.

- [12] M. Saremi, C. Dehghanian, and M.M. Sabet, The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water, *Corrosion Science*, Vol. 48, 2006, pp. 1404-1412.
- [13] I. Danaee, M.N. Khomami, and A.A. Attar, Corrosion of AISI 4130 steel alloy under hydrodynamic condition in ethylene glycol + water + NO₂ solution, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 29, 2013, pp. 89-96.
- [14] K. S. Rajagopalan, K. Venu, M. Viswanathan, Activation of passivated steel in borax solution, *Corrosion Science*, Vol. 9, 1969, pp. 169-177.
- [15] H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, p. 227. John Wiley and Sons (1963)
- [16] E. E. Foad El-sherbini, S. M. Abd-El-Vahab, Electrochemical behavior of tin in sodium borate solutions and the effect of halide ions and some inorganic inhibitors, *Corrosion Science*, Vol. 48, 2006, pp. 1885-1898.
- [17] H. Gao, Q. Li, F. N. Chen, Y. Dai, F. Luo, L. Q. Li, Study of the corrosion inhibition effect of sodium silicate on AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, pp. 1401-1407.
- [18] J.R. Chen, H.Y. Chao, Studies on carbon steel corrosion in molybdate and silicate solutions as corrosion inhibitors, *Surface Science*, Vol. 247, 1991, pp. 352-359.
- [19] M. Ormellese, M. Berra, F. Bolzoni, T. Pastore, Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures, *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, 2006, pp. 536-547.
- [20] A. M. Fekry, M.Z. Fatayerji, Electrochemical corrosion behavior of AZ91D alloy in ethylene glycol, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, pp. 6522-6528.
- [21] H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions, *Corrosion Science*, Vol. 42, 2000, pp. 1669-1683.
- [22] G. Song, D. Stjohn, corrosion behaviour of magnesium in ethylene glycol, *Corrosion Science*, Vol. 46, 2004, pp. 1381-1399.
- [23] S. A. M. Refaey, The corrosion and passivation tin in borate solutions and the effect of halide ions, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, 1996, pp. 2545-2549.
- [24] K. S. Rajagopalan, K. Venu, M. Viswanathan, Activation of passivated steel in borax solution, *Corrosion Science*, Vol. 9, 1969, pp. 169-177.
- [25] N. Goel, *Pharmaceutical Chemistry*, New Delhi, (2007).
- [26] K. N. Mohana, A.M. Badiea, Effect of sodium nitrite-borax blend on the corrosion rate of low carbon steel in industrial water medium, *Corrosion Science*, Vol. 50, 2008, pp. 2939-2947.
- [27] K. S. Rajagopalan, K. Venu, M. Viswanathan, Activation of passivated steel in borax solution, *Corrosion Science*, Vol. 9, 1969, pp. 169-177.
- [28] G. A. Rassoul, D. E. M. Kassim, Corrosion inhibition of aluminum alloy in 50% ethylene glycol solution, *Iraqi journal of chemical and petroleum engineering*, Vol. 8, 2007, pp. 53-59.

