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

نیلوفر نیک‌زاد[۱]، رضا عارفی‌نیا[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 گلایکول و بوراکس در حضور ۹۰۰ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. افزایش غلظت اتیلن گلایکول تا ۳۰ درصد حجمی سبب کاهش جریان خوردگی از ۱۹/۶ تا ۱۲/۱ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌شود در حالی‌که بر پتانسیل شکست تاثیر اندکی دارد. اضافه کردن بیشتر اتیلن گلایکول تا ۵۰ درصد حجمی تاثیر زیادی بر بازداندگی سیستم ندارد. افزودن بوراکس به سیستم محلول دارای سدیم سیلیکات تا ۴۵۰ ppm کاهش زیاد جریان روئین از ۱۹/۶ تا ۴/۶ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع می‌شود. اما افزایش بیشتر غلظت بوراکس سبب کاهش شدید مقاومت فیلم در برابر خوردگی حفره‌ای و یکنواخت خواهد شد. اثر هم‌افزایی بوراکس در محلول دارای غلظت ۳۰ درصد حجمی اتیلن گلایکول، ۹۰۰ppm 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 گلایکول، بوراکس، پلاریزاسیون ، امپدانس الکتروشیمیایی؛

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

Electrochemical Investigation of Synergestic 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 μA.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 μA.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;

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

۱ ـ 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 به‌عنوان 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 ـ فلز در لایه‌ی 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[1] مکانیسم حفاظت سدیم سیلیکات را روی سطح آلومینیوم بررسی کرد و پیشنهاد داد که آنیون‌های سیلیکات با یون‌های آلومینات ($AlOH_4^-$) تشکیل شده طی انحلال فلز واکنش می‌دهند و لایه‌ی محافظی از آنیون‌های آلومینوسیلیکات[2] 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 به‌همراه بازدارنده‌های معدنی دیگر ازجمله سدیم نیتریت، سدیم مولیبدات و فسفات به کار برده‌اند [۳، ۸ و ۹].

درگذشته آب به دلیل قیمت ارزان به‌عنوان مایع خنک‌کننده 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 گلایکول (به‌عنوان 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 گلایکول 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 گلایکول توسط محققان انجام شده است [۱۱]. یکی از نگرانی‌های استفاده از محلول‌های اتیلن گلایکول کاهش pH آن در اثر تشکیل اسیدهای آلی در حین تجزیه و اکسیداسیون حرارتی اتیلن گلایکول 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 به‌عنوان یک بازدارنده خوردگی آندی همراه با بازدارنده‌های دیگر از قبیل سدیم فسفات و سدیم نیتریت استفاده شده است [۱۴، ۱۵ و ۲۴]. بوراکس علاوه بر محلول بودن در آب، در حلال‌های آلی از جمله گلیسرول، اتیلن گلایکول، متانول و استن نیز محلول است. بوراکس هم‌چنین به‌عنوان گدازآور در ذوب فلزات، به‌عنوان 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 گلایکول و بوراکس در سیستم دارای بازدارنده سدیم سیلیکات مورد بررسی قرار نگرفته است. هدف این تحقیق بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف اتیلن گلایکول و بوراکس روی رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی در حضور سدیم سیلیکات به‌عنوان بازدارنده خوردگی و سدیم کلراید به‌عنوان عامل خورنده در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) 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 ـ مواد و روش تحقیق

برای تمام آزمایش‌ها از فولاد ساده کربنی A۱۰۶ به‌عنوان نمونه مورد مطالعه استفاده گردید. ترکیب شیمیایی فلز در جدول شماره ۱ آورده شده است. نمونه های 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 (Na_2SiO_3، $5H_2O$) محصول شرکت BDH انگلیس، به‌عنوان بازدارنده و سدیم کلراید به‌عنوان عامل خورنده و افزودنی‌های اتیلن گلایکول و بوراکس ($Na_2B_4O_7$، $10H_2O$)از شرکت مرک[3] 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 ـ 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

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

آزمون‌های الکتروشیمیایی در یک سل شیشه‌ای سه الکترودی با ظرفیت ۲۰۰ میلی‌لیتر انجام شدند. از یک میله از جنس گرافیت به‌عنوان الکترود کمکی، الکترود کالومل اشباع (SCE)[1] به‌عنوان الکترود مرجع و نمونه ی فولاد ساده کربنی مانت شده به عنوان الکترود کاری استفاده گردید. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات[2] مدل N ۳۰۲ ساخت شرکت اتولب انجام گرفت. قبل از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نمونه‌ها حدود ۱۰۰ دقیقه داخل محلول غوطه‌ور شدند تا پتانسیل مدار باز(OCP) برای حداقل ۳۰ دقیقه ثابت باشد. اندازه‌گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی (PDP)[3] با سرعت روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه در رنج وسیعی از پتانسیل از ۰/۴- ولت زیر پتانسیل خوردگی تا بالای پتانسیل حفره‌دارشدن انجام شد. با توجه به این‌که سیستم دارای رفتار پسیو کامل بود لذا مقدار جریان پسیویتی (i_p) برای همه نمونه‌ها در محدوده حدوده ۱۰۰ میلی‌ولت بالاتر از پتانسیل خوردگی که جریان روئینگی پایدار است (با افزایش پتانسیل تغییری نمی‌کند) محاسبه گردید.

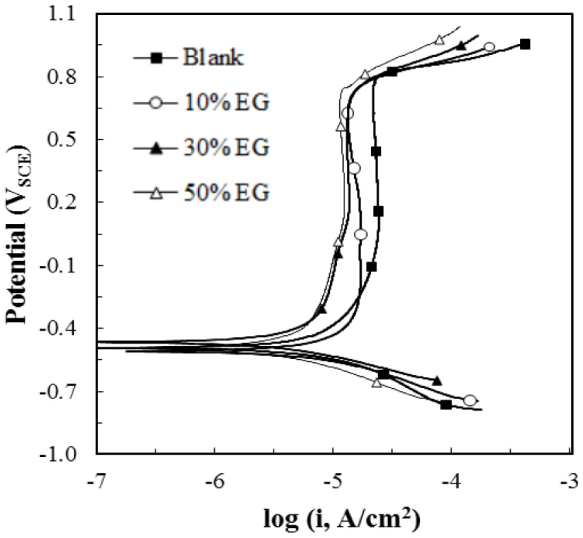
آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی[4] (EIS) در محدوده‌ی فرکانسی بین ۰/۰۱ تا $۱۰^۵$ هرتز با دامنه‌ی ولتاژ ۱۰ میلی‌ولت انجام شد. اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی برای هر نمونه حداقل دوبار تکرار شد تا از تکرارپذیری نتایج اطمینان حاصل شود و سپس نمودارهای امپدانس بصورت نمونه برای هر محلول ارائه شده است.

۳ـ نتایج و بحث

۳ ـ ۱ ـ تاثیر غلظت اتیلن گلایکول

۳ ـ ۱ ـ ۱ ـ روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف اتیلن گلایکول و ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات و ppm ۱۰۰ سدیم کلراید در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. منحنی‌های پلاریزاسیون پتاسیودینامیکی نشان می‌دهد که حالت خوردگی فلز فولاد ساده کربنی بصورت روئین است. عوامل خوردگی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، پتانسیل شکست (E_b)[5]، محدوده‌ی 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[6] (i_p) است. مقادیر بالای بدست آمده برای E_b نشان دهنده مقاومت بالای فیلم محافظ در برابر خوردگی حفره‌ای است. علاوه براین، مقدار بالای pH (حدود ۱۱/۵) در محلول‌های مختلف نشان می‌دهد که شکست لایه روئین در پتانسیل بالا بدلیل اکسیداسیون آب و آزادسازی گاز اکسیژن اتفاق می‌افتد.



شکل ۱ـ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف اتیلن گلایکول و دارای ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات و ppm ۱۰۰ سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

جدول ۲ـ عوامل پلاریزاسیون برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف اتیلن گلایکول و دارای ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات و ppm ۱۰۰ سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

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

1- Saturated calomel electrode
2- Potentiostat/galvanostat
3- Potentiodynamic polarization
4- Electrochemical impedance spectroscopy
5- Breakdown potential
6- Passivity

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد با افزایش غلظت اتیلن گلایکول تا ۳۰ درصد حجمی، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت میل می کند. این رفتار نشان دهنده‌ی مکانیسم حفاظت آندی روی سطح فلز فولاد ساده کربنی است [۱۷]. افزایش غلظت اتیلن گلایکول سبب کاهش اندک پتانسیل شکست می‌شود اما ناحیه روئین تغییر چندانی ندارد. با افزایش غلظت اتیلن گلایکول دانسیته جریان روئین کاهش می‌یابد. این پدیده بواسطه تاثیر مثبت اتیلن گلایکول در تشکیل لایه محافظ بواسطه حضور یون‌های سیلیکات است در واقع مکانیسم روئینگی در این سیستم بیشتر بواسطه حضور یون‌های سیلیکات در محلول و تشکیل لایه‌ی اکسیدی Fe_2O_3 است [۱۸]. اما برای تشکیل این لایه محافظ حضور گروه‌های هیدروکسیل نقش تعیین کننده‌ای دارد [۱۹]. لذا افزایش غلظت اتیلن گلایکول می‌تواند نقش کمکی برای سیلیکات در تشکیل لایه‌ی محافظ در رقابت با یون‌های کلر داشته باشد. اگرچه در غلظت بالای اتیلن گلایکول (۵۰ درصد حجمی) به نظر می‌رسد نقش برهم‌کنش مستقیم اتیلن گلایکول با سطح فلز نیز تاثیرگذار است و سبب افزایش پایداری لایه‌ی روئین وکاهش سرعت انحلال آهن می‌شود [۲۰].

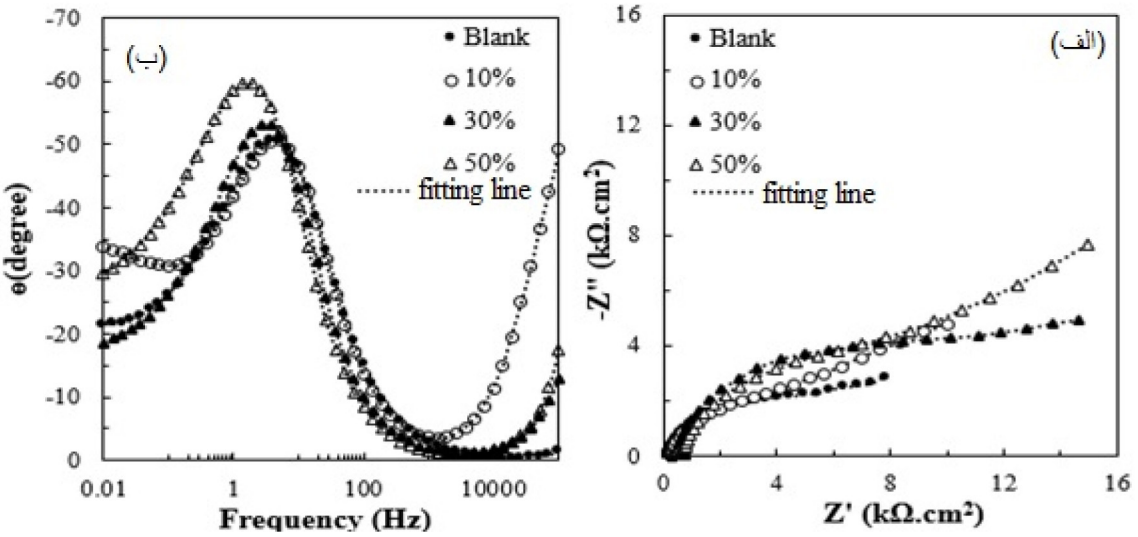
۳ ـ ۱ ـ ۲ ـ روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی‌های امپدانس به دست آمده برای فولاد ساده کربنی در محلول‌های با غلظت‌های مختلف اتیلن گلایکول، ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات و ppm ۱۰۰ سدیم کلراید در شکل شماره ۲ نشان داده شده است. در روش امپدانس الکتروشیمیایی برای شبیه‌سازی رفتار خوردگی سیستم، از مدل مدار معادل استفاده می‌شود. در این تحقیق جهت شبیه‌سازی نتایج از مدار الکتریکی با دو ثابت زمانی استفاده شده است (شکل شماره ۳) که تعدادی از محققان برای سیستم‌های بازدارنده سیلیکات استفاده کرده‌اند [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})[1] است که ظرفیت لایه‌ی دوگانه الکتریکی در زیر فیلم پسیو را نمایش می‌دهد. مقدار خالص ظرفیت خازنی از رابطه ذیل محاسبه می‌شود: [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) می‌باشند.

حلقه‌ی بیرونی مربوط به مشخصات فیلم روئین، شامل مقاومت سیال درون حفرات فیلم (R_f) و المان فاز ثابت (CPE_f) است. این مدار معادل به خوبی توصیف کننده لایه‌های روئین است. عوامل خوردگی را می‌توان با تطبیق این مدار معادل بر نتایج آزمایشگاهی در نمودارهای نایکوئیست بدست آورد. برای این منظور از نرم‌افزار Zview استفاده شد و نتایج در جدول شماره ۳ ارائه شده است. مقاومت پلاریزاسیون (R_p) برابر مجموع مقاومت‌های مدار معادل می‌باشد. نتایج امپدانس به خوبی نتایج پلاریزاسیون پتاسیودینامیکی را تایید می کنند.



شکل ۲ـ طیف‌سنجی امپدانس در قالب منحنی‌های (الف) نایکوئیست و (ب) بد فازی برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف اتیلن گلایکول و دارای ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات و ppm ۱۰۰ سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

1- Constant phase element

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

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

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

$$C_f = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} \qquad (۲)$$

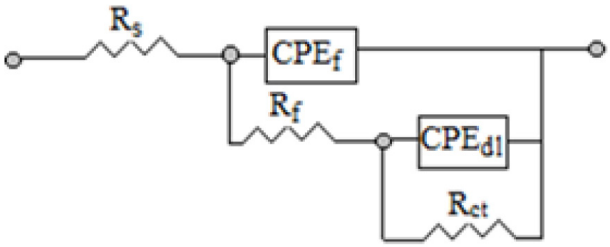
در این معادله ε_0 و ε ثابت دی الکتریک بترتیب خلا و فیلم، A سطح نمونه‌ی در معرض محلول، d ضخامت فیلم است.

کاهش C_{dl} با افزایش غلظت اتیلن گلایکول می‌تواند به تغییر ساختار لایه دوگانه و کاهش ثابت دی الکتریک (ε) به‌علت کاهش نفوذ مولکول‌های آب درون فیلم روئین طبق معادله (۲) مرتبط کرد [۷].

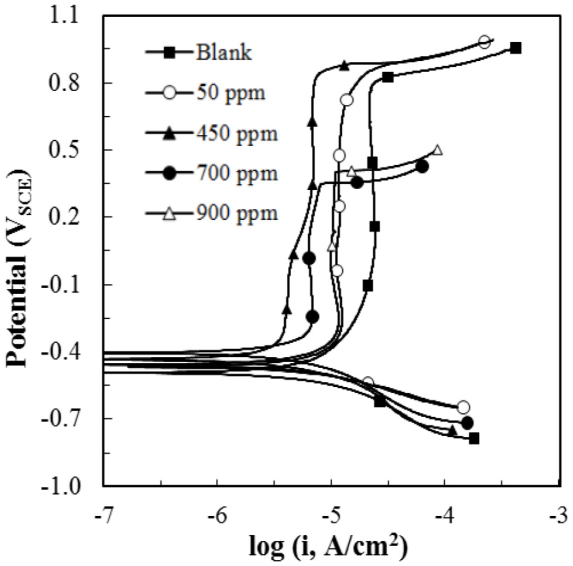
۳ ـ ۲ ـ تاثیر غلظت بوراکس

۳ ـ ۲ ـ ۱ ـ روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در محلول‌ها با غلظت‌های 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 ۳ـ مدار معادل الکتریکی برای شبیه‌سازی رفتار خوردگی براساس اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی



شکل ٤ ـ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی 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 ۳ـ عوامل امپدانس برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف اتیلن گلایکول و دارای ۹۰۰ ppm سدیم سیلیکات و ۱۰۰ ppm سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

غلظت اتیلن گلایکول (%V)	R_S Ω cm²	R_f kΩ cm²	CPE_f $Y_f \times 10^4$ $\Omega^{-1}S^n cm^{-2}$	CPE_f n_f	$C_f \times 10^4$ F cm⁻²	CPE_{dl} $Y_{dl} \times 10^4$ $\Omega^{-1}S^n cm^{-2}$	CPE_{dl} n_{dl}	R_{ct} kΩ cm²	$C_{dl} \times 10^4$ F cm⁻²	R_P kΩ cm²
۰	۱۶۵	۳/۵	۰/۷۰	۰/۸۴	۰/۵۴	۴/۷۰	۰/۴۷	۱۲/۹	۳۶/۲	۱۶/۷
۱۰	۲۷۹	۳/۶	۰/۵۶	۰/۸۴	۰/۴۱	۳/۷۱	۰/۵۳	۲۳/۶	۲۵/۸	۲۷/۵
۳۰	۴۵۶	۶/۱	۰/۴۲	۰/۸۷	۰/۳۴	۳/۴۰	۰/۵۴	۲۷/۵	۲۲/۷	۳۴/۱
۵۰	۶۵۱	۶/۲	۰/۴۱	۰/۸۷	۰/۳۳	۳/۱۰	۰/۵۶	۳۷/۲	۲۱/۸	۴۴/۱

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

جدول ٤ ـ عوامل پلاریزاسیون برای فولاد ساده کربنی در محلول ها با غلظت‌های مختلف بوراکس و دارای ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات و ppm ۱۰۰ سدیم کلراید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

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

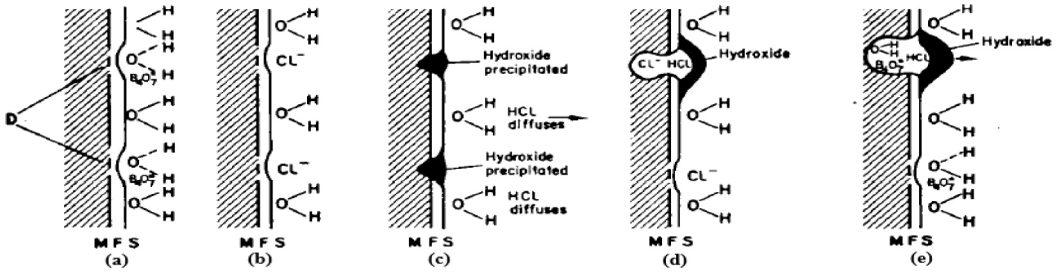
طبق نتایج جدول ۴ با افزایش غلظت بوراکس تا ppm ۷۰۰، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت میل می‌کند. اگرچه فقط تا غلظت ppm ۴۵۰ پتانسیل شکست و ناحیه‌ی روئینگی افزایش و جریان روئینگی کاهش می‌یابد. این مشاهده را می توان به مکانیسم حفاظت آندی بوراکس و افزایش پایداری لایه محافظ تشکیل شده مرتبط کرد [۲۳]. تاثیر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

تغییرات pH برحسب غلظت بوراکس در جدول شماره ۵ نشان داده شده است که با توجه به مقادیر بالای pH، پتانسیل‌های بالای شکست در غلظت‌های کمتر از ppm ۴۵۰ را می‌توان نشان دهنده مقاومت بالای فیلم روئین در حفاظت از خوردگی حفره‌ای دانست و در واقع شکست لایه روئین بواسطه اکسیداسیون آب اتفاق می‌افتد. علاوه براین، با افزایش غلظت بوراکس pH محلول کاهش می‌یابد که در این حالت هیدرولیز سدیم تترابورات با آب طبق واکنش ذیل صورت می‌گیرد [۲۵]:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \leftrightarrow 4H_3BO_3 + 2\,NaOH \qquad (۳)$$

اسید بوریک در آب تا حدودی حل می‌شود. این اسید تک بازی و ضعیف است و به‌عنوان پروتون دهنده عمل نمی‌کند بلکه به‌عنوان اسید لوییس (پذیرنده یون هیدروکسید) عمل می کند [۲۴]:

$$B(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow B(OH)_4^- + H^+ \qquad (۴)$$



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

جدول ۵ ـ 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

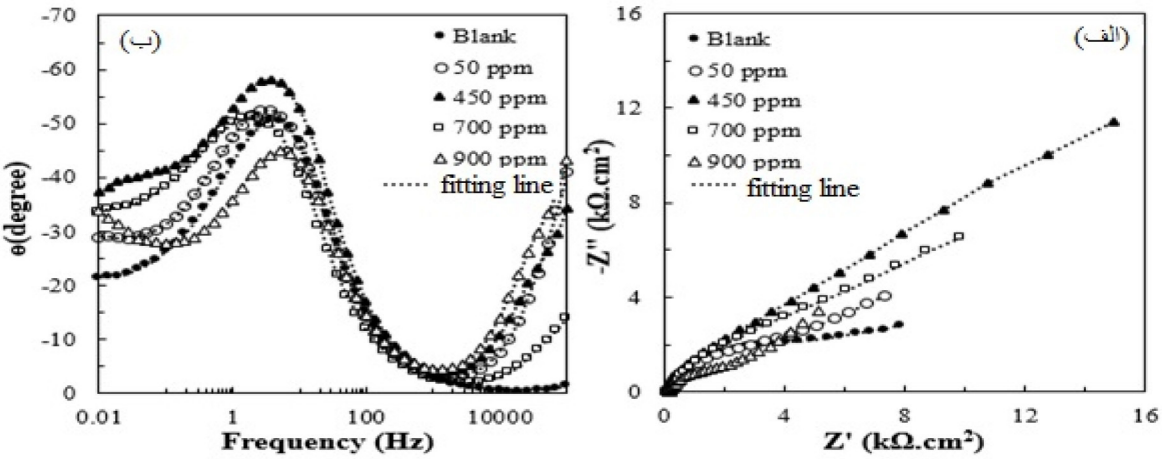
[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

۳ ـ ۲ ـ ۲ ـ روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی‌های امپدانس به دست آمده برای فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف بوراکس و ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات و ppm ۱۰۰ 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 ppm ۴۵۰ به‌طورکلی سبب کاهش مقدار R_s 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 به‌علت نفوذ یون‌های بورات درون لایه‌ی بیرونی و رقابت با یون‌های سیلیکات برای جذب روی سطح فلز باشدکه موجب ناهمگنی بخش بیرونی فیلم روئین ساخته شده توسط پیوندهای شیمیایی سیلیکات ـ 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 وکاهش C_{dl} تا غلظت ppm ۴۵۰، 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 به‌علت 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 ppm ۴۵۰ توصیه می‌شود، [۲۵].



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

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

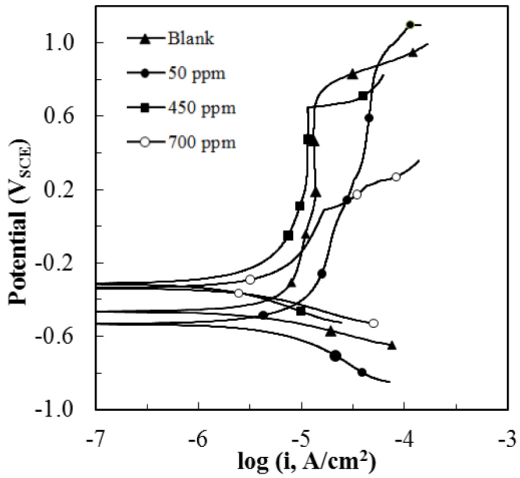
غلظت بوراکس (ppm)	R_S Ω cm²	R_f kΩ cm²	CPE_f $Y_f \times 10^4$ $\Omega^{-1}S^n cm^{-2}$	CPE_f n_f	$C_f \times 10^4$ F cm⁻²	CPE_{dl} $Y_{dl} \times 10^4$ $\Omega^{-1}S^n cm^{-2}$	CPE_{dl} n_{dl}	R_{ct} kΩ cm²	$C_{dl} \times 10^4$ F cm⁻²	R_P kΩ cm²
۰	۱۶۵	۳/۵	۰/۷۰	۰/۸۴	۰/۵۴	۴/۷۰	۰/۴۷	۱۲/۹	۳۶/۲	۱۶/۷
۵۰	۱۶۰	۳/۶	۰/۹۵	۰/۸۴	۰/۷۷	۳/۷۰	۰/۵۰	۲۱/۵	۳۰/۶۹	۲۵/۲
۴۵۰	۱۴۱	۴/۲	۰/۹۷	۰/۸۴	۰/۸۲	۲/۹۲	۰/۶۹	۳۵/۸۸	۸/۲۳	۴۰/۲
۷۰۰	۱۷۵	۳/۲	۱/۱۶	۰/۸۰	۰/۹۱	۲/۶۹	۰/۵۱	۲۷/۶۰	۱۹/۰۴	۳۰/۹
۹۰۰	۱۸۰	۲/۱	۱/۳۶	۰/۷۶	۰/۹۲	۵/۸۰	۰/۵۰	۲۵/۷	۸۴/۴۵	۲۷/۹

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

۳ ـ ۳ ـ اثر هم‌افزایی اتیلن گلایکول و بوراکس

برای ارزیابی اثر هم‌افزایی اتیلن گلایکول و بوراکس منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی فولاد ساده کربنی در محلول‌ها با ppm ۹۰۰ سدیم سیلیکات، ppm ۱۰۰ 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 ppm ۵۰ 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 نـدارد. در غلظـت‌هـــای بالاتر بـوراکـس تا ppm ۴۵۰، جریان پسیو (i_p) و سرعت خوردگی یکنواخت به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است. ولی برای غلظت‌های بیشتر بوراکس تا ppm ۷۰۰ 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 تزایدی را در کاهش خوردگی یکنواخت و علاوه براین مقاومت خوب در برابر خوردگی حفره‌ای دارد. در واقع در این غلظت‌های بهینه برهم‌کنش مواد بازدانده سبب افزایش ضخامت و مقاومت فیلم محافظ تشکیل شده بر روی سطح شده است. [۲۸]



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

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

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

نتیجه‌گیری

بررسی تاثیر غلظت اتیلن گلایکول و بوراکس بر رفتار خوردگی فلز فولاد ساده کربنی در حضور سدیم سیلیکات نشان می‌دهد:

ـ 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.

ـ افزایش غلظت بوراکس از ۰ تا ppm ۴۵۰ منجر به کاهش جریان خوردگی و افزایش مقاومت پلاریزاسیون می‌شود که نشان دهنده جذب

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

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.

ـ اثر هم افزایی بوراکس و اتیلن گلایکول 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.

ـ 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 برخود 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. محققی، 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 SiO_2/Na_2O 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 SiO_2/Na_2O 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 LiBr + ethylene glycol + H2O mixture, Corrosion Science, Vol. 50, 2008, pp. 2296-2303.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

[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.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-25]