



بررسی الکتروشیمیایی تاثیر بازدارنده های معدنی بر رفتار خوردگی فولاد کربنی در محلول آب مقطر و مونواتیلن گلیکول

امیر محقق^۱ (ارائه دهنده مقاله)، رضا عارفی نیا^{۲*}

^۱ دانشجو دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، و مسئول امور بازرسی فنی، شرکت گاز خراسان رضوی

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

چکیده:

در سیستم های انتقال حرارت غیر مستقیم از انواع اتیلین گلیکول برای جلوگیری از یخ زدگی سیستم استفاده می شود. اما این ماده می تواند در اثر تجزیه حرارتی سبب خوردگی فلز شود لذا برای جلوگیری از خوردگی در این سیستم های انتقال حرارت از بازدارنده های خوردگی استفاده می شود. در این تحقیق تاثیر چهار نوع بازدارنده معدنی بر پایه ترکیبی از نیتريت - سیلیکات، مولیبدات - فسفات، مولیبدات - نیتريت و مولیبدات - سیلیکات بر رفتار خوردگی فولاد کربنی C1010 بررسی شده است. برای این منظور از روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در محلول آب مقطر دارای ۳۰ درصد وزنی از مونواتیلن گلیکول و غلظت بهینه بازدارنده بعد از ۱ و ۶۰ روز غوطه وری در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد استفاده شده است. پارامترهای خوردگی برای نتایج آزمایشگاهی محاسبه و با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج این مقایسه ها نشان داد که بازدارنده بر پایه ترکیب مولیبدات - نیتريت دارای بهترین عملکرد ضد خوردگی برای سیستم انتقال حرارت غیر مستقیم در محلول آب مقطر و ۳۰ درصد وزنی مونواتیلن گلیکول است.

کلمات کلیدی

خوردگی، بازدارنده های معدنی، مونواتیلن گلیکول، فولاد کربنی

نکات برجسته پژوهش

- محلول آب و مونواتیلن گلیکول در حضور اکسیژن تجزیه حرارتی شده و نرخ خوردگی فولاد را افزایش می دهد.
- میزان کاهش نرخ خوردگی با استفاده از چهار بازدارنده معدنی مختلف مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت.
- عملکرد بازدارنده ها با انجام آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون مقایسه و بهترین بازدارنده مشخص گردید.



۱- مقدمه

در سیستم های خنک کننده و گرم کننده های دارای سیال واسط انتقال دهنده حرارت، از موناتیلن گلایکول بمنظور جلوگیری از یخ زدگی محلول و خسارات ناشی از آن استفاده می شود. این ترکیب مایعی بی رنگ، با ویسکوزیته پایین، نقطه جوش بالا و انحلال پذیری بسیار زیاد در آب می باشد. اما تجزیه حرارتی این ماده می تواند سبب افزایش خوردگی شود [۱]. محققین تاثیر بازدارنده های خوردگی مختلفی مانند کرومات ها [۲]، نیتريت ها [۳]، مولیبدات ها [۴] را برای جلوگیری از خوردگی در این نوع سیستم های انتقال حرارت مورد مطالعه قرار داده اند. تقریباً در همه این بازدارنده ها، مکانیزم جلوگیری از خوردگی از طریق تشکیل یک کمپلکس محافظ روی سطح فلز شامل واکنش بازدارنده از طریق یک پیوند هیدروژنی با اکسید آهن است. تشکیل این لایه سبب محافظت سطح فلز و جلوگیری از نفوذ یون های مهاجم مانند کلراید می شود [۵]. معمولاً بازدارنده های خوردگی پس از سنتز در آزمایشگاه ها با نام های تجاری به بازار عرضه و در کاربردهای صنعتی استفاده می شوند. در بسیاری از موارد، سازندگان بازدارنده برای رسیدن به حداکثر میزان بازدارندگی و از بین بردن نقاط ضعف بازدارنده ها، آنها را با یکدیگر ترکیب می کنند. معمولاً شرایط کاربرد یک بازدارنده می تواند تاثیر زیادی بر کارایی آن داشته باشد و حتی گاهی سبب ایجاد تاثیر منفی بر میزان خوردگی سیستم شود. با توجه به اینکه ترکیب آب مقطر و موناتیلن گلایکول در بسیاری از سیستم های انتقال حرارت غیر مستقیم استفاده می شود، لذا در این تحقیق تاثیر عملکرد چهار نوع بازدارنده معدنی و ترکیبی مختلف بر میزان خوردگی فولاد کربنی ساده در محیط آب و اتیلن گلایکول، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. برای این منظور از روش آنالیز الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در شرایط محیطی مختلف استفاده شد.

۲- متن اصلی مقاله

۲-۱- مواد و روش تحقیق

از فولاد کربنی ساده AISI C1010 به عنوان فلز پایه استفاده گردید. نمونه های فولادی قبل از استفاده، مطابق با استاندارد ASTM G59-91، تا سمباده ۶۰۰ صیقلی و سپس با استن و آب مقطر شسته شد. برای آماده سازی محیط خوردگی از بازدارنده های معدنی ساخت شرکت انرژی سمنان در غلظت بهینه مطابق جدول شماره ۱ در محیط آب مقطر و ۳۰ درصد وزنی موناتیلن گلایکول استفاده شد.

رفتار ضد خوردگی بازدارنده های معدنی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و در زمان های غوطه وری مختلف، از روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات ساخت شرکت Autolab مدل ۳۰۲N ارزیابی شد. سطح تماس نمونه های فلز خوردگی پس از مدت ۱/۰۸ سانتیمتر مربع بود. برای این منظور ابتدا پتانسیل مدار باز نمونه ها اندازه گیری و سپس اندازه گیری های پلاریزاسیون روی نمونه ها در محدوده ۳۰۰- میلی ولت تا ۳۰۰+ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ ۳۰ میلی ولت بر دقیقه انجام شدند.

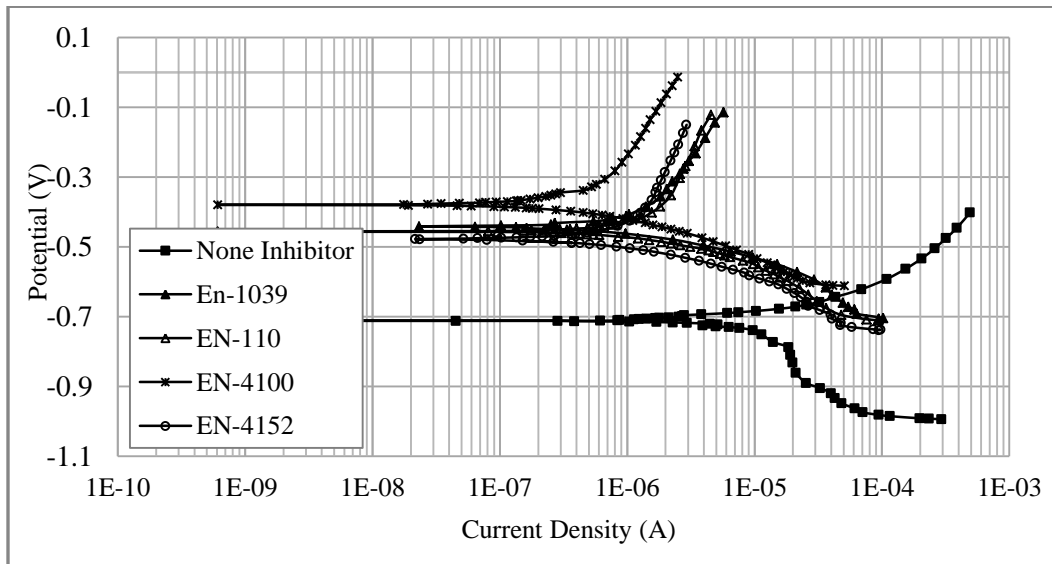
جدول ۱: مشخصات بازدارنده استفاده شده در محلول آب و ۳۰٪ موناتیلن گلایکول

بازدارنده (نام تجاری)	پایه بازدارنده	غلظت بهینه بازدارنده (mg/l)
EN1039	نیتريت - سیلیکات	۱۹۰۰۰
EN110	مولیبدات - فسفات	۲۵۰۰
EN4100	مولیبدات - نیتريت	۳۶۰۰
EN4152	مولیبدات - سیلیکات	۲۰۰۰

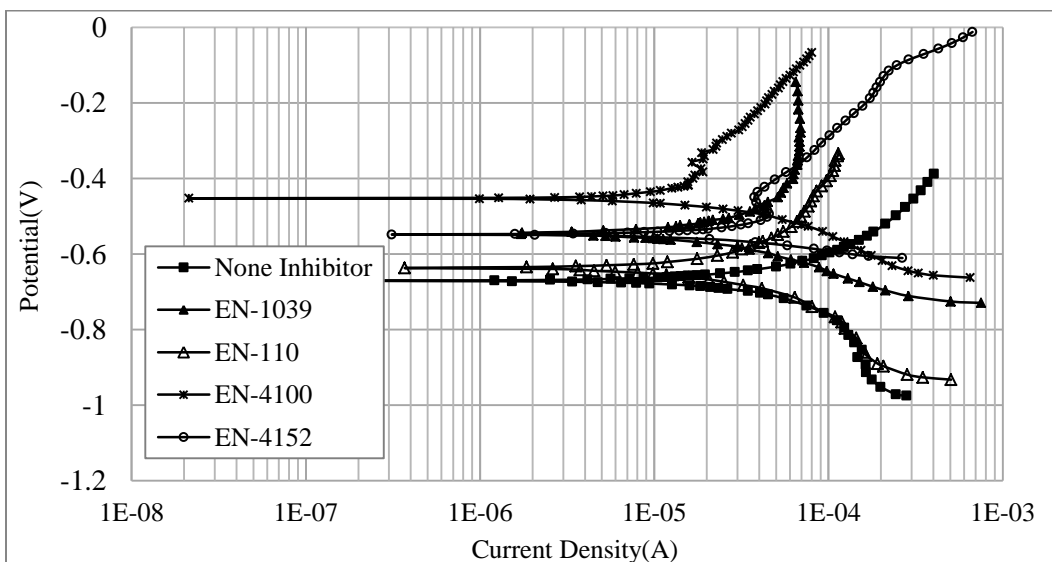


۲-۲- نتایج و بحث

نتایج اندازه گیری های پلاریزاسیون برای نمونه ها در محیط های خوردگی دارای بازدارنده های مختلف در غلظت بهینه در روز اول و ۶۰ام غوطه وری بترتیب در شکل های شماره ۱ و ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱: منحنی پلاریزاسیون نمونه ها در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در حضور بازدارنده های مختلف پس از ۱ روز غوطه وری در محلول آب مقطر و ۳۰٪ مونواتیلن گلیکول



شکل ۲: منحنی پلاریزاسیون نمونه ها در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در حضور بازدارنده های مختلف پس از ۶۰ روز غوطه وری در محلول آب مقطر و ۳۰٪ مونواتیلن گلیکول



پارامترهای خوردگی شامل دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب‌های تافل آندی و کاتدی (β_c و β_a) با استفاده از نرم افزار Nova ۱.۷ به روش برون یابی منحنی پلاریزاسیون محاسبه و در جدول شماره ۲ ارائه شده است. راندمان خوردگی (E) در این جدول نیز از رابطه زیر محاسبه شد:

$$E\% = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن i_{corr} و i_{corr} دانسیته جریان خوردگی به ترتیب در غیاب و در حضور بازدارنده است.

جدول ۲: پارامترهای الکتروشیمیایی محاسبه شده برای خوردگی فولاد کربنی در شرایط مختلف

بازدارنده	زمان غوطه‌وری (روز)	β_a (mV/de)	β_c (mV/de)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	سرعت خوردگی (mm/yr)	E%
Pure	۱	۲۹۸	۹۸	۹/۸۱	-۷۱۱	۰/۱۱۴	-
EN۱۰۳۹	۱	۱۰۰	۶۴۵	۱/۳۴	-۴۴۳	۰/۰۱۶	۸۶/۳
EN۱۱۰	۱	۱۲۶	۱۱۴۶	۲/۷۵	-۴۵۳	۰/۰۳۲	۷۲/۰
EN۴۱۰۰	۱	۸۷	۳۳۴	۰/۴۰۹	-۳۷۹	۰/۰۰۵	۹۵/۸
EN۴۱۵۲	۱	۱۰۹	۱۴۱۹	۱/۲۸	-۴۸۳	۰/۰۱۵	۸۷/۰
Pure	۶۰	۵۰۱	۳۲۲	۹۹/۱۱	-۶۶۹	۱/۱۵۵	-
EN۱۰۳۹	۶۰	۱۶۲	۳۲۱	۳۱/۵۴	-۵۴۹	۰/۳۶۷	۶۸/۲
EN۱۱۰	۶۰	۲۱۸	۳۳۸	۳۵/۸۸	-۶۲۹	۰/۴۱۸	۶۳/۷
EN۴۱۰۰	۶۰	۱۲۲	۱۸۲	۲۲/۹۵	-۴۵۳	۰/۲۶۷	۷۶/۸
EN۴۱۵۲	۶۰	۷۶	۱۲۰	۲۸/۴۰	-۵۴۸	۰/۳۳۱	۷۱/۳

نتایج جدول ۲ نشان می دهد در حضور بازدارنده‌ها، جریان خوردگی فولاد کربنی در محلول آب مقطر و موناتیلن گلیکول در مدت زمان غوطه‌وری کاهش می یابد. علاوه براین، همه بازدارنده ها دارای راندمان بالای ضد خوردگی (بیشتر از ۶۰ درصد) در تمام مدت غوطه‌وری هستند، اگرچه راندمان آنها با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش یافته است. مکانیسم بازدارنده ها در کاهش خوردگی را می توان به تشکیل لایه محافظ حاصل از ترکیب کاتیون های فلزی و آنیون های بازدارنده مربوط کرد. تشکیل این لایه محافظ سبب تاثیر بر واکنش آندی و در نتیجه کاهش سرعت انحلال فلز می شود [۶]. این عامل بصورت کاهش جریان تعادلی واکنش آندی (i) و یا افزایش شیب تافل آندی در نمودارهای پلاریزاسیون می شود. اما نتایج جدول ۲ بیانگر کاهش شیب های تافل آندی در سرعت خوردگی کمتر است، دلیل این رفتار را می توان به تاثیر بیشتر عامل کاهش جریان آندی در مقایسه با شیب های تافل آندی بر جریان خوردگی نسبت داد. همچنین تغییر شیب های تافلی کاتدی برای محلول دارای بازدارنده نسبت به محلول بدون بازدارنده نشان دهنده تاثیر این نوع بازدارنده های بر واکنش های کاتدی نیز است و بطور کلی می توان نتیجه گرفت که این نوع بازدارنده ها دارای مکانیسم مختلط آندی و کاتدی هستند. مقادیر پتانسیل خوردگی محاسبه شده در جدول شماره ۲ نشان می دهد که در همه محلول های دارای بازدارنده خوردگی در مقایسه با محلول بدون بازدارنده، پتانسیل خوردگی دارای مقادیر بزرگتری است که تاییدکننده مکانیسم حفاظت آندی بازدارنده های خوردگی است [۷].

مقایسه عملکرد ضد خوردگی بازدارنده های مختلف در جدول ۲ نشان می دهد که بازدارنده برپایه مولیبدات - نیتريت (EN۴۱۰۰) دارای بهترین عملکرد ضد خوردگی (حدود ۹۵ درصد در ابتدای غوطه وری) نسبت به سایر بازدارنده ها است، که در تحقیقات علمی مشابه نیز به آن اشاره شده است [۸، ۹].



هنگامی که از این بازدارنده استفاده می‌شود، نیتريت سبب تشکیل فیلم محافظ اکسید فلزی و مولیبدات سبب تشکیل یک کمپلکس فلزی محافظ شامل اکسید فلزی و بازدارنده می‌شود. این جذب، بار سطحی را منفی کرده و بدین ترتیب یونهای مهاجم (کلرید و سولفات) را دفع خواهد کرد. مولیبدات همچنین رشد خوردگی‌های حفره‌ای را متوقف می‌کند لذا ترکیب مولیبدات و نیتريت دارای اثر هم‌افزایی بر عملکرد ضد خوردگی بازدارنده دارد.

اطلاعات جدول ۲ نشان دهنده افزایش سرعت خوردگی با افزایش زمان غوطه وری برای همه بازدارنده‌ها است که این رفتار را می‌توان به دو عامل کاهش غلظت بازدارنده و اسیدی شده محیط بدلیل تجزیه حرارتی اتیلن گلايکول نسبت داد.

۳- نتیجه گیری:

مقایسه عملکرد ضد خوردگی چهار نوع بازدارنده معدنی مختلف نشان دهنده تاثیر مثبت این نوع بازدارنده‌ها در کاهش سرعت خوردگی فلز در محلول آب مقطر و ۳۰ درصد مونو اتیلن گلايکول بود. نتایج آزمایشات پلاریزاسیون تایید کننده مکانیسم حفاظت آندی برای این بازدارنده‌های معدنی بود.

در این میان، بازدارنده برپایه مولیبدات - نیتريت بواسطه ترکیب مکانیسم‌های ضد خوردگی، بهترین عملکرد ضد خوردگی را نشان داده است. تجزیه ضد یخ در طول زمان غوطه وری در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد یکی از عوامل موثر بر افزایش سرعت خوردگی فلز بوده است.

۴- مراجع

1. Rossiter, W.J., et al., *An investigation of the degradation of aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography*. Solar energy materials, ۱۹۸۵. ۱۱(۵): p. ۴۵۵-۴۶۷.
2. Aramaki, K., *The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated ۰.۵ M NaCl*. Corrosion Science, ۲۰۰۱. ۴۳(۳): p. ۵۹۱-۶۰۴.
3. Danaee, I., M.N. Khomami, and A.A. Attar, *Corrosion of AISI ۴۱۳۰ steel alloy under hydrodynamic condition in ethylene glycol + water + NO₂ solution*. Journal of Materials Science & Technology, ۲۰۱۳. ۲۹(۱): p. ۸۹-۹۶.
4. Saremi, M., 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, ۲۰۰۶. ۴۸(۶): p. ۱۴۰۴-۱۴۱۲.
5. Sakashita, M. and N. Sato, *The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions*. Corrosion Science, ۱۹۷۷. ۱۷(۶): p. ۴۷۳-۴۸۶.
6. Revie, R.W. and H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*. fourth ed ۲۰۰۸: Wiley. ۴۹۶.
7. Yan, Y., et al., *Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in ۱ M HCl solution*. Electrochimica Acta, ۲۰۰۸. ۵۳(۲۰): p. ۵۹۵۳-۵۹۶۰.
8. Ali, M., C. Mustafa, and M. Habib, *Effect of molybdate, nitrite and zinc ions on the corrosion inhibition of mild steel in aqueous chloride media containing cupric ions*. Journal of Scientific Research, ۲۰۰۸. ۱(۱): p. ۸۲-۹۱.
9. Mustafa, C., S. Shahinoor, and I. Dulal, *Corrosion behaviour of mild steel in moderately alkaline to acidic simulated cooling water containing molybdate and nitrite*. British Corrosion Journal, ۱۹۹۷. ۳۲(۲): p. ۱۳۳-۱۳۷.