

بررسی اثر pH بر رفتار خوردگی کربن استیل در محلول سیستم‌های خنک‌کننده

دانیال ابروانی، دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد،

Danialiravani94@mail.um.ac.ir

رضا عارفی‌نیا، دکتری مهندسی شیمی، عضو هیئت علمی گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد،

Arefinia@um.ac.ir

چکیده

در این مطالعه اثر افزایش pH بر رفتار خوردگی کربن استیل با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، در حضور غلظت یک میلی‌مولار از سدیم فسفات و یون کلر که به ترتیب به عنوان بازدارنده خوردگی و یون خورنده در سیستم‌های خنک‌کننده عمل می‌کنند، در دمای محیط مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده، زمانیکه محلول دارای $\text{pH} = 11$ می‌باشد، نقطه‌ای بحرانی محسوب می‌شود که در آن مقاومت در برابر خوردگی یکنواخت به حداکثر مقدار خود می‌رسد. همچنین در این نقطه، آغاز رفتار روئینگی سیستم مشاهده می‌شود، که نشان‌دهنده مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای است. با افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۱۱، مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای، همچنان روند افزایشی خود را حفظ می‌کند و این درحالی است که مقاومت در برابر خوردگی یکنواخت روند کاهشی می‌یابد. در نتیجه برای غلظت یک میلی‌مولار از سدیم فسفات و یون کلر به همراه $\text{pH} = 11$ ، بهترین عملکرد بازدارندگی در برابر خوردگی مشاهده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: خوردگی، کربن استیل، سدیم فسفات، اثر pH، بازدارندگی، روئینگی، سیستم‌های خنک‌کننده.

۱. مقدمه و مبانی نظری

بمنظور جلوگیری یا به حداقل رساندن خسارات ناشی از خوردگی، روش‌های مختلفی وجود دارد که استفاده از بازدارنده‌های خوردگی از جمله این روش‌ها می‌باشد [۱-۳]. فسفات ترکیبی غیرآلی و غیرسمی می‌باشد که ترکیبات مختلف آن نظیر تری‌سدیم فسفات^۱ (Na_3PO_4)، دی‌سدیم هیدروژن فسفات^۲ (Na_2HPO_4)، دی‌سدیم مونوفلوراید فسفات^۳ ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) و دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات^۴ (K_2HPO_4) به عنوان بازدارنده خوردگی در بتن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴-۹]. همچنین فسفات به علت دارا بودن خاصیت ضد رسوب، بازدارنده‌ای رایج در بویلرها و سیستم‌های خنک‌کننده می‌باشد که حداکثر غلظت مورد استفاده از آن در این سیستم‌ها هیچگاه از یک میلی‌مولار تجاوز نمی‌کند [۱۰-۱۱]. در این تحقیق، هدف بررسی رفتار خوردگی سیستم‌های خنک‌کننده در غلظت یک میلی‌مولار فسفات به عنوان بازدارنده خوردگی و غلظت برابر یون خورنده کلر، در مقادیر pH بین ۹ تا ۱۲ و دمای محیط می‌باشد.

^۱ Trisodium phosphate

^۲ Disodium hydrogen phosphate

^۳ Disodium mono fluoride phosphate

^۴ Dipotassium hydrogen phosphate

۲. روش و مراحل تحقیق

آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات شرکت Autolab مدل PGSTAT-302N و سل الکتروشیمیایی دارای سه الکترواد در ظرف شیشه‌ای محتوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول صورت پذیرفتند. در این آزمون‌ها از الکترواد کالومل اشباع^۱ (SCE) به عنوان الکترواد مرجع و پلاتین به عنوان الکترواد کمکی، در کنار الکترواد کاری کربن‌استیل استفاده شد. در جدول ۱ ترکیب شیمیایی کربن استیل درجه SA-106 C مورد استفاده در این مطالعه لیست شده است [۱۲].

جدول ۱. ترکیب شیمیایی کربن استیل درجه SA-106 C

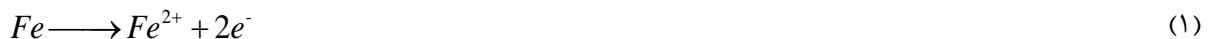
Elements	C	Mn	P	S	Si	Cr	Cu	Mo	Ni	V	Fe
Composition (wt. %)	0.35	1.06	0.04	0.04	0.10	0.40	0.40	0.15	0.40	0.08	Balance

بمنظور ایجاد سطحی مربعی شکل با مساحت یک سانتی‌متر مربع در تماس با محلول، نمونه‌های کربن‌استیل در نظر گرفته شده با استفاده از رزین اپوکسی مانده شدند. از سوی دیگر پیش از انجام آزمون سطح نمونه‌ها با استفاده از سمباده درجه ۳۲۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ صیقل، سپس با استون و آب مقطر مورد شستشو قرار گرفتند. تمامی آزمون‌ها با انجام سه مرتبه تکرار، جهت رسیدن به نتایج یکسان و تکرارپذیر صورت پذیرفتند. برای ثابت شدن پتانسیل مدار باز^۲ (OCP) پیش از انجام آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، تمامی نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول مورد نظر و دمای محیط غوطه‌ور شدند. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در حالت هوادهی، با اعمال پتانسیل ۴۰۰- میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با نرخ اسکن ۰/۳۳ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد.

محلول اولیه دارای غلظت یک میلی‌مولار از دی‌سدیم‌هیدروژن فسفات بمنظور تأمین یون فسفات و غلظت یک میلی‌مولار سدیم کلراید^۳ (NaCl) با خلوص بالا، جهت تأمین یون خورنده کلر می‌باشد. با استفاده از سدیم‌هیدروکسید^۴ (NaOH) با خلوص بالا، غلظت یون هیدروکسید و در نتیجه سطح pH محلول افزایش یافت.

۳. ارائه و تحلیل نتایج

در جدول ۲ پارامترهای حاصل از نتایج آزمون‌های انجام شده، گزارش شده است. در $pH = 9$ و $pH = 10$ رفتار خوردگی، فعال است و واکنش‌های آندی و کاتدی طبق روابط ۱ و ۲ بر سطح نمونه‌ها صورت می‌پذیرند. رفتار خوردگی فعال نشان از عدم وجود لایه روئین بر سطح نمونه‌ها می‌باشد، که دلیل آن غلبه یون خورنده کلر بر یون هیدروکسید در هنگام رقابت برای تشکیل لایه روئین می‌باشد. با افزایش pH به مقادیر بیش از ۱۱، یون هیدروکسید بر یون خورنده کلر غلبه می‌کند و در نتیجه لایه روئین که با توجه به نمودار پوربه آهن [۳]، بیشتر شامل هماتیت^۵ (Fe_2O_3) می‌باشد، بنابر رابطه ۳ ایجاد می‌شود.



¹ Saturated calomel electrode

² Open circuit potential

³ Sodium chloride

⁴ Sodium hydroxide

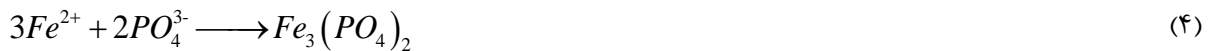
⁵ Hematite

در مقادیر pH پایین، به علت وجود رقابت برای جذب بر سطح فلز بین یون فسفات و یون کلر، نرخ خوردگی کاهش داشته است. این در حالی است که در pH برابر ۱۱ علاوه بر تشکیل لایه روئین، لایه رسوب فسفات تشکیل و در حالت حداکثر کارایی خود قرار می‌گیرد و در نتیجه باعث کاهش جریان خوردگی و همزمان با آن افزایش پتانسیل خوردگی می‌شود، که نشان از حفاظت بصورت آندی و مقاومت در برابر خوردگی یکنواخت است. از سوی دیگر در مقادیر pH بیش از ۱۱، پتانسیل حفره‌دار شدن افزایش می‌یابد که دلیل آن غلبه یون هیدروکسید در رقابت با یون کلر و در نتیجه ضخیم‌تر شدن لایه روئین می‌باشد. در نتیجه، pH = ۱۱ نقطه‌ای بحرانی می‌باشد که در آن حداقل جریان خوردگی و آغاز روئینگی سیستم مشاهده می‌شود.

جدول ۲. پارامترهای حاصل از نتایج آزمون‌های انجام شده

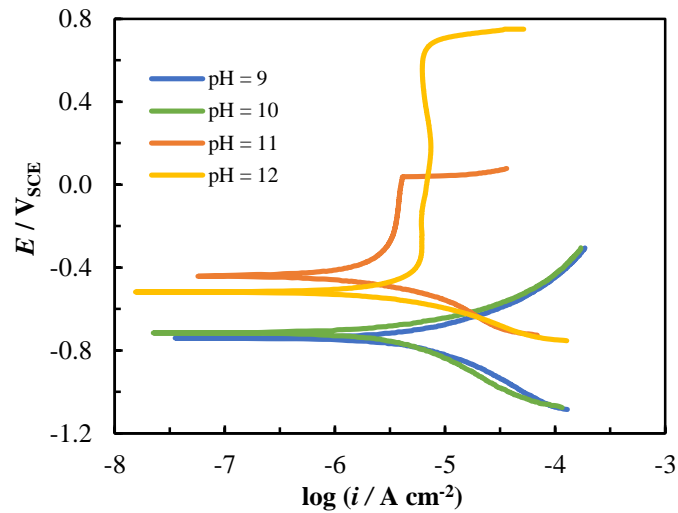
pH	corrosion status	OCP (V)	E_{corr} (V)	E_{pit} (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Corrosion rate (mm/year)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	PO_4^{3-} Mole fraction	HPO_4^{2-} Mole fraction
9	Active	-0.685	-0.741	-	6.288	0.074	0.147	-0.279	0.06	0.94
10	Active	-0.670	-0.712	-	3.895	0.046	0.207	-0.295	0.38	0.62
11	Passive	-0.327	-0.439	0.036	2.960	0.035	-	-0.109	0.86	0.14
12	Passive	-0.354	-0.519	0.674	5.918	0.069	-	-0.158	0.98	0.02

زمانیکه در سیستم pH = ۱۱ می‌باشد، ترکیب فسفات موجود در لایه رسوب تشکیل شامل $Fe_3(PO_4)_2$ و $Fe(HPO_4)$ می‌باشد، که طبق رابطه ۴ و رابطه ۵ ایجاد می‌شود. بیشترین ترکیب فسفات موجود در این لایه $Fe_3(PO_4)_2$ می‌باشد که با افزایش pH از میزان ترکیب $Fe(HPO_4)$ کاسته شده و $Fe_3(PO_4)_2$ جایگزین آن می‌گردد.



۴. جمع بندی

در نقطه‌ای که محلول دارای pH = ۱۱ می‌باشد، به این علت که لایه رسوب فسفات به حداکثر کارایی خود می‌رسد، کمترین جریان خوردگی مشاهده می‌شود. این در حالی است که با توجه به افزایش جریان خوردگی در pH = ۱۲ نسبت به pH = ۱۱، می‌توان دریافت که کارایی لایه رسوب فسفات کاهش می‌یابد، اما کارایی لایه روئین به دلیل افزایش غلظت یون هیدروکسید و غلبه کردن بر یون خورنده کلر، در حال افزایش است. در شکل ۱ نمودارهای حاصل از انجام آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به تصویر کشیده شده است.



شکل ۱. نمودارهای حاصل از انجام آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

۵. تشکر و قدردانی

از شرکت گاز استان خراسان رضوی بابت فراهم آوردن تجهیزات آزمایشگاهی جهت استفاده در آزمون‌ها، بی‌نهایت سپاس‌گذاریم.

۶. منابع

- [1] Z. Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control. Butterworth-Heinemann, 2006.
- [2] R. W. Revie and H. H. Uhlig, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- [3] E. McCafferty, Introduction to corrosion science. Alexandria: Springer, 2010.
- [4] A. Bastos, M. Ferreira, and A. Simões, "Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET," Corrosion Science, vol. 48, no. 6, pp. 1500-1512, 2006.
- [5] H. Kumar, V. Saini, D. Kumar, and R. Chaudhary, "Influence of trisodium phosphate (TSP) antiscalant on the corrosion of carbon steel in cooling water systems," Indian J. Chem. Technol, vol. 16, pp. 401-410, 2009.
- [6] S. A. El Haleem, S. A. El Wanees, E. A. El Aal, and A. Diab, "Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions," Corrosion science, vol. 52, no. 2, pp. 292-302, 2010.
- [7] D. M. Bastidas, M. Criado, V. La Iglesia, S. Fajardo, A. La Iglesia, and J. Bastidas, "Comparative study of three sodium phosphates as corrosion inhibitors for steel reinforcements," Cement and Concrete Composites, vol. 43, pp. 31-38, 2013.
- [8] H. Nahali, L. Dhouibi, and H. Idrissi, "Effect of Na_3PO_4 addition in mortar on steel reinforcement corrosion behavior in 3% NaCl solution," Construction and Building Materials, vol. 78, pp. 92-101, 2015.
- [9] A. Mohagheghi and R. Arefinia, "Corrosion inhibition of carbon steel by dipotassium hydrogen phosphate in alkaline solutions with low chloride contamination," Construction and Building Materials, vol. 187, pp. 760-772, 2018.
- [10] J. W. McCoy, The Chemical treatment of boiler water. Chemical Publishing Company New York, 1981.
- [11] P. R. Pukorius, "Effectively Evaluating Cooling Water Treatment Programs," NACE, 1988.
- [12] D. Gandy, Carbon steel handbook (Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA). 2007.