

ارزیابی اثر بازدارندگی دی اتیلن گلايکول بر روی خوردگی فولاد A105 در محیط آب دریا و HCl

وحید محمدی^۱، ابوذری طاهری^{۱*}، ابوالقاسم محمدی^۲، محمد زکریا نژاد میری^۳

^۱ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد لامرد، لامرد

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد لامرد

^۳ گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۰/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۶/۰۱

چکیده

در این کار، کارایی دی اتیلن گلايکول (DEG) به عنوان بازدارنده خوردگی بر روی فولاد کربنی A105 در دو محیط HCl 5 M و آب دریای خلیج فارس به کمک آزمون‌های الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری‌های کاهش وزن بررسی شده است. نتایج نشان داد که DEG در محیط HCl 5 M و آب دریا، به ترتیب با غلظت‌های ۵۰ و ۱۵۰ ppm بیشترین اثر بازدارندگی را دارد. نتایج اندازه‌گیری‌های کاهش وزن در توافق با آزمون‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی بود. همچنین مشخص شد که DEG در محیط اسیدی به عنوان بازدارنده مختلط و در محیط آب دریا به عنوان بازدارنده آندی رفتار می‌کند. بررسی اثر دما بر عملکرد DEG نشان داد که با افزایش دما سرعت خوردگی فولاد در هر دو محیط افزایش می‌یابد اما در دمای $25^{\circ}C$ ، DEG بیشترین اثر بازدارندگی را در آب دریا نشان می‌دهد. علاوه بر این مشخص شد که فرآیند جذب DEG بر روی سطح فولاد در هر دو محیط از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند و فرآیند جذب بطور خودبخودی انجام می‌شود.

واژگان کلیدی: خوردگی، فولاد کربنی A105، بازدارنده، دی اتیلن گلايکول، پلاریزاسیون الکتروشیمیایی، اندازه‌گیری کاهش وزن

۱- مقدمه

لوله‌های فولادی نقش مهمی را در انتقال گازها و مایعات در سرتاسر جهان ایفا می‌کنند. در صنایع استخراج و انتقال نفت و گاز نیز، فولادهای کربنی به گونه گسترده‌ای بکار می‌روند [۱]. آب همراه در فرآیندهای تولید نفت به دلیل دارا بودن بسیاری از عوامل خوردنده همانند CO_2 ، H_2S ، اسیدهای آلی و نمک‌ها اثر بسیار مهمی در خوردگی داخلی لوله‌های فولادی دارد [۳-۵]. هر چند مقاومت به خوردگی فولادهای کربنی کم می‌باشد، اما به دلایل اقتصادی به دیگر فلزها ترجیح داده می‌شوند. به دلیل اینکه جایگزینی، تعمیرات و نگهداری این لوله‌ها بسیار گران قیمت و وقت‌گیر است، بنابراین خوردگی یکی از مشکلات جدی در صنایع است [۲].

اسیدهای معدنی به‌ویژه هیدروکلریک اسید به‌وفور در فرآیندهای صنعتی از قبیل تمیزکاری با اسید، اسید شویی، رسوب زدایی با اسید و اسیدی کردن چاه‌های نفت استفاده می‌شود [۶]. در صنایع نفت، معمولاً از HCl ۱۵٪ برای اسیدی کردن استفاده می‌شود زیرا پس از استفاده از HCl هیچگونه فرآورده نامحلولی بجا نمی‌ماند و از نظر تجاری نیز ارزان و در دسترس است. اما از سوی دیگر این اسید به پوشش‌های فلزات و لوله‌ها حمله می‌کند. بنابراین فرآیندهای اسید شویی و اسیدی کردن همراه با افزودن بازدارنده‌های خوردگی انجام می‌شود تا مشکلات مربوط به خوردگی لوله‌ها کمتر شود [۷]. یک بازدارنده خوردگی ماده‌ای است که وقتی که به مقدار کم به محیط خورنده افزوده می‌شود، ویژگی خوردگی محیط را کم می‌کند. بازدارنده‌های خوردگی با مداخله در واکنش‌های آندی، کاتدی و یا هر دو، عمل می‌کنند. بیشتر بازدارنده‌های شناخته شده ترکیبات آلی دارای اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد، و الکترون‌های π غیر مستقر هستند [۶]. معمولاً گروه‌های عاملی قطبی به عنوان مرکز واکنش برای برقراری فرآیند جذب سطحی در نظر گرفته می‌شود [۸]. معلوم شده است که مولکول‌های آلی خوردگی را از طریق جذب سطحی در فصل مشترک فلز- محلول باز می‌دارند و لایه جذب سطحی شده همانند یک سد عمل کرده و فلز را از محیط خورنده جدا می‌کند [۹ و ۱۰].

دی‌اتیلن گلایکول (DEG) به عنوان یک محصول فرعی، در هنگام سنتز اتیلن گلایکول از هیدرولیز اتیلن اکسید، تولید می‌شود و بوسیله تقطیر قابل جداسازی است. DEG کاربردهای گسترده‌ای را به عنوان حلال، نرم کننده (در صنایع تولید چوب پنبه، چسب و کاغذ)، افزودنی جوهر چاپ، عامل یخ زدا برای باند فرودگاه و هواپیما، و عامل خشک کننده گازها دارد [۱۱]. تاکنون مطالعات زیادی در مورد اثر خوردگی اتیلن گلایکول در آب بر روی فلزات مختلف از قبیل انواع گوناگون فولادها [۱۲-۱۵] و منیزیم [۱۶] انجام شده است و نشان داده شده که وجود اتیلن گلایکول در آب باعث افزایش سرعت خوردگی می‌شود. از سوی دیگر اثر بازدارندگی اتیلن گلایکول در کاهش خوردگی محلول‌های آبی در سیستم‌های جریان‌دار نیز به اثبات رسیده است [۱۷]. با این وجود در مورد اثر دی اتیلن گلایکول بر روی پدیده خوردگی در محیط‌های آبی تاکنون مطالعه‌ای انجام نشده است. در این کار پژوهشی اثر دی اتیلن گلایکول بر روی خوردگی فولاد کربنی A105 در محیط HCl 5 M و آب دریا به روش‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری کاهش وزن بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- آماده سازی نمونه فولاد

در این پژوهش از نمونه‌ی فولاد کربنی A105 استفاده شد که ترکیب شیمیایی این نوع فولاد در جدول ۱ آورده شده است. این نوع فولاد جزء فولادهای با کربن متوسط می‌باشد که بر اساس استانداردهای معرفی شده از طرف مؤسسه‌ی نفت آمریکا

(API)^۱ طراحی و ساخته می‌شود. از این نوع فولاد در ساخت لوله به منظور انتقال نفت، گاز و آب در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی استفاده می‌شود.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کربنی A105 [۱۸]

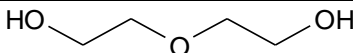
عنصر	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	V
درصد وزنی	۰/۳۵	۰/۶-۱/۰۵	۰/۰۳۵	۰/۰۴	۰/۳۵-۰/۱	۰/۴	۰/۴	۰/۳	۰/۱۲	۰/۰۸

آماده سازی نمونه‌ی فولادی بدین صورت است که ابتدا قطعه فلز تهیه شده در ابعاد $1 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}^3$ برش زده شده و به یک سیم مسی لحیم می‌شود. سطوح پشت و جانی نمونه و همچنین محل اتصال نمونه‌ی فولاد و سیم مسی به وسیله رزین اپوکسی کاملاً پوشانده می‌شود به گونه‌ای که مساحت فلز در معرض با محلول، برابر 1 cm^2 باشد. در ادامه سطح برهنه‌ی نمونه‌ی فلزی، توسط کاغذ سنباده با شماره ۸۰۰ و ۱۲۰۰، صیقل داده و جهت چربی زدایی با استون شسته می‌شود و در هوای اتاق خشک می‌گردد. این نمونه‌ی فولاد به عنوان الکتروود کار در بررسی‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- مواد و محلول سازی

برای تمام محلول سازی‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد. محلول آزمایش شامل هیدروکلریک اسید ۵ مولار بود که از HCl ۳۷٪ خریداری شده از شرکت مرک آلمان تهیه شد. همچنین نمونه‌ی آب دریا از سواحل خلیج فارس در بندر پارسین (واقع در استان هرمزگان) تهیه شد و قبل از استفاده بوسیله کاغذ صافی صاف شد تا ذرات معلق موجود در آن حذف شود. دی اتیلن گلیکول نیز از شرکت مرک تهیه شد که مشخصات آن در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی دی اتیلن گلیکول (DEG)

فرمول شیمیایی	جرم مولی (g/mol)	چگالی (g/ml)	فرمول ساختاری	شکل ظاهری
$C_4H_{10}O_3$	۱۰۶/۱۲	۱/۱۱۸		مایعی بی رنگ

برای تهیه دو محلول اولیه با غلظت‌های 10^2 ppm و 10^4 ppm دی اتیلن گلیکول، به ترتیب مقادیر 0.45 mL و 0.45 mL از DEG در دو بالن حجمی 50 mL ریخته و با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شد. برای تهیه غلظت‌های مختلف DEG در سل الکتروشیمیایی، حجم‌های مناسب از هر یک از این دو محلول اولیه به سل اضافه شد.

^۱- American Petroleum Institute (API)

۳-۲- آزمایش‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

تمام آزمایش‌های پلاریزاسیون با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات μ AutolabIII ساخت کشور هلند مجهز به PGSTAT30 که با نرم افزار NOVA 1.5 و توسط یک کامپیوتر کنترل می‌شود، انجام شد. این دستگاه دارای یک سل شیشه‌ای سه الکترودی، شامل یک الکتروکاتود کالومل اشباع، میله پلاتینی و قطعه فلز فولاد کربنی A105 است که به ترتیب به عنوان الکترودهای مرجع، کمکی و کار استفاده می‌شوند. همه آزمایش‌ها در محلول ساکن انجام شدند. در ابتدای هر آزمایش، جهت بدست آمدن شرایط پتانسیل مدار باز^۱ (OCP) یا پتانسیل خوردگی فلز (E_{corr})، الکتروکاتود کار (نمونه‌ی قطعه فولادی A105) به مدت ۳۰ دقیقه جهت رسیدن به حالت تعادل درون ۲۵ mL محلول آزمایش غوطه‌ور می‌شود. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با تغییر خودکار پتانسیل در محدوده تافل با دامنه‌ی ± 250 mV نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش پتانسیل $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ و حداکثر زمان تعیین OCP، ۵ دقیقه و در شرایط دمایی یکسان (در دمای اتاق یا در برخی موارد دماهای دیگر) ثبت شدند. با استفاده از نرم افزار NOVA 1.5؛ منحنی‌های پلاریزاسیون تجزیه و تحلیل شده، ناحیه‌ی تافلی آن شناسایی شده و تا پتانسیل خوردگی^۲ برون یابی می‌شود و شیب‌های تافلی آندی و کاتدی بدست می‌آید. به منظور اطمینان از تکرار پذیری نتایج آزمایش‌ها، اندازه‌گیری‌ها حداقل سه بار تکرار شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون در دو محیط خورنده؛ محلول هیدروکلریک اسید ۵ M و آب دریا، و با وجود غلظت‌های مختلف بازدارنده ثبت شدند.

بازده بازدارندگی (%IE) با رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۷]:

$$\%IE = [(j_{corr}^0 - j_{corr})/j_{corr}^0] \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله j_{corr}^0 و j_{corr} به ترتیب، چگالی‌های جریان خوردگی در شرایط بدون حضور بازدارنده و در حضور بازدارنده می‌باشد.

مقاومت پلاریزاسیون^۳ (R_p) از شیب نمودار حاصل از رسم تغییرات پتانسیل نسبت به چگالی جریان برای یک محدوده‌ی خطی اطراف پتانسیل خوردگی بدست می‌آید. R_p نیز با استفاده از معادله‌ی استرن - گری^۴ به چگالی جریان خوردگی تبدیل می‌شود [۱۹]:

$$j_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) R_p} \quad (2)$$

¹ Open Circuit Potential

² Corrosion potential (E_{corr})

³ Polarization Resistance (R_p)

⁴ Stern-Geary equation

که در اینجا β_a و β_c به ترتیب شیب‌های آندی و کاتدی نمودار تافل می‌باشند. با استفاده از رابطه‌ی (۳) می‌توان سرعت خوردگی (CR) را برحسب واحد میلی اینچ در سال^۱ (mpy) محاسبه کرد [۲۰]:

$$CR = 129 \times \frac{M}{n} \times \frac{1}{\rho} \times j_{corr} \quad (۳)$$

که در این رابطه؛ j_{corr} چگالی جریان خوردگی بر حسب $mA \cdot cm^{-2}$ و M وزن اتمی فلز که برای آهن برابر با $g \cdot mol^{-1}$ ۵۵/۸۵ است، ρ چگالی فولاد A105 که تقریباً برابر $7/86 g \cdot cm^{-3}$ و n ظرفیت فلز در هنگام خوردگی است که برای آهن برابر با ۲ است.

۲-۴- آزمایش‌های کاهش وزن

نمونه‌های فولاد A105 مطابق روش گفته شده در بخش ۲-۱ تهیه و آماده سازی شدند با این تفاوت که در اینجا سیم مسی به فلز متصل نمی‌شود. قبل از هر آزمایش نمونه‌ها با کاغذ سمباده شماره ۸۰۰ و ۱۲۰۰ صیقل داده و چند بار با آب دوبار تقطیر و استون شستشو داده می‌شوند و اجازه داده می‌شود تا خشک شوند. سپس نمونه‌ها بطور دقیق وزن شده و در ۱۰۰ mL محلول HCl 5 M یا آب دریا دارای غلظت‌های مختلف بازدارنده، در دمای $25^\circ C$ و برای مدت زمان ۱۰ ساعت فرو برده می‌شوند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها بیرون آورده می‌شوند، برای مدت ۱ دقیقه در سولفوریک اسید ۱ M فرو برده و با آب مقطر شسته می‌شوند تا رسوبات حاصل از واکنش خوردگی از سطح فولاد پاک شوند. پس از آنکه نمونه‌ها خشک شدند دوباره توزین می‌شوند. به منظور بدست آوردن تکرار پذیری خوب، هر آزمایش سه بار تکرار شد و از نتایج آن‌ها میانگین‌گیری شد. سرعت خوردگی (CR) و بازده بازدارندگی ($IE\%$) با روابط ۴ و ۵ محاسبه شدند [۲۱]:

$$CR = \frac{W_0 - W_f}{S \cdot t} \quad (۴)$$

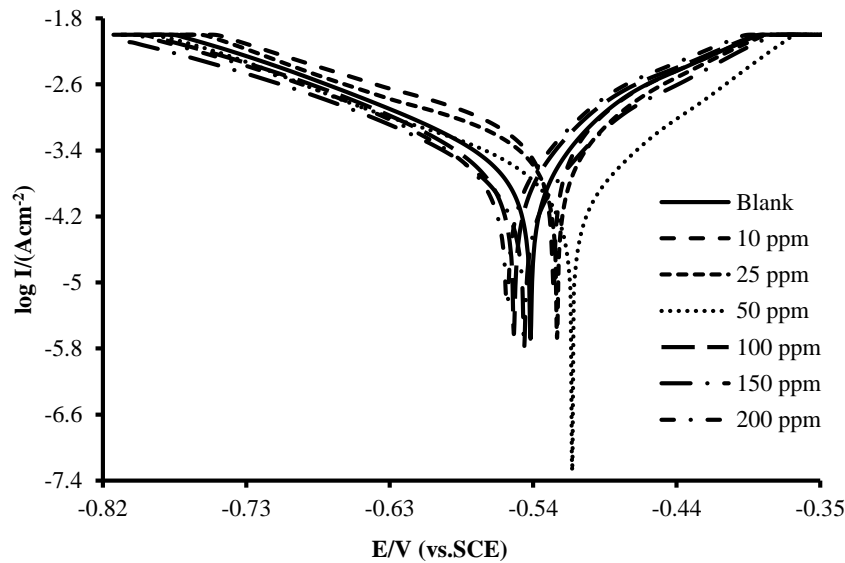
$$IE\% = \frac{\Delta W_{free} - \Delta W_{inh}}{\Delta W_{free}} \times 100 \quad (۵)$$

که در این روابط W_0 و W_f به ترتیب مقادیر وزن نمونه (برحسب mg) قبل و بعد از آزمون کاهش وزن و اختلاف این دو مقدار برابر کاهش وزن نمونه (ΔW) می‌باشد. همچنین ΔW_{free} و ΔW_{inh} نیز مقادیر کاهش وزن (برحسب mg) در غیاب و در حضور بازدارنده هستند، S مساحت فلز بر حسب cm^2 و t مدت زمان غوطه‌ور سازی بر حسب ساعت است. سرعت خوردگی بدست آمده از رابطه (۴) از طریق رابطه‌ی (۶) به مقیاس mpy تبدیل می‌شود:

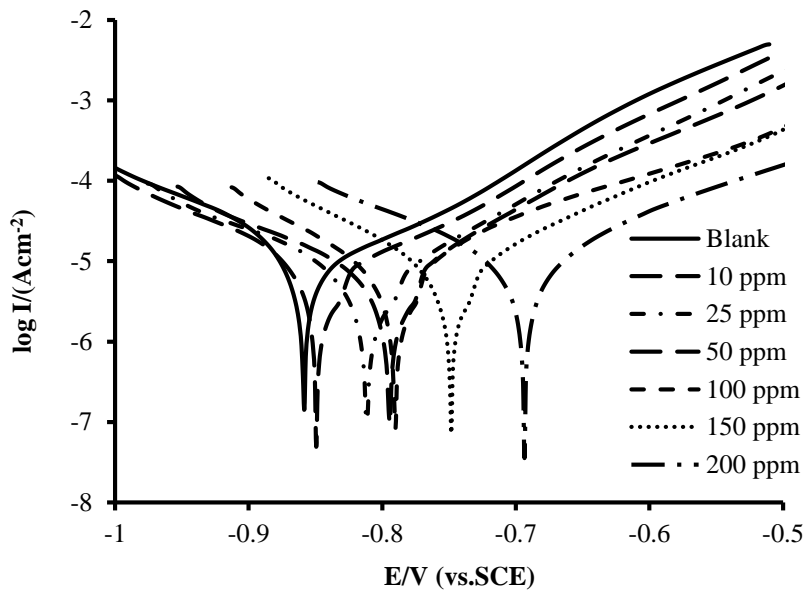
$$CR_{mpy} = \frac{534 \Delta W}{DA t} \quad (۶)$$

^۱ mils (1 mil = 0.001 inch) per year (mpy)

که در این رابطه ΔW مقدار کاهش وزن بر حسب $D \text{ } \mu\text{g}$ چگالی نمونه فولاد بر حسب gcm^{-3} ، A مساحت نمونه فلزی بر حسب in^2 و t زمان بر حسب h می باشد.



شکل ۱- نمودارهای پلاریزاسیون تافل فولاد A105 در محلول HCl 5 M در شرایط بدون بازدارنده و در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده DEG



شکل ۲- نمودارهای پلاریزاسیون تافل فولاد A105 در آب دریا در شرایط بدون بازدارنده و در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده DEG

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خوردگی فولاد A105 در محلول HCl 5 M و آب دریا

در شکل‌های ۱ و ۲ نمودارهای بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون تافل برای فولاد کربنی A105 در محلول 5 M هیدروکلریک اسید و آب دریای خلیج فارس، در شرایط بدون بازدارنده و با وجود غلظت‌های مختلف از بازدارنده DEG در

دمای °C ۲۵ نشان داده شده است. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، شیب تافل آندی (β_a) و کاتدی (β_c) با روش برون‌یابی بدست آمدند. پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از شکل‌های ۱ و ۲ در جداول ۳ و ۴ آورده شده است.

جدول ۳- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و نتایج محاسبات خوردگی فولاد A105 در محیط HCl 5 M

غلظت بازدارنده (ppm)	E_{corr} (Vvs,SCE)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	β_a ($v.dec^{-1}$)	β_c ($v.dec^{-1}$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	بازده بازدارندگی (%)	درجه پوشانندگی سطحی (θ)	سرعت خوردگی (mpy)
۰	-۰/۵۶۸	۸۶/۳۶	۰/۰۴۳۱	۰/۰۲۷۶	۸۴/۶	---	---	۳/۹۶
۱۰	-۰/۵۲۶	۵۹/۴۲	۰/۰۴۰۶	۰/۰۱۹۶	۹۶/۴۸	۳۱/۲۰	۰/۳۱۲۰	۲/۷۲
۲۵	-۰/۵۱۹	۲۹/۱۲	۰/۰۱۸۸	۰/۰۱۳۷	۱۱۸/۳	۶۶/۲۸	۰/۶۶۲۸	۱/۳۳
۵۰	-۰/۵۱۳	۱۱/۶۲	۰/۰۰۹۲	۰/۰۰۶۷	۱۳۹/۷	۸۶/۵۴	۰/۸۶۵۴	۰/۵۶
۱۰۰	-۰/۵۵۰	۱۴/۴۱	۰/۰۰۷۶	۰/۰۰۴۸	۸۸/۹	۸۳/۳۱	۰/۸۳۳۱	۰/۶۶
۱۵۰	-۰/۵۴۶	۱۸/۰۶	۰/۰۱۱۶	۰/۰۰۹۹	۱۲۹/۲	۷۹/۰۹	۰/۷۹۰۹	۰/۸۳
۲۰۰	-۰/۵۵۲	۲۰/۳۹	۰/۰۰۹۱	۰/۰۱۰۳	۱۰۲/۶	۷۶/۳۹	۰/۷۶۳۹	۰/۹۳

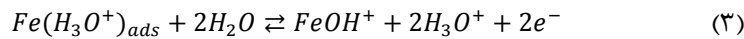
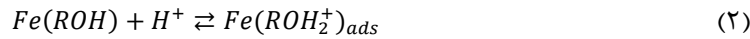
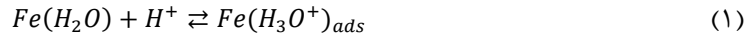
جدول ۴- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و نتایج محاسبات خوردگی فولاد A105 در آب دریا

غلظت DEG (ppm)	E_{corr} (Vvs,SCE)	β_a ($v.dec^{-1}$)	β_c ($v.dec^{-1}$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	سرعت خوردگی (mpy)	بازده بازدارندگی (%)	درجه پوشانندگی سطحی (θ)
۰	-۰/۸۵۹	۰/۰۴۸۰	۰/۰۳۱۲	۱۸۶۲/۴	۴/۴۱	۰/۲۰۲۱	-	-
۱۰	-۰/۸۴۵	۰/۰۱۲۵	۰/۰۱۱۹	۲۱۴۹/۷	۱/۲۳	۰/۰۵۶۴	۷۲/۱۱	۰/۷۲۱۱
۲۵	-۰/۸۱۹	۰/۰۱۰۸	۰/۰۰۹۷	۳۲۴۷/۲	۰/۶۸۲	۰/۰۳۱۳	۸۴/۵۴	۰/۸۴۵۴
۵۰	-۰/۷۹۴	۰/۰۰۸۴	۰/۰۰۹۲	۳۳۷۶/۵	۰/۵۶۵	۰/۰۲۵۹	۸۷/۱۹	۰/۸۷۱۹
۱۰۰	-۰/۷۸۹	۰/۰۰۶۸	۰/۰۰۵۳	۳۴۱۸/۶	۰/۳۷۷	۰/۰۱۷۳	۹۱/۴۵	۰/۹۱۴۵
۱۵۰	-۰/۷۳۶	۰/۰۰۵۲	۰/۰۰۴۱	۳۷۸۲/۹	۰/۲۶۴	۰/۰۱۲۱	۹۴/۰۱	۰/۹۴۰۱
۲۰۰	-۰/۷۱۰	۰/۰۰۴۲	۰/۰۰۴۷	۳۵۵۱/۸	۰/۲۷۱	۰/۰۱۲۴	۹۳/۸۵	۰/۹۳۸۵

با توجه به جدول ۳ ملاحظه می‌شود که با وجود DEG سرعت خوردگی فولاد A105 کاهش یافته است. همچنین با افزایش غلظت DEG تا مقدار ۵۰ ppm بازده بازدارندگی افزایش یافته اما پس از آن بازده بازدارندگی کاهش یافته است. مکانیسم بازدارندگی DEG را می‌توان به کمک مطالعات انجام شده توسط کرایا^۱ و همکارانش [۲۲] و همچنین سکین^۲ و همکارانش [۲۳] که در مورد خوردگی آهن در محیط‌های اسیدی-آلی است، توجیه کرد. بر اساس پژوهش‌های این دو گروه هنگامی که اتیلن گلیکول و ترکیبات مشابه آن از جمله DEG در محلول اسیدی آبی مانند HCl حل می‌شوند، DEG می‌تواند در حضور H^+ اسیدی پروتونه شود و در سطح فولاد جذب سطحی شود. علاوه بر این در محیط اسیدی آب نیز بصورت یون H_3O^+ جذب

^۱A. Kriaa^۲I. Sekine

سطحی فولاد می‌شود که البته در رقابت بین آب و DEG برای جذب سطحی شدن بر روی فولاد، آب برتری دارد. پس از جذب سطحی شدن آب بر روی فولاد، آهن موجود در فولاد حل می‌شود. مکانیسم‌های پیشنهاد شده برای خوردگی آهن در حضور حلال‌های آلی و در محیط اسیدی توسط کرایا به صورت زیر ارائه شده است:



در واکنش (۲)، همان دی‌اتیلن است. چنانچه ملاحظه می‌شود با وجود DEG در سطح فولاد، میزان توانایی آب برای جذب سطحی شدن بر روی فولاد کاهش می‌یابد. همچنین فرآیند انتقال پروتون از مولکول آلی دشوارتر از آب است و در نتیجه امکان پروتون‌دار شدن مکان‌های فعال سطح فلز در حالتی که مولکول‌های آلی جذب سطحی فلز شده‌اند، نیز کاهش می‌یابد [۲۴]. بنابراین DEG برای فولاد در محلول HCl اثر بازدارندگی دارد.

با توجه به شکل ۱ ملاحظه می‌شود که در حضور DEG چگالی جریان‌های کاتدی و آندی هر دو تقریباً کاهش یافته‌اند. بر اساس آنچه که در گزارش‌های قبلی آمده [۳۲-۲۵]، اگر پتانسیل خوردگی در حضور بازدارنده نسبت به حالت بدون بازدارنده بیش از ۸۵ mV به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر یا منفی‌تر جابجا شده باشد، به ترتیب بازدارنده از نوع آندی یا کاتدی محسوب می‌شود. اما اگر این جابجایی کمتر از ۸۵ mV باشد، بازدارنده از نوع پتانسیل مختلط به حساب می‌آید. در این کار، با افزایش غلظت DEG در محلول HCl 5 M، میزان جابجایی پتانسیل خوردگی کمتر از ۸۵ mV است، بنابراین DEG در محلول HCl 5 M یک بازدارنده نوع پتانسیل مختلط می‌باشد. منظور از بازدارنده پتانسیل مختلط این است که بازدارنده بر روی سرعت هر دو نوع واکنش آندی (انحلال فلز) و کاتدی (احیای H^+ به H_2) درگیر در فرآیند خوردگی اثرگذار است [۳۳].

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۴، به خوبی آشکار است که افزودن DEG به آب دریا باعث کاهش سرعت خوردگی فولاد A105 شده و می‌تواند به عنوان یک بازدارنده‌ی موفق عمل کند. غلظت ۱۵۰ ppm از DEG، بالاترین بازده بازدارندگی دارد و غلظت بهینه می‌باشد. با توجه به اینکه با افزایش DEG با غلظت ۱۵۰ ppm به آب دریا، پتانسیل خوردگی بیش از ۸۵ mV به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا شده است و چگالی جریان خوردگی نیز کاهش یافته است می‌توان گفت که DEG در محیط آب دریا به عنوان بازدارنده نوع آندی عمل می‌کند و باعث کاهش سرعت واکنش آندی انحلال فلز و خوردگی آن می‌شود.

۳-۲- اندازه‌گیری‌های کاهش وزن

مقادیر سرعت خوردگی و بازده بازدارندگی بدست آمده از اندازه‌گیری‌های کاهش وزن فولاد A105 در محیط‌های HCl 5 M و آب دریای خلیج فارس و در حضور غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ppm از DEG برای مدت زمان ۱۰ ساعت در جدول ۵ آورده شده است. این جدول نشان می‌دهد که بیشترین بازده بازدارندگی DEG در محیط‌های HCl 5 M و آب دریای خلیج فارس به ترتیب در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ ppm بدست آمده است. همچنین سرعت خوردگی نیز در این دو غلظت نسبت به سایر غلظت‌ها کمترین مقدار را دارد. با مقایسه داده‌های جدول ۵ با جدول‌های ۳ و ۴ معلوم می‌شود که نتایج حاصل از آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اندازه‌گیری‌های کاهش وزن در توافق هستند و بیانگر صحت قابل قبول نتایج هر دو نوع آزمایش باشد. قابل ذکر است که در آزمایش اندازه‌گیری کاهش وزن برای آب دریا بیشترین بازدارندگی در غلظت ۱۰۰ ppm DEG حاصل شده است. اختلاف‌های جزئی بین نتایج دو نوع آزمایش می‌تواند ناشی از طولانی‌تر بودن آزمایش سنجش کاهش وزن باشد.

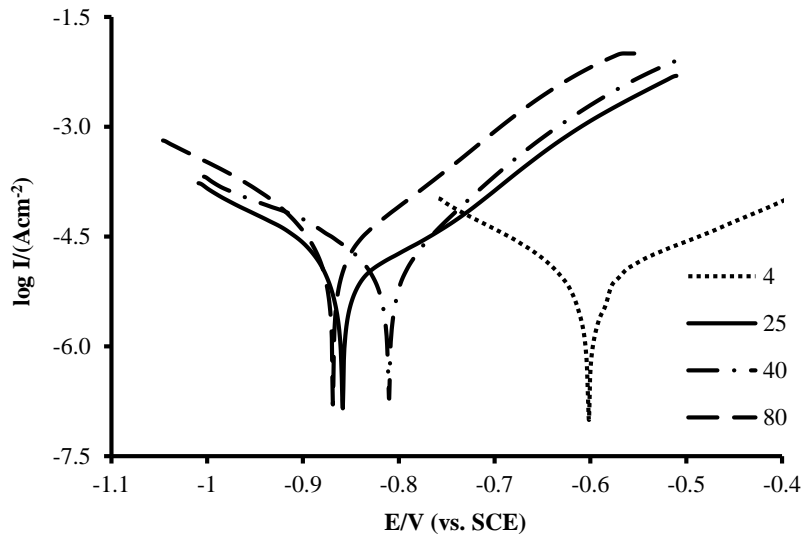
جدول ۵- نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری‌های کاهش وزن فولاد A105 در دو محیط HCl 5 M و آب دریا برای غلظت‌های مختلف DEG و در مدت زمان ۱۰ ساعت.

نوع محیط خورنده	غلظت بازدارنده DEG (ppm)	میانگین CR/mpy	میانگین IE%
HCl 5 M	۰	۴/۵۲۴۰	----
	۱۰	۲/۸۸۳۱	۳۳/۶۹
	۲۵	۱/۴۵۱۸	۷۲/۱۱
	۵۰	۰/۹۲۶۵	۸۹/۳۷
	۱۰۰	۱/۱۶۳۸	۸۰/۲۴
	۱۵۰	۱/۲۰۱۱	۷۴/۳۶
آب دریا	۲۰۰	۱/۲۸۰۶	۷۴/۵۹
	۰	۰/۶۱۵۹	----
	۱۰	۰/۳۷۱۷	۶۶/۸۷
	۲۵	۰/۱۹۰۴	۸۰/۰۹
	۵۰	۰/۱۴۳۶	۸۵/۱۳
	۱۰۰	۰/۰۹۲۲	۹۲/۷۵
	۱۵۰	۰/۱۰۰۷	۹۰/۳۰
۲۰۰	۰/۱۱۲۵	۸۸/۲۹	

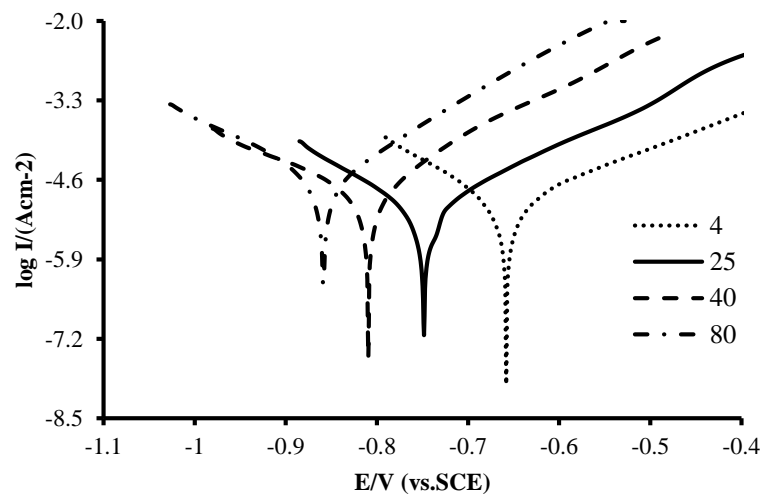
۳-۳- بررسی اثر دما بر کارایی بازدارنده و خوردگی فولاد کربنی A105

به منظور بررسی اثر دما، آزمایش پلاریزاسیون برای غلظت بهینه‌ی مربوط به بازدارنده DEG، در محیط آب دریا و در دماهای مختلف (۴، ۲۵، ۴۰ و ۸۰°C) انجام شد. کنترل دما در حمام ترموستات آبی انجام شد.

شکل ۳ و شکل ۴ به ترتیب، نمودارهای تافل نمونه‌ی فولاد A105 در آب دریا بدون حضور بازدارنده و با وجود غلظت ۱۵۰ ppm از بازدارنده در دماهای مختلف را نشان می‌دهند. جدول ۶ داده‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، مقادیر سرعت خوردگی و بازده بازدارندگی را برای این آزمایش نشان می‌دهد. با بررسی نتایج ارایه شده در جدول ۶ مشخص می‌شود که با افزایش دما سرعت خوردگی فولاد A105 در آب دریا بیشتر شده است و DEG در دمای 25°C بالاترین بازده بازدارندگی دارد.



شکل ۳- نمودارهای تافل فولاد A105 در آب دریا بدون حضور بازدارنده و در شرایط دمایی ۴، ۲۵، ۴۰ و 80°C



شکل ۴- نمودارهای تافل فولاد A105 در آب دریا در حضور غلظت ۱۵۰ ppm بازدارنده DEG و در شرایط دمایی ۴، ۲۵، ۴۰ و 80°C

جدول ۶- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و محاسبات خوردگی اثر دما بر روی فولاد A105 در محیط آب دریا

سرعت خوردگی (mpy)	بازده بازدارندگی (%)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	β_c ($v.dec^{-1}$)	β_a ($v.dec^{-1}$)	$-E_{corr}$ (V vs, SCE)	دما ($^{\circ}C$)
بدون بازدارنده							
۰/۰۹۰۴	-----	۱/۹۷۲	۲۰۳۹/۲	۰/۰۱۷۴	۰/۰۱۹۸	۰/۶۰۶	۴
۰/۱۶۸۵	-----	۳/۶۷۷	۱۹۰۱/۳	۰/۰۳۸۵	۰/۰۲۷۷	۰/۸۵۹	۲۵
۰/۵۴۶۸	-----	۱۱/۹۳۱	۱۷۸۳/۴	۰/۰۹۷۶	۰/۹۸۴	۰/۸۹۳	۴۰
۱/۲۲۲۴	-----	۲۶/۶۷۲	۱۱۲۴/۱	۰/۱۲۸۷	۰/۱۴۹۲	۰/۸۶۶	۸۰
با بازدارنده DEG (۱۵۰ ppm)							
۰/۰۱۲۳	۸۶/۳۶	۰/۲۶۹	۳۸۲۰/۲	۰/۰۰۴۱	۰/۰۰۵۶	۰/۶۴۲	۴
۰/۰۱۵۲	۹۰/۹۷	۰/۳۳۲	۳۷۱۶/۸	۰/۰۰۶۱	۰/۰۰۵۳	۰/۷۵۱	۲۵
۰/۰۲۷۵	۸۵/۸۲	۱/۶۹۲	۲۱۳۳/۵	۰/۰۱۸۲	۰/۰۱۵۳	۰/۸۱۰	۴۰
۰/۳۹۱۷	۶۷/۹۶	۸/۵۴۶	۹۵۷/۹	۰/۰۳۱۹	۰/۰۴۶۱	۰/۸۱۲	۸۰

۳-۴- بررسی ایزوترم‌های جذب

جذب سطحی مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح فلز، یک فرآیند جانشینی است که در طی آن مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح فلز توسط مولکول‌های بازدارنده جایگزین می‌شوند [۳۴]. به منظور درک بهتر مکانیسم جذب بازدارنده و فرآیندهای الکتروشیمیایی بر روی سطح فلز، ایزوترم‌های جذب مورد بررسی قرار گرفتند. نحوه توزیع غلظت بازدارنده بین توده سیال و سطح فلز با استفاده از ایزوترم‌های جذب تعیین می‌شود. چندین مدل ایزوترم جذب وجود دارند، که در این تحقیق متداول‌ترین آن‌ها که عبارتند از: ایزوترم‌های لانگمویر^۱، فرندلیچ^۲ و تمکین^۳ بررسی شدند. معادله ایزوترم لانگمویر به صورت زیر است [۲۱]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (7)$$

در این معادله، C غلظت مولی بازدارنده، θ درجه پوشانندگی سطحی، K_{ads} ثابت تعادل فرآیند جذب سطحی است.

درجه پوشانندگی سطحی، نسبت سطح پوشیده شده توسط بازدارنده به کل سطح فلز در دسترس برای جذب است، که از

رابطه‌ی (۸) بدست می‌آید:

$$\theta = \frac{IE}{100} = 1 - \frac{j_{corr}}{j_{corr}^0} \quad (8)$$

معادله خطی ایزوترم فرندلیچ بصورت زیر بیان می‌شود:

$$\log \theta = \log K_{ads} + n \log C \quad (9)$$

¹ Langmuir

² Freundlich

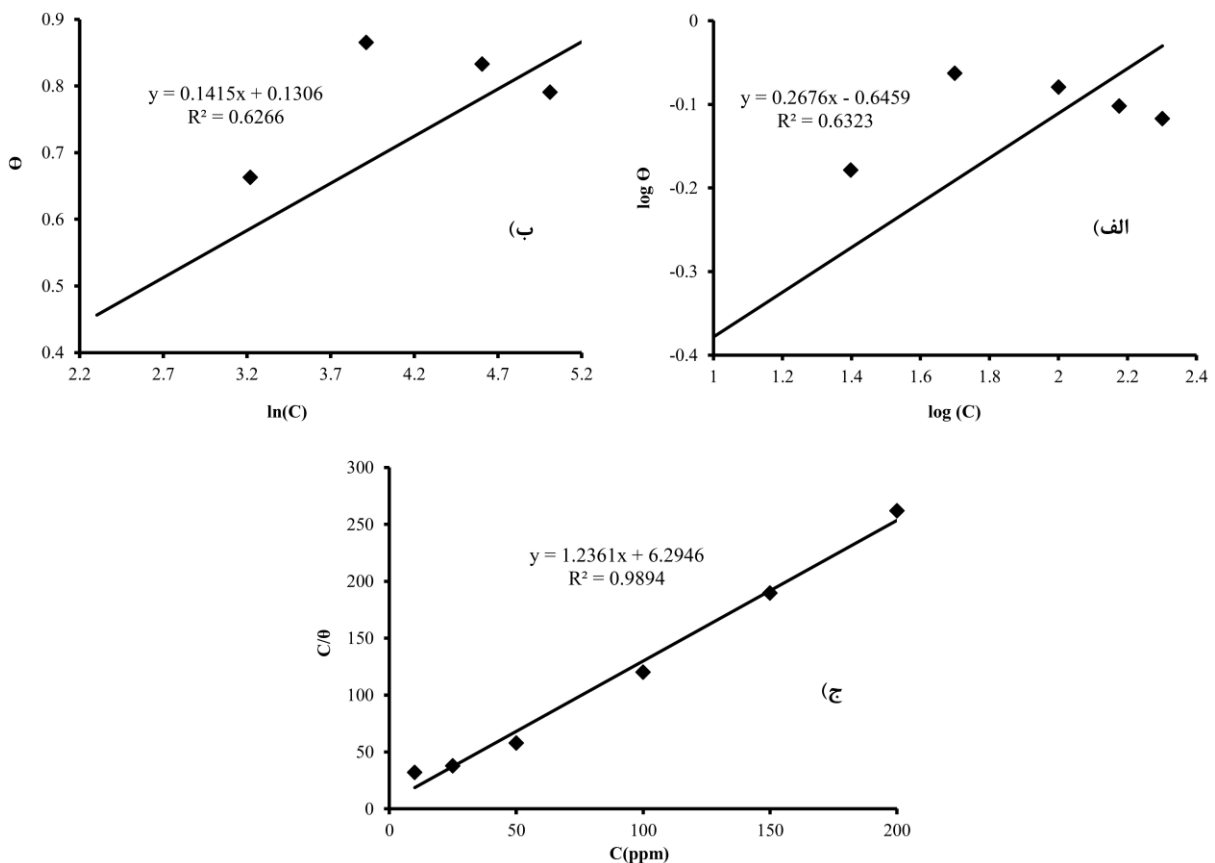
³ Temkin

که در این معادله θ ، C و K_{ads} همان مفاهیم قبلی را دارند و n عددی غیر صحیح بین صفر و یک است و وابسته به شدت جذب است.

رابطه ریاضی ایزوترم تمکین نیز به صورت زیر است:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K_{ads} + \frac{1}{f} \ln C \quad (10)$$

که در این رابطه f عامل برهمکنش مولکولی است که به نیروی برهمکنش عرضی بین مولکول‌های بازدارنده جذب سطحی شده بر روی سطح و به درجه ناهمگنی نمونه فولاد وابسته است.



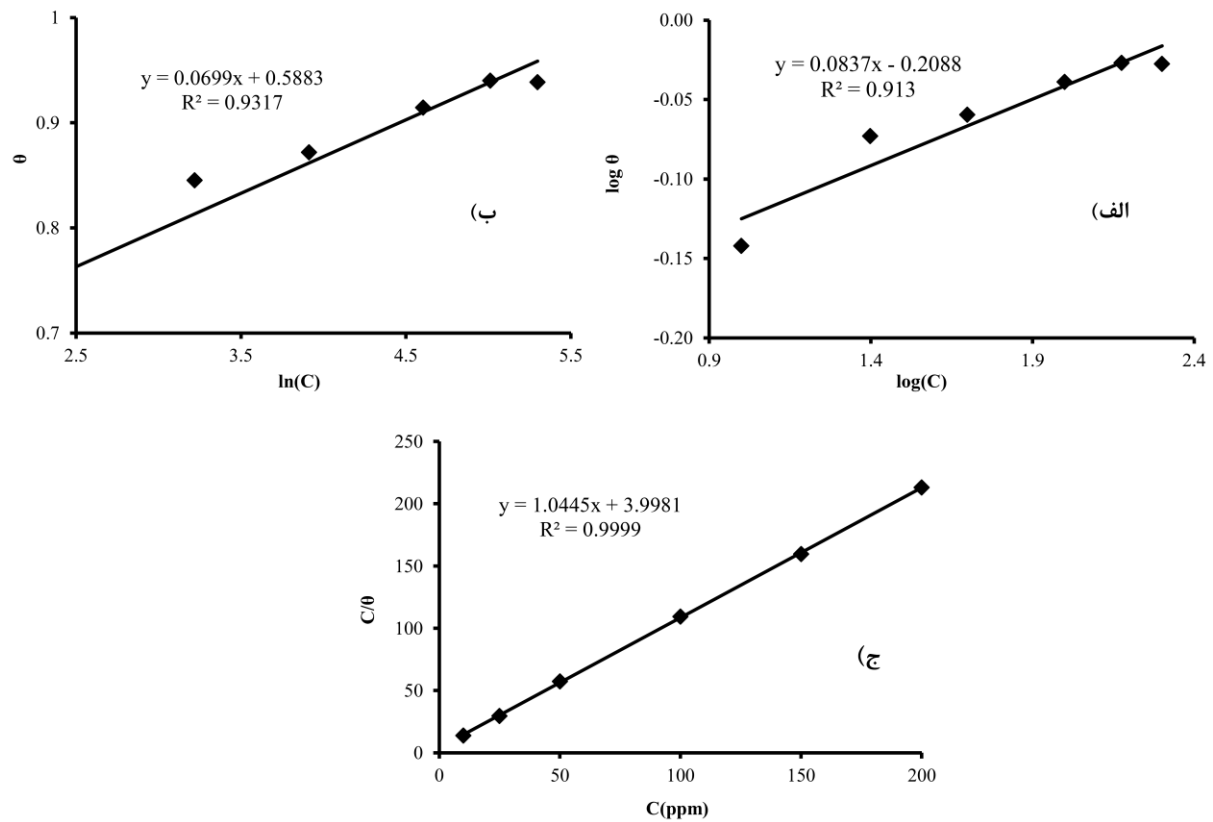
شکل ۵- نمودارهای ایزوترم جذب الف) فرنرلیچ ب) تمکین و ج) لانگمویر برای جذب DEG بر روی فولاد کربنی A105 در محلول 5 M HCl و در دمای ۲۵ °C

شکل‌های ۵ و ۶، ایزوترم‌های فرنرلیچ، تمکین و لانگمویر برای جذب DEG در دو محیط 5 M HCl و آب دریا در غلظت‌های بهینه را نشان می‌دهند. با توجه به شیب نمودارها مشخص است که در هر دو محیط، فرآیند جذب بازدارنده DEG بر روی سطح فولاد، از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

جدول ۷ داده‌های مربوط به ایزوترم لانگمویر برای دو محیط را ارائه می‌کند. در این جدول K_{ads} ثابت تعادل فرایند جذب سطحی و ΔG_{ads}^0 انرژی آزاد استاندارد جذب سطحی است. K_{ads} عکس عرض از مبدأ ایزوترم لانگمویر است و ΔG_{ads}^0 از رابطه‌ی زیر قابل محاسبه است:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} e^{-\left(\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)} \quad (11)$$

در رابطه بالا ۵۵/۵ غلظت مولی آب در محلول بر حسب مولاریته، R نیز ثابت عمومی گازها و برابر با $8/3144 \text{ J/molK}$ بوده و T دمای مطلق بر حسب کلوین می‌باشد [۳۴].



شکل ۶- نمودارهای ایزوترم جذب (الف) فرندلیچ (ب) تمکین و (ج) لانگمویر برای جذب DEG بر روی فولاد کربنی A105 در آب دریا و در دمای 25°C

۲۵

جدول ۷- داده‌های بدست آمده از ایزوترم لانگمویر برای بازدارنده DEG در دو محیط $\text{HCl } 5 \text{ M}$ و آب دریا در دمای 25°C

$\Delta G_{ads}^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	$K_{ads} (\text{M}^{-1})$	$K_{ads} (\text{ppm}^{-1})$	محیط خورنده
-۳۴/۰۶	۱۶۸۶۲/۵۰۰	۰/۱۵۹	$\text{HCl } 5 \text{ M}$
-۳۵/۱۹	۲۶۵۳۰/۰۰۰	۰/۲۵۰	آب دریا

با توجه به جدول ۷ بزرگی K_{ads} ، نشان دهنده سهولت جذب سطحی بازدارنده بر روی سطح فولاد است. همچنین منفی بودن ΔG_{ads}^0 ، نشان دهنده خود بخودی بودن فرآیند جذب سطحی است و بزرگ بودن ΔG_{ads}^0 می‌تواند بدین معنی باشد که

تمایل مولکول‌های بازدارنده برای جذب شدن بر روی سطح فولاد بسیار زیاد است. با توجه به مقادیر ΔG_{ads}^0 در جدول ۷، جذب سطحی DEG بر روی سطح فولاد، می‌تواند مکانیسم مختلط فیزیکی و شیمیایی داشته باشد [۲۱]. جذب فیزیکی می‌تواند بین مراکز مثبت فعال موجود در سطح فلز با اتم‌های اکسیژن DEG اتفاق می‌افتد و جذب شیمیایی نیز از طریق تشکیل پیوند بین اوربیتال‌های d آهن و اتم‌های اکسیژن DEG قابل انجام است.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی کارایی دی‌اتیلن گلایکول (DEG) به عنوان بازدارنده خوردگی بر روی فولاد کربنی A105 در دو محیط HCl 5 M و آب دریای خلیج فارس به کمک آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و رسم منحنی‌های تافل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در محیط HCl 5 M و آب دریا DEG با غلظت‌های به ترتیب ۵۰ ppm و ۱۵۰ بیشترین اثر بازدارندگی دارد. همچنین مشخص شد که DEG در محیط اسیدی به عنوان بازدارنده مختلط و در محیط آب دریا به عنوان بازدارنده آندی رفتار می‌کند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های کاهش وزن نیز به نوعی تأیید کننده نتایج بدست آمده از آزمایش‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی بود. بررسی اثر دما بر عملکرد DEG نشان داد که با افزایش دما سرعت خوردگی افزایش می‌یابد اما در دمای 25°C ، DEG بیشترین اثر بازدارندگی را در آب دریا نشان می‌دهد. علاوه بر این مشخص شد که فرآیند جذب DEG بر روی سطح فولاد در هر دو محیط از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند و فرآیند جذب بطور خودبخودی و با تمایل زیاد انجام می‌شود.

۵- منابع

- [1] S. Ghareba, S. Omanovic, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2104.
- [2] F. G. Liu, M. Du, J. Zhang, M. Qiu, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 102.
- [3] D. Hardie, E. A. Charles, A. H. Lopez, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 4378.
- [4] Y. F. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1269.
- [5] E. Sadeghi Meresht, T. Shahrabi Farahani, J. Neshati, *Corros. Sci.*, 54 (2012) 36.
- [6] M. Yadav, U. Sharma, P. Yadav, *Int. J. Ind. Chem.*, 4:6 (2013).
- [7] M. A. Migahed, I. F. Nassar, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2877.
- [8] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, New York, USA: McGraw-Hill, (1999) 833.
- [9] G. Gece, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2981.
- [10] E. E. Oguzie, Y. Li, F. H. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 310 (2007) 90.
- [11] S. Rebsdatt, D. Mayer, *Ethylene Glycol in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, (2002).
- [12] E. Samiento-Bustos, J. G. González Rodriguez, J. Uruchurtu, G. Dominguez-Patiño, V. M. Salinas-Bravo, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2296.
- [13] E. Faidi, G. Jones, J. D. Scantlebury, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 947.

- [14] A. Kriaa, N. Hamdi, K. Jbali, M. Tzinmann, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 668.
- [15] M. Tzinmann, A. Kriaa, C. Fiaud, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 887.
- [16] G. Song, D. StJohn, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 1381.
- [17] S. Nešić, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 4308.
- [18] J. E. Bringas, *Handbook of Comparative World Steel Standards*, 3rd Edition, New York, USA: ASTM International Publication, (2004) 275.
- [19] A. Poursaee, *Cem. Concr. Res.*, 40 (2010) 1451.
- [20] S. C. Sahu, A. K. Samantara, M. Seth, S. Parwaiz, B. P. Singh, P. C. Rath, B. K. Jena, *Electrochem. Commun.*, 32 (2013) 22.
- [21] N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr, M. A. Mohammed, *Corros. Sci.* 65 (2012) 94.
- [22] A. Kriaa, N. Hamdi, K. Jbali, M. Tzinmann, *Int. J. Corr. Sci.*, 51 (2009) 668.
- [23] I. Sekine, T. Hayakawa, T. Negishi, M. Yuasa, *Int. J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3029.
- [24] E. Guilminot, F. Dalard, C. Degryny, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 2199.
- [25] K. Shukla Sudhish, M. A. Quraishi, E. Ebenso Eno, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 2912.
- [26] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 4046.
- [27] Z.H. Tao, S.T. Zhang, W.H. Li, B.R. Hou, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 2588.
- [28] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, Kumar Amit, P.V. Rodrigues, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 2848.
- [29] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2004) 129.
- [30] Y. Yan, W.H. Li, L.K. Cai, B.R. Hou, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5953.
- [31] W.H. Li, Q. He, S.T. Zhang, C.L. Pei, B.R. Hou, *J. Appl. Electrochem.*, 38 (2008) 289.
- [32] H. Ashassi-Sorkhabi, M.R. Majidi, K. Seyyedi, *Appl. Surf. Sci.*, 225 (2004) 176.
- [33] O.M. Magnussen, in: *Encyclopedia of Electrochemistry*, (Editors in Chief; A.J. Bard and M. Stratman), Vol. 4, Corrosion and Oxide Films, Wiley-VCH, (2002) 439.
- [34] X. Wang, H. Yang, F. Wang, *Int. J. Corros. Sci.*, 52 (2010) 1268.

