

# پایش خوردگی مخزن اسید سولفوریک تحت حفاظت آندی به وسیله نویز الکتروشیمیایی

موسی محمدیان<sup>۱</sup>، احسان صائب نوری<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

\* عهده دار مکاتبات: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۱۴)

**چکیده:** حفاظت آندی از روش‌های مهم کنترل خوردگی در فرآیند تولید اسید سولفوریک می‌باشد که کنترل و پایش آن از اهمیت زیادی برخوردار است. در این تحقیق، مخزنی از فولاد ساده کربنی و مشابه شرایط عملی و به صورت پایلوت حفاظت و بررسی گردید. مخزن حاوی اسید سولفوریک ۹۸ درصد و ۷۲ درصد صنعتی، توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، پتانسیل مدار باز و آزمون پتانسیواستاتیک مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین آزمون نویز الکتروشیمیایی قبل، حین و پس از حفاظت آندی انجام شد و نتایج حاصل توسط آنالیز آماری در دامنه‌های زمانی بررسی گردید. پارامترهایی نظیر مقاومت نویز، مقادیر چولگی، کشیدگی جریان و پتانسیل و ضریب خوردگی موضعی (LI)، محاسبه شدند. با آنالیز در دامنه فرکانس، منحنی‌های دانسیته طیف توان (PSD) به دست آورده شد و مشاهده شد که مقادیر چولگی و کشیدگی جریان و پتانسیل، می‌تواند برای تعیین انحراف و یا عدم انحراف از توزیع نرمال داده‌های نویز الکتروشیمیایی، به کار برده شوند. همچنین مشخص شد که با استفاده از منحنی‌های دانسیته طیفی می‌توان اثرات منفی نویزهای اضافی را حذف نمود و اطلاعات کاملی در مورد پروسه خوردگی به دست آورد. مقاومت نویز بدست آمد؛ ولیکن مقاومت نویز می‌تواند برای تعیین شدت خوردگی به طور کیفی به کار رود. در این تحقیق، نتیجه گرفته شد که روش نویز الکتروشیمیایی، روشی کارآمد برای مطالعه پدیده‌های خوردگی، از قبیل خوردگی حفره‌ای و بررسی سیستم حفاظت آندی در حین حفاظت از مخازن و مبدل‌ها در محیط اسید سولفوریک می‌باشد. مشخص شد که برای مخزن فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک ۹۸٪ در زمان حفاظت مقدار شیب ناحیه ROLL-OFF برابر با ۲/۴ و برای اسید سولفوریک رقیق ۴/۴ است و در این ناحیه حفاظت آندی به مراتب برای فولاد کربنی در محلول اسید سولفوریک ۷۲٪ مناسب‌تر است.

## واژه‌های کلیدی:

نویز الکتروشیمیایی، حفاظت آندی، فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶، فولاد ساده کربنی، اسید سولفوریک ۹۸٪.

## ۱- مقدمه

قرار می‌گیرند، حالت روئین از خود نشان می‌دهند. برای پایش سیستم حفاظت آندی روش‌های الکتروشیمیایی از قبیل الکترودهای مقاومتی و کاهش وزن استفاده می‌شود. از میان همه تکنیک‌های الکتروشیمیایی، روش نویز الکتروشیمیایی

از جمله روش‌های کنترل و کاهش سرعت خوردگی فلزات و آلیاژها حفاظت آندی است که با اعمال پدیده روئین‌کنندگی بر روی سطح فلز صورت می‌پذیرد. این روش صرفاً برای فلزات و آلیاژهایی بکار می‌رود که وقتی در تماس با الکترولیت مناسب

یک روش دیگر برای تعیین تغییرات در توزیع داده‌های نویز الکتروشیمیایی، نظیر آنچه در حین خوردگی موضعی نظیر حفره‌دار شدن، خوردگی شیاری و SCC، اتفاق می‌افتد، بکار بردن آماره‌های چولگی و کشیدگی می‌باشد [۳]. مقدار کشیدگی، توزیع سیگنال‌ها را نشان داده و برای داده‌هایی که تغییرات ناگهانی در توزیع میدان نوسان می‌دهند. کشیدگی، اغلب تغییرات ناگهانی در سرعت خوردگی که ممکن است ناشی از تغییرات در سرعت سیال، pH و مانند آن باشد را منعکس می‌کند [۵]. بعلاوه، مقدار چولگی برای تشخیص اینکه آیا داده‌ها توزیع نرمال دارند یا نه (نظیر آنچه که در حین حمله حفره‌دار شدن و یا SCC رخ می‌دهد). استفاده می‌شود [۵]. جدول (۲) که توسط رایده و ادن<sup>۶</sup> ارائه شده است، مکانیزم خوردگی را توسط مقادیر مختلف چولگی و کشیدگی سیگنال‌های جریان و پتانسیل تعیین می‌کند [۳].

جدول (۲): مقادیر چولگی و کشیدگی در پتانسیل و جریان در خوردگی‌های

مختلف [۳]

مکانیزم	پتانسیل		جریان	
	چولگی	کشیدگی	چولگی	کشیدگی
خوردگی عمومی	<±۱	<۳	<±۱	<۳
خوردگی حفره‌ای	<-۲	>>۳	>±۲	>>۳
خوردگی تنشی بین دانه‌ای	+۴	۲۰	-۴	۲۰
خوردگی تنشی درون دانه‌ای	۶ تا -۶	۱۱۴ تا ۱۸	۱/۵ تا ۳/۲	۴/۶ تا ۶/۱۵

مؤلفه‌های آماری که در آنالیز و تجزیه و تحلیل داده‌های نویز الکتروشیمیایی استفاده می‌شوند، عبارتند از:

۱- میانگین<sup>۷</sup>:

$$\hat{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

بیشترین توانایی را برای اندازه‌گیری خوردگی موضعی و سرعت خوردگی عمومی تجهیزات را دارد. این روش، از اواخر دهه ۱۹۷۰ و اوایل دهه ۱۹۸۰ میلادی به منظور تشخیص پدیده‌های خوردگی موضعی از قبیل حفره‌دار شدن<sup>۱</sup> و خوردگی شیاری<sup>۲</sup> مورد مطالعه قرار گرفته است. تکنولوژی نویز الکتروشیمیایی می‌تواند، برای مطالعه سیستم‌هایی که دستخوش خوردگی با سرعت خیلی پایین تا خیلی بالا هستند، مورد استفاده قرار گیرد [۱-۲]. آنالیز آماری سیگنال‌های نویز، نشان می‌دهد که داده‌های نویز الکتروشیمیایی بدست آمده در حین خوردگی عمومی، نسبتاً دارای یک توزیع گوسی (نرمال) هستند و خوردگی موضعی، ناشی از یک انحراف از توزیع نرمال، یعنی توزیع پواسون است. که ممکن است با استفاده از محاسبه چولگی و کشیدگی سیگنال‌ها مشخص شود [۳]. یک آماره دیگر که بطور معمول در آنالیز سیگنال‌های نویز الکتروشیمیایی بکار می‌رود، نسبت انحراف استاندارد جریان ( $\sigma_i$ ) به مقدار جذر میانگین مربعات جریان است. که به ضریب خوردگی موضعی<sup>۳</sup> (LI) [۳، ۵] و در برخی دیگر از مقالات با  $PI^4$  نشان داده شده و به ضریب حفره‌دار شدن معروف است [۳].

$$LI = \frac{\sigma_i}{L_{rms}} \quad (1)$$

در جدول (۱) رابطه نوع خوردگی بازای مقادیر مختلف LI آورده شده است [۴].

جدول (۱): رابطه نوع خوردگی با ضریب خوردگی موضعی [۳]

مقدار محدوده ضریب خوردگی موضعی	نوع خوردگی که انتظار می‌رود
$0.001 < PI < 0.01$	خوردگی عمومی
$0.01 < P < 0.1$	خوردگی عمومی و موضعی توأماً
$0.1 < PI < 1.0$	خوردگی موضعی
$1.0 < PI$	خوردگی حفره‌ای

تبدیل کردن اطلاعات زمانی به اطلاعات فرکانسی متداولترین روش داده های بدست آمده توسط نويز الکتروشیمیایی است. بردن اطلاعات از حوزه زمان به حوزه فرکانس دارای دو مزیت عمده نسبت به روش تحلیل آماری است که عبارتست از نگهداری اطلاعات بیشتر در داده ها و آسان تر بودن حذف سیگنال های ناخواسته. منحنی های بدست آمده از روش تبدیل در دامنه فرکانس را منحنی های دانسیته طیفی می نامند. دو روش برای انتقال داده های نويز الکتروشیمیایی از دامنه زمان به فرکانس و رسم منحنی های دانسیته طیفی توان وجود دارد که عبارتند از روش تبدیل سریع فوریه سریع (FFT) که برای سیگنال های تکراری و قابل تکثیر هستند و روش ماکزیمم آنتروپی (MEM) که برای تحلیل تعداد محدودی از داده ها و در مواردی که آزمون تنها یکبار انجام می شوند استفاده می شود. [۵]

همان طور که برای حوزه ی زمان مقاومت نويز تعریف شد، برای حوزه ی فرکانس نیز مقاومت نويزی با عنوان مقاومت نويز طیفی معرفی می شود.  $V_{PSD}$  و  $I_{PSD}$  به ترتیب توابع پتانسیل و جریان نمودارهای دانسیته توانی طیف مربوطه می باشند.

$$R_{SN} = \left( \frac{V_{PSD}}{I_{PSD}} \right)^{1/2} \quad (۳)$$

هدف از انجام این پژوهش پایش لحظه ای سرعت خوردگی در سیستم های دارای حفاظت آندی است که در هر زمانی اپراتور بتواند براحتی سرعت خوردگی را اندازه گیری و عملکرد مناسبی برای کنترل آن در نظر بگیرد و همچنین مقایسه خوردگی فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک ۹۸ درصد و ۷۲ درصد بوسیله تکنیک نويز الکتروشیمیایی صورت پذیرفت.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

مواد اولیه جهت ساخت مخزن پایلوت و آزمون نويز و حفاظت آندی در جدول (۳) درج شده است و ستاپ آزمون طبق شکل (۱) ساخته شد.

میانگین جریان، جریان کوپل گالوانیگی را نشان می دهد و میانگین پتانسیل نسبت به الکتروود مرجع نوع واکنش را نشان می دهد. خطای تخمینی است.

۲- واریانس<sup>۸</sup>:

$$m_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2$$

واریانس، توان سیگنال های نويز را نشان می دهد.

۳- توان سوم<sup>۹</sup>:

$$m_3 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^3$$

۴- چولگی<sup>۱۰</sup>:

$$g_1 = \frac{m_3}{(m_2)^{3/2}}$$

۵- توان چهارم<sup>۱۱</sup>:

$$m_4 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^4$$

۶- کشیدگی<sup>۱۲</sup>:

$$g_2 = \frac{m_4}{m_2^2} - 3$$

در مواردی که سیگنال های نويز جریان و پتانسیل بطور هم زمان اندازه گیری می شوند، از مقاومت نويز ( $R_n$ ) که به صورت زیر محاسبه می شود، برای تخمین سرعت پروسه های در حال انجام استفاده می شود.

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (۲)$$

در جایی که  $\sigma_v$ ، انحراف استاندارد نويزهای پتانسیل و  $\sigma_i$ ، انحراف استاندارد نويزهای جریان است [۲-۴].

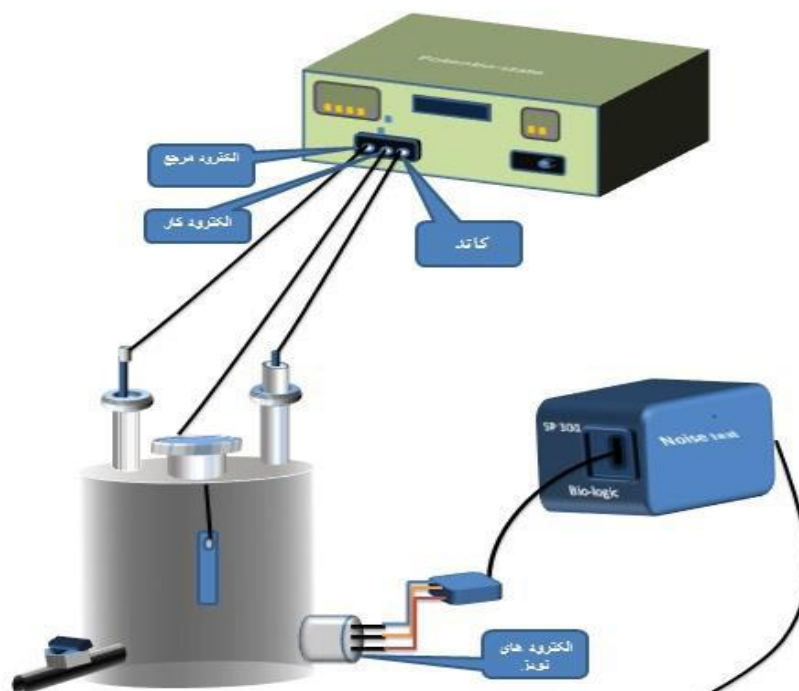
برای خوردگی عمومی، با جایگزین کردن مقاومت نويز ( $R_n$ ) به جای مقاومت پلاریزاسیون<sup>۱۳</sup> ( $R_p$ )، در رابطه اشترن - گری، سرعت خوردگی را می توان بدست آورد. این در شرایطی است که پروسه خوردگی نسبتاً پایدار باشد [۱، ۳-۴].

گرفته شد. برای آزمون نویز نیز سه میله همجنس با مخازن در نظر گرفته شد و در غلاف تفلونی جایگذاری گردید. غلاف تفلون برای حذف تماس الکتریکی بین سه الکتروود نویز و کاتد و مخزن مورد استفاده قرار می‌گیرد.

با استناد به استاندارد NACE SP 0294 مخزن از جنس فولاد ساده کربنی به قطر ۲۵ cm و ارتفاع ۵۰ cm ساخته شد. نتایج آنالیز کوانتومتری از نمونه شافت (کاتد) در جدول (۴) نشان داده شده است. کاتد شافتی با ضخامت ۱۵ میلی‌متر و از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به طول ۴۵ سانتی‌متر به طوری که فاصله کاتد تا کف مخزن ۵ میلی‌متر انتخاب شد. پلاتین بعنوان الکتروود مرجع بکار

جدول (۳): مواد اولیه آزمون نویز و حفاظت آندی

مقدار	مواد اولیه	مقدار	مواد اولیه
۱ عدد	بال ولو فولاد ساده کربنی	۲۰ لیتر	اسید سولفوریک ۷۲٪
۲ عدد	شافت فولاد زنگ نزن ۳۱۶L	۲۰ لیتر	اسید سولفوریک ۹۸٪
۲ عدد	غلاف تفلونی رزوه ۲"	۱ عدد	لوله ۱۰" فولاد ساده کربنی
۲ عدد	فلنج ۱۰" فولاد کربنی	۱ متر	لوله ۱" فولاد ساده کربنی
۲ عدد	غلاف تفلونی رزوه ۱"	۲ عدد	فلنج فولاد ساده کربنی ۱"
۳ عدد	شافت رزوه ای ۵ میلی‌متر فولاد ساده کربنی	۵ متر	کابل اتصال



شکل (۱): شماتیک مخزن حفاظت آندی شده به وسیله دستگاه پتانسیواستات و طریقه اتصال الکترودهای نویز به آن

جدول (۴): آنالیز کوانتومتری شافت (کاتد) فولاد زنگ نزن ۳۱۶

C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
۰/۰۲	۰/۶	۰/۰۰۹	۰/۰۳	۰/۶۲	۱۰/۹۰	۱۷/۰۵	۲/۲۸	rem

## ۲-۱- آنالیز داده‌ها

در این تحقیق به منظور آنالیز داده‌های به دست آمده از روش نویز الکتروشیمیایی در بازه زمانی و فرکانسی از نرم افزارهای MATLAB و SPSS استفاده شده است.

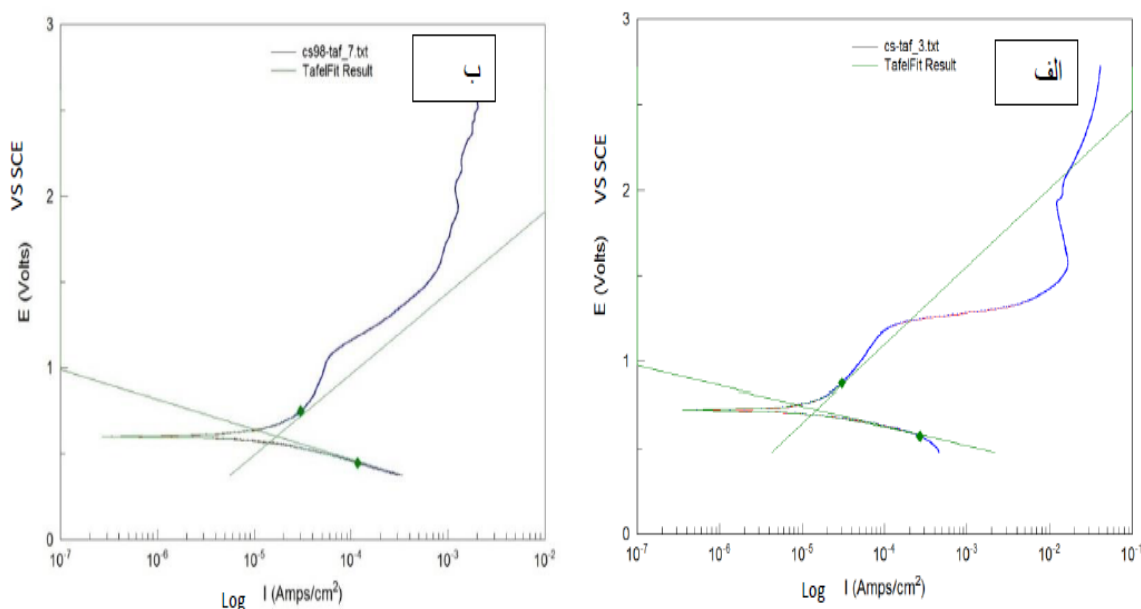
از آنالیز در بازه زمانی مقدار میانگین پتانسیل (E<sub>coup</sub>) الکترودهای کوپل شده نسبت به الکتروود مرجع پلاتین و جریان کوپلینگ (I<sub>coup</sub>)، همچنین مقدار نویز (R<sub>n</sub>)، شاخص تمرکز (LI)، چولگی جریان و پتانسیل (I<sub>skew</sub>, E<sub>skew</sub>)، کشیدگی جریان و پتانسیل (I<sub>kurt</sub>, E<sub>kurt</sub>) و انحراف استاندارد پتانسیل و جریان (σ<sub>i</sub>, σ<sub>v</sub>) محاسبه شدند.

همچنین داده‌های نویز الکتروشیمیایی توسط آنالیز در بازه فرکانسی و با استفاده از روش ماکزیمم انتروپی (MEM) به منحنی‌های دانسیته طیفی قدرت (PSD) تبدیل شدند. و شیب

منحنی‌های دانسیته طیفی قدرت جریان و پتانسیل محاسبه گردیدند.

## ۳- نتایج و بحث

همان گونه که در قسمت قبل اشاره شد در ابتدا اسید سولفوریک ۹۸ و سپس ۷۲ درصد جهت انجام آزمون پلاریزاسیون و مشخص نمودن ناحیه حفاظت آندی در مخزن نمونه فولاد ساده کربنی شارژ گردید. شکل (۲-الف) آزمون پلاریزاسیون مربوط به فولاد ساده کربنی در محلول سولفوریک ۷۲٪ و قسمت ب آزمون پلاریزاسیون تافل نمودار مربوط به همان فلز در محلول اسید سولفوریک ۹۸٪ می‌باشد. در جدول (۵) نیز پارامترهای مربوط به آزمون تافل نشان داده شده است.



شکل (۲): نمودار پلاریزاسیون تافل برای مخزن فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک: (الف): ۷۲٪ و (ب): ۹۸٪

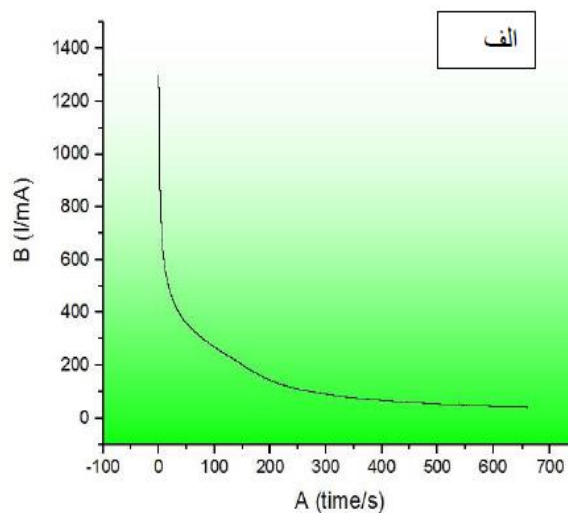
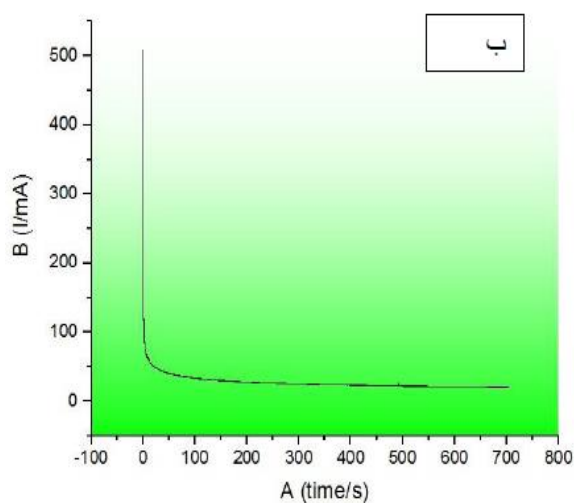
جدول (۵): پارامترها و محاسبه سرعت خوردگی در دو محلول

نمونه	C β(mV)	β <sub>a</sub> (mV)	E <sub>corr</sub> (mV vs. SCE)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	I <sub>passivation</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/year)
سولفوریک ۹۸٪	۱۷۴	۴۷۱	۶۰۱	۸/۶۶×۱۰ <sup>-۸</sup>	۴/۵۴۴×۱۰ <sup>-۶</sup>	۲۳۶۸	۰/۱۸۵
سولفوریک ۷۲٪	۱۱۴	۴۵۵	۷۲۴	۱/۵۰×۱۰ <sup>-۵</sup>	۲/۳۴۲×۱۰ <sup>-۵</sup>	۱۲۲۵	۰/۱۶۳

### ۳-۱- آزمون کرنو آمپرومتری

جهت اطمینان از ناحیه انتخاب شده پس از گذشت ۲ ساعت در پتانسیل بدست آمده آزمون کرنو آمپرومتری را برای این مخزن انجام داده شد که این آزمون در شکل (۳- الف و ب) در دو محلول ۷۲ و ۹۸ درصد نشان داده شده است.

در منطقه یک از نمودار E-Logi منطقه انتخابی جهت حفاظت آندی است و این محدوده برای سولفوریک غلیظ ولتاژ ۲۰۰ میلی ولت و سولفوریک ۷۲ درصد ۱۷۰ میلی ولت در مخزن نمونه فولاد ساده کربنی با حجم اسید ۲۰ لیتر در دمای محیط در نظر گرفته شد.

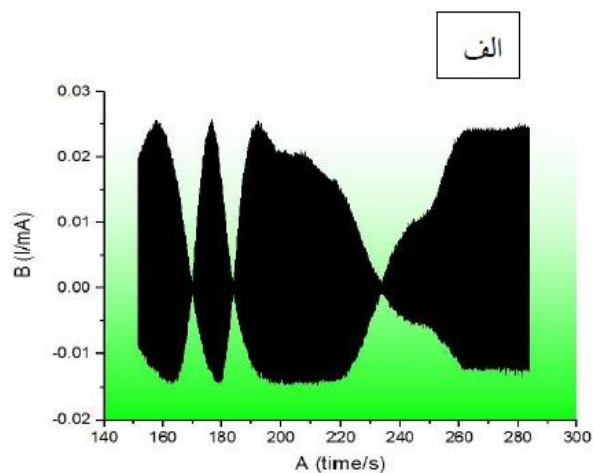
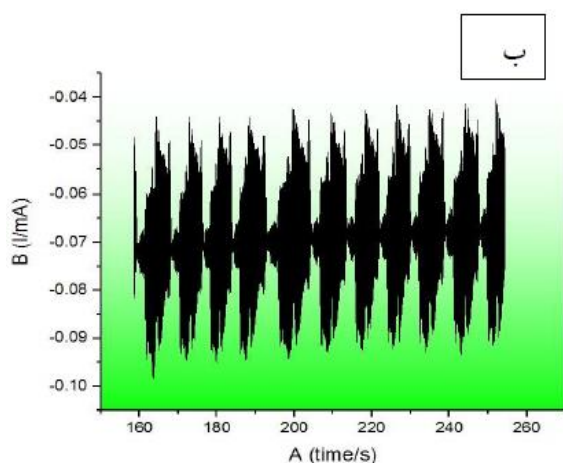


شکل (۳): آزمون کرنو آمپرومتری مخزن نمونه فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک: (الف): ۷۲٪ و (ب): ۹۸٪.

انتخاب زمان ۳۰۰ ثانیه آزمون انجام گرفت. این آزمون از پتانسیل ۲- تا ۲ ولت و میزان روبش ۰/۵ ثانیه صورت پذیرفت. شکل (۴- الف و ب) نمودار جریان - زمان قبل از حفاظت آندی در زمان ۲۶۰-۱۶۰ ثانیه را در مخزن نمونه فولاد ساده کربنی نشان می دهد.

### ۳-۲- آزمون نویز الکتروشیمیایی

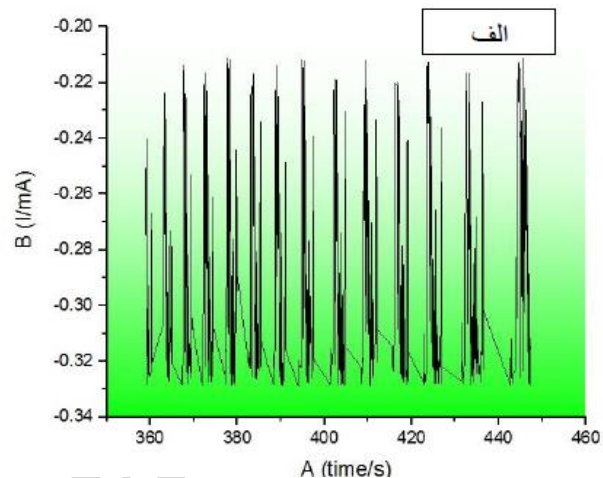
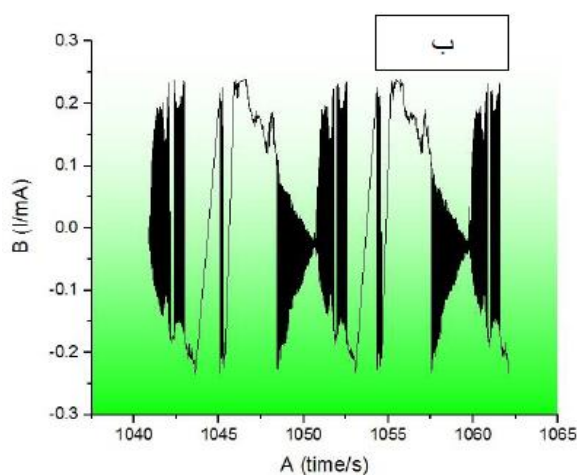
جهت انجام این آزمون بوسیله دستگاه BIOLOGIC-SP300 سه الکتروود تعبیه شده در پایین مخزن نمونه را به کابل خروجی کاتد و الکتروود مرجع و الکتروود شمارنده دستگاه متصل نموده و با



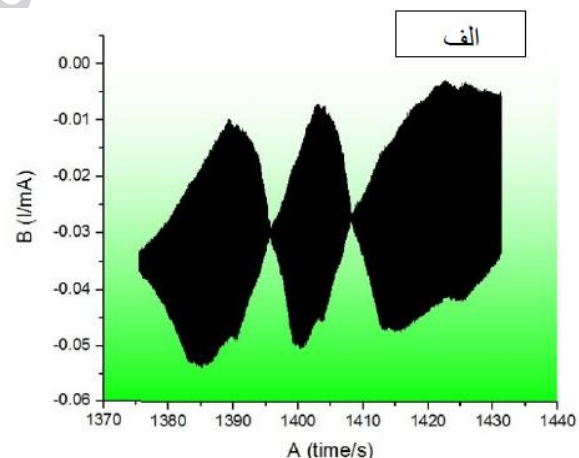
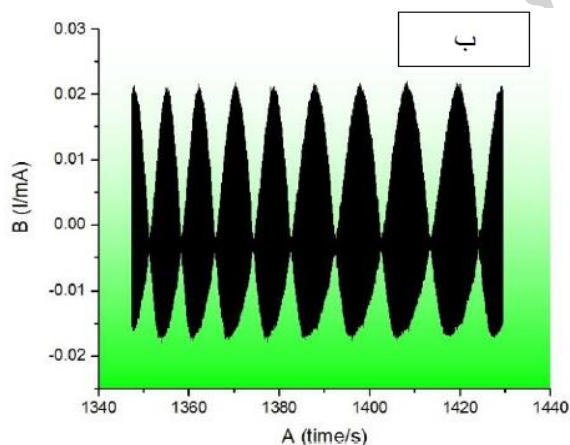
شکل (۴): آزمون نویز جریان-زمان مخزن نمونه فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک: (الف): ۷۲٪ و (ب): ۹۸٪.

۹۰۰ ثانیه در نظر گرفته شد که در نمودار شکل (۵) نشان داده شده است. پس از گذشت زمان ۹۰۰ ثانیه ارتباط سیستم حفاظت آندی با مخزن نمونه قطع شد که این زمان ۶۰۰ ثانیه به طول انجامید. نمودار نویز مربوطه از ۱۴۴۰-۱۳۷۵ ثانیه پس از شروع آزمون نویز در شکل (۶) نشان داده شده است.

پس از گذشت زمان ۳۰۰ ثانیه از آزمون نویز الکتروشیمیایی مخزن فولاد ساده کربنی دستگاه پتانسیواستات جهت نگهداری مخزن در پتانسیل حفاظت بکار گرفته شد و هم زمان تغییرات خوردگی بوسیله دستگاه نویز الکتروشیمیایی پایش گردید که نمودار جریان-زمان در حین زمان حفاظت آندی به صورت کلی



شکل (۵): آزمون نویز جریان-زمان در حین حفاظت آندی مخزن نمونه فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک: (الف): ۷۲٪ و (ب): ۹۸٪



شکل (۶): آزمون نویز جریان-زمان پس از قطع سیستم حفاظت آندی مخزن فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک: (الف): ۷۲٪ و (ب): ۹۸٪

### ۳-۴- روش آنالیز آماری

یک روش دیگر برای تعیین تغییرات در توزیع داده‌های نویز الکتروشیمیایی، نظیر آنچه در حین خوردگی موضعی نظیر حفره‌دار شدن، خوردگی شیاری و SCC، اتفاق می‌افتد، بکار بردن آماره‌های چولگی و کشیدگی می‌باشد. جدول (۶) مقایسه

### ۳-۳- روش آنالیز بصری

مقایسه سه نمودار فوق اغتشاش بیشتر و در نتیجه نویز بیشتر جریان را در قبل و بعد از حفاظت آندی نشان می‌دهد که خود گویای سرعت خوردگی کمتر در حین وصل نمودن سیستم حفاظت آندی است.

بین آماره های بدست آمده را در سه زمان قبل و حین و بعد از حفاظت آندی مخزن فولاد ساده کربنی را نشان می دهد.

جدول (۶): مقایسه چولگی و کشیدگی در سه زمان مختلف مخزن فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک ۹۸٪

نویز پس از حفاظت آندی		نویز حین حفاظت آندی		نویز قبل از حفاظت آندی		پارامتر
اسید ۷۲ درصد	اسید ۹۸ درصد	اسید ۷۲ درصد	اسید ۹۸ درصد	اسید ۷۲ درصد	اسید ۹۸ درصد	
۰/۱۰۴	۰/۲۸۴	-۰/۶۰۱	-۰/۲۱۵	-۰/۷۹۳	۰/۰۰۹	ESKEW
-۰/۰۲۲	۰/۱۰۸	-۰/۰۱۷	-۰/۰۰۴	۰/۱۰۴	-۰/۰۲۷	ISKEW
-۱/۱۸۳	-۱/۰۵	-۱/۰۴۶	-۱/۰۹	-۰/۷۰۱	-۱/۳۲	EKURT
-۱/۲۸۴	-۱/۲۷	-۰/۹۷۴	-۱/۳۷	۰/۲۲۱	-۱/۵۰	IKURT

یک آماره دیگر که بطور معمول در آنالیز سیگنالهای نویز الکتروشمیایی بکار می رود، نسبت انحراف استاندارد جریان ( $\sigma_i$ ) به مقدار جذر میانگین مربعات جریان است. که به اندیس خوردگی (LI) معروف است و همچنین برای مقایسه بهتر در مواردی که سیگنالهای نویز جریان و پتانسیل بطور همزمان اندازه گیری می شوند، از مقاومت نویز ( $R_n$ ) برای تخمین سرعت پروسه های در حال انجام استفاده می شود. در جدول (۷) مقایسه اندیس خوردگی و مقاومت نویز در سه زمان مختلف صورت پذیرفته است.

آنالیز آماری سیگنالهای نویز، نشان می دهد که داده های نویز الکتروشمیایی بدست آمده در حین خوردگی عمومی، نسبتاً دارای یک توزیع گوسی (نرمال) هستند و خوردگی موضعی، ناشی از یک انحراف از توزیع نرمال، یعنی توزیع پواسون است. که ممکن است با استفاده از محاسبه چولگی و کشیدگی سیگنالها مشخص شود در نتایج بدست آمده از جدول فوق در مقایسه با جدول (۲) نشان می دهد که هر سه زمان فوق در محدوده ناحیه خوردگی یکنواخت قرار دارند بنابراین اطلاعات خاصی از این روش حاصل نشد.

جدول (۷): مقایسه اندیس خوردگی و مقاومت نویز در مخزن فولاد ساده کربنی در محلول اسید سولفوریک ۹۸٪ و ۷۲٪

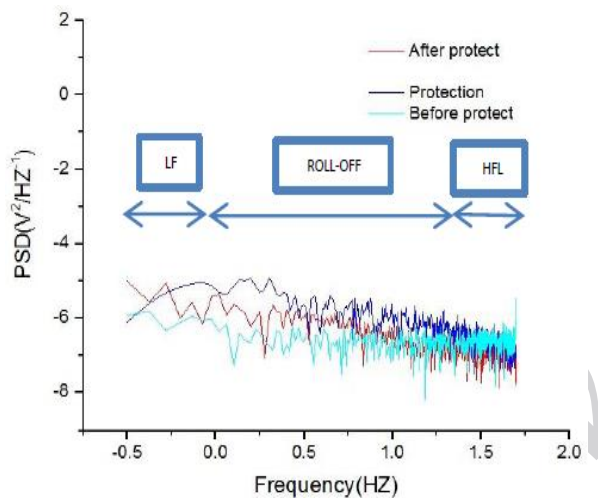
نویز پس از حفاظت آندی		نویز حین حفاظت آندی		نویز قبل از حفاظت آندی		پارامتر
اسید ۷۲ درصد	اسید ۹۸ درصد	اسید ۷۲ درصد	اسید ۹۸ درصد	اسید ۷۲ درصد	اسید ۹۸ درصد	
۰/۰۹۰	۰/۴۶۶	۰/۰۰۲	۰/۰۰۸	۰/۰۷۲	۰/۲۲۳	اندیس خوردگی (LI)
۰/۱۱۴	۰/۰۰۳	۰/۳۸۹	۰/۰۴۳	۰/۱۰۹	۰/۰۲۷	مقاومت نویز ( $R_n$ )

در محلول اسید سولفوریک ۷۲ درصد در مقایسه با اسید ۹۸ درصد بیشتر است. طبق تحقیقات انجام شده توسط هاینس و همکاران [۷] سرعت خوردگی فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک ۷۲ درصد در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد تقریباً  $0.2 \text{ mmy}^{-1}$  و همین فولاد در اسید سولفوریک ۹۸ درصد

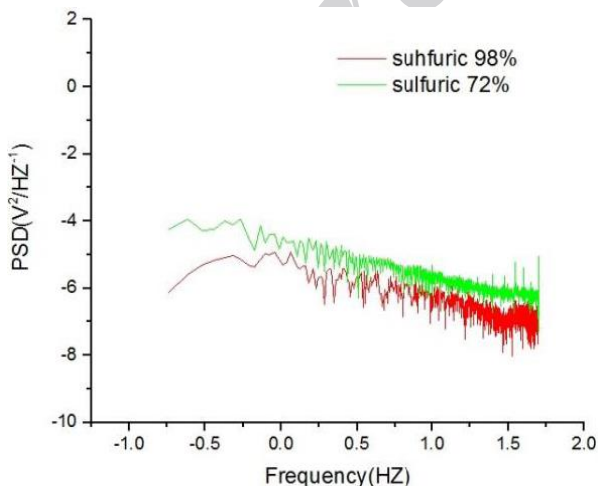
طبق جدول (۱) اندیس خوردگی در حین حفاظت آندی در محدوده خوردگی یکنواخت قرار دارد و مقاومت نویز آن نیز بیشتر است که نشان دهنده سرعت خوردگی کمتر در این ناحیه است. در قبل و بعد از حفاظت آندی خوردگی یکنواخت و توام با خوردگی موضعی اتفاق می افتد. مقاومت نویز در هر سه حالت



یکنواخت می‌باشد. همچنین وجود پیک‌های بلند در ناحیه HFL، یکنواخت بودن خوردگی را اثبات می‌کنند. از طرف دیگر در منحنی‌های دانسیته طیفی قدرت پتانسیل، ناحیه roll-off با شیب نسبتاً کم در حدود ۱- و همچنین وجود ساختار پیکی در ناحیه HFL، نشان‌دهنده پروسه خوردگی موضعی با فعالیت کم می‌باشند. که این اختلاف در منحنی‌های دانسیته طیفی قدرت جریان و پتانسیل را می‌توان به شیب (انحراف) موجود در منحنی‌های پتانسیل-زمان این دو نمونه نسبت داد. در شکل (۸) مقایسه بین دوزمان حفاظت آندی در دو محلول نشان داده شده است.



شکل (۷): نمودار دانسیته طیفی توان در سه زمان قبل، حین و پس از حفاظت آندی مخزن فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک ۹۸٪



شکل (۸): مقایسه بین دو محلول اسید سولفوریک ۹۸٪ و ۷۲٪ در زمان حفاظت آندی

$0.5 \text{ mmy}^{-1}$  می‌باشد. بهمین دلیل مقاومت نویز در اسید ۷۲ درصد در جدول (۷) در مقایسه با اسید غلیظ بالاتر است.

### ۳-۵- بررسی نمودار دانسیته طیفی توان

به منظور بررسی شدت وقوع خوردگی موضعی از نمودارهای دانسیته توان طیفی (PSD) کمک گرفته می‌شود. نمودارهای PSD نشان دهنده‌ی قدرت طیف مربوط به داده‌های نویز جریان، در فرکانس‌های مختلف می‌باشند. تحقیقات نشان داده است وقایع با فرکانس بالا مربوط به پدیده‌ی خوردگی یکنواخت و وقایع با فرکانس پایین مربوط به خوردگی موضعی می‌باشند. به این ترتیب می‌توان از روی نمودار PSD با بررسی تراکم پیک‌ها در محور فرکانس، مکانیزم خوردگی را تعیین کرد. همچنین از روی قدرت پیک‌ها در محدوده‌ی تراکم، می‌توان تخمینی از شدت خوردگی بدست آورد. هرچه خوردگی موضعی با شدت بیشتری رخ دهد، انتظار می‌رود قدرت طیف در فرکانس‌های پایین افزایش یابد. [۸]

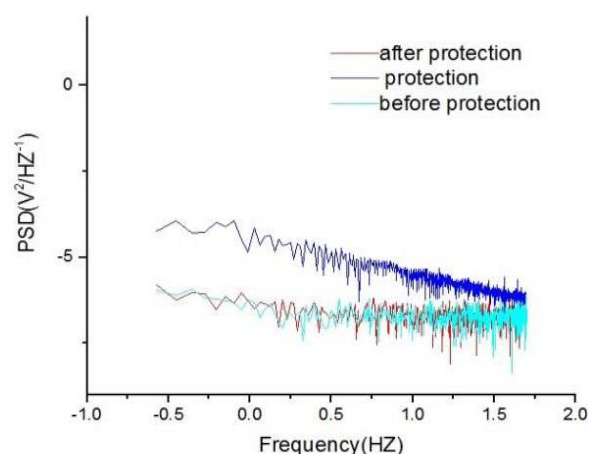
همان‌طور که در شکل (۷) و (۸) مشاهده می‌شود، در منحنی‌های دانسیته طیفی قدرت جریان و پتانسیل سه ناحیه مختلف دیده می‌شود. که عبارتند از: یک ناحیه بدون شیب و صاف در محدوده فرکانس که مشخص کننده دامنه تغییرات فرکانس‌های کم پتانسیل و جریان می‌باشد. و به حد فرکانس کم<sup>۱۴</sup> (LFL) معروف است.

۱- یک ناحیه شیب‌دار در محدوده فرکانس‌های میانی، که متصل به ناحیه LFL می‌باشد. شیب این ناحیه با فعالیت خوردگی سیستم ارتباط دارد و به ناحیه roll-off معروف است.

۲- در فرکانس‌های بیشتر از  $10^{-1}$  هرتز، یک ناحیه با ساختار پیکی شکل دیده می‌شود. که اغلب تغییر نمی‌کند و دارای مشخصات الگویی پروسه‌های منحصر به فرد در فصل مشترک می‌باشد. این ناحیه به حد فرکانس بالا<sup>۱۵</sup> (HFL) معروف است.

با توجه به شکل (۶) و (۷) و جدول (۷) منحنی‌های دانسیته طیفی قدرت جریان مربوط به زمان حفاظت آندی دارای ناحیه roll-off نزدیک به ۲- می‌باشند، که این شیب تند نشان‌دهنده خوردگی

مطابق با شکل (۹) در زمان حفاظت آندی در محلول اسید سولفوریک ۷۲٪ شیب ناحیه roll-off بیشتر از زمان حفاظت آندی در محلول اسید سولفوریک غلیظ می‌باشد. بنظر میرسد دلیل این موضوع ضخیم شدن لایه سولفات آهن در اسید ۷۲٪ و کاهش خوردگی آهن در مقایسه با اسید غلیظ است. این روش می‌تواند مقایسه بسیار خوبی برای اسیدهای مختلف در غلظت‌های متفاوت در اختیار کارشناسان قرار دهد.

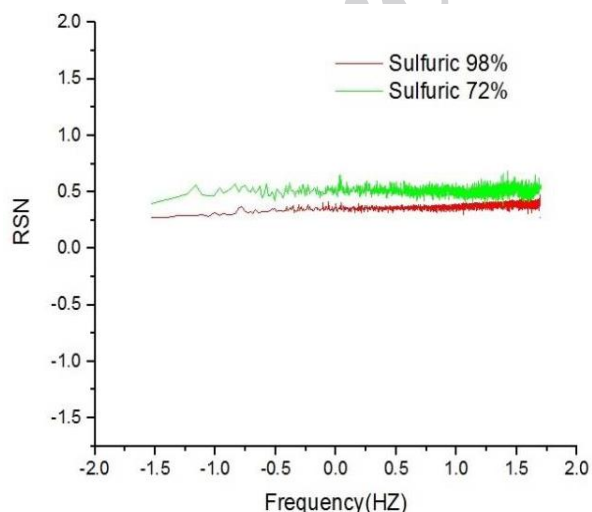


شکل (۹): نمودار دانسیته طیفی توان در سه زمان قبل، حین و پس از حفاظت آندی مخزن فولاد ساده کربنی در اسید سولفوریک ۷۲٪

جدول (۸): شیب نمودارهای PSD در ناحیه roll-off فرکانس ۱-۵ هرتز در محلول سولفوریک غلیظ و رقیق

نویز پس از حفاظت آندی		نویز حین حفاظت آندی		نویز قبل از حفاظت آندی		پارامتر
سولفوریک ۷۲٪	سولفوریک ۹۸٪	سولفوریک ۷۲٪	سولفوریک ۹۸٪	سولفوریک ۷۲٪	سولفوریک ۹۸٪	
۰/۴	۱/۶	۴/۴	۲/۴	۰/۴	۰/۴۸	شیب نمودار
خوردگی موضعی	خوردگی موضعی	خوردگی یکنواخت	خوردگی یکنواخت	خوردگی موضعی	خوردگی موضعی	نوع خوردگی

سولفوریک ۹۸٪ بیشتر است و در ضمن مقاومت طیفی نویز با سرعت خوردگی نسبت معکوس دارد.



شکل (۱۰): مقایسه RSN در دو محلول اسید سولفوریک غلیظ و رقیق در زمان حفاظت آندی

در تحقیقی که گیريجا و همکارانش انجام دادند برای خوردگی عمومی شیب‌های تند ۴- و برای حفره‌دار شدن شیب‌های ۲- و کمتر را گزارش کرده‌اند. ایدن<sup>۱۶</sup> نیز معتقد است شیب نزدیک به ۲- در فرکانس کمتر از ۱ هرتز مرتبط با خوردگی یکنواخت و شیب‌های نزدیک به صفر مرتبط با خوردگی موضعی است [۸]. روش مقاومت طیفی نویز یک روش دیگر برای اندازه‌گیری و مقایسه دانسیته طیفی توان استفاده از رابطه (۳) است بدین ترتیب که با در دست داشتن فرکانس پتانسیل و جریان می‌توان پارامتری با نام مقاومت طیفی توان (RSN) بدست آورد که مقایسه بسیار خوبی برای سه زمان قبل، حین و پس از حفاظت آندی در دسترس قرار می‌دهد. شکل (۱۰) مقایسه مقاومت طیفی نویز را در دو محلول نشان داده که مشخص است که در زمان حفاظت آندی مقاومت طیفی نویز در محلول اسید سولفوریک ۷۲٪ از

مطالعه وابسته است. با توجه به اینکه  $q$  با جریان خوردگی مطابق رابطه‌ی فوق، رابطه‌ی مستقیم دارد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت افزایش  $q$  به معنی افزایش نرخ خوردگی می‌باشد [۱۰].

جدول (۹) مقایسه سرعت خوردگی و میزان شار الکتریکی را در دو محلول ذکر شده نشان می‌دهد. تفاوتی که در جدول (۹) بین شار الکتریکی در زمان‌های مختلف آورده شده است بیانگر عملکرد صحیح سیستم حفاظت آندی در کاهش خوردگی دارد و مشخص است که در زمان پس از حفاظت آندی به دلیل لایه محافظی تشکیل شده در مرحله قبل سرعت خوردگی هنوز به حالت اولیه قبل از حفاظت آندی برنگشته است.

تئوری شات نویز<sup>۱۷</sup> این تئوری بر این پایه استوار است که سیگنال‌های نویز جریان به صورت بسته‌هایی از بار (شارژ) فرض می‌شوند. بر این اساس  $q$  یا شارژ هر پدیده‌ی الکتروشیمیایی می‌تواند از سیگنال‌های نویز پتانسیل و جریان مطابق رابطه‌ی زیر بدست آید.

$$I_{\text{corr}} = f_n \times q \quad f_n = \frac{\beta^2}{\Psi E} \quad q = \frac{\sqrt{\Psi I} \sqrt{\Psi E}}{\beta}$$

که در آن  $\Psi_E$  و  $\Psi_I$  به ترتیب مقادیر PSD فرکانس پایین پتانسیل و جریان نویز و  $B$  ضریب اشتراک-گری است که به سیستم تحت

جدول (۹): میزان شار الکتریکی و سرعت خوردگی در سه زمان مختلف در محلول اسید سولفوریک ۹۸٪

نویز پس از حفاظت آندی		نویز حین حفاظت آندی		نویز قبل از حفاظت آندی		پارامتر
سولفوریک ۹۸٪	سولفوریک ۷۲٪	سولفوریک ۹۸٪	سولفوریک ۷۲٪	سولفوریک ۹۸٪	سولفوریک ۷۲٪	
۴۲/۰۲	۷۰	۳۹/۴۱	۵۱/۱	۶۱/۹۴	۱۲۰	شار الکتریکی (q)
۰/۱۵	۰/۱۹	۰/۱۰	۰/۱۱	۰/۱۸	۰/۲۹	سرعت خوردگی mpy

۶- حفاظت آندی در اسید سولفوریک ۷۲٪ در دمای محیط امکان پذیر است و سرعت خوردگی آن از محیط سولفوریک غلیظ به مراتب کمتر است.

۷- میزان شار الکتریکی بیشتر نشان دهنده میزان الکترون از دست رفته بیشتر و در نتیجه بالا رفتن سرعت خوردگی را شامل می‌شود.

#### ۵- مراجع

[۱] س. دانشمند و ب. مسعودی، "بررسی تأثیر پارامترهای ماشینکاری تخلیه الکتریکی، بر روی ماده مرکب پایه آلومینیوم ۲۰۲۴ با استفاده از تحلیل مقدار کل نرمال شده پارامترها و نسبت سیگنال به نویز"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال یازدهم، شماره اول، ۱۱۰-۱۳۹۶.

[۲] ع. حسین زاده، ا. دانایی و م. مداحی، "بررسی اثرات بازدارندگی خوردگی دو مشتق تiazولی بر آلیاژ فولاد در اسید کلریدریک"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال دهم، شماره چهارم، ۱۳-۲۴، ۱۳۹۵.

#### ۴- نتیجه گیری

۱- با استفاده از روش FFT نویز الکتروشیمیایی به راحتی می‌توان میزان خوردگی مخازن اسید سولفوریک ۹۸ و ۷۲ درصد را در حالت حفاظت آندی شده بدست آورد.

۲- پارامتر LI نشان داد که در حالت‌های قبل و بعد از سیستم حفاظت آندی سیستم دارای خوردگی موضعی بوده که این حالت پس از حفاظت آندی به خوردگی یکنواخت تبدیل شده است.

۳- مقاومت طیفی نویز پارامتر خوبی برای مقایسه سرعت خوردگی می‌باشد.

۴- چولگی و کشیدگی معیار مناسبی برای نوع خوردگی می‌باشد ولی در این تحقیق بدلیل میزان سرعت خوردگی کم این معیار توسط اندیس خوردگی LI اندازه گیری شده است.

۵- شیب نمودار در حالت حفاظت شده کمتر از دو حالت دیگر است و شیب ۱- و بالاتر نشانه خوردگی موضعی و یا حفره ای است.

- [6] Eden
- [7] mean
- [8] Varianc
- [9] Variance
- [10] skewness
- [11] Fourth moment
- [12] kurtosis
- [13] Polarization resistance
- [14] Low Frequency Limit
- [15] High Frequency Limit
- [16] Eden
- [17] shot noise theory

- [3] D. A. Eden, "Electrochemical Noise", uhlig's corrosion handbook, second edition, pp. 1227-1237, 2000.
- [4] X. Y. Zhou, S. N. Lvov, X. Y. Wei, L. G. Bennong & D. D. Macdonald, "Quantitative evaluation of general corrosion of type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solution via Electrochemical Noise Analysis", Corrosion Science, Vol. 44, pp. 841-860, 2002.

[۵] ا. کنار، "بررسی خوردگی تنش فولاد خط لوله در محیط کربنات-بی کربنات با pH خنثی با تکنیک نویز الکتروشیمیایی"، دانشگاه تربیت مدرس، آبان ۱۳۹۱.

- [6] J. R. Rodda, M. B. Ives & J. R. Kish, "Corrosion of cathodes in anodic protection systems in hot concentrated sulfuric Acid-Part 1: Conventional cathodes", Materials performance, Vol. 44, pp. 20-23, 2005.
- [7] J. G. Hines, & R. C. Williamson, "Anodic behaviour of mild steel in strong sulphuric acid—I. Steady-state conditions", Corrosion Science, Vol. 4, No. 1-4, pp. 201-210, 1964.
- [8] A. Nagiub & F. Mansfeld, "Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA", Corrosion Science, Vol. 43, No. 11, pp. 2147-2171, 2001.
- [9] S. Girija, U. Kamachi Mudali, V. R. Raju, R. K. Dayal, H. S. Khatak & B. Raj, "Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method", Materials Science and Engineering: A, Vol. 407, No. 1-2, pp. 188-195, 2005.

[۱۰] ج. نشاطی و م. خضرای، "تکنیک های نوین الکتروشیمی در خوردگی و کاربرد آن ها در نانو فناوری"، پژوهشگاه صنعت نفت، زمستان ۱۳۸۸.

## ۶- پی نوشت

- [1] Pitting corrosion
- [2] Crevice corrosion
- [3] Localization Index
- [4] Pitting Index
- [5] Ried

## Corrosion monitoring of sulfuric acid tank under anodic protection by electrochemical noise

Mousa Mohammadian<sup>1</sup>, Ehsan Saebnoori<sup>2,\*</sup>

1- Msc. Student, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

2- Assistant Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

\*Corresponding author: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

### Abstract

In this research, the tanks made of carbon steel, similar to the practical conditions and in the form of pilot, was investigated. The tank containing 98% and 72% sulfuric acid was evaluated by potentiodynamic polarization test, open circuit potentials and potentiostatic test. Also, electrochemical noise measurement was carried out before, during and after the anodic protection, and the results were analyzed by statistical analysis at time intervals. By analyzing the frequency range, PSD curves were obtained and it was observed that the values of slope and current and potential skewness could be used to determine the deviation or non-deviation of the normal distribution of electrochemical noise data. It was also found that by using spectral density curves, it is possible to eliminate the negative effects of additional noise and obtain complete information about the corrosion process. Noise resistance was obtained, but the noise resistance could be applied qualitatively to determine the corrosion rate. In this study, it was concluded that the electrochemical noise method is an efficient method for studying corrosion phenomena, such as crevice corrosion and anodic protection system during protection of tanks and heat exchangers in sulfuric acid. It was found that for a mild steel tank in Sulfuric Acid 98%, during protection, the slope value of the ROLL-OFF region was 2.4 and for dilute sulfuric acid 4.4, and it was found that in this area, the anodic protection was considerably high for carbon steel so protection in the sulfuric acid solution 72% is more suitable.

### Keywords:

Electrochemical Noise, Anodic Protection, Stainless Steel 316, Carbon Steel, Sulfuric Acid 98%.

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Mousa Mohammadian, Ehsan Saebnoori, Corrosion monitoring of sulfuric acid tank under anodic protection by electrochemical noise, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 12(4), 81-93.