

Research Paper

Investigating the effect of sodium citrate as a corrosion inhibitor on SCC of low carbon steel in simulated cooling water by SSRT

*Mohsen Saremi¹, Zahra Naderi²

1- Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University, Tehran, Iran. (Saremi@ut.ac.ir)

2- M.Sc Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University, Tehran, Iran. (Zahra.naderi@ut.ac.ir)

Citation: Saremi M, Naderi Z. Investigating the effect of sodium citrate as a corrosion inhibitor on SCC of low carbon steel in simulated cooling water by SSRT. Metallurgical Engineering 2017; 19(4) 232-238 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.47383.1093>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.47383.1093>

ABSTRACT

Cooling waters are used in many industries for lowering the working temperature of the machineries or parts. Corrosion inhibitors are used to mitigate corrosion of such metallic parts in contact with cooling water. In case these machineries are under stress they may fail due to SCC. Therefore it is necessary to check the susceptibility of metallic parts to SCC in cooling water. The inhibition effect of sodium citrate on SCC of carbon steel in SCW is investigated using SSRT. The stress-strain curves and potential changes showed that citrate ions increase time to failure of carbon steel in presence of 500 ppm chloride ions. Moreover it was observed that the presence of citrate ion is not effective at high concentration of chloride ions i.e. 1000 ppm. The results showed that in presence of citrate ion the toughness was decreased probably due to the prevention of pitting which may increase the elongation.

Keywords: SCC; Citrate; SSRT; SCW; Inhibitor; Low Carbon

■ ■

* **Corresponding Author:**

Mohsen Saremi, PhD

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 82081

E-mail: Saremi@ut.ac.ir

بررسی اثر سیترات سدیم بر SCC فولاد کم کربن در محیط‌های آب صنعتی به روش SSRT

* محسن صارمی^۱، زهرا نادری^۲

۱- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

نظر به اینکه در اکثر صنایع از آب‌خنک‌کننده برای کاهش دمای تأسیسات و ماشین‌آلات استفاده می‌کنند این قطعات چنانچه در معرض تنش باشند احتمال دچار شدن به پدیده خوردگی تنش را خواهند داشت تأثیرممانعت‌کنندگی سیترات سدیم بر خوردگی تحت تنش فولاد کم کربن در محیط آب‌خنک‌کننده صنعتی در دمای محیط موردبررسی قرار گرفته است. آزمایش نرخ کرنش آهسته در مقادیر کرنش 10^{-5} بر ثانیه انجام شد. تأثیرممانعت‌کنندگی سیترات سدیم بر خوردگی تحت تنش با ثبت منحنی‌های تنش-کرنش، تنش-زمان و پتانسیل-زمان بعد از ۴۵ دقیقه غوطه‌وری الکتروود در محلول خورنده ارزیابی شد. افزودن سیترات سدیم به آب صنعتی شبیه‌سازی شده حاوی غلظت‌های مختلف از سدیم کلراید برای بررسی پدیده خوردگی تحت تنش صورت گرفته است. نتایج نشان داد که یون سیترات زمان شکست را به تأخیر می‌اندازد و در ضمن در غلظت‌های بالای کلراید (۱۰۰۰ ppm) سیترات مؤثر نبوده است. اما در غلظت ۳۰۰ ppm سیترات سدیم با ۵۰۰ ppm سدیم کلراید اثر مقاومت بخش یون سیترات بر افزایش زمان شکست یا مقاومت در برابر SCC کاملاً مشهود است.

واژه‌های کلیدی: خوردگی تحت تنش؛ سیترات سدیم؛ آب‌خنک‌کننده؛ فولاد کم کربن؛ ممانعت‌کننده

۱. مقدمه

یکی از مناسب‌ترین روش‌هایی است که در شرایطی مشابه محیط کاری مقاومت به SCC را ارزیابی می‌نماید. بسیاری از اندازه‌گیری‌های خوردگی بر پایه روش الکتروشیمیایی است، نويزالکتروشیمیایی شامل نوسان‌های پتانسیل و جریان است که توسط واکنش‌های خوردگی ایجاد خواهد شد. روش نويزالکتروشیمیایی به‌طور گسترده در زمینه‌های تحقیقاتی و کاربردی استفاده می‌شود [۲، ۳]. ارتباط بین فعالیت‌های خوردگی و پاسخ‌های نويزالکتروشیمیایی در مطالعاتی در طی ۳۰ سال گذشته گزارش شده است. مطالعات نشان داده است که اندازه‌گیری‌هایی که بر پایه نويزالکتروشیمیایی است جستجو و تمایز بین انواع مختلف خوردگی را میسر کرده و این فن جهت ارزیابی فعالیت خوردگی قابل استفاده است [۴]. در سال‌های اخیر زمانی که خوردگی تحت تنش ترکیبی از فرآیندهای مکانیکی و شیمیایی بود محققین زیادی از روش نويزالکتروشیمیایی برای تحقیق درباره خوردگی تحت تنش استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که شروع و اشاعه خوردگی می‌تواند از طریق نويزالکتروشیمیایی بررسی شود. همچنین نتایج حاصل از نرخ کرنش آهسته در منحنی‌های تنش-کرنش، پتانسیل-زمان و تنش-زمان موردبررسی قرار

فولاد کم کربن در محیط‌های آب‌خنک‌کننده صنعتی مستعد به خوردگی تحت تنش است. خوردگی تحت تنش یک فرآیند تخریبی برای فلزات و آلیاژها شناخته شده است. گزارش‌ها نشان می‌دهند که حدود ۳۰٪ مشکلات مربوط به شکست قطعات صنعتی به علت خوردگی موضعی ناشی از خوردگی تحت تنش است. این فرآیند منجر به شکست‌های جبران‌ناپذیری خواهد شد و به سبب غیرقابل‌پیش‌بینی بودن و نتایج فاجعه‌بار آن محققین همواره در تلاش جهت کاهش اثرات آن از روش‌های مختلف هستند. آب صنعتی در اکثر صنایع جهت خنک کردن قطعات مورد استفاده قرار می‌گیرد. چنانچه این قطعات در معرض تنش باشند احتمال وقوع SCC بسیار زیاد خواهد بود؛ بنابراین بررسی رفتار فولاد کم کربن در آب‌خنک‌کننده شبیه‌سازی شده صنعتی و در معرض تنش، جهت جلوگیری از شکست ناگهانی، بسیار ضروری خواهد بود [۱].

جهت بررسی SCC از روش‌های مختلف استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی و روش‌های مکانیکی اشاره کرد که در این بین استفاده از روش SSRT

* نویسنده مسئول:

دکتر محسن صارمی

نشانی: تهران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران.

تلفن: ۸۲۰۸۱ (۲۱) ۰۹۸+

پست الکترونیکی: Saremi@ut.ac.ir

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد کم کربن St37

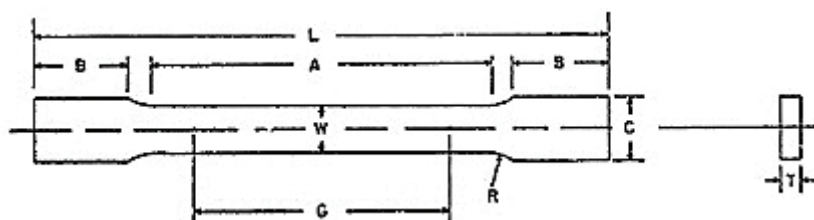
عنصر	Fe	C	Si	Mo	S	P	Ni	Cr	Mn	Cu
درصد وزنی	bal	۰/۱۱۲	۰/۱۲۵	۰/۰۰۷	۰/۰۳۰	۰/۰۰۴	۰/۰۶۳	۰/۰۷۸	۰/۲۹۵	۰/۰۲۸

جدول ۲. مشخصه مکانیکی فولاد کم کربن

گراید	ضخامت	استحکام تسلیم	استحکام کششی	افزایش طول
St37	mm ≤۱۶	Min(MPa) ۲۳۵	MPa ۳۶۰-۵۱۰	%Min 17%

جدول ۳. شمایی از مشخصات ابعادی نمونه‌های کشش

ESM	G	A	W	L	B	C	R
mm	۲۵+۰/۰۱	۳۲	۶	۱۴۰	۵۰	۱۰	۶



شکل ۱. شماتیکی از نمونه‌های کشش [۹].

۲. مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد کم کربن St37 برای بررسی رفتار خوردگی تحت تنش استفاده شده است. ترکیب شیمیایی فولاد کم کربن در جدول ۱ و مشخصه مکانیکی مربوط به آن در جدول ۲ ارائه شده است.

نمونه‌هایی با ابعادی که در شکل ۱ به‌طور شماتیکی نشان داده شده است مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مشخصات ابعادی نمونه‌های کششی مورد استفاده در طی آزمایش در جدول ۳ آورده شده است.

سطح همه نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش SCC به‌وسیله کاغذهای کاربید سیلیسیوم با درجه ۶۰۰ و ۱۰۰۰ پولیش شده، با استون چربی زدایی گردیده و با آب مقطر شستشو داده شده است. محلول مورد استفاده جهت بررسی پدیده SCC برای فولاد کم کربن، آب‌خنک‌کننده شبیه‌سازی شده صنعتی است.

ترکیب شیمیایی محلول مورد استفاده در جدول ۴ آورده شده است. از سیترات سدیم به‌عنوان ممانعت‌کننده خوردگی در غلظت ۳۰۰ ppm استفاده شده و هم‌چنین برای انجام آزمایش‌های SCC دستگاهی که بر اساس استاندارد ASTM G129 در آزمایشگاه ساخته شده به کار گرفته شده است و آزمایش تحت کرنش آهسته $8 \times 10^{-5} S^{-1}$ انجام می‌گیرد.

برای اندازه‌گیری نویز الکتروشیمیایی پتانسیل نمونه‌ها در

گرفته شده است. از طریق منحنی‌های تنش-کرنش می‌توان کرنش شکست و استحکام کشش نهایی را به دست آورد [۵]. افزودن بازدارنده‌ها از جمله روش‌هایی است که برای حفاظت از فلزات و آلیاژها در برابر حملاتی که در بسیاری از محیط‌های صنعتی صورت می‌گیرد، استفاده می‌شود [۷]. مورالیدهارن^۱ و همکارانش [۸] با انجام اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی بر روی فولاد غوطه‌ور در محیط کلریدی دریافتند که سیترات سدیم یک ممانعت‌کننده بسیار مؤثر، حتی در حضور ۳٪ وزنی یون‌های کلر به شمار می‌رود و بیان کردند که مکانیزم عملکرد سیترات به‌عنوان ممانعت‌کننده خوردگی تشکیل یک فیلم کمپلکس پایدار از طریق جذب شیمیایی بر روی سطح فلز است. با توجه به اینکه کنترل خوردگی می‌تواند منجر به کاهش یا کنترل خوردگی تحت تنش نیز بشود و از آنجاکه تاکنون پژوهش‌های محدودی در زمینه تأثیر بازدارنده‌ها بر SCC فولاد کم کربن صورت گرفته است خصوصاً در مورد اثر ترکیب سیترات پژوهشی مشاهده نشد، لذا در این مقاله اثر سیترات سدیم به‌عنوان ممانعت‌کننده خوردگی برای به تعویق انداختن خوردگی تحت تنش فولادهای کم کربن در آب صنعتی به روش نرخ کرنش آهسته مورد بررسی قرار می‌گیرد.

1. Muralidharan

فولاد دارد و با توجه به اینکه در آب برج‌های خنک‌کننده با چند سیکل غلظتی میزان کلراید افزایش می‌یابد در آزمایش بعد اثر افزایش یون کلراید تا ۱۰۰۰ ppm بر شکست فولاد بررسی شده که در شکل ۳ نشان داده شده است. نمودار نشان می‌دهد که در این غلظت بالا سیتراست نتوانسته زمان شکست قطعه را کاهش دهد و اگرچه در این شرایط پتانسیل قطعه بدون حضور سیتراست مقدار مثبت‌تری نشان داده است، مشاهده شد که مقادیر بالاتر یون کلر تأثیر کمتری بر شکست قطعه داشته است که می‌تواند به دلیل تحرک کمتر یون کلر در غلظت بالاتر بر طبق قانون دیبی هوکل باشد. برای اثبات این پدیده، آزمایش صورت گرفته در حضور مقادیر متفاوت یون کلراید در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است زمان شکست در حضور مقادیر کمتر یون کلراید کمتر است که این پدیده که قبلاً گزارش نشده می‌تواند در صرفه‌جویی در آب و جلوگیری از هدررفت آن مؤثر باشد. مقدار تعویض آب در برج‌های خنک‌کننده صنعتی بر اساس میزان غلظت یون کلراید مشخص می‌شود که چنانچه به دو یا سه برابر میزان اولیه برسد مقداری آب خارج و آب جدید به سیستم وارد می‌شود.

در انتها اثر سیتراست در حضور ۵۰۰ ppm و ۱۰۰۰ ppm سدیم کلرید مورد بررسی قرار گرفته است که نتیجه جالب توجه آنکه شکل ۵ نشان می‌دهد ترکیب ۵۰۰ ppm کلراید با سیتراست ترکیب مناسبی بوده است. بر اساس پژوهش‌های سایرین [۶] مشاهده می‌شود که حساسیت فولاد کربنی به خوردگی تحت تنش به وسیله‌ی زمان شکست $t_p = \tau / (\sigma_{\max}(\text{sol.}) - \sigma_{\max}(\text{air}))$ و همچنین تنش ماکزیمم $r = \sigma_{\max}(\text{sol.}) / \sigma_{\max}(\text{air})$ قابل اندازه‌گیری است. نتایج و رفتار به دست آمده در هوا برای مقایسه در جدول ۵ آورده شده است. افزایشی در نسبت زمان شکست و تنش ماکزیمم با افزودن سیتراست به ۵۰۰ ppm سدیم کلرید مشاهده شده است. هم‌چنین محققین در بررسی

جدول ۴. ترکیب شیمیایی آب‌خنک‌کننده شبیه‌سازی شده

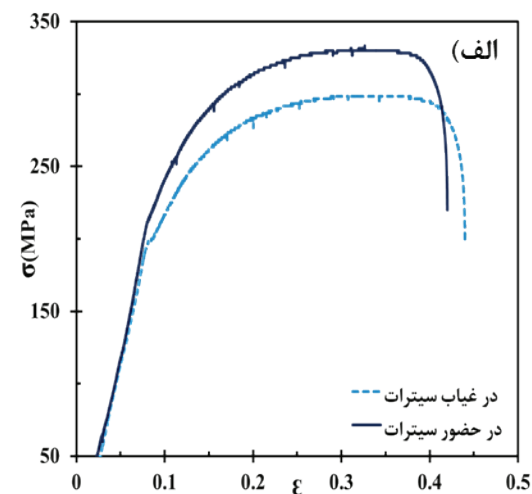
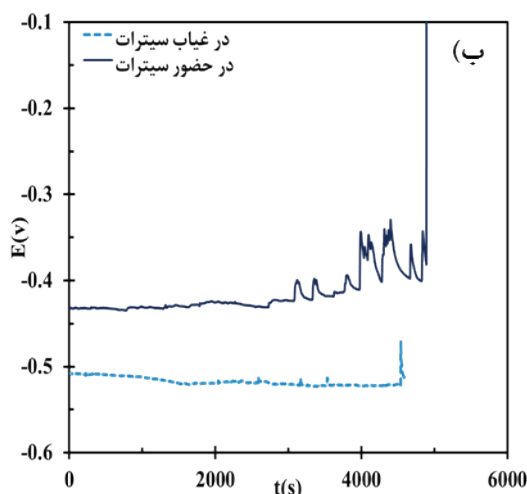
سدیم کلرید	۵۰۰ ppm
سولفات سدیم	۵۲۰ ppm
سدیم بی‌کربنات	۱۷۰ ppm
سدیم کربنات	۲۵ ppm
pH	۸/۵

حین فرآیند SCC از یک مولتی متر دیجیتالی مدل MS-8218 با قابلیت اتصال به کامپیوتر استفاده شده است. هم‌چنین از یک دستگاه Load cell مدل DWI-300 با قابلیت اتصال به کامپیوتر برای بررسی و ثبت نیرو در طول آزمایش‌ها بکار گرفته شده است. تمامی آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام گرفته شده است.

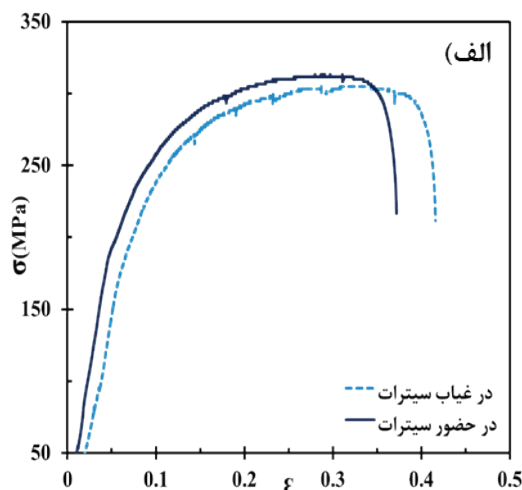
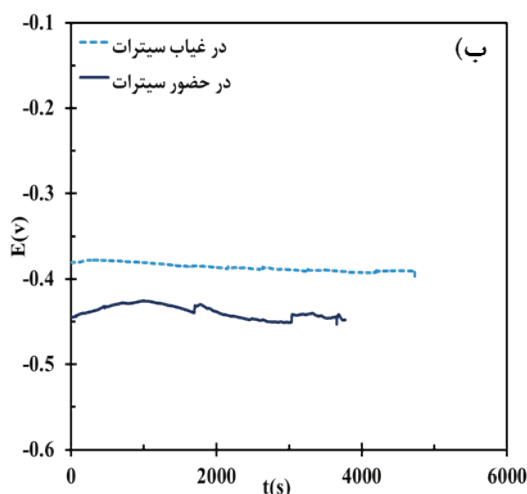
۳. نتایج و بحث

شکل ۲ تغییرات روند شکست فولاد در محیط آب صنعتی در حضور و عدم حضور سیتراست را نشان می‌دهد. مشاهده شد که pH محلول در غیاب سیتراست ۸/۵ بوده و با حضور سیتراست سدیم به ۸/۳ کاهش و زمان شکست قطعه در حضور سیتراست ۱۰٪ افزایش یافته که نشان‌دهنده تأثیر ممانعت‌کنندگی سیتراست بر خوردگی قطعه فولادی است.

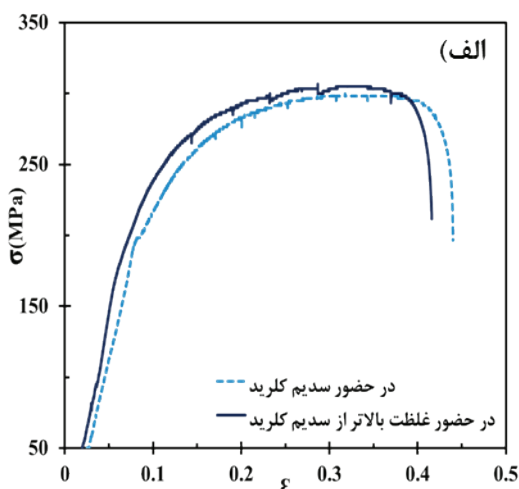
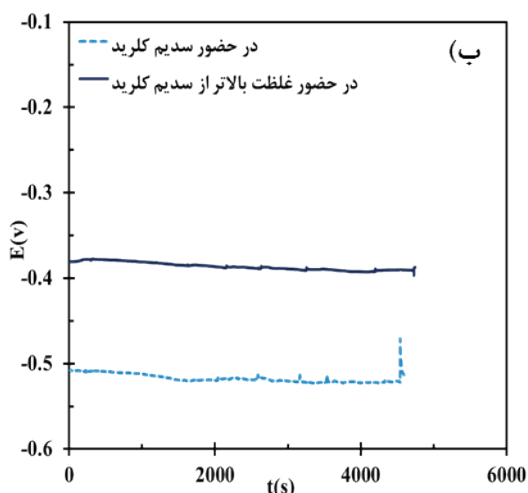
این تأثیر در شکل ۲-ب هم دیده می‌شود که پتانسیل به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر تغییر یافته و از فعالیت سطحی جلوگیری نموده است اما با توجه به شکل ۲-الف با افزودن سیتراست سدیم میزان چقرمگی قطعه کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل یکنواختی سطح و نبود حفره‌های کوچک خوردگی که خود می‌تواند به ازدیاد طول کمک کنند باشد. نظر به اینکه وجود یون کلراید تأثیر مستقیمی بر شکست



شکل ۲. نمودارهای مربوط به فولاد کم‌کربن در محیط آب‌خنک‌کننده حاوی ۵۰۰ ppm سدیم کلرید در حضور و غیاب سیتراست (الف) منحنی تنش-کرنش (ب) منحنی پتانسیل-زمان.



شکل ۳. نمودارهای مربوط به فولاد کم کربن در محیط آب‌خنک‌کننده حاوی ۱۰۰۰ ppm سدیم کلرید در حضور و غیاب سیترات (الف) منحنی تنش-کرنش (ب) منحنی پتانسیل-زمان.



شکل ۴. نمودارهای مربوط به فولاد کم کربن در محیط آب‌خنک‌کننده حاوی ۵۰۰ ppm و ۱۰۰۰ ppm سدیم کلرید (الف) منحنی تنش-کرنش (ب) منحنی پتانسیل-زمان.

جدول ۵. پارامترهای خوردگی تحت تنش فولاد کم کربن در محیط آب‌خنک‌کننده حاوی غلظت‌های مختلف از سدیم کلرید و در حضور سیترات

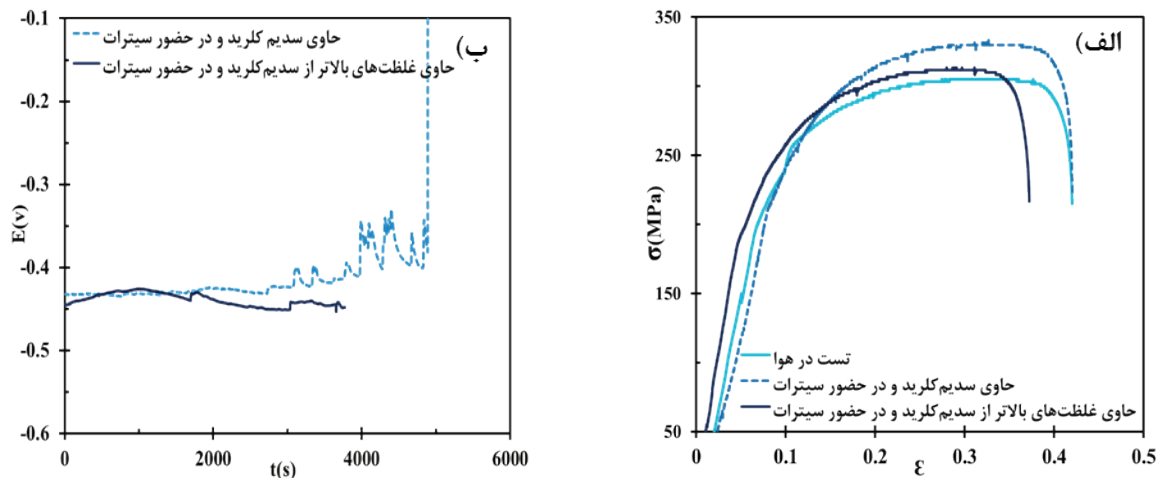
الکترولیت	tf		r	τ	S
	دقیقه	ثانیه			
انجام آزمون در هوا	۶۷	۶۸	۱/۰۰	۰۰/۱	۰/۰۰
محلول حاوی ۵۰۰ ppm سدیم کلرید و در حضور سیترات	۸۲	۲۱	۱/۰۹	۱/۲۱	۰/۱۴
محلول حاوی ۱۰۰۰ ppm سدیم کلرید و در حضور سیترات	۶۲	۸۸	۱/۰۲	۰/۹۳	۰/۰۰ ≥

معادله ۱.

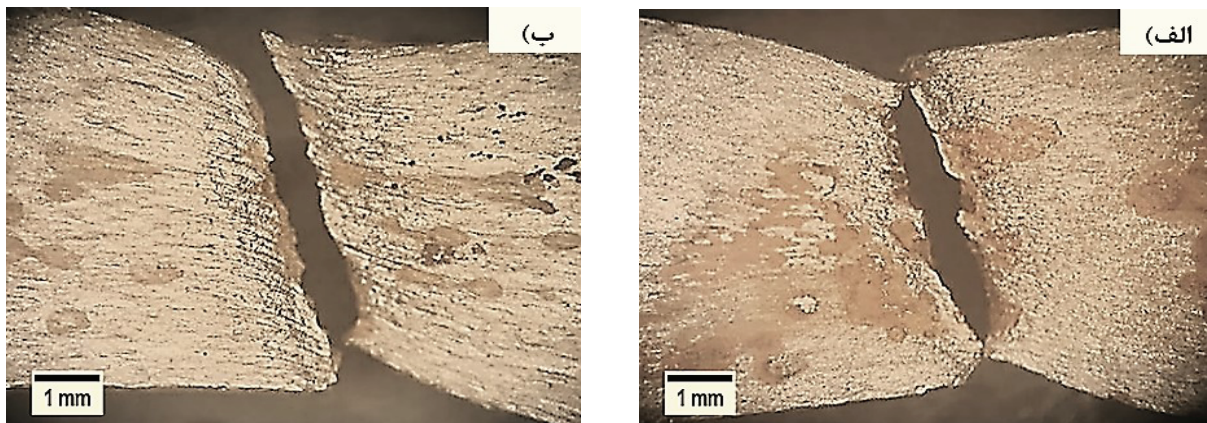
$$S = [(1-r)(1-\tau)]^{\frac{1}{2}}$$

نتایج نشان داد که فولاد کم کربن در محلول حاوی ۱۰۰۰ ppm و در حضور سیترات S یا حساسیت بیشتری به خوردگی تحت تنش دارد؛ و همچنین افزودن سیترات به

آلیاژ برج نشان داده‌اند که می‌توان زمان شکست و تنش شکست را در بیان مقداری پدیده‌ها برای بررسی حساسیت (S) به خوردگی تحت تنش ترکیب کرد، که به نظر می‌رسد بتوان از این رابطه در مورد فولاد کم کربن نیز استفاده کرد که نتایج آزمایش‌ها کاربرد آن را برای فولاد تأیید نمود.



شکل ۵. نمودارهای مربوط به فولاد کم کربن در هوا و در محیط آب خنک کننده حاوی ۵۰۰ ppm و ۱۰۰۰ ppm سدیم کلرید و در حضور سیترات الف) منحنی تنش- کرنش ب) منحنی پتانسیل-زمان.



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح شکست فولاد کم کربن در محیط آب خنک کننده حاوی الف) ۱۰۰۰ ppm سدیم کلرید ب) ۱۰۰۰ ppm سدیم کلرید و در حضور سیترات.

SCC، ازدیاد طول و استحکام نمونه کاهش یافته و رفتار مکانیکی نمونه در حضور ممانعت کننده بهبود پیدا کرده است [۱۰].

۴. نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، از سیترات سدیم به عنوان ممانعت کننده خوردگی تحت تنش فولاد کم کربن در محیط های آب خنک کننده صنعتی استفاده شد که نتایج ذیل به دست آمده:

۱. با توجه به آزمایش های انجام شده می توان نتیجه گیری نمود که یون سیترات به عنوان ممانعت کننده خوردگی قادر به جلوگیری از شکست SCC حتی در حضور یون کلراید است.
۲. مشاهدات نشان داده است که وجود یون کلراید در غلظت ۱۰۰۰ ppm اثر کمتری بر شکست قطعه در مقایسه با غلظت ۵۰۰ ppm کلراید دارد.
۳. وجود ۳۰۰ ppm یون سیترات در حضور ۵۰۰ ppm یون کلراید تأثیر چشمگیری در کاهش شکست و افزایش مقاومت به SCC نشان می دهد.

محلول حاوی ۵۰۰ ppm سدیم کلرید تحت شرایط بالا مقدار S یا حساسیت کم می شود. همان گونه که مشاهده شد محلول حاوی ۵۰۰ ppm سدیم کلرید در حضور سدیم سیترات غلظت مناسبی است که میزان بالایی از اثر ممانعت کنندگی بر خوردگی تحت تنش فولاد کربنی را ایجاد می کند و با توجه به شکل ۵ مشاهده می شود که زمان شکست را بسیار افزایش داده است.

سطح زیر منحنی تنش-کرنش معیار مناسبی برای ارزیابی به خوردگی تحت تنش است و شکل ۵ نشان می دهد که مقدار چقرمگی به دست آمده از افزودن سیترات سدیم به ۵۰۰ ppm سدیم کلرید بیشتر است.

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح شکست نمونه در محیط آب صنعتی حاوی ۱۰۰۰ ppm سدیم کلرید در حضور و غیاب سیترات را نشان می دهد. در شکل ۶-الف تجمع محصولات خوردگی بر سطح نمونه مشاهده می شود، این امر را می توان ناشی از تأثیر افزایش غلظت یون های کلر در محلول دانست. می توان احتمال داد که در محلول کلریدی، مقاومت به

References

- [1] T. Shibata, "Passivity breakdown and stress corrosion cracking of stainless steel", *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 20-30, 2007.
- [2] M. Breimesser, S. Ritter, H.-P. Seifert, T. Suter, and S. Virtanen, "Application of electrochemical noise to monitor stress corrosion cracking of stainless steel in tetrathionate solution under constant load", *Corrosion Science*, vol. 63, pp. 129-139, 2012.
- [3] A. Torres-Islas and J. Gonzalez-Rodriguez, "Effect of electrochemical potential and solution concentration on the SCC behaviour of X-70 pipeline steel in NaHCO_3 ", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 4, pp. 640-53, 2009.
- [4] G. Du, J. Li, W. Wang, C. Jiang, and S. Song, "Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques", *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 2918-2926, 2011.
- [5] J. Kovac, C. Alaux, T. J. Marrow, E. Govekar, and A. Legat, "Correlations of electrochemical noise, acoustic emission and complementary monitoring techniques during intergranular stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel", *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 2015-2025, 2010.
- [6] N. K. Allam and E. A. Ashour, "Electrochemical and stress corrosion cracking behavior of 67Cu-33Zn alloy in aqueous electrolytes containing chloride and nitrite ions: Effect of disodium hydrogen phosphate (DSHP)", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 156, pp. 84-89, 2009.
- [7] A. Al-Sabagh, N. Nasser, O. E. El-Azabawy, and A. E. El-Tabey, "Corrosion inhibition behavior of new synthesized nonionic surfactants based on amino acid on carbon steel in acid media", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 219, pp. 1078-1088, 2016.
- [8] S. Muralidharan, V. Saraswathy, S. M. Nima, and N. Palaniswamy, "Evaluation of a composite corrosion inhibiting admixtures and its performance in Portland pozzolana cement", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 86, pp. 298-306, 2004.
- [9] A. Standard, "E8-04", "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials", *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 3, 2004.
- [10] N. Cansever, A. Caçkır, and M. Ürgen, "Inhibition of stress corrosion cracking of aisi 304 stainless steel by molybdate ions at elevated temperatures under salt crust", *Corrosion Science*, vol. 41, pp. 1289-1303, 1999.