



## بررسی رفتار خوردگی مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس حاوی آنیون مخرب کلر

آرش فتاح الحسینی<sup>۱</sup>، محمداصادق احمدی<sup>۲</sup>، سعید پورفتاح بناب<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>. همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد (استادیار)

<sup>۲</sup>. همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد (فارغ التحصیل کارشناسی مهندسی مواد)

### چکیده

مس به علت رفتار روئین عالی در محلول‌های خنثی و قلیایی و خاصیت آنتی باکتریال بودن آن، به طور گسترده در ساخت لوله‌های سیستم توزیع آب آشامیدنی و هم‌چنین در صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما در این میان وجود آنیون مخرب کلر می‌تواند باعث شکست لایه روئین و خوردگی آن شود. در این پژوهش، تاثیر افزودن کلرید سدیم بر مقاومت به خوردگی مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس بررسی شد. برای این منظور در ابتدا الکترودهای کاری از جنس مس خالص تجاری به مدت کافی در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس (با و بدون کلرید سدیم) غوطه‌ور شدند و سپس آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شد. نتایج حاصل از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که چگالی جریان خوردگی مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس در حدود ۰/۵۹۵ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع است که با افزایش غلظت کلرید سدیم از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۸ مولار از ۰/۷۶۱ به ۱/۱۰۶ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع افزایش می‌یابد. آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که در منحنی‌های نایکویست، دو ثابت زمانی مربوط به تشکیل لایه روئین و لایه دوگانه الکتریکی به ترتیب در فرکانس‌های کم و زیاد وجود دارد. هم‌چنین نتایج حاصل از این آزمون‌ها آشکار ساخت که افزایش غلظت کلرید سدیم باعث کاهش مقاومت لایه روئین و مقاومت انتقال بار و به تبع آن مقاومت پلاریزاسیون می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** مس خالص تجاری، محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس، کلرید سدیم، رفتار روئین.

## مقدمه

به طور کلی مس و آلیاژهای آن (به خصوص برنج‌ها) به علت رفتار روین عالی در محلول‌های قلیایی در صنایع پتروشیمی دارای کاربردهای گسترده‌ای هستند. هم‌چنین این فلز به علت دارا بودن مقاومت به خوردگی مناسب در محلول‌های خنثی و هم‌چنین داشتن خاصیت آنتی باکتریال، به طور گسترده در ساخت لوله‌های سیستم توزیع آب آشامیدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱-۵].

از لحاظ عوامل محیطی، آب آشامیدنی مهم‌ترین راه ورود مس به بدن انسان است. اگرچه فلز مس عنصری مفید و لازم برای بدن انسان است، اما مقدار زیاد آن می‌تواند مضر و باعث آلوده شدن آب آشامیدنی شود. به عنوان مثال در سال ۱۹۹۸ میلادی در فلوریدا، سوء عمل در تصفیه آب باعث شد که مقدار زیاد اسید سولفوریک آزاد شود که این باعث خوردگی در لوله‌ها و آزاد شدن مس درون سیستم شد. میزان مس اندازه‌گیری شده در آب تا ۱۳۸ میلی‌گرم بر لیتر و pH کم‌تر از ۶ تعیین شد. این میزان بالای مس در آب باعث مبتلا شدن ۳۵ نفر به یک بیماری گوارشی شد. به طور کلی قانون‌ها و استانداردهای زیادی در کشورهای مختلف میزان مس در آب را کنترل می‌کنند و میزان مس در مرحله نهایی تصفیه آب آشامیدنی نباید از ۱/۳ میلی‌گرم بر لیتر فراتر رود [۶].

در چندین دهه اخیر مطالعات زیادی روی رفتار خوردگی و روین مس در محلول‌های خنثی، محلول‌های بازی و حتی محلول‌های اسیدی صورت گرفته است. برخی از تلاش‌ها در مورد رفتار خوردگی مس در ترکیبی از آب و موادی با رسانایی پایین بوده است، اگرچه مکانیزم خوردگی مس در محلول‌ها و محیط‌های خنثی، آب آشامیدنی یا آب‌های خنک‌کننده به طور کامل بحث نشده است [۷-۱۴]. اما نکته حایز اهمیت حضور آنیون مخرب کلر است که می‌تواند باعث شکست لایه روین و وقوع خوردگی برای مس و آلیاژهای آن در تمامی محیط‌ها شود.

تحقیقات گوناگونی در مورد روین شدن مس خالص تجاری انجام شده، در حالی که در مورد تاثیر غلظت کلرید سدیم (آنیون مخرب کلر) بر روین شدن آن‌ها پژوهش‌ها بسیار اندک است. هدف از این تحقیق بررسی تاثیر غلظت کلرید سدیم بر روین شدن مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس در شرایط پتانسیل مدار باز است.

## مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از مس خالص تجاری (با خلوص ۹۹/۹۶ درصد وزنی) با مساحت ۱ سانتی‌متر مربع به عنوان الکتروود کاری استفاده شد. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، پس از اتصال سیم مسی روکش دار به نمونه‌ها و مانت، عملیات سنباده‌زنی تر تا سنباده ۱۲۰۰ و عملیات چربی‌زدایی انجام شد. سپس نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر شسته و پس از خشک کردن با دمش هوا، به سرعت تحت آزمون‌های مختلف الکتروشیمیایی قرار گرفتند.

تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی که شامل یک عدد الکتروود کار، یک عدد الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود نقره/کلرید نقره به عنوان الکتروود مرجع انجام شدند. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی، از محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس استفاده شد. به منظور ارزیابی تاثیر آنیون مخرب کلر بر رفتار خوردگی لایه رویین مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس، از سه غلظت ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۶ و ۰/۰۰۸ مولار کلرید سدیم استفاده شد. برای این منظور ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت زمان ۱۰ دقیقه نگهداری شد. سپس آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه) و هم‌چنین طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت) انجام شدند. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات میکرو اتولب استفاده شد.

### نتایج و بحث

به طور کلی یکی از روش‌های مناسب جهت ارزیابی چگالی جریان خوردگی و در نتیجه سرعت خوردگی، استفاده از برون‌یابی<sup>۱</sup> مناطق خطی شاخه‌های آندی و کاتدی منحنی‌های پلاریزاسیون تافل و یا پتانسیودینامیک است. در شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس با و بدون کلرید سدیم نشان داده شده است. در جدول ۱ مقادیر چگالی جریان خوردگی به دست آمده از این منحنی‌های پلاریزاسیون نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود چگالی جریان خوردگی مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس بدون کلرید سدیم در حدود ۰/۵۹۵ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع است که با افزودن کلرید سدیم از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۸ مولار، این مقدار از ۰/۷۶۱ به ۱/۱۰۶ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع افزایش می‌یابد. هم‌چنین در جدول ۱ مشاهده می‌شود که افزودن کلرید سدیم باعث کاهش شدید پتانسیل شکست و حفره‌دار شدن لایه رویین نیز شده است.

در شکل ۲ منحنی‌های نایکوئیست<sup>۲</sup> حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس با و بدون کلرید سدیم تحت شرایط پتانسیل مدار باز نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود دو ثابت زمانی مجزا به ترتیب در فرکانس‌های کم و زیاد وجود دارد که به ترتیب مرتبط با تشکیل لایه رویین و لایه دو گانه الکتريکی می‌باشد. در حقیقت در فرکانس‌های کم یک نیم‌دایره ناقص با قطر بسیار کمتر از نیم‌دایره دوم وجود دارد. هم‌چنین در شکل ۲ مشاهده می‌شود که منحنی‌های نایکوئیست دارای رفتار مشابهی هستند و افزودن غلظت کلرید سدیم از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۸ مولار باعث کاهش قطر نیم‌دایره ناقص شده که نشان‌دهنده کاهش مقدار مقاومت پلاریزاسیون (افزایش چگالی جریان خوردگی) می‌باشد.

با توجه به منحنی‌های نایکوئیست، از مدار معادل شکل ۳ برای یافتن بهترین برازش استفاده شد [۲ و ۱۵]. در این

<sup>۱</sup> Extrapolation

<sup>۲</sup> Nyquist Plot

مدار معادل،  $Q_p$ : المان فاز ثابت<sup>۱</sup> مربوط به لایه رویین،  $R_p$ : مقاومت لایه رویین،  $Q_{dl}$ : المان فاز ثابت مربوط به لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک مس / محلول،  $R_{ct}$ : مقاومت انتقال بار و  $R_s$ : مقاومت جبران ناپذیر محلول است. نتایج مدل سازی با این مدار معادل نشان می دهد که انطباق بسیار ایده آلی بین منحنی نایکویست و مدل سازی شده برای تمامی زمان ها وجود دارد.

روند تغییرات مقاومت لایه رویین و مقاومت انتقال بار با افزایش غلظت کلرید سدیم در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می شود که مقدار هر دو مقاومت با افزایش غلظت کلرید سدیم کاهش یافته است. در حقیقت روند تغییرات مقاومت لایه رویین به اضافه مقاومت انتقال بار، تغییرات مقاومت پلاریزاسیون را نشان می دهد که در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزودن کلرید سدیم، مقاومت پلاریزاسیون کاهش یافته است که تایید کننده روند افزایشی چگالی جریان خوردگی به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون است.

### نتیجه گیری

- (۱) منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که افزایش غلظت کلرید سدیم باعث کاهش پتانسیل حفره دار شدن برای لایه رویین تشکیل شده می شود.
- (۲) هم چنین نتایج حاصل از آزمون های پلاریزاسیون نشان داد که چگالی جریان خوردگی مس خالص در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس در حدود ۰/۵۹۵ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع است که با افزایش غلظت کلرید سدیم از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۸ مولار، مقادیر آن از ۰/۷۶۱ به ۱/۱۰۶ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع افزایش می یابد.
- (۳) آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز نشان داد که مس خالص در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس دارای رفتار رویین عالی است.
- (۴) آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که در منحنی های نایکویست، دو ثابت زمانی مربوط به تشکیل لایه رویین و لایه دوگانه الکتریکی به ترتیب در فرکانس های کم و زیاد وجود دارد.
- (۵) هم چنین آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که منحنی های نایکویست در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس با و بدون کلرید سدیم دارای رفتار مشابهی هستند و افزودن غلظت کلرید سدیم از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۸ مولار باعث کاهش قطر نیم دایره ناقص می شود که نشان دهنده کاهش مقدار مقاومت پلاریزاسیون می باشد.

### مراجع

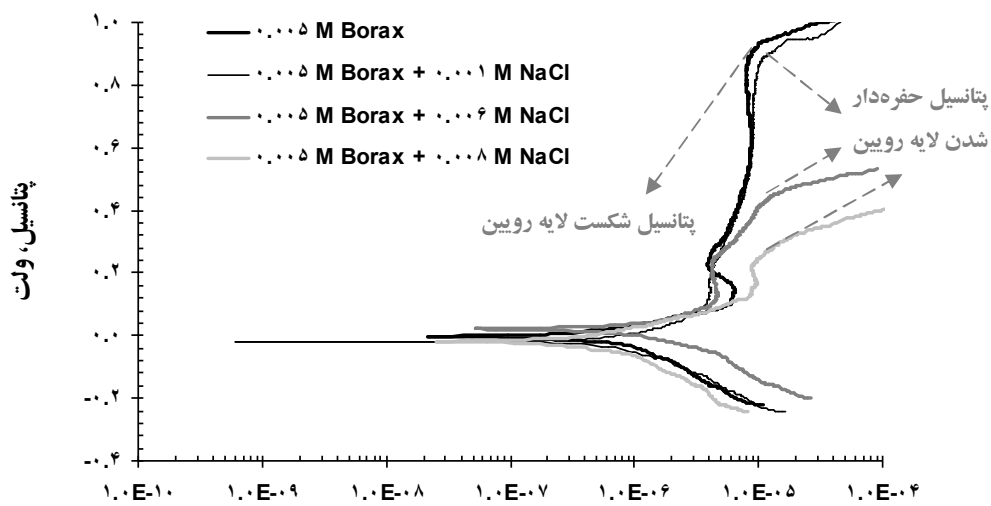
۱. P. Shi, Q. Wang, Y. Xu, W. Luo, "Corrosion behavior of bulk nanocrystalline copper in ammonia solution", *Materials Letters*, ۶۵ (۲۰۱۱) ۸۵۷-۸۵۹.

<sup>۱</sup> Constant Phase Element

۲. J.J. Shim, J.G. Kim, "Copper corrosion in potable water distribution systems: influence of copper products on the corrosion behavior", *Materials Letters*, ۵۸ (۲۰۰۴) ۲۰۰۲-۲۰۰۶.
۳. Q. Zhong, L. Yu, Y. Xiao, Y. Wang, Q. Zhou, Q. Zhong, "The effect of grain size and Cl<sup>-</sup> concentration on the passive behavior of Cu in borate buffer solution", *Advanced Materials Research*, ۷۸۵ (۲۰۱۳) ۹۲۸-۹۳۲.
۴. M.M. Antonijevic, S.C. Alagic, M.B. Petrovic, M.B. Radovanovic, A.T. Stamenkovic, "The influence of pH on electrochemical behavior of copper in presence of chloride ions", *International Journal of the Electrochemical Society*, ۴ (۲۰۰۹) ۵۱۶-۵۲۴.
۵. A.M. Alfantazi, T.M. Ahmed, D. Tromans, "Corrosion behavior of copper alloys in chloride media", *Materials Design*, ۳۰ (۲۰۰۹) ۲۴۲۵-۲۴۳۰.
۶. X. Zhang, S. O. Pehkonen, N. Kocherginsky, G. Andrew Ellis, "Copper corrosion in mildly alkaline water with the disinfectant monochloramine", *Corrosion Science*, ۴۴ (۲۰۰۲) ۲۵۰۷-۲۵۲۸.
۷. G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review", *Corrosion Science*, ۴۶ (۲۰۰۴) ۱۰۹-۱۳۵.
۸. D.W. Shoesmith, T.E. Rummery, D. Owen, W. Lee, "Anodic oxidation of copper in alkaline solutions: I. Nucleation and growth of cupric Hydroxide films", *Journal of the Electrochemical Society*, ۱۲۳ (۱۹۷۶) ۷۹۰-۷۹۹.
۹. Y. Ashworth, D. Fairhurst, "The anodic formation of Cu<sub>2</sub>O in alkaline solutions", *Journal of the Electrochemical Society*, ۱۲۴ (۱۹۷۷) ۵۰۶-۵۱۷.
۱۰. R.M. Souto, S. Gonzalez, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, "Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing dilute NaOH aqueous solution", *Electrochimica Acta*, ۳۹ (۱۹۹۴) ۲۶۱۹-۲۶۲۸.
۱۱. M. Pérez Sánchez, M. Barrera, S. González, R.M. Souto, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, "Electrochemical behaviour of copper in aqueous moderate alkaline media, containing sodium carbonate and bicarbonate, and sodium perchlorate", *Electrochimica Acta*, ۳۵ (۱۹۹۰) ۱۳۳۷-۱۳۴۳.
۱۲. M.M. Laz, R.M. Souto, S. González, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, "The formation of anodic layers on annealed copper surfaces in phosphate-containing solutions at different pH", *Electrochimica Acta*, ۳۷ (۱۹۹۲) ۶۵۵-۶۶۳.
۱۳. D.W. Soesmith, T.E. Rummery, D. Owen, W. Lee, "Anodic oxidation of copper in alkaline solutions", *Journal of the Electrochemical Society*, ۱۲۳ (۱۹۷۶) ۷۹۰-۷۹۹.
۱۴. J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.H. Strehblow, P. Marcus, "In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(۱۱۱) and Cu(۰۰۱) in ۰.۱ M NaOH", *Corrosion Science*, ۴۶ (۲۰۰۴) ۲۴۵-۲۶۴.
۱۵. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in ۰.۵ N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling", *Corrosion Science*, ۴۵ (۲۰۰۳) ۱۲۴۳-۱۲۵۶.

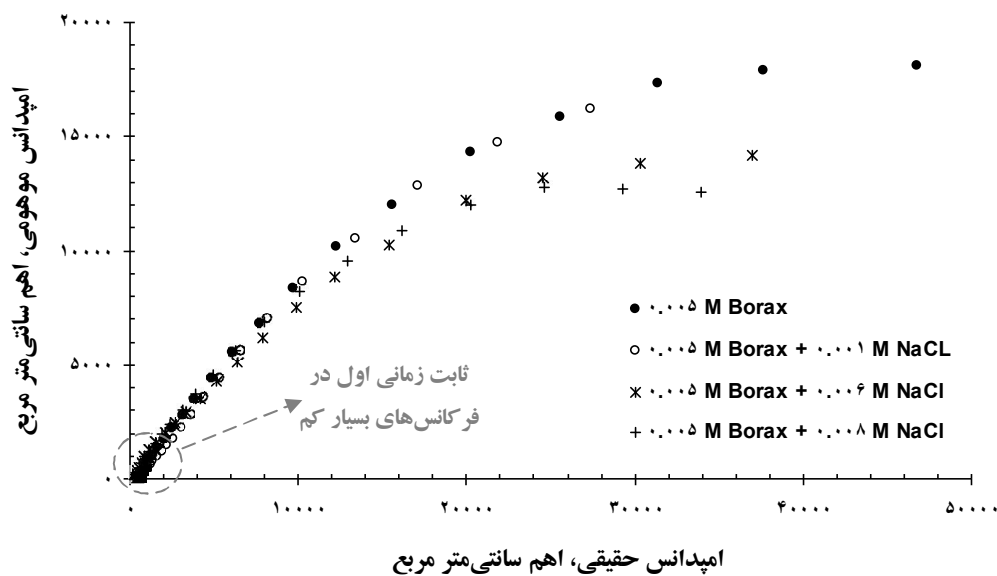
جدول ۱: مقادیر چگالی جریان خوردگی و پتانسیل شکست و حفره‌دار شدن لایه رویین، به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک شکل ۱.

| غلظت کلرید سدیم (مولار) | چگالی جریان خوردگی (میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع) | پتانسیل شکست و حفره‌دار شدن لایه رویین (ولت) |
|-------------------------|--|--|
| -----                   | ۰/۵۹۵  | ۰/۹۱۳  |
| ۰/۰۰۱                   | ۰/۷۶۱  | ۰/۸۹۲  |
| ۰/۰۰۶                   | ۰/۹۳۳  | ۰/۴۰۹  |
| ۰/۰۰۸                   | ۱/۱۰۶  | ۰/۲۳۵  |

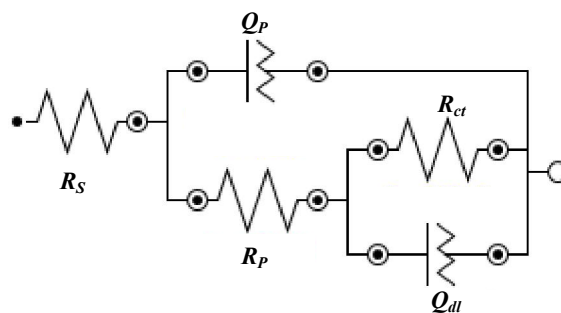


چگالی جریان، آمپر بر سانتی‌متر مربع

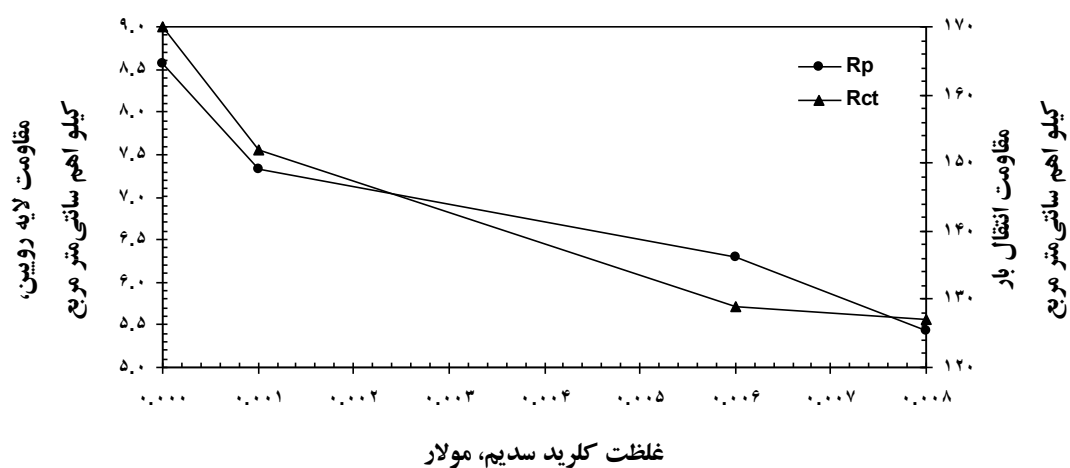
شکل ۱: تاثیر کلرید سدیم بر منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مس خالص در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس.



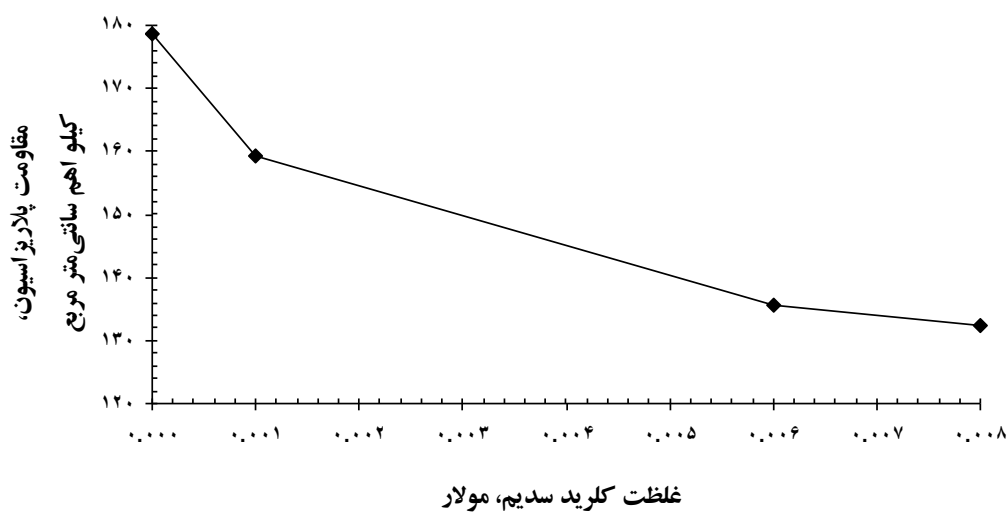
شکل ۲: تاثیر کلرید سدیم بر منحنی‌های نایکویست مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس.



شکل ۳: بهترین مدار معادل الکتریکی برای مدل‌سازی رفتار رویین مس خالص تجاری.



شکل ۴: تاثیر کلرید سدیم بر روند تغییرات مقاومت لایه رویین و مقاومت انتقال بار مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس.



شکل ۵: تاثیر کلرید سدیم بر روند تغییرات مقاومت پلاریزاسیون مس خالص تجاری در محلول ۰/۰۰۵ مولار بوراکس.