

# بررسی روش های نوین جلوگیری از خوردگی ساختمان های فلزی در آب های گرم معدنی (مطالعه موردی آب های گرم معدنی منطقه سرعین)

مجری طرح: داوود سیف زاده

## چکیده

آب های گرم معدنی چشمه های منطقه سرعین در دامنه کوه سبلان (استان اردبیل - ایران) به دلیل وجود عوامل خوردنده همچون یونهای سولفات و کلرید در ترکیب شیمیایی آنها برای ساختارهای فلزی بسیار خوردنده می باشند. انتخاب مواد مناسب جهت به حداقل رساندن هزینه ها و خسارات فرایند خوردگی در چنین محیطهایی بسیار اهمیت دارد. در این تحقیق، ترکیب شیمیایی سه چشمه آب گرم منطقه سرعین شامل چشمه های پهنلو، گاومیش گلی و ژنرال با روشهای مناسب آنالیز شدند. سپس رفتار خوردگی چندین آلیاژ ساختاری شامل برنج، فولاد St37، فولاد گالوانیزه به همراه دو آلیاژ فولاد زنگ نزن (۳۰۴ و ۳۱۶) در محیط های خوردنده مذکور با استفاده از روش های اسپکتروسکوپی امیدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در دو زمان غوطه وری مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقاومت خوردگی آلیاژهای فولاد زنگ نزن بسیار بالاتر از آلیاژهای دیگر می باشد ولی معضلات خوردگی موضعی در مورد آلیاژهای فولاد زنگ نزن به ویژه فولاد ۳۱۶ بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری مشاهده گردید. همچنین آلیاژ St37 کمترین مقاومت خوردگی را در آب تمام چشمه های مطالعه شده نشان داد. تغییرات مورفولوژیک بر روی سطح آلیاژهای فوق الذکر بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محیط آب گرم چشمه های مدنظر با استفاده از میکروسکوپ روبشی الکترون مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصله در توافق با نتایج تست های الکتروشیمیایی خوردگی بود. به علاوه، ترکیب شیمیایی سطوح خورده شده بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محیط خوردنده با استفاده از روش اسپکتروسکوپی تفرق اشعه ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت، پیشنهادات عملی جهت به حداقل رساندن و کنترل خوردگی در آب های گرم معدنی منطقه سرعین بر اساس نتایج حاصل از پژوهش اخیر ارائه شدند.

بر اساس بررسی منابع انجام شده، تاکنون پژوهش منتشر شده ای در این زمینه در داخل کشور انجام نشده است ولی در ابعاد بین المللی چندین کار پژوهشی در این حوزه انجام شده است که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌گردد. قبل از هر چیز یادآوری می‌گردد که رفتار خوردگی فلزات به شدت به تغییر عوامل محیطی وابسته است. لذا نتایج حاصل از کارهای مشابه در این حوزه اگر چه مفید و راهنما می‌باشد، ولی در آب‌های گرم منطقه سرعین که ویژگی‌های خاص خود را دارد، عیناً قابل استفاده نیست.

در یک کار پژوهشی جالب، تیمی از پژوهشگران ژاپنی به سرپرستی Y. Morinaga، رفتار خوردگی فولاد پوشش داده شده با لایه‌ای از جنس روی (Zn) با فولاد روکش شده با لایه‌ای از جنس آلیاژ روی-آلومینیوم (Zn-Al) در معرض بخار آب ناشی از چشمه‌های آبگرم معدنی را بررسی کرده‌اند [۲]. این مطالعه در چشمه آبگرم Yunohanazawa در پارک ملی Fuji-Hakone انجام شده است. ظاهراً قرار بر این بوده تا در این ناحیه تیرهای انتقال برق نصب گردد درحالی‌که بخار آب ناشی از چشمه‌های آبگرم که حاوی مقدار بالایی از یون سولفات و گازهای SO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> بوده است، مشکلات جدی خوردگی بوجود می‌آورده است به نحوی که حتی فولاد دارای روکش از جنس روی نیز در کوتاه مدت دچار آسیب شده و آثار زنگ‌زدگی در روی آن نمایان می‌گشته است. لذا تیم پژوهشی مذکور تصمیم گرفته‌اند تا به جای استفاده از فولاد روکش شده با روی، پیشنهاد استفاده از فولاد روکش شده به آلیاژ Al-Zn را ارائه نمایند. برای ایجاد روکش روی، فولاد طی یک مرحله در مذاب فلز روی غوطه‌ور می‌گردد در حالی که اعمال روکش آلیاژی Al-Zn به ترتیب طی دو مرحله غوطه‌وری در مذاب روی و غوطه‌وری در مذاب روی-آلومینیوم صورت می‌پذیرد. این افراد ساختارهای فولادی را به مدت زمان طولانی (۳ سال) در معرض محیط خورنده قرار داده و بعد از وقوع خوردگی، با استفاده از روش‌های میکروسکوپی و آنالیز عنصری مکانیزم خوردگی جنس محصولات خوردگی را در مورد دو نوع فولاد استفاده شده مقایسه کرده‌اند. نتیجه کلی کار این افراد حاکی از آن بوده است که سرعت خوردگی فولاد با روکش روی بعد از ۳ سال قرار گرفتن در معرض محیط بخار چشمه‌های آب گرم، به میزان تقریباً ۱۸۰ گرم بر متر مربع می‌باشد که مقدار بسیار زیادی است. این در حالی است که مقدار خوردگی فولاد روکش شده با آلیاژ Al-Zn فقط در حدود ۶۶/۳ گرم بر متر مربع بوده است که حاکی از مقاومت ۲/۲ برابری بیشتر در برابر خوردگی بوده است. همچنین نتایج تحقیقات افراد مذکور حاکی از آن بوده است که محصول عمده فرایند خوردگی که بر روی هر دو فولاد تشکیل می‌گردد، عبارت از  $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 5H_2O$  می‌باشد. لذا به نظر می‌رسد که عامل اصلی خورنده در چشمه آبگرم مذکور یون سولفات بوده باشد. این افراد همچنین نتایج حاصل از مطالعات در محیط بخار ناشی از چشمه آبگرم را با نتایج تست‌های خوردگی انجام شده

در محیط مرطوب ساحل اقیانوس آرام در سواحل ژاپن مقایسه کرده‌اند. نکته قابل توجه در مطالعه اخیر آن است که این افراد از تست‌های غیر الکتروشیمیایی برای مطالعات خوردگی استفاده کرده‌اند که نیازمند صرف زمان بسیار زیادی می‌باشد درحالی‌که با انجام مطالعات خوردگی با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی نظیر پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی به کمک ابزار پتانسیواستات-گالوانواستات می‌توان در کوتاه مدت به نتایج تست‌های خوردگی در مورد چشمه‌های آبگرم دست پیدا کرد.

همچنین یک تیم از محققین پرتغالی و اسپانیایی به سرپرستی Helena Cristina Vasconcelos خوردگی فلزات فولاد گالوانیزه، روی، فولادهای زنگ نزن 304 و 316L، برنج و آلیاژ فولاد نیکل-کرم را در محیط آب‌های معدنی جزیره Sao Miguel واقع در مجمع‌الجزایر Azores را با روش‌های الکتروشیمیایی بررسی کرده‌اند. همچنین اثر عوامل محیطی مختلف از جمله اسیدیته و غلظت عوامل خوردنده بررسی شده است. نتایج کار این افراد حاکی از آن بوده است که آلیاژهای فولاد 304، 316L و فولاد نیکل-کرم مقاومت خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهند [۳]. در این کار پژوهشی فقط از روش پلاریزاسیون برای بررسی خوردگی فلزات استفاده شده است. این روش مبتنی بر اعمال اغتشاش خارجی بزرگ از نوع ولتاژ DC به فلز مورد مطالعه می‌باشد که باعث تغییرات زیاد در سطح فلز مورد مطالعه گشته و صحت نتایج تست‌های خوردگی را گاه به شدت کاهش می‌دهد. لذا اگر چه این روش کماکان به عنوان یک روش معمول در تحقیقات خوردگی استفاده می‌گردد، ولی ضروری است در کنار آن از روش به مراتب قدرتمندتر و کمتر مخرب اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده گردد و نتایج حاصل از دو روش به صورت همزمان بررسی گردد.

در عین حال بر مبنای بررسی منابع انجام شده به غیر از ۲ پژوهش اشاره شده کار پژوهشی مهم دیگری که مستقیماً در مورد خوردگی ناشی از چشمه‌های آبگرم معدنی باشد، انجام نشده است. لذا لزوم انجام تحقیقات بیشتر در این زمینه کاملاً حس می‌گردد.

بهترین راه برای ممانعت از خوردگی فلزات در همه محیط‌های خوردنده و از جمله محیط آب‌های معدنی گرم، انتخاب مواد مناسب می‌باشد. لذا در این کار پژوهشی رفتار خوردگی چندین آلیاژ پرکاربرد شامل فولاد گالوانیزه، فولاد ۳۰۴، فولاد ۳۱۶، برنج و فولاد st37 با روش‌های الکتروشیمیایی و آنالیزهای سطحی در سه چشمه آب گرم پهنلو، گاومیش گلی و ژنرال مورد بررسی قرار خواهد گرفت و سپس سرعت خوردگی هر کدام از آلیاژها در محیط‌های مذکور تعیین خواهد شد و براساس داده‌های حاصله آلیاژهای مناسب جهت کاربرد در هر کدام از چشمه‌های مذکور پیشنهاد خواهد شد تا عواقب ناشی از پدیده خوردگی حداقل باشد

### روش‌های مطالعه رفتار خوردگی فلزات

در کار پژوهشی حاضر به منظور مطالعه خواص خوردگی از روش‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) استفاده شده است.

### روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

پلاریزاسیون الکتروشیمیایی به دو نوع پلاریزاسیون اکتیواسیون و غلظتی تقسیم‌بندی می‌شود. پلاریزاسیون اکتیواسیون به واکنش‌هایی مربوط می‌شود که به وسیله یک مرحله کند در زنجیر واکنش کنترل می‌گردند. اما پلاریزاسیون غلظتی به واکنش‌هایی که به وسیله نفوذ در الکترولیت کنترل می‌شوند، اطلاق می‌گردد. بنابراین پلاریزاسیون اکتیواسیون در محیط‌های شامل غلظت‌های بالای یون‌های فعال و پلاریزاسیون غلظتی در محیط‌های رقیق واقع می‌شوند. تئوری پتانسیل مختلط اساس روش‌های الکتروشیمیایی تعیین سرعت خوردگی را تشکیل می‌دهد. اولین کاربرد این تئوری به واگنر و تراود در سال ۱۹۳۸ نسبت داده شده است و شامل دو اصل است: الف) هر واکنش الکتروشیمیایی را می‌توان به دو یا چند واکنش جزئی اکسیداسیون و احیاء تقسیم نمود. ب) در مرحله واکنش الکتروشیمیایی نمی‌توان تجمعی از بارهای الکتریکی داشت. براساس این تئوری دو روش برون‌یابی تافل و پلاریزاسیون خطی به منظور اندازه‌گیری سرعت خوردگی استفاده می‌شود. رابطه تافل با کنترل اکتیواسیون فرآیندهای آندی و کاتدی مرتبط است. برای یک واکنش الکتروشیمیایی تحت کنترل اکتیواسیون، منحنی‌های پلاریزاسیون در صفحه مختصات  $E$  برحسب  $\text{Log}(i)$  به صورت خطی بوده که رفتار تافل نامیده می‌شود. برای تعیین سرعت خوردگی از منحنی‌های پلاریزاسیون به دست آمده، ناحیه تافل را تا پتانسیل خوردگی برون‌یابی می‌کنند. در پتانسیل خوردگی سرعت واکنش آندی (انحلال فلزی) و سرعت واکنش کاتدی (آزاد شدن هیدروژن) با هم برابر است و این نقطه سرعت خوردگی سیستم را بر حسب دانسیته جریان به دست می‌دهد. اگرچه این روش خیلی سریع و دقیق است، ولی محدودیت‌های زیادی برای به دست آوردن نتایج مفید وجود دارد. برای اطمینان از دقت این روش، ناحیه تافل را باید تا جریان‌های بیشتری ادامه داد. در بسیاری از سیستم‌ها این کار امکان‌پذیر نیست زیرا با پلاریزاسیون غلظتی و اثرات مختلف دیگر تداخل خواهد نمود. در کار پژوهشی اخیر نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با استفاده از روش برون‌یابی تافل (آندی-کاتدی) آنالیز می‌شوند [۱].

## روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

یکی از روش‌های مطالعه رفتار خوردگی سیستم‌ها روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) می‌باشد. در حوزه خوردگی این روش غالباً برای تعیین مکانیسم‌های فرایندهای خوردگی، اندازه‌گیری مقاومت خوردگی ( $R_{COR}$ )، سرعت خوردگی، بررسی لایه رویین و کاربردهای گسترده در زمینه‌های مختلف استفاده می‌شود. واژه امپدانس از ریشه کلمه Impedire بوده که به معنی مقاومت می‌باشد. امپدانس مخالف سیستم به حالت اغتشاش از حالت پایدار را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری امپدانس معمولاً از ولتاژ متناوب استفاده می‌شود. اساس کار این روش، اندازه‌گیری امپدانس جریان متناوب در دامنه‌ای از فرکانس است. به این معنی که این روش شامل اعمال پتانسیل کوچک متغیر با زمان، اندازه‌گیری چگالی جریان تبادل، تعیین امپدانس سیستم و زاویه فاز امپدانس است. در واقع در آنالیز EIS، امپدانس سیستم ( $Z$ ) و زاویه فاز بین امپدانس و پتانسیل اعمالی به صورت تابعی از فرکانس اعمالی تعیین می‌شوند. منحنی‌های امپدانس اغلب در سه قالب نمایش داده می‌شوند که به این شرح است:

الف) منحنی‌های نایکوئیست: یکی از روش‌های مطلوب نمایش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی، منحنی نایکوئیست می‌باشد. در این قالب نمایش، داده‌ها در مختصات مختلط امپدانس حقیقی ( $Z'$ ) بر حسب امپدانس موهومی ( $-Z''$ ) در محدوده‌ای از فرکانس تحریکی رسم می‌شوند.

ب) منحنی‌های مدول بد: در این نوع منحنی، نمودار لگاریتم فرکانس بر حسب لگاریتم دامنه رسم می‌شود.

ج) منحنی‌های بد فازی: در این نوع منحنی، نمودار لگاریتم فاز در مقابل فرکانس رسم می‌شود. این منحنی برای تشخیص مدار معادل سیستم‌های الکتروشیمیایی بسیار مفیدتر از نمودارهای نایکوئیست است.

پس از رسم نمودارهای نایکوئیست، با توجه به شکل نمودارهای حاصل، تعداد و نوع المان‌های الکتریکی موجود در سیستم تخمین زده شده و مدار الکتریکی معادل متناسب با آن‌ها در نظر گرفته می‌شود. در ادامه با استفاده از نرم‌افزارهای خاص مانند Z-view2 نمودارهای تجربی نایکوئیست با نمودارهای نایکوئیست ایده‌آل مربوط به مدار معادل رسم شده، پردازش شده و میزان هر کدام از المان‌های الکتریکی سیستم مورد مطالعه مشخص می‌شود.

## نتیجه‌گیری

نظر به نزدیکی ترکیب شیمیایی، pH و غلظت عوامل خورنده در آبهای گرم منطقه سرعین، راهکارهای کلی برای هر سه چشمه مطالعه شده جهت به حداقل رساندن خسارات خوردگی ارائه می‌گردند:

ردیف	راهکار پیشنهادی
۱	عدم استفاده از قطعات فولاد گالوانیزه
۲	عدم استفاده از شیرآلات از جنس برنج و فولاد ST37 و به جای آن استفاده از شیرآلات از جنس آلیاژهای هستلوی (hastelloy) به ویژه C276 و آلیاژ مونل ۴۰۰
۳	اجتناب از استفاده از پیچ و مهره های فولادی به ویژه در حالت اتصال با فلزات نجیب تر به لحاظ پتانسیل و به جای آن استفاده از پیچ و مهره های داکرومات و تیتانیومی
۴	استفاده از لوله های پلی اتیلنی به جای لوله های فلزی در آبرسانی و خطوط انتقال آب گرم
۵	اجتناب از استفاده از فولاد St37 در ساخت اسکلت ساختمان ها، بدنه، ساخت لوله، و قطعات آن مانند پیچ، مهره، میله و ...
۶	استفاده از ساختمانهای بتن مسلح به جای ساختمان های فلزی که در آن به جای استفاده از میلگردهای معمولی از جنس فولاد St37 از میلگرد یا آرماتورهای fiber-reinforced polymer (FRP) و یا میلگردهای هستلوی X استفاده شده است.
۷	استفاده از حفاظت کاتدی با تکنیک اعمال جریان خارجی و همزمان اعمال پوشش اپوکسی سنگین (چندلایه) جهت حفاظت از ساختمانهای فلزی و ساختمانهای بتنی دارای میلگرد فولادی موجود به شرطی که اعمال غیراصولی و لناژ کاتدی باعث تخریب و کنده شدن پوشش اپوکسی نگردد.
۸	استفاده از پوشش پلی اورتان به ویژه در مورد قطعات در معرض دمای بالا و تابش نورخورشید
۹	استفاده از آسترهای مناسب حاوی بازدارنده های خوردگی در زیر پوشش های اپوکسی و پلی اورتان به ویژه آسترهای آلکاید زینک کرومات، آلکاید زینک فسفات، زینک ریچ اپوکسی (اپوکسی غنی شده از روی) و ...
۱۰	عایق بندی و آب بندی سازه های بتنی حاوی میلگرد با رزینهای اپوکسی و یا پلی اورتان که باعث کاهش محسوس امکان نفوذ عوامل خوردنده به داخل سازه بتنی می گردد.

## تشکر و قدردانی

با تشکر از شرکت آب منطقه‌ای اردبیل که طرح فوق به شماره قرارداد ARW-94014 را مورد حمایت مادی قرار دادند.

## منابع و مراجع

- [1] N. Prez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Springer, USA.
- [2] Y. Morinaga, K. Tachibana, M. Mayuzumi, T. Tani, T. Kon, and M. Yamada, Comparative Study of Corrosion Resistance and Corrosion Products in Hot Spring, Seaside, and Other Environments Between Zn and Zn-7Al Alloy-Coated Steel, *Corrosion* 64 (2008) 929-938.
- [3] H. C. Vasconcelos, B. M. Fernández-Pérez, S. González, R. M. Souto, J. J. Santana, Characterization of the Corrosive Action of Mineral Waters from Thermal Sources: A Case Study at Azores Archipelago, Portugal, *Water* 7 (2015) 3515-3530.

## **Abstract**

Hot mineral waters of the thermal springs in Sarein region at the foot of Sabalan Mountain (Ardabil province-Iran) are so corrosive for metallic structures due to existence of the corrosive agents such as chloride and sulfate ions in their chemical composition. Suitable materials selection is so important to minimize the costs and damages of the corrosion process in such media. In this study, chemical composition of the mineral waters of three thermal springs in Serein city including Pehenlou, Ghavmish Gholi, and Jeneral were chemically analyzed by appropriate methods. Then, the corrosion behavior of several structural alloys involving Brass, St37 steel, galvanized steel along with two stainless steel alloys (304 and 316) were investigated in the mentioned corrosive media using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization techniques at two different immersion times. The results showed that the corrosion resistance of the stainless alloys is much higher than the other alloys. However, the localized corrosion problem was detected in the case of the stainless steel alloys especially 316 alloy after 24 h immersion in the corrosive media. Also, St37 steel alloy showed the lowest corrosion resistance in all the studied hot mineral waters. The morphological changes of the above-mentioned alloys after 24 h immersion in the hot mineral waters was also investigated by the Scanning Electron Microscopy and the obtained results were in good agreement with those obtained by the electrochemical tests. Moreover, the chemical composition of the corroded alloy surfaces was determined by the Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) after 24 h immersion in the corrosive media. Finally, practical suggestions were given in order to minimize and control the corrosion damages in the thermal mineral waters of Sarein region based of the results of the present study.