

غیر آهنی مانند مس، آلومینیوم، روی و... نباید استفاده کرد. برآیند این فلزات باید از واژه 2  
خوردگی (Corrosion) استفاده نمود. البته واژه خوردگی را می توان برای آهن و فولاد به کار برد.

هنگامی که یک فلز دچار خوردگی می شود، انواع محصول خوردگی که ممکن است گاز، مایع و یا جامد باشند، ایجاد  
می شود. همچنین محصول خوردگی ممکن است قابل انحلال در آب باشند و یا نامحلول بود. در هر سطح فلز رسوب  
(deposit) ایجاد کند.

\* خسارت خوردگی را به دو دسته زیر تقسیم می کنند:

• خسارت مستقیم: در این حالت خوردگی باعث می شود که یک قطعه و یا سازه فلزی تخریب شود.

• خسارت غیر مستقیم: این گونه خسارت را می توان به صورت های زیر دسته بندی کرد:

ا) زیاده برداشته بهای تعمیر قطعه خورد شده.

ب) اتلاف محصول و مواد اولیه (مانند نفت آب و یافت از لوله سوراخ شده).

ج) کاهش رانندگی (مانند اتلاف بار، کاهش انتقال بار، افزایش مصرف سوخت در اثر سایش موتور).

د) آلودگی محصول به ضایعات خوردگی (مانند آلودگی آب آشامیدنی به زنگ آهن).

ه) نقص در شکل ظاهری (خوردگی در بدنه اتومبیل).

و) مخارج تعمیر و تغییر قطعات خورد شده.

ز) طرح پرفرنس (اقتراضی قطر و ضخامت فلز مورد استفاده در ساخت قطعات).

ح) آلودگی های زیست محیطی (نشت نفت خام به آب های زیر زمینی و دریا).

ترمودینامیک می تواند امکان یا عدم امکان تئوریک خود را پیش را تعیین کند.

\* فرایند خود را از دیدگاه ترمودینامیک:

فرایند خود را می تواند فرایند خود بخود (spontaneous) است، یعنی  $\Delta G < 0$  دارد. حالب انجاست که

$\Delta G^\circ$  برابر شکل تقریباً تمام اکسیدها فلزی مقدار منفی دارد. به عنوان مثال:

اکسید فلزی	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)
$Al_2O_3$	- 376.8
$CuO$	- 30.4
$ZnO$	- 76.05
$Fe_2O_3$	- 177.1
$PbO_2$	- 52.94
$CaO$	- 144.4

\* در یک محیط حاوی اکسیژن، اکسیدها فلزی از لحاظ ترمودینامیک پایدارند ولی فلزات پایدار نمی باشند پس برای

اکسید فلزات فرایند اکسایش همیشه در بر می آید.

\* پتانسیل استاندارد ( $E^\circ$ ):

پتانسیل استاندارد ( $E^\circ$ ) معیار خوبی برای پیش بینی خود را در مورد یک فلز است. اکثر فلزاتی که در زندگی

روزمره استفاده می شوند مانند آهن، مس، آلومینیوم، روی و... دارای  $E^\circ$  کوچک تر نسبت به  $E^\circ$  نیمه واکنش

کامی (احیا) گاز اکسیژن می باشند، بنابراین در حضور گاز اکسیژن این فلزات می توانند اکسید شوند از دست دادن الکترون



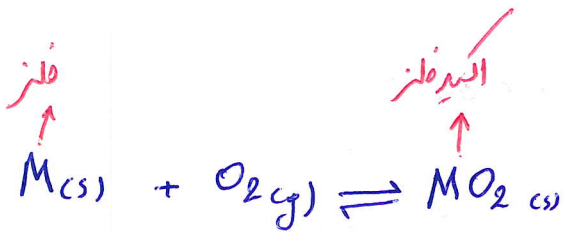
می شوند، به عنوان مثال:



در نتیجه، می‌تواند اکسیدها را مختلف ایجاد کند مانند فلز آهن که می‌تواند اکسیدها  $FeO$ ،  $Fe_2O_3$  و  $Fe_3O_4$  را تولید کند.

\* فشار تفکیک (Dissociation pressure):

به واکنش زیر توجه کنید:



برای این واکنش، پتانسیل شیبایی هر یک از اجزاء به صورت زیر می‌باشد:

$$\mu_M = \mu_M^\circ + RT \ln a_M$$

برای فلز  $M$

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^\circ + RT \ln a_{O_2}$$

برای اکسیژن

$$\mu_{MO_2} = \mu_{MO_2}^\circ + RT \ln a_{MO_2}$$

برای اکسید فلز

تغییر انرژی آزاد ( $\Delta G$ ) برای این واکنش به صورت زیر است:

$$\Delta G = \mu_{MO_2} - \mu_M - \mu_{O_2}$$

$$\Delta G^\circ = \mu_{MO_2}^\circ - \mu_M^\circ - \mu_{O_2}^\circ$$

\* فعالیت (a) برای فلز جامد و اکسید فلز جامد برابر یک است. پس داریم:

$$a_M = 1 \Rightarrow \ln a_M = 0$$

$$a_{MO_2} = 1 \Rightarrow \ln a_{MO_2} = 0$$

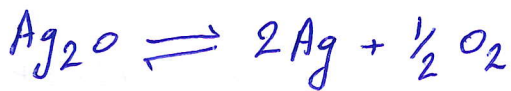
بنابراین:

$$\Delta G = \mu_{MO_2}^\circ - \mu_M^\circ - \mu_{O_2}^\circ - RT \ln a_{O_2} \Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln p_{O_2}$$



برای فلز نقره هم حالت جالبی رخ می دهد. اگر فلز نقره را در دماهای اتاق قرار دهیم به مرور یک لایه اکسید

روی سطح آن تشکیل می شود. اگر دما به حالت یکنواختی را تا دما  $200^\circ \text{C}$  حرارت دهیم فلز نقره و اکسید نقره به حالت تعادل می رسند و  $\Delta G = 0$  می شود. اگر دما را از  $200^\circ \text{C}$  بالاتر ببریم آنگاه در این حالت، اکسید نقره تجزیه شده و فلز نقره و گاز اکسیژن ایجاد می شود. این عمل آنقدر ادامه می یابد تا دوباره  $p_{\text{eq}} = p_i$  شود.



\* عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی:

توجه کنید که نمی توان سینتیک خوردگی (سرعت خوردگی یک فلز) را صرفاً از روی عوامل ترمودینامیکی پیش بینی کرد.

\* معادله نرنست (Nernst):

لذا این معادله می توان در واکنش های الکتروشیمیایی خوردگی استفاده نمود.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red}$$

⊖: خارج قسمة واکنش

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{Ox}{Red}$$

(در دما  $25^\circ \text{C}$ )

\* اگر یک پیل خوردگی در حالت تعادل باشد، آنگاه:

$$\varphi = K, E_{\text{cell}} = 0 \Rightarrow \log K = \frac{nE^\circ}{0.0592}$$

K: ثابت تعادل واکنش خوردگی

\* انواع واکنش های احیاء یا واکنش های کاتده در خوردگی:

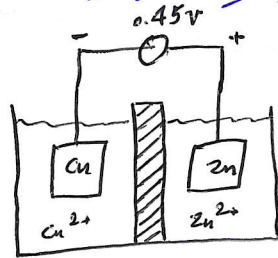
الف) احیاء یون هیدروژن و آزاد شدن گاز  $\text{H}_2$



$$E^\circ = 0.00 \text{ V (at } 25^\circ \text{C)}$$



10 / قرار دارد. اما اگر در این پیل چون برقرار شود، در این حالت برگشت ناپذیر (Irreversible) حاکم می شود و مقدار پتانسیل آن تغییر می کند که این پدیده را پلازماسیون می نامند و تغییر ایجاد شده در پتانسیل را اصطلاحاً ولتاژ مازاد یا پتانسیل اضافه (overvoltage) می گویند. این ولتاژ مازاد باعث می شود که پتانسیل آن کمتر از پتانسیل استاندارد شود.



در این پیل (Cu/Zn) اگر از مدار جدا می گذاریم اختلاف پتانسیل حدود یک ولت است اما به محض آن که در مدار قرار می دهیم پتانسیل آن کم می شود زیرا هر دو الکترود در یک محلول قرار می گیرند و پتانسیل آن به هم می رسد. اگر از مدار جدا می کنیم، اختلاف پتانسیل (ولتاژ) پیل کم می شود. اگر الکترود Zn و الکترود Cu را در یک محلول قرار دهیم، اختلاف پتانسیل (ولتاژ) پیل کم می شود. اگر الکترود Zn و الکترود Cu را در یک محلول قرار دهیم، اختلاف پتانسیل (ولتاژ) پیل کم می شود. اگر الکترود Zn و الکترود Cu را در یک محلول قرار دهیم، اختلاف پتانسیل (ولتاژ) پیل کم می شود.

\* پتانسیل اضافه (مازاد) یا ولتاژ مازاد را به صورت معادله زیر می نویسند:

$$\eta = E_i - E_0$$

درجه نا صفر (overvoltage) درجه نا صفر

\* بر حسب ولت یا میلی ولت گزارش می شود.

\* به طور کلی سه نوع پلازماسیون وجود دارد:

1. پلازماسیون غلظتی (Concentration polarization)  $(\eta_c)$
2. پلازماسیون مقاومتی یا اهمی (Resistance polarization)  $(\eta_R)$
3. پلازماسیون فعالیتی یا اکتواسیون (Activation polarization)  $(\eta_A)$

توجه کنید که هر چه  $\eta$  زیاد شود، سرعت خوردگی فلز کمتر شود و بالعکس، هر چه  $\eta$  کم شود، سرعت خوردگی فلز بیشتر شود. علاوه بر هم زدن اکتریست (تلاطم محیط خوردنده) با راههای دیگری نیز می توانست در  $\eta$  حدی

1. افزایش داده و  $\eta$  را کاهش دهد. این با راههای عبارتند از: افزایش غلظت واقلایس دار اکتریست یا برعکس، افزایش سرعت هم زدن اکتریست، افزایش غلظت یون مورد نظر واقلایس دار اکتریست در حالتی که

$\eta$  اهمیت دارد باعث تسریع خوردگی فلز می شوند.

چرا  $\eta$  در واکنش آند اهمیت ندارد؟ چون در آن دامنه حالیه که باید پله بریز می شوند و خود آن قرقر دارند و بسیار

آهسته آهسته می کشند.

پله بریز ایون مقاوم یا اهمی (ه) :

هنگامی که یک لایه رسوب (مثلاً محلول یک واکنش اکسایش یا محلولی که خوردگی در آن سطح یک اکسید می شود) تشکیل می شود، باعث ایجاد مقاومت الکتریکی در برابر تبادل الکترون (عبور جریان) می شود. میزان این مقاومت بستگی به هدایت این لایه رسوب دارد. رسوباتی که هدایت الکتریکی نمی باشند، حداکثر مقاومت را ایجاد می کنند. پله بریز ایون

مقاومت لایه رسوب می شود در سطح اکسید

نامش از این پدیده را پله بریز ایون اهمی یا مقاوم (ه) می نامند.

جریان  $\eta_R = I \times R$  پله بریز ایون مقاوم

به عنوان مثال، هنگامی که در اثر خوردگی بر روی سطح یک فلز یک لایه اکسید تشکیل می شود، باعث کاهش پتانسیل (افت اهمی) گردد و این عمل موجب کاهش سرعت خوردگی فلز می شود. یا برعکس، افزایش  $\eta$  باعث کاهش

در پله بریز نخبه و خوردگی

سرعت خوردگی می شود.

ج. پله بریز ایون فعالیته یا اکتیو ایون (ه) :

هنگامی که در یک واکنش اکسایش یا یک سطح می کشد (سه ای) و جدا می باشد (در واکنش کاتدی یا در واکنش

\* آیا نوع اسید مورد استفاده در واکنش کاتده فوق مؤثر است؟ حیره چون در این واکنش  $H^+$  دهانت دارد و آنیون نقش ندارد.

حال اگر همین آزمایش را در محلول  $HCl$  که حاوی گاز اکسیژن است انجام دهیم، متوجه می‌شویم که سرعت انحلال  $Zn$  بیشتر شود. زیرا در این حالت به ازاء انجام یک واکنش آندری، دو واکنش کاتدی رخ می‌دهد. در نتیجه، برابر تأمین الکترون مورد نیاز در این دو واکنش کاتدی، سرعت انحلال  $Zn$  (واکنش آندری) زیاد می‌شود. یعنی سرعت خوردگی فلز  $Zn$  در این حالت بیشتر شود.



\* دو واکنش کاتدی ممکن در این حالت کدامند؟



\* آیا محلول‌های اسید اکسیژن دار، یعنی محلول‌های اسیدی که گاز اکسیژن در آن‌ها حل شده است، خوردنده‌تری باشند؟ بله، چون دو واکنش کاتدی صورت می‌گیرد و الکترون بیشتر مورد نیاز است.

\* لازم به ذکر است که گاهی ناخالصی‌های موجود در یک الکترود است (مثلاً وجود یون‌های فلزی در اسیدهای تجاری) باعث افزایش سرعت خوردگی می‌شوند.  $HCl$  تجاری زرد رنگ است. علت رنگ زرد این اسید وجود یون‌های فریک ( $Fe^{3+}$ ) در آن است. اگر آزمایش انحلال فلز  $Zn$  را در  $HCl$  تجاری انجام دهیم که حاوی  $Fe^{3+}$  باشد، در این صورت، سرعت انحلال  $Zn$  (واکنش آندری) بسیار افزایش می‌یابد. در این حالت هم چندین واکنش کاتدی ممکن است رخ دهند.

\* این واکنش‌ها کدامند؟



16/ کم محلول پدید می آید که این فیلم باعث پسیویتی مکانیکی می شود. این فیلم ضخیم، تا حدودی تحلیل و فاقد هدایت الکتریکی است و به همین علت (عدم هدایت الکتریکی) باعث کاهش سرعت خوردگی می شود. میزان تحلیل بر سرعت خوردگی در این حالت موثر است. در این حالت پتانسیل الکترودی فلز به سمت مثبت میفت نمی کند و حتی گاهی به سمت منفی میفت می کند.

\* ففاته کردن سطوح فلزات و حتی تشکیل رسوب  $CaCO_3$  در سطح فولاد در مجاورت آب هار سخت می تواند جزء این نوع پسیویتی محسوب شود. مثال هار دیگر لکتر این نوع پسیویتی عبارتند از:

• سرب در محیط  $H_2SO_4$

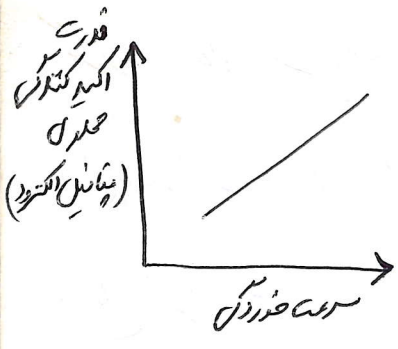
•  $Al$  در محلول هار حاوی  $Cl^-$

•  $Mg$  در آب دریا و یا در محلول هار حاوی  $F^-$

\* تشخیص این دو نوع پسیویتی از هم کار سخت است. Anodizing (آندیز کردن) فلزات  $Al$ ،  $Mg$  و  $W$

می تواند تشخیص پسیویتی را آسان تر بکند.

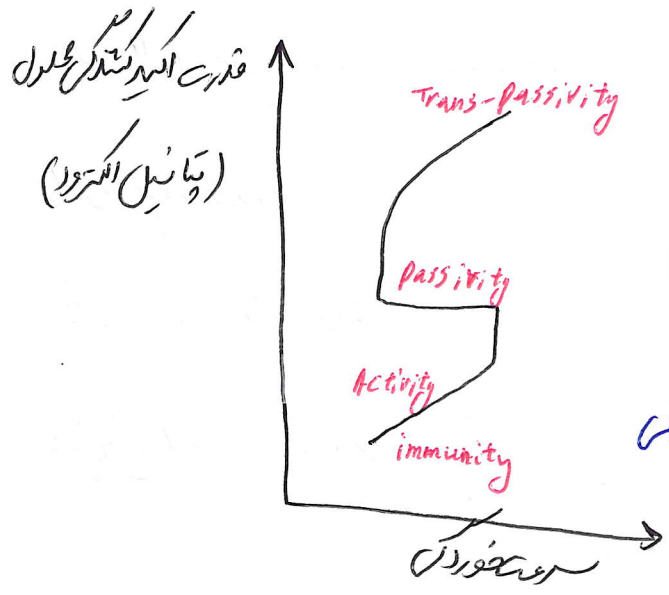
\* رفتار فلزاتی که پسیو نمی شوند:



در این نوع فلزات با افزایش قدرت اکسید شدن محیط مانند حضور  $O_2$

و یا یون هار  $Fe^{3+}$  سرعت خوردگی زیاد می شود.

\* رفتار فلزاتی که پسیو می شوند:



در این ناحیه پسیو، سرعت خوردگی به ندرت کاهش می یابد.

به طوری که از منطقه فعال به پسیو، سرعت خوردگی  $10^3 - 10^8$  برابر کم می شود.

در ناحیه پسیو، با افزایش قدرت اکسید شدن

برای این کار ضخامت خورده شده فلز است که واحد آن می تواند:

۱. میکرومتر در سال  $\mu m.y^{-1}$

۲. اینچ در سال  $in.y^{-1}$

۳. میلی متر در سال  $mm.y^{-1}$

۴. هزارم اینچ در سال  $mpy$

ضخامت خورده شده بر حسب هزارم اینچ در سال ( $mpy$ ) در ایالات متحده متداول ترین رابطه برای بیان سرعت خوردگی است. علت محبوبیت  $mpy$  این است که سرعت خوردگی را بر حسب عمق نفوذ با ارقام صحیح و کوچک نشان می دهد. با داشتن تقویم وزن نمونه در آزمون خوردگی به وسیله رابطه زیر می توان

$$mpy = \frac{534 W}{DAT}$$

$mpy$  را می باید کرد.

$W$ : تقویم وزن، میلی گرم

$D$ : دانسیته نمونه، گرم بر سانتی متر مکعب

$A$ : سطح نمونه، اینچ مربع

$T$ : زمان آزمون، ساعت

\* بعضی سرعت ها نفوذ متریک معادل عبارتند از:

$$1 mpy = 0.0254 \frac{mm}{yr} = 25.4 \frac{\mu m}{yr} = 2.9 \frac{nm}{yr} = 0.805 \frac{pm}{yr}$$

\* برای خوردگی حفره ای نمی توان از نقصان وزن و یا ضخامت فلز استفاده کرد. برای این نوع خوردگی از

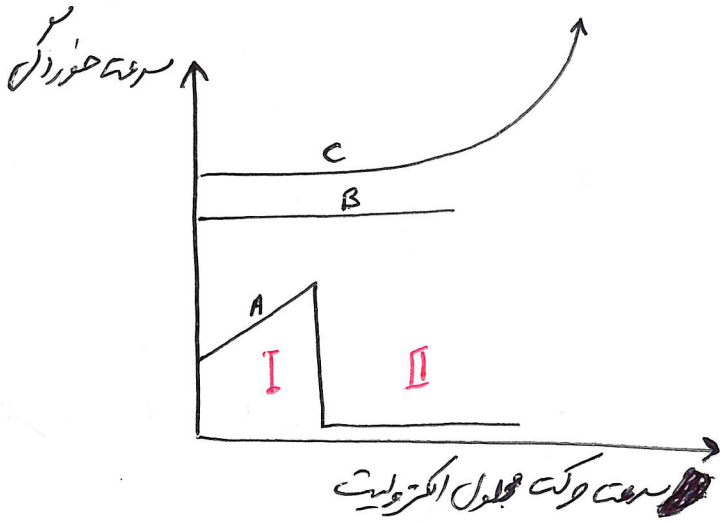
Pitting حفره ای



شدت خوردگی بر حسب عمق حفره ها استفاده می شود.

2. اثر سرعت حرکت و تلاطم محیط خوردنده (الکترولیت):

سرعت حرکت الکترولیت و تلاطم محیط خوردنده می تواند بر سرعت خوردگی موثر باشد. در این حالت، فلزات مختلف رفتارهای متفاوتی دارند.



\* حالت I A: اگر خوردگی توسط  $\eta$  (پارامتر سین غلظت) درکند کنترل شود، در این صورت تلاطم و افزایش

سرعت حرکت الکترولیت باعث کاهش  $\eta$  و افزایش سرعت خوردگی می شود.

\* حالت II A و I A: اگر واکنش تحت کنترل نفوذ (diffusion) باشد و فلز نتواند پاسیو شود، این حالت رخ

می دهد.

\* حالت B: اگر واکنش خوردگی توسط  $\eta$  (پارامتر سین غلظت) کنترل شود، سرعت حرکت الکترولیت و تلاطم

محیط خوردنده اثری بر سرعت خوردگی ندارد.

\* حالت C: در این حالت، افزایش سرعت حرکت الکترولیت باعث کنده شدن لایه اکسید محافظه کننده فلز می شود

و خورد و سرعت خوردگی زیاد می شود. این حالت که تحت سرعت بالای محیط خوردنده (الکترولیت) رخ می دهد را خوردگی

سایش (Erosion corrosion) می نامند.

3. اثر دما:

افزایش دما باعث تسريع سرعت واکنش ها می شود. شکل زیر اثر دما را بر سرعت خوردگی



22/ اسیدها  $H_2SO_4$  ،  $HF$  و  $HOAC$  و در حالت کامل خالص و با غلظت ۱۰۰٪ در دماها متوسط تقریباً ضربه هتد و برین  $H^+$  ندارند.

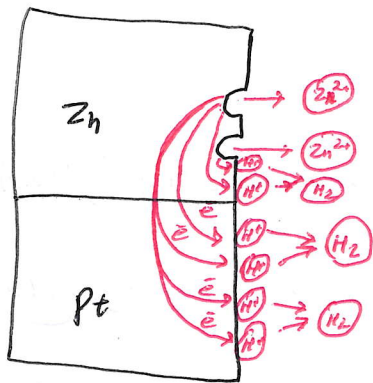
5. اثر اتصال گالوانیکی (Galvanic) :

اتصال یک فلز نجیب (noble) به یک فلز فعال باعث افزایش سرعت خوردگی می شود. مثلاً اتصال فلز  $Pt$  به

فلز  $Zn$  در محیط  $HCl$ .  $Pt$  در  $HCl$  به اثر (inert) است (اکسید نمی شود) و فقط در سطح آن  $H_2$

آزاد می شود. در هنگام اتصال این دو فلز به هم، چون  $H_2$  در سطح بزرگتر آزاد می شود و هیچ سرعت آزاد شدن

$H_2$  در  $Pt$  هم سریع تر از  $Zn$  است، پس  $Zn$  با سرعت بیشتر خوردگی می شود. سرعت مصرف اکسید



در این حالت بالاست.

روش های جلوگیری از خوردگی متفاوت و یا گاهی آن:

1. استفاده از انواع پوشش های محافظ مانند رنگ و لعاب و... (به طور کلی پوشش های آکسید، معدنی و فلزی)

2. استفاده از مواد کند کننده و محافظت کننده

3. حفاظت کاتدی

4. حفاظت آنودی

5. استفاده از آلیاژهای مناسب

2. خوردگی گالوانیک یا گالوانی یا دو فلزی (Galvanic corrosion or two metals corrosion):

این نوع خوردگی در گروه خوردگی های الکتروشیمیایی طبقه بندی می شود. هنگامی که دو فلز مختلف در داخل یک محیط خورنده و

یا یک الکترولیت با هم در تماس باشند، اختلاف پتانسیل بین آن دو کاتد باعث می شود که جریان الکتریکی بین آن ها برقرار شود.

در این حالت، فلز که  $E^\circ$  کوچک تر دارد، سریع تر از حالتی که به تنهایی در محیط خورنده قرار داشته باشد دچار خوردگی می شود.

دفعش می کند و راپید او کند. فلز دیگر نقش کاتد را پیدا می کند و معمولاً خورد نمی شود.

\* گاهی این حالت ممکن است در یک آلیاژ موجود آید. یعنی در یک محیط الکترولیت (خورنده)، فلز آلیاژ موجود در یک آلیاژ

می تواند نقش آن دو کاتد را پیدا کند.

\* هر چه اختلاف پتانسیل بین دو فلز (مقادیر  $E^\circ$ ) به هم نزدیک تر باشد، سرعت این نوع خوردگی کمتر است، و لذا

اگر اختلاف  $E^\circ$  دو فلز زیاد باشد، میزان و سرعت این نوع خوردگی بسیار شدید خواهد بود.

\* اگر یک فلز با سوسو شود، رفتار گالوانیک آن تغییر می کند و خوردگی آن کم می شود.

\* همین ترکیب حالت در جلوگیری از وقوع پدیده، موجب خوردگی گالوانیک، حالتی است که دو فلز به هم اتصال دارند

دارای  $E^\circ$  بسیار نزدیک به هم باشند.

\* یک قایق که بدنه آن از جنس منقل است و دارای منج پرچ ها فولادی می باشد بعد از مدتی که این قایق در آب دریا استعاره شود، آسیب دیدی می بیند، علت آسیب چیست؟ در اینجا یک پیل کالوانیک تشکیل می شود که منج ها نقش آند

و بدنه نقش کاتد را دارد بنابراین منج پرچ ها پس از مدتی خورد می شوند.

\* چرا فولادها آلومینیوم منقل به فولادها برنج می خوردند؟ به علت تشکیل یک پیل کالوانیک که آلومینیوم نقش آند و برنج نقش کاتد را دارند و چون اختلاف  $E^\circ$  زیاد است پس به ندرت خورد می شود.

\* آیا اتصال آب گرم کن ها، فولادها منازل به فولادها سیم کار صمغی است؟ پس کاتد، مخزن آند، پس خورد می شود.

\* چرا سفت میس ها، تیغه ها (پر وانه ها) و الوها فولادی که در یاک باکرافیت قرار دارند سریع خورد می شوند؟

چون کرافیت نقش کاتد را دارد و اختلاف  $E^\circ$  باعث خوردگی شدید می شود.

\* چرا در بویلر ها، فولادها سیم رایب صفا = چدن و یا فولادها با قطر بسیار زیاد منقل می کشند؟ تا صفا = چدن و فولادها نقش آند را داشته باشند و خورد می شوند و منقل به صفا کاتد محافظت شود. قطر آن ها را کمتر زیاد می کنند تا عمر طولانی تر داشته باشند.

\* با ایندانه شدن محصوره خوردگی روی آند، سرعت خوردگی کم می شود چرا؟ به علت اینکه محصوره محصوره خوردگی هادی یار با آنها باشند، بنابراین هنگامی که در سطح آند تجمع می کشد باعث ایجاد پلازما یون می شود یا اهم می شود.

**نکته** \* در خوردگی کالوانیک پلوریزاسیون کاتد از نوع  $H_2$  کنترل نشده است. زیرا در کاتد محلول گاز  $H_2$  آزاد می شود.

\* محیط به ندرت بر خوردگی کالوانیک اثر می گذارد. اثر محیط بر خوردگی کالوانیک:

\* خوردگی کالوانیک می تواند حتی در اتمسفر خنک دهد که سرعت آن به میزان رطوبت و نوع ترکیب اتمسفر بستگی دارد. مثلاً

خوردگی کالوانیک در کنار دریا که رطوبت بسیار زیاد است، بسیار شدید است.

\* تماس دو فلز یا دو آلیاژ مختلف در یک محیط کاملاً خشک، باعث بروز خوردگی کالوانیک نمی شود، حتی اگر اختلاف  $E^\circ$

خیلی زیاد باشد، چرا؟ زیرا برای ایجاد خوردگی نیاز به الکترولیت (آند، کاتد و الکترولیت) مورد نیاز است.



\* روش های جلوگیری و یا کاهش خوردگی کاتولیک:

\* ترکیب بودن  $\text{H}_2$  دو فلز که قرار است با هم در تماس باشند.

\* انتخاب مسام مناسب اکثردها (مهمترین حالت آن در طار سطح بزرگ و کاتود دار سطح کوچک باشد).

\* پوشش دادن و عایق کردن فلزات غیر هم جنس که در محیط خوردنده با هم در تماس هستند.

\* استفاده از مواد مانع کننده (Inhibitors) برابر کاهش و یا مانع از خوردگی

این مواد کاتالیزورها را باز دارند و مانند آمین ها اسید (اکسیدان ها) یا آکسید (کاتولیک) که به صورت لایه ای

مذاب سطح فلز شده و مانع انجام و یا تشدید خوردگی می شوند.

\* فلزاتی که فعالند (یعنی فلزاتی که نقش آن را بازی می کنند) به گونه ای در طار یک سطح به کار روند که قابل تعویض بوده و

مخاطب آن ها در صورت امکان زیاد باشد.

\* آیا پدیده های کاتولیک استفاده معین دارند؟ بله در بسیاری از موارد انجام یک فرایند کاتولیک می تواند مطلوب

باشد مانند:

1. بازرهای خشک و آب و هوا سرین (بازر اتومبیل) 2. حفاظت کاتدی (استفاده از آن در قریان سوخته sacrificial)

3. تمیز کردن ظروف نقره ای (4) آلیاژهای آلومینیومی

در روش های سنتی، برای تمیز کردن سطح ظروف نقره ای از مواد ساینده استفاده می شود که علاوه بر خسارت رساندن به نفوس این ظروف و نا ظهور و عین نمودن سطح آن ها، باعث می شود که مقدار از نقره در اثر سایش هدر رود.

نکته های بسیار روی نقره عمدتاً از عین  $\text{Ag}_2\text{S}$  می باشد برای تمیز کردن آن ها به روش زیر عمل می شود:

یک تست آلومینیوم را برداشته و در آن محلول عبوس سیرین  $\text{NaHCO}_3$  (دریم بی کربنات) بریزید. ظروف

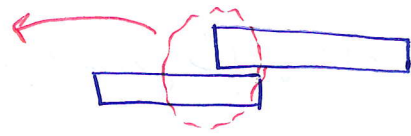
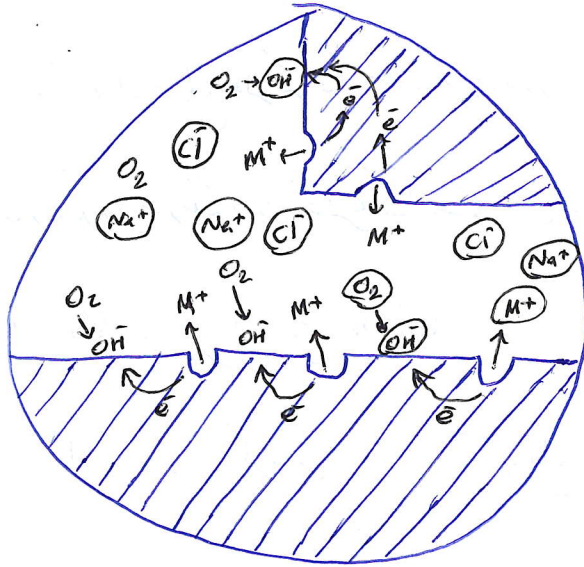
نقره ای مورد نظر را در این محلول غوطه ور کنید. تماس فلزات از نقره و آلومینیوم در محلول عبوس سیرین باعث ابعاد

بر تعداد یون های  $M^+$  شیر، افت رده می شود و میزان بار مثبت داخل شیر زیاد می شود. در این حالت، یون های

$Cl^-$  برای خنثی کردن بارهای مثبت، به داخل شیر نفوذ می کنند. نمک های کلرید حاصل از خنثی شدن بار می تواند هیدراته شود

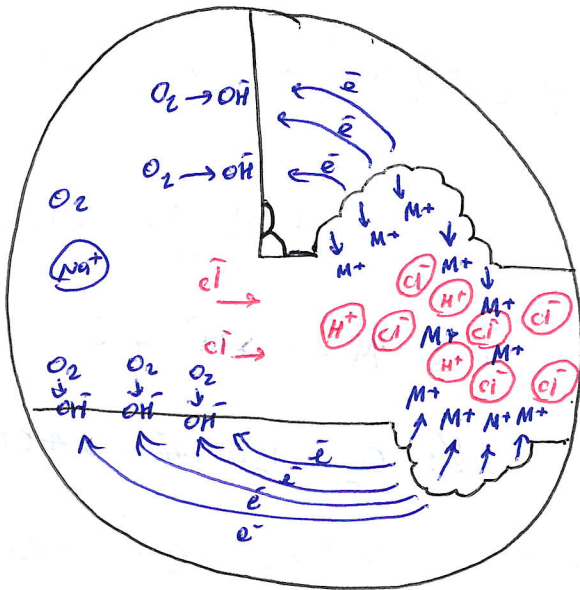
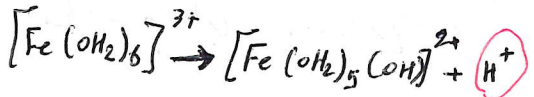
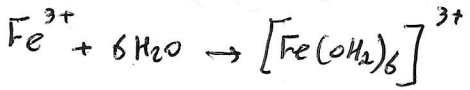
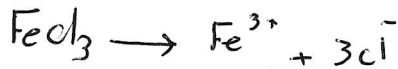
و  $H^+$  تولید کنند. در نتیجه، pH داخل شیر پایین می آید و سرعت انعقاد آستر فلزات افزایش می یابد، بنابراین خوردگی با

سرعت بیشتر انجام می گیرد



$M^+ \leftarrow$  محصول خوردگی

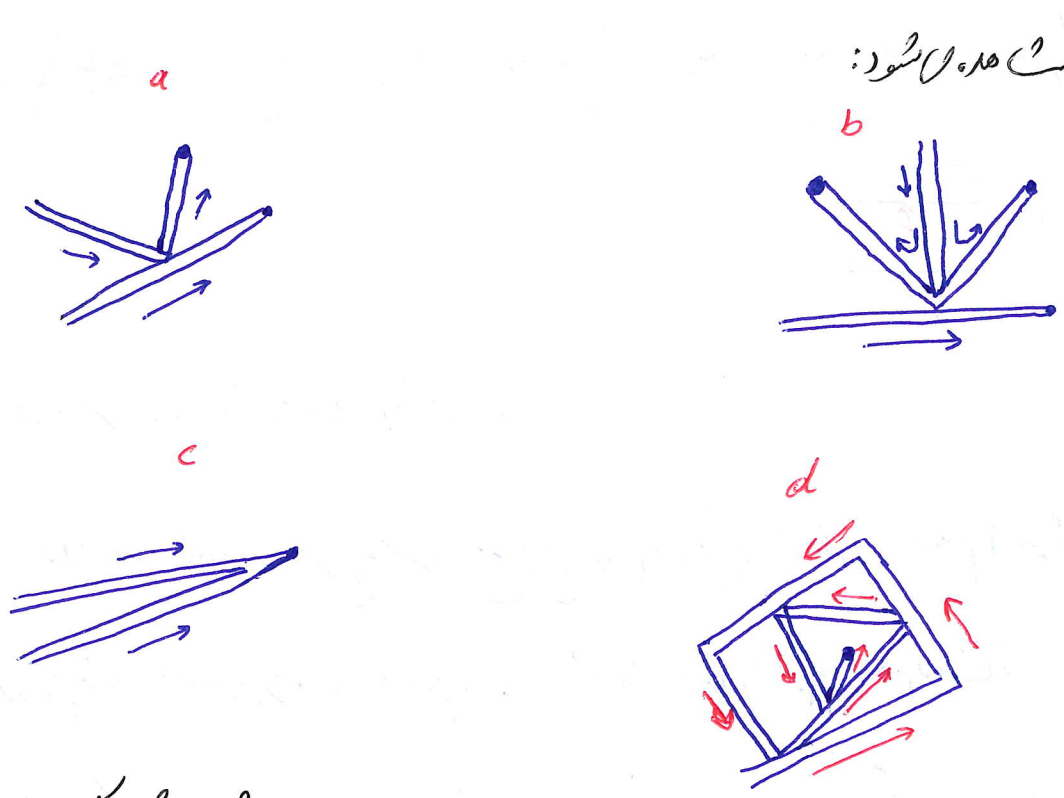
نمونه ای از هیدراته شدن نمک های کلرید:



در اثر تولید یون های  $H^+$  در محیط، pH از 7 به pH های پایین تر (اسیدی) افت می کند. خوردگی شیر در محیط

جاری یون های کلرید (مثلاً آب شور دریا) بسیار شدید است. نتیجه این خوردگی، تحریک فلز دریا می باشد

32/ Underfilm corrosion این خوردگی بیشتر در زیر پوشش های محافظ سطح رخ می دهد. بنابراین آن را گاهی خوردگی زیر پوشش (underfilm corrosion) نیز می گویند. این نوع خوردگی را در منازل هم می توان دید مثلاً در ظرف لعاب، توالت کسرو یا نوب به. طریقی از این نوع خوردگی در شکل زیر می آید:



(a) انعکاس یک فیلانت خوردگی (زاویه انعکاس آن رسته = زاویه برخورد یک رسته به رسته دیگر)

(b) تجزیه یک فیلانت خوردگی (اگر زاویه برخورد  $90^\circ$  باشد این رسته به دو رسته با زاویه  $45^\circ$  تقسیم می شود)

(c) به یکدیگر می پیوست یک فیلانت خوردگی (اگر دو فیلانت با زاویه به هم برخورد کنند، یکی می شود)

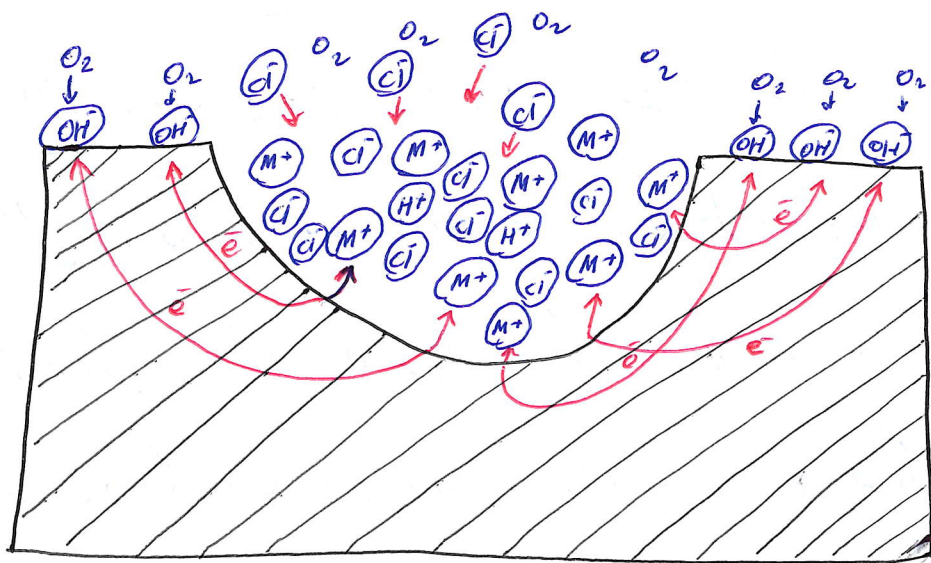
(d) تکه ترک (با کم شدن فضا، رسته می برد و زائنه می شوند رسته دیگر را قطع کند این حالت را تکه ترک می نامند)

این رسته ها هیچگاه یکدیگر را قطع نمی کنند. اگر چه رزک آن ها به نظم است. اگر یکی از این رسته ها به رسته دیگر برسد، باعث یک زائنه می گردد و یا رزک متوقف می شود. روی قوطی های کسرو که در محلهای مرطوب نگهداری می شوند می توان تکه ترک را پیدا کرد.

خوردگی رسته ای روی سطح فولاد،  $Mg$  و  $Al$  که روی آن ها مایک، زنگ، نایون، کاغذ،  $Ag$ ،  $Au$  و  $Sn$



34/ خود محرک یا خود تکثیر (self stimulating) شدن کند. همان طور که در شکل زیر دیده است، اکسیرن در اطراف حفره  
 ایجاد می شود ولی در داخل حفره اکسیرن وجود ندارد. پس امیاء اکسیرن در داخل حفره رفع نموده و اخلال آنده فلز در  
 داخل حفره باعث افزایش بار مثبت در آن شده و یون های  $Cl^-$  برای خنثی کردن الکتریسیته به داخل حفره نفوذ می کنند. هر چه ریزش  
 نمک های  $MCl$  در داخل حفره باعث افزایش  $[H^+]$  و امتداد  $pH$  می شود. این عمل باعث تسریع هر چه بیشتر خوردگی  
 در داخل حفره و پیشرفت حفره می شود. به عبارتی حفره آنقدر می شود و تنبیه سطح فلز کاتد می شود. به همین علت سرعت  
 پیشرفت حفره زیاد است! چرا؟ زیرا آنده فلز کوچک و کاتد فلز بزرگ است.



فرمانده اتوکاتالیتیکی در داخل یک حفره (الکترولیت آب دریا حاوی اکسیرن در  $pH=7$  است) در داخل حفره،  
 الکترولیت ولکست ندارد و حالت ساکن و همراه وجود دارد.

\* پارامترهای موثر بر خوردگی حفره ای:

۱. محلول های حاوی یون های  $Cl^-$  برای ایجاد خوردگی حفره ای بسیار مساعد هستند.

\* چرا محلول های حاوی  $FeCl_3$  و  $CuCl_2$  برای ایجاد خوردگی در فلزات به اکسیرن نیاز ندارند؟

\* با افزایش مولاریته مانند انواع هیدروکسیدها، کرومات ها و نمک های سیلیکات به میزان کافی به محلول الکترولیت (محلول خورنده)

در میان حفره خوردگی حفره ای را گرفت. اما اگر میزان معرف این مواد کافی نباشد، رنده حفره دار شدن افزایش خواهد یافت.

## \* خوردگی مرزدانه‌ای (بین دانه‌ای) یا بین کریستال (Intergranular Corrosion):

فلزات و آلیاژها از نوع جامدات کریستال هستند و شبکه‌های تبلور معینی دارند به عنوان مثال آهن و چدن شبکه مکعبی مرکز پر و فولاد زنگ نزن دارای شبکه مکعبی مرکز و صوره پراست.

معمولاً که فلز مذاب سرد می‌شود، اتم‌های آن شروع به نظم گرفتن می‌کنند و شکل نقاط جامد در داخل مذاب آغاز می‌شود.

هنگامی که این نقاط جامد کریستال‌ها گسترش پیدا کرده و به هم می‌رسند، در فصل مشترکشان دچار عدم تطابق می‌شوند، به این

حالت ایجاد فلزات اصطلاحاً رشد دانه‌ای (Dendritic Growth) می‌گویند که می‌تواند در جهات مختلف رخ دهد. هر رند

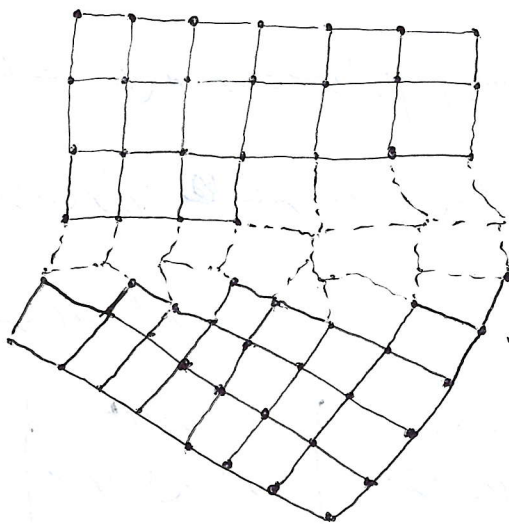
دانه‌ای منجر به تشکیل یک شبکه تبلور در حالت جامد می‌شود که به آن Grain می‌گویند. تعداد شبکه‌های تبلور که در اثر

ایجاد و تشکیل می‌شوند به سرعت سرد کردن فلز مذاب بستگی دارد. هر چه سرعت سرد کردن مذاب آهسته‌تر باشد

تعداد این شبکه‌ها کمتر است. فصل مشترک بین دو دانه یا (grain boundary) را در اصطلاح مرزدانه می‌نامند.

در مرزدانه‌ها مجاور، جهت شبکه تبلور متفاوت است و اتم‌ها موجود در هر شبکه کریستال نسبت به اتم‌ها

موجود در شبکه کریستال مجاور همسوی می‌باشند.



مرزدانه  
Intergranular

پایدارترین حالت برای اتم‌های فلز هنگامی است که این اتم‌ها در حالت منظم در یک شبکه تبلور قرار گیرند. اما چون

مرزدانه‌ها فاقد این حفاظت هستند، پس این نواحی ناپایدارند. مرزدانه‌ها را به عنوان نواحی فعال بسیار که معمولاً



همچنین از نظر وقوع خوردگی مقاوم ترند.

\* برپای فولاد زنگ نزن آستنیتی از دیدگاه وقوع خوردگی مرز دانه ای:

در فولاد زنگ نزن معادیر فلز کروم (Cr) وجود دارد. اگر غلظت فلز کروم در مرز دانه های فولاد کاهش یابد، آنگاه این فولاد مستعد خوردگی مرز دانه ای می شود.

معمولاً در فولادهای آستنیتی نوع فولادهای مثلاً فولاد 8-8 را در محدوده دماهای 500 - 800 درجه سانتیگراد (دریم)،

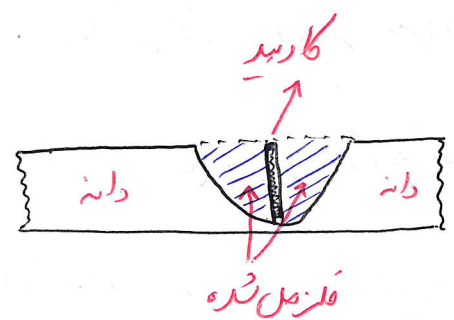
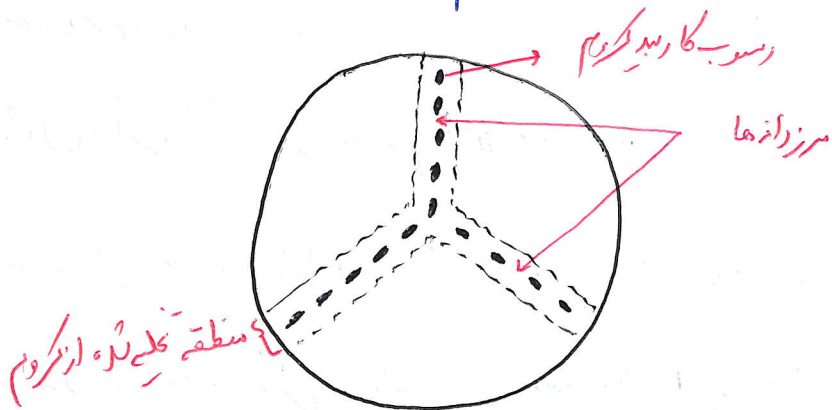
حساس می شوند (Sensitization) و مستعد خوردگی مرز دانه ای می گردند. زیرا در اثر این عمل، در نواحی مرز دانه ها

غلظت فلز کروم کاهش می یابد (فقر شدن مرز دانه از فلز کروم). در اثر حس شدن فولاد به واسطه، کربن موجود در

فولاد به سمت مرز دانه ها نفوذ کرده و با فلز کروم ترکیب می گردد (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) می کنند. در نتیجه این عمل، خوردگی

مرز دانه ای در فولاد رخ می دهد. کاربرد کروم به صورت رسوبات خاص از یافت محلول جامد آلیاژ جدا می شود. کاربرد کروم

در اثر محلول های خورنده دچار خوردگی نمی شود، در حالی که نواحی تخلیه شده از کروم در حوالی مرز دانه ها خوردگی می شود.



\* فاسد شدن خط جوش (Weld decay):

هنگامی که فزاده های زنگ نزن جوشکاری می شوند، معمولاً در نواحی یک ناحیه مجاور خط جوش به

صورتی مشابه با آن دچار خوردگی می شود. این حالت را فاسد شدن یا پوسیدگی خط جوش می نامند.





### \* خوردگی شیار چاقو (Knife-line attack):

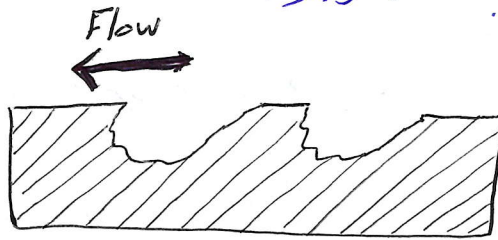
نوعی خوردگی مرز دانه‌ای خاص در فولادهای زنگ‌ترن پدیدار شده (متصور فولاد است که به آن Nb یا Ta یا Ti افزودن شده است) رخ می‌دهد که به آن خوردگی شیار چاقو می‌گویند. علت وقوع آن این است که عناصر پدیدار کننده (Ti یا Nb یا Ta) نتوانسته‌اند با کربن فولاد تولید کاربید نمایند. این خوردگی به نام زدن خط جوش است. لذا این خوردگی نادر با یک سری راه‌آلود می‌کند که ظاهری به شیار چاقو دارد و بسیار به خط جوش نزدیک است. نام زدن خط جوش در فولادهای زنگ‌ترن پدیدار شده رخ نمی‌دهد اما خوردگی شیار چاقو در این نوع فولادها رخ می‌دهد.

### \* خوردگی جدایی (جدایی انتخابی یا پینک انتخابی) (selective leaching):

اگر یکی از عناصر موجود در یک آلیاژ در اثر وقوع خوردگی از بین برود و جدا شود (خوردگی شود)، این پدیده را جدایی انتخابی می‌نامند. مشهورترین مثال در این مورد در آلیاژ برنج رخ می‌دهد. در این آلیاژ که معمولاً حاوی 70٪ Zn و 30٪ Cu است (برنج زرد معمولی)، فلز مس می‌تواند در اثر خوردگی از بین برود و از آلیاژ جدا شود. این پدیده را اصطلاحاً جدایی روی (Dezincification) می‌نامند. در سایر سری‌های گاهی این پدیده را parting (جدایی) می‌نامند. در اثر جدایی روی از آلیاژ برنج، زنگ آلیاژ لزوماً به همین تغییر می‌کند. زیرا در این حالت در آلیاژ فقط مس باقی می‌ماند که زنگ آن قهوه‌ای است.

leaching: عملی که یک ماده جامد را با یک حلال تماس می‌دهیم و برخی از اجزاء خود را حل می‌کنیم و برخی را باقی می‌ماند. (استخراج از معدن)

کند. می‌شوند. همچنین بین ماس فلز ناشی از خوردگی (اکسایش) نیز مرتبه از سطح فلز جدا می‌شوند و دائماً سطح تازه فلز در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد. خوردگی سایشی دارای ظاهر بسیار دره، مورب شکل، سوراخ‌ها، گریه شکل و ناهموار می‌باشد و معمولاً این اشکال در جهت خاص قرار گرفته‌اند.



در اکثر فلزات و آلیاژها خوردگی سایشی می‌تواند رخ دهد. در بسیاری از آن‌ها، مقاومت در برابر این نوع خوردگی بستگی به نوع پوشش سطحی (پایسیندن) دارد. اگر این پوشش محافظ ساینده شود و صدمه ببیند، خوردگی سایشی رخ می‌دهد و فلز با آلیاژ با سرعت زیاد خورده می‌شود. فلزاتی که نسبت به این دارند و نرم محسوب می‌شوند، به سهولت صدمه دیده و یا به طریق مکانیکی زود دچار سایش می‌شوند مانند فلز مس، سرب و آلومینیوم. چنین فلزاتی به این نوع خوردگی بسیار حساسند و به راحتی تحت خوردگی سایشی قرار می‌گیرند. انواع محیط‌های خورنده، مانند گازها (محصول گازها) داغ اقیان که با سرعت از روی سطح فلز حرکت می‌کنند، محلول‌های آبدی، فلزات مذاب، سوسپانسیون‌های مگر کل و لای موعود در آب. همگی از جمله مواردی هستند که می‌توانند باعث خوردگی سایشی شوند.

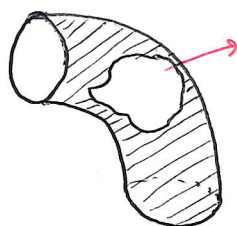
همچنین کلیه تجهیزات که در تماس با مایعات (مایال‌ها) قرار می‌گیرند مانند: سیستم‌های لوله‌کشی، به خصوص زانوها، پیچ، مهره‌ها، پمپ‌ها، مختلف، دستگاه‌های سازش‌پذیر، پروانه‌ها، هم‌زن‌ها، تانک‌های قه‌ق‌ر، کندانسورها، مبدل‌های حرارتی و دیگ‌ها، پروانه‌های توربین، افسانه‌ها (پستوله‌ها)، خطوط ناوبری، در درگاه‌ها و گیت‌ها، زره‌های کالیبر و تجهیزات که در معرض بر خورد اسیدی مایعات قرار دارند.

3. تلاطم یا توربولانس (Turbulence):

خوردگی سایشی در جریان های متلاطم و توربولانس نسبت به جریان های آرام شدیدتر است.

4. بر خورد (Impingement):

بر خورد سیال (الکتروستاتیک) به سطح فلز می تواند باعث انجام خوردگی سایشی شود و فلز را مستعد سازد. در مکان هایی که جهت حرکت مایع عوض می شود، فلز به سرعت از بین می رود و میزان سایش شدید است.



ناحیه مستعد شده زانو در اثر  
خوردگی سایشی ناشی از برخورد سیال  
به دیواره زانو

5. اثرات گالوانیک:

خوردگی گالوانیک می تواند بر روی خوردگی سایشی اثر کند. اثرات گالوانیک ممکن است تحت شرایط ساکن صفر باشد اما در اثر حرکت سیال، این اثرات به شدت افزایش می یابند. در این حالت، خصوصاً خوردگی گالوانیک توسط حرکت سیال مرتباً از روی سطح فلز عبور می شوند.

6. نوع فلز و آلیاژ:

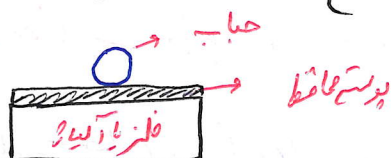
نوع پوسته، شکل گره روی سطح فلز و آلیاژ، فعالیت شیمیایی فلز و آلیاژ، سختی و مقاومت فلز و آلیاژ در برابر خوردگی سایشی از عوامل تعیین کننده برای انتخاب یک فلز یا آلیاژ مناسب می باشند. فلزات نرم در برابر خوردگی سایشی مقاوم تر نباشند زیرا مقاومت سایشی آن ها پایین است. سختی یک فلز، معیار خوبی از مقاومت سایشی آن است اما

لزوماً در پیش بین مقاومت فلز در برابر خوردگی سایشی معیار دقیق نیست.



اگر فشار در یک سطح مانند آب را به مقدار کافی کاهش دهیم، فشار در تمام سطح هم آب به صورتی می آید. یک سلیندر پر از آب را در نظر بگیرید که یک سیستون به صورت محکم در آن نصب شده است. اگر سیستون را بالا ببریم، فشار در آب کاهش می یابد و آب خارج می شود. حال اگر سیستون را به پایین فشار دهیم، فشار افزایش می یابد و آب خارج می شود. سیستون را به بالا حالت می به کار می آوریم آب ایجاد می کند و باعث می شود که آب خارج می شود به سرعت تشکیل شده و از سطح بیرون می آید. خاصیت می دهد که انقباض این حباب ها، تولید امواج شوک با فشارهای بزرگ می شود.

چنین نیروهای بزرگ می تواند باعث تغییر شکل پلاستیکی در بسیاری از فلزات شود. خسارت حبابی باعث می شود که سطح فلز حفره دار می شود. حفره ها به وجود آمده به هم نزدیک می شوند. خسارت حبابی، ناشی از تأثیر همزمان خوردگی و تنش های مکانیکی است. یعنی در اثر گردیدن حباب ها در خارج پوسته های محافظ سطح فلز از بین می رود. مراحل این مکانیزم



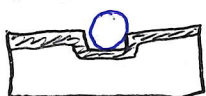
به صورت زیر است :



۱. در پوسته محافظ سطح فلز یک حباب تشکیل می شود.



۲. حباب بزرگ می شود و پوسته را از بین می برد.



۳. سطح جدید فلز در بعضی محوطه خوردگی قرار می گیرد و پوسته محافظ مجدداً تشکیل می شود.



۴. در نهایت عمل یک حباب دیگر تشکیل می شود.



۵. دوباره این حباب می تواند در پوسته محافظ را از بین می برد.

حرایط وقوع خوردگی فرسایشی:

۱. محل تماس تحت بار (load) باشد.

۲. ارتعاش یا حرکت نسبی بین دو سطح مکرراً صورت گیرد.

۳. بار و حرکت نسبی در فصل مشترک با سیم برای تولید لغزش یا تغییر شکل در سطح کافی باشد.

دائمی حرکت نسبی لازم برای ایجاد خوردگی فرسایشی خیلی کم است. تغییر مکان های نامحدوداً سائیده می تواند باعث خوردگی

فرسایشی شوند. تکرار این حرکت نسبی، شرط لازم برای خوردگی فرسایشی است.

دو مکانسیم برای خوردگی فرسایشی پیشنهاد شده است. این دو مکانسیم عبارتند از:

۱. مکانسیم سایش - اکسایش:

هنگامی که سطح دو قطعه فلزی که در تماس با هم قرار دارند تحت بار باشند، آنگاه به صورت سطحی به هم جوش خوردگی

(این پدیده را جوش خوردن سرد یا Cold weld می نامند) در اثر حرکت نسبی دو قطعه فلز نسبت به هم، این نوع

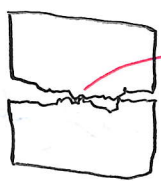
جوش خوردگی شکسته شد. و ذرات فلزی ریزه ایجاد می شود. این ذرات ریزه فلز به علت کوچک بودن و گرمای ناشی از

اصطکاک بین سطح دو قطعه فلز، به سرعت اکسید می شوند. این عمل بارها و بارها تکرار می شود و باعث از بین رفتن فلز

و جمع ذرات اکسید در اطراف محل تماس سطح دو قطعه فلز می شود. بنابراین این مکانسیم بر پایه سایش - اصطکاک

است و اکسید می بعد از آن که ذرات فلزی ریزه دهد، تأثیر ثانویه دارد.

قبل از حرکت



جوش سرد

بعد از حرکت



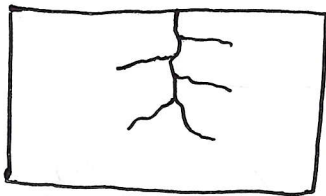
ذرات اکسید می

عملیات زیر می تواند باعث ایجاد تنش در فلز شود: 1. سردی کردن، 2. پول کردن (اندر کردن) و پرچ کردن 5.

4. جبرگاری 5. تاب دادن 6. خم کردن

فلز تحت تنش را می توان تحت یک عملیات حرارتی مناسب قرار داد و تنش را حذف کرد. (به این عمل، اصطلاحاً عملیات فلز تحت تنش (Annealing) یا بازچیت می گویند) اما همیشه انجام این عملیات امکان پذیر نیست مخصوصاً برای سازه های فلزی و قطعات بزرگ نمی توان این عملیات را انجام داد.

در مرحله SCC، فلز یا آلیاژ امله خورده نمی شود، اما ترک های ریزی در داخل فلز شروع به پدید آمدن می کنند. ترک های ریز در مرحله SCC (معمولاً معدوم) با SCC تفاوت دارد. مثلاً حفاظت کاتدی روش موثری برای جلوگیری از SCC است، در حالی که این روش باعث تسریع ترک خوردن می شود.



طرح ساده ای از SCC



ترک SCC در پیچ مهره

رطوبت، به فضای پیچ و مهره نفوذ می کند و محصول خوردگی فلز باعث ایجاد فشار می شود و SCC بوجود می آید.

ترک های SCC ممکن است از نوع بین دانه ای یا داخل دانه ای باشند. ترک های نوع بین دانه ای در طول مرزهای دانه می کشند. در یک آلیاژ ممکن است هر دو نوع ترک بوجود آید. نوع ترک SCC بستگی به محیط خورنده و ساقیان فلز دارد. ترک SCC معمولاً در جهت عمود بر تنش اعمال شده، اتفاق می افتد. محصول خوردگی نیز از تسلیح تولید تنش هستند و می توانند در محیط بسته، تنش های به بزرگتری  $10000 \text{ psi}$  ایجاد کنند (مثال پیچ و مهره). زنگ در SCC بارزتر می باشد زیرا است زنگ احضار در محیط بسته، تنش های به بزرگتری  $10000 \text{ psi}$  ایجاد کنند (مثال پیچ و مهره). زنگ در SCC بارزتر می باشد زیرا است زنگ احضار

فیزیکی است که در SCC اتفاق می افتد در مرحله ی چهارم صورت می گیرد. با نفوذ ترک ها به داخل فلز، سطح مقطع موثر فلز کم می شود.



## تاول زدن هیدروژن:

تاول زدن هیدروژن ناشی از نفوذ هیدروژن به داخل فلز است. در اثر این پدیده، فلز دچار تغییر شکل موضعی می‌شود و گاهی در موارد خاص فلز به طور کامل مخدوم می‌شود. این پدیده در صنایع نفت و پتروشیمی، صنایع شیمیایی معدنی، در صنایع اسیدشویی، جوشکاری و یاد در اثر انجام خوردگی (اصیاء  $H^+$  در کاتد) به صورت مس اکسید. هیدروژن اتمی ( $H$ ) نتایج منفی است که می‌تواند از داخل فولاد و فلزات دیگر عبور کند. در حال که هیدروژن مولکولی ( $H_2$ ) قادر به عبور از فلز است. بنابراین، چهار دسته‌های هیدروژن فقط ناشی از مجامع هیدروژن اتمی است.

منابعی که می‌توانند هیدروژن اتمی را ایجاد کنند عبارتند از:

1. اتمسفرهای مرطوب در درجه حرارت‌های بالا

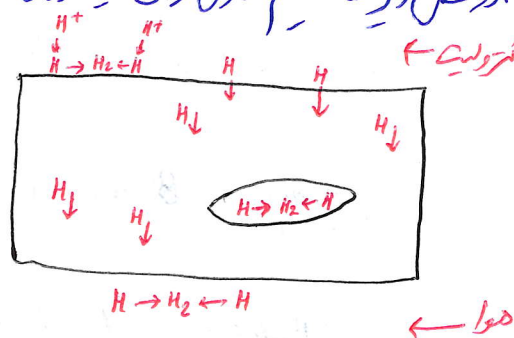
2. واکنش‌های خوردگی و اصیاء  $H^+$

3. الکترولیز و الکلیز فلزات

4. حفاظت کاتدی

بعضی از مواد مانند یون‌های سولفید ( $S^{2-}$ )، ترکیبات فسفور و آرسنیک باعث کاهش سرعت اصیاء یون‌های هیدروژن می‌شوند. اگر این ترکیبات به با کاهش سرعت تشکیل مولکول‌های هیدروژن، سرعت خوردگی را کم می‌کنند. در حضور این مواد، غلظت

هیدروژن اتمی روی سطح فلز بیشتر می‌شود. در شکل زیر مکانیسم تاول زدن هیدروژن مشاهده می‌شود:



در این شکل مقطع دایره‌ای یک تانک مشاهده می‌شود. در داخل تانک یک الکترولیت اسیدی وجود دارد و دایره‌ای بیرونی

تانک در معرض اتمسفر قرار دارد. در اثر واکنش خوردگی و با حفاظت کاتدی تانک، هیدروژن روی سطح داخل آن آزاد می‌شود.

ساختن لایه هیدروژن با یک در مورد آهن و فولاد، واکنش هیدروژن اتمی با فلز هیدروژن نامشخص است. در هیدروژن غایب در فولادها تنش در اتفاق می افتد. در هیدروژن باعث پیدایش ترک و شکستگی در فلز می شود و ترک ها را می توان آن شکن است مرز دانه ای و یا داخل دانه ای باشند. همچنین هیدروژن اتمی می تواند با ناخالصی ها می خورد در درون شبکه فلز هم ترکیب می شود و حالت ترکیبی را ایجاد کند. در دانه معمولی اتم ها  $H$  به داخل دانه ها نفوذ می کنند و ترک می خورد و ماده از نوع میان ~~دانه ای~~ (داخل دانه ای) است. در دانه بالا، اتم ها  $H$  در مرز دانه ها جمع می شوند و ترک می خورد و ماده از نوع مرز دانه ای است. ترکیبات مانند  $H_2S$  و ترکیبات آرسنیک، سیانیدها و یون ها در خوراک باعث گزین شدن سرعت شکل منگول ها در هیدروژن روی سطح فلز و در عوض باعث تجمع هیدروژن اتمی در سطح فلز و ترک و ترک هیدروژن را افزایش می دهند.

دو پدیده، ترک هیدروژن و ترک خوردگی تنش (SCC) را از طریق نحوه، مکان عمل آن ها در برابر پتانسیل اکسیداسیون مشخص می دهند. اگر اعمال جریان به سیستم باعث آندیز کردن فلز و در سرعت ترک خوردن فلز افزایش یابد، به نگاه این ترک خوردن از نوع SCC است، زیرا واکنش اخلال آندز فلز (اکسایش فلز) به پیروی ترک در داخل فلز تسهیل می کند. لذا اگر اعمال جریان در جهت عکس حالت فوق (یعنی با اعمال جریان کاتدی) باعث افزایش سرعت ترک خوردن فلز و در نتیجه این پدیده از نوع ترک هیدروژن است، زیرا در این حالت یون ها  $H^+$  بیشتری روی کاتد اجزاء و ترک هیدروژن اتمی بیشتری تولید می شود و ترک هیدروژن افزایش می یابد.

علاوه بر این فقط چند ppm هیدروژن اتمی می تواند باعث ترک خوردگی در فلز شود. اگر جذب هیدروژن اتمی توسط فلز در اثر واکنش خوردگی باشد، گاهی به آن ترک خوردگی تنش هیدروژن (Hydrogen stress cracking) می گویند.

اگر خوردگی در اثر حضور  $H_2S$  باشد، در این صورت به آن ترک خوردگی تنش سولفید می گویند. تمایل به ترک خوردن در اثر هیدروژن (ترک هیدروژن) با افزایش دما کاهش می یابد. تشکیل سولفید آهن روی سطح فلز در صنایع نفت دارای اثر



هیچ گاز  $CO_2$  را تولید نمائد اکسیژن آهسته شود :



### \* خوردگی هیدروژن :

خوردگی هیدروژن ناشی از واکنش نیچ هیدروژن و یکی از عناصر موجود در آلیاژ در دما بالا می باشد.

### \* خوردگی بیولوژیکی (Biological corrosion) :

در این نوع پدیده ها، فلز به صورت مستقیم یا غیر مستقیم در اثر فعالیت میکروارگانیسم ها از بین می رود. این میکروارگانیسم ها می توانند از نوع باکتری ها، قارچ ها، مختلف باشند. البته برخی از جلبک ها و جانوران دریا نیز بزرگتر هم می توانند در این فرایندها دخالت کنند. به طور کلی این موضوعات می توانند به صورت های زیر در خوردگی فلزات دخالت داشته باشند :

#### ۱. تأثیر مستقیم بر واکنش ها در آند و کاتد :

به عنوان مثال، باکتری ها می توانند سولفات را به سولفید تبدیل کنند :



$H_2$  مورد نیاز برای تولید واکنش کاتدی تأمین می شود. تولیدین  $S^{2-}$  به نوبت بر واکنش های کاتدی و آندی در سطح

آهن اثر می گذارد. بین سولفید باعث خنثی شدن واکنش های کاتدی و واکنش آزاد شدن هیدروژن شده و در نتیجه

اعمال آندی فلز را افزایش می دهد و محصول خوردگی سولفید آهن است. ترکیب  $FeS$  می تواند نقش کاتد

را در حفره فلز آهن داشته باشد.



## فصل پنجم: مواد محضه

در این فصل انواع فلزات و آلیاژها، متداول از نظر خواص مختلف و کاربردهای صنعتی مورد بررسی قرار می‌گیرند.

### ۱. چدن

آلیاژ آهن با درصد کربن بالا و مقدار سیلیسیم (Si) را چدن (Cast iron) می‌نامند. چدن انواع مختلفی دارد مانند:

الف) چدن لغید (این نوع چدن بسیار سخت و شکننده است و در حد ۵٪ آن کم است.)

ب) چدن خاکستری که ۲-۴٪ کربن دارد و همچنین حدود ۱ تا ۳٪ سیلیسیم است.

ج) چدن چکش خوار (این چدن انعطاف پذیرتر است و با افزایش حرارت محضه تولید می‌شود.)

\* هرچه درصد سیلیسیم در چدن بیشتر باشد، مقاومت آن در برابر خوردگی بیشتر می‌شود، زیرا تشکیل پدیده سطحی

و ۵٪ روی چدن در این حالت باعث حفاظت آن می‌شود. این نوع چدن ها برای ساخت لوله های فاضلاب، پمپ ها

و سایر کاربردها می‌روند.

### ۲. فولاد زنگ نزن (Stainless steel):

انواع این نوع فولادها عبارتند از:

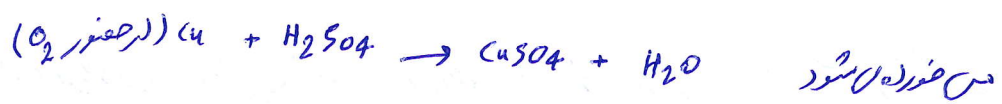
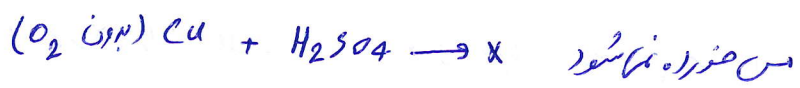
الف) مارتنزیتی: این نوع فولاد حاوی فلز کروم بوده و سختی آن بالاست و برای ساخت پمپ، انواع شیر و

وسایل جراحی به کار می‌رود. این نوع فولادها با افزایش حرارت سخت می‌شود.

ب) فریتی: این نوع فولاد حاوی فلزات Ni و Cr است و با افزایش حرارت سخت نمی‌شود. از این فولاد

در واحدهای اکسایش  $NH_3$ ، ساخت تانک ها و واکنش ها، محل  $HNO_3$  استفاده می‌شود. این فولاد در برابر

از گاز  $O_2$  با آند، خوردن می شود



در محیط آمونیاک، من به شدت فعال است و خوردن می شود. من و آلیاژها را آن به علت نرسیدن در معرض خوردگی شیمیایی قرار دارند، اما در تماس با آب شور مقاوم اند.

7. نیکل و آلیاژها را آن:

نیکل در بسیاری از محیط ها خوردن مقاوم است. همچنین این فلز در محیط ها فلزاتی هم خلی مقاوم است. در محیط ها خنثی و اسیدین ضعیف هم خلی مقاوم است (اما در  $HNO_3$  و در  $NH_3$  مقاوم نیست).

\* مومل (  $Cu \ 3\%$  ,  $Ni \ 7\%$  ) بهترین انتخاب برای محیط ها حاوی  $HF$  است.

\* از بین آلیاژها نیکل، کلریت 3 (Chlorimet 3) (  $Cu \ 1\%$  ,  $Mo \ 18\%$  ,  $Ni \ 62\%$  ) و هاستولی C

(Hastelloy C) (  $Cr \ 17\%$  ,  $Ni \ 62\%$  ,  $Mo \ 15\%$  ) بهترین مقاومت را در برابر خوردگی دارند.

8. رور (  $Zn$  ):

رور فلز مقاوم نیست و به عنوان آند قربانی می شود به کار می رود. همچنین برای گالوانیزه کردن فولاد از آن استفاده می شود.

9. قلع (  $Sn$  ):

قلع برای آند کردن و تولید قطب ها، کسرو به کار می رود.

\* در بسیاری از قطب ها، کسرو باید فلز قلع به عنوان کاتد باشد و خوردن می شود اما در اثر واکنش فلز قلع با مواد غذایی

و تشکیل یون ها، واکنش، قلع آند می شود و خوردن می شود و در معرض در این حالت خاص فولاد حفاظت می شود.

13. طلا (Au):

توسط آب سلطانی ( $HCl/HNO_3$ )، کلر،  $Br_2$ ،  $Hg$  و سیانورهای فلزات و  $HNO_3$  داغ مورد عمل قرار می‌گیرد.

14. زیرکونیوم (Zr):

به یاب زبرکوه ( $Zr+Sn+Ni+Cr+Fe$ ) مقاومت خوبی در برابر آب داغ دارد و در سافت خلاف سوخت در راکتورهای هسته‌ای به کار می‌رود.

15. پلاتین ( $Pt$ ):

توسط آب سلطانی،  $HBr$ ،  $HI$  و  $Fedl$  حفره می‌شود.

16. نقره ( $Ag$ ):

$HNO_3$ ،  $HCl$ ،  $HI$ ،  $HBr$ ،  $Hg$  و سیانورهای فلزات به نقره عمل نمی‌کنند.

\* مقاوم ترین فلز یا اکسید در برابر خوردگی برای انواع محیط‌ها:

1. فولاد زینت‌ترین برای  $HNO_3$ 

2. نیکل و اکسیدهای آن برای مواد فلزات

3. موئل برای  $HF$ 4. هاستیل ها و کربیدها برای  $HCl$  گرم5. سرب برای  $H_2SO_4$  رقیق6.  $Al$  برای اسف‌های قوی

7. قلع برای آب مقطر



## فصل ششم: روش‌های جلوگیری از خوردگی

بررسی تغییر پارامترهای محیط خوردنده :

برای کاهش خوردگی فلزات و آلیاژها می‌توان پارامترهای محیط خوردنده را تغییر داد این پارامترها عبارتند از :

الف) کاهش درجه حرارت محیط خوردنده :

در اکثر موارد کاهش دما باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود، اما موارد خاص هم وجود دارد که افزایش دما باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود. مثلاً از این موارد، آب شور (آ-دیا) است. اگر آب شور را حرارت دهیم تا به نقطه جوش برسد، سرعت خوردگی فلزات در آن کم تر می‌شود. چرا؟ **اکسژن خارج و سرعت خوردگی کم می‌شود.**

ب) تنظیم سرعت حرکت محیط خوردنده :

مثلاً کاهش سرعت سیال (الکترولیت) می‌تواند جلوی پیشرفت خوردگی سازه فلز را بگیرد یا افزایش سرعت سیال باعث کاهش خوردگی می‌شود.

ج) خارج کردن  $O_2$  و سایر مواد اکسید کننده :

مهم‌ترین گاز  $O_2$  موجود در الکترولیت را با حرارت دادن، ایجاد خلأ، دمش یک گاز نجیب مانند  $N_2$  یا  $Ar$  و یا افزایش مواد شیمیایی مانند سدیم سولفیت یا سدیم بی‌سولفیت حذف نمود.

\* بعضی انواع مواد اکسید کننده دیگر مانند یون‌های  $Fe^{3+}$  و  $Cu^{2+}$  هم باعث افزایش سرعت خوردگی می‌شوند.

\* چرا  $HCl$  شور خوردند. کراتر  $HCl$  خالص است و حتی آلیاژهای  $Ni-Mo$  را دچار خوردگی می‌کند؟

$HCl$  شور  $FeCl_2$  دارد بنابراین سرعت خوردگی بیشتر می‌شود.



محیط اکسید کننده را حذف کنند:



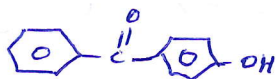
\* این دو مانع کنند. در محلول های که واکنش اعیاء اکسیرن کنترل نشده، سرعت خوردگی باشد، بسیار مؤثرند ولی در محیط های اسیدی که واکنش اعیاء  $\text{H}^+$  اهمیت دارد این نوع مانع کنند ها مؤثر نمی باشند.

(4) مانع کنند ها نفع اکسید کننده:

مواد مانند سدیم کرومات  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ، نمک ها نیترات و نمک ها فرنیک  $(\text{Fe}^{3+})$  ممکن است به صورت مانع کنند عمل کنند. این مانع کنند ها برای فلزات و آلیاژ های که حالت اشغال فعال - غیر فعال (پایه) دارند، به کار می روند. مانند: فولاد معمولی و فولاد های رنگ ترن.

(5) مانع کنند ها فاز بخار (steam phase):

این ترکیبات متراکم بخار بالا دارند و برای جلوگیری از خوردگی استفری فلزات به کار می روند. جذب بخار آن ها یا میعان بخار آن ها در سطح فلز باعث حفاظت فلز در برابر عوامل خوردنده می شود. مانند پاراهیدروکسی بنزوفنون.

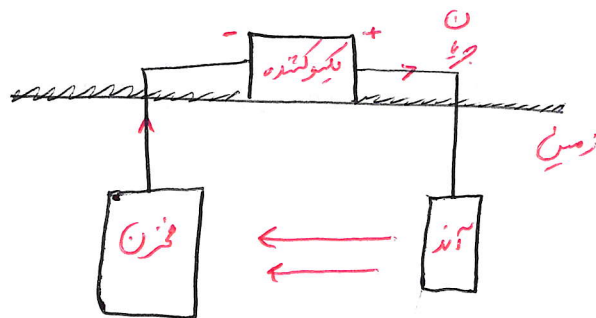


\* غلظت مانع کنند ها را باید به صورت تجربی تعیین کرد و باید توجه داشت که اگر غلظت مانع کنند کمتر از میزان

درهم آن باشد، ممکن است سرعت خوردگی زیاد شود. محلول در خوردگی ها، موضعی مانند فولاد در نوردن

خارص واردند. به فلز در اثر خوردگی در حضور مقدار نامناسب ماده مانع کنند، شرایط حاد خواهد بود که

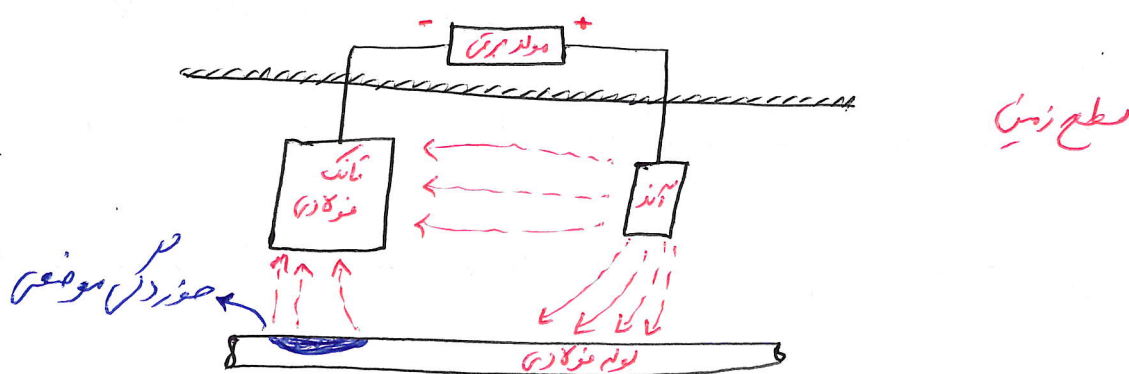
اصلاً مانع کنند به کار نرفته است.



به طور کلی جریان لازم برای حفاظت کاتدی به صورت تجربی تعیین می شود. همچنین باید توجه داشت که در محیط های خورنده نیاز به جریان بیشتری برای حفاظت لازم می آید. در جدول زیر، میزان جریان مورد نیاز برای حفاظت کاتدی سازه های مختلف در انواع محیط ها مشاهده می شود.

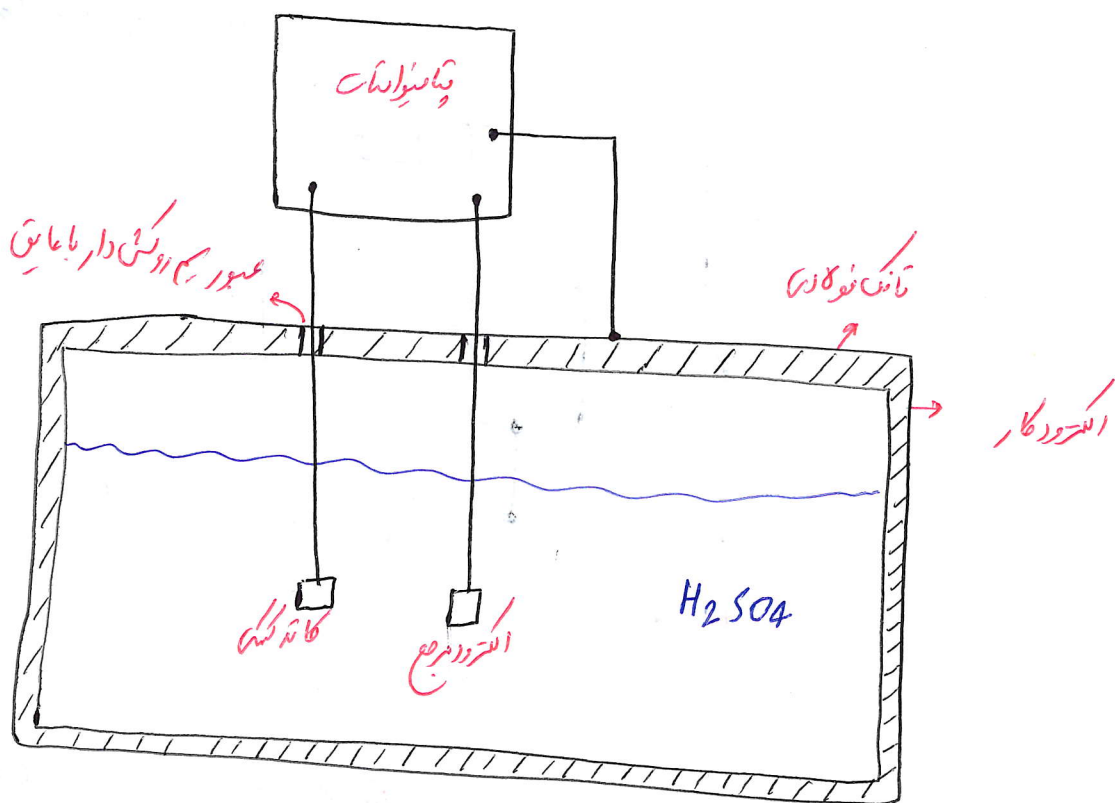
سازه	محیط	دانشیه جریان لازم $mA/m^2$
تانک (فقرن) فلزی	$H_2SO_4$ غلیظ	5000
لوله فلزی و تانک ذخیره	مدفون در خاک	1-3
آب گرم کن	آب شیرین و داغ	1-3
ستون های فلزی اسکله	آب دریا	6-8
آروماتور (سیلندر) بتون	بتون	0.1 - 0.5

معمولاً جریان های سرگردان یا stray-current در حفاظت کاتدی ایجاد مشکل می کند. این جریان های سرگردان و در اثر عبور قطار ها، برق و یا داخل سیستم ها حفاظت کاتدی می دهند و باعث تسریع سرعت خوردگی می شوند.





تا میانه به فلز مورد نظر (آند) یک پتانسیل ثابت نسبت به یک الکترود مرجع را اعمال کند. پتانسیولاسات مورد استفاده معمولاً (ترمیال) دارد. یک فروجی آن به تانک فلزی، فروجی دیگر به الکترود کاتد گسی (شده ۱۴) و سومین فروجی آن به یک الکترود مرجع مانند کالومل متصل می شود. به شکل های زیر توجه کنید. تانک فلزی محتوی سولفوریک اسید از طریق حفاظت آند را اعمال می چرخانند که مناسب توسط پتانسیولاسات، در برابر خوردگی مقاوم شده است.



در عمل پتانسیولاسات همواره پتانسیل ثابت را به تانک فلزی و الکترود مرجع برقرار می کند. حفاظت آند فقط و فقط محدود به فلزات و آلیاژهای می شود که حالت فعال - غیرفعال دارند. حفاظت آند در این شرایط برای محیط های خورنده، شله تانک های فلزی ذخیره سولفوریک اسید، بسیار مفید است و چون الکتریکی مورد نیاز نیز بسیار اندک است.

• حفاظت آند دو ویژگی منحصر به فرد دارد:

۱. چون الکتریکی اعمال شده معمولاً با مقدار چرخ خوردگی سیستم تحت حفاظت برابر است. این روش هم فلز را