فصل (۳)

انواع خوردگی

خوردگی را می‌توان به روشهای مختلف طبقه بندی نمود.اساس طبقه بندی که در این کتاب مورد استفاده قرارگرفته است، ظاهر و شکل فلز خورده شده می‌باشد. بدین طریق صرفاً با مشاهده فلز خورده شده می‌توان نوع خوردگی را مشخص کرد. برای تشخیص نوع خوردگی در اکثر موارد چشم غیر مسلح کافی است ،لکن گاهی اوقات بزرگنمائی (مثلاً ذره بین یا میکروسکوپهائی بابزرگنمائی های کم) مفید یا ضروری است. اطلاعات با ارزش برای حل یک مسئله خوردگی غالباً با مطالعه دقیق نمونه های آزمایشی خورده شده یا تجهیزات یا اجزائی که منهدم شده‌اند، بدست می آید. بررسی و مطالعه نمونه های خورده شده مخصوصاً قبل از تمیز کردن آنها ضروری است.

در بین انواع خوردگی می‌توان ۸ نوع منحصربفرد پیدا نمود، لکن تمام آنها کم و

بیش وجه تشابهی دارند. این ۸ نوع عبارتند از: (۱) خوردگی یکنواخت یا سرتاسری[۱] (۲) خوردگی گالوانیک یا دو فلزی[۲] (۳) خوردگی شیاری[۳]، (۴) حفره‌دار شدن[۴]، (۵) خوردگی بین دانه‌ای[۵]، (۶) جدایش انتخابی[۶]، (۷) خوردگی سایشی[۷]، و (۸) خوردگی توام با تنش[۸]. این طبقه‌بندی اختیاری است و ممکن است صددرصد کامل نباشد، لکن تقریباً تمام انواع مشکلات و انهدامهای ناشی از خوردگی را شامل می‌شود. ضمناً ترتیب فوق نشاندهنده اهمیت انواع ذکر شده نیست.

در زیر ۸ نوع خوردگی فوق الذکر از نقطه نظر خصوصیات، مکانیزمها و طرق جلوگیری از آنها مورد بحث قرار خواهند گرفت. خسارات هیدروژنی، اگر چه از انواع خوردگی محسوب نمی‌شود، لکن چون بطور غیر مستقیم در اثر خوردگی واقع می‌شود، در این فصل گنجانده شده است.

خوردگی یکنواخت

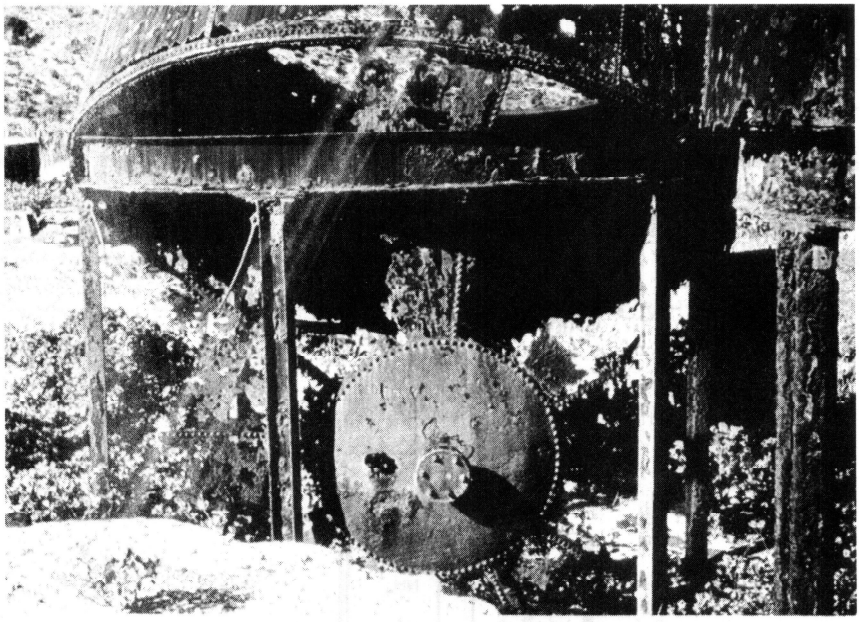
خوردگی یکنواخت معمولترین و متداولترین نوع خوردگی است. معمولاً بوسیله یک واکنش شیمیائی یا الکتروشیمیائی بطور یکنواخت در سرتاسر سطحی که در تماس با محلول خورنده قرار دارد، مشخص می‌شود. فلز نازک و نازکتر شده و نهایتاً از بین می‌رود یا تجهیزات مورد نظر منهدم می‌شوند. مثلاً یک قطعه فولاد یا روی در داخل یک محلول رقیق اسیدسولفوریک معمولاً با سرعت یکسانی در تمام نقاط قطعه خورده خواهد شد. در شکل ۱-۳ یک تانک فولادی در یک کارخانه متروکه ذوب طلا نشان داده شده است. قسمت دایره‌ای در وسط عکس ضخیم‌تر از بقیه قسمتهای تانک بود. این قسمت حالا بوسیله شبکه‌ای میله های تقویتی نگهداری می شود.

خوردگی یکنواخت یاسرتاسری، از نظر تناژ مقدار فلز خورده شده بالاترین رقم را دارد، لکن این نوع خوردگی از نقطه نظر فنی اهمیت چندانی ندارد، زیرا عمر تجهیزاتی که تحت این نوع خوردگی قرار می‌گیرند را دقیقاً می‌توان با آزمایشات ساده‌ای تخمین زد. برای این منظور، تنها قرار دادن نمونه‌های آزمایش در داخل محلول مورد نظر

1- Uniform Attack
2- Galvanic or two Metal Corrosion
3- Crevice Corroosion
4- Pitting
5- Intergranular Corrosion
6- Selective Leaching
7- Erosion Corrosion
8- Stress Corrosion

غالباً کافی است. خوردگی یکنواخت را بطرق زیر می‌توان متوقف نمود یا کم کرد: (۱) انتخاب مواد و پوشش صحیح، (۲) بوسیله ممانعت کننده، و یا (۳) با استفاده از حفاظت کاتدی. روشهای مبارزه با این نوع خوردگی را که می‌توان بتنهائی یا بایکدیگر بکار برد، در فصل ۶ به تفضیل بحث خواهیم کرد.

اکثر انواع دیگر خوردگی طبیعت پیچیده‌تری دارند و بسختی می‌توان آنها را پیش‌بینی نمود. همچنین موضعی بوده و محدود به نواحی خاصی یا قطعات یا قسمتهای معینی از ساختمان فلزی هستند. در نتیجه باعث انهدامهای غیرمنتظره یا زودرس کارخانجات، ماشین آلات یا ابزار آلات می‌شوند.



شکل ۱ـ۳ زنگ زدن یک تانک فولادی متروکه

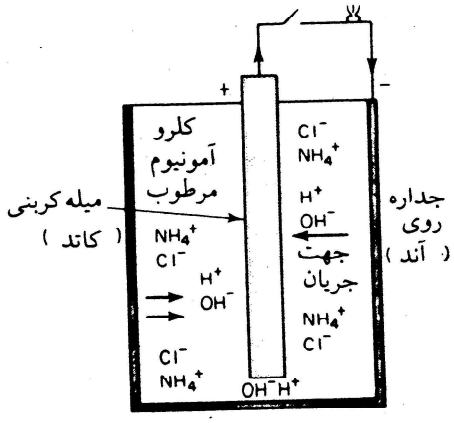
خوردگی گالوانیکی یادو فلزی[1]

موقعیکه دوفلز غیر همجنس که در تماس الکتریکی با یکدیگر هستند، در

1- Galvanic or two Metal Corrosion

معرض یک محلول هادی یا خورنده قرار بگیرند، اختلاف پتانسیل بین آن دو باعث برقراری جریان الکترون بین آنها می‌شود. نسبت به موقعیکه این دو فلز در تماس الکتریکی با یکدیگر نباشند، خوردگی فلزی که مقاومت خوردگی کمتری دارد، افزایش یافته و برعکس، خوردگی فلز مقاومتر، تقلیل می‌یابد. فلزی که مقاومت خوردگی کمتری دارد آندی شده و فلز مقاومتر (از نظر خوردگی) کاتدی می‌شود. معمولاً کاتد یا فلز کاتدی در این نوع خوردگی یا اصلاً خورده نمی‌شود و یا اگر خورده شود، مقدار خوردگی آن خیلی کم خواهد بود. بعلت وجود جریان های الکتریکی بین فلزات غیر همجنس این نوع خوردگی، خوردگی گالوانیکی یا دوفلزی نامیده می شود. این نوع خوردگی، خوردگی الکتروشیمیائی بوده، لکن برای سهولت تشخیص، اصطلاح گالوانیکی یا دوفلزی را در این مورد بکار می‌بریم.

نیروی محرکه برای برقراری جریان و در نتیجه خوردگی، پتانسیلی است که بین این دو فلز وجود دارد. باطری خشک که بطور شماتیکی در شکل ۲-۳ نشان داده شده است مثال خوبی در این مورد است. الکترود کربنی بعنوان یک فلز مقاوم خوردگی - کاتد- عمل نموده و جداره آن که از فلز روی ساخته شده بعنوان آند عمل می‌کند و خورده می‌شود. خمیر بین الکترودها هادی الکتریسیته است (و خورنده) و جریان الکتریکی را در داخل باطری هدایت می‌کند. از منیزیم نیز می‌توان بعنوان فلز آند یا جداره باطری استفاده نمود.



شکل ۲-۳ مقطع یک باطری خشک

۱-۳ نیروی الکتروموتوری (EMF) و سری گالوانیکی

اختلاف پتانسیل بین فلزات تحت شرایط رور سیبل یا غیرخورنده[1] اساس پیش‌بینی تمایل خوردگی بصورتی که در فصل ۹ بیان می‌شود می‌باشد. بطور خلاصه، پتانسیل بین فلز در تماس با محلول حاوی تقریباً یک اتم گرم یون فلز مربوطه (اکتیویته واحد)، در یک درجه حرارت ثابت بدقت اندازه گیری می‌شود. جدول ۱-۳، که غالباً جدول نیرو الکتروموتوری یا جدول emf نامیده می شود، طرز قرار گرفتن فلزات مختلف را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد. برای سادگی کلیه پتانسیلها را نسبت به یک الکترود مرجع (H_2/H^+) که بطور دلخواه صفر فرض شده می‌سنجند. پتانسیل بین فلزات مختلف را با گرفتن اختلاف بین پتانسیل استاندارد(emf) آنها حساب می‌کنند، مثلاً اختلاف پتانسیل بین الکترودهای رورسیبل مس و نقره ۰/۴۶۲ ولت است. اختلاف پتانسیل بین مس و روی ۱/۱ ولت است. برای آلیاژهائی که از دو یا چند جزء فعال تشکیل شده‌اند، بدست آوردن پتانسیل رورسیبل عملی نیست، لذا در جدول ۱-۳ فقط فلزات خالص وجود دارند.

در مسائل عملی خوردگی،تماس گالوانیکی بین فلزات در حال تعادل با یونهای خود بندرت اتفاق می افتد. همانطور که در بالا ملاحظه شد قسمت اعظم اثرات خوردگی گالوانیکی در اثر ارتباط الکتریکی دو فلز است که هر کدام به تنهائی قبل از اتصال الکتریکی با یکدیگر نیز در حال خورده شدن هستند. همچنین چون اکثر مواد مهندسی را آلیاژها تشکیل می‌دهند، بنابراین اتصال گالوانیکی معمولاً مشتمل بر یک (یا دو) آلیاژ فلزی می‌باشد. این شرایط جدول گالوانیکی، جدول ۲-۳ پیش‌بینی دقیقتری از روابط گالوانیکی می‌کند تا جدول emf. جدول ۲-۳ بر اساس اندازه گیریهای پتانسیل و آزمایشات خوردگی گالوانیکی در آب دریای آلوده نشده می‌باشد که بوسیله شرکت بین‌المللی نیکل[2] انجام شده است. بخاطراختلاف بین آزمایشات مختلف، تنها موقعیت نسبی فلزات در این جدول مشخص شده است نه پتانسیل آنها. در حالت ایده‌آل، جداول مشابهی برای فلزات وآلیاژهادر تمام محیطها در درجه حرارتهای مختلف مورد نیاز خواهد بود، لکن در این صورت تقریباً بی‌نهایت آزمایش بایستی انجام شود.

بطورکلی موقعیت فلزات و آلیاژها در جدول گالوانیکی بنحو مناسبی با موقعیت

1- Noncorroding 2- INCO

جدول ۱ـ۳ جدول نیروی الکتروموتوری استاندارد فلزات

	تعادل فلز - یون فلز (اکتیویته واحد)	پتانسیل الکترود نسبت به الکترودهیدروژن نرمال در ۲۵°C
↑ نجیب	$Au-Au^{+3}$	+۱/۴۹۸
	$Pt-Pt^{+2}$	+۱/۲
	$Pd-Pd^{+2}$	+۰/۹۸۷
	$Ag-Ag^{+}$	+۰/۷۹۹
	$Hg-Hg_2^{+2}$	+۰/۷۸۸
	$Cu-Cu^{+2}$	+۰/۳۳۷
	H_2-H^{+}	۰/۰۰۰
	$Pb-Pb^{+2}$	-۰/۱۲۶
	$Sn-Sn^{+2}$	-۰/۱۳۶
	$Ni-Ni^{+2}$	-۰/۲۵۰
	$Co-Co^{+2}$	-۰/۲۷۷
	$Cd-Cd^{+2}$	-۰/۴۰۳
	$Fe-Fe^{+2}$	-۰/۴۴۰
	$Cr-Cr^{+3}$	-۰/۷۴۴
فعال	$Zn-Zn^{+2}$	-۰/۷۶۳
	$Al-Al^{+3}$	-۱/۶۶۲
↓	$Mg-Mg^{+2}$	-۲/۳۶۳
	$Na-Na^{+}$	-۲/۷۱۴
	$K-K^{+}$	-۲/۹۲۵

A. J. bc Bethune and N. A. S. Loud, "Standard Aqueous Electrode Potenials and Temperature Coefficients at 25°C," Clifford A. Hampel, Skokie, Ill.,1964.See also Tabel 9-1

فلزات تشکیل دهنده آنها در جدول emf تطابق دارد. غیر فعال شدن (روئین شدن) بر رفتار خوردگی گالوانیکی اثر می‌گذارد. توجه کنید در جدول ۲-۳ فولاد زنگ نزن در حالت غیر فعال در موقعیت نجیب‌تری قرار دارد نسبت به موقعیکه این آلیاژها در حالت فعال قرار دارند. رفتار مشابهی بوسیله اینکونل که یک نیکل زنگ نزن است مشاهده می‌شود.

یک ویژگی جالب توجه دیگر جدول گالوانیکی کروشه هائی است که در جدول ۲-۳ نشان داده شده است. آلیاژهائی که در این کروشه ها جمع شده اند، تا اندازه ای از

جدول ۲ـ۳ جدول گالوانیکی بعضی فلزات و آلیاژها در آب دریا

نجیب یا کاتدی	پلاتین
	طلا
	گرافیت
	تیتانیم
	نقره
	کلریمت ۳ (۶۲ نیکل، ۱۸ کرم، ۱۸ مولیبدن)
	هاستولی C (۶۲ نیکل ۱۷ کرم، ۱۵ مولیبدن)
	فولادزنگ‌نزن ۸ـ۱۸ مولیبدن (غیر فعال)
	فولادزنگ‌نزن ۸ـ۱۸ (غیر فعال)
	فولاد زنگ‌نزن کرم‌دار حاوی ۱۱ تا ۳۰ درصد کرم (غیر فعال)
	اینکونل (غیر فعال) (۸۰ نیکل، ۱۳ کرم ،۷ آهن)
	نیکل (غیر فعال)
	لحیم نقره (Silver Solder)
	مونل (۷۰ نیکل، ۳۰ مس)
	کوپرونیکلها (۶۰ تا ۹۰ مس، ۴۰ تا ۱۰ نیکل)
	برنزها (مس - قلع)
	مس
	برنج‌ها (مس - روی)
	کلریمت ۲ (۶۶ نیکل، ۳۲ مولیبدن ،۱ آهن)
	هاستولی (۶۰ نیکل، ۳۰ مولیبدن ، ۶ آهن ، ۱ منگنز)
	اینکونل (فعال)
	نیکل (فعال)
	قلع
	سرب
	لحیم سرب ـ قلع
	فولاد زنگ‌نزن ۸ـ۱۸ مولیبدن (فعال)
	فولاد زنگ‌نزن ۸ـ۱۸ (فعال)
	چدن پرنیکل (Ni-Resist)
	فولاد زنگ‌نزن‌کرم دار،۱۳ درصد کرم (فعال)
	چدن
	فولاد یا آهن
فعال یا آندی	آلومینیم ۳۰۲۴ (۴/۵ مس، ۱/۵ منیزیم ، ۰/۶ منگنز)
	کادمیم
	آلومینیم خالص تجارتی (۱۱۰۰)
	روی
	منیزیم و آلیاژهای آن

نظر ترکیب اصلی مشابه هستند، مثلاً، مس و آلیاژهای مس. کروشه ها نشان می‌دهند که در اثر کاربردهای عملی خطر کمی برای خوردگی گالوانیکی زوجهای فلزات وآلیاژهائی که در یک کروشه خاص قرار دارند، وجود دارد. این بخاطر نزدیکی اینها بهمدیگر در جدول می‌باشد، و در نتیجه پتانسیل بوجود آمده بین آنها چندان قابل توجه نخواهد بود. در این جدول نیز هر چه دو فلز از یکدیگر دورتر باشند، اختلاف پتانسیل بین آنها بیشتر خواهد بود.

در صورت عدم وجود نتایج آزمایشات در یک محیط خاص، سری گالوانیکی راهنمای خوبی برای اثرات احتمالی گالوانیکی می‌باشد. بعنوان مثال چند مورد انهدام[1] را با استفاده از جدول ۲-۳ بررسی می‌کنیم. یک بدنه قایق از جنس مونل با میخ پرچهای فولادی در اثر خوردگی سریع میخ پرچهای فولادی سوراخ شد. لوله های آلومینیم متصل به لوله های برگشتی برنجی بشدت خورده شدند. تانکهای آب گرم منازل از جنس فولاد در محل اتصال لوله های مسی به تانک سوراخ می‌شوند. شفت پمپها یا تیغه‌های والوها[2] از جنس فولاد یا مواد مقاومتر در مقابل خوردگی، در اثر تماس با گرافیت خورده شدند.

خوردگی گالوانیکی گاهی اوقات در محلهای غیر منتظره‌ای اتفاق می‌افتد. مثلاً در یک مورد، خوردگی در لبه‌های جلوی مدخل ورودی محفظه[3] موتورهای جت اتفاق افتاد. خوردگی در اثر پارچه‌ای که روی مدخل ورودی موتور قرار داشت، اتفاق افتاده بود. برای جلوگیری از رویش قارچ و جلبک روی این پارچه، آنرا با نمکهای مس آمیخته کرده بودند. آمیختن پارچه با نمکهای مس برای جلوگیری از رویش قارچ و جلبک، ضد آتش کردن و دلایل دیگر خیلی متداول است. نمک مس باعث راسب شدن مس روی فولاد آلیاژی شده و در نتیجه فولاد بطور گالوانیکی خورده شده بود. این مسئله با استفاده از یک نایلون یا پوشش وینیلی که حاوی هیچگونه فلزی نباشد، حل شد.

این مثالها بر این واقعیت تاکید میکنند که مهندس طراح بایستی مخصوصاً از اثرات خوردگی گالوانیکی آگاه باشد. گاهی اوقات کاربرد فلزات همجنس در تماس با یکدیگر اقتصادی است. مثلاً دیگ بخار (بویلر) با لوله های مسی و صفحه لوله[4] چدنی یا فولادی در تماس است. در صورت وقوع خوردگی گالوانیکی، صفحه لوله‌ها که

1- Failure
2- Valve stems
3- Cowlings
4- Tube Sheer

ضخیم و حجیم است خورده خواهد شد (در مقایسه با لوله های نازک مسی)، و بخاطر ضخامت زیاد صفحه لوله ها، عمر آنها زیاد خواهد بود. در عین حال بجای صفحه لوله های برنزی گرانقیمت از صفحات چدنی یا فولادی که ارزانتر هستند، استفاده شده است. در شرایطی که از نظر خوردگی شدیدتر است، مثلاً در محلولهای رقیق اسیدی یا در مواردی که کمترین سرعت خوردگی باعث آلودگی و در نتیجه خساراتی به سیستم خواهد بود، ممکن است صفحه لوله‌ها را از جنس برنز انتخاب کنند.

پتانسیل تولید شده بوسیله یک پیل گالوانیکی که از دو فلز غیر همجنس ساخته شده است. با زمان تغییر میکند. اختلاف پتانسیل باعث جریان شده و خوردگی در الکترود آندی اتفاق می‌افتد. با پیشرفت خوردگی، محصولات حاصل از خوردگی یا واکنشهای دیگر ممکن است روی سطح آند یا کاتد یا هر دو تجمع نمایند و بدین ترتیب سرعت خوردگی تقلیل یابد.

در خوردگی گالوانیکی، معمولاً پولاریزاسیون واکنش احیا (پولاریزاسیون کاتدی) کنترل کننده است. چون درجه پولاریزاسیون و موثر بودن آن بستگی به فلز و آلیاژ دارد، لذا قبل از آنکه بتوان میزان خوردگی گالوانیکی را برای یک کوپل پیش‌بینی نمود، لازم است اطلاعاتی درباره ویژگی پولاریزاسیون آنها بدست آورد. مثلاً تیتانیم در آب دریا خیلی نجیب می‌باشد (مقاومت عالی نشان میدهد)، معهذا خوردگی گالوانیکی یک فلز فعالتر که در تماس با تیتانیم در آب دریا قرار می‌گیرد، معمولاً شدید نخواهد بود یا کمتر از مقداریست که پیش بینی می‌شود. دلیل آن این است که تیتانیم بسهولت در آب دریا بصورت کاتدی پولاریزه می‌شود.

بطور خلاصه جدول سری گالوانیکی ویژگیهای خوردگی گالوانیکی را دقیق تر از جدول emf نشان می‌دهد. لکن همانطور که بعداً بحث خواهد شد بایستی توجه داشت که در مورد سری گالوانیکی نیز استثنائاتی وجود دارد، لذا هر جا که ممکن باشد بایستی آزمایشات خوردگی در شرایط مورد نظر انجام شود.

۲-۳ اثرات محیط

ماهیت و خورندگی محیط بمیزان زیادی بر شدت خوردگی گالوانیکی تاثیر می‌گذارد. معمولاً فلزی که مقاومت کمتری نسبت به محیط مورد نظر دارد، آند می‌شود.

بعضی وقتها پتانسیل یک زوج گالوانیکی در یک محیط دیگر عکس می‌شود. جدول ۳-۳ رفتار عمومی فولاد و روی را در محیطهای آبی نشان می‌دهد. معمولاً هم فولاد و هم روی هر کدام به تنهائی خورده می‌شوند، لکن موقعیکه آنها را بهم متصل می‌کنیم روی خورده شده.و فولاد حفاظت می‌شود. در موارد خاصی مثل دیگهای آب گرم خانگی در درجه حرارتهای بالاتر از ۱۸۰°F حالت فوق بر عکس شده و فولاد آندی می‌شود. ظاهراً در این حالت محصولات خوردگی روی باعث نجیب تر شدن این فلز نسبت به فولاد می‌شوند. Haney[1] نشان داد که در حضور یونهای ممانعت کننده نظیر نیتراتها، بی کربناتها و یا کربناتها در آب، روی بمقدار کمی نجیب تر می‌گردد و پتانسیلها بر عکس خواهد شد.

جدول ۳-۳ تغییر وزن فولاد ورودی به تنهائی و در تماس با یکدیگر (گرم)

متصل بهم		جدا ازهم		
فولاد	روی	فولاد	روی	محیط
+۰/۰۲	-۰/۰۵	-۰/۰۴	۰/۰۰	۰/۰۵M $MgSO_4$
+۰/۰۱	-۰/۴۸	-۰/۱۵	-۰/۱۷	۰/۰۵M Na_2SO_4
+۰/۰۱	-۰/۴۴	-۰/۱۵	-۰/۱۵	۰/۰۵M NaCl
+۰/۰۲	-۰/۱۳	-۰/۱۰	-۰/۰۶	۰/۰۰۵ M NaCl

تانتال از نظر مقاومت در برابر خوردگی فلزی بسیار مقاوم است و نسبت به پلاتین و کربن آند است. لکن پیل حاصل تنها در درجه حرارتهای بالا فعال است. مثلاً در زوج تانتال - پلاتین جریان تا ۱۱۰°C برقرار نمی‌شود و در ۲۶۵°C جریانی حدود ۱۰۰ ma/ft^2 وجود دارد. تانتال نسبت به چدن پر سیلیسیم در اسید سولفوریک غلیظ کاتد است، لکن جریان بین آندو بسرعت بصفر می‌رسد. در بالاتر از ۱۴۵°C قطبین پیل عکس می‌شود. تانتال را نبایستی در تماس با فلزات آندی قرار داد زیرا هیدروژن کاتدی را جذب نموده و ترد می‌شود.

1- E.G.Haney. The Zinc-Steel Potential Reversal in Cathodic protection, *Materials performamce* , 21 : 44-50 (Apr. 1982)

خوردگی گالوانیکی در اتمسفر نیز واقع می‌شود. شدت آن بستگی به نوع و مقدار رطوبت موجود در اتمسفر دارد. مثلاً خوردگی نزدیک سواحل دریا بیشتر از اتمسفر خشک می‌باشد. کندانس بخار در نزدیک ساحل دریا حاوی نمک است و لذا هادی‌تر و خورنده‌تر است و در رطوبت و درجه حرارت یکسان نسبت به کندانس در یک ناحیه دور از دریا الکترولیت بهتری است. آزمایشات اتمسفری در نقاط مختلف نشان داده‌اند که روی (Zn) در تمام موارد نسبت به فولاد آند است، آلومینیم وضعیت مختلف و متغیری داشته و قلع و نیکل همواره کاتد بوده‌اند. موقعیکه فلزات کاملاً خشک باشند خوردگی گالوانیکی اتفاق نخواهد افتاد، زیرا الکترولیتی برای حمل جریان بین سطوح الکترودها وجود ندارد.

۳-۳ اثر فاصله دو الکترود

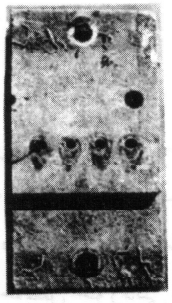
خوردگی گالوانیکی معمولاً نزدیک محل اتصال دو فلز شدیدتر است و با دور شدن از این نقطه خوردگی نیز کم می‌شود. فاصله‌ای که تحت تاثیر خوردگی قرار می‌گیرد بستگی به مقاومت محلول دارد.با در نظر گرفتن مسیر جریان و مقاومت مدار این مسئله واضح است، در آبی با مقاومت بالا و یا کاملاً خالص خوردگی ممکن است بصورت یک شیار باریک ظاهر گردد. خوردگی گالوانیکی از موضعی بودن آن در نزدیکی محل اتصال دو فلز بسهولت قابل تشخیص است.

۴-۳ اثر سطح

یک فاکتور مهم دیگر در خوردگی گالوانیکی اثر سطح، یا نسبت سطح کاتد به سطح آند میباشد. نسبت سطحی نامناسب مشتمل بر کاتد بزرگ و آند کوچک است، ($1 << \frac{\text{سطح کاتد}}{\text{سطح آند}}$). برای یک مقدار معین جریان در پیل، دانسیته جریان برای الکترود کوچک بمراتب بزرگتر است تا دانسیته جریان برای الکترود بزرگتر، هر چه دانسیته جریان در یک منطقه آندی بزرگتر باشد، سرعت خوردگی بیشتر است.خوردگی نواحی آندی ممکن است ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر بیشتر از حالتی باشد که سطح آند با کاتد برابرند. شکل ۳-۳ دو مثال خوب از اثر سطح را نشان میدهد. نمونه ها، صفحات پرچ شده مسی و فولادی هستند که هر دو در یک زمان بمدت ۱۵ ماه در آب دریا قرار گرفته اند. در سمت چپ، صفحات فولادی با میخ پرچهای مسی، و در طرف راست صفحات مسی با

میخ پرچهای فولادی قرار دارند. مس نسبت به فولاد در آب دریا، فلز نجیب تر یا مقاومتر در برابر خوردگی است. صفحات فولادی در سمت چپ قدری خورده شده‌اند، لکن اتصال حاصل از میخ پرچها هنوز قوی است. نمونه سمت راست دارای نسبت سطحی نامناسبی است میخ پرچهای فولادی کاملاً خورده شده اند. واضح است که سرعت یا دانسیته خوردگی روی میخ پرچهای فولادی که در تماس با سطح بزرگ کاتدی قرار دارند، خیلی بیشتر است.

تخلف از اصل ساده فوق غالباً منجر به خسارات زیادی می‌گردد. به عنوان مثال



میخ پرچهای مسی در ورقهای فولادی، آند بزرگ و کاتد کوچک



میخ پرچهای فولادی در ورقهای مسی، کاتد بزرگ و آند کوچک

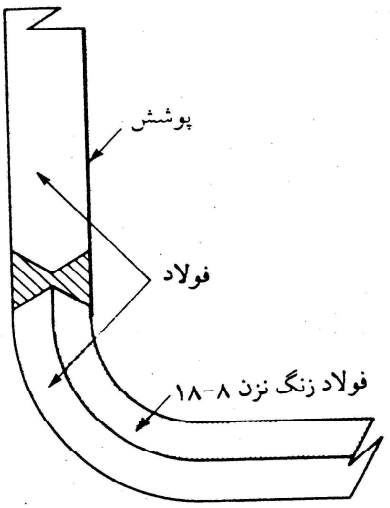
شکل ۳-۳ تاثیر نسبت سطحی بر خوردگی گالوانیکی در کوپل فولاد-مس (محیط دریا، زمان آزمایش ۱۵ ماه)

در یک کارخانه در طی یک برنامه عظیم توسعه چند صد تانک بزرگ نصب گردید. اکثر تانکهای قدیمی را از فولاد معمولی می‌ساختند وبا یک رنگ فنلی پخته شده قسمت داخلی را پوشش می‌دادند. محلولی که در تانک قرار داشت، اثر خورندگی کمی روی فولاد داشت. لکن آلوده شدن محصول مسئله مهمی بود. این پوشش در قسمت کف خساراتی متحمل می‌شد که اکثراً در اثر ضربات مکانیکی بود و لذا هر چند وقت یکبار بایستی پوشش کف تعمیر می‌شد. برای غلبه بر این مسئله کف تانکهای جدید از فولاد کم کربن معمولی که با فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ روکش شده بود ساخته شد. دیواره‌ها و سقف تانک از فولاد معمولی ساخته شده و بوسیله همان رنگ فنلی پوشش داده شد،

شکل ۴-۳، و پوشش را تا اندکی روی فولاد زنگ نزن در قسمت زیر خط جوش ادامه دادند.

چند ماه بعد از آغاز بکار کارخانه جدید، تانکها یکی بعد از دیگری شروع به سوراخ شدن در قسمت دیواره ها نمودند. اکثر سوراخها در یک باند به پهنای ۲ اینچ در بالای خط جوش واقع می‌شدند. بعضی از تانکهای تمام فولادی قدیمی از نقطه نظر سوراخ شدن دیواره ها، ۱۰ تا ۲۰ سال بدون کوچکترین دردسر عمر کرده بودند.

توجیه وعلت مسئله فوق بقرار زیر است: بطور کلی کلیه پوششهای رنگی قابل نفوذ بوده و ممکن است دارای نواقصی باشند. مثلاً این رنگ فنلی پخته شده حتی در



شکل ۴-۳ جزئیات ساختمان تانک فولادی که در یک قسمت آن روکش فولاد زنگ نزن بکار رفته است.

مقابل آب دریا که دوبار تقطیر شده از بین میرود. سوراخ شدن تانکهای جدید ناشی از نسبت سطح کاتد به آند نامناسب می‌باشد. آندهای کوچکی که روی ورقهای فولادی دیواره بوجود آمده بود، در تماس الکتریکی با سطح بزرگ فولاد زنگ نزن بوده و باعث ایجاد سرعتهای بالای خوردگی در حدود ۱۰۰mpy شده است.

یک موضوع جنبی در این رابطه ادعای کارخانه بود، مبنی بر اینکه سوراخ شدن تانکها در اثر پوشش ضعیف در نزدیکی محل جوش بوده است. آنها از شرکت مزبور درخواست کردند که تانکها را دوباره پوشش دهند، خرج اینکار بیشتر از مخارج کار اولیه می‌شد زیرا در حالت اول تمیز کردن سطح زنگ زده فولاد با ماسه پاشی[1] بسیار راحت‌تر از تمیز کردن سطح از پوشش فنلی چسبنده می‌باشد. لکن هنوز هم اتفاق قبلی تکرار می‌شد.

کارخانه ثابت نمود که خوردگی گالوانیکی فاکتور مهمی نبوده‌است. اینکار را با قرار دادن نمونه هائی از فولاد و فولاد زنگ نزن با سطوح یکسان، در تماس با یکدیگر در محلول جوشان انجام دادند. برای تسریع خوردگی آزمایش در درجه حرارت جوش انجام شد. لکن اینکار باعث خارج شدن گازهای حل شده در محلول شده و عملاً خوردگی محیط مربوطه را کم کرده بودند. این مسئله با پوشش دادن کف تانک (قسمت فولاد زنگ نزن) که سطح کاتدی را کم می‌نمود، حل شد.

در یک کارخانه دیگر که از همان محلولها استفاده می‌نمودند، در اثر استفاده از دریچه های برنزی روی تانکها[2] که فاقد پوشش بودند، خوردگی قسمتهای پوشش داده شده تسریع شد. علت استفاده از دریچه های برنزی این بود که سریعتر از دریچه‌هائی از جنس فولاد ریختگی قابل تهیه بودند. در این کارخانه، خوردگی دوتانک مجاور همدیگر را که یکی دارای دریچه برنزی بدون پوشش ودیگری با پوشش بود، با یکدیگر مقایسه شد، در حالیکه کلیه فاکتورهای دیگر ثابت بود. این آزمایش به وضوح سوراخ شدن تانکها را در اثر دریچه های برنزی بدون پوشش اثبات نمود.

این مثالها وجود یک اصل مهم را درباره پوششها نشان می‌دهد. اگر فقط یکی از دو فلز غیر همجنس که در تماس با یکدیگر قرار دارند بایستی پوشش داده شوند، فلز نجیب‌تر یا فلزی که در مقابل خوردگی مقاومتر است را بایستی پوشش داد. این موضوع بنظر افراد نا مطلع ممکن است عجیب بیاید، لکن اطلاعات فوق برای روشن کردن این مطلب کافی خواهد بود.

۵-۳ جلوگیری

روشهائی برای مبارزه یا حداقل نمودن خوردگی گالوانیکی وجود دارد. بعضی

1- Sand blasting

2- Manhole doors

وقتها یکی از این روشها کافی است، لکن بعضی مواقع ممکن است یک یا چند تا از این روشها لازم باشد. این روشها بشرح زیر می‌باشند:

۱- در صورت نیاز به کاربرد فلزات غیر همجنس حتی الامکان سعی کنید که موقعیت آنها در جدول گالوانیکی به یکدیگر نزدیکتر باشد.

۲- از نسبت سطحی نامطلوب، آند کوچک و کاتد بزرگ، بپرهیزید. قطعات کوچک مثل پیچ و مهره ها یا میخ پرچها برای نگهداشتن فلزات فعالتر بیکدیگر مناسب هستند.

۳- فلزات غیر همجنس هر جا که ممکن است از یکدیگر عایق سازید و در صورت امکان بایستی اجزاء را کاملاً عایق بندی کرد. یک اشتباه متداول در این زمینه در اتصالات پیچی همچون فلانج ها می‌باشد. بعنوان مثال میتوان به اتصال لوله و والو به یکدیگر اشاره کرد. بطوریکه لوله از جنس فولاد و یا سرب و والو از مواد دیگری انتخاب گردد.

در این حالت برای عایق کردن دوقسمت از واشر باکلیتی در زیر پیچ و مهره ها استفاده می گردد ولی باز هنوز بدنه پیچها با فلانج در تماس است. برای حل این مسئله همراه واشر از تیوبهای پلاستیکی بر روی بدنه پیچها استفاده می گردد. بطوریکه پیچها کاملاً از فلانج‌ها مجزا گردند. شکل ۵-۳ نحوه صحیح عایق کردن در یک اتصال با پیچ را نشان می‌دهد. نوار پیچی و رنگ، مقاومت الکتریکی مدار را زیاد می‌کنند و راه حلهای دیگری می‌باشند.

۴- پوششها را البته با احتیاط بکار ببرید. از حالات شبیه آنچه که در رابطه باشکل ۴-۳ گفته شد، پرهیز نمائید. پوشش را بخوبی تعمیر کنید، مخصوصاً پوشش روی نواحی آندی.

۵- در صورتیکه ممکن باشد برای کم کردن خورندگی محیط، از ممانعت کننده[1] استفاده کنید.

۶- در باره موادی که در جدول گالوانیکی دور از یکدیگر قرار دارند، از اتصالات پیچ و مهره‌ای پرهیز نمائید. همانطور که در شکل ۵-۳ نشان داده شده است، قسمتی از ضخامت موثر جداره فلز در مرحله پیچ سازی برداشته می‌شود. به علاوه، مایعات کندانس شده یا رطوبت کندانس شده، میتواند در شیارهای پیچ تجمع پیدا کند و همانجا باقی بماند.

1- Inhibitors

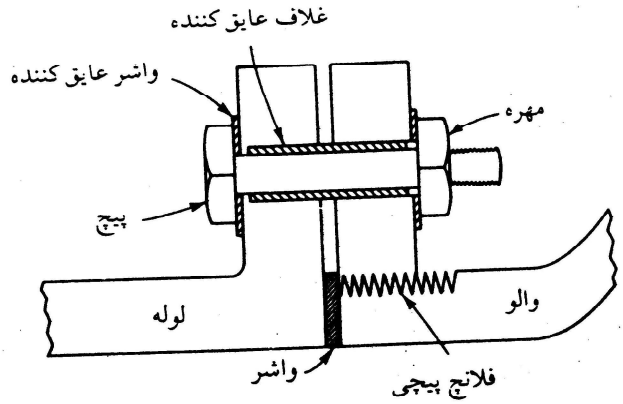
اتصال زرد جوش[1]، با استفاده از یک آلیاژی که حداقل نسبت به یکی از دوفلز تحت اتصال نجیب تر باشد، ارجحیت دارد. استفاده از الکترود همجنس با فلز زمینه ای که جوشکاری در آن صورت می‌گیرد مطلوب‌تر است.

۷- قسمتهای آندی را طوری طراحی کنید که به سهولت قابل تعویض باشند یا آنها را ضخیم‌تر انتخاب کنید تا عمر بیشتری داشته باشند.

۸- به اتصال های گالوانیکی، فلز سومی که نسبت به دو فلز قبلی آند باشد متصل نمائید.

۶-۳کاربردهای مفید

خوردگی گالوانیکی دارای چند کاربرد مفید می‌باشد. همانطور که قبلاً اشاره گردید باطریهای خشک وباطریهای دیگر انرژی الکتریکی خود را از خوردگی گالوانیکی یک الکترود بدست می آورند. جالب توجه است که اگر اینگونه باطریها تا آنجا استفاده شوند که جداره روی (zn) سوراخ شود والکترولیت خورنده به بیرون نشت نماید، در این صورت یک مسئله خوردگی گالوانیکی خواهیم داشت. بعضی کاربرهای مفید این نوع

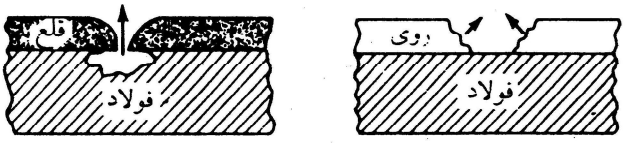


شکل ۵-۳ نحوهٔ صحیح عایق کردن یک اتصال فلانجی

1- Brazing

خوردگی بطور خلاصه در زیر آمده است:

حفاظت کاتدی مبحث حفاظت کاتدی را در اینجا بررسی می‌کنیم زیرا بر اساس خوردگی گالوانیکی قراردارد. این مطلب در فصل ۶ مفصل‌تر بحث خواهد شد. حفاظت کاتدی عبارتست از حفاظت یک ساختمان فلزی با کاتد ساختن آن در یک پیل گالوانیکی. فولاد گالوانیزه شده (پوشش روی) مثال کلاسیک حفاظت کاتدی فولاد است. پوشش روی را روی فولاد می‌دهند نه بخاطر اینکه روی در مقابل خوردگی مقاوم است بلکه بخاطر اینکه مقاوم نیست. در خراشها یا سوراخهای سطحی، روی خورده خواهد شد وفولاد را حفاظت خواهد نمود. (جدول ۳-۳ و شکل ۶-۳). روی بعنوان یک آند قربانی شونده[1] عمل می‌کند. بر عکس، قلع، که از روی مقاومتر است، گاهی اوقات پوشش مناسبی برای فولاد نیست زیرا معمولاً نسبت به فولاد کاتد است. در خراشها یا سوراخهای پوشش قلع، خوردگی فولاد به واسطه عامل گالوانیکی تسریع می‌گردد. منیزیم را غالباً به لوله های فولادی زیر زمینی متصل می‌کنند تا خوردگی آنها متوقف گردد(در ازای خورده شدن منیزیم). حفاظت کاتدی را همچنین با اعمال جریان توسط یک منبع برق خارجی از طریق یک الکترود خنثی نیز بدست می‌آورند.



شکل ۶-۳ خوردگی گالوانیکی در محلهای آسیب دیده در پوشش روی و قلع روی فولاد

تمیز کردن نقره یکی از موارد استفادهٔ خوردگی گالوانیکی تمیز کردن ظروف نقره‌ای خانگی است. بیشتر ظروف نقره‌ای توسط مالش یک جسم ساینده تمیز می‌گردند. این کار علاوه بر به هدر دادن نقره در مورد پوششهای نقره ای زیان آور است، چون باعث از بین رفتن پوشش می گردد.

1- Sacrificial

بیشتر لکه های موجود در روی ظروف نقره‌ای بواسطهٔ سولفید نقره است. یک روش الکتروشیمیائی ساده مشتمل بر قراردادن نقره در ظروف آلومینیومی محتوی آب و جوش شیرین (از کلرید سدیم استفاده نکنید) می باشد. جریان الکتریکی بوجود آمده در اثر تماس نقره و آلومینیم باعث احیاء سولفید نقره به نقره می گردد. در این حالت نقره جدا نمی گردد. در انتها ظرف را در آب گرم وصابون می شویند وآب کشی می کنند. سطح بدست آمده در این حالت بخوبی سطح پولیش شده نیست ولی از سایش و خراشیدن نقره و نیز آسیب رسیدن به اپراتورها جلوگیری می کند. استفاده هم زمان از تمیز کننده های آلتراسونیک باعث افزایش کیفیت و سرعت کار می گرددولی تجهیزات مذکور همواره در دسترس نمی باشند.

گاهی اوقات، در فروشگاهها، یک فلز جادوئی عرضه میشود که همین کار را می کند، بر طبق دستورالعمل داده شده، فلز جادوئی را بایستی به ظروف نقره ای متصل نموده و در یک ظرف لعابی حاوی محلول جوش شیرین قرار داد. فلز جادوئی در حقیقت یک قطعه آلومینیم یا منیزیم است.

خوردگی شیاری[۱]

اکثراً در شیارها ونواحی دیگری روی سطح فلز که حالت مرده دارند[۲] و در معرض محیط خورنده قرار دارند، خوردگی موضعی شدیدی اتفاق می‌افتد. این نوع خوردگی معمولاً همراه با حجمهای کوچک محلولها یا مایعات که در اثر وجود سوراخ، سطوح واشرها، محل رویهم قرار گرفتن دو فلز[۳] ، رسوبات سطحی و شیارهای زیر پیچ، مهره ها، و میخ پرچها ساکن شده‌اند یا به اصطلاح حالت مرده پیدا کرده‌اند، می باشد در نتیجه این نوع خوردگی را خوردگی شیاری یا گاهی اوقات خوردگی لکه ای یا واشری نیز می‌نامند.

۷-۳ فاکتورهای محیطی

مثالهائی از رسوباتی که ممکن است باعث خوردگی شیاری (یا خوردگی لکه‌ای) بشوند عبارتند از: ماسه، کثافات، محصولات خوردگی و جامدات دیگر. رسوب بعنوان

1- Crevice corrosion
2- Shielded areas
3- Lap joints

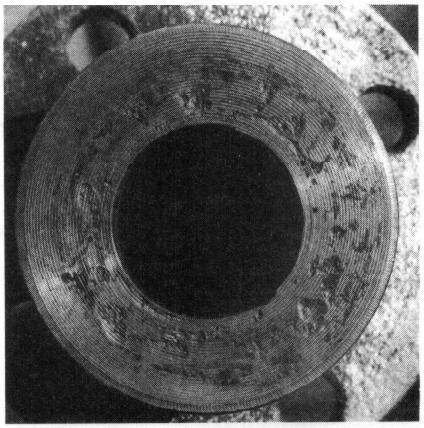
یک مانع عمل می کند و در زیر آن محلول بصورت ساکن در می آید. رسوبات می توانند محصولات خوردگی نیز باشند. شکل (۷-۳) خوردگی شیاری یک کویل حرارتی از نقره خالص را بعد از فقط چند ساعت کار نشان میدهد. جامدات معلق نا محلول روی سطح کویل راسب شده و در مثال حاضر باعث خوردگی نشان داده شده گردیده است. جداره داخلی تانک با روکش نقره هیچگونه اثری از خوردگی نشان نداده زیرا در این نواحی رسوبی بوجود نیامده است.



شکل ۷-۳ خوردگی شیاری یک کویل حرارتی نقره‌ای

تماس بین سطوح فلز وغیر فلز نیز می‌تواند باعث خوردگی شیاری گردد. این حالت در مورد بعضی واشرها پیش می‌آید. مثالهائی از اینگونه واشرها که می‌توانند باعث این نوع خوردگی گردند عبارتند از چوب، پلاستیک، لاستیک، شیشه، بتن، آزبست، موم و پارچه. شکل ۸-۳ مثال خوبی از خوردگی شیاری در فصل مشترک واشر با فولاد زنگ نزن می‌باشد. داخل لوله مقدار ناچیزی خورده شده است. فولادهای زنگ نزن خصوصاً مستعد به خوردگی شیاری هستند. مثلاً یک ورقه فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ را می‌توان با قراردادن یک کش لاستیکی به دور آن و سپس فرو بردن آن در آب دریا از وسط به دونیم کرد. خوردگی شیاری در محل تماس لاستیک و فلز شروع شده و پیشروی می‌کند.

برای عمل کردن بعنوان یک محل خوردگی، شیار بایستی باندازه کافی باز باشد تا مایع بتواند داخل آن شود، لکن بایستی آنقدر نیز باریک باشد تا یک منطقه ساکن محلول بوجود آورد. بدین دلیل است که خوردگی شیاری معمولاً در شیارهائی با دهانه‌هائی به



شکل ۸-۳ خوردگی واشری (شیاری) یک فلانج بزرگ از فولاد زنگ نزن

عرض چند هزارم اینچ یا کمتر اتفاق می‌افتد. این نوع خوردگی بندرت در شیارهای بازتر (مثلاًبه عرض حدود ۳ میلیمتر)اتفاق می‌افتد. واشرهای الیافی که دارای خاصیت جذب آب می‌باشند، تشکیل یک محلول کاملاً ساکن روی سطح فلانج داده وشرایط تقریباً ایده آلی را برای خوردگی شیاری فراهم می‌آورند.

۸-۳ مکانیزم

تا همین اواخر، عقیده بر آن بود که خوردگی شیاری صرفاً در اثر اختلاف غلظت یون فلز یا اکسیژن بین داخل شیار و محیط اطرافش می‌باشد. در نتیجه اصطلاح خوردگی پیل غلظتی نیز برای مشخص کردن این نوع خوردگی بکار رفته است. مطالعات جدیدتر نشان داده است که اگر چه اختلاف غلظت یون فلز واکسیژن در خوردگی شیاری وجود دارد، لکن علل اساسی واصلی این نوع خوردگی نیستند.

برای نشان دادن مکانیزم خوردگی شیاری، یک اتصال پرچ شده از فلز M (مثل آهن یا فولاد) را که در آب دریا قرار دارد، در نظر بگیرید (pH=۷)، شکل ۹-۳. همانطور که در فصل ۲ گفته شد، واکنش کلی مشتمل بر انحلال فلز M و احیاً اکسیژن به یونهای هیدروکسیل می‌باشد یعنی

اکسید اسیون $M \rightarrow M^{+} + e^{-}$ (۳-۱)

احیاً $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ (۳-۲)

ابتدا این واکنشها بطور یکنواخت روی تمام سطح واقع می‌شوند، از جمله داخل شیار. اصل بقأ بار الکتریکی در فلز ودر داخل محلول برقرار است. هر الکترونی که در اثر تشکیل یون فلز بوجود می‌آید، بسرعت بوسیله واکنش احیأ اکسیژن مصرف می‌شود. همچنین در ازای هر یون فلز در محلول، یک یون هیدروکسیل بوجود می‌آید. بعد از یک زمان کوتاه، اکسیژن داخل شیار، تمام می‌شود (بعلت ساکن بودن محلول در شیار وعدم دسترسی آن به کل محلول یا عدم کنوکسیون محلول در داخل شیار)، لذا در این ناحیه دیگر احیأ اکسیژن صورت نمی‌گیرد. البته این مسئله به تنهائی هیچگونه تغییری در کل خوردگی نمی‌دهد. چون سطح داخل شیار معمولاً نسبت به سطح بیرونی فلز خیلی کوچک است، سرعت کلی احیأ اکسیژن، تقریباً بدون تغییر می‌ماند. بنابراین سرعت خوردگی نسبت به موقعیکه اصلاً شیاری وجود نداشته باشد، یکی خواهد بود.

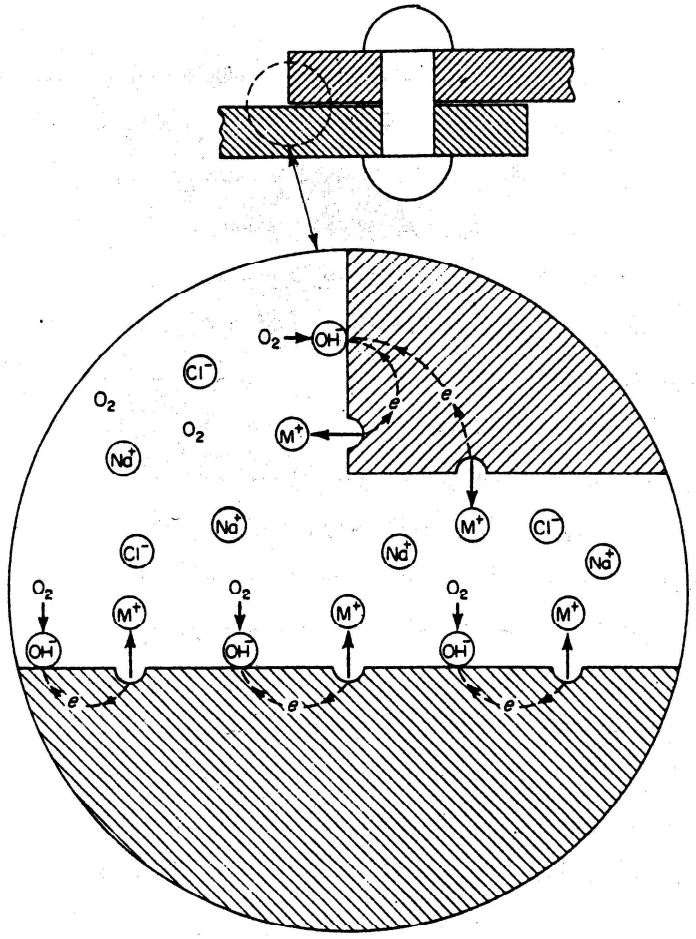
تخلیه یا تمام شدن اکسیژن داخل شیار دارای یک تاثیر غیر مستقیم مهم می‌باشد که با ادامه خوردگی مهم‌تر می‌شود. بعد از تمام شدن اکسیژن در داخل شیار احیاء اکسیژن صورت نمی‌گیرد، در حالیکه حل شدن فلز M در داخل شیار همچنان ادامه می‌یابد، شکل ۱۰-۳، بنابراین تجمعی از بارهای مثبت (M^+) در محلول داخل شیار بوجود می‌آید که لزوماً با مهاجرت یونهای منفی کلر محلول بداخل شیار بایستی خنثی گردد[1]. در نتیجه غلظت کلرور فلز در داخل شیار افزایش می‌یابد. باستثنای فلزات قلیائی (مثل سدیم وپتاسیم) نمکهای فلزی شامل کلرورها و سولفاتها در آب هیدرولیز می‌شوند.

$$M^+Cl^- + H_2O = MOH\downarrow + H^+Cl^- \qquad (۳-۳)$$

معادله ۳-۳ نشان می‌دهد که محلول آبی کلرورهای فلزات در آب تجزیه شده، هیروکسید نامحلول و اسید آزاد بوجود می‌آید. بدلایلی که هنوز علت آن مشخص نشده هم یون کلر و هم یون هیدروژن سرعت خوردگی اکثر فلزات و آلیاژها را افزایش می‌دهند (معادله ۱-۳). این یونها بدلیل مهاجرت وهیدرولیز در شکافها وجود دارند وبنابراین همانطوری که در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده باعث افزایش سرعت حل شدن فلز M خواهند شد.

---

۱ - یونهای هیدروکسیل نیز از خارج شیار بداخل آن مهاجرت می‌کنند، ولی این یونها موبیلیته کمتری نسبت به یونهای کلر دارند، و در نتیجه آهسته‌تر حرکت می‌کنند.

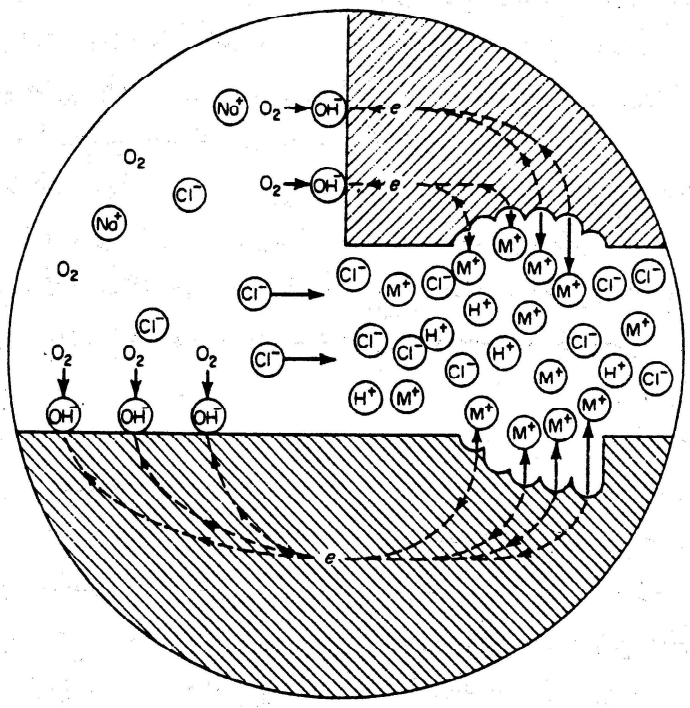


شکل ۹-۳ خوردگی شیاری - مراحل اولیه

افزایش سرعت حل شدن باعث افزایش مهاجرت یونها می‌گردد و درنتیجه یک فرآیند شتاب‌گیرنده[۱] یا یک واکنش اتوکاتالتیک بوجود خواهد آمد[۲]. نشان داده شده است که محلول داخل شیارهائی که در معرض محلولهای رقیق نمک طعام با pH خنثی قرار گرفته‌اند پس از آزمایش دارای غلظت یون کلر ۳ تا ۱۰ برابر غلظت محلول اصلی

1- Rapidly accelerating

2- G.J.Schafer and P.K.Foster,*J.Electrocbem Soc.*,106:468(1959);
G.J.Schafer, J.R.Gabriel, and P.K. Foster,ibid.,107:1002(1960);
L.Rosenfeld and K.K.Marshakov, *Corrosion*,20:115t(1964).



شکل ۱۰-۳ خوردگی شیاری ـ مراحل بعدی

و دارای pH ۲ تا ۳ بوده‌اند. با افزایش خوردگی در داخل شیار، سرعت احیاً اکسیژن در سطوح مجاور همانگونه که در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده نیز افزایش می‌یابد. بدین ترتیب سطوح مجاور شیار بطریق کاتدی حفاظت می‌شود.بنابر این در مرحله خوردگی شیاری، خوردگی در شیار متمرکز است در حالیکه سطوح اطراف شیار یا اصلاً خورده نمی‌شوند یا خیلی کم خورده می‌شوند.

مکانیزم فوق با ویژگیهای خوردگی شیاری مطابقت دارد. این نوع خوردگی در اکثر محیطها اتفاق می افتد، اگر چه معمولاً در محیطهائی که محتوی کلرور باشند، بسیار شدیدتراست. نهایتاً یک دوره طولانی تاخیر برای خوردگی شیاری وجود دارد. بعضی

وقتها شش ماه تا یکسال لازم است تا خوردگی شروع شود، لکن موقعی که شروع شد، با سرعتی که دائم افزایش می‌یابد، بجلو می‌رود.

فلزات یا آلیاژهائی که مقاومت خوردگی آنها در اثر پوسته‌های اکسیدی یا لایه های غیر فعال روی سطح آنها است بیشتر در معرض این نوع خوردگی قرار می‌گیرند، این پوسته ها بوسیله غلظتهای بالای یونهای کلر و هیدروژن از بین می‌روند (فصل ۹)، و سرعت انحلال بشدت افزایش می‌یابد.

یک مثال جالب توجه در این مورد گزارش شده است: در یک تانک فولاد زنگ نزن (۱۸-۸) محتوی آب نمکدار داغ، یک مهره از جنس فولاد زنگ نزن بداخل تانک افتاده وبعد از مدت کوتاهی، خوردگی سریع با زنگ قرمز رنگ زیره مهره آغاز گردید. آلومینیم نیز بعلت لزوم پوسته AL_2O_3 برای محافظت آن، از نظر خوردگی شیاری ضعیف می‌باشد.

در بخش ۱۷-۴ آزمایشات خوردگی شیاری (که سلول خوردگی مسدود نیز نام دارد) آورده شده است. همچنین در شکل ۱۹-۴ تکنیک آزمایش خوردگی شیاری چندتایی[1] که کاربرد زیادی دارد مشاهده می گردد. مطالعه این نوع خوردگی مشکل است چون مناطقی که در معرض خوردگی قرار دارند پنهان هستند ونتایج حاصل از آزمایش بواسطه تغییرات موجود در زمان مورد نیاز برای شروع خوردگی اغلب پراکندگی زیادی دارند. مطالعات تجربی وتئوریک در بررسی این نوع خوردگی امیدوارکننده هستند. اثرات پارامترهای مختلف هندسی والکتروشیمیایی بر مقاومت در برابر خوردگی شیاری روشن تر شده و در جدول ۴-۳ خلاصه شده است. دانسیتهٔ جریان آندی بحرانی و محدوده های پتانسیل فعال و غیر فعال در فصل ۹ بحث شده اند. بررسی این جدول نشان می‌دهد که بهترین مقاومت در برابر خوردگی شیاری در مورد یک فلز فعال - غیر فعال با شرایط زیر بدست می آید:

۱- منطقه انتقال فعال به غیر فعال باریک.
۲- دانسیتهٔ جریان بحرانی کوچک.
۳- منطقه غیر فعال وسیع.

1- Multiple

تیتانیم دارای این خصوصیات می باشد، همچنین آلیاژهای پر نیکل (مثل هاستولی C). فولاد زنگ نزن نوع ۴۳۰ با دانسیته جریان بحرانی بالا، منطقه وسیع انتقال فعال به غیر فعال، و منطقهٔ غیر فعال محدود، شدیداً برای خوردگی شیاری مستعدمی باشد. پهنای دهانهٔ شیار نیز متغیر مهمی است. تمام فلزات و آلیاژها برای خوردگی شیاری مستعد هستند مشروط بر آنکه پهنای دهانهٔ شیار به اندازه کافی باریک باشد (مثلاً یک میکرون یا کمتر). مقدار پهنای دهانه برای یک آلیاژ می‌تواند مبنایی برای تخمین مقاومت احتمالی آن در برابر خوردگی شیاری باشد.

جدول ۴-۳ تاثیر پارامترهای هندسی و الکتروشیمیایی بر مقاومت در برابر خوردگی شیاری

افزایش پارامتر باعث می شود که مقاومت خوردگی شیاری:		پارامتر**
کاهش یابد	دانسیته جریان بحرانی آندی،	ic
افزایش یابد	پهنای دهانه شیار	W
افزایش یابد	پتانسیل غیر فعال شدن،	Ep
کاهش یابد	پتانسیل فعال	Ea
	مقاومت مخصوص محلول،	p

B.J.Fitzgerald, Thesis, University of Connecticut,1976

See also:

C.Edeleanu and J.G. Gibson, *Chem.& Ind.*,301 (1961)

M.N.Folkin and V.A.Timonin,*Abad.Naxk.* SSSR.164:150 (1965)

W.D.France and N.D.Greene. *Corrosien*, 24:247 (1968).

**** پارامترهای الکتروشیمیایی بایستی در شرایط واقعی شیار اندازه گیری شوند.**

استرایکر[1] شاخصی برای خوردگی شیاری (CCI) ارائه نمود که در انتخاب مواد کاربرد زیادی دارد که بصورت حاصل جهت لبهایی که معرض خوردگی قرار می‌گیرند و ماکزیمم عمق خوردگی می‌باشد یعنی $CCI=S \times D$ می‌باشد.

جدول ۵-۳ نشان دهنده آن است که آلیاژهای زنگ‌نزن با بیشترین مقاومت در

1- M.A.Streicher,Analysis of Crevice Corrosion Data from Two Sea Water Exposure Tests on Stainless Alloys, *Material Performance*, 22:37-50 (May 1983)

بالای گروه قرار دارند. این مقاله ارزشمند شامل بحث شروع، رشد، اثر عناصر آلیاژی و انتخاب مواد می‌باشد همچنین از آن می‌توان برای پیداکردن مراجع در این رابطه استفاده کرد.

مؤسسهٔ تکنولوژی مواد اقدام به چاپ گزارشات علمی MTI شماره ۸ نموده است تحت عنوان :سنسوری برای کنترل و نظارت دائمی بر فرآیند خوردگی شیاری ، نحوهٔ تجزیه و تحلیل و ارزیابی - فاز دوم ، مارس ۱۹۸۳ . دراین مقاله وسیله‌ای تشریح شده است که با قرار دادن آن در کارخانه و یا سایر محلولها می‌توان مستعد بودن فلزات را به خوردگی شیاری تعیین کرد. با توجه به این اطلاعات می‌توان اساس تخمین مقاومت خوردگی شیاری یک آلیاژ را بیان نمود.

جدول ۵-۳ طبقه بندی آلیاژها بر طبق روش آزمایش نیروی دریایی ایالات متحده از نظر مقاومت در برابر خوردگی شیاری در آب دریاکه فیلتر شده در ۳۰ درجهٔ سانتیگراد زمان آزمایشات ۳۰ روز، سه پانل، سطح با سنبادهٔ ۱۲۰ آماده شده، گشتاور ۷۵ اینچ ـ پوند است.

۹-۳ مبارزه با خوردگی شیاری

روشهای مبارزه با خوردگی شیاری یا حداقل کردن آن بشرح زیر می‌باشند:

۱ـ در تجهیزات جدید بجای پرچکاری یا استفاده از پیچ و مهره، از جوشکاری استفاده کنید. لازم است جوشها سالم و بی عیب باشند و نفوذ کامل مذاب بداخل درز جوش صورت گیرد تا از بوجود آمدن حفره و شیار در طرف دیگر خط جوش جلوگیری گردد.

۲ـ شیارها را در محل رویهم قرارگرفتن دو فلز با جوشکاری مداوم، کالک کردن[1]، و یا لحیم کاری بپوشانید.

۳ـ تانکها و مخازن را طوری طراحی کنید که هنگام تخلیه هیچگونه مایعی در داخل آنها باقی نماند، از گوشه های تیز ونواحی مرده و ساکن بپرهیزید. تخلیه کامل، شستشو و تمیز کردن را آسانتر می‌سازد و از ته نشین شدن جامدات وتجمع آنها در کف مخزن جلوگیری می‌نماید.

۴ـ تجهیزات را بطور منظم هر چند یکبار بازرسی کنید و روسوبات را تمیز کنید.

1- Caulking

جدول ۵ – ۳ طبقه بندی آلیاژ ها درآزمایشات نیروی دریایی از نظر مقاومت در برابر خوردگی شیاری در آب دریادر ۳۰ °C

زمان آزمایشات ۳۰ روز در روی سه پانل با سنباده ۱۲۰ آماده شده و گشتاور اعمالی ۷۵ اینچ – پاند

	موقعیت آلیاژ	ترکیب شیمیایی (در صد وزنی) Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	غیره	تعداد وجوهی که خورده شده(S)	ماکزیمم عمق خوردگی (D) به میلیمتر	CCI (S×D)
	هاستولی C –۲۷۶	۱۵/۵	۵۴/۷	۱۵/۵	۰/۵	۰/۱	۳/۸W	۰	۰/۰۰	۰/۰۰
	انیکونل ۶۲۵	۲۲/۳	۶۱/۰	۸/۵	۰/۱	–	۳/۶Nb	۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱	۲۹ – ۴ (A.L.)	۲۹/۶	۰/۱	۴/۰	–	–	–	۰	۰/۰۰	۰/۰۰
	۲۹ – ۴ – ۲ (A.L.)	۲۹/۵	۲/۲	۴/۰	–	–	–	۰	۰/۰۰	۰/۰۰
	۲۹ – ۴C* (A.L.)	۲۸/۸	۰/۸	۳/۸	۰/۲	–	۰/۶Ti	۰	۰/۰۰	۰/۰۰
	مونیت (یوده هولم)	۲۵/۳	۴/۱	۳/۸	۰/۴	۰/۴	–	۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲	کراسیبل ۱ – SC	۲۵/۶	۲/۱	۲/۹	۰/۲	–	۰/۵Ti	۱	۰/۰۵	۰/۰۵
۳	فروآلریم ۲۵۵ (کابوت)	۲۶/۲	۵/۶	۳/۲	۰/۸	۱/۸	۰/۱۹N	۲	۰/۰۸	۰/۱۶
۴	هاستولی ۳ – G (کابوت)	۲۲/۸	۴۳/۷	۷/۰	۰/۸	۱/۸	۳/۵Co	۱	۰/۲۱	۰/۲۱
۵	هاینس ۲۰ (کابوت)	۲۱/۶	۲۵/۵	۵/۰	۰/۹	–	۰/۵Co	۲	۰/۴۶	۰/۹۲
۶	۲۶ –۱S	۲۵/۰	۰/۲	۱/۰	۰/۲	–	۱/۱Ti	۴	۰/۳۰	۱/۲
۷	۲۰ Mo – ۶	۲۳/۹	۳۳/۴	۵/۶	۰/۴	۳/۳	–	۳	۰/۵۳	۱/۶
۸	EB۲۶ – ۱(A.L.)	۲۵/۹	۰/۱	۱/۰	–	–	۰/۱Nb	۴	۰/۴۶	۱/۸
۹	A.L.۴X	۲۰/۲	۲۴/۴	۴/۴	۱/۴	۱/۵	۰/۰۱۹P	۴	۰/۵۰	۲/۰
۱۰	A.L.۶X	۲۰/۴	۲۴/۶	۶/۴	۱/۴	–	–	۴	۰/۶۲	۲/۵
۱۱	۲۵۴SMO(آوستا)	۲۰/۰	۱۷/۹	۶/۱	۰/۵	۰/۸	۰/۲N	۵	۰/۵۱	۲/۶
۱۲	هاستولی G (کابوت)	۲۲/۲	۴۶/۸	۵/۸	۱/۵	۱/۸	۳/۵Co	۴	۰/۸۷	۳/۵
۱۳	۹۰۴L(یوده هولم)	۲۰/۵	۲۴/۷	۴/۷	۱/۵	۱/۶	–	۵	۰/۷۴	۳/۷
۱۴	AISI ۲۱۶	۲۰/۰	۶/۰	۲/۵	۸/۰	–	۰/۳۵N	۶	۰/۶۴	۳/۸

ادامه جدول ۵ - ۳

۱۵	۲۵۴ SFER (آوستا)	۲۹/۴	۲۲/۲	۲/۱	۱/۷	۰/۱	۰/۱۵N	۵	۰/۹۰	۴/۵
۱۶	۲۵۴ SLX (آوستا)	۱۹/۹	۲۵/۰	۴/۷	۱/۶	۱/۷	۰/۰۴N	۶	۰/۹۲	۵/۵
۱۷	Rex ۷۳۴	۲۱/۳	۹/۴	۲/۷	۳/۸	–	۰/۴۲N	۶	۱/۰۰	۶/۰
۱۸	نوع ۳۱۷ LM	۱۹/۵	۱۴/۵	۴/۱	۱/۳	۰/۲	۰/۰۵۶N	۶	۱/۰۷	۶/۴
۱۹	نیترونیک ۵۰	۲۱/۱	۱۳/۷	۲/۳	۴/۸	–	۰/۲۶N	۶	۱/۱۰	۶/۶
۲۰	چسوپ ۷۰۰	۲۰/۷	۲۵/۲	۴/۴	۱/۶	۰/۲	۰/۲۸Nb	۵	۲/۰۰	۱۰
۲۱	نوع ۳۱۶	۱۷/۵	۱۰/۷	۲/۴	۱/۶	۰/۳	–	۶	۱/۹۳	۱۲
۲۲	کارپنتر ۳ - ۲۰ Cb	۱۹/۴	۳۳/۲	۲/۲	۰/۴	۳/۲	۰/۵۱Nb	۵	۳/۱۰	۱۶
۲۳	چسوپ ۷۷۷	۲۰/۸	۲۵/۶	۴/۵	۱/۴	۲/۲	۰/۲۴Nb	۶	۲/۹۰	۱۷
۲۴	۴۴LN	۲۵/۰	۵/۹	۱/۵	۱/۸	۰/۱	۰/۲ N	۶	۳/۳۵	۲۰
							سوراخ شده			
	AISI۴۴۴	۱۸/۹	۰/۱	۲/۰	۰/۴	–	۰/۴ Nb	۶	۱/۲۱	۷/۲
	AISI۳۲۹	۲۷/۰	۴/۲	۱/۴	۰/۳	۰/۱	–	۶	۱/۲۹	۷/۷
	۳۴ LN	۱۶/۸	۱۳/۸	۴/۲	۱/۶	–	۰/۱۴N	۶	۱/۰۴	۶/۲
							خوردگی در خارج از منطقهٔ شیار			
	AISI۴۳۹	۱۷/۷	۰/۳	–	۰/۳	–	۰/۴Ti	۶	۰/۷۲	۴/۳
	AISI ۳۱۷L	۱۸/۹	۱۲/۲	۳/۶	۱/۷	–	۰/۰۵۶N	۶	۱/۹۲	۱۲
	AISI۳۱۷L+	۱۸/۳	۱۵/۸	۴/۲	۱/۵	۰/۲	۰/۱۶Co	۶	۱/۰۹	۶/۵
	اینکولوی ۸۲۵	۲۲/۰	۴۴/۰	۲/۷	۰/۴	۱/۷	۰/۷ Ti	۶	۲/۴۲	۱۵

* سه پانل اضافی بمدت ۲۸ روز آزمایش گردید و همان نتایج بدست آمد.

۵ ـ در صورت امکان جامدات معلق را در پروسسهای اولیه در سیکل کارخانه از بین ببرید.
۶ـ در مرحله خوابیدن کارخانه، مواد جاذب رطوبت[۱] را حذف نمائید.
۷ـ در صورت امکان محیط یکنواخت بوجود بیاورید، مثلاً در پشت بند[۲] کردن یک خط لوله.
۸ـ هرجا که ممکن باشد، از واشرهای جامد که جاذب رطوبت نیستند[۳] مثل تفلون، استفاده نمائید.
۹ـ بجای پرس کردن لوله در صفحه لوله ها، از جوشکاری استفاده نمائید.

۱۰-۳ خوردگی فیلامنتی

خوردگی فیلامنتی یک نوع خاص از خوردگی شیاری است، اگر چه ظاهراً شباهتی بآن ندارد. در اکثر موارد، در زیر پوششهای محافظ سطحی اتفاق می‌افتد، و بهمین دلیل غالباً آنرا خوردگی زیر پوشش[۴] نیز می‌نامند. این نوع خوردگی خیلی متداول است، متداولترین مثال، خوردگی سطوح لعابدار یا لاکی ظروف غذا و نوشابه‌ای که در معرض اتمسفر قرار گرفته‌اند می‌باشد. فیلامنتهائی برنگ قرمز متمایل به قهوه‌ای نشاندهنده خوردگی از این نوع می‌باشد.

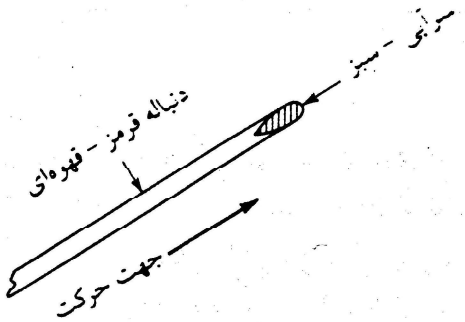
خوردگی فیلامنتی روی سطوح فولاد، منیزیم و آلومینیم که با قلع، نقره، طلا، فسفات، لعاب، لاک پوشش داده شده‌اند، مشاهده شده است. همچنین روی کاغذ فویلهای آلومینیم[۵] دیده شده است. خوردگی در این حالت در فصل مشترک کاغذ-آلومینیم اتفاق افتاده است.

خوردگی فیلامنتی، یکنوع خوردگی غیر عادی است، زیرا باعث تضعیف یا از بین رفتن قطعه نمی‌شود بلکه، تنها به ظاهر جسم صدمه می‌زند. در بسته بندی مواد غذائی ظاهر خیلی مهم است، و این نوع خاص خوردگی مشکل اصلی در صنایع غذائی که از قوطی های فلزی استفاده می‌کنند می‌باشد. اگر چه خوردگی فیلامنتی روی سطح بیرونی یک قوطی کنسرو بر محتویات داخلی آن بی اثر است، ولی بر فروش آن تاثیر

1- Wet packing materials
2- Backfill
3- Nonabsorbent
4- Underfilm corrosion
5- Paper backed Al foil

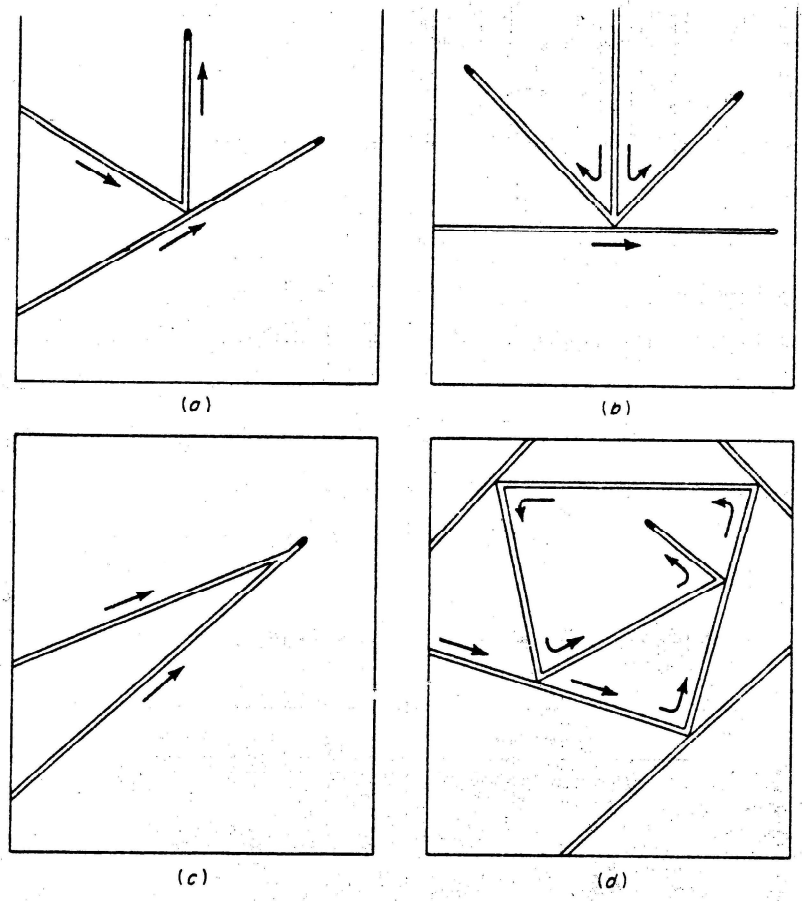
زیادی می‌گذارد.

این نوع خوردگی در زیر پوششهای شفاف بصورت شبکه‌ای از محصولات خوردگی دیده می‌شود. فیلامنت از یک سر فعال و یک دنبالهٔ قرمز متمایل به قهوه‌ای که همان محصولات خوردگی هستند تشکیل شده است، شکل ۱۱-۳. فیلامنتها دارای ضخامت ۲/۵ میلیمتر یا کمتر هستند و خوردگی فقط در سر فیلامنت واقع می‌شود. رنگ آبی متمایل به سبز در سر فعال نشاندهندهٔ یونهای فرو، و رنگ قرمز متمایل به قهوه‌ای دنبالهٔ غیر فعال به واسطهٔ اکسید فریک یا اکسید فریک هیدراته است.



شکل ۱۱-۳ شکل شماتیکی یک فیلامنت خوردگی که در حال پیشروی روی سطح فولاد است.

جالب ترین قسمت قضیه نحوهٔ حرکت وپیشروی این فیلامنتها و تاثیر شان بر یکدیگر است، به شکل ۱۲-۳ رجوع شود. فیلامنتهای خوردگی در لبه ها شروع و بصورت خط راست پیشروی می‌کنند. موقع پیشروی، فیلامنتها دنباله های غیر فعال یکدیگر را قطع نمی‌کنند. همانطور که شکل (a) ۱۲-۳ نشانداده شده است، فیلامنت خوردگی پس از برخورد بادنبالهٔ غیر فعال یک فیلامنت دیگر، "منعکس" می‌گردد. زاویهٔ برخورد معمولاً با زاویهٔ انعکاس برابراست. اگر یک فیلامنت فعال با زاویهٔ ۹۰ درجه بیک فیلامنت دیگر برخورد نماید، ممکن است غیر فعال گردد یا همانطور که غالباً اتفاق می افتد به دو فیلامنت دیگر تجزیه می‌گردد که هر کدام زاویهٔ تقریباً ۴۵ درجه می‌سازند، شکل (b) ۱۲-۳، در صورتیکه دو فیلامنت فعال با زاویه کم بیکدیگر برخورد کنند ممکن است دوفیلامنت بیکدیگر بپیوندند و تشکیل یک فیلامنت جدید بدهند، شکل (c) ۱۲-۳.



شکل ۱۲-۳ شکل شماتیکی تاثیر فیلامنتها روی یکدیگر.(a) انعکاس یک فیلامنت خوردگی (b) تجزیهٔ یک فیلامنت خوردگی، (c) به یکدیگر پیوستن یک فیلامنت خوردگی، (d) "تلهٔ مرگ"

شاید جالب ترین حالت تلهٔ مرگ باشد که در شکل (d) ۱۲-۳ نشان داده شده است. چون فلامنتها نمی‌توانند یکدیگر را قطع کنند، غالباً با کم شدن فضای موجود می میرند. روی در قوطی هائی که در معرض اتمسفر مرطوب قرار گرفته‌اند بسادگی میتوان تله های مرگ را پیدا نمود.

فاکتورهای محیطی مهمترین فاکتور محیطی در خوردگی فیلامنتی، رطوبت نسبی

آتمسفر است. جدول ۶-۳ نشان می‌دهد که خوردگی فیلامنتی عمدتاً بین رطوبت ۶۵ تا ۹۰ درصد اتفاق می افتد. اگر رطوبت نسبی کمتر از ۶۵ درصد باشد، این نوع خوردگی واقع نخواهد شد، وچنانچه رطوبت نسبی بیش از ۹۰ درصد باشد، خوردگی بصورت تاول زدن[1] ظاهر خواهد شد. بدیهی است که تاولهای خوردگی نیز مانند خوردگی فیلامنتی نا مطلوب است. تجربه نشان داده است که این نوع خوردگی در زیر پوششهای مختلف مثل لعاب، لاک، و پوشش های فلزی واقع می‌گردد و نوع پوشش نسبتاً بر آن بی تاثیر است. لکن خوردگی فیلامنتی در پوششهائی که قابلیت نفوذ رطوبت در آنها کمتراست، شدت کمتری دارد.

مطالعات میکروسکپی نشان داده‌اند که بین فیلامنت های خوردگی و ساختمان متالورژیکی یا رابطه کمی وجود دارد و یا اصلاً رابطه‌ای وجود ندارد. فیلامنتها تمایل به دنبال کردن خراشهای سطحی وجهات صیقل کاری دارند.

جدول ۶-۳ تاثیر رطوبت نسبی بر خوردگی فیلامنتی فولاد لعابدار

درصد رطوبت نسبی	ظاهر نمونه
۰-۶۵	بدون خوردگی
۶۵-۸۰	فیلامنتهای خیلی نازک
۸۰-۹۰	فیلامنتهای پهن خوردگی
۹۳	فیلامنتهای خیلی پهن
۹۵	اکثراً تاولهای سطحی، فیلامنتهای پراکنده
۱۰۰	تاولهای سطحی

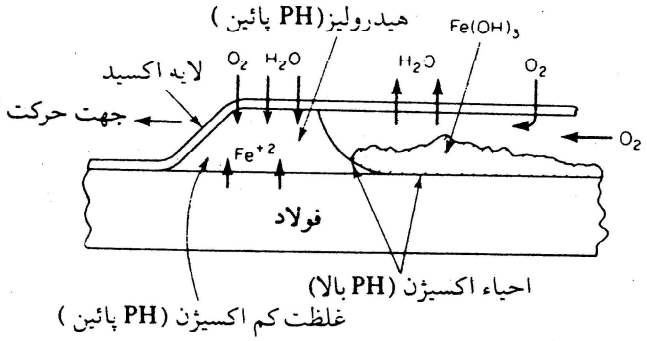
منبع : M.Van Loo,D.D.Laiderman,and R.R.Brihn,*Corrosion* Vol,9 ; P.2 (1953).

افزودن ممانعت کننده های خوردگی به لعاب یا تاثیر نسبتاً کمی بر ماهیت و میزان خوردگی فیلامنتی دارد. بواسطهٔ ظاهر کرمی شکل فیلامنتها و تاثیر غیر عادی آنها بر

1- Blistering

یکدیگر، ابتدا تصور می‌شد که این نوع خوردگی در اثر فعالیت های میکروبیولوژیکی است. لکن، پیشروی فیلامنتها در حضور مواد سمی نیز مشاهده شده است، لذا حضور اجزاً بیولوژیکی نمی‌تواند عامل این نوع خوردگی باشد.

مکانیزم[۱] مکانیزم خوردگی فیلامنتی بطور کامل روشن نیست. بنظر می‌رسد این نوع خوردگی نوع خاصی از خوردگی شیاری است، شکل ۱۳-۳. در مرحلهٔ پیشروی، بواسطهٔ غلظت بالای یونهای فرو، رطوبت از آتمسفر اطراف، توسط فشار اسمزی به سر فیلامنت می‌رسد. فشار اسمزی آب دنباله را به سر می‌رساند، زیرا در اثر راسب شدن هیدروکسید فریک، غلظت نمکهای محلول کم شده است. بدین ترتیب همانطور که در



شکل ۱۳-۳ مقطع یک فیلامنت خوردگی روی سطح فولاد

شکل ۱۳-۳ نشان داده شده است، آب آتمسفر بطور مداوم از دنبالهٔ غیر فعال به سر فعال نفوذ می‌کند. اگر چه در تمام نقاط اکسیژن از طریق پوشش بداخل نفوذ می‌کند. ولی بواسطهٔ دیفوزیون جانبی غلظت اکسیژن در فصل مشترک بین دنباله و سر بالاست. جائی که هیدرولیز محصولات خوردگی یک محیط اسیدی را بوجود می آورد، خوردگی محدود به سر خواهد شد. بدین ترتیب، خوردگی فیلامنتی را می‌توان بصورت یک شیار

۱- برای جزئیات بیشتر به مقاله زیر رجوع شود.
W.H.Slabaugh and M.Grotheer, Mechanism of Filiform Corrosion, *Ind.Eng. Chem.*, 46 : 1014 (1954).

"خودرو" در نظر گرفت، اگر چه شکل ۱۳-۳ مکانیزم خوردگی را تشریح می‌کند، لکن دلیل پیشروی غیر عادی (عدم انشعاب) و تاثیر غیر عادی فیلامنتها بر یکدیگر هنوز روشن نیست.

جلوگیری برای جلوگیری از خوردگی فیلامنتی راه کاملاً مناسبی وجود ندارد، بدیهی است که یک راه مبارزه با این نوع خوردگی اجتناب از قرار دادن سطوح فلزی پوشش داده شده در محیطهای مرطوب می‌باشد. اگر چه این روش می‌تواند در بعضی موارد بکار رود، ولی برای نگهداری های طویل المدت عملی نیست. یک راه دیگر که مورد استفاده قرار گرفته است، پوشش دادن با روکشهای ترد می‌باشد. در اینصورت اگر یک فیلامنت شروع به رشد نماید در محل سر فعال پوشش ترک می‌خورد. با نفوذ اکسیژن به سر فعال، اختلاف غلظت اکسیژن که عامل اولیه خوردگی است از بین می‌رود و خوردگی متوقف می‌شود. لکن همانطورکه قبلاً اشاره شد، فیلامنتهای خوردگی در لبه ها و گوشه‌ها شروع می‌شوند. بدینجهت در محل پارگی پوشش یک فیلامنت جدید شروع می‌شود. اگر چه پوششهای ترد مانع از پیشروی فیلامنتها می‌شود، لکن این روش مزایای چندانی ندارد. قطعاتی که بدین وسیله روکش شده‌اند بایستی با احتیاط مورد استفاده قرار بگیرند در غیر اینصورت پوشش صدمه خواهد دید. توسعهٔ پوششهای جدید با قابلیت کم نفوذ آب در جلوگیری از خوردگی فیلامنتی امیدوار کننده است.

حفره دارشدن[1]

حفره دارشدن نوعی خوردگی شدیداً موضعی است که باعث سوراخ شدن فلز می‌شود. این سوراخها ممکن است قطرهای مختلفی داشته باشند، لکن در اکثر موارد قطر آنها کوچک است. حفره ها گاهی مجزا بوده و گاهی آنقدر نزدیک هم هستند که سطح زبری بوجود می‌آورند. معمولاً در صورتیکه قطر دهانه محل خورده شده تقریباً مساوی یا کمتر از عمق آن باشد، شکل حاصل را حفره می‌نامند.

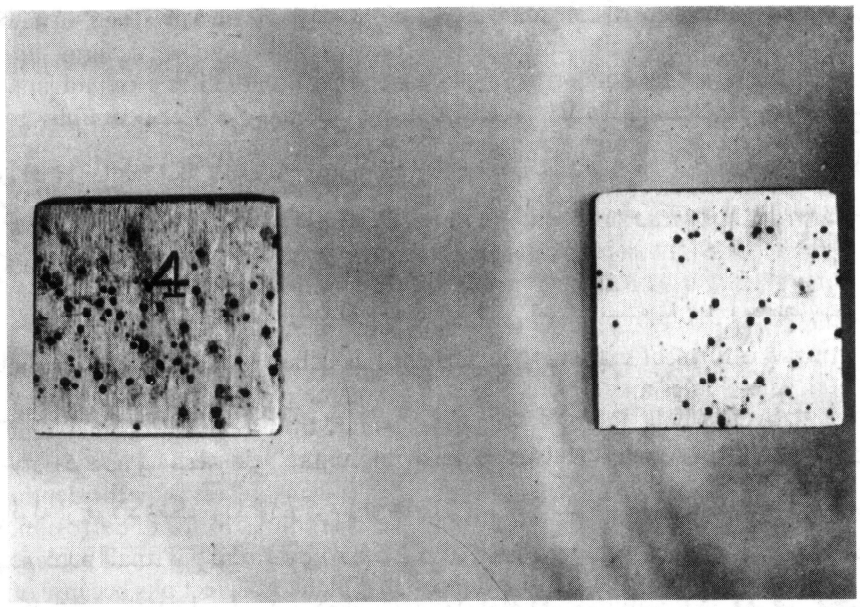
حفره دارشدن یکی از مخرب ترین و موذی ترین انواع خوردگی می‌باشد و در اثر سوراخ شدن تجهیزات یا قطعات فلزی، باعث بلااستفاده شدن آنها می‌شود، در حالی که تقلیل وزن حاصل از این نوع خوردگی ناچیز است. حفره ها را غالباً بسختی می‌توان

1- Pitting

دید زیرا اندازه آنها کوچک است و اغلب بوسیله محصولات حاصل از خوردگی پوشیده می‌شوند. بعلاوه، چون در شرایط کاملاً مشابه تعداد و عمق نفوذ حفره های بوجود آمده روی سطوح فلزی یکسان نیست حفره دارشدن را بسختی می‌توان بطور کمی اندازه گرفت و مقایسه نمود. همچنین حفره دار شدن رابوسیله آزمایشات خوردگی بسختی می‌توان پیش بینی نمود. گاهی اوقات در عمل حفره ها زمان زیادی برای بوجود آمدن لازم دارند، چند ماه یا یکسال، حفره دارشدن از این جهت غالباً بطور ناگهانی واقع می‌شود و خسارات بزرگی ممکن است ببار آورد.

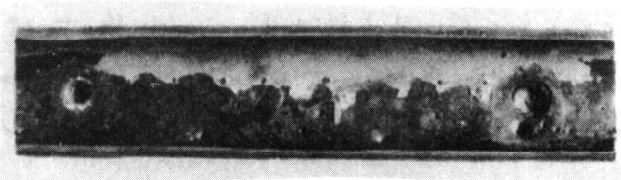
۱۱-۳ شکل حفره و رشد آن

شکل ۱۴-۳ مثالی از حفره دار شدن فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ بوسیله اسید سولفوریک حاوی کلرور فریک می‌باشد. توجه کنید که حفره ها کاملاً واضح بوده و قسمت اعظم سطح فلز اصلاً خورده نشده است. این خوردگی در ظرف چند روز بوجود



شکل ۱۴-۳ حفره دارشدن فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ بوسیله محلول کلرور اسیدی

آمد، البته با تشدید پارامترهای موثر در آزمایشگاه این اتفاق افتاده است. حفره دارشدن در شرایط معمولی ماهها یا سالها طول می‌کشد تا در نهایت فلز را سوراخ نماید. شکل ۱۵-۳ یک لوله مسی آب آشامیدنی را نشان میدهد که بعد از چند سال کار سوراخ شده است. حفره های فراوانی وجود دارند و همچنین یک رسوب خطی نیز دیده می‌شود.



شکل ۱۵-۳ حفر: دارشدن یک لولهٔ مسی که برای لوله کشی آب آشامیدنی بکار رفته است.

حفره ها معمولاً در جهت نیروی جاذبه رشد می‌کنند.اکثر حفره ها روی سطوح افقی بوجود آمده و به پائین رشد می‌کنند.تعداد کمتری روی سطوح عمودی تشکیل می‌گردند و بندرت حفره ها روی سطوحی که در بالای محیط خورنده قرار دارند، رشد می‌کنند.

دوره شروع[1] حفره دارشدن معمولاً طولانی است. بسته به فلز ومحیط مورد مطالعه، این دوره بین ماهها تاسالها طول می‌کشد. لکن به مجرد اینکه حفره هاشروع شدند، با سرعت دائماً افزاینده‌ای بداخل نفوذ می‌کنند. بعلاوه حفره ها موقع رشد تمایل به خالی کردن زیر سطح فلز[2] دارند. این جنبه در شکل ۱۶-۳ نشان داده شده است. این لوله از فولاد زنگ نزن ۱۶٪کرم (نوع ۴۳۰) بوده که در اثر نشتهای کوچک سوزنی منهدم شده است. این لوله حاوی آب سیرکوله کننده برای سرد کردن اسید نیتریک در یک کارخانه سازنده این اسید بوده است. بیرون لوله (قسمت پائین) در معرض محیط خورنده - اسید نیتریک - بوده و روی این سطح خوردگی قابل ملاحظه‌ای انجام نگرفته

1- Initiation

2- Undermine or undercut

است. آب سرد کننده مشتمل بر مقادیر کمی کلر بوده است. حفره هائی در داخل لوله شروع شده و به پائین رشد نمودند. سوراخ روی سطح زیری شکل می باشد که نشت از آن شروع شده است. تمایل حفره ها برای خالی کردن زیر سطح، تشخیص آنها را خیلی مشکل‌تر می‌سازد. خسارت وارد شده به زیر سطح، خیلی بیشتراز ظاهر حفره است.

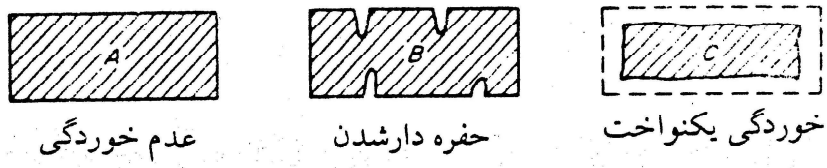


شکل ۱۶-۳ حفره دارشدن یک لوله کندانسور از جنس فولاد زنگ نزن

حفره دار شدن را می‌توان حد فاصل بین خوردگی یکنواخت ومقاومت کامل در مقابل خوردگی دانست. این حالت بطور شماتیکی در شکل ۱۷-۳ نشان داده شده است.

نمونهٔ A اصلاً خورده نشده است. در نمونهٔ C فلز در تمام سطحی که در تماس با محلول خورنده قرار داشته بطور یکنواخت خورده شده است. در نمونه B در فرورفتگیها خوردگی حفره‌ای شدیدی بوقوع پیوسته است. با قرار دادن سه نمونه کاملاً مشابه از فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ در محلول کلرورفریک و افزودن غلظت یا درجه حرارت به سهولت می‌توان این حالات را بترتیب از چپ به راست به دست آورد. محلول کلرورفریک خیلی رقیق و سرد(در زمانهای کوتاه) هیچ گونه اثری روی نمونه ندارد (حالت A)، ولی کلرور فریک غلیظ و داغ، نمونه را بسرعت حل می‌کند(حالت C). مثال بسیار جالب دیگری از این حالت هنگام مطالعه اثر فشار بالای اکسیژن وpH بر خوردگی فولاد بوسیله محلول ۵ درصد نمک طعام بدست آمده است[1]. در شکل ۱۸-۵ نشان داده شده است که با افزایش pH، خوردگی ازنوع یکنواخت، تبدیل به خوردگی حفره‌ای موضعی بسیار شدیدی می‌شود. از pH=۴ به بعد حفره ها بوسیله کلاهکی از مواد

1- O.L.Riggs,j.D.sudbary, and M.Hutchinson,*Corrosion*,16: 94-98 (June 1960)



شکل ۱۷-۳ نمایش شماتیکی حفره دارشدن بعنوان یک حالت میانی

خورنده پوشیده می‌شوند در pH=۱۲ محصولات خوردگی شکل لوله‌ای عجیبی بخود می‌گیرند و سرعت خوردگی در کف لوله ها۱۷۰۰۰mpy بوده است. مکانیزم این اثر در قسمت بعدی آمده است.

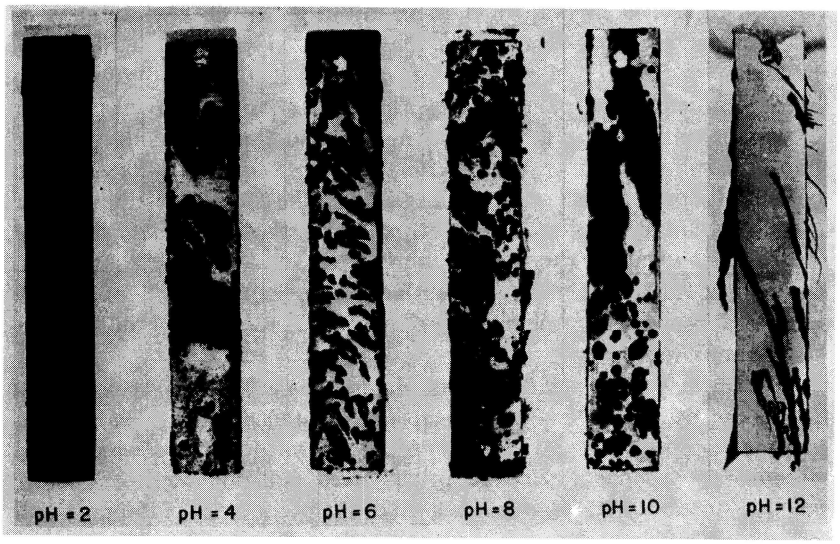
۱۲-۳ طبیعت اتوکاتالیتکی حفره‌دار شدن

حفره‌دار شدن در اثر یک واکنش آندی منحصر بفرد است. این نوع خوردگی اتوکاتالیتیک است. یعنی واکنشهای خوردگی در داخل حفره شرایطی را بوجود می‌آورند که محرک ادامه خودشان هستند. این مطلب در شکل ۱۹-۳ نشان داده شده است. در این جا فلز M بوسیله محلول نمک طعام اکسیژن دار[1] در معرض حفره دار شدن قرار دارد. انحلال سریع فلز در داخل حفره واقع شده در حالیکه احیاً اکسیژن روی سطح مجاور انجام می‌شود. این واکنش خوردگی خود محرک و خود تکثیر[2] می‌باشد. انحلال سریع فلز در داخل حفره باعث ایجاد بار مثبت اضافی در این ناحیه می‌شود که در نتیجه برای برقراری تعادل الکتریکی یونهای کلر بداخل حفره مهاجرت می‌کنند. بدین ترتیب در داخل حفره غلظت بالائی از MCL ایجاد می‌شود و در نتیجه هیدرولیز (معادله ۳-۳)، غلظت بالائی از H^+ بوجود می‌آید. یونهای هیدروژن وکلر باعث تسریع انحلال اکثر فلزات و آلیاژها می‌گردند وشتاب واکنش با گذشت زمان زیادتر می‌شود.

1- Aerated

2- Self stimulating and self propagating

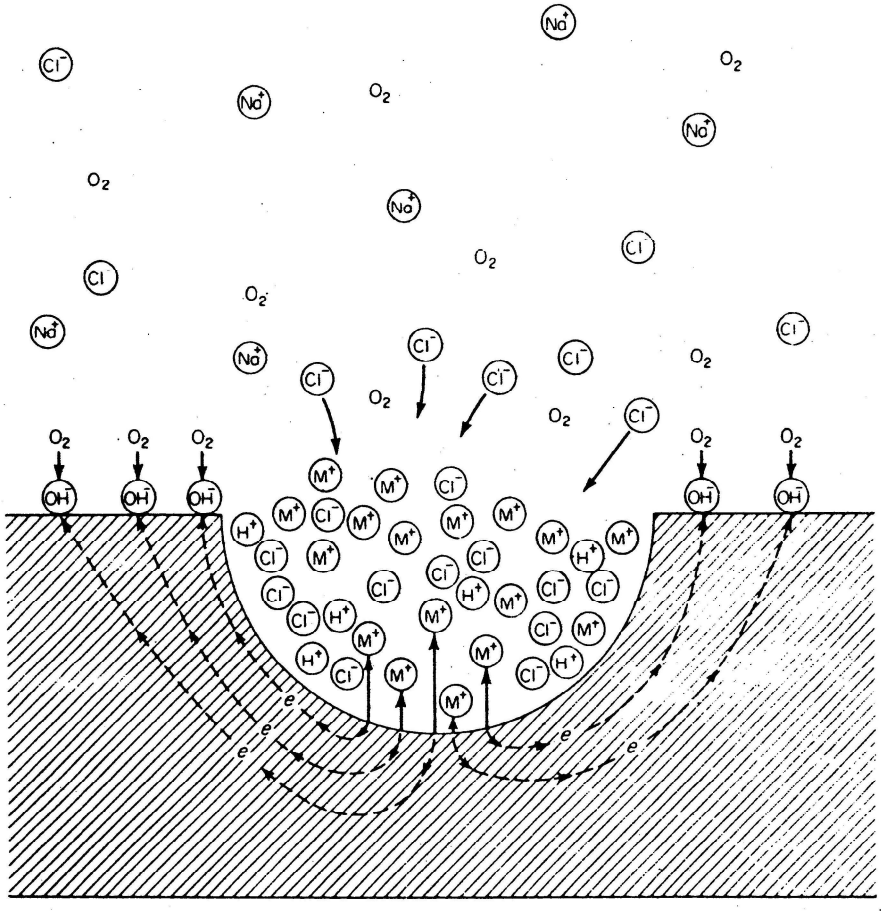
چون قابلیت انحلال اکسیژن در محلولهای غلیظ تقریباً صفر است، هیچ گونه احیاء اکسیژن در داخل حفره صورت نمی‌گیرد. واکنش کاتدی اخیاً اکسیژن روی سطح خارجی مجاور حفره باعث حفاظت آن سطوح در مقابل خوردگی می‌شود. بعبارتی حفره‌ها بقیه سطح فلز را حفاظت کاتدی می کنند.



شکل ۱۸-۳ خوردگی فولاد پس از ۲۴ ساعت در محلول ٪۵ کلرور سدیم و فشار ۵۰۰ پوند براینچ مربع

اگر چه شکل (۱۹-۳) نشان می‌دهد که یک حفره چگونه در اثر خود محرکی رشد می‌کند، لکن درباره شروع حفره چیزی نمی‌گوید.[1] Evans چگونگی شروع حفره ها را بصورت زیر بیان نموده است: یک قطعه فلز M عاری از هر گونه سوراخ یا حفره را در نظر بگیرید که در داخل محلول کلرو سدیم اکسیژن دار فرو برده شده است . اگر به هر دلیلی سرعت انحلال فلز بطور لحظه‌ای در یک نقطه خاص بالاتر باشد، یونهای کلر باین نقطه مهاجرت می‌کنند. چون یونهای کلر انحلال فلز را تسریع می‌کنند، شرایط مساعدی برای خوردگی سریع‌تر فلز در آن نقطه فراهم می‌شود. سرعت انحلال ممکن است در اثر یک خراش سطحی یا یک نابجائی که به سطح رسیده یا نواقص دیگر

1- U. R. Evans, *Corrosion*, 7:238 (1951)



شکل ۱۹ـ۳ فرآیندهای اتوکاتالیتیک در داخل یک حفره

یا غیر یکنواختی ترکیب شیمیائی محلول بطور لحظه‌ای در یک نقطه بالا باشد. واضح است که در مرحله شروع[1] یا مراحل اولیه رشد یک حفره، شرایط تا حدودی ناپایدار می‌باشد. غلظت موضعی و بالای یونهای کلرو هیدروژن ممکن است در اثر کنوکسیون ناگهانی محلول، از بین بروند، زیرا هنوز عمق حفره آنقدر نشده است که محلول موجود در آن ساکن شده و از جریان محلول اصلی در امان بماند. نویسندهٔ کتاب ناپایداری حفره‌های جدید را مشاهده نموده‌است، اکثر آنها بعداز چند دقیقه رشد، از بین می‌رفتند.

1- Initiation

اثر جاذبه که قبلاً ذکر شد نتیجه مستقیم طبیعت اتوکاتالیتیک بودن حفره‌دار شدن است . از آنجائی که برای ادامه فعالیت حفره یک محلول تخلیه در داخل آن لازم است، در نتیجه پایدارترین حفره‌ها آنهایی هستند که در جهت جاذبه رشد می‌کنند. همچنین علت اینکه معمولاً روی سطوح بالائی نمونه‌ها شروع می‌شوند، این است که یونهای کلر بسهولت در این شرایط بدام می‌افتند.

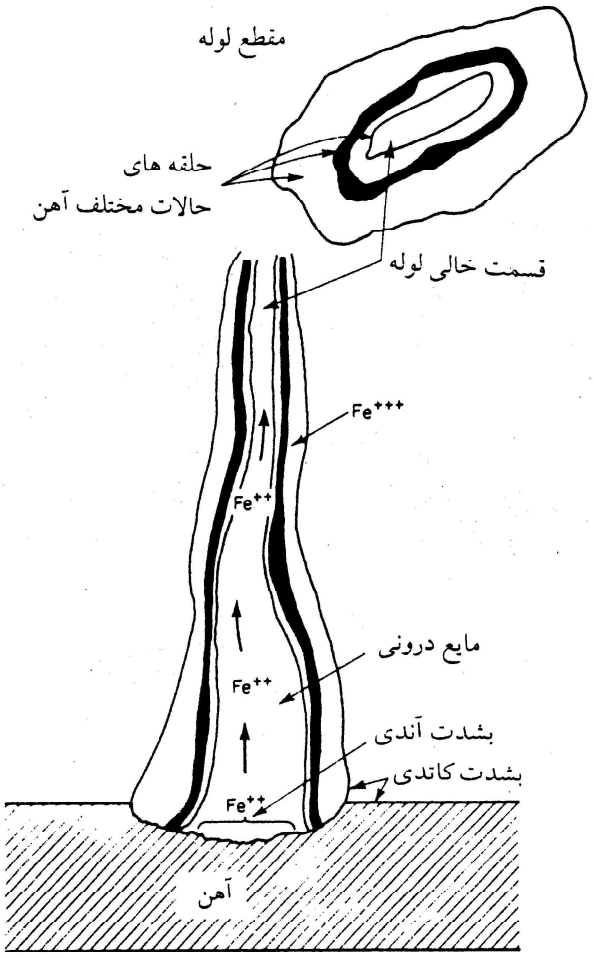
حفره‌ها با محصولات خوردگی لوله‌ای شکل که در شکل ۱۸ـ۳ نشان داده شده است، به وسیله مکانیزم فوق الذکر رشد می‌کنند. در شکل ۲۰ـ۳ مکانیزمی که ریگز و همکارانش[1] پیشنهاد نموده‌اند نشان داده شده است. در فصل مشترک بین حفره و سطح مجاور ، در اثر واکنش بین OH^- تولید شده بوسیله واکنش کاتدی و محصولات حاصل از خوردگی حفره‌ای ، هیدروکسید آهن تشکیل می‌شود، که سپس بوسیله اکسیژن حل شده در محلول به $Fe(OH)_3$,Fe_3O_4,Fe_2O_3 و اکسیدهای دیگر ، اکسید می‌شود. همانطور که در شکل ۲۰ـ۳ نشان داده شده است این حلقه زنگ بصورت یک لوله رشد می‌کند، اکسیدهای تشکیل دهنده لوله بوسیله تفرق بوسیله اشعه X تشخیص داده شده‌اند.

مقایسه شکلهای ۲۰ـ۳، ۱۹ـ۳، ۱۰ـ۳، نشان می‌دهد که مکانیزم رشد حفره اساساً شبیه خوردگی شیاری است. این شباهت منجربه این نظریه شده است که حفره‌دار شدن در حقیقت حالت خاصی از خوردگی شیاری است. این نظریه دارای مزایایی است چون کلیه سیستمهایی که خوردگی حفره‌ای از خود نشان می‌دهند، مستعد به خوردگی شیاری می‌باشند (مثلاً فولاد زنگ‌نزن در کلرورفریک یا آب دریا) ، لکن عکس این مطلب همواره صحیح نیست. اکثر سیستمهائی که از خود خوردگی شیاری نشان می‌دهند سطوح آزاد آنها حفره‌دار نمی‌شود. بنظر می‌رسد که اگرچه حفره‌دار شدن کاملاً شبیه خوردگی شیاری است، لکن بایستی توجه خاصی به آن معطوف داشت زیرا این یک نوع خاصی از خوردگی شیاری است. بعبارت دیگر این نوع خوردگی هیچ گونه شیاری نیاز ندارد، بلکه خودش آنرا بوجود می‌آورد.

۱۳ـ۳ ترکیب شیمیائی محلول

از نظر مسائل عملی، اکثر انهدامهای ناشی از حفره‌دار شدن در اثر کلروها و

1- O.L.Riggs, J.D.Sudbury, and M.Hutchinson



شکل ۲۰ـ۳ مکانیزم رشد لولهٔ خوردگی

یونهای حاوی کلر می‌باشند. کلرورها به مقادیر مختلف دراکثر آبها و محلولهای آبی وجود دارند. اکثر تجهیزات در آب دریا و آبهای نمک دار کار می‌کنند. نگهداری هیپوکلریت ها (مواد سفیدکننده)[1] بخاطر تمایل قوی آنها برای حفره‌دار کردن فلز همراه با مشکلاتی است. مکانیزمهای حفره‌دار شدن بوسیله کلرورها هنوز تحت بررسی است و دقیقاً روشن نشده است . شاید بهترین توجیه، تمایل تشکیل اسید کلرورها و قدرت بالای اسید آزاد آنها (HCl) باشد. اکثر حفره‌دار شدنها به همراه هالوژنها

1- Bleaches

می‌باشد، دراین رابطه کلرورها، برومورها، و هیپوکلریت ها متداول ترین و رایج ترین می‌باشند. فلورورها و یدورها قدرت تمایلات حفره‌دار نمودن کمتری دارند.

یونهای اکسیدکننده فلزی با کلرورهاقدرت حفره‌دار کردن زیادی دارند. هالوژنیدهای مس، آهن و جیوه شدیداً خورنده می‌باشند. حتی مقاومترین آلیاژهای فعلی (از نظر مقاومت خورندگی) بوسیله کلرور مس ($CuCl_2$) و کلرورآهن ($FeCl_3$) حفردار می‌شوند. هالوژنیدهای یونهای غیر اکسیدان فلزی ($NaCl, CaCl_2$) با شدت بسیار کمتری باعث حفره‌دار شدن می‌شوند.

برای ایجاد خوردگی، کلرورمس و آهن نیازی به وجود اکسیژن ندارند. زیرا کاتیونهای آنها واکنش احیاء را انجام می‌دهند. واکنش احیاء این کاتیونها بشرح زیر می‌باشد.

$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad (۳-۴)$$

$$Fe^{+++} + e^- \rightarrow Fe^{++} \qquad (۳-۵)$$

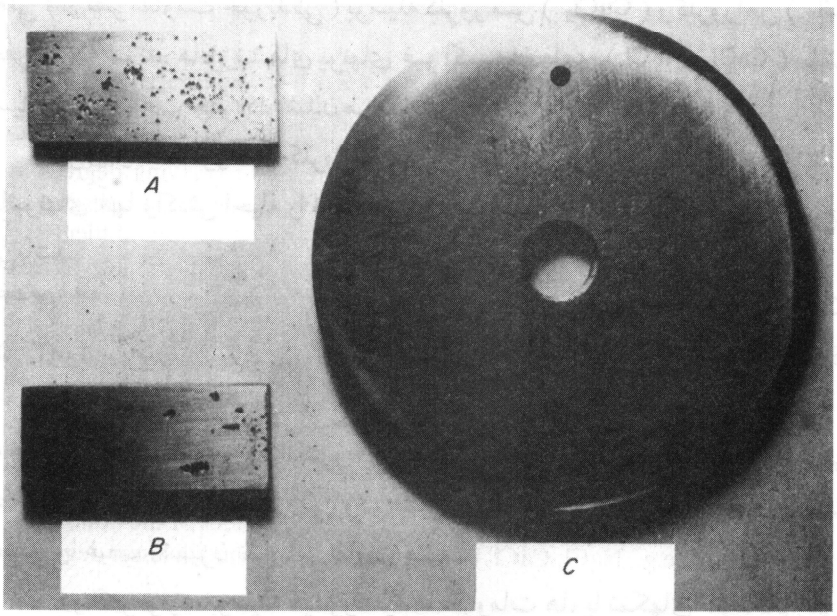
به عبارت دیگر اینها گیرنده الکترون هستند. علت اینکه کلرورفریک بطور وسیعی در مطالعات حفره‌دار شدن بکار می‌رود، همین مسئله است. واکنشهای فوق نسبت به حضور یا غیاب اکسیژن تقریباً بی‌تفاوت هستند.

در اکثرموارد، بوسیله هیدروکسیدها، کرومات ها، یا نمکهای سیلیکاتی می‌توان مانع حفره‌دار شدن شد. لکن اگر غلظت این مواد کافی نباشد حفره‌دار شدن شدت می‌یابد.

۳-۱۴ سرعت حرکت

حفره‌دار شدن معمولاً بهمراه محیط خورنده در حالت ساکن و مرده مثل مایع درون یک تانک یا مایع جمع شده در یک قسمت غیر فعال سیستم لوله کشی اتفاق می‌افتد. افزایش سرعت حرکت محیط خورنده غالباً این نوع خوردگی را تقلیل می‌دهد. مثلاً یک پمپ از جنس فولاد زنگ نزن که برای انتقال آب دریا بکار می‌رود، اگر دائماً کار کند عمر بیشتری خواهد داشت، ولی اگر مدتهای طولانی در حال توقف باشد، سوراخ خواهد شد. شکل ۲۱-۳ این نکته را نشان می‌دهد. جنس آلیاژ، فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ و محیط خورنده محلول کلرورفریک اسیدی در درجه حرارت بالا است. این آزمایش در

شرایط مشابه تکرار شد (زمان آزمایش ۱۸ ساعت)، نمونهٔ C دارای سرعت بالا (حدود ۴۰ فوت بر ثانیه) بوده و نمونه A چند فوت بر ثانیه، در حالیکه نمونه B در حالت سکون قرار داشت. تمام نمونه‌ها حفره‌دار شدند لکن عمق نفوذ روی نمونه C نسبتاً کم بوده و روی نمونه A شدیدتر و بزرگترین و عمیقترین حفره‌ها روی نمونه B بوجود آمده‌اند.



شکل ۲۱ـ۳ تاثیرسرعت بر حفره‌دار شدن فولاد زنگ‌نزن

۱۵ـ۳ متغیرهای متالورژیکی

آلیاژهای فولاد زنگ‌نزن ، برای حفره‌دار شدن مستعدتر از تمام گروههای دیگر فلزات وآلیاژها هستند. در نتیجه مطالعات بسیاری برای بهبود اصلاح مقاومت حفره‌دار شدن فولادهای زنگ‌نزن انجام شده است. نتایج این گونه مطالعات در جدول ۷ـ۳ آمده است.

نگهداری انواع فولادهای زنگ‌نزن ۳۰۴ و ۳۱۶ در درجه حرارت حساس شدن (۹۵۰ تا ۱۴۵۰ فارنهایت) مقاومت حفره‌دار شدن آنها را تقلیل می‌دهد . فولادهای زنگ‌نزن آستینتی موقعی که از بالای ۱۸۰۰ درجه فارنهایت در عملیات در عملیات

حرارتی انحلالی محلولی[۱] سریع سرد شوند[۲] بیشترین مقاومت در برابر حفره‌دار شدن را از خود نشان می‌دهند. کارسرد شدید، حفره‌دار شدن فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ را در کلرورفریک تشدید می‌کند. در اکثر محصولات نوردی فولاد زنگ‌نزن ، معمولاً حفره‌دار شدن در لبه‌ها اتفاق می‌افتد.

غالباً کیفیت سطح تاثیر زیادی روی حفره‌دار شدن دارد. حفره‌دار شدن و

جدول ۷-۳ اثرات عناصر آلیاژی بر مقاومت در برابر حفره‌دار شدن آلیاژهای فولاد زنگ‌نزن

نام عنصر	تاثیر روی مقاومت در برابر حفره‌دار شدن
کروم	افزایش می‌دهد
نیکل	" "
مولیبدن	" "
سیلیسیم	کم می‌کند. با مولیبدن افزایش می‌دهد.
تیتانیم	در کلرور فریک کم می‌کند، در بقیه موارد بی‌اثر است
کلومبیم	
گوگرد	کم می‌کند
سلنیم	
کربن	کم می‌کند مخصوصاً در حالت حساس شده
نیتروژن	افزایش می‌دهد

منبع : N.D.Greene and M.G.Fonmtana, *Corresion*,Vol.15;P.25t (1959).

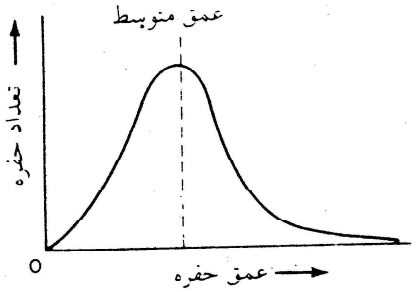
خوردگی موضعی روی سطوح پولیش شده کمتر از سطوح اچ شده و یاسائیده شده اتفاق می‌افتد . لکن معمولاً حفره‌هائی که روی سطوح پولیش شده بوجود می آیند بزرگتر بوده و نسبت به سطوح زبر با سرعت زیادتری به داخل نفوذ می‌کنند. از نظر حفره‌دار

1- Solution Anneal 2- Quench

شدن فولاد معمولی مقاومتر از فولاد زنگ‌نزن است. مثلاً حفره‌دار شدن لوله‌های کندانسور از جنس فولاد زنگ نزن که در معرض آب شور یا آب دریا قرار دارد را می‌توان با جایگزین کردن آنها به وسیله لوله‌های معمولی فولادی کمتر نمود. اگرچه خوردگی عمومی فولاد معمولی خیلی بیشتر از فولاد زنگ‌نزن است ولی بعلت حفره‌دار شدن سوراخ نخواهد شد.

۳-۱۶ ارزیابی حفره‌دار شدن

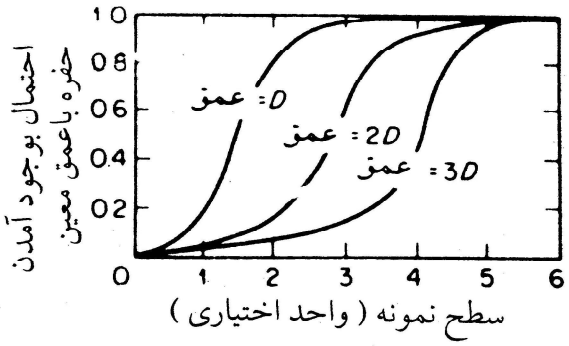
چون حفره‌دار شدن یک نوع خوردگی موضعی و متمرکز است، آزمایشات معمولی اندازه‌گیری تقلیل وزن را نمی‌توان برای ارزیابی یا حتی مقایسه درمورد آن بکار برد. چون تقلیل وزن فلز خیلی کم بوده و عمق نفوذ را نشان نمی‌دهد. اندازه‌گیری عمق حفره‌ها ، بخاطر وجود توزیع آماری اندازه‌های مختلف روی یک نمونه به شکل ۲۲-۳، پیچیده می‌گردد. توجه کنید که گرفتن عمق متوسط روش ضعیفی برای تعیین خسارت حفره‌دار شدن است ، زیرا همواره عمیق‌ترین حفره است که باعث انهدام می‌گردد.



شکل ۲۲-۳ رابطه بین عمق حفره و تعداد حفره‌هائی که روی سطح یک نمونه خورده شده وجود دارد.

بررسی شکل ۲۲-۳ نشان می‌دهد که اندازه‌گیری عمیترین حفره روش مطمئن‌تری برای بیان خوردگی حفره‌ای می‌باشد . این مطلب صحیح است، لکن این‌گونه اندازه‌گیری ها را هیچ گاه نبایستی برای پیش بینی عمر تجهیزات بکاربرد، زیرا عمق حفره همچنین تابعی از اندازه سطح نمونهٔ در معرض تماس با محیط خورنده می‌باشد .

این مسئله در شکل ۲۳-۳ نشان داده شده است. در این شکل احتمال نسبی پیدا کردن حفره‌ای با عمق مشخص بصورت تابعی از سطح نمونه رسم شده است . مثلاً احتمال پیدا کردن حفره‌ای به عمق D روی نمونه‌ای بامساحت واحد، حدود ۰/۲ (یا ۲۰ درصد) است. درنمونه‌ای که سطح آن چهار برابر بزرگتر است، احتمال پیدا کردن حفره‌ای بهمین عمق تقریباً صد در صد است واحتمال پیدا کردن حفره‌ای به عمق 2D روی همین نمونه ۹۰ درصد است. بنابراین پیش بینی عمر یک کارخانه بزرگ بر اساس آزمایشات روی نمونه‌های کوچک آزمایشگاهی عاقلانه نخواهد بود. لکن برای مقایسه مقاومت حفره‌دار شدن در آزمایشگاهها می‌توان از ماکزیمم عمق حفره بعنوان یک تقریب خوب استفاده نمود.



شکل ۲۳-۳ عمق حفره بعنوان تابعی از سطح نمونه که در معرض محیط خورنده قرار دارد.

۱۷-۳ جلوگیری

روشهائی که برای مبارزه با خوردگی شیاری ذکر گردید معمولاً برای حفره‌دار شدن نیز بکار می‌رود. فلزاتی که در مراحل آزمایشگاهی حفره‌دار شوند، یا تمایل به حفره‌دار شدن داشته باشند را نبایستی بعنوان فلز ساختمانی برای ساخت کارخانه یا تجهیزات آن به کاربرد. بعضی آلیاژها دربرابر حفره‌دار شدن مقاومتر از بعضی دیگر هستند. مثلاً با افزودن ۲ درصد مولیبدن به فولاد زنگ‌نزن ۱۸-۸s (نوع ۳۰۴) فولاد ۱۸-۸SMO (نوع ۳۱۶) بوجود می‌آید که دارای مقاومت بسیار زیادی در برابر حفره‌دار

شدن می‌باشد. ظاهراً علت این افزایش بوجود آوردن پوسته سطحی غیر فعال محافظ تر یا پایدارتر می‌باشد. این دو آلیاژ آنقدر برای استفاده از این نظر با هم تفاوت دارند که اولی برای استفاده در آب دریا بکار برده نمی‌شود، لکن دومی را گاهی اوقات برای استفاده در آب دریا توصیه می‌کنند. بهترین روش این است که آلیاژهائی بکار برده شوند که در محیط مورد نظر حفره‌دار نمی‌شوند. بعنوان یک راهنمای کلی، لیست زیر از فلزات و آلیاژها را می‌توان بطور کیفی بکار برد. لکن قبل از انتخاب نهائی ، حتماً بایستی در محیط مورد نظر آزمایشات لازم انجام گیرد.

فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۰۴،
فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۱۶،
هستولی F، نیونل یا دوریمت ۲۰،
هستولی C یا کلریمت ۳
تیتانیم،

افزون ممانعت کننده‌ها[۱] گاهی اوقات مفید است. لکن در صورتی که خوردگی کاملاً متوقف نگردد، می‌تواند روش خطرناکی می‌باشد، زیرا در صورتی که خوردگی حفره‌ای کاملاً متوقف نگردد، حفره‌دار شدن تشدید می‌شود.[۲]

خوردگی بین دانه‌ای[۳]

طبیعت فعال‌تر مرز دانه‌ها نسبت به خود دانه ها در فصل ۲ بحث شد. در اکثر کاربردها یا استفادهٔ فلزات ، این خاصیت مرزدانه‌ها بی‌نتیجه بوده یا کم اهمیت می‌باشد.

1- Inhibitors

۲- برای مطالعه بیشتر در مورد حفره دار شدن رجوع شود به:

N.D.Greene and M.G.Fontana,A Critical Analysis of Pitting Corrosion,
Corrosion 15:41-47 (January, 1959).

Also,

An Electrochemical Study of Pitting Corrosion in Stainless Steels-Part 1,Pit Growth; Part 2,Polarization Measurements, PP.48-60 in the same volume by the same authors.

3- Intergranular Corrosion

اگر یک فلز در یک شرایط خاص ناپایدار باشد و در نتیجه خورده شود، چون مرزدانه‌ها معمولاً کمی فعالتر از خود دانه‌ها می‌باشند، بنابراین خوردگی یکنواخت بوجود می‌آید. لکن ، تحت بعضی شرایط ، مرز دانه‌ها نسبت به دانه‌ها خیلی فعال‌تر می‌شوند و خوردگی بین دانه‌ای بوجود می‌آید. خوردگی موضعی و متمرکز در مرز دانه‌ها یا نواحی نزدیک به آنها در حالیکه خود دانه‌ها یا اصلاً خورده نشده اند یا کم خورده شده‌اند، راخوردگی بین دانه‌ای می‌نامند. آلیاژ پودر می‌شود (دانه‌ها یا کریستالها جدا می‌شوند) و یا استحکام خود را از دست می‌دهد.

خوردگی بین دانه‌ای بوسیله ناخالصیهای موجود در مرزدانه‌ها، غنی شدن یا فقیر شدن مرزدانه‌ها نسبت به یک عنصر آلیاژی در این نواحی واقع می‌شود. مقادیر جزئی آهن در آلومینیوم که قابلیت انحلال کمی برای آهن دارد، به مرزدانه‌ها رفته و باعث خوردگی بین دلنه‌ای می‌شوند. فقیر شدن[1] مرزدانه‌ها نسبت به کرم باعث خوردگی بین دانه‌ای فولادهای زنگ‌نزن می‌گردد. بر اساس اندازه‌گیری کشش سطحی، ثابت شده‌است که در مرزدانه‌های برنج مقدار روی (Zn) بیشتر از مقدار آن در داخل دانه‌ها می‌باشد.

۱۸-۳ فولادهای زنگ‌نزن آستینتی

خوردگی بین دانه‌ای باعث انهدامهای متعدد فولادهای زنگ‌نزن ۸-۱۸ شده است. این نوع خوردگی در محیط هایی اتفاق می‌افتد که آلیاژ در آن محیط دارای مقاومت بسیار خوب یا عالی می‌باشد. موقعیکه این فولادها در محدوده ۹۵۰°F تا ۱۴۵۰°F (۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد) حرارت داده می‌شوند، با صطلاح مستعد و آماده برای خوردگی بین دانه‌ای می‌شوند. این حالت را حساس شدن[2] می‌گویند. مثلاً روش اینکه در آزمایشگاه یک نمونه را عمداً حساس کنیم این است که آنرا در ۱۲۰۰ درجه فارنهایت به مدت یکساعت حرارت دهیم .

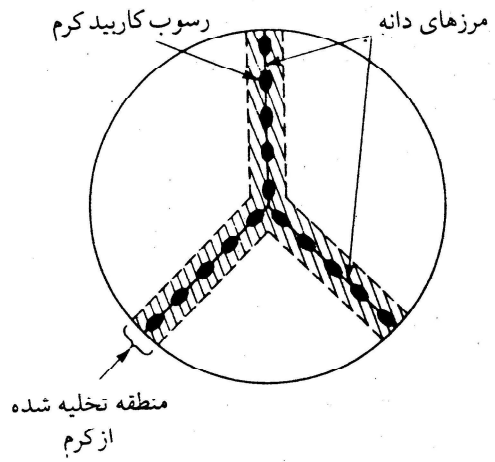
خوردگی بین دانه‌ای در اثر فقیر شدن یا تخلیه شدن نواحی مجاور مرزدانه‌ها نسبت به کرم می‌باشد. افزودن کرم در فولاد معمولی باعث مقاوم شدن آن در اکثر محیطها می‌شود. (خاصیت زنگ‌نزن): معمولاً برای اینکه فولاد با صطلاح زنگ‌نزن بشود، بیشتر از ۱۰ درصد کرم لازم است. اگر مقدار کرم بشدت کم شود، سرعت

1- Depletion

2- Sensitization

خوردگی تقریباً به مقدار سرعت خوردگی فولاد معمولی خواهد رسید.

در محدوده درجه حرارت ذکر شده ، کاربیدکرم $Cr_{۲۳}C_۶$ (وکربن) تقریباً در محلول جامد نامحلول بوده و چنانچه مقدار کربن حدود ۰/۰۲ در صد یا بیشتر باشد بصورت رسوباتی از محلول جامد جدا می‌شود، و در نتیجه در حوالی مرزدانه‌ها کرم از محلول جامد خارج شده و نتیجه آن فلزی با درصد کرم پائین در نواحی مجاور مرزدانه‌ها می‌باشد. تحت اثر محلول شیمیائی، کاربید کرمی که در مرزدانه‌ها راسب شده خورده نخواهد شد، بلکه نواحی تخلیه شده از کرم در حوالی مرزدانه خورده خواهند شد، بعلت نداشتن کرم (یا پائین بودن مقدار آن) این نواحی از مقاومت کافی در محیط خورنده برخوردار نیستند. فولاد زنگ‌نزن معمولی ۸-۱۸ ، نوع ۳۰۴ معمولاً دارای ۰/۰۶ تا ۰/۰۸ در صد کربن است، لذا مقادیر مازاد کربن برای راسب شدن کاربید کرم وجود دارد. این وضعیت در شکل ۲۴-۳ نشان داده شده است. در درجه حرارت حساس شدن کربن به سهولت بطرف مرز دانه ها نفوذ (دیفوزیون) می‌کند ولی کرم از موبیلیته کمتری در این درجه حرارت برخوردار است. سطح موجود در مرز دانه ها تشکیل سطوح جدید و یا به عبارت دیگر کاربید کرم را آسان‌تر می‌سازند.



شکل ۲۴-۳ نمایش شماتیکی مرز دانه ها در فولاد زنگ نزن نوع ۳۰۴ که حساس شده است.

دلایلی وجود دارند که نشان می‌دهند مقدار کرم در مرز دانه ها خیلی کم می‌شود یا حتی صفر می‌گردد. فرض کنید مقدار کرم مرز دانه ها به ۲ درصد تقلیل پیدا کند، در نتیجه مقاومت خوردگی مرز دانه ها کم می‌شود. چون آلیاژ با ترکیب شیمیائی مختلف در تماس با یکدیگر بوده و نسبت سطحی بسیار نا مناسبی وجود دارد، نواحی تخلیه شده از کرم دانه ها را محافظت خواهند نمود. در نتیجه نواحی مرزی بسرعت خورده می‌شوند و خود دانه ها یا خورده نخواهند شد و یا اگر خورده شوند، مقدار خوردگی آنها اندک خواهد بود.

اگر این آلیاژ بصورت ورق نازکی بود و سطح مقطع مرز دانه ها را مشاهده می‌کردیم، چیزی شبیه به شکل ۲۵-۳ می‌دیدیم. نواحی خورده شده بصورت شیارهای باریک و عمیق در بزرگ نمائی های پائین (مثلاً ۱۰×) دیده می‌شدند.

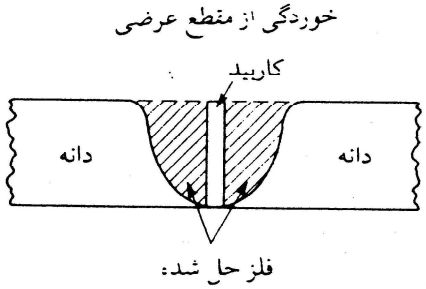
رسوبات کاربید کرم را، سالها بعنوان "ذرات" در نظر می‌گرفتند زیرا آنقدر کوچک بودند که امکان مطالعهٔ عمیق آنها بوسیله میکروسکوپ نوری وجود نداشت. نیلسن و ماهلا[1] از شرکت دوپانت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشان داده‌اند که کاربیدها تشکیل یک لایهٔ نازکی بدور دانه ها با ساختمانی شبیه برگ می‌دهند. شکل ۲۶-۳، که نتایج کار آنها رانشان می‌دهد، کاربیدهای کرم برگ مانند رانشان می‌دهد بعد از آنکه قسمت فلزی بوسیلهٔ اسید کلریدریک قوی حل شده است. این همچنین بر نکته‌ای که در شکل ۲۵-۳ نشانداده شده تاکید می‌کند که خود کاربیدها خورده نمی‌شوند و فلزی که در مجاورت آنها قرار دارد و از کرم فقیر گردیده خورده می‌شود. در حقیقت اسید کلریدریک قوی تمام آلیاژ نوع ۸-۱۸ را بدون توجه به نوع عملیات حرارتی حل می‌کند.

۱۹-۳ فاسد شدن خط جوش[2]

قبل از آنکه مکانیزم خوردگی بین دانه‌ای روشن شود، در تاریخ فولادهای زنگ نزن، انهدامهای زیادی واقع گردید. هنوز هم موقعی که این اثر در نظر گرفته نشود، انهدامهائی صورت می‌گیرد. این حالت در ساختمانهائی که جوشکاری شده‌اند واقع می‌شود و ناحیه خورده شده بموازات خط جوش و نزدیک بآن است بدین جهت آنرا فاسد شدن یا پوسیدگی خط جوش نیز می‌نامند. این ناحیه در شکل ۲۷-۳ در سمت

1- Nielsen,Mahla

2- Weld Decay

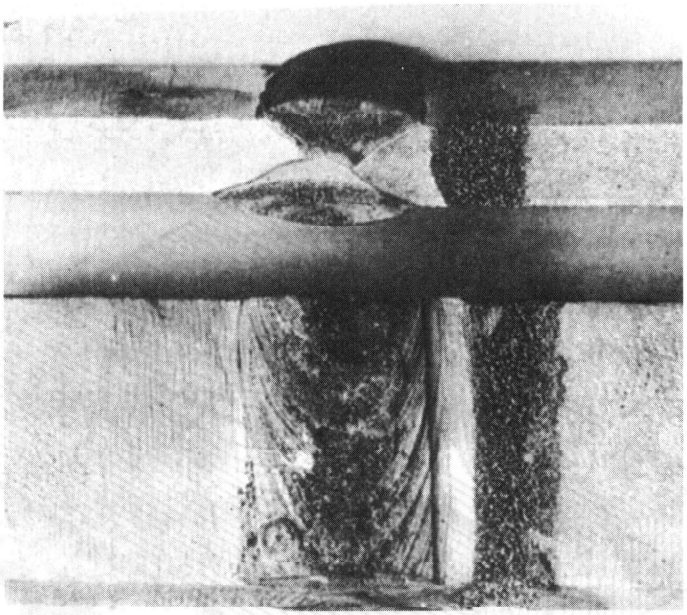


شکل ۲۵-۳ مقطع ناحیه خورده شده شکل ۲۴-۳



شکل ۲۶-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی کاربیدها که از فولاد زنگ نزن ۳۰۴ جدا گردیده‌اند.(۱۳۰۰۰×)

راست خط جوش نشان داده شده است. ظاهر زبر و شکر مانند بخاطر دانه هائی است که بیرون زده‌اند و هر لحظه ممکن است از فلز جدا شوند. این نمونه بعد از جوشکاری در معرض اسید نیتریک جوشان قرار گرفت. عدم وجود پوسیدگی در طرف چپ خط جوش در قسمت ۲۰-۳ توضیح داده خواهد شد.

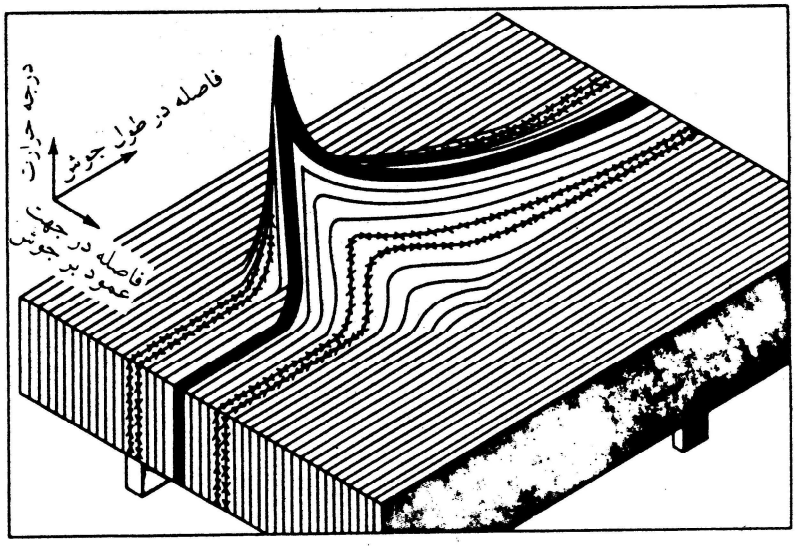


شکل ۲۷-۳ خوردگی بین دانه‌ای در منطقهٔ پوسیدگی جوش - سمت راست، نوع ۳۰۴، سمت چپ، پایدار شده بوسیله تیتانیم.

فلز در منطقه فاسد شده حتماً در محدودهٔ درجه حرارت حساس شدن، حرارت دیده است. در شکل ۲۸-۳[1] نحوه توزیع درجه حرارت و گرما به هنگام جوشکاری نشان داده شده است.تغییرات دما در این سیستم را می توان بدین صورت تصور نمود که اگر یک قطعهٔ کوه مانند را روی یک میز در زیر یک سفرهٔ لاستیکی حرکت دهیم حرکت این قطعهٔ نشان دهندهٔ مسیر خط جوش ورق می باشد. صعود و سقوط هر نوار نشان دهندهٔ صعود و سقوط دما در ورق می باشد. خط سیاه رنگ وسط نشان دهنده مرکز یا خط وسط جوش است که بالاترین درجه حرارت را دارد (بالای نقطه ذوب است). در شکل ۲۸-۳، خطوطی که با× مشخص شده‌اند نشان دهنده مناطقی است که در درجه حرارت حساس شوندگی قرار دارند. این خطوط معادل ناحیهٔ فاسد شدن خط جوش در شکل ۲۸-۳ هستند.

1- L.R.Honnaker,*Chem.Eng.Progr.*,Vol.54:P.79-82(1958).

خط مرکزی جوش —
محدوده حرارتی که
باعث پوسیدگی جوش می‌شود x



شکل ۲۸-۳ نحوهٔ تغییر درجه حرارت و انتقال حرارت در مرحلهٔ جوش بطور شماتیکی. یک قطعهٔ مخروطی را در نظر بگیرید که در زیر یک صفحهٔ لاستیکی در حال حرکت است. صعود وسقوط هر نوار نشاندهندهٔ صعود و سقوط درجه حرارت نقاط ورق جوشکاری شده است.

شکل ۲۹-۳ همان تصویر را بصورت دیگری نشان می‌دهد. ترموکوپلهائی در نقاط A و B وC وD قرار داده شده‌اند و نحوه تغییر درجه حرارت هر کدام بر حسب زمان در حین جوشکاری رسم شده‌است. فلز در نقاط B و C (و بین این دو نقطه) به مدتهای مختلفی در درجه حرارت حساس شدن قرار گرفته است. تغییرات درجه حرارت با زمان به اندازه یا ضخامت فلزی که جوشکاری می‌شود، به زمان جوشکاری ونوع جوشکاری بستگی دارد. مثلاً ورقهای نازک بسرعت جوشکاری می‌شوند در حالی که ورقهای ضخیم ممکن است نیاز به چند بار جوشکاری داشته باشند.در مورد

ورقهای به ضخامت $\frac{۱}{۳۲}$ اینچ (۳ میلیمتر) و کمتر، زمان قرار گرفتن در درجه حرارت حساسیت زیاد نیست و در محیطهائی که بویژه از نظر این نوع خوردگی برای فولادهای زنگ نزن مضر نباشند باعث خوردگی بین دانه‌ای نمی‌شود. جوشکاری متقاطع[۱] اساساً زمان قرار گرفتن در این محدوده درجه حرارت را دو برابر خواهد نمود و مقدار قابل توجهی رسوب کاربیدی بوجود خواهد آمد.

اثرات زمان و درجه حرارت یکی از دلایلی می‌باشد که جوشکاری قوس الکتریکی را بیشتر از جوشکاری گازی در مورد فولادهای زنگ نزن بکار می‌برند. جوشکاری الکتریکی با سرعت بیشتر، گرمای شدید و متمرکزی تولید می نماید. جوشکاری گازی ناحیه وسیعتری از فلز را در محدوده درجه حرارت حساسیت نگه می دارد و بدین ترتیب کاربید بیشتری راسب می‌گردد.

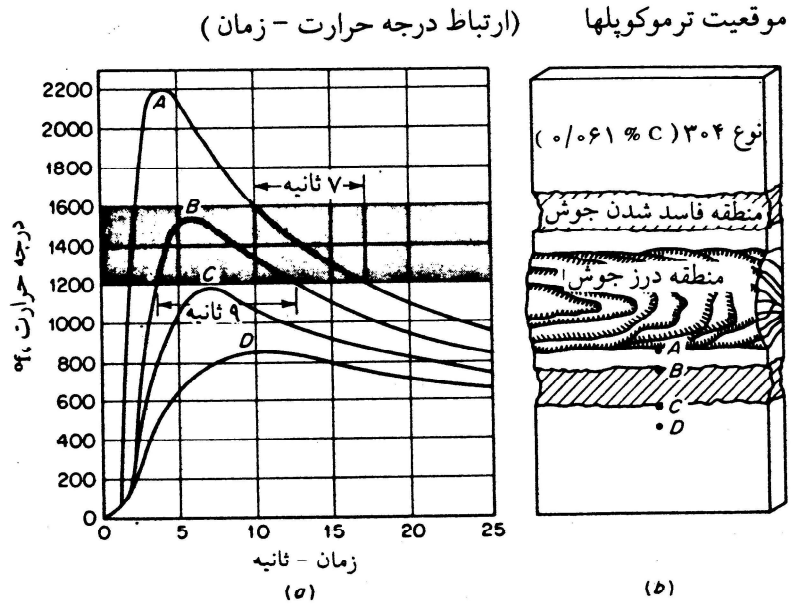
بایستی تاکید شود که فولاد زنگ نزن حساس شده در تمام محیطهای خورنده از بین نخواهد رفت، زیرا این فولادها غالبا" در مواقعی بکار می‌روند که از تمام قدرت آنها در مقابل خوردگی استفاده نمی‌شود و مخصوصا" در محیطهائی بکار می‌روند که از نظر خوردگی موضعی مشکلی بوجود نمی آورند. مثالهائی از کاربردهای فولاد زنگ نزن شامل تجهیزاتی که با غذا سر و کار دارند، دستشوئی های آشپزخانه، زه های اتومبیل و نمای ساختمانها می گردد. لکن در محیطهای خورنده‌تر باید فلز تماما" در بهترین حالت وبالاترین مقاومت در برابر خوردگی قرار داشته باشد.

۲۰-۳ کنترل فولادهای زنگ نزن آستینتی

برای کنترل یا مینیمم کردن خوردگی بین دانه‌ای در فولادهای زنگ نزن آستینتی سه روش بکار می‌رود: (۱) در درجه حرارت بالا فلز تحت عملیات حرارتی محلولی قرار داده می‌شود و سپس در آب سریع سرد می‌شود[۲]، (۲) اضافه کردن عناصری که تمایل شدیدی به تشکیل کاربید دارند. این عناصر را پایدار کننده‌ها[۳] می‌نامند، (۳) تقلیل کربن فولاد به کمتر از ۰/۰۳ درصد.

عملیات حرارتی محلولی در صنعت مشتمل بر حرارت دادن در ۱۹۵۰ تا ۲۰۵۰ درجه فارنهایت (۱۰۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد) و سپس سرد کردن سریع در آب

1- Cross Welds
2- Solution-Quenching
3- Stabilizers



شکل ۲۹-۳ درجه حرارتهای نقاط مختلف هنگام جوشکاری قوسی فولاد زنگ نزن نوع ۳۰۴

می‌باشد. در این درجه حرارتها کاربید کرم حل می‌شود و در نتیجه آلیاژ همگن تر و یکنواخت تری بدست می‌آید. فولادهای زنگ نزن آستینتی که به بازار ارائه می‌شوند اکثراً در این حالت قرار دارند. چنانچه در حین کار جوشکاری لازم شود، برای از بین بردن حساسیت بایستی عملیات حرارتی فوق را بکار برد که از نظر اقتصادی مشکل بزرگی برای تجهیزات بزرگ می‌باشد و در حقیقت برای عملیات حرارتی تانکهای بزرگ کوره‌های مناسب وجود ندارد. به علاوه گاهی اوقات جوشکاری در کارخانه مصرف کننده آلیاژ،ضروری است. مثلاً برای تعمیرات یا برای وصل یک لوله به تانک .

سریع سرد کردن یا کوئنچ کردن از درجه حرارت آنیل محلولی خیلی مهم است. اگر سرد کردن کم باشد، تمامی ساختمان به خوردگی بین دانه‌ای حساس خواهد شد.

عناصر پایدارکننده یا عناصری که میل ترکیبی زیادی برای تشکیل کاربید دارند، مثل کلومبیم (یا کلومبیم + تانتال) و تیتانیم برای تولید انواع فولادهای زنگ نزن ۳۴۷ و ۳۲۱ بکار برده می‌شوند. این عناصر نسبت به کرم میل ترکیبی بسیار شدیدتری با کربن

دارند وبمقدار کافی به فولاد اضافه می‌شوند تا با تمام کربن در فولاد ترکیب شوند. ورقه سمت چپ در شکل ۲۷-۳ که پوسیدگی جوش نشان نمی‌دهد از نوع ۳۲۱ می‌باشد. نوع ۳۴۷ نیز در مقابل پوسیدگی نشان داده شده در سمت راست این شکل مصونیت دارد.

تقلیل کربن به کمتر از ۰/۰۳ درصد (نوع ۳۰۴ L) باعث می‌شود که در اکثر کاربردها کاربید کافی برای بوجود آمدن خوردگی بین دانه‌ای بوجود نیاید. گاهی اوقات این نوع فولادها را فولادهای بسیار کم کربن[1] نیز می نامند. شکل ۳۰-۳ وضعیتی مشابه شکل ۲۷-۳ می‌باشد، لکن در اینجا در ورق فولاد زنگ نزن بسیار کم کربن، پوسیدگی خط جوش وجود ندارد. شیارهای عمودی در این شکل در اثر خط جوشی است که در طرف دیگر نمونه وجود دارد.

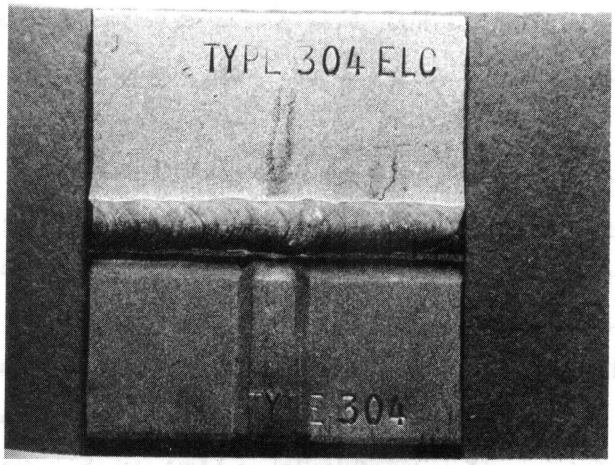
فولادهای زنگ نزن ۸-۱۸ در آغاز دارای حدود ۰/۲ درصد کربن بودند، لکن بسرعت مقدار کربن آنها را به ۰/۰۸ درصد تقلیل دادند زیرا انهدامهای زیادی در اثر پوسیدگی خط جوش بوجود آمد. کم کردن کربن زیر ۰/۰۸ درصد عملی نبود، تا موقعی که کشف شد که با دمیدن اکسیژن در مذاب، کربن سوخته می‌شود و فروکرم کم کربن بدست آمد.

این فولادهای زنگ نزن دارای قابلیت انحلال بالائی برای کربن در حالت مذاب می‌باشند ولذا تمایل عجیبی برای جذب کربن دارند. مثلاً" موقعی که جوشکار قبل از جوشکاری محل جوش را بدقت با پارچه روغنی یا نفتی تمیز می‌کند، خاصیت گروههای کم کربن از بین می‌رود.

در اکثر کاربردها کاربیدهای ایزوله‌ای که ممکن است در آلیاژ ۳۰۴ L ظاهرگردند، مخرب نیستند، در حالیکه ایجاد شبکه پیوسته‌ای از کاربیدها فاجعه آمیز است. در حقیقت استعداد حساس شدن فولادهای زنگ نزن آستینتی را می‌توان با کار سرد تقلیل داد. کار سرد باعث ایجاد دانه‌های کوچکتر و بوجود آمدن خطوط لغزش فراوانی می‌شود که باعث می‌شود سطوح لازم برای راسب شدن کاربید افزایش یابد. البته، این یک روش عملی نیست که بتوان آنرا توصیه نمود.

جذب کربن (کربوره شدن سطح) در حین تولید فولادهای زنگ نزن آستنیتی باعث انهدامهای زود رس شده است. موقعی که این فولادها در داخل قالبهایی که حاوی

1- Extra low carbon,ELC



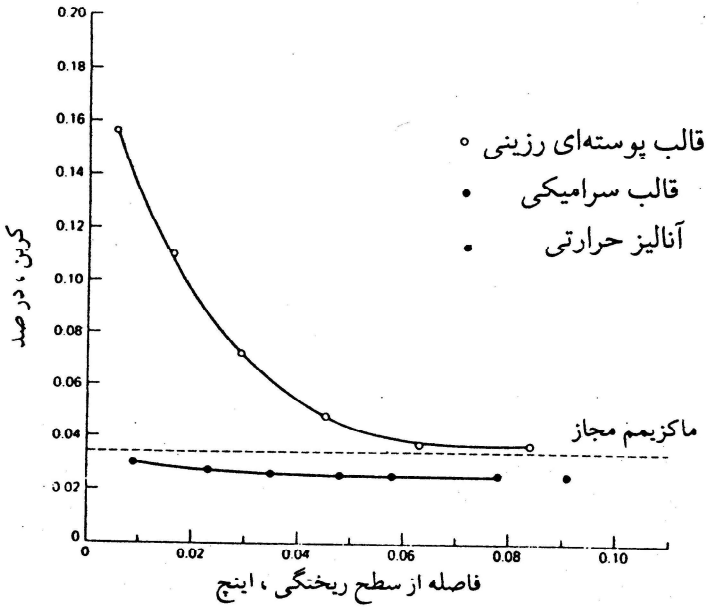
شکل ۳۰-۳ حذف پوسیدگی جوش بوسیله نوع ۳۰۴ L

مواد کربنی مثل چسب های آلی یا ماسه های روغنی ریختگری می‌شوند جذب کربن اتفاق می‌افتد. فلز گداخته از محیط کربن دار مقداری کربن جذب می‌نماید.

افزایش مقدار کربن فولاد زنگ نزن باعث کاهش مقاومت خوردگی آن مخصوصاً در محیط هایی که از نقطه نظر خوردگی بین دانه‌ای حاد هستند می شود. مقاومت از نظر حفره‌دار شدن نیز کاهش می‌یابد.

در شکل ۳۱-۳ نحوهٔ تغییر غلظت کربن آلیاژ CF-۳ (۸-۱۸، با ماکزیمم ۰/۰۳ کربن) که در قالبهای پوسته‌ای رزینی ریختگری شده است نشان داده شده است. مقدار کربن[1] سطح تقریباً ۰/۱۶٪ است در مقایسه با درصد کربن اصلی فلز که ۰/۰۳٪ است. مقدار کربن سطح بیش از حد مجاز است. ریختگری در قالب سرامیکی هیچگونه جذب کربن نشان نمی‌دهد. در مورد فولادهای زنگ نزن آستینتی دیگر نیز وضعیت مشابهی پیش می‌آید.

1- W.A.Luce,M.G.Fontana,and J.W.Cangi, *Corrosion*, 28:115(1972);
Also;
W.H.Herrnstein,J.W.Cangi and M.G.Fontana, *Materials Performance* ,14:21-27(1975)



شکل ۳۱-۳ شیب کربن قطعات ریختگی از جنس CF-۳.

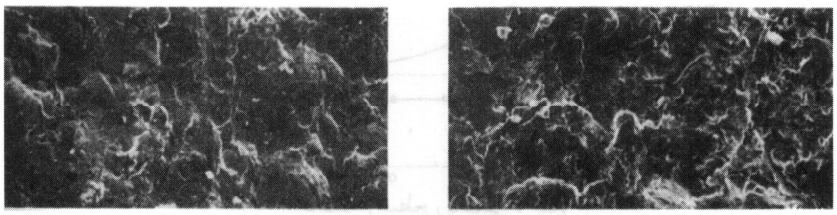
در شکل ۳۲-۳ تصویر سطوح بعد از آزمایش هیوئی (قسمت ۱۹-۴) بوسیلهٔ میکروسکوپ الکترونی اسکانینگ[1] نشانداده شده است. خوردگی بین دانه‌ای نمونه‌ای که در قالب پوسته‌ای رزینی ریختگری شده کاملاً آشکار است در حالیکه در نمونه‌ای که در قالب سرامیکی ریختگری شده دیده نمی‌شود.

خوردگی در داخل فلز می‌تواند جلوتر از لایهٔ کربوره شده برود زیرا در اثر وجود شیار، خوردگی بین دانه‌ای، حفره دار شدن، و خوردگی توام با تنش آغاز می‌شوند و در بسیاری از موارد، باعث شکست قطعه یا کاهش عمر سرویس دهی آنها می‌گردند. جذب کربن را در موارد زیر می‌توان تشخیص داد (۱) اگر قطعات ریختگی بیشتر از اجزاء نورد شده خورده بشوند، (۲) خوردگی بین دانه‌ای در مورد انواع کم کربن (۰/۰۳) اتفاق بیفتد، (۳) دوقطعهٔ ریختگی از یک جنس اختلاف زیادی از نظر سرعت خوردگی داشته باشند، (۴) سطوح ماشینکاری شده خوردگی کمتری نسبت به سطوح مجاور که پس از ریختگری ماشینکاری نشده‌اند نشان بدهند، و (۵) مقدار کربن نزدیک سطح قطعه بیشتر از قسمتهای داخلی باشد.

1- Scanning electron microscope

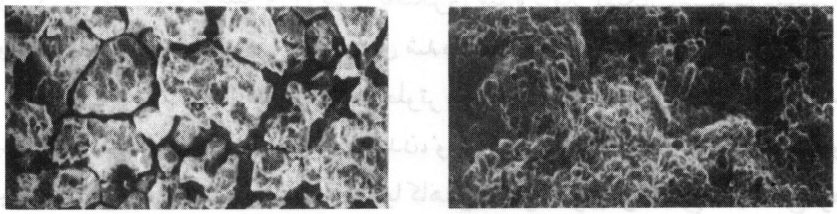
در جدول ۸-۳ محیطهای خورنده‌ای که در آنها خوردگی بخاطر جذب کربن مشاهده شده نشان داده شده است. در جدول ۹-۳ مواد خورنده‌ای که باعث خوردگی بین دانه‌ای در فولادهای زنگ نزن آستینتی می‌شوند نشان داده شده است.[۱]

اگر در یک محیط خورنده مقدار کربن معینی لازم است، در اینصورت سطح فلز نیز بایستی با مشخصات داده شده وفق نماید.



قطعهٔ ریختگی در قالب سرامیکی قطعهٔ ریختگی در قالب پوسته‌ای رزینی

(a) قبل از آزمایش خوردگی



قطعهٔ ریختگی در قالب سرامیکی قطعهٔ ریختگی در قالب پوسته‌ای رزینی

(b) بعداز آزمایش هیوئی در حالت آنیل شده

0.01 in

شکل ۳۲-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی اسکانینگ (SEM) سطوح قطعات ریختگی از جنس CF-۳

1- G.A.Nelson, "Corrosion Data Survey,"NACE,1967.

جدول ۸-۳ مواد خورنده‌ای که جذب کربن باعث ایجاد مشکلاتی در آنها شده است

واحد صنعتی	مواد خورنده
ادیپودی نیتریل	اسید استیک
آبکاری الکتریکی	اسید استیک + فرمیک
تصفیهٔ فلز	اسید کرومیک
اسید نیتریک	اسید فلوبوریک
اسید فسفریک	محلولهای آبکاری فلزی
بازیابی پلوتونیم	اسید نیتریک
اسید سولفوریک	اسید نیتریک + ادیپیک
الیاف مصنوعی	اسید نیتریک + فلوریدریک
اسید فسفریک، روش‌تر	اسید فسفریک
گزیلن	اسید فسفریک + سولفوریک
	اسید سولفوریک
	اسید سولفوریک + سولفات مس

جذب کربن مخصوصاً در مورد فولادهای زنگ نزن کم کربن (ماکزیمم ۰/۰۳) خیلی مهم است و البته، همچنین در مورد فولادهای زنگ نزن فریتی با خلوص بالا که جدیدتر هستند. گاهی اوقات جذب کربن باعث می‌شود قطعه تماماً خارج از مشخصات ذکر شده تلقی گردد.

نیازهای آتی در مورد فولادهای زنگ نزن ریختگی در آینده مصرف کنندگان قطعات ریختگی پر آلیاژی، مثل صنایع شیمیایی، نیاز به قطعاتی با کیفیت بهتر خواهند داشت. دلایلی وجود دارند که نشان می‌دهند که قطعات ریختگی "تجارتی" در بسیاری موارد بایستی با مشخصات آلیاژهای مورد استفاده در نیروگاههای هسته‌ای تطابق داشته باشند. درجه حرارتها و فشارهای بالا، صعود هزینه‌های تعمیرات و نگهداری و ضررهای ناشی از خواباندن کارخانه نیاز به قطعات ریختگی با مقاومت خوردگی بهتر را

جدول ۹-۳ مواد خورنده‌ای که باعث خوردگی بین دانه‌ای فولادهای زنگ نزن آستنیتی می‌شود

اسید اگزالیک	اسید استیک
فنول + اسید نفتینیک	اسید استیک + سالسیلیک
اسید فسفریک	نیترات آمونیم
اسید فتالیک	سولفات آمونیم
اسپری نمک	سولفات آمونیم + H_2SO_4
آب دریا	شیرهٔ چغندر
نیترات نقره + اسید استیک	نیترات کلسیم
بی سولفات سدیم	اسید کرومیک
هیدروکسید سدیم + سولفید سدیم	کلرور کرم
هیپو کلریت سدیم	سولفات مس
عرق سولفیت آشپزی	نفت خام
محلول سولفیت	اسیدهای چرب
اسید هاضم سولفیت	کلرور فریک
(بی سولفیت کلسیم + SO_2)	
اسید سولفامیک	سولفات فریک
SO_2 (تر)	اسید فرمیک
اسید سولفوریک	اسید هیدروسیانیک
اسید سولفوریک + استیک	اسید هیدروسیانیک + SO_2
اسید سولفوریک + سولفات مس	اسید هیدروسیانیک + سولفات فریک
اسید سولفوریک + سولفات فرو	اسید لاکتیک
اسید سولفوریک + متانول	اسید لاکتیک + نیتریک
اسید سولفوریک + نیتریک	اسید مالتیک
اسید سولفورو	اسید نیتریک
آب + نشاسته + SO_2	اسید نیتریک + کلریدریک
آب + سولفات آلومینیم	اسید نیتریک + فلوریدریک

افزایش خواهند داد. قوانین حمایت از مصرف کننده و تضمین محصولات ایجاب می‌کنند که کار قطعات وتجهیزات مطمئن و قابل پیش بینی باشند. قطعات ریختگی بایستی دارای کیفیت خوب، دقت ابعادی، و سهولت تولید باشند و نیاز به شناسنامهٔ فنی و تائیدیه خواهند داشت. بازرسی مسئله مهم تری خواهد شد. از انهدام های زودرس بخاطر نواقص داخلی یا ترکیب شیمیایی غلط باید اجتناب شود. مشخصات فنی بایستی بدقت اعمال شوند. رابطهٔ خوبی بایستی بین طراح و تولیدکننده بوجود آید. کنترل کیفیت و تضمین کیفیت رمز موفقیت هستند. این توضیحات همچنین در مورد محصولات کار شده نیز صادق خواهند بود.

۲۱-۳- خوردگی شیار چاقو[1]

تحت بعضی شرایط فولادهای زنگ نزن پایدار شده، بطور بین دانه‌ای خورده می‌شوند. این حالت موقعی اتفاق می افتد که کلومبیم یا تیتانیم نتوانسته‌اند با کربن ترکیب شده و کاربید کرم تشکیل شده باشد.

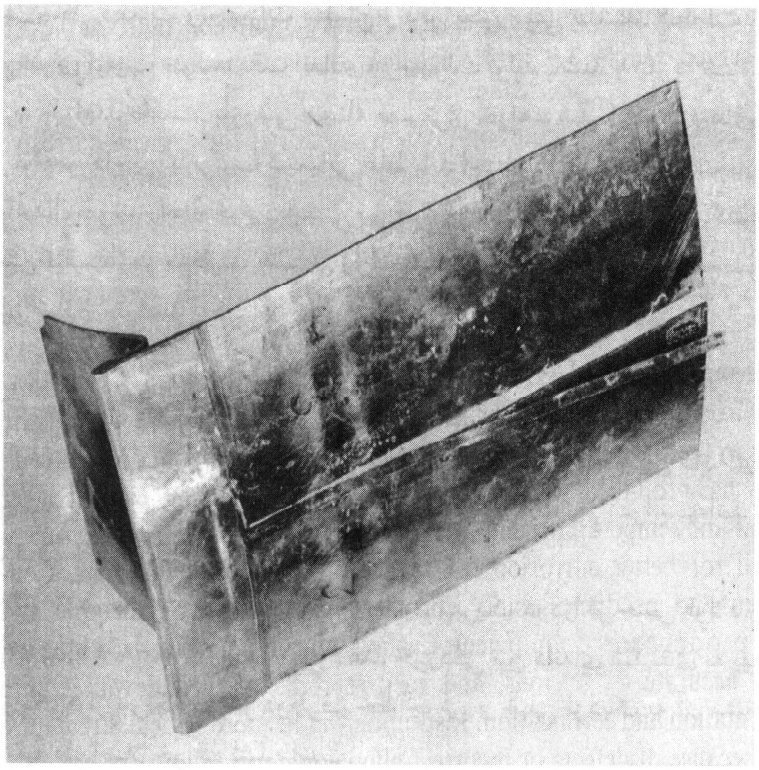
شکل ۳۳-۳ قسمتی از یک بشکهٔ حاوی اسید نیتریک دودزا از جنس فولاد زنگ نزن نوع ۳۴۷ (Cb + ۸-۱۸) را نشان می دهد. خوردگی بین دانه‌ای شدیدی به پهنای چند دانه در یک نوار باریک در هر دوطرف خط جوش و خیلی نزدیک به آن مشاهده می گردد. بقیهٔ فلز اصلاً خورده نشده است.

این پدیده در دانشگاه ایالتی اوهایو مورد مطالعه قرار گرفت و مکانیزم آن بدست آمد. این نوع خوردگی بواسطهٔ ظاهر کاملا" خاص آن، خوردگی شیار چاقو نامگذاری شد.

خوردگی شیار چاقو شبیه فاسد شدن جوش است، زیرا هر دو در اثر خوردگی بین دانه‌ای جوشکاری می‌باشند. اختلاف عمده آنها عبارتند از (۱) خوردگی شیار چاقو در یک نوار باریک و خیلی نزدیک به خط جوش اتفاق می‌افتد، در حالی که فاسد شدن جوش در فاصلهٔ بیشتری نسبت به خط جوش اتفاق می‌افتد، (۲) خوردگی شیار چاقو در فولادهای زنگ نزن پایدار شده اتفاق می افتد، و (۳) تاریخچهٔ حرارتی فلز در این دو با یکدیگر متفاوت است.

مکانیزم خوردگی فلز این بشکه بر اساس قابلیت انحلال کلومبیم در فولاد زنگ نزن قرار دارد. کلومبیم و کاربید کلومبیم در درجه حرارتهای خیلی بالا در فلز حل

1- Knife - line Attack



شکل ۳۳-۳ خوردگی شیار چاقو در فولاد زنگ نزن ۳۴۷

می‌شوند. اگر فلز از این درجه حرارتها بسرعت سرد گردد، همچنان بصورت محلول باقی می‌مانند. اگر فلزی که بدین ترتیب عملیات حرارتی شده است را در محدودهٔ درجه حرارت راسب شدن کاربید کرم حرارت دهیم، کلومبیم همچنان در محلول جامد باقی خواهد ماند و کاربید کلومبیم راسب نخواهد شد، و فلز حساس خواهد شد، گوئی که فولاد ۸-۱۸ معمولی است.

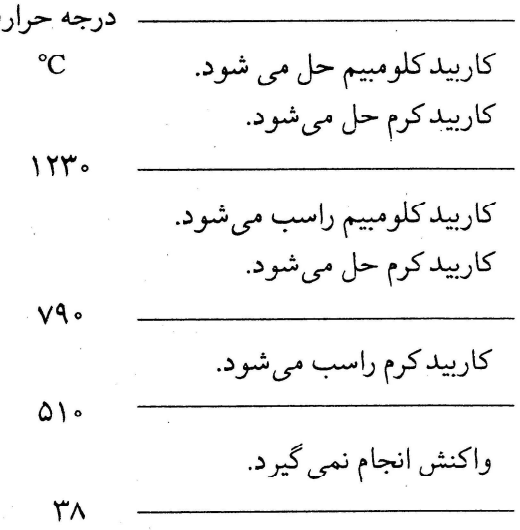
درجهٔ حرارت فلز جوش بقدری زیاد است (حدود ۳۰۰۰ درجهٔ فارنهایت) که میتواند آلیاژ را در حین جوشکاری ذوب کند. فلز مجاور ناحیهٔ جوش نیز به واسطه آنکه در تماس با فلز مذاب است، درجهٔ حرارت بالائی دارد. بنابراین درجهٔ حرارت ورق

ذوب نشده درست پائین تر از نقطه ذوب، یعنی حدود ۲۶۰۰ تا ۲۷۰۰ درجهٔ فارنهایت، می‌باشد. بدلیل انتقال حرارت ضعیف فولاد ۸-۱۸ و همچنین بخاطر اینکه عملیات جوشکاری روی این ورق نازک ($\frac{1}{16}$ اینچ) سریع است (برای پرهیز از سوراخ شدن)، شیب حرارتی تندی در فلز وجود دارد. بعد از جوشکاری، ورق نازک بسرعت خنک می شود.

با استفاده از دیاگرام شکل ۳۴-۳، این شرایط را به نحو بهتری می توان تشریح نمود. فولاد زنگ نزن موقعی که از کارخانهٔ فولاد سازی خارج می‌گردد، شامل کاربیدهای کلومبیم است و فاقد هرگونه کاربید کرم می باشد، زیرا از F ۱۹۵۰ در آب سریع سرد شده است. حال به نوار باریکی که بموازات درز جوش است توجه کنید. این منقطه در حدود°F۲۶۰۰ گرم شده و به سرعت سرد شده است. بر طبق دیاگرام، در این نوار همهٔ عناصر در فلز حل شده‌اند (هیچگونه رسوبی از هیچ کدام از کاربیدها وجود ندارد). حال اگر این فولاد در محدودهٔ دمای حساس شدن یعنی حدود °F۹۵۰ تا °F۱۴۰۰ حرارت ببیند (همانطور که بشکهٔ مورد بحث برای تنش زدایی گرم شده بود)، فقط کاربیدهای کرم راسب خواهند شد زیرا دما آنقدر بالا نیست که کاربیدهای کلومبیم تشکیل شوند. اگر بشکه بعد از جوشکاری حرارت داده نشده بود، انهدام نیز صورت نمی گرفت، زیرا کاربیدی وجود نمی داشت.

یک آزمایش ساده این مکانیزم راتائید می‌کند. یک نمونه فولاد (Cb +۸-۱۸) بگیرید، آنرا تا ۲۳۰۰ درجه فارنهایت گرم کنید، و در آب سرد نمائید. حال نمونه را در ۱۲۰۰ درجهٔ فارنهایت بمدت نیم ساعت حرارت دهید و بعد سرد نمائید، تمامی نمونه درست شبیه یک فولاد ۸-۱۸ (بدون Cb) حساس می‌شود، واضح است که برای اجتناب از این نوع خوردگی، بایستی فلز را بعد از جوشکاری تا حدود ۱۹۵۰ درجهٔ فارنهایت گرم نمود، بر طبق شکل ۳۴-۳ کاربید کرم حل می‌شود و کاربید کلومبیم راسب می‌شود، یعنی حالت مطلوب بوجود می‌آید. سرعت سرد کردن بعد از حرارت دادن در ۱۹۵۰ درجهٔ فارنهایت تاثیری در مسئله نخواهد داشت.

فولادهای زنگ نزن پایدار شده بوسیلهٔ تیتانیم (نوع ۳۲۱) نیز در شرایطی مشابه شرایط ذکر شده برای نوع ۳۴۷ در معرض خوردگی شیار چاقو قرار می‌گیرند. در مواردی که انواع پایدار شده در معرض این نوع خوردگی قرار می‌گیرند، از نوع ۳۰۴ L استفاده می‌شود.



شکل ۳۴-۳ دیاگرام شماتیکی برای نشان دادن عملیات حل شدن و راسب شدن در فولادهای زنگ نزن ۳۰۴ و ۳۴۷

۲۲-۳ خوردگی بین دانه‌ای آلیاژهای دیگر

استحکام آلیاژهای آلومینیم با استحکام بالا بستگی به فازهای راسب شده در زمینه آلومینیم دارد و بدین علت اینگونه آلیاژها نیز مستعد به خوردگی بین دانه‌ای می‌باشند. بعنوان مثال آلیاژهای دور آلومین (Al-Cu) بخاطر راسب شدن $CuAl_2$ بسیار قوی می‌باشند. وجود اختلاف پتانسیل بالای بین مناطق تخلیه شده از مس و نواحی مجاور آنها به اثبات رسیده است. موقعی که این آلیاژها آنیل محلولی شده‌اند، چون مس در زمینه فلزی حل شده است، استعداد آنها به خوردگی بین دانه‌ای خیلی کم است، لکن در این حالت استحکام آنها نیز پائین است. رسوبات دیگری مثل Mg_2Si ,$MgZn\ Al_2$, $MnAl_6$,$FeAl_3$, Mg_5Al_8, در مرز دانه ها یا خطوط لغزش در سیستمهای دیگر آلیاژهای آلومینیم ویژگیهای مشابهی ولی با شدت کمتر از خود نشان می‌دهند. بعضی آلیاژهای منیزیم و مس نیز بهمین طریق رفتار می‌کنند.

آلیاژهای روی برای ریختگری تحت فشار شامل مقداری آلومینیم می‌باشند و

در بخار و اتمسفرهای دریائی، خوردگی بین دانه‌ای از خود نشان می‌دهند.

جدایش انتخابی[۱]

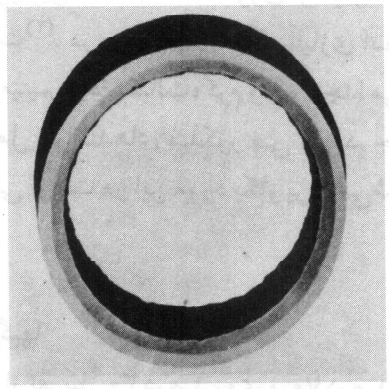
جدایش انتخابی، جداشدن یکی از عناصر آلیاژی از آلیاژ جامد در فرآیند خوردگی می‌باشد. مشهورترین مثال جداشدن روی از آلیاژهای برنج می‌باشد که به زدایش روی معروف است[۲]. در سیستمهای دیگر آلیاژی اتفاقات مشابهی می‌افتد وعناصر دیگری مثل آلومینیم، آهن، کبالت، کرم و غیره جدا می‌شوند. جدایش انتخابی عبارت کلی است که شامل فرایندهای مذکور می گردد. جدایش[۳] یک اصطلاح متالورژیکی است که گاهی اوقات در این مورد بکار برده می‌شود ولی جدایش انتخابی ترجیح داده می‌شود.

۲۳-۳ زدایش روی، ویژگیها

برنج زرد معمولی از تقریباً ۳۰ درصد روی و ۷۰ درصد مس تشکیل یافته است. زدایش روی را به سهولت با چشم غیر مسلح می‌توان تشخیص داد، زیرا آلیاژ قرمز رنگ مسی بدست می‌آید که از رنگ زرد اصلی آلیاژ قابل تمایز می‌باشد. دو نوع زدایش روی وجود دارد که بسهولت قابل تشخیص هستند. نوع لایه‌ای یا یکنواخت و نوع موضعی[۴]. شکل ۳۵-۳ مثالی از نوع یکنواخت را نشان می‌دهد. لایه داخلی که تیره‌تر به نظر می‌آید قسمتی است که روی خود را از دست داده و لایه خارجی برنج زرد خورده نشده است.نفوذ حدود ۵۰ درصد ضخامت لوله بوده که بعد از چند سال کار در آب آشامیدنی اتفاق افتاده است.

شکل ۳۶-۳ مثال خوبی از نوع موضعی زدایش روی می‌باشد. نواحی تیره سوراخهائی هستند که در آن محلها روی از دست رفته است. میزان خوردگی بقیهٔ لوله قابل توجه نمی‌باشد. این لوله از یک مبدل حرارتی در یک موتورخانه جدا شده ودر یک طرف آب بویلر و در طرف دیگر گازهای حاصل از احتراق سوخت بوده است. در شکل ۳۷-۳ مقطع یکی از نقاط مشاهده می‌گردد.خوردگی در طرفی که در تماس با آب بوده اتفاق افتاده است. افزودن روی به مس باعث کم شدن مقاومت خوردگی مس می‌گردد.

1- Selective leaching
2- Dezincification
3- Parting
4- Plug type



شکل ۳۵-۳ زدایش یکنواخت روی در یک لولهٔ برنجی



شکل ۳۶-۳ زدایش روی از نوع موضعی

اگر در نقاطی که روی را از دست داده‌اند، مس جامد وجود داشت، مقاومت خوردگی آن نقطه افزایش می‌یافت. متاسفانه قسمتی که روی را از دست داده ضعیف، قابل نفوذ و متخلخل است. مقطع لوله خورده شده در شکل ۳۷-۳ نشان داده شده است. در این حالت فلز ترد بوده و استحکام کمی دارد. علت انهدام لوله به واسطه آن است که حفره‌های به وجود آمده توسط زدایش موضعی روی در اثر فشار آب باز شده‌اند (تیره‌ترین نقاط در شکل ۳۶-۳).



شکل ۳۷-۳ مقطع یکی از نقاط نشان داده شده در شکل ۳۵-۳

تغییر ابعاد هنگام زدایش روی قابل ملاحظه نیست. اگر قطعه‌ای که زدایش روی در آن صورت گرفته است بوسیله کثافات یا رسوبات مختلف پوشیده باشد و بدقت بازرسی نشود انهدامهای ناگهانی و غیره منتظره در اثر ضعیف بودن فلز واقع می‌شود.

نوع لایه‌ای یا یکنواخت زدایش روی در برنجهائی که درصد روی آنها بالاتر است و در محیطهای اسیدی واقع می‌شوند اتفاق می‌افتد. نوع Plug اغلب در برنجهائی که مقدار روی آنها کم است ودر شرایط خنثی، قلیائی یا کمی اسیدی قرار دارند اتفاق

می‌افتد. این بیانها کلی بوده و ممکن است استثنائات زیادی داشته باشند. شرایط ساکن معمولاً" برای زدایش روی مناسبتر می‌باشند زیرا پوسته ها یا رسوبات خارجی روی سطح فلز قرار می‌گیرند. اینها ممکن است باعث خوردگی شیاری و یادرجه حرارتهای بالاتری در تبادل کننده های حرارتی بشوند (بخاطر عایق بودن رسوبات).

ساختمان فلز و ترکیب شیمیائی آن مهم می‌باشد. بعضی برنجها حاوی بیشتر از ۳۵ درصد روی می‌باشند. در این موارد، یک فاز غنی از روی بوجود می آید (ساختمان دوفازه) و خوردگی موضعی ممکن است واقع گردد. گاهی اوقات ابتدا فاز β تحت زدایش روی قرار می‌گیرد وسپس این خوردگی به فاز زمینه (α) نیز سرایت می‌کند.

برنج قرمز (۱۵٪ روی)، بندرت مسئله زدایش روی پیدا می‌کند. نمونه های کششی از برنج قرمز، برنج دریایی (۳۵٪ روی) و فلز مونتز (۴۰٪ روی) که بمدت چندین ماه در معرض محلول کلریدی در ۸۰ درجهٔ سانتیگراد قرار گرفتند، بترتیب بمقدار ۵٪، ۳۰٪، ۱۰۰٪ کاهش استحکام از خود نشان دادند. مجدداً" این نتایج نشان می دهند که آلیاژی که روی خود را از دست داده باشد استحکام خیلی کمی دارد.

۲۴-۳ مکانیزم زدایش روی

برای توجیه زدایش روی، دو تئوری پیشنهاد شده است. در یکی گفته می‌شود که در اثر حل شدن روی محلهای خالی در ساختمان شبکهٔ برنج بوجود می آید. این تئوری اثبات نشده است. یک دلیل محکم بر علیه آن وجود دارد و آن این است که زدایش روی تا عمق های زیاد غیر ممکن یا بسیار بسیار آهسته خواهد بود. زیرا دیفوزیون محلول و یونها از طریق شبکه‌ای مشتمل بر جاهای خالی مشکل بوده و نیاز به زمان زیادی دارد. مکانیزمی که بیشتر از مکانیزم قبلی مورد قبول قرارگرفته مشتمل بر سه مرحله است (۱) انحلال برنج (۲) باقیماندن روی در محلول، (۳) راسب شدن مس روی سطح برنج . روی فلزکاملاً" فعالی است، در حالیکه مس نجیب تراست. روی می‌تواند در آب خالص به آهستگی خورده شود و واکنش کاتدی آن احیاً آب به گاز هیدروژن و یونهای هیدروکسیل می‌باشد. بهمین دلیل زدایش روی در غیاب اکسیژن نیز می‌تواند انجام شود. در صورتیکه اکسیژن نیز حضور داشته باشد، در واکنش کاتدی وارد شده و خوردگی افزایش می‌یابد. آنالیز نواحی که روی را از دست داده‌اند نشان می‌دهد که ۹۰ تا ۹۵ درصد مس وجود دارد که مقداری از آن نیز بصورت اکسید مس می‌باشد، مقدار اکسید

مس بستگی به مقدار اکسیژن محیط دارد و طبیعت متخلخل رسوبات باعث تسهیل تماس محلول و برنج می‌گردد.

۲۵-۳ روشهای جلوگیری از زدایش روی

زدایش روی را می‌توان با کم کردن خورندگی محیط (مثلاً" حذف اکسیژن یا بوسیله حفاظت کاتدی به حداقل رساند لکن در اکثر موارد این روشها اقتصادی نیستند. معمولاً" آلیاژی که باین نوع خوردگی کمتر حساس باشد بکار برده می‌شود. مثلاً" برنج قرمز (۱۵ درصد روی) تقریباً" نسبت به این نوع خوردگی مصونیت دارد.

یکی از اولین قدمهائی که در راه اصلاح برنجها برداشته شد اضافه کردن ۱ درصد قلع به برنج ۳۰-۷۰ بود (فلز آدمیرالتی) با افزودن مقادیر کمی آرسنیک، آنتیموان یا فسفر بعنوان " ممانعت کننده " به آلیاژ فوق مقاومت آن باز هم افزایش یافت. مثلاً" فلز آدمیرالتی آرسنیکی شامل حدود ۷۰ درصد مس، ۲۹ درصد روی، ۱ درصد قلع و ۰/۰۴ درصد ارسنیک می‌باشد. ظاهراً عوامل ممانعت کننده مجدداً بصورت فیلمی بر روی آلیاژ رسوب کرده وبنابراین از راسب شدن مس جلوگیری می کنند. آرسنیک را همچنین به برنجهای آلومینیم (۲ درصد آلومینیم) نیز اضافه می‌کنند.

برای محیطهای بسیار خورنده که زدایش روی در آنها اتفاق می افتد یا برای قطعاتی که از اهمیت بالائی برخوردارند و نبایستی به هیچ وجه خورده بشوند از کوپرو نیکل ها استفاده می‌کنند. (۷۰ تا ۹۰ درصد مس، ۳۰ تا ۱۰ درصد نیکل).

۲۶-۳ گرافیته شدن

گاهی اوقات چدن خاکستری جدایش انتخابی از خود نشان می‌دهد مخصوصاً" در محیط های که از نظر خورندگی نسبتاً" متوسط می‌باشند. بنظر می‌رسد که سطح چدن گرافیته شده زیرا سطح چدن ظاهر گرافیتی بخود گرفته و به سهولت می‌توان بوسیله قلمتراش آنرا تراشید، لذا این پدیده گرافیته شدن نام گرفته است. این یکنامگذاری غلط است زیرا قبل از وقوع خوردگی در چدن گرافیت وجود داشته است، این نوع خوردگی را همچنین خوردگی گرافیتی نیز می‌نامند.

شکل (۱-۵) ساختمان میکروسکوپی چدن خاکستری را نشان می‌دهد. واقعیت این است که زمینهٔ آهنی یا فولادی در واقع حل می‌شود و شبکه گرافیتی بر جای

می‌ماند. گرافیت نسبت به آهن کاتد است و یک پیل گالوانیکی عالی وجود دارد. آهن حل می‌شود و جرم متخلخلی شامل گرافیت، حفره‌ها و زنگ برجای می‌ماند. چون استحکام و خواص فلزی در اثر این پدیده تقلیل می‌یابد در حالیکه تغییرات ابعادی مشاهده نمی‌شود، لذا در صورت عدم بازرسی دقیق ممکن است شرایط خطرناکی بوجود آید. سطح چدن معمولاً زنگ زده و این زنگ خیلی سطحی بنظر می‌آید، لکن استحکام فلز از دست رفته است. میزان این کاهش بستگی به عمق حملات دارد. گرافیته شدن معمولاً فرآیند کندی می‌باشد. اگر چدن در محیطی باشد که آنرا بسرعت می‌خورد، معمولاً تمام سطح برداشته می‌شود و خوردگی تقریباً یکنواخت خواهد بود.

گرافیته شدن در چدنهای مالیبل یا گرافیت کروی (فصل ۵) اتفاق نخواهد افتاد زیرادر این چدنها شبکه گرافیتی برای نگهداری مواد باقی مانده وجود ندارد. چدنهای سفید نیز عمدتاً فاقد کربن آزاد است ودر معرض گرافیته شدن قرار نمی گیرند.

برگرافیته شدن چدن خاکستری (قسمت ۲۶-۳) بخاطر انهدام خطوط لوله های زیر زمینی مخصوصاً لوله هایی که برای کار با مواد خطرناک بکار می‌روند در سالهای اخیر تأکید بیشتری شده است لوله‌های گرافیته شده در اثر غیر یکنواختی بستر یا ضربه بوسیلهٔ تجهیزات حفاری یا ساختمانی ترک خورده‌اند. در چندین مورد انفجارها، آتش سوزیها، و تلفات جانی اتفاق افتاده‌اند. اهمیت این مسئله برای من در طول سه سالی که بعنوان عضو کمیتهٔ استاندارد فنی خطوط لوله ها در وزارت حمل ونقل ایالات متحده همکاری می کردم روشن شد. خطوط لوله های زیرزمینی از جنس چدن خاکستری تنها بعد از اطمینان از عدم گرافیته شدن بایستی مورد استفاده قرار گیرند.

تیووینین[1] روی بقایای لوله‌های چدن خاکستری که به مدت ۴۰ سال در کلمبوس واقع در ایالت اوهایو مورد استفاده قرار گرفته بودند آنالیز اشعهٔ X و مطالعات متالورژیکی انجام دادند. سالها قبل، پیشنهاد کردم که در این جا از چدن نشکن (گرافیت کروی) بجای چدن خاکستری (ترد) استفاده شود. چدنهای نشکن با روکش سیمانی کارآیی عالی داشته‌اند.

1- P.R.Bloom and O.H.Tuovinen, Characterization of Graphitic Corrosion Residue of Cast Iron in a water Distribution System,*Materials Performance*, 21-23 (Feb1984)

۲۷-۳ سیستمهای آلیاژی دیگر

تحت شرایط مناسب در آلیاژهای دیگر جدایش انتخابی در محیطهای آبی اتفاق می افتد، مخصوصاً در اسیدها، جدایش آلومینیم در برنزهای آلومینیم در اسید فلوئوریدریک و اسیدهای دیگر دیده شده است. ساختمانهای دو فازه برای این نوع خوردگی مستعدترند.در مورد شیارها روی برنز آلومینیم، موقعی که محلول دارای مقداری یون کلرید بود اثرات شدیدی ملاحظه شد. جدایش انتخابی در ارتباط با خارج شدن سیلیسیم در برنزهای سیلیسیم (Cu-Si) و نیز خارج شدن کبالت از آلیاژ (CO-W-Cr) مشاهده شده است. بایستی تاکید نمود که بر خلاف زدایش روی که بسیار متداول است این موارد نادر هستند.

گاهی اوقات خوردگی انتخابی یک عنصر آلیاژی ممکن است مفید باشد. غنی شدن سیلیسیم در پوسته های اکسید روی فولادهای زنگ نزن باعث بهتر شدن کیفیت غیر فعال شدن (پسیو شدن) و افزایش مقاومت حفره‌دار شدن در آنها می‌شود.

در ارتباط با سایر سیستمهای آلیاژی یک کاربرد مفید دیگر جدایش انتخابی در فرآیند تولید کاتالیزور نیکل به روش Raney است. در این روش با استفاده از مواد قلیایی آلومینیم را از آلیاژ آلومینیم - نیکل خارج می سازند.

اصطلاح " زدایش آلیاژی "[۱] غالباً توسط متخصصین خوردگی مورد استفاده قرار می گیرد. " زدایش آلیاژی " عبارت[۲] است از یک فرآیند خوردگی که در آن یکی از اجزأ آلیاژ خارج می گردد ویک پس ماند متخلخل بر جا می گذارد (مثل زدایش روی). پریور[۳] نشان داده است که زدایش آلیاژی در برنز آلومینیم خیلی کندتر از برنج زرد اتفاق می افتد.

۲۸-۳ درجه حرارتهای بالا

تحقیقات اولیه پروفسور فونتانا در مورد اکسید اسیون فولادهای زنگ نزن در درجه حرارتهای بالا نشان داد که در محیطهای کم اکسیژن در ۱۸۰۰ درجهٔ فارنهایت،

1- Dealloying

2- R.H.Heidersbach and E.D.Vernik, *Corrosion*, 28: 397-418 (NOV.1972)

3- M.Pryor, The Dealloying of a Cr-8.9٪Al Solid Solution, *J.Electrochem.* Soc.130; 1625-1627 (July 1983)