



گروه پژوهشی و صنعتی پارسیان فن باران

شماره ثبت ۲۷۸۸۶۹ (سهایی خاص)

**PARSIAN**

Tech . Research & Industrial group



شرکت ملی گاز ایران

آموزش و تجهیز نیروی انسانی



خوردگی در صنایع نفت و گاز

آموزش و تجهیز نیروی انسانی





گروه پژوهشی و صنعتی پارسیان فن یاران

نمارة ثبت ۲۷۸۸۶۹ (سهایی خاص)

**PARSIAN**

Tech . Research & Industrial group



شرکت ملی گاز ایران

آموزش و تجهیز نیروی انسانی

نام کتاب : خوردگی در صنایع نفت و گاز

مولف: گروه پژوهشی و صنعتی پارسیان فن یاران

[Parsian.fanyaran@yahoo.com](mailto:Parsian.fanyaran@yahoo.com) – <http://www.parsiantech.ir>

۰۲۱ - ۲۲۸۱۲۵۰۷ / ۲۲۸۱۲۵۰۸

ویراستار علمی: مهندس سعید آخوند نصب – مهندس فرید بن سعید

نوبت چاپ: اول

تیراژ: ۱۵۰ نسخه

ناشر: انتشارات داخلی شرکت ملی گاز ایران

سال نشر: آبان ماه یک هزار و سیصد و هشتاد و نه

آدرس: تهران – میدان هفت تیر – خیابان مفتح جنوبی – خیابن شیرودی – پلاک هشت – ساختمان

آموزش – شرکت ملی گاز ایران – طبقه دوم – آموزش فنی و تخصصی

تلفن: ۰۲۴-۸۱۳۱۵۷۲۰-۲۱-۸۱۳۱۵۷۴۴-۲۱-۸۱۳۱۵۷۴۴

## مقدمه آموزش فنی و تخصصی:

اهداف اصلی هر سازمان را می توان در دو عنوان بیان کرد؛ جلب رضایت ارباب رجوع یا به عبارت دیگر مشتری مداری و سود آوری سازمان. سازمان ها برای رسیدن به اهداف خود اقدام به وضع قوانین و قراردادهای خاصی جهت طی این فرآیند می نمایند. قراردادهای وضع شده تحت استانداردهای مشخص از منابع هر سازمان که شامل منابع انسانی و منابع اطلاعاتی و منابع مادی می باشند استفاده کرده تا به اهداف تعیین شده دست یابند. جدای از سه محور اصلی یعنی منابع ، فرآیند و اهداف سازمان ، آنچه این چرخه را از لحاظ درستی عملکرد تضمین می نماید بازبینی و نظارت مستمر مؤثر واحدهای سنجش عملکرد سازمان با قراردادهای وضع شده می باشد هرگونه عدم تطابق عملکرد یک یا چندین واحد مختلف از سازمان با استانداردهای تعیین شده برای آن سازمان یک مساله و مشکل به حساب می آید که در چرخه ذکر شده اثر نامطلوبی خواهد داشت . منابع هر سازمان اساس فعالیت و راهکارها محسوب می شود. داده ها و اطلاعات هر سازمان نسبت به دو منبع دیگر ( منابع انسانی و منابع مالی) از جایگاه ویژه ای برخوردار است.از آنجا که موفقیت کارکنان ریشه در اطلاعات و آگاهی افراد سازمان از قوانین و استانداردهای وضع شده و داده ای مختلف مرتبط با نوع فعالیت آنها داشته و نقش جهت دهی به کارکنان را بر عهده دارد. منابع انسانی با آموزشهایی که راستای ارتقای سطح دانش فردی و گروهی می بینند به نوعی فرآیند رسیدن به اهداف مورد نظر از طریق راهکار سازمان را تعیین می کنند. آموزشهای هدفمند خود نیز بر اساس منابع اطلاعاتی استوارند که در اثر تجربیات گذشته و مراحل آزموده شده قبلی بدست آمده اند. مبنی بر این دیدگاه میزان اثر بخشی فعالیت های سازمان در جهت رسیدن به اهداف والای خود رابطه مستقیم با منابع سازمان داشته و پرورش کارکنان و آگاهی بخشی به آنها نیز با میزان سودمند

بودن منابع اطلاعاتی رابطه مستقیم دارد. منابع اطلاعاتی سازمانها را مستندات می چون کتب و جزوات آموزشی تایید شده توسط واحدهای مرتبط با سطح سنجی منابع آموزشی تشکیل می دهد. از این رو آموزش و تجهیز نیروی انسانی شرکت ملی گاز ایران در راستای اهداف خود و استانداردار نمودن دوره های آموزشی و یکسان نمودن منابع تدریس اقدام به تهیه کتاب های آموزشی مرتبط با هر دوره آموزشی نموده است که منطبق با سرفصل آن دوره می باشد. کتابی که در پیش رو دارید توسط گروه پژوهشی و صنعتی پارسیان فن یاران تهیه شده و منبع اصلی تدریس دوره آموزشی خوردگی در صنایع نفت و گاز با کد آموزشی ۱۷۹۰۲ می باشد که ضمن تشکر از ایشان لازم است کلیه ادارات آموزش شرکت های تابعه جهت تدریس آن دوره از این منبع استفاده نمایند امید است همکاران با ارائه نظرات و پیشنهادات از طریق آدرس الکترونیکی [training.nigc@gmail.com](mailto:training.nigc@gmail.com) ما را در این امر مهم همچون گذشته یاری نمایند.

آموزش فنی و تخصصی شرکت ملی گاز ایران

آبان ماه ۱۳۸۹

خوردگی از مهمترین مشکلاتی است که صنایع نفت، گاز و پتروشیمی با آن روبرو هستند که مقابله با آن هزینه زیادی را به خود اختصاص می دهد. خوردگی می تواند بر روی عمر تجهیزات، بهره برداری از آنها، بازگشت سرمایه، کیفیت محصولات تولیدی و... موثر باشد. خوردگی محدود به فلزات نبوده بلکه شامل مواد غیر فلزی مانند پلیمرها، مواد نسوز، مواد مرکب و مواد دیگر نیز می شود. از نظر ترمودینامیکی خوردگی یک فرایند خود به خودی است که در جهت کاهش انرژی آزاد حرکت می کند. بطور کلی مهندسی خوردگی کاربرد دانش و فن یا هنر جلوگیری یا کنترل خسارت ناشی از خوردگی به روش اقتصادی و مطمئن می باشد.

برای اینکه مهندس خوردگی به خوبی از عهده وظایف خود برآید بایستی با اصول خوردگی و عملیات مبارزه با آن، خواص شیمیایی، متالورژیکی، فیزیکی و مکانیکی مواد، آزمایشات خوردگی، ماهیت محیطهای خورنده، قیمت مواد اولیه و... آشنا باشد. همچنین در حل مسائل خوردگی بایستی روشی را انتخاب نماید که بیشترین بهره را در بر داشته باشد. در این مجموعه سعی شده است تا ضمن معرفی انواع خوردگی های رایج در صنایع و روشهای شناسایی و مکانیزم ایجاد آنها نسبت به ارائه روشهایی جهت جلوگیری از ایجاد این خوردگی ها راهکارهای مناسب ارائه شود. همچنین در ادامه مطالب به خوردگی در رده های بالا همچنین شناسایی محیط های خورنده اشاره شده است. در پایان بر خود لازم می دانیم از آقایان مهندس خلیل قنادی، فرید بن سعید و سعید آخوند نصب که در تهیه و تدوین و چاپ کتاب نقش موثری داشته اند تشکر و قدردانی نماییم .

مهندس حسین کهتری

گروه پژوهشی و صنعتی پارسیان فن یاران

[Parsian.fanyaran@yahoo.com](mailto:Parsian.fanyaran@yahoo.com)

آبان ماه ۱۳۸۹

# خوردگی در صنایع نفت و گاز

عنوان دوره: خوردگی در صنایع نفت و گاز		کد دوره: ۱۷۹۰۲	مدت: ۲۵ ساعت
شرایط شرکت کنندگان: تکنسین و کارشناسان فنی و تخصصی			
نوع پودمان: تخصصی		سطح: کاردانی -/ کارشناسی	پیش نیاز: خوردگی فلزات
امکانات اجرایی: <input checked="" type="checkbox"/> کلاس <input checked="" type="checkbox"/> کارگاه <input checked="" type="checkbox"/> آزمایشگاه <input checked="" type="checkbox"/> فیلم/CD <input checked="" type="checkbox"/> جزوه <input checked="" type="checkbox"/>			
اهداف آموزشی: فراگیران با خوردگی های خاص صنعت نفت و گاز و راه کارهای مقابله با آنها آشنا می شوند .			
جزء پودمان	محتوا	زمان /ساعت	
مقدمه ای بر خوردگی فلزات	هزینه های خوردگی، خسارات ناشی از خوردگی، مخارج تعمیرات و نگهداری و بهره برداری، سهم هزینه های مربوط به خوردگی در سرمایه گذاری ها، توجیه اقتصادی پروژه، آزمایشات هیدرواستاتیکی از نقطه نظر اقتصادی و اعتبار آنها	۱	
اصول، مبانی و مفاهیم خوردگی	مبانی سلهای الکتریکی، مکانیزم الکتروشیمیایی، اکسایش و کاهش، پلاریزاسیون غلظتی و فعالیتی	۲	
انواع خوردگی	یکنواخت، شیمیایی یا موضعی، مرزدانه ای، گرافیت شده، حفره ای، هیدروژنی، خستگی، سایشی، شکافی، رسوبی، گالوانیکی، بیولوژیکی و محیط های خورنده در صنعت نفت و گاز، خوردگی ناشی از جریان های مزاحم	۴	
روش های جلوگیری از	اهمیت آن، آشنایی با فولادها، قوانین طراحی، اعمال پوشش، آلاینده ها، حفاظت کاتدی، حفاظت آندی، مبانی طراحی حفاظت	۵	



		کاتدی	آن
مدت: ۲۵ ساعت		کد دوره: ۱۷۹۰۲	عنوان دوره: خوردگی در صنایع نفت و گاز
شرایط شرکت کنندگان: تکنسین و کارشناسان فنی و تخصصی			
پیش نیاز: خوردگی فلزات		سطح: کاردانی - / کارشناسی	نوع پودمان: تخصصی
امکانات اجرایی: <input checked="" type="checkbox"/> کلاس <input checked="" type="checkbox"/> کارگاه <input checked="" type="checkbox"/> آزمایشگاه <input checked="" type="checkbox"/> فیلم/CD <input checked="" type="checkbox"/> جزوه <input checked="" type="checkbox"/>			
اهداف آموزشی: فراگیران با خوردگی های خاص صنعت نفت و گاز و راه کارهای مقابله با آنها آشنا می شوند .			
زمان/ساعت	محتوا	جزء پودمان	
۲	مکانیسم و سینتیک اکسیداسیون ، جنبه های الکتروشیمیایی ، مورفولوژی اکسیداسیون ، اثر عناصر آلیاژی ، مقاومت اکسیداسیون	خوردگی در اکسیداسیون	
۶	چاه های کندانس ، چاه های نفتی شیرین ، چاه های نفتی ترش ، سکوهای حفاری ، حمل و نقل ، عملیات تصفیه ، سولفور هیدروژن، مرکاپتن ها ، اسیدها ، موادقلیایی ، خوردگی اتمسفری ، آمین ها ، آلیاژهای متداول در تجهیزات پالایش	محیط های خورنده در صنعت نفت و گاز	
۲	استانداردها و کدها ، خواص مکانیکی ، قابلیت تولید ، در دسترس بودن مواد ، آلیاژهای اصلی ، مواد غیر فلزی	فاکتورهای انتخاب مواد	
۳	خطوط لوله ، ایستگاه های تقویت فشار، شبکه های گازرسانی ، اتصالات و شیرها ، خوردگی در سطوح داخلی و خارجی خطوط لوله	خوردگی در خطوط لوله و انتقال گاز	

## فهرست مطالب

فصل اول ..... ۲

مقدمه ای بر خوردگی فلزات ..... ۲

۱-۱- مقدمه

۱-۲- هزینه های خوردگی

۱-۳- خسارات ناشی از خوردگی.

۱-۳-۱- ظاهر.

۱-۳-۲- مخارج تعمیرات و نگهداری و بهره برداری.

۱-۳-۳- خواباندن کارخانه.

۱-۳-۴- آلوده شدن محصول.

۱-۳-۵- نشت یا از بین رفتن محصولات با ارزش.

۱-۳-۶- اثرات بر امنیت و قابلیت اعتماد.

۱-۴- سهم هزینه های مربوط به خوردگی در سرمایه گذاری ها.

۱-۵- توجه اقتصادی پروژه.

۱-۶- آزمایشات هیدرواستاتیکی از نقطه نظر اقتصادی و اعتبار آنها.

جمع بندی و نتیجه گیری

پرسش و پاسخ.

فصل دوم ..... ۱۹

اصول خوردگی ..... ۲۰

۱-۲- مبانی سلهای الکتریکی-

۱-۱-۲- قانون فارادی-

۲-۲- قطبش-

۱-۲-۲- مکانیزم الکتروشیمیایی-

۳-۲- تشکیل پیلها با دو الکترو-

۱-۳-۲- انواع پیل ها-

۴-۲- جدول اکسایش و کاهش-

۵-۲- الکتروود مرجع

۶-۲- تشریح واکنشهای الکتروشیمیایی

۷-۲- پلاریزاسیون غلظتی و فعالیتی

جمع بندی و نتیجه گیری

پرسش و پاسخ

فصل سوم ..... ۵۸

خوردگی و انواع آن ..... ۵۹

۱-۳- تعریف خوردگی-

۲-۳- خوردگی یکنواخت

۳-۳- خوردگی شیمیایی یا موضعی

۳-۴- خوردگی مرزانه ای

۳-۵- گرافیت شدن

۳-۶- خوردگی حفره ای

۳-۶-۱- شکل حفره و رشد آن

۳-۶-۲- مکانیزم حفره دار شدن

۳-۷- تخریب هیدروژنی

۳-۷-۱- فاکتورهای محیطی

۳-۷-۲- مکانیزم تاول زدن در اثر هیدروژن

۳-۷-۳- مکانیزم تردی هیدروژنی

۳-۷-۴- روشهای جلوگیری

۳-۸- خوردگی تنش

۳-۸-۱- شکل ترکها

۳-۸-۲- اثرات تنش

۳-۸-۳- زمان شکست

۳-۸-۴- مکانیزم

۳-۹- خوردگی خستگی

۳-۹-۱- مکانیزم

- ۳-۱۰- خوردگی حبابی
- ۳-۱۱- خوردگی سایشی
- ۳-۱۱-۱- پوسته های سطحی
- ۳-۱۱-۲- نوع محیط
- ۳-۱۱-۳- سرعت حرکت
- ۳-۱۱-۴- تلاطم
- ۳-۱۱-۵- برخورد
- ۳-۱۱-۶- اثرات گالوانیک
- ۳-۱۱-۷- نوع فلز یا آلیاژ
- ۳-۱۲- خوردگی شکافی
- ۳-۱۲-۱- فاکتورهای محیطی
- ۳-۱۲-۲- مکانیزم
- ۳-۱۳- خوردگی رسوبی
- ۳-۱۴- خوردگی بیولوژیکی
- ۳-۱۴-۱- موجودات میکروسکوپی
- ۳-۱۴-۲- موجودات ماکروسکوپی
- ۳-۱۴-۳- جلوگیری از خوردگی میکروبیولوژیکی
- ۳-۱۵- خوردگی ناشی از جریانهای مزاحم (جریانهای سرگردان)

۳-۱۵-۱- خوردگی جریان های مستقیم

۳-۱۵-۲- جریان متناوب AC

۳-۱۵-۳- جریان سرگردان منتج از اختلالات مغناطیسی

۳-۱۵-۴- کنترل خوردگی ناشی از جریان های سرگردان

۳-۱۶- خوردگی گالوانیکی

۳-۱۷- محیطهای خوردنده و سرعت خوردگی

۳-۱۷-۱- اثر اکسیژن و اکسید کننده ها

۳-۱۷-۲- اثرات سرعت حرکت

۳-۱۷-۳- اثر درجه حرارت

۳-۱۷-۴- اثرات غلظت محیط خوردنده

۳-۱۷-۵- اثر اتصال گالوانیکی

۳-۱۸- محیطهای خوردنده در صنعت نفت و گاز

۳-۱۹- سرعت خوردگی

جمع بندی و نتیجه گیری

پرسش و پاسخ

۱۵۰ ..... **فصل چهارم**

۱۵۱ ..... **روشهای پیشگیری از خوردگی**

۴-۱- پیشگیری از خوردگی

۲-۴- آشنایی مقدماتی با برخی از فولادها

۳-۴- مقابله با خوردگی و طراحی بهینه تجهیزات

۱-۳-۴- قوانین طراحی

۴-۴- اعمال پوشش

۱-۵-۴- گرم کردن درجه حرارت

۲-۵-۴- کم کردن سرعت حرکت

۳-۵-۴- خارج کردن اکسیژن یا اکسید کننده ها

۴-۵-۴- تغییر غلظت

۶-۴- اصول حفاظت کاتدی

۱-۶-۴- بسترهای آندی-

۷-۴- حفاظت آندی-

۸-۴- بررسی پارامترهای حفاظت کاتدی در خوردگی-

۱-۸-۴- مقاومت ویژه الکتروولیت-

۲-۸-۴- مقاومت اتصالات با الکتروولیت-

۳-۸-۴- پتانسیل و دانسیته جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی-

جمع بندی و نتیجه گیری-

پرسش و پاسخ-

فصل پنجم..... ۱۷۷

۱۷۸ ..... خوردگی در رده های بالا و اکسیداسیون

۱-۵- مکانیسم ها و سینتیک اکسیداسیون

۱-۱-۵- نسبت پیلینگ - بدورت

۲-۵- جنبه های الکتروشیمیایی و مورفولوژی اکسیداسیون

۳-۵- سینتیک اکسیداسیون

۴-۵- اثر عناصر آلیاژی

۱-۴-۵- اکسیدهای نوع n (مازاد فلز - مثل ZnO و ZrO<sub>2</sub>)

۲-۴-۵- اکسیدهای نوع P (دارای کمبود فلز - مثل NiO و CoO)

۵-۵- مقاومت اکسیداسیون

جمع بندی و نتیجه گیری

پرسش و پاسخ

۱۹۶ ..... فصل ششم

۱۹۷ ..... محیطهای خورنده

۱-۶- محیطهای خورنده در صنعت نفت و گاز-

۱-۱-۶- چاههای کندانس-

۲-۱-۶- چاههای نفتی شیرین-

۳-۱-۶- چاههای نفتی ترش-

۴-۱-۶- سکوهاي حفاری در دریا-



- ۶-۱-۵- حمل و نقل و نگهداری.
- ۶-۱-۶- عملیات تصفیه.
- ۶-۱-۷- دی اکسید کربن.
- ۶-۱-۸- آب نمکدار.
- ۶-۱-۹- سولفور هیدروژن، مرکاپتانها.
- ۶-۱-۱۰- نیتروژن.
- ۶-۱-۱۱- اکسیژن (یا هوا).
- ۶-۱-۱۲- اسید سولفوریک.
- ۶-۱-۱۳- آمونیاک.
- ۶-۱-۱۴- اسید کلریدیک.
- ۶-۱-۱۵- مواد قلیایی (هیدروکسید سدیم) و آهک.
- ۶-۱-۱۶- اسید نفتانیک.
- ۶-۲- اسیدهای آلی.
- ۶-۳- قلیایی ها.
- ۶-۴- خوردگی اتمسفری.
- ۶-۴-۱- اتمسفر روستایی.
- ۶-۴-۲- اتمسفر شهری.
- ۶-۴-۳- اتمسفر صنعتی.

۶-۴-۴- اتمسفر دریایی-

۶-۵- آب دریا-

۶-۶- آب آشامیدنی-

۶-۷- آب خیلی خالص-

۶-۸- آب ترش-

۶-۹- خاکها-

۶-۱۰- سولفید هیدروژن-

۶-۱۱- کلرید هیدروژن-

۶-۱۲- آمین ها-

۶-۱۳- خوردگی سولفیدی-

۶-۱۴- SCC و تردی-

۶-۱۵- ترکهای کلریدی-

۶-۱۶- ترکهای قلیایی-

۶-۱۷- ترکهای ناشی از آمین-

۶-۱۸- حمله هیدروژنی-

۶-۱۹- آلیاژهای متداول در عملیات پالایش و محیطهای خوردنده-

جمع بندی و نتیجه گیری-

پرسش و پاسخ

فصل هفتم ..... ۲۲۷

فاکتورهای انتخاب مواد ..... ۲۲۸

۱-۷- استانداردها و کدها

۲-۷- خواص مکانیکی

۳-۷- قابلیت تولید

۴-۷- در دسترس بودن

۵-۷- مقاومت به خوردگی

۶-۷- آلیاژهای اصلی

۱-۶-۷- فولاد

۲-۶-۷- فولاد های زنگ نزن

۳-۶-۷- تاثیر عناصر آلیاژ ساز

۷-۷- مواد غیر فلزی

۱-۷-۷- لاستیک ها

۲-۷-۷- پلاستیک ها

جمع بندی و نتیجه گیری

پرسش و پاسخ

فصل هشتم ..... ۲۴۴

خوردگی در خطوط انتقال و مخازن نگهداری ..... ۲۴۵

۸-۱- خطوط لوله

۸-۱-۱- حوادث خطوط اصلی انتقال

۸-۱-۲- حوادث ایستگاه های تقویت فشار

۸-۱-۳- حوادث شبکه های گازرسانی

۸-۲- اتصالات و شیرها

۸-۳- خوردگی در سطوح داخلی لوله ها

۸-۴- خوردگی در سطوح خارجی لوله ها

جمع بندی و نتیجه گیری

پرسش و پاسخ

مراجع ..... ۲۵۵



## **فصل اول**

**مقدمه ای بر خوردگی فلزات**

خوردگی به شکل‌های گوناگونی در زندگی روزمره به چشم می‌خورد. نقاط و حفره‌های قرمز مایل به نارنجی در تجهیزات، نشستی مخازن آب داغ، آب تیره خروجی از داخل شیرها و همچنین میخها، چنگک‌ها، لوله‌ها، کانالها و بیلچه‌ها، کتریهای روستایی، ماهی‌تابه‌ها، کارد و چنگال، قوطی‌های حلبی و سیخ‌های کباب‌خورده شده نمونه‌های متداولی از خوردگی هستند. خوردگی با دید غیر تخصصی، اغلب بر کهنگی تجهیز دلالت داشته و قابل چشم‌پوشی و بی‌ارزش است. بنابراین، خوردگی بیانگر کاهش قابل توجه در ارزش یک جسم جامد است که در معرض یک برخورد شیمیایی مستقیم قرار گرفته است.

برخی تعابیر مهندسان نمای دیگری را ظاهر می‌سازد:

این‌طور نیست، ما هیچ‌گونه مشکل خوردگی در این کارخانه نداریم. پمپ‌ها هر شش هفته یکبار از سرویس خارج شده و جایگزین می‌گردند. ما اینجا آهن قراضه‌ها را دور می‌ریزیم، به محض اینکه بتوانیم باربر ریلی را پرکنیم، ضایعات را به گودالی واقع در ۱۰۰ مایلی اینجا منتقل و آنها را دفن می‌کنیم. موقعی که خوردگی، تمامی تجهیزات را از بین ببرد، ما روی زمین تاسیساتی خواهیم ساخت.

از این عبارات، چنین می‌توان برداشت کرد که این مهندسان از عواقب جدی خوردگی غافل‌اند.

فرودگاهها، نیروگاهها، سازه‌های بتونی تقویت شده همچون پلها، ساختمانهای بلند و کارخانه‌های شیمیایی، تنها تعدادی از تاسیساتی هستند که توسط مهندسان طراحی، مورد اجرا و نگهداری واقع می‌شوند. از این رو، در چارچوب مسئولیت مهندسان است که از علم کافی جهت محافظت اماکن عمومی از خطرات ناشی از خوردگی برخوردار باشند. همان‌گونه که از عبارت ذکر شده قبل بر می‌آید، پایه علمی بسیاری از مهندسان، نسبت به دلایل خوردگی و روشهای موجود جهت جلوگیری و یا کاهش آثار آن، به طور تاسف‌باری ضعیف است.

خوردگی، به طور اقتصادی و جدی یک مشکل علم مواد است. همین طور که منابع، مورد استفاده واقع می شوند، در آینده، نگهداری و بازیافت، راهگشا خواهد شد و مهندسی خوردگی از اهمیت بسیار برخوردار خواهد گردید. با ورود به قرن بیست و یک، علم خوردگی به جایگاه رفیع خود در سطح دنیا دست یافته است.

صدها دلار توسط در دنیا هزینه می شود تا خودروها از طریق اعمال پوششی از روغن جهت طولانی نمودن عمر وسیله نقلیه، ضد زنگ شوند. کارخانه های خودروسازی، مقادیر هنگفتی پول، هزینه نموده اند تا به مواد جدیدی دسترسی یافته و مورد آزمایش قرار دهند که در مقابل خوردگی در موتور وسیله نقلیه مقاومت کنند. فناوری جلوگیری از خوردگی، راهکارهای زیادی برای کاهش خوردگی در خودروها با موفقیت در اختیار آنها گذارده است. به عنوان نمونه، آندهای فدا شونده جهت مقابله با خوردگی خودروها می توانند مورد استفاده واقع شوند. این کار، قطعاً قیمت خودرو را افزایش می دهد اما این عمل سبب افزایش عمر خودروها خواهد شد.

ظروف آشپزخانه و ماهی تابه ها که از فولاد زنگ نزن ساخته شده اند، به خوبی در فروشگاهها به فروش می رسند زیرا در برابر خوردگی مقاوم بوده و از سطوح جذابی برخوردارند. همچنین، لحاظ نودن پوشش لعاب شیشه ای روی مخازن فولادی محتوی آب داغ جهت جلوگیری از خوردگی متداول است. رنگ زدن نیز به طور موثری برای محافظت فولاد و سایر ساختارهای فلزی دیگر در برابر خوردگی بکار می رود. در حال حاضر، عمده لوله ها و اتصالات مصرفی در لوله کشیها، از پلاستیک ساخته شده اند و در برابر خوردگی مقاوم اند.

افراد جامعه، عموماً از مسئولیت بالایی که توسط خوردگی بر عهده علم گذارده شده بی اطلاع اند. کارخانه های تهیه آب نیازمند آزمایش دوره ای آب شرب اند تا امکان آشامیدن و وضعیت و میزان خوردگی آن در سیستم لوله کشی خانگی تحت کنترل باشد. آلودگی آب آشامیدنی به دلیل خوردگی گالوانیکی لوله هایی با پایه سرب، می تواند باعث ایجاد موارد جدی از مسمومیت سرب گردد.



نیروگاهها از آلیاژهای خاص و گرانبها و سیستمهای تصفیه آب خنک کننده استفاده می کنند تا خوردگی را به حداقل برسانند. خطوط لوله انتقال جهت، چاههای گاز و پالایشگاههای نفت با مشکلات خوردگی فراوانی مواجه اند. تخریب پلهای بتونی، توقفگاه (پارکینگها) و سایر سازه ها به دلیل خوردگی فولاد مصرفی در بتون که از تماس محلولهای نمکی غلیظ مورد استفاده برای از بین بردن یخها ناشی می شود و می تواند خطری جدی برای مردم باشد. از این رو می توان به اهمیت علم خوردگی در تمامی صنایع پی برد. مطالب این جزوه گوشه ای از دریای بیکران علم خوردگی را در اختیار خوانندگان می گذارد.

## ۱-۲- هزینه های خوردگی

تخمین های هزینه های سالانه خوردگی در ایالات متحده بین ۸ بلیون دلار تا ۱۲۶ بلیون دلار می باشد. مهندسان معتقدند که ۳۰ بلیون دلار واقعی ترین رقم باشد. به هر ترتیب، خوردگی زیان اقتصادی عظیمی است و برای کاهش دادن به آن کارهای زیادی می توان انجام داد. اگر این نکته را در نظر بگیریم که هر جا فلز و مواد دیگر مورد استفاده قرار می گیرند خوردگی با درجه و شدتهای متفاوتی واقع می گردد، این رقمهای بزرگ دلاری چندان غیر منتظره نخواهند بود. به مثالهای زیر توجه کنید.

بر طبق آمارهای وال استریت جورنال هزینه خوردگی در صنعت نفت و گاز حدود ۲ بلیون دلار است. این هزینه ها در حال افزایش هستند زیرا چاهها عمیق تر و محیطها خورنده تر می شوند همچنین دماهای بالا و گازهای سولفوری خورنده (مثلاً ۵۰۰ درجه فارنهایت و سولفور هیدروژن) در سیستمها وجود دارند.

خوردگی پلها با گذشت زمان یک مشکل اساسی است و تعویض آنها بلیونها دلار هزینه در بردارد. سقوط پل سیلور بریج (به خاطر خوردگی توام با تنش) در رودخانه اوهایو به قیمت جان ۴۰ انسان و میلیونها دلار تمام شد. خوردگی پلها حدود ۵۰۰ میلیون دلار هزینه در بردارد. طراحی صحیح و استفاده از حفاظت کاتدی هزینه ها را به مقدار زیادی کاهش

می دهد. یک کمپانی بزرگ مواد شیمیایی سالیانه بالغ بر ۴۰۰/۰۰۰ دلار صرف تعمیرات و نگهداری در رابطه با خوردگی در واحدهای اسیدسولفوریک می کند، درحالی که شرایط خوردگی چندان حاد نبود. در یک کارخانه دیگر هزینه رنگ آمیزی برای جلوگیری از زنگ زدن در آتمسفر دریایی ۲ میلیون دلار در سال است. در یک پالایشگاه که فرآیند جدیدی را شروع کرده بود بعد از فقط ۱۶ هفته مشکل حادی بوجود آمد. بعضی قطعات به میزان تا  $\frac{1}{8}$  اینچ خورده شده بودند. صنعت نفت برای حفاظت خطوط لوله زیرزمینی روزانه یک میلیون دلار خرج می کند. در صنعت کاغذ پیش بینی می شود که خوردگی باعث افزایش قیمت کاغذ به میزان ۶ تا ۷ دلار در هر تن می شود. تبدیل ذغال سنگ به گاز و نفت مشتمل است بر دماهای بالا، ذرات ساینده، گازهای خورنده، و لذا مشکلات خوردگی حادی در بردارد که بایستی راه حلهای آنها پیدا شود.

هزینه های خوردگی در اتومبیل ها - سیستم سوخت، رادیاتور، اگزوز، و بدنه - در حد بیلیونها دلار است. تقریباً ۳ میلیون آبگرمکن خانگی سالانه به علت خوردگی بایستی تعویض گردند. خوردگی در همه جا وجود دارد - در داخل و خارج از منزل، در جاده، در دریا، در کارخانه، و در وسایل هوا - فضایی.

کل هزینه سالانه سیلها، گردبادها، آتش سوزیها، رعد و برقها و زمین لرزه ها کمتر از هزینه خوردگی می باشند. هزینه های خوردگی در دهه آینده به دلیل کمبود جهانی مواد ساختمانی، هزینه بالاتر انرژی، محیطهای خورنده تر در فرآیندهای تبدیل ذغال سنگ، افزایش وسیع در تعداد و محدوده های کاری کارخانجات و فاکتورهای دیگر به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش خواهد یافت.

ملاحظات سیاسی نیز یک عامل مهم هستند. ما در مورد بعضی فلزات عمدتاً وابسته به کشورهای خارجی هستیم در حدود ۹۰ درصد کرم (عنصر آلیاژی اصلی برای فولادهای زنگ نزن) و ۱۰۰ درصد کلومبیم (نایوبیم) که در آلیاژهای مورد استفاده در دماهای بالا مورد استفاده قرار می گیرد از منابع خارج کشور تهیه می شود. این منابع ممکن است قطع شود و یا قیمتها افزایش. تولید فلزاتی که برای مقابله با خوردگی یا برای جایگزینی

قطعات خورده شده بکار می روند، مقادیر انرژی بالایی لازم دارند، و در نتیجه مشکل انرژی مملکت را حادتر می کنند.

میزان هزینه های خوردگی ذکر شده تنها مقدار هزینه های مستقیم خوردگی است. هزینه های غیر مستقیم خوردگی حاصل از توقف پروسه تولید صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، پایین آمدن بازده تجهیزات و خارج شدن از شرایط بهره برداری مطابق طراحی، هزینه هایی است که به هزینه های ذکر شده افزوده می گردد. عدم تولید در هنگام توقف در یک واحد نفت، گاز و پتروشیمی جهت تعمیرات می تواند تا میلیونها دلار در روز زیان وارد سازد. نشتی ها در خطوط لوله و مخازن منجر به عدم تولید بهینه می گردد. این نشتی ها می تواند باعث بروز آلودگی آبهای زیر زمینی شده و مشکلات زیست محیطی را نیز ایجاد نماید که هزینه های مورد نیاز برای حل چنین مشکلاتی سرسام آور می باشد.

در حقیقت اگر خوردگی وجود نداشت اقتصاد جامعه ما بشدت تغییر می کرد. مثلاً اتومبیلها، کشتی ها، خطوط لوله های زیرزمینی و وسایل خانگی احتیاج به پوشش نداشتند، صنایع فولاد زنگ نزن از بین می رفتند و مس فقط برای مقاصد الکتریکی بکار می رفت. اکثر کارخانجات و محصولات که از فلز ساخته می شوند از فولاد یا چدن ساخته می شدند [۱].

اگرچه خوردگی اجتناب ناپذیر است، ولی هزینه آنرا به مقدار زیادی می توان کاهش داد. مثلاً یک آند ارزان قیمت منیزیم می تواند عمر تانک آب گرم خانگی را دو برابر کند. شستشوی اتومبیل برای زدودن نمکهایی که برای یخ بندان روی جاده می پاشند مفید است. انتخاب صحیح مواد و طراحی خوب، هزینه های خوردگی را کاهش می دهد. یک برنامه صحیح تعمیرات و نگهداری وارد صحنه می شود و می تواند موثر باشد - ماموریت اصلی او مبارزه با خوردگی است.

جدا از مخارج مستقیم دلاری، خوردگی یک مشکل جدی است زیرا بطور روشنی باعث تمام شدن منابع طبیعی ما می گردد. مثلاً فولاد از سنگ آهن بدست می آید و میزان تولید داخلی سنگ آهن پر عیار که مستقیماً قابل استفاده باشند، بشدت کاهش یافته

است. توسعه صنعتی سریع بسیاری از کشورها نشان می دهد که رقابت برای و قیمت منابع فلزی افزایش خواهد یافت. ایالات متحده دیگر مصرف کننده اصلی منابع معدنی نیست.

### ۱-۳- خسارات ناشی از خوردگی

در این قسمت بعضی اثرات زیان بار خوردگی تشریح خواهد شد. قبل از شروع به این مطلب بعضی کاربردهای مفید آن ذکر می شود. مثلاً ماشینکاری بطور وسیعی در صنایع هواپیماسازی و صنایع دیگر مورد استفاده قرار می گیرد. نواحی بدون روکش فلزی در معرض اسید قرار داده شده و مقداری از فلز در اسید حل می شود. این روش در مواردی اقتصادی تر است و در مواردی که قطعات سخت بوده و بوسیله روش های معمولی که به سختی ماشینکاری می شوند، بکار می رود. آندایز کردن آلومینیوم نیز یک فرآیند مفید خوردگی است که برای بدست آوردن ظاهر مطلوب و پوسته اکسیدی مقاوم در برابر خوردگی، روی سطح این فلز مورد استفاده قرار می گیرد.

#### ۱-۳-۱- ظاهر

رنگ کردن اتومبیلها به این علت است که سطوح زنگ زده خوشایند نیستند. تجهیزات زنگ زده یا بشدت خورده شده در یک کارخانه تاثیر بدی روی بیننده خواهد گذاشت. در بسیاری از محیط های روستایی و بیرون شهری افزایش ضخامت فلز (بخاطر مسئله خوردگی) ارزانتر از رنگکاری و تعمیرات و نگهداری آن می باشد. برای زیبایی، سطوح خارجی یا زه های خارجی ساختمانها از فولاد سنگ نزن، آلومینیوم، یا مس استفاده می شود. این مطلب در رستوران ها و تاسیسات تجارتي دیگر نیز صادق است. اینها مثالهایی از هزینه هایی است که برای حفظ ظاهر در مقابل خوردگی متحمل می شویم.

### ۱-۳-۲- مخارج تعمیرات و نگهداری و بهره برداری

کاربرد مواد مقاوم در برابر خوردگی باعث صرفه جویی های عمده ای در بعضی کارخانجات می شود. در این زمینه یک مثال کلاسیک وجود دارد. در یک کارخانه صرفاً با تغییر جنس پیچ های مورد استفاده در یک سازه فلزی به منظور افزایش مقاومت، سالانه ۱۰/۰۰۰ دلار صرفه جویی شده. هزینه این تغییر متریال ناچیز بود. یک کارخانه بازیابی اسید چندین ماه ضرر می داد تا اینکه یک مسئله خوردگی حاد آن حل شود. کاربرد حفاظت کاتدی در مورد خطوط لوله های زیرزمینی از سوراخ شدن آنها جلوگیری نموده و در نتیجه صرفه جویی بزرگی در مخارج تعمیراتی حاصل می آید. مخارج نیروی انسانی ایجاب می کند بمنظور کم کردن قیمت تمام شده محصول، هزینه های تعمیرات و نگهداری بدقت بررسی شوند.

همکاری نزدیک بین مهندس خوردگی و پرسنل بهره برداری و طراحی، قبل از ساخت یک کارخانه باعث حذف یا کاهش عمده مخارج تعمیرات و نگهداری می شود.

تغییرات جزئی در فرآیندها غالباً بدون تاثیر برخورد فرآیند باعث تقلیل خوردگی محلول های مورد استفاده شده و در نتیجه امکان استفاده از مواد ارزانتتر را مقدور می سازد. غالباً این تغییرات را بعد از ساخت کارخانه نیز می توان انجام داد، ولی در نظر گرفتن اقدامات اولیه مطلوب تر است، مشکلات خوردگی را اغلب می توان در مرحله طراحی سیستم کاهش داد یا حذف نمود و زمان این کار در مرحله طراحی اولیه کارخانه می باشد. به طور کلی پاک کردن یک خط روی نقشه ارزانتتر و راحت تر است تا تعمیر و تعویض یک وسیله در یک کارخانه.

### ۱-۳-۳- خواباندن کارخانه

غالباً بخاطر انهدام های غیر منتظره خوردگی، واحدی را متوقف می سازند یا قسمتی از یک سیستم را می خوابانند. گاهی اوقات این توقف ها در اثر خوردگی است بدون آنکه تغییری در شرایط سیستم داده شود. ولی گاهی اوقات این توقف ها در اثر

تغییراتی در روش های بهره برداری است که اشتباهاً از نظر خوردگی بدون تاثیر تلقی می شوند.

گاهی اوقات تغییرات جزئی در پروسه یا افزودن یک ماده جدید می تواند مسئله خوردگی را کاملاً دگرگون سازد. برای افزایش تولید، درجه حرارت محیط سرد کننده در سیستم مبدل حرارتی<sup>1</sup> تقلیل داده شد و در نتیجه زمان لازم برای سیکل عملیات کم شد. لکن پایین آوردن درجه حرارت محیط خنک کننده باعث ایجاد شیب های حرارتی شدیدتری در دیواره فلز شده و تنش های بالاتری در فلز بوجود آمد. ترک خوردن در اثر خوردگی و تنش (SCC) به سرعت واقع شده و منجر به خواباندن کارخانه گردید.

نظارت دائمی بفرآیند و محیط خورنده در جلوگیری از انهدام های غیرمنتظره و خواباندن کارخانه نقش بسزایی دارد.

قراردادن نمونه هایی از فلزی که تجهیزات از آن ساخته شده، در معرض پروسه و کنترل و بازرسی متناوب آنها با استفاده از یک الکتروود که دائماً سرعت خوردگی را ثبت می نماید از این قبیل می باشند. بازرسی متناوب تجهیزات در مواقعی که کارخانه به دلایل دیگری کار نمی کند، نیز از انهدام های غیر منتظره جلوگیری می نماید.

### ۱-۳-۴- آلوده شدن محصول

در اکثر موارد قیمت یک محصول در بازار به خلوص و کیفیت آن بستگی دارد. عاری بودن از آلودگی های جزئی فاکتور حیاتی در تولید و حمل و نقل پلاستیک های شفاف، رنگها، مواد غذایی، داروها و نیمه هادیهاست. در بعضی موارد مقدار کمی خوردگی که باعث وارد شدن یونهای فلزی به داخل محلول می گردد ممکن است باعث تجزیه کاتالیزوری یک محصول گردد، از جمله این موارد تولید و انتقال پراکسید ئیدروژن غلیظ و یا هیدرازین می باشد. در مواردی که با آلودگی و تجزیه

---

<sup>1</sup> - Heat Exchanger

محصول مواجه هستیم عمر قطعه فاکتور مهمی نخواهد بود با وجود اینکه فولاد معمولی ممکن است سالها دوام بیاورد، ولی فلز گرانتتری بکار برده می شود تا از آلودگی محصول به محصولات خوردگی ناشی از فولاد معمولی اجتناب گردد.

### ۱-۳-۵- نشت یا از بین رفتن محصولات با ارزش

نشت جزئی اسید سولفوریک به فاضلاب نگرانی حادی ایجاد نمی کند، زیرا اسید سولفوریک ماده ارزان قیمتی است. ولیکن، نشت یا از بین رفتن ماده ای که گالنی چند صد دلار ارزش دارد بایستی سریعاً متوقف گردد. نشت جزئی ترکیبات یا محلولهای اورانیم خطرناک است و می تواند خیلی گران تمام شود. در چنین مواردی استفاده از طراحی مناسب تر و مواد بهتر برای ساخت تجهیزات بخوبی قابل توجیه هستند.

### ۱-۳-۶- اثرات بر امنیت و قابلیت اعتماد

کارکردن با مواد خطرناک مثل گازهای سمی، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک و اسید نیتریک غلیظ، مواد منفجره و قابل اشتعال، مواد رادیواکتیو، و مواد شیمیایی در دماها و فشارهای بالا مستلزم استفاده از نوعی مواد ساختمانی است که خطر انهدام های خوردگی به حداقل برسد. ترک خوردن در اثر خوردگی توام با تنش در دیواره فلزی که سوخت و عامل اکسید کننده را در یک موشک از هم جدا می سازد، می تواند باعث اختلاط زودرس شده و سبب از بین رفتن میلیون ها دلار و جراحات انسانی گردد. شکست یک قطعه کوچک ممکن است باعث انهدام یا تخریب تمام ساختمان گردد. تجهیزاتی که در حال خورده شدن هستند می توانند باعث تبدیل شدن ترکیبات نسبتاً بی خطر به مواد منفجره شوند. صرفه جویی در مواد ساختمانی در مواردی که امنیت به خطر می افتد، مطلوب نیست.

ملاحظات دیگر بهداشتی نیز می توانند مهم باشند مثل آلودگی آب آشامیدنی، محصولات خوردگی می توانند باعث شوند که ضد عفونی کردن تجهیزات مشکل تر گردد. یک مثال جالب توجه در این رابطه در مورد کارخانجات شیر و محصولات

لبنیاتی است. در کارخانجات تولید مواد لبنیاتی و شیر در گذشته از فولادهای زنگ نزن فریتی استفاده می شد و دستگاه ها طوری طراحی می شدند که به راحتی قابل بازکردن برای تمیز کردن و ضدعفونی کردن باشند<sup>۱</sup>. در کارخانجات مدرن تجهیزات درجا تمیز و ضدعفونی می شوند. در این روش از مواد شیمیایی قوی و خورنده (از نقطه نظر یون های کلر و ایجاد خوردگی حفره ای) استفاده می شود. این محلول ها را داخل سیستم سیرکوله می کنند بدون اینکه تجهیزات را باز نمایند و بدین ترتیب در نیروی انسانی صرفه جویی های زیادی می شود. در این کارخانجات بایستی از فولاد زنگ نزن مقاوم در برابر خوردگی حفره ای یعنی نوع ۳۱۶ محتوی نیکل و مولیبدن استفاده شود.

خوردگی همچنین نقش مهمی در فلزاتی که در داخل بدن بکار می روند بازی می کند. در فلزاتی که در اتصال مفصل ها، پیچ ها، ورقه ها و دریچه های قلب بکار می روند از اهمیت والایی برخوردارند.

یک تجربه غیرعادی<sup>۲</sup> بر اهمیت ملاحظات امنیتی تاکید می کند. یک تانک فولاد کربنی بزرگ تمیز و شسته شده و یک کارگر برای تعمیرات وارد آن شد. این کارگر در اثر خفگی جان سپرد زیرا مقدار اکسیژن هوای داخل تانک در اثر "زنگ زدن سریع تانک" کاهش یافت (به حدود ۱٪ اکسیژن) اگر یک دریچه دیگر باز گذاشته شده بود، جریان طبیعی هوا را عوض می کرد.

#### ۱-۴- سهم هزینه های مربوط به خوردگی در سرمایه گذاری ها

در آینده مهندسين خوردگی بایستی جوابگوی انتظارات بیشتر و بیشتری باشند. مهندسين خوردگی بایستی با تخصص و کاربرد نبوغ خود جوابگوی مشکلات جدید بوده و آنها را حل نمایند. مسئله انرژی، کمبود مواد، و جنبه های سیاسی، فاکتورهای پیچیده

<sup>۱</sup>- Dishpan

<sup>۲</sup>- Chem. Eng. Mars. (1984).



کننده نسبتاً جدیدی هستند. شرایط غیرعادی امروز، فردا عادی خواهد بود. در گذشته تاکید بر توسعه آلیاژها و مواد بهتر و وسیع تر بوده و در آینده ممکن است آلیاژهای قابل قبولی جایگزین گردند. مثلاً ممکن است هنگامی که مقاومت کامل فولاد زنگ نزن ۱۸٪ کرم - ۸٪ نیکل ضروری نباشد بجای آن از آلیاژ آهن - ۶٪ کرم - ۶٪ آلومینیوم استفاده شود و مطالعه و درک بیشتری در زمینه خوردگی و جلوگیری از آن بکار رود. در آینده همکاری نزدیک بین مهندسين خوردگی و محققين اجباری است.

همکاری نزدیکتر بین مهندسين خوردگی (مهندسين مواد) و مهندسين طراح یک اجبار است. مهندس خوردگی بایست از شروع پروژه عضوی از تیم طراحی باشند. آنها نیز نقشه ها و دستورالعمل ها را تایید نماید. مهندسين خوردگی و طراحی بایستی جنبه های مکانیک شکست و همچنین روش های بازرسی و بررسی های غیر مخرب را بدانند.

نسبت به دهه قبل آگاهی ملی بیشتر شده است. شاهی بر این مدعا مطالعه هزینه خوردگی تحت درخواست کنگره می باشد. این آگاهی افزایش خواهد یافت<sup>۱</sup> وان دوورده درمقاله "مواد مهندسی برای تکنولوژی پیشرفته در زمینه انرژی - نقطه نظرات اروپایی ها"<sup>۲</sup> بر بسیاری از نکاتی که در این قسمت در این فصل آمده است تاکید می کند.

بعنوان مثال سرمایه گذاری در تحقیقات در مهندسی مواد برای بقای تامین انرژی در اروپا و پتانسیل عظیم آن بعنوان یک حرفه در آینده را بایستی اعتراف نمود. "انستیتو تکنولوژی مواد برای صنایع شیمیایی" در ۱۹۷۷ تاسیس گردید. مصرف کنندگان و تولید کنندگان برای مطالعه دستورالعمل هایی که خسارات خوردگی در زمینه های مورد علاقه مشترک را کاهش دهد، مثل یکدیگر به این موسسه کمک می کنند. گروه های صنعتی دیگر نیز بایستی تشکیلات مشابهی بوجود آورند. این تلاش های مشترک از نظر هزینه مقرون به صرفه تر و موثرتر از تلاشهای فردی و پراکنده می باشد. در آینده تعداد زیادی کارخانجات که با محیط های خورنده سر و کار دارند ساخته خواهد شد. اینها شامل

<sup>۱</sup> در بودجه فدرال در سال ۱۹۸۵ بالغ به ۱ میلیارد دلار برای تحقیق و توسعه (R&D) در مهندسی و علم مواد بودجه درخواست شده (متریال پرفورمانس، مه ۱۹۸۴)

<sup>۲</sup> - Journal Of Metals, July (1983)

کارخانجات تبدیل ذغال سنگ، برق، پالایشگاه ها، سوخت های مصنوعی، چاههای نفت و گاز، هزاران مایل خطوط لوله، و تعداد زیادی واحدهای دیگر می باشند. تعداد سیستم های کنترل محیط زیست با قیمت های گزاف بشدت افزایش خواند یافت. در بسیاری از موارد مشکلات خوردگی شدیدتر خواهند شد.

تقاضاهای بسیار زیادی از دانشگاه ها و کالج ها برای آموزش در زمینه خوردگی وجود دارد. همکاری نزدیکتر بین دانشگاه ها و صنایع بایستی صورت گیرد. بهترین راه در کاهش هزینه های خوردگی این است که تکنیسین ها و مهندسیین خوردگی بیشتری داشته باشیم. دورنمای شغلی جالب و فوق العاده درخشانی برای مهندسیین خوردگی وجود دارد.

#### ۱-۵- توجیه اقتصادی پروژه

کنترل خوردگی عمدتاً یک مسئله اقتصادی است. این که یک روش کنترل خوردگی بکار برده شود یا خیر، بستگی به مقدار صرفه جویی های بدست آمده خواهد داشت. روش یا روش های مورد استفاده براساس ملاحظات اقتصادی انتخاب می شوند. کاهش سرمایه گذاری به معنی درآمد کمتر است. هزینه بهره برداری و تعمیرات کاهش سرمایه گذاری به معنی درآمد کمتر است. هزینه بهره برداری و تعمیرات و نگهداری پایین تر، سود بیشتری در بر خواهد داشت. کارخانجات مختلف صرفاً به منظور تولید فولاد، اتومبیل و مواد شیمیایی نیستند. هدف اصلی بدست آوردن سود است. درصد برگشت سرمایه گذاری (قبل یا بعد از کم شدن مالیات) معیار متداولی است. اگر با انتخاب یک فلز یا آلیاژ ارزانتر همان کارآیی فلز یا آلیاژ گرانقیمت تر حاصل گردد (که بندرت پیش می آید) تصمیم گیری ساده خواهد بود. سیستم های حفاظت از خوردگی از نظر هزینه با یکدیگر متفاوتند و هزینه های بالا بایستی قابل توجیه باشند. کارخانجات مختلف معیارهای مختلفی بکار می برند. زمان برگشت سرمایه یک کارخانه شیمیایی کوتاهتر از یک نیروگاه است، زیرا احتمال این که کارخانه شیمیایی در زمان کوتاهتری از رده خارج شود بیشتر است.

بعضی واحدها برای زمان های کوتاه مثل یک سال طراحی می شوند بعضی دیگر برای ۵۰ سال یا بیشتر. یک پل برای ۱۰۰ سال کار، طراحی می شود، یک اتومبیل ۵ تا ۱۰ سال و یک موشک برای یک دقیقه یا کمتر. مهندس خوردگی باید با فرآیندهای کارخانه خود آشنا باشد، تا بتواند تصمیم صحیح و موثر موارد مربوط به کار خود را به مدیریت (که هزینه را تصویب می کند) ارائه نماید. اگر برگشت هزینه تغییر یک فرآیند یا ساخت یک کارخانه جدید تنها ۳٪ باشد، بجای این کار می توان پول را در بانک گذاشت و سود بیشتری بدست آورد [۲].

### ۱-۶- آزمایشات هیدرواستاتیکی از نقطه نظر اقتصادی و اعتبار آنها

به منظور درک بیشتر توجیه اقتصادی در خصوص به کار گیری دانش خوردگی به مثال ذیل توجه نمایید:

برگشت سرمایه گذاری (ROI) جایگزین کردن یک مبدل حرارتی به ارزش ۱۰/۰۰۰ دلار، با عمر ۲ سال بوسیله یک مبدل حرارتی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به ارزش ۲۰/۰۰۰ دلار که ۸ سال عمر می کند عبارت است از:

$$ROI = 100 \frac{(10,000 \cdot 2) - (20,000 \cdot 8)}{20,000 - 10,000} = 25\%$$

فرمول عمومی و جامع تر در این زمینه بصورت زیر است :

$$ROI = 100 \frac{(O_a + I_a \cdot n_a) - (O_b + I_a \cdot n_b)}{I_b - I_a}$$

در این رابطه O = مخارج سالانه شامل مخارج تعمیرات و نگهداری، تولید، ضررها و غیره است، I/n استهلاک خطی، بدین ترتیب I هزینه سرمایه گذاری یا نصب n عمر پیش بینی شده به سال و اندیس های a و b مربوط به دو حالت مختلف می باشد.

در رابطه با قیمت فلزات و آلیاژها، ترکیبات شیمیایی اولین راهنما است. فولاد زنگ نزن نوع ۴۳۰ بخاطر دارا بودن ۱۷٪ کروم گرانتتر از فولاد معمولی است، نوع ۳۰۴ بخاطر دارا بودن ۱۸٪ کروم و ۸٪ نیکل گرانتتر از نوع ۴۳۰ است و نوع ۳۱۶ که علاوه بر عناصر فوق دارای ۲ درصد مولیبدن که عنصر گرانبه‌تری است، گرانتتر می باشد. قیمت مس بیشتر از آهن است، ولی فاکتورهای مهم دیگری نیز بر قیمت تمام شده تاثیر می گذارند. مثلاً ارزش یک میله فولادی ممکن است بصورت وزنه ۵ دلار باشد ولی همان مقدار فولاد بصورت سوزن چرخ خیاطی ۵۰۰۰ دلار و بصورت وزنه های مورد استفاده برای بالانس کردن رقاصک ساعت ۲۰۰/۰۰۰ دلار است در حالیکه قیمت موتورهای یک اسب ۵۰ دلار است. قطعات چدنی ارزانتر از قطعات فولاد ریختگی هستند، زیرا ریخته گری فولاد مشکل تر است. بخاطر هزینه نیروی انسانی قیمت وزنی قطعات ریختگی کوچکتر، بیشتر از قطعات ریختگی بزرگتر از همان جنس خواهد بود. فولاد زنگ نزن نوع ۴۰۳ (نوع ۴۱۰ برای استفاده در هواپیما) نیاز به بازرسی دقیق تری دارد و در نتیجه گرانتتر است. فلزات و آلیاژهایی مثل Hastalloy نوع C گرانبه‌تر هستند نه فقط بخاطر مقدار عناصر آلیاژی بالای آنها، بلکه بخاطر نیاز به نورد در درجه حرارت‌های بالا. برای ساخت مبدل هایی که با آب دریا کار می کنند، تیتانیوم که فلز گرانتتری است، بخاطر امکان گرفتگی کمتر در اثر جانداران دریایی و انتقال حرارت بیشتر، ممکن است اقتصادی تر از فولاد باشد. در حقیقت یکی از دلایل اصلی استفاده از لوله های تفلونی در مبدل های حرارتی همین است. کارخانه ای که عمدتاً تجهیزاتی از نوع ۳۱۶ تولید می کند، برای نوع ۳۰۴ قیمت بیشتری در خواست خواهد نمود چون برای وی ۳۰۴ "خاص" تلقی می شود. اقلامی که میزان تولید آنها کمتر است، گرانتتر از اقلامی هستند که در مقیاس بزرگ تولید می شوند. پیچیدگی قطعه نیز قیمت را بالا می برد. کمبودها نیز بر قیمت تاثیر می گذارند. در بحران کمبود نیکل، مقاومت خوردگی نوع ۴۳۰ افزایش می یابد. در یک واحد شیمیایی که محصولات متنوعی تولید می شوند، نوع ۳۱۶ بر نوع ۳۰۴ ارجح تر خواهد بود، زیرا نوع ۳۱۶ از نقطه نظر مقاومت خوردگی مناسب تر است. تعداد بسیاری از قطعات مورد استفاده از اولین کارخانه تولید نایلون از نوع ۳۰۴ ساخته شده بودند (در واحدهای بعدی از فولاد و چدن استفاده شد) زیرا در یک فرآیند جدید نواقص را در حداقل بایستی نگه داشت.

خوردگی امر اجتناب ناپذیری نیست. با کنترل خوردگی می توان صرفه جویی های بزرگی کرد. در یک مورد با تلاش های پی گیر هزینه ها از سالی ۲۰۰/۰۰۰ دلار به ۳۵/۰۰۰ دلار کاهش پیدا کرد. برای تعیین دقیق ارقام پر خرج و محاسبه برگشت سرمایه، اطلاع از هزینه های دقیق تعمیرات و نگهداری ضروری است. در یک کارخانه، کار رضایت بخش بدست آوردن عمر پیش بینی شده با حداقل هزینه در سال مهمترین هدف می باشد.

مسئله کنترل خوردگی از نظر اقتصادی بخاطر افزایش قیمت نیروی انسانی، مواد، و انرژی، بهمراه تغییرات سریع بهره های بانکی و مالیات ها پیچیده تر شده است. ارزش خالص فعلی دقیق ترین مبنا برای تجزیه و تحلیل هزینه های تجارتي است و می تواند مستقیماً در مورد مسئله کنترل خوردگی از نظر اقتصادی بکار رود. اگرچه NPV<sup>۱</sup> شامل محاسبات وسیعی است، ولی این محاسبات را می توان با ماشین حسابهای جیبی مخصوصاً انواعی که قابل برنامه ریزی هستند به سادگی انجام داد [۲].

### جمع بندی و نتیجه گیری

خوردگی آن قدر شایع، متنوع و دارای شکلهای مختلفی است که نمی توان از بوجود آمدن آن و هزینه های مربوطه بطور کامل جلوگیری کرد. لکن تخمین زده شده است که در صورت بکارگیری مدیریت صحیح حفاظت خوردگی می توان در حدود ۲۵ الی ۳۰ درصد هزینه های سالیانه خوردگی را کاهش داد. بطور خلاصه استفاده صحیح از روشهای مناسب حفاظت و کنترل خوردگی باعث حفظ سلامت عمومی جامعه، جلوگیری از خسارتهای مالی، جانی و محیطی و بالاخره صرفه جویی مبالغ هنگفت در یک کشور خواهد شد. از دیدگاه دیگر و با توجه به اثرات تخریب کنندگی خوردگی بر روی فلزات، آلیاژها و تبخیرات استراتژیک، مبارزه با خوردگی می تواند در راستای قطع وابستگی و یا حداقل کاهش وابستگی کشورهای در حال توسعه به کشورهای توسعه یافته باشد.

---

<sup>1</sup> - Net Present Value

متأسفانه هیچ گونه عدد و رقم و یامعیاری از هزینه های ناشی از خسارت های خوردگی و یا هزینه های مربوط به مبارزه با آن در بسیاری از کشورها و از آن جمله ایران وجود ندارد. این در حالی است که در کشورهایی نظیر امریکا و ژاپن و یا کشورهای اروپایی، موسسه ها، انجمنها و یا ارگانهای دولتی و یا خصوصی مسئولیت جمع آوری اطلاعات در زمینه خسارت های ناشی از خوردگی و همچنین هزینه های مربوط به جلوگیری از آن و یا کاهش آن را برعهده داشته و موظف به تهیه گزارش سالیانه و ارائه به مسئولین مرتبط هستند.

### پرسش و پاسخ

پرسش :

خسارتهای خوردگی شامل چه هزینه هایی می شود؟

پاسخ :

خسارتهای خوردگی شامل هزینه های مالی و خسارتهای جانی است و بطور کلی هزینه های سالیانه خوردگی شامل هر دو هزینه های مستقیم و هزینه های غیر مستقیم است.

پرسش :

هزینه های مستقیم خوردگی شامل چه مواردی خواهد شد؟

پاسخ :

هزینه های مستقیم خوردگی شامل دو بخش می شود :

۱- هزینه های طراحی، تولید و ساخت که می تواند شامل انتخاب مواد، مواد اضافی، استفاده از پوششها، بازدارنده ها، انجام حفاظت کاتدی و هزینه های اضافی شامل هزینه های نیروی انسانی و تجهیزات باشد.

۲- هزینه های مدیریتی و اجرایی که شامل هزینه های بازرسی و نظارت و ردیابی خوردگی، هزینه های ناشی از تاثیرات ناشی از خوردگی، هزینه های نگهداری، هزینه تعویض قطعات معیوب و هزینه راه اندازی تجهیزات از کار افتاده می باشد.

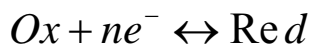
## **فصل دوم**

### **اصول خوردگی**



## ۲-۱- مبانی سلهای الکتریکی

ویژگی یک واکنش الکترو شیمیایی در این واقعیت نهفته است که انجام آن همراه با گرفتن و یا دادن الکترون همراه است. این نوع واکنش را به صورت زیر نشان می دهند.

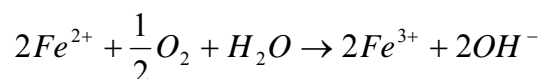
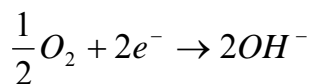
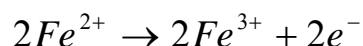


که در آن Red عامل کاهنده (دهنده الکترون) و Ox عامل اکسنده (دریافت کننده الکترون) و n تعداد الکترون های (e-) شرکت کننده در واکنش است.

یک عامل کاهنده و یک عامل اکسنده را که طبق واکنش بالا به هم ربط داده می شوند اغلب زوج اکسایش - کاهش و واکنش را واکنش اکسایش - کاهش می نامند.

در یک محلول، الکترون به صورت آزاد وجود ندارند، لذا الکترون های منتشر شده در یک واکنش اکسایش باید همزمان با انجام یک واکنش کاهش به مصرف برسد.

یک راه حل ممکن برای این منظور آن است که تماس بین واکنش اکسنده و کاهنده که هر دو در محلول وجود دارند انجام گیرد، برای مثال:

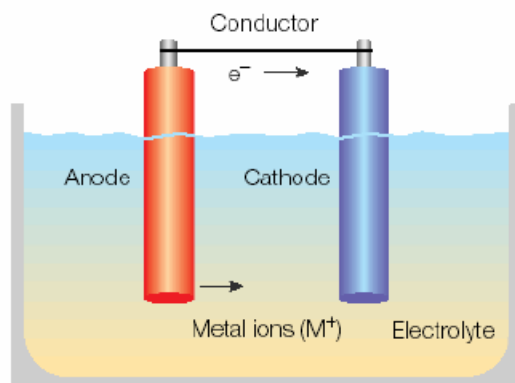


راه دیگر، انجام واکنش در یک پیل الکتروشیمیایی مطابق (شکل ۱) است. یک پیل الکتروشیمیایی از نوع معمولی شامل دو الکتروود است که توسط یک الکتروولیت با هم در ارتباط هستند. الکتروودها از جنس رسانای الکترون درست شده اند، مانند یک فلز که در تماس با یک الکتروولیت است. الکتروولیت اغلب یک محلول آبی است که قادر به رسانش الکتروسیسته است. از ویژگی الکتروولیت این است که جریان در داخل آن به وسیله یونها

انتقال می یابند. الکترودی که از آن جریان الکتروسیسته مثبت وارد الکترولیت می شود آند و الکترودی که از آن، جریان الکتروسیسته، الکترولیت را به سمت الکتروود ترک می کند کاتد نامیده می شود [۱].

عبور جریان الکتروسیسته از سطح یک الکتروود در یک جهت یا در جهت دیگر همواره با یک واکنش الکتروشیمیایی همراه است که آن را یک واکنش الکترودی می نامند. واکنش الکتروود در آند یا واکنش آندی همواره یک واکنش اکسایش است و واکنش کاتدی همواره یک واکنش کاهش می باشد.

یک پیل الکتروشیمیایی که در آن عبور جریان به کمک نیروی یک منبع خارجی صورت می گیرد، پیل الکترولیتی نامیده می شود. یک پیل الکتروشیمیایی را که خود جریان الکتروسیستی را تولید می کند را پیل گالوانیکی می نامند.



شکل ۱: پیل الکتروشیمیایی به همراه جهت جریان الکتروسیستی [۱]

## ۲-۱-۱- قانون فارادی

نتیجه ورود جریان به الکترولیت خروج آن از الکترولیت همواره با واکنشهای الکترودی همراه است که به صورت تغییراتی در سازنده های الکتروود یا محیط اطراف الکتروود ظاهر می شوند. کمیت های تبدیل شده در طی واکنشهای الکترودی متناسب است با مقدار جریانی که از سطح الکتروود عبور می کند و این پدیده بر طبق فارادی تعریف می شود. بر

طبق این قانون، برای تبدیل یک مول الکترون ( $e^-$ )،  $96500$  کولن (آمپر-ثانیه) یا  $26/8$  (آمپر-ساعت) الکتریسیته لازم است.

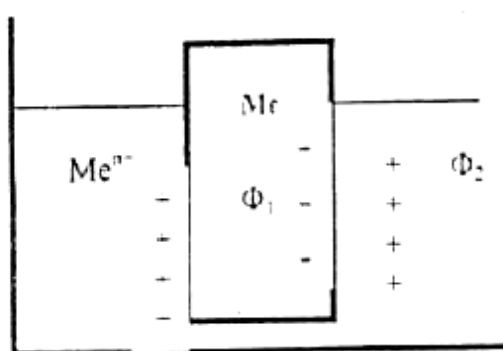
بازدهی جریان برای یک واکنش الکترودی معین بخشی از جریان است که برای انجام واکنش در سطح الکتروود لازم است. مابقی جریان توسط واکنش های دیگر الکترودی مصرف می شود که به طور همزمان در سطح الکتروود دیگر انجام می گیرد [۲].

## ۲-۲- قطبش

هرگاه یک قطعه فلز  $Me$ ، در داخل محلول آبی حاوی یون های فلز  $Me^{n+}$  قرار داشته باشد در این صورت، واکنش الکترودی در سطح الکتروود صورت می گیرد و آن قدر ادامه می یابد تا به تعادل برسد:



این واکنش ها معمولاً منجر به تشکیل یک لایه دو گانه الکتریکی در منطقه سطح مشترک می شود (شکل ۲).



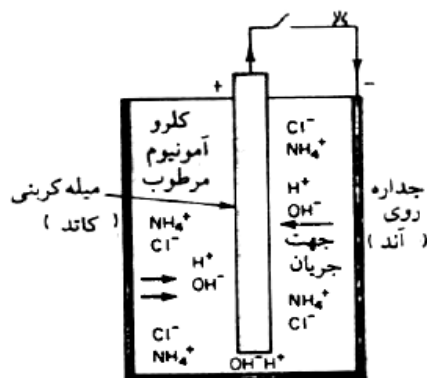
شکل ۲: فلز  $Me$  در محلول آبی حاوی یون های فلزی  $Me^{n+}$  تشکیل لایه دو گانه الکتریکی [۱]

وجود این لایه مضاعف الکتریکی به این معنی است که اکنون قطعه فلز دارای یک پتانسیل الکتریکی به نام پتانسیل گالوانیکی ( $\Phi_1$ ) در مقابل پتانسیل گالوانیکی محلول ( $\Phi_2$ ) است.

اختلاف پتانسیل گالوانیکی ( $\Phi_1$ ) - ( $\Phi_2$ ) را معمولاً با اندازه گیری مستقیم نمی توان تعیین کرد ولی مقدار نسبی آن را می توان با مقایسه پتانسیل گالوانیکی تفاضلی الکترود مرجع اندازه گرفت.

### ۲-۲-۱- مکانیزم الکتروشیمیایی

فرآیند خوردگی غالباً الکتروشیمیایی است. عملکرد خوردگی در محیط آبی مشابه مکانیزم یک پیل می باشد که از یک الکترود ذغال در وسط، بدنه فلز روی و الکترولیت  $\text{NH}_4\text{Cl}$  تشکیل شده است. نقش گرانول های کربن برای بهبود هدایت و دی اکسید منگنز بعنوان وا قطبی کننده در اینجا مطرح نیست. هنگامی که لامپی به دو قطب پیل وصل شود، روشن شده و انرژی الکتریکی برای روشن ماندن لامپ توسط واکنش دو الکترود تامین می گردد. در الکترود ذغالی (قطب مثبت)، احیاء شیمیایی صورت می گیرد و در الکترود منفی اکسایش شیمیایی صورت گرفته و فلز روی به یون روی هیدراته مبدل می گردد ( $\text{Zn}^{2+}, n\text{H}_2\text{O}$ ) هرچه جریان الکتریکی بیشتری از درون پیل عبور کند مقدار بیشتری فلز روی خورده می شود.



شکل ۳: پیل خشک [۲]

و خواهیم داشت :

$$KIT = \text{وزن فلز واکنش کننده}$$

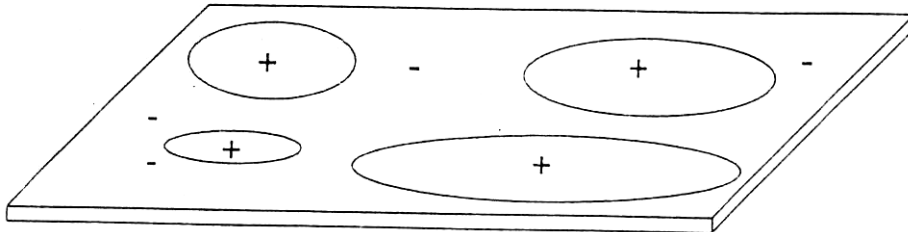
$K$  = معادل الکتروشیمیایی (گرم در کولمب)

$I$  = جریان بر حسب آمپر

$T$  = زمان بر حسب ثانیه

معادل الکتروشیمیایی یا معادل یک کولمب وزن (گرم) که معادل یک کولمب جریان الکتروسیسته می باشد و از تقسیم وزن هم ارز (گرم=اکی والان گرم) هر عنصر یا بنیان بر حسب گرم بر عدد فاراده بدست می آید.

در مورد فلز روی معادل الکتروشیمیایی برابر  $10^{-4} \times 3/39$  گرم بر کولن است اگر دو قطب اتصال کوتاه شوند، ظرف چند ساعت بدنه پیل سوراخ می شود. اگر دو قطب وصل نباشند روی سالها دست نخورده باقی می ماند. اگر به مقدار کمی مصرف شود مربوط به وجود ناخالص های سطح فلز روی (نظیر آهن) می باشد که به دلیل تشکیل پیل های موضعی است که باعث کمی گرما در اطراف خود می شود (شکل ۴).



شکل ۴ : سطح بزرگ شده فلز که شمایی از قرار گرفتن پیل های کنش موضعی را نشان می دهد [۱]

تا زمانی که سطح فلز خشک بماند جریان موضعی و خوردگی ناشی از آن وجود نخواهد داشت، ولی در معرض آب و محلول های آبی این پیل ها شروع به فعالیت نموده واکنش تبدیل شیمیایی فلز به محصول خوردگی آغاز می گردد و به عبارت دیگر غالباً عامل خوردگی در آب، قلیایی ها، اسیدها و محلول های نمک می باشند. هرگاه ناخالصی های فلزی تشکیل دهنده الکترودهای پیل موضعی باشند، فلز فاقد ناخالصی دارای مقاومت چشم گیری در برابر خوردگی خواهد بود.

آلومینیوم و منیزیم تجارتي در مقایسه با نوع خالص در آب دریا و اسیدها مقاومت کمتری در برابر خوردگی دارند. همین حالت در مورد فلز روی در اسید کلریدریک وجود دارد. ولی همیشه وضعیت به این منوال نیست. انواع دیگری از پیل های خوردگی نیز می توانند در اثر تغییرات محیطی، مانند غلظت یا دما فعال باشند. این نوع پیلها بعدا مورد بحث قرار خواهند گرفت.

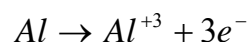
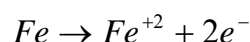
بعنوان مثال هنگامی که در آب پر از هوا قرار می گیرد، الکتروود منفی سطوح پوشیده شده با احتمالاً زنگ متخلخل (اکسید آهن) می باشد و الکتروود مثبت نواحی در معرض اکسیژن الکترودهای مثبت و منفی با پیشرفت واکنش خوردگی با یکدیگر تعویض شده، تغییر مکان می دهند و بر این روال آهن تجارتي و خالص در آب اشباع شده از هوا با سرعت یکسانی خورده می شوند.

## ۲-۳- تشکیل پیلها با دو الکتروود

دو هادی الکتریکی (الکتروود) فرو برده شده در یک الکتروولیت پیل گالوانیکی را تشکیل می دهند. اگر دو قطب این پیل توسط یک هادی به همدیگر اتصال کوتاه گردد از طریق سیم جریان مثبت از قطب مثبت به قطب منفی برقرار می گردد. در یک هادی فلزی جریان توسط حامل های بار منفی صورت می گیرد و در حقیقت جریان الکتریسیته حرکت الکترون ها در فلز می باشند. طبق قرارداد، مراد از جریان الکتریسیته حرکت جریان مثبت از قطب مثبت به منفی می باشد، هرچایی که از جریان نام برده نشود، منظور بار

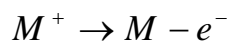
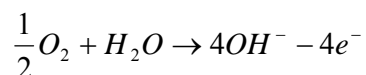
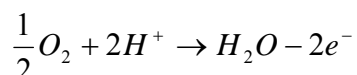
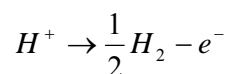
مثبت می باشد. در درون الکترولیت جریان توسط دو نوع حامل بار مثبت و منفی برقرار می گردد، که یون نامیده می شوند. جریان حمل شده توسط هر یون بستگی به بار الکتریکی و تحرک آن یون دارد. کل جریان مثبت و منفی. الکترودی که در آن اکسایش شیمیایی صورت می گیرد (جریان مثبت از الکتروود خارج و به داخل الکتروود وارد می گردد) آند نامیده می شود.

نمونه های واکنش آندی:



الکترودی که در آن احیاء شیمیایی رخ می دهد (جریان مثبت از الکترولیت به الکتروود وارد می شود) کاتد خوانده می شود.

نمونه های واکنش کاتدی:



واکنش اکسایش یا آندی افزایش ظرفیت یون و تولید الکترون را در بردارد و کاهش ظرفیت یون و مصرف الکترون نشانه واکنش کاتدی یا احیاء می باشد، واکنش های کاتدی و آندی باید همزمان و با یک سرعت در نواحی مربوطه روی سطح فلز انجام شوند. اگر چنین نباشد باید فلز خود بخود باردار گردد، که غیر ممکن است. و در حقیقت مهمترین اصل در خوردگی برابر بودن سرعت اکسایش با سرعت احیاء می باشد (از نقطه نظر تولید و مصرف الکترون) ممکن است در یک واکنش خوردگی چند واکنش اکسایش یا احیاء صورت بگیرد از آنجا که واکنش های اکسایش و احیائی که در حین خوردگی رخ می دهند به هم وابسته می باشند. می توان با کاهش سرعت هریک از این دو نوع واکنش، خوردگی را کند نمود.

مثلاً اگر سطح فلز با رنگ یا پوششی غیرهادی پوشنده شود، سرعت هر دو واکنش کاتدی و آندی را کاهش می دهد یا کاهش سرعت واکنش کاتدی یا آندی به کمک افزودن درصد ناچیز ممانعت کننده کاهش می یابد.

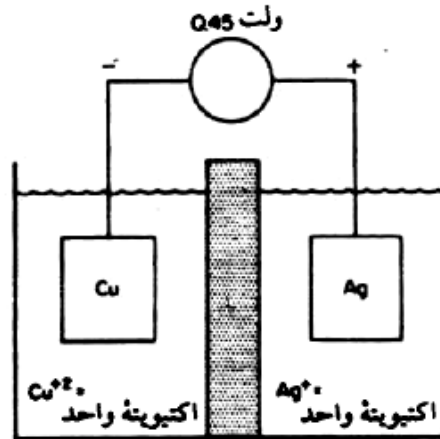
### ۲-۳-۱- انواع پیل ها

پیل ها از نظر ساختاری به دو دسته ۱- پیل های با الکتروود غیر مشابه و ۲- پیل های با الکتروود مشابه تقسیم بندی می شوند.

#### ۲-۳-۱-۱- پیل الکتروود های غیر مشابه

این پیل قبلاً با مثال پیل خشک تشریح شده است. این پیل ها از دو فلز (الکتروود) غیر همنام و سیالی به نام الکتروولیت تشکیل شده اند. به عنوان مثال، فلزی که بر روی سطح خود داری ناخالصی های هادی الکتروسیسته به صورت فاز جداگانه است، لوله مسی در تماس با لوله آهنی، فلز کار سرد شده در تماس با همان فلز که آنیل شده است، فلز مرزدانه در تماس با فلز خود دانه، یک کریستال در یک جهت آرایش با کریستالی در آرایش متفاوت همگی نمونه هایی از پیل های غیر مشابه می باشند (شکل ۵).





شکل ۵: پیل غلظت [۲]

### ۲-۳-۱-۲- پیل الکتروود های مشابه

این پیل ها از دو فلز (الکتروود) همنام که دارای تاریخچه یکسان باشند و سیالی به نام الکتروولیت تشکیل می شود. منظور از تاریخچه یعنی تمامی عملیاتی که بر روی فلز آند از قبیل ترکیب شیمیایی، روند تولید، عملیات حرارتی، عملیات ماشینکاری و غیره انجام می گیرد، بر روی فاز کاتد نیز انجام گردد. این پیل ها به سه دسته پیل های اختلاف غلظت<sup>۱</sup>، پیل های اختلاف دمشی<sup>۲</sup> و پیل های اختلاف درجه حرارت<sup>۳</sup> تقسیم بندی می شوند.

### ۲-۳-۱-۳- پیل های اختلاف غلظت

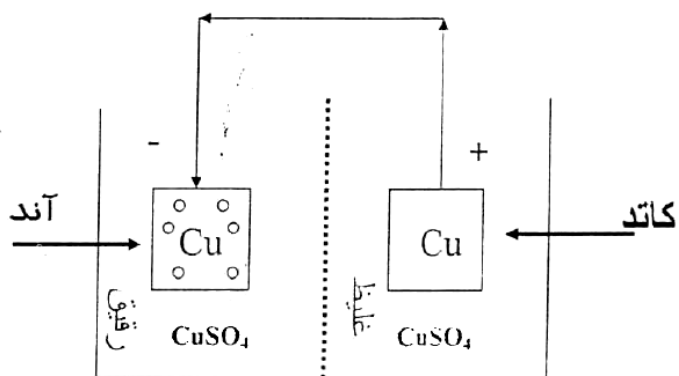
این پیل ها دارای دو الکتروود مشابه در تماس با محلول های با ترکیب شیمیایی متفاوت می باشند. نمونه ای از پیل اختلاف غلظت، پیل غلظت نمکی می باشد، مانند مس در سولفات مس رقیق (آند) و مس در سولفات مس غلیظ (کاتد). مس در محلول رقیق تر حل و در محلول غلیظ تر راسب می شود (شکل ۶).

<sup>۱</sup> - Different of Concentration Cell

<sup>۲</sup> - Different of Aeration Cell

<sup>۳</sup> - Different of Temperature Cell

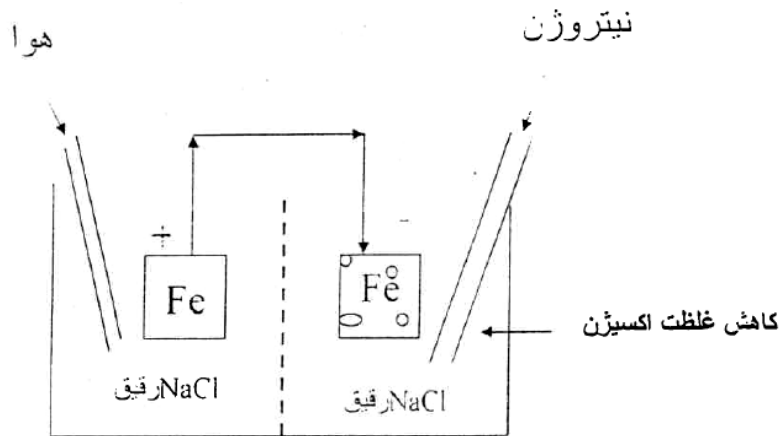
واکنشهای آنودی و کاتدی به شرح ذیل می باشد:



شکل ۶: پیل اختلاف غلظت [۲]

### ۲-۳-۱-۴- پیل های اختلاف دمشی

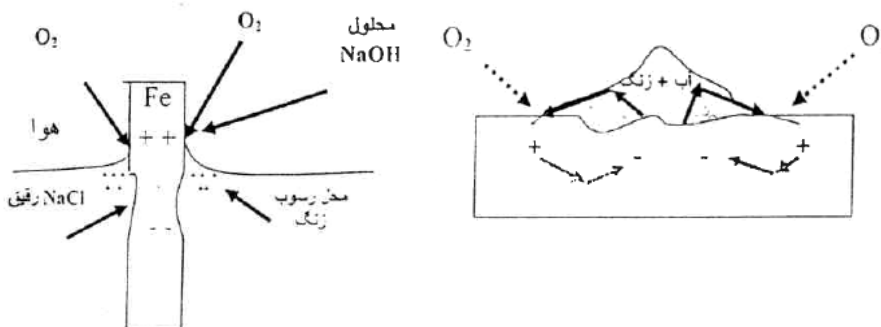
نوع دوم پیل، اختلاف دمشی می باشد و در عمل اهمیت زیادی دارد. این پیل را می توان با دو الکترود آهن در محلول رقیق کلرید سدیم نشان داد که اطراف یک الکترود (کاتد) اشباع از هوا باشد (با دمیدن هوا در محلول) و اطراف الکترود دیگر (آنود) فاقد هوا (با دمیدن نیتروژن در محلول) اختلاف غلظت هوا موجب اختلاف پتانسیل و برقراری جریان می گردد (شکل ۷).



شکل ۷: پیل اختلاف دمشی [۲]

این پیل در شیارها و زیر رسوبات یا خط سطح آب می تواند موجب خوردگی گردد (شکل‌های ۸ و ۹).

در زیر رسوب یا سطح آب غلظت اکسیژن کمتر از قسمت های در معرض هوا می باشد. در مورد فلزات و آلیاژهای روئین در معرض آب دریا این پیل سبب خوردگی خواهد شد.



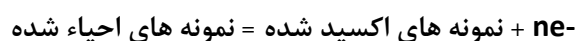
شکل ۹: پیل اختلاف دمشی که سبب خوردگی زیر سطح آب می شود [۲]

شکل ۸: پیل اختلاف دمشی که توسط رسوب بر روی سطح آهن تشکیل شده است [۲]

اجزاء این پیل الکترودهایی از یک فلز با دمای متفاوت و در الکترولیت با ترکیب شیمیایی اولیه یکسان می باشند، در مورد مبنای تئوری و اهمیت عملی آن اطلاعات کمی وجود دارد و احتمالاً در دستگاہایی مانند مبدلہای حرارتی، گرم کننده های مغروق، جوشاننده ها و نظیر آنها فعال می باشد. در محلول سولفات مس الکتروود مس گرم تر کاتد و الکتروود سردتر آند است، سرب نیز به همین شکل می باشد، ولی قطب ها در مورد نقره عکس است. در مورد آهن در محلول رقیق کلرید سدیم حاوی هوا الکتروود گرمتر نسبت به سردتر آند می باشد و در مدتی حدود چند ساعت بسته به سرعت حرکت محلول و اتصال کوتاه بودن یا نبودن قطب ها معکوس می شوند. در عمل پیل های خوردگی ممکن است تلفیقی از هر سه نوع گفته شده باشند.

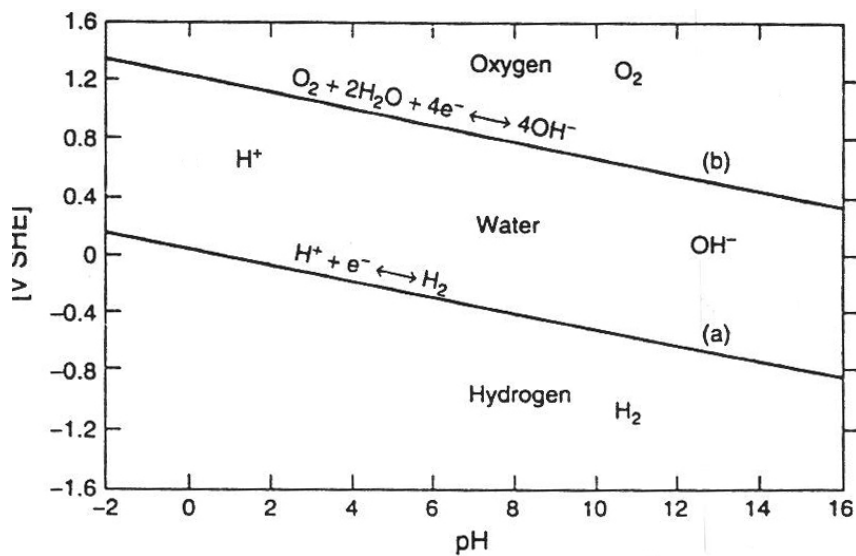
#### ۲-۴- جدول اکسایش و کاهش

زمانی که یک واکنش الکتروشیمیایی از حالت تعادل خود دچار آشفتگی می گردد، پایداری نسبی نمونه ها در واکنش تغییر می کند. که این تغییر به واسطه آشفتگی، مربوط به پتانسیل الکتروود اندازه گیری شده است که با پتانسیل الکتروود تعادل واکنش متفاوت است. اگر پتانسیل الکتروود اندازه گیری شده نسبت به پتانسیل الکتروود تعادل مثبت باشد واکنش ذیل بطور برگشت ناپذیر از چپ به راست پیش می رود و برعکس.



دیاگرامهای پوربه رابطه بین پتانسیلهای الکتروود واکنش های الکتروشیمیایی و pH را نشان می دهند و این دیاگرامها در تشخیص پایداری نواحی مربوط به نمونه های شیمیایی مختلف در محلول کمک شایانی می نمایند.

با توجه به دیاگرام پوربه  $H_2O$  می توان پی برد که آب در پتانسیل های بین خطوط a و b پایدار بوده و در خارج آن ناپایدار می باشد. همچنین مطابق این دیاگرام فلزات از نظر فعالیت به ۵ دسته تقسیم می شوند:



دیاگرام پوربه آب [۲]

۱- فلزات خیلی نجیب<sup>۱</sup>:

پتانسیل احیای فلزاتی مانند طلا، نقره و پلاتین بسیار بالاتر از پتانسیل احیای آب می باشد. بنابراین، این گونه از فلزات اصلاً نیازی به حفاظت کاتدی ندارند.

<sup>1</sup> - More Noble Metal

## ۲- فلزات نجیب<sup>۱</sup>:

پتانسیل احیای این فلزات (مانند مس) بین پتانسیل احیای آب و پتانسیل احیای هیدروژن می باشد. بنابراین، این نوع فلزات در محیط‌های بدون اکسیژن خورده نمی‌شوند ولی در محیط‌های حاوی اکسیژن نیاز به حفاظت کاتدی دارند.

## ۳- فلزات فعال<sup>۲</sup>:

پتانسیل این گونه فلزات (مانند آهن) زیر پتانسیل احیای هیدروژن می‌باشد بنابراین، این فلزات در محیط‌های حاوی اکسیژن در تمام pH ها باید حفاظت شوند و در محیط‌های بدون اکسیژن در pH های اسیدی نیاز به حفاظت دارند.

## ۴- فلزات خیلی فعال<sup>۳</sup>:

پتانسیل این گونه فلزات (همانند آلومینیم، تیتانیم) بسیار کمتر از پتانسیل احیای هیدروژن می‌باشد. بنابراین اینگونه فلزات در هر محیط و در هر pH نیاز به حفاظت خواهند داشت. این فلزات به محض قرار گرفتن در این گونه محیط‌ها و به محض نشستن لایه اکسید روی آنها رویین<sup>۴</sup> می‌شوند. همچنین جریان خیلی زیادی جهت حفاظت آنها نیاز می‌باشد.

---

<sup>1</sup> - Less Noble Metals

<sup>2</sup> - More Base Metals

<sup>3</sup> - Very Base Metals

<sup>4</sup> - Passive

## ۵- فلزات رویین شونده<sup>۱</sup> :

این فلزات در محیط ابتدا خورده می‌شوند و لایه اکسید تشکیل می‌گردد و این لایه مانند سپری از خوردگی فلز جلوگیری می‌کند. در این حالت لازم نیست که جریان آن قدر وارد شود تا پتانسیل به  $E_0$  فلز برسد بلکه می‌توان جریان را به اندازه ای تزریق کرد که پتانسیل فلز در محدوده پتانسیل رویین شدن قرار گیرد.

اختلاف پتانسیل بین فلزات تحت شرایط غیر خورنده<sup>۲</sup> می‌تواند اساس پیش بینی تمایل خوردگی بیان شود. بطور خلاصه، پتانسیل بین فلز در تماس با محلول حاوی تقریباً یک اتم گرم یون فلز مربوطه (اکتیویته واحد)، در یک درجه حرارت ثابت به دقت اندازه گیری می‌شود. جدول ۱، که غالباً جدول نیروی الکتروموتوری یا جدول emf نامیده می‌شود، طرز قرارگرفتن فلزات مختلف را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد. برای سادگی کلیه پتانسیل ها را نسبت به یک الکتروود مرجع ( $H_2/H^+$ ) که بطور دلخواه صفر فرض شده می‌سازند. پتانسیل بین فلزات مختلف را با گرفتن اختلاف بین پتانسیل استاندارد (emf) آنها حساب می‌کنند، مثلاً اختلاف پتانسیل بین الکترودهای مس و نقره ۰/۴۶۲ ولت است. اختلاف پتانسیل بین مس و روی ۱/۱ ولت است. برای آلیاژهایی که از دو یا چند جزء فعال تشکیل شده اند، بدست آوردن پتانسیل آزاد عملی نیست، لذا در جدول ۱ فقط فلزات خالص وجود دارند.

در مسائل عملی خوردگی، تماس گالوانیکی بین فلزات در حال تعادل با یونهای خود بندرت اتفاق می‌افتد. همانطور که در بالا ملاحظه شد قسمت اعظم اثرات خوردگی گالوانیکی در اثر ارتباط الکتریکی دو فلز است که هر کدام به تنهایی قبل از اتصال الکتریکی با یکدیگر نیز در حال خورده شدن هستند. همچنین چون اکثر مواد مهندسی را آلیاژها تشکیل

<sup>1</sup> - Passive Metals

<sup>2</sup> - Noncorrosive

می دهند، بنابراین اتصال گالوانیکی معمولاً مشتمل بر یک (یا دو) آلیاژ فلزی می باشد. این شرایط جدول گالوانیکی، جدول ۲ پیش بینی دقیق تری از روابط گالوانیکی می کند تا جدول emf. جدول ۲ بر اساس اندازه گیری های پتانسیل و آزمایشات خوردگی گالوانیکی در آب دریای آلوده نشده می باشد که بوسیله شرکت بین المللی اینکو<sup>۱</sup> انجام شده است. بخاطر اختلاف بین آزمایشات مختلف، تنها موقعیت نسبی فلزات در این جدول مشخص شده است نه پتانسیل آنها. در حالت ایده آل، جداول مشابهی برای فلزات و آلیاژها در تمام محیط ها در درجه حرارت های مختلف مورد نیاز خواهد بود، لکن در این صورت تقریباً بی نهایت آزمایش بایستی انجام شود.

بطور کلی موقعیت فلزات و آلیاژها در جدول گالوانیکی به نحو مناسبی با موقعیت فلزات تشکیل دهنده آنها در جدول emf تطابق دارد. غیرفعال شدن (روئین شدن) بر رفتار خوردگی گالوانیکی اثر می گذارد. توجه کنید در جدول ۲ فولاد زنگ نزن در حالت غیرفعال در موقعیت نجیب تری قرار داد نسبت به موقعی که این آلیاژها در حالت فعال قرار دارند. رفتار مشابهی بوسیله اینکونل که یک نیکل زنگ نزن است مشاهده می شود.

---

<sup>1</sup> -INCO



جدول ۱- جدول نیروی الکتروموتوری استاندارد فلزات [۲]

	تبادل فلز - یون فلز (اکتیویته واحد)	پتانسیل الکتروود نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال در ۲۵ درجه سانتی گراد
↑ نجیب	Au-Au <sup>+3</sup>	+۱/۴۹۸
	Pt-Pt <sup>+2</sup>	+۱/۲
	Pd-Pd <sup>+2</sup>	+۰/۹۸۷
	Ag-Ag <sup>+</sup>	+۰/۷۹۹
	Hg-Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	+۰/۷۸۸
	Cu-Cu <sup>+2</sup>	+۰/۳۳۷
	H <sub>2</sub> -H <sup>+</sup>	۰/۰۰۰
↓ فعال	Pb-Pb <sup>+2</sup>	-۰/۱۲۶
	Sn-Sn <sup>+2</sup>	-۰/۱۳۶
	Ni-Ni <sup>+2</sup>	-۰/۲۵۰
	Co-Co <sup>+2</sup>	-۰/۲۷۷
	Cd-Cd <sup>+2</sup>	-۰/۴۰۳
	Fe-Fe <sup>+2</sup>	-۰/۴۴۰
	Cr-Cr <sup>+3</sup>	-۰/۷۴۴
	Zn-Zn <sup>+2</sup>	-۰/۷۶۳
	Al-Al <sup>+3</sup>	-۱/۶۶۲
	Mg-Mg <sup>+2</sup>	-۲/۳۶۳
	Na-Na <sup>+</sup>	-۲/۷۱۴
K-K <sup>+</sup>	-۲/۹۲۵	

یک ویژگی جالب توجه دیگر جدول گالوانیکی کروشه هایی است که در جدول ۲ نشان داده شده است. آلیاژهایی که در این کروشه ها جمع شده اند، تا اندازه ای از نظر ترکیب اصلی مشابه هستند، مثلاً، مس و آلیاژهای مس، کروشه ها نشان می دهند که در اثر

کاربردهای عملی خطر کمی برای خوردگی گالوانیکی زوج های فلزات و آلیاژهایی که در یک گروه خاص قرار دارند، وجود دارد. این بخاطر نزدیکی این ها به یکدیگر در جدول می باشد، و در نتیجه پتانسیل بوجود آمده بین آنها چندان قابل توجه نخواهد بود. در این جدول نیز هرچه دو فلز از یکدیگر دورتر باشند، اختلاف پتانسیل بین آنها بیشتر خواهد بود.

جدول ۲- جدول گالوانیکی بعضی فلزات و آلیاژها در آب دریا [۲]

پلاتین طلا گرافیت تیتانیم نقره	↑ نجیب یا کاتدی
کلریمت ۳ (۶۲ نیکل، ۱۸ کرم، ۱۸ مولیبدن)	
هاستولی C (۶۲ نیکل، ۱۷ کرم، ۱۵ مولیبدن)	
فولاد زنگ‌نزن ۱۸۸ مولیبدن (غیر فعال)	
فولاد زنگ‌نزن ۱۸۸ (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)	
کوپرو نیکلها (۶۰ تا ۹۰ مس، ۴۰ تا ۱۰ نیکل)	
برنزها (مس - قلع)	
مس	
پرنیچها (مس - روی)	
کلریمت ۲ (۶۶ نیکل، ۳۲ مولیبدن، ۱۰ آهن)	
هاستولی (۶۰ نیکل، ۳۰ مولیبدن، ۶ آهن، ۱۰ منگنز)	
اینکونل (فعال)	
نیکل (فعال)	
قلع	
سرب	
لحیم سرب - قلع	
فولاد زنگ‌نزن ۱۸۸ مولیبدن (فعال)	
فولاد زنگ‌نزن ۱۸۸ (فعال)	
چدن پرنیکل (Ni-Resist)	
فولاد زنگ‌نزن کرم‌دار، ۱۳ درصد کرم (فعال)	
چدن	
فولاد یا آهن	
آلومینیم ۲۰۲۴ (۴/۵ مس، ۱/۵ منیزیم، ۰/۶ منگنز)	فعال
کادمیم	یا
آلومینیم خالص تجاری (۱۱۰۰)	آندی
روی	
منیزیم و آلیاژهای آن	↓

در صورت عدم وجود نتایج آزمایشات در یک محیط خاص، سری گالوانیکی راهنمای خوبی برای اثرات احتمالی گالوانیکی می باشد. بعنوان مثال چند مورد انهدام<sup>۱</sup> را با استفاده از جدول ۲ بررسی می کنیم. یک بنده قایق از جنس مونل با میخ پرچ های فولادی در اثر خوردگی سریع میخ پرچ های فولادی سوراخ شد. لوله های آلومینیوم 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 می شوند. شفت پمپ ها یا تیغه های والوها<sup>۲</sup> از جنس فولاد یا مواد مقاومتر در مقابل خوردگی، در اثر تماس با گرافیت خورده شدند.

خوردگی گالوانیکی گاهی اوقات در محل های غیر منتظره ای اتفاق می افتد. مثلاً در یک مورد، خوردگی در لبه های جلوی مدخل ورودی محفظه<sup>۳</sup> موتورهای جت اتفاق افتاد. خوردگی در اثر پارچه ای که روی مدخل ورودی موتور قرار داشت، اتفاق افتاده بود. برای جلوگیری از رشد قارچ و جلبک روی این پارچه، آنرا با نمکهای مس آمیخته کرده بودند. آمیختن پارچه با نمکهای مس برای جلوگیری از رشد 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 می شود. این مسئله با استفاده از یک نایلون یا پوشش وینیلی که حاوی هیچگونه فلزی نباشد، قابل پیشگیری می باشد.

این مثالها بر این واقعیت تاکید می کنند 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<sup>۴</sup> چدنی یا فولادی در تماس است. در صورت وقوع خوردگی گالوانیکی، صفحه لوله ها که ضخیم و حجیم است خورده خواهد شد (در مقایسه با لوله های نازک مسی)، و بخار ضخامت زیاد صفحه لوله ها، عمر آنها زیاد خواهد بود. در عین حال به جای صفحه لوله های برنزی گرانبه از صفحات چدنی یا فولادی که ارزانتر هستند، استفاده شده است. در شرایطی که از نظر خوردگی شدیدتر است، مثلاً در

---

<sup>1</sup> - Failure

<sup>2</sup> - Valve Stems

<sup>3</sup> - Cowlings

<sup>4</sup> - Tube Sheet

محلول های رقیق اسیدی یا در مواردی که کمترین سرعت خوردگی باعث آلودگی و در نتیجه خساراتی به سیستم خواهد بود، ممکن است صفحه لوله ها 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 می کند. اختلاف پتانسیل باعث جریان شده و خوردگی در الکتروود آندی اتفاق می افتد. 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.

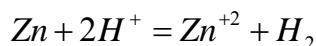
در خوردگی گالوانیکی، معمولاً پلاریزاسیون واکنش احیا (پلاریزاسیون کاتدی) کنترل کننده است. چون درجه پلاریزاسیون و موثر بودن آن بستگی به فلز آلیاژ دارد، لذا قبل از آنکه بتوان میزان خوردگی گالوانیکی را برای یک کوپل پیش بینی نمود، لازم است اطلاعاتی درباره ویژگی پلاریزاسیون آنها بدست آورد. مثلاً تیتانیم در آب دریا خیلی نجیب می باشد (مقاومت عالی نشان می دهد)، معهداً خوردگی گالوانیکی یک فلز فعالتر که در تماس با تیتانیم در آب دریا قرار می گیرد، معمولاً شدید نخواهد بود یا کمتر از مقدار است که پیش بینی می شود. دلیل آن این است که تیتانیم به سهولت در آب دریا بصورت کاتدی پلاریزه می شود.

بطور خلاصه جدول سری گالوانیکی ویژگی های خوردگی گالوانیکی را دقیق تر از جدول  $emf$  نشان می دهد. 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.

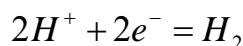
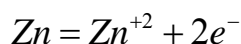
## ۲-۵- الکتروود مرجع

اگر چه معمولاً برای هر واکنشی می توان پیل الکتروشیمیایی خوردگی ایجاد نمود، ولی تعداد بینهایت واکنش وجود خواهد داشت که هم اندازه گیری و هم جدول بندی این گونه نتایج غیر ممکن خواهد بود. برای سادگی جدول بندی و محاسبات پتانسیل های پیلها، نظریه پتانسیل نیم پیل ها توسعه پیدا کرده است. پتانسیل یک واکنش نیم پیل انتخابی

صفر فرض می شود و بعنوان مرجع بکار می رود و تمام پتانسیل های نیم پیل های دیگر نسبت به این مرجع صفر محاسبه می شوند. اگرچه برای این نقطه مرجع، هر واکنش نیم پیل را می توان بکار برد، ولی واکنش هیدروژن - یون هیدروژن ( $2H^+ + 2e = H_2$ ) مورد قبول همه می باشد، چون به سهولت می توان یک الکتروود نیم پیل ساخت. مثلاً واکنش بین روی و هیدروژن را در نظر بگیرید :



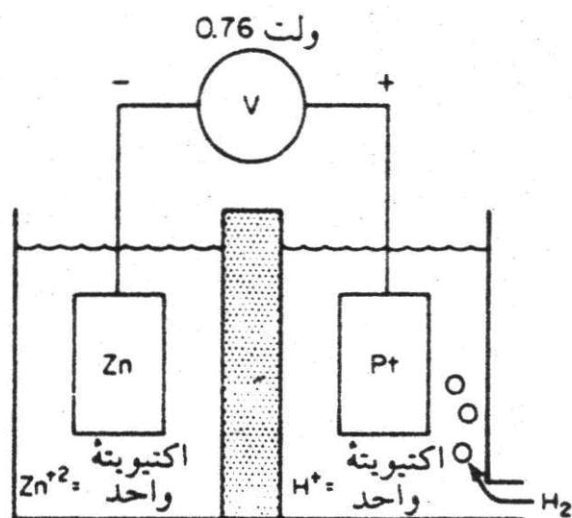
این واکنش را می توان به دو واکنش نیم پیل تقسیم نمود :



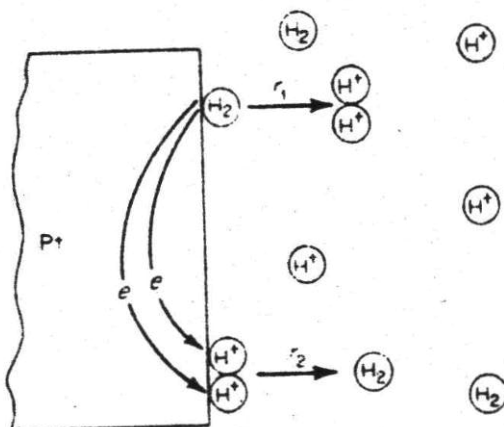
چون امکان ساخت یک الکتروود از گاز هیدروژن وجود ندارد، از یک الکتروود خنثی استفاده می شود، در شکل ۱۰ نیم پیل های روی و پلاتین نشان داده شده اند. همانطور که در شکل ۱۱ ملاحظه می شود الکتروود پلاتین بعنوان یک سطح خنثی برای واکنش الکتروشیمیایی عمل می کند. در نقاط مختلف سطح الکتروود پایین، یون های هیدروژن به گاز هیدروژن احیاء می شوند و گاز هیدروژن به یون های هیدروژن اکسید می شود و انتقال الکترون بین این دو نقطه صورت می گیرد. توجه شود که الکتروود پلاتین در این واکنش شرکت نمی کند بلکه فقط بعنوان یک سطح خنثی برای واکنش الکتروشیمیایی عمل می کند. برای ساخت الکتروود نیم پیل هیدروژن از فلزات زیادی می توان استفاده کرد ولی پلاتین بخاطر خنثی بودن و سهولت انتقال الکترون روی سطح آن ارجح تر است.

همانطور که در مورد نیم پیل های دیگر نیز اشاره شد غلظت یون های هیدروژن را در اکتیویته واحد می گیرند و محلول را با گاز هیدروژن با فشار یک اتمسفر اشباع می کنند [۲].

پیل نشان داده شده در شکل ۱۰ دارای پتانسیل ۰/۷۶۳ ولت بوده و الکتروود روی نسبت به هیدروژن منفی خواهد بود.



شکل ۱۰: پیل گالوانیک روی و هیدروژن [۲]



شکل ۱۱: الکتروکاتالیز هیدروژن روی سطح پلاتین [۱]

با استفاده از قرارداد فوق، پتانسیل الکتروکاتالیز هیدروژن صفر فرض می‌شود و در نتیجه پتانسیل نیم پیل روی  $+0.76$  ولت خواهد شد. پتانسیل نیم پیل‌های دیگر را به همین روش می‌توان محاسبه کرد. در جدول ۳ پتانسیل نیم پیل‌های بعضی واکنش‌های الکتروشیمیایی نشان داده شده است. این جدول غالباً جدول نیروی الکتروموتوری، پتانسیل نیم پیل یا پتانسیل اکسیداسیون - احیاء نامیده می‌شود. پتانسیل اکسیداسیون - احیاء را غالباً بطور خلاصه پتانسیل ردوکس<sup>۱</sup> می‌نامند. توجه شود که در تمام موارد این پتانسیل‌ها مربوط به الکترودهایی در اکتیویته واحد و در  $25$  درجه سانتیگراد می‌باشند. با استفاده از اطلاعات جدول ۳ می‌توان پتانسیل پیل واکنش‌های الکتروشیمیایی مختلف را محاسبه نمود. توجه شود که قدر مطلق اختلاف پتانسیل بین الکتروکاتالیز و الکتروکاتالیز تقریباً  $1/1$  ولت است و الکتروکاتالیز به نسبت به همین ترتیب اختلاف پتانسیل بین الکتروکاتالیز و نقره  $+0.45$  ولت است و مس نسبت به نقره منفی است. بدین ترتیب استفاده از پتانسیل‌های ردوکس محاسبه پتانسیل پیل‌ها را خیلی آسان می‌کند.

<sup>1</sup> - Redox

جدول ۳- پتانسیل های استاندارد اکسیداسیون - احیا در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد،

ولت نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال [۲]

$Au = Au^{+3} + 3e$	+۱/۴۹۸
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+۱/۲۲۹
$Pt = Pt^{+2} + 2e$	+۱/۲
$Pd = Pd^{+2} + 2e$	+۰/۹۸۷
$Ag = Ag^+ + e$	+۰/۷۹۹
$2Hg = Hg_2^{+2} + 2e$	+۰/۷۸۸
$Fe^{+2} + e = Fe^{+3}$	+۰/۷۷۱
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+۰/۴۰۱
$Cu = Cu^{+2} + 2e$	+۰/۳۳۷
$Sn^{+2} + 2e = Sn^{+4}$	+۰/۱۵
$2H^+ + 2e = H_2$	۰/۰۰۰
$Pb = Pb^{+2} + 2e$	-۰/۱۲۶
$Sb = Sb^{+3} + 3e$	-۰/۱۳۶
$Ni = Ni^{+2} + 2e$	-۰/۲۵۰
$Co = Co^{+2} + 2e$	-۰/۲۷۷
$Cd = Cd^{+2} + 2e$	-۰/۴۰۳
$Fe = Fe^{+2} + 2e$	-۰/۴۴۰
$Cr = Cr^{+3} + 3e$	-۰/۷۴۴
$Zn = Zn^{+2} + 2e$	-۰/۷۶۳
$Al = Al^{+3} + 3e$	-۱/۶۶۲
$Mg = Mg^{+2} + 2e$	-۲/۳۶۳
$Na = Na^+ + e$	-۲/۷۱۴
$K = K^+ + e$	-۲/۹۲۵

\* مقادیر پتانسیل الکتروود داده شده برای تعادلهای اکسیداسیون و احیا ثابت می باشد (مثلاً  $Zn = Zn^{+2} + 2e^-$  و  $Zn^{+2} + 2e^- = Zn$  مشابه هستند و نشان دهنده روی در حال تعادل با سیمهای خود با پتانسیل ۰/۷۶۳ - ولت نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال می باشند).

برای تعیین پتانسیل یک سیستم که در آن مواد شرکت کننده در واکنش در واکنش در اکتیویته واحد قرار ندارد، از معادله نرنست<sup>۱</sup> می توان استفاده کرد.

<sup>۱</sup> - Nernst

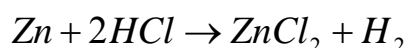


$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{Oxid}}{a_{Red}}$$

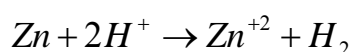
در این رابطه E پتانسیل پیل، E پتانسیل استاندارد پیل، R ثابت گازها،  $a_{Oxid}$  و  $a_{Red}$  اکتیویته های اجزاء اکسید شده و احیاء شده می باشند. با توجه به معادله بالا با افزایش مقدار جزء اکسید شونده، پتانسیل نیم پیل مثبت تر می شود. در یک واکنش که تک الکترونی باشد، به ازای هر ۱۰ برابر شدن مقدار جزء اکسید شونده، پتانسیل نیم پیل ۵۹ میلی ولت افزایش می یابد.

## ۲-۶- تشریح واکنشهای الکتروشیمیایی

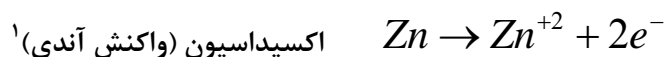
طبیعت الکترو شیمیایی خوردگی را می توان با خورده شدن فلز بوسیله اسید کلریدریک نشان داد. موقعی که یک قطعه روی را داخل اسید کلریدریک وارد می کنیم، واکنش سریع و مداومی اتفاق می افتد، گاز هیدروژن آزاد شده و روی وارد محلول می شود و تشکیل محلول کلرور روی می دهند. واکنش انجام شده به شکل زیر است:



باتوجه به اینکه یون کلر در واکنش دخالتی ندارد، این معادله را بصورت زیر می توان نوشت:



بدین ترتیب، روی با یون های هیدروژن اسید ترکیب شده و تشکیل یون های روی و گاز هیدروژن می دهد. در طی این واکنش، روی اکسید شده و تبدیل به یون های روی می شود و یون های هیدروژن با گرفتن الکترون های آزاد شده توسط روی احیاء شده و تبدیل به هیدروژن شده اند. بدین ترتیب معادله بالا را می توان بسادگی به دو واکنش، اکسیداسیون روی و احیاء یون های هیدروژن تقسیم نمود:

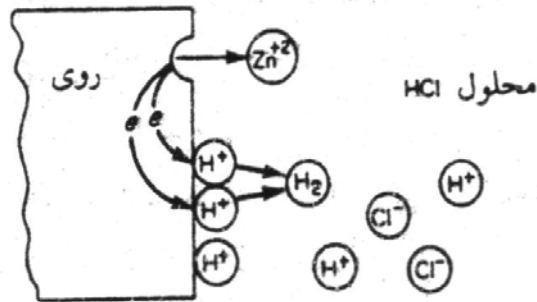


در واکنش اکسیداسیون ظرفیت افزایش می یابد یا بعارت دیگر الکترون تولید می شود. در صورتی که در واکنش احیاء ظرفیت کم می شود یا الکترون مصرف می شود. واکنش کاتدی فوق جزو واکنش های جزئی بوده<sup>۲</sup> و هر دو بایستی در یک زمان و با سرعت یکسان روی سطح فلز اتفاق بیافتد. در غیر اینصورت، فلز بطور ناگهانی دارای بار الکتریکی خواهد شد، که غیر ممکن است. این یکی از مهمترین اصول خوردگی است، در مرحله خوردگی فلزات، سرعت اکسیداسیون مساوی سرعت احیاء است (از نقطه نظر تولید و مصرف الکترون).

مسئله فوق در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در اینجا یک اتم روی تبدیل به یون روی و دو الکترون شده است. این الکترون ها که در فلز باقی می مانند، در واکنش احیاء یونهای هیدروژن به سرعت مصرف می شوند. در شکل ۱۲ این دو واکنش بخاطر واضح تر بودن، جدا از هم نشان داده شده اند. این مسئله که آنها عملاً در یک نقطه اتفاق می افتند، یا خیر، اصل بقاء الکتریکی را نقض نمی کند. در بعضی حالات، واکنش اکسیداسیون بطور یکنواخت روی سطح فلز واقع می شود، در حالی که در برخی موارد دیگر موضعی بوده و در نواحی خاصی اتفاق می افتد.

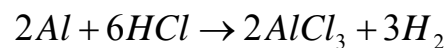
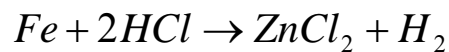
<sup>۱</sup> - تا این اواخر تئوری خوردگی معمولاً براساس مفهوم نواحی موضعی آندی و کاتدی موجود در سطح استوار بوده است. لکن بیان پدیده خوردگی براساس اصول مدرن سینتیک الکتروود (تئوری پتانسیل فلز مختلف) حالت عمومی تری دارد زیرا این تئوری قابل کاربرد به انواع سیستمهای خورنده می باشد. همچنین این تئوری به فرضیات توزیع واکنشهای آندی و کاتدی بستگی ندارد. قابل ذکر است که این دو روش تجربه و تحلیل پدیده خوردگی با یکدیگر مغایرت نداشته و تنها نشان دهنده دو نوع روش مختلف برای نزدیک شدن به مساله می باشند، در این جزوه بواسطه سادگی و عمومی تر کاربرد از مفهوم سینتیک الکتروود استفاده می گردد.

<sup>۲</sup> - Partial

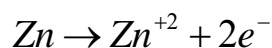


شکل ۱۲ : واکنش های الکتروشیمیایی که هنگام خوردگی فلز روی در اسید کلریدریک عاری از هوا (فاقد اکسیژن حل شده) اتفاق می افتند [۲].

خوردگی روی در اسید کلریدریک یک فرآیند الکتروشیمیایی است. هر واکنش را که بتوان تقسیم به دو یا چند واکنش جزئی اکسیداسیون و احیاء نمود، واکنش الکتروشیمیایی می نامند. تقسیم واکنش های الکتروشیمیایی خوردگی به واکنش های جزئی، مطالعه آنها را آسان تر می کند. آهن و آلومینیم نیز بوسیله اسید کلریدریک بسرعت خورده می شوند و واکنش های خوردگی آنها عبارتند از:



اگر چه در اولین نگاه این واکنش ها کاملاً مختلف بنظر می رسند، مقایسه واکنش های جزئی اکسیداسیون و احیاء نشان می دهد که واکنش روی در محلول اسید کلریدریک با واکنش های فوق کاملاً مشابه یکدیگر هستند. تمام این واکنش ها مشتمل بر احیاء یون هیدروژن بوده و تنها واکنش های آندی یا اکسیداسیون آنها با یکدیگر فرق دارد.



بدین ترتیب مسئله چگونگی خوردگی اسید کلریدریک، حل می شود زیرا در هر مورد واکنش کاتدی آزاد شدن گاز هیدروژن است. این مطلب در مورد خوردگی اسیدهای دیگر مثل اسید سولفوریک، فسفریک، فلوریدریک و اسیدهای آلی محلول در آب مثل اسید فرمیک و اسید استیک نیز صادق است. در هر مورد، تنها یون هیدروژن عامل فعال است و یون های دیگر مثل سولفات، فسفات و استات در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی کنند.

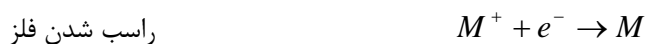
هنگامی که از نقطه نظر واکنش های جزئی اکسیداسیون و احیاء مسئله را در نظر بگیریم، کلیه انواع خوردگی را می توان در تعداد معدودی از واکنش های عمومی خلاصه نمود. واکنش آندی در هر فرآیند خوردگی، اکسیداسیون فلز به یون های آن می باشد. این مطلب را بصورت کلی زیر می توان نوشت:



چند مثال در این باره :

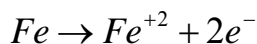


در هر مورد تعداد الکترون های تولید شده مساوی با ظرفیت یون می باشد. در خوردگی فلزات چند نوع واکنش کاتدی مختلف وجود دارد که غالباً بصورت یک یا چند تا از واکنشهای زیر می تواند اتفاق بیافتد:

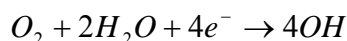


آزاد شدن هیدروژن یک واکنش کاتدی متداول است زیرا محلول های اسید یا اسیدی در عمل فرآوانند. احیاء اکسیژن نیز خیلی معمول است زیرا هر محلول آبی که در تماس با هوا باشد قادر خواهد بود این واکنش را انجام دهد. احیاء یون فلزی یا راسب شدن فلز، واکنش های نادرتری بوده و بیشتر در مسیره های فرآیندهای شیمیایی اتفاق می افتند. تمام این واکنش ها کاملاً مشابه هستند - تمام آنها الکترون مصرف می کنند.

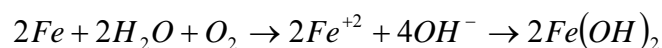
واکنشهای جزئی فوق را می توان برای تفسیر تقریباً تمام مسائل خوردگی بکار برد. مثلاً وقتی که آهن را درون آب یا آبی که در تماس با اتمسفر قرار دارد، فرو ببریم خوردگی واقع می شود (مثال عملی در این مورد، زنگ زدن بدنه اتومبیل در اثر رطوبت هوا، یا زنگ زدن یک ستون فولادی در آب دریا می باشد). واکنش آندی عبارت است از:



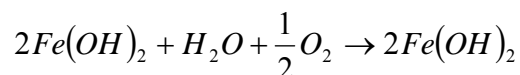
چون محیط مورد نظر در تماس با اتمسفر قرار دارد بنابراین حاوی اکسیژن حل شده می باشد. آب و آب دریا تقریباً خنثی هستند و بدین ترتیب واکنش کاتدی عبارت خواهد بود از:



با توجه به این که یون های سدیم و کلر در واکنش شرکت نمی کنند، واکنش کلی از جمع دو واکنش فوق بدست می آید:

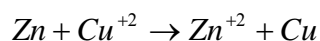


رسوبات هیدروکسید فرو از محلول جدا می شوند. لکن این ترکیب در محلول های اکسیژن دار ناپایدار بوده و به هیدروکسید فریک اکسید می شود.

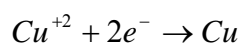
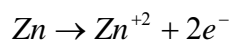


محصول نهایی همان زنگ معروف آهن است.

مثال کلاسیک واکنش های جابجایی، واکنش روی با محلول سولفات مس، راسب شدن فلز را نشان می دهد.



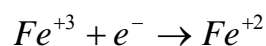
یا از نقطه نظر واکنش های جزئی



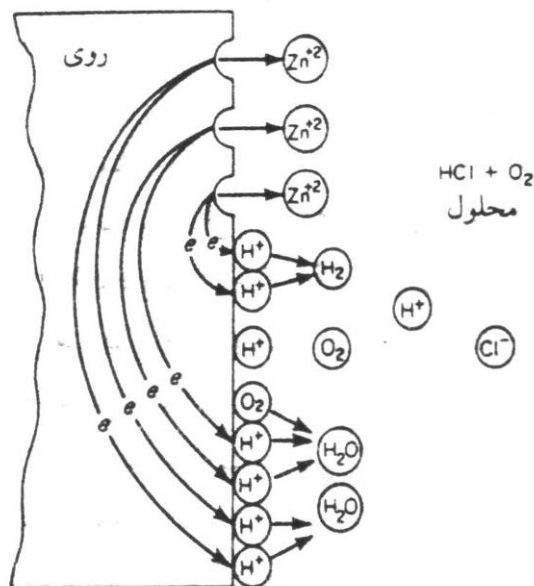
ابتدا روی بوسیله لایه از مس پوشیده شده و در نهایت جرم متخلخلی از مس و محلول سولفات روی خواهیم داشت.

هنگام خوردگی ممکن است بیشتر از یک واکنش اکسیداسیون و احیاء صورت بگیرد. هنگام خوردگی یک آلیاژ، فلزات تشکیل دهنده آن بصورت یون های خود به داخل محلول می روند. زمانی موضوع اهمیت بیشتر پیدا می کند که بیش از یک واکنش احیاء

انجام می پذیرد. مثلاً وضعیتی را در نظر بگیرید که در آن روی در اسید کلریدریک هوادار خورده می شود. در این حالت دو واکنش کاتدی امکان پذیر است. آزاد شدن هیدروژن و احیاء اکسیژن، این مسئله در شکل ۱۳ نشان داده شده است. روی سطح فلز روی دو واکنش مصرف کننده الکترون وجود دارد. چون سرعت‌های اکسیداسیون و احیا بایستی مساوی باشند، افزایش کل سرعت احیاء باعث افزایش سرعت حل شدن روی در محلول می گردد. بنابراین محلول های اسیدی حاوی اکسیژن حل شده، خورنده تر از اسیدهای عاری از اکسیژن می باشند. احیاء اکسیژن یک وسیله دیگر مصرف الکترون را آماده می سازد. اگر عوامل اکسید کننده دیگری نیز در محلول های اسیدی وجود داشته باشند، حالت مشابهی بوجود می آید. یک ناخالصی که در اسید کلریدریک صنعتی تقریباً همیشه وجود دارد، یون فریک بصورت کلوروفریک می باشد. در چنین اسید صنعتی، فلزات خیلی سریعتر خورده می شوند زیرا در این حالت نیز دو واکنش کاتدی وجود دارد، آزاد شدن هیدروژن و احیاء یون فریک:



بدلیل وابسته بودن واکنش ها آندی و کاتدی به یکدیگر، می توان با تقلیل سرعت هر یک از این واکنش ها، سرعت خوردگی را کاهش داد. در مورد فوق که اسید ناخالص وجود دارد اگر یون های فریک آنها حذف نماییم، کل مقدار واکنش های کاتدی کم می شود. با قطع ارتباط هوا با محلول های آبی یا حذف هوایی که در آن حل شده، واکنش احیا اکسیژن نیز حذف می گردد. اگر آب یا آب دریا بدون اکسیژن داشته باشیم، آهن در آن خورده نخواهد شد زیرا در این حالت واکنش کاتدی وجود ندارد.



شکل ۱۳: واکنش های الکتروشیمیایی که هنگام خورده شدن فلز روی در اسید کلریدریک هوادار (دارای اکسیژن حل شده) اتفاق می افتد [۲].

هنگامی که سطح یک فلز را با رنگ یا پوسته های عایق دیگر می پوشانیم، سرعت واکنش های کاتدی و آندی هر دو تقلیل یافته و خوردگی متوقف می گردد. ممانعت کننده های خوردگی<sup>۱</sup> موادی هستند که وقتی مقدار کم از آنها را به محلول خورنده اضافه نماییم، خوردگی آن محلول کم می شود. طرز عمل ممانعت کننده های خوردگی ایجاد اختلال در واکنش های کاتدی یا آندی، یا هر دو می باشد. اکثر این ممانعت کننده ها ترکیبات آلی هستند و طرز عمل آنها تشکیل پوسته نازک و نفوذ ناپذیری روی سطح فلز یا ایجاد اختلال در یکی از واکنش های کاتدی یا آندی می باشد.

آمین هایی که جرم مولکولی بالایی دارند مانع از واکنش آزاد شدن هیدروژن می شوند و در نتیجه سرعت خوردگی کاهش می یابد. واضح است که خوردگی یک فلز مستلزم هدایت الکتریکی بالا در فلز و الکتروولیت مربوطه است. البته افزایش مقاومت فلز عملی

<sup>۱</sup> - Corrosion Inhibitors



نیست زیرا وقتی که نقاط آندی و کاتدی روی یک سطح قرار دارند محل آنها کاملاً مشخص نیست و همچنین قابل پیش بینی هم نیستند، ولی می توان مقاومت الکتریکی الکترولیت یا محیط خورنده را افزایش داد و بدین ترتیب سرعت خوردگی را کم نمود. آب خیلی خالص خوردگی خیلی کمتری نسبت به آبهای ناخالص یا آبهای طبیعی دارد. علت این امر بالا بودن مقاوت الکتریکی آب خیلی خالص می باشد.

## ۲-۲- پلاریزاسیون غلظتی و فعالیتی

بدلیل اهمیت پلاریزاسیون در درک رفتار خوردگی و واکنش های آن، در اینجا مسئله پلاریزاسیون بطور مختصر بحث می شود.

سرعت یک واکنش الکتروشیمیایی بوسیله فاکتورهای شیمیایی و فیزیکی مختلفی کنترل می شود. بدین ترتیب گفته می شود واکنش الکتروشیمیایی در اثر فاکتورهای محیطی پلاریزه یا مختل شده است. دو نوع پلاریزاسیون، یعنی پلاریزاسیون اکتیواسیون<sup>۱</sup> و پلاریزاسیون غلظتی<sup>۲</sup> را در اینجا مورد بحث قرار می دهیم.

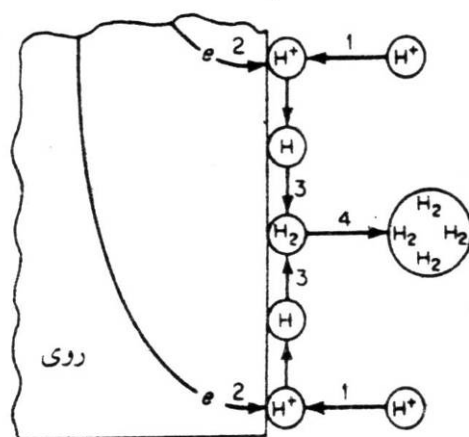
پلاریزاسیون اکتیواسیون به یک واکنش الکتروشیمیایی که بوسیله ترتیب مراحل مختلف واکنش در فصل مشترک فلز - الکترولیت کنترل می گردد، اطلاق می شود. این مطلب را بسادگی می توان با در نظر گرفتن اتفاقاتی که در واکنش آزاد شدن هیدروژن روی سطح فلز روی در حین خوردگی در اسید اتفاق می افتد، نشان داد.

در شکل ۱۴ بطور شماتیک مراحل مختلفی که احیاء هیدروژن روی سطح روی می تواند طی کند، نشان داده شده است. این مراحل همچنین می توانند در حین احیاء هر یونی بر روی سطح فلز، انجام شوند. قبل از آن که واکنش بتواند انجام شود یون های هیدروژن بایستی جذب سطح بشوند یا به سطح متصل شوند (مرحله ۱). بعد از این مرحله، انتقال الکترون (مرحله ۲) بایستی اتفاق بیافتد، در این مرحله یون هیدروژن احیاء می شود.

<sup>۱</sup> - Activation Polarization

<sup>۲</sup> - Concentration Polarization

سپس بایستی دو اتم هیدروژن با همدیگر ترکیب شده و تشکیل مولکول هیدروژن را بدهند (مرحله ۳). مرحله بعدی، تجمع مولکول های هیدروژن برای تشکیل حباب هیدروژن (مرحله ۴) می باشد. سرعت احیاء یون های هیدروژن بوسیله کندترین مرحله کنترل می گردد. مکانیزم های مختلفی برای احیاء هیدروژن پیشنهاد شده که اکثر آنها پیچیده تر از تصویر فوق الذکر هستند.



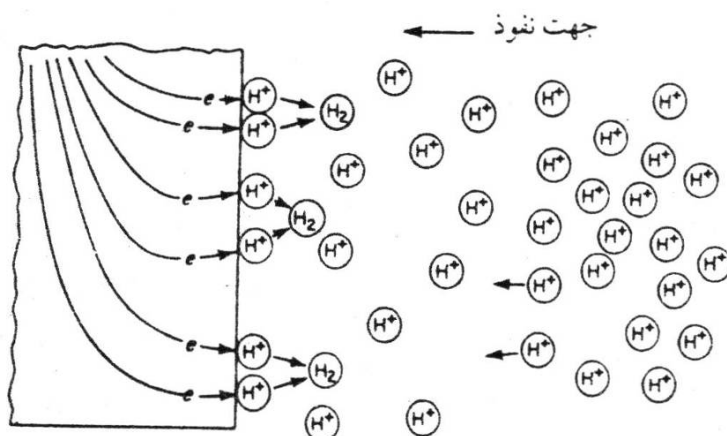
شکل ۱۴: واکنش احیاء هیدروژن که تحت تاثیر پلاریزاسیون اکتیواسیون قرار دارد [۲].

پلاریزاسیون غلظتی به واکنش های الکتروشیمیایی که بوسیله نفوذ یا دیفوزیون<sup>۱</sup> در الکترولیت کنترل می شود، اطلاق می گردد. این مسئله در شکل ۱۵ در مورد واکنش آزاد شدن هیدروژن نشان داده شده است. در اینجا مقدار یون های هیدروژن در محلول کاملاً پایین است، و سرعت واکنش بوسیله دیفوزیون یون های هیدروژن به سطح فلز کنترل می گردد.

توجه کنید که در این مورد سرعت احیاء بیشتر بوسیله اتفاقاتی که در داخل محلول اتفاق می افتد، کنترل می گردد تا بوسیله فعل و انفعالاتی که در سطح واقع می شوند. پلاریزاسیون اکتیواسیون معمولاً در خوردگی در محیطی که شامل غلظت بالایی از یونهای

<sup>۱</sup> - Diffusion

فعال است (مثل اسیدهای غلیظ) واقع می شود. پلاریزاسیون غلظتی موقعی کنترل کننده است که غلظت یون های احیاء شونده پایین باشد (مثلاً اسیدهای رقیق، محلول های نمکی اکسژن دار). در اکثر موارد پلاریزاسیون غلظتی در مرحله حل شدن در داخل محلول (واکنش های اکسیداسیون) معمولاً کم بوده و می توان از آن صرف نظر کرد، پلاریزاسیون غلظتی تنها در واکنش های احیاء اهمیت دارد. تشخیص بین پلاریزاسیون اکتیواسیون و پلاریزاسیون غلظتی از اهمیت زیادی برخوردار است.



شکل ۱۵: پلاریزاسیون غلظتی در مرحله احیاء هیدروژن [۲]

برحسب نوع پلاریزاسیونی که واکنش احیاء را کنترل می کند، متغیرهای محیط اثرات مختلفی می توانند داشته باشند. مثلاً هر نوع تغییری در سیستم که سرعت دیفوزیون را افزایش دهد اثرات پلاریزاسیون غلظتی را از بین خواهد برد و در نتیجه سرعت خوردگی افزایش خواهد یافت. بنابراین، موقعی که واکنش کاتدی بوسیله پلاریزاسیون غلظتی کنترل می شود، اضافه کردن سرعت یا تلاطم محیط خورنده باعث افزایش سرعت خوردگی خواهد گردید. اگر هر دوی واکنش های آندی و کاتدی بوسیله پلاریزاسیون

اکتیواسیون کنترل می شوند، تلاطم محیط خورنده، تأثیری بر سرعت خوردگی نخواهد داشت.

### جمع بندی و نتیجه گیری

فرآیند خوردگی غالباً الکتروشیمیایی بوده حاصل انجام هم زمان واکنش های آندی (اکسایش) و احیای کاتدی (کاهش) روی سطح فلز است. این واکنش های الکتروشیمیایی در محل آندها و کاتدهای میکروسکوپی که تمام سطح آهن را پوشش نداده اند رخ می دهند. با توجه به آنچه گفته شد می توان نتیجه گرفت که عملکرد خوردگی که در محیط آبی مشابه مکانیزم یک پیل می باشد. بطور کلی برای تشکیل یک پیل الکتروشیمیایی خوردگی به چهار عامل زیر نیازمند می باشیم :

۱- آند : جایی که واکنش نیم پیل آندی انجام شود (اکسایش)

۲- کاتد : جایی که واکنش نیم پیل کاتدی انجام می شود (کاهش)

۳- الکتروولیت : رسانا برای جابجایی یونها (جریان یونی)

۴- اتصال الکتریکی : بین آند، کاتد و الکتروولیت.

با توجه به پارامترهای ترمودینامیکی می توان امکان انجام واکنش های آندی و کاتدی و در نتیجه امکان انجام خوردگی را ارزیابی کرد. بدیهی است تحت شرایطی که از نظر پارامترهای ترمودینامیکی امکان انجام واکنشهای آندی و یا کاتدی وجود نداشته باشد خوردگی نخواهیم داشت پس با کنترل واکنش های آندی یا کاتدی در هر سیستم خوردگی می توان از ایجاد خوردگی جلوگیری کرد.

## پرسش و پاسخ

پرسش :

انواع پیل‌های الکتروشیمیایی را توضیح دهید ؟

پاسخ :

پیل‌های الکتروشیمیایی به دو دسته تقسیم می‌شوند : گروه اول پیل‌های با الکتروود غیرمشابه هستند این نوع پیل‌ها در زمانی بوجود می‌آیند که از دو فلز غیر همنام استفاده شود و مطابق جدول اکسایش و کاهش هرچه فاصله بین دو الکتروود در جدول مذکور بیشتر باشد میزان اختلاف پتانسیل بالاتر در نتیجه خوردگی افزایش می‌یابد که به این حالت اتصال گالوانیک نیز می‌گویند.

گروه دوم پیل‌های با الکتروود مشابه هستند که در این نوع پیل‌ها الکتروودها از یک جنس بوده ولی با تغییر در محیط اختلاف لازم بوجود آمده است. این پیل‌ها به سه دسته پیل‌های اختلاف دمشی، پیل‌های اختلاف غلظتی و پیل‌های اختلاف دما تقسیم بندی می‌شوند.

پرسش :

در یک خط لوله از اتصال جوشی بین دو فلز کربن استیل و استنلس استیل استفاده شده است، بنظر شما چه نوع خوردگی بوجود می‌آید ؟

پاسخ :

باتوجه به اختلاف بین دو فلز از نظر تاریخچه و متریال مربوطه می‌توان چهار شرط اصلی ایجاد پیل الکتروشیمیایی را مشاهده نمود یعنی آند (کربن استیل)، کاتد (استنلس استیل)، الکتروولیت (سیال عبوری از داخل لوله) و ارتباط بین آنها (جوش) پس انتظار می‌رود بدلیل کاهش پتانسیل کربن استیل نسبت به فلز دیگر این فلز نقش آند را ایفا کرده و خورده شود.

پرسش :

کاربرد جداول نیروی الکتروموتوری استاندارد فلزات چیست ؟

پاسخ :

این جداول کاربرد فراوانی دارد ولی در مباحث خوردگی استفاده از این جداول به منظور بررسی وضعیت خوردگی گالوانیکی فلزات می باشد. مطابق این جداول یعنی از فلزات پتانسیل مثبت تری نسبت به دیگر فلزات و بعضی دیگر پتانسیل منفی تری دارند. چنانچه فلزی از بالای جدول با فلزی در پایین جدول کوپل شود اختلاف پتانسیلی بین آنها بوجود خواهد آمد که فلزی که پتانسیل منفی تری نسبت به الکتروود مرجع داشته باشد نقض آند را بازی کرده و خورده خواهد شد.

پرسش :

راه از بین بردن پلاریزاسیون غلظتی را بیان کنید ؟

پاسخ :

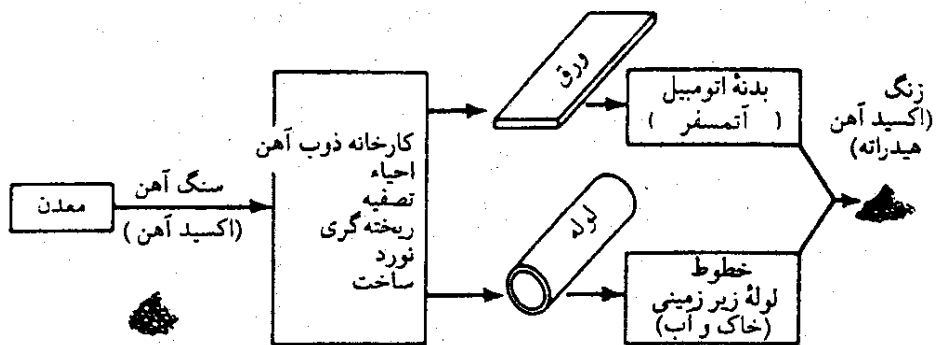
پلاریزاسیون غلظتی تنها در واکنش های احیاء اهمیت داشته و هرگونه تغییری در سیستم که سرعت دیفوزیون را افزایش دهد اثرات پلاریزاسیون غلظتی را از بین خواهد برد. و در نتیجه سرعت خوردگی افزایش خواهد یافت.

## **فصل سوم**

# **خوردگی و انواع آن**

### ۳-۱- تعریف خوردگی

خوردگی را تخریب یا فاسد شدن یک ماده در اثر واکنش با محیطی که در آن قرار دارد تعریف می کنند. بعضی ها اصرار دارند که این تعریف بایستی محدود به فلزات باشد، ولی غالباً مهندس خوردگی بایستی برای حل یک مسئله هم فلزات و هم غیر فلزات را در نظر بگیرد. مثلاً، تخریب رنگ و لاستیک بوسیله نور خورشید یا مواد شیمیایی، خورده شدن جداره کوره فولاد سازی، و خورده شدن یک فلز جامد بوسیله مذاب یک فلز دیگر تماماً خوردگی نامیده می شوند. خوردگی می تواند سریع یا کند صورت گیرد. فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ در حالت حساس شده بوسیله اسید پلی تیونیک ظرف چند ساعت بشدت خورده می شود. ریل های راه آهن معمولاً به آهستگی زنگ می زنند - ولی سرعت زنگ زدن آنقدر نیست که برکارایی آنها در طول سال های زیاد اثری بگذارد. ستون آهنی معروف دهلی در هندوستان حدود ۲۰۰۰ سال پیش ساخته شده و هنوز به خوبی روز اول است. ارتفاع آن ۳۲ فوت و قطر آن ۲ فوت است. لکن بایستی توجه شود که این ستون آهنی عموماً در شرایط جوی خشک قرار داشته است [۲].



شکل ۱۶: متالورژی استخراجی و برعکس آن [۲]

خوردگی فلزات را همانطور که در شکل ۱۶ نشان داده شده است می توان برعکس متالورژی استخراجی در نظر گرفت. در متالورژی استخراجی، هدف عمدتاً بدست آوردن



فلز از سنگ معدن و تصفیه یا آلیاژ سازی آن برای مصارف مختلف می باشد. اکثر سنگ معدن های آهن حاوی اکسیدهای آهن هستند و زنگ زدن فولاد بوسیله آب و اکسیژن منجر به تشکیل اکسید آهن هیدراته می گردد. اگر چه اکثر فلزات موقعی که خورده می شوند تشکیل اکسیدهایشان را می دهند ولی لغت زنگ زدن فقط در مورد آهن و فولاد بکار می رود. بنابراین می گوئیم فلزات غیر آهنی خورده می شوند و نمی گوئیم زنگ می زنند. به طور کلی خوردگی را می توان به سه صورت ذیل تعریف نمود:

۱- تخریب و انهدام توسط عوامل غیر مکانیکی.

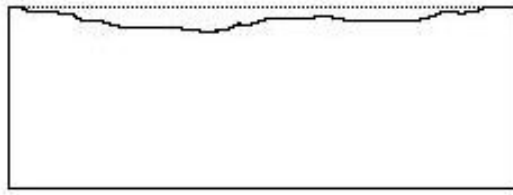
۲- تخریب و انهدام توسط واکنشهای شیمیایی و الکترو شیمیایی فلز و محیط.

۳- عکس استخراج.

### ۲-۳- خوردگی یکنواخت

خوردگی یکنواخت معمولترین و متداولترین نوع خوردگی است. معمولاً بوسیله یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بطور یکنواخت در سرتاسر سطحی که در تماس با محلول خورنده قرار دارد، مشخص می شود. فلز نازک و نازکتر شده و نهایتاً از بین می رود یا تجهیزات مورد نظر منهدم می شوند. مثلاً یک قطعه فولاد یا روی در داخل یک محلول رقیق اسیدسولفوریک معمولاً با سرعت یکسانی در تمام نقاط قطعه خورده خواهد شد. نمونه این خوردگی را می توان در تجهیزاتی از قبیل داخل مخازن ذخیره و تحت فشار و اسکلت فلزی های بدون پوشش در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی یافت.

شکل ۱۷ نمایی از خوردگی یکنواخت را نشان می دهد.



Uniform Corrosion

شکل ۱۷: نمایی از خوردگی یکنواخت [۳]

خوردگی یکنواخت یا سرتاسری، مقدار فلز خورده شده از نظر تناژ 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 ساده ای تخمین زد. برای این منظور، تنها قرار دادن نمونه های آزمایش در داخل محلول مورد نظر غالباً کافی است. خوردگی یکنواخت را بطرف 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، روش های مبارزه با این نوع خوردگی را که می‌توان به تنهایی یا با یکدیگر بکار برد.

اکثر انواع دیگر خوردگی طبیعت پیچیده تری دارند و بسختی می‌توان آنها را پیش بینی نمود. همچنین موضعی بوده و محدود به نواحی خاصی یا قطعات یا قسمت های معینی از ساختمان فلزی هستند. در نتیجه باعث انهدام های غیرمنتظره یا زودرس کارخانجات، ماشین آلات یا ابزار آلات می‌شوند.

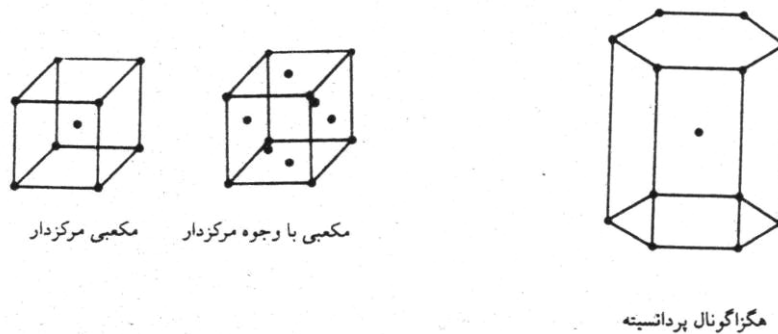
### ۳-۳- خوردگی شیمیایی یا موضعی

این خوردگی بر خلاف خوردگی یکنواخت به صورت موضعی بر روی سطح فلز ایجاد می‌شود و می‌تواند حاصل واکنشهای شیمیایی و یا الکترو شیمیایی باشد. این خوردگی

عموماً بصورت حفره هایی بر روی سطح و گاهاً بصورت پراکنده و یا تجمعی ایجاد می شود. خوردگی های موضعی از خطرناکترین شکل خوردگی می باشند چرا که با تخریب فلز در یک منطقه کوچک سبب تخریب تجهیز می شود [۳]. نمونه این نوع خوردگی را می توان در کف مخازن ذخیره و زیر رسوبات مشاهده نمود.

### ۳-۴- خوردگی مرزدانه ای<sup>۱</sup>

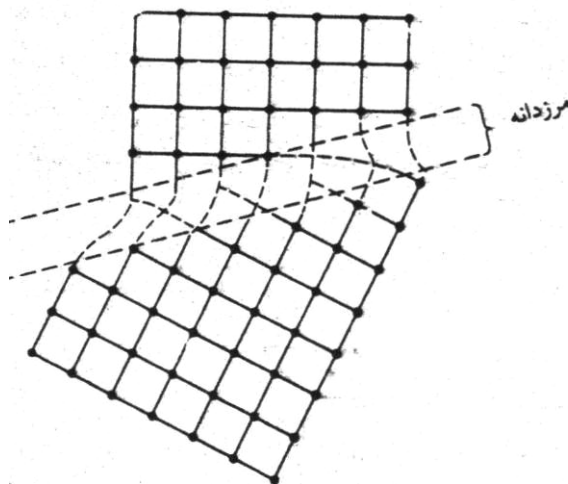
در مرحله ریخته گری وقتی که فلز منجمد می شود، اتمها که در حالت مذاب بدون نظم خاصی قرار دارند، در شبکه های منظم که ویژگی حالت جامد است قرار می گیرند، لکن بدست آوردن نظم حالت جامد در نقاط متعددی در داخل مذاب شروع می گردد و وقتی که این مجموعه های کریستالی یا دانه ها یکدیگر می رسند، در فصل مشترک کریستالها دچار عدم تطابق می شوند.



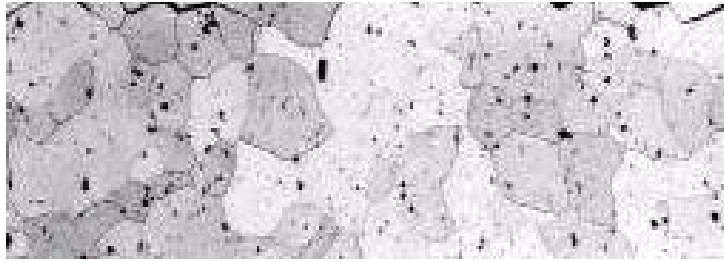
شکل ۱۸: ساختمان کریستالی فلزات [۲]

<sup>1</sup> - Intergranular Corrosion

فصل مشترک بین دو دانه را مرزدانه می گویند. در شکل ۱۹ مرز دانه ها بصورت دو بعدی نشان داده شده است. چون پایدارترین حالت اتمها وقتی است که در شبکه کریستالی فعال تر می باشند. بدین علت موقعی که سطح یک فلز در معرض یک ماده خورنده قرار می گیرد، مرزدانه ها اندکی سریعتر از سطح دانه ها خورده می شوند. همین اختلاف میل ترکیبی شیمیایی بین دانه ها و مرزدانه ها اساس اچ کردن در متالوگرافی است که بدین وسیله دانه های فلزات قابل رویت می شوند. در شکل ۲۰ تصویر بزرگ شده سطح یک فولاد زنگ نزن  $18\%Cr-8\%Ni$  که در محلول اسید اچ شده است نشان داده شده است. مرزدانه ها بیشتر از دانه ها خورده شده اند و در نتیجه تیره رنگ بنظر می آیند.



شکل ۱۹: مرزدانه در یک جامد چند کریستالی (نمایش دو بعدی) [۲]



شکل ۲۰: تصویر میکروسکوپی فولاد زنگ نزن 18Cr-8Ni که برای نشان دادن مرزدانه ها اچ شده است ( $\times 100$ ) [۱]

به طور کلی مرز دانه ها طبیعت فعال تر نسبت به خود دانه ها دارند. در اکثر کاربردها یا استفاده فلزات، این خاصیت مرزدانه ها بی نتیجه بوده یا کم اهمیت می باشد.

اگر یک فلز در یک شرایط خاص ناپایدار باشد و در نتیجه خورده شود، چون مرزدانه معمولاً کمی فعالتر از خود دانه می باشد، بنابراین خوردگی یکنواخت بوجود می آید. لکن، تحت بعضی شرایط، مرز دانه ها نسبت به دانه ها خیلی فعال تر می شوند و خوردگی بین دانه ای بوجود می آید. خوردگی موضعی و متمرکز در مرز دانه ها یا نواحی نزدیک به آنها در حالی که خود دانه ها یا اصلاً خورده نشده اند یا کم خورده شده اند، را خوردگی مرز دانه ای می نامند. آلیاژ پودرمی شود (دانه ها یا کریستال ها جدا می شوند) و یا استحکام خود را از دست می دهد.

خوردگی بین دانه ای بوسیله ناخالصی های موجود در مرزدانه ها، غنی شدن یا فقیر شدن مرزدانه ها نسبت به یک عنصر آلیاژی در این نواحی واقع می شود. مقادیر جزئی آهن در آلومینیوم که قابلیت انحلال کمی برای آهن دارد، به مرزدانه ها رفته و باعث خوردگی بین دانه ای می شوند. فقیر شدن<sup>۱</sup> مرزدانه ها نسبت به کروم باعث خوردگی بین دانه ای فولادهای زنگ نزن در خطوط انتقال سیالات اسیدی در صنایع نفت و گاز می گردد. بر اساس اندازه گیری کشش سطحی، ثابت شده است که در مرزدانه های برنج مقدار روی (Zn) بیشتر از مقدار آن در داخل دانه ها می باشد.

<sup>۱</sup> - Depletion

گرافیت شدن از انواع خوردگی جدایشی<sup>۲</sup> می باشد. خوردگی جدایشی، جدا شدن یکی از عناصر آلیاژی از آلیاژ جامد در فرآیند خوردگی می باشد. مشهورترین مثال، جدا شدن روی از آلیاژهای برنج می باشد که به زدایش روی<sup>۳</sup> معروف است. در سیستم های دیگر آلیاژی اتفاقات مشابهی می افتد و عناصر دیگری مثل آلومینیوم، آهن، کبالت، کرم و غیره جدا می شوند. خوردگی جدایشی عبارت کلی است که شامل فرآیندهای مذکور می گردد. جدایش<sup>۴</sup> یک اصطلاح متالورژیکی است که گاهی اوقات در این مورد بکار برده می شود ولی خوردگی جدایشی و یا جدایش انتخابی خوانده می شود [۳].

گاهی اوقات چدن خاکستری جدایش انتخابی از خود نشان می دهد مخصوصاً در محیطهای که از نظر خوردگی نسبتاً متوسط می باشند. به نظر می رسد که سطح چدن گرافیت شده زیرا سطح چدن ظاهر گرافیتی به خود گرفته و به سهولت می توان بوسیله قلم تراش آنرا تراشید، لذا این پدیده گرافیت شدن نام گرفته است. این یک نامگذاری غلط است زیرا قبل از وقوع خوردگی در چدن گرافیت وجود داشته است، این نوع خوردگی را همچنین خوردگی گرافیتی نیز می نامند.

شکل ۲۱ ساختمان میکروسکوپی چدن خاکستری را نشان می دهد. واقعیت این است که زمینه آهنی یا فولادی در واقع حل می شود و شبکه گرافیتی بر جای می ماند. گرافیت نسبت به فولاد کاتد است و یک پیل گالوانیکی عالی بوجود می آید. آهن حل می شود و جرم متخلخلی شامل گرافیت، حفره ها و زنگ بر جای می ماند. چون استحکام و خواص فلزی در اثر این پدیده تقلیل می یابد در حالی که تغییرات ابعادی مشاهده نمی شود، لذا در صورت عدم بازرسی دقیق ممکن است شرایط خطرناکی بوجود آید. سطح چدن معمولاً زنگ زده و این زنگ خیلی سطحی بنظرمی آید، لکن استحکام فلز از دست رفته است. میزان این کاهش بستگی به عمق حملات دارد. گرافیت شدن معمولاً فرآیند کندی

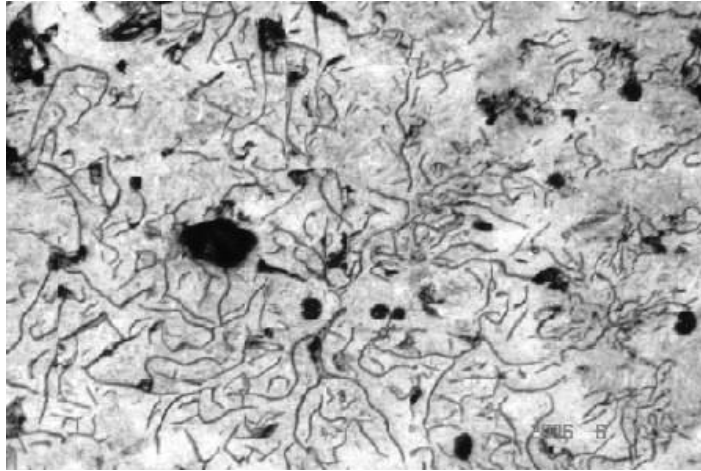
<sup>1</sup> - Grafitization

<sup>2</sup> - Selective Corrosion

<sup>3</sup> - Dezincification

<sup>4</sup> - Parting

می باشد. اگر چدن در محیطی باشد که آن را به سرعت می خورد، معمولاً تمام سطح برداشته می شود و خوردگی تقریباً یکنواخت خواهد بود.



شکل ۲۱: ساختار میکروسکوپی چدن خاکستری با گرافیت های ورقه ای [۳]

گرافیت شدن در چدن های مالیبیل یا گرافیت کروی اتفاق نخواهد افتاد زیرا در این چدن ها شبکه گرافیتی برای نگهداری مواد باقی مانده وجود ندارد. چدن های سفید نیز عمدتاً فاقد کربن آزاد است و در معرض گرافیت شدن قرار نمی گیرند.

بر گرافیت شدن چدن خاکستری بخاطر انهدام خطوط لوله های زیرزمینی مخصوصاً لوله هایی که برای کار با مواد خطرناک بکار می روند در سال های اخیر تاکید بیشتری شده است لوله های گرافیت شده در اثر غیر یکنواختی بستر یا ضربه بوسیله تجهیزات حفاری یا ساختمانی ترک خورده اند. در چندین مورد انفجارها، آتش سوزی ها، و تلفات جانی اتفاق افتاده اند. خطوط لوله های زیرزمینی از جنس چدن خاکستری تنها بعد از اطمینان از عدم گرافیت شدن بایستی مورد استفاده قرار گیرند.

### ۳-۶- خوردگی حفره ای

حفره دار شدن نوعی خوردگی شدیداً موضعی است که باعث سوراخ شدن می شود. 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 می آورند. معمولاً در صورتی که قطر دهانه محل خورده شده تقریباً مساوی یا کمتر از عمق آن باشد، شکل حاصل را حفره می نامند [۳].

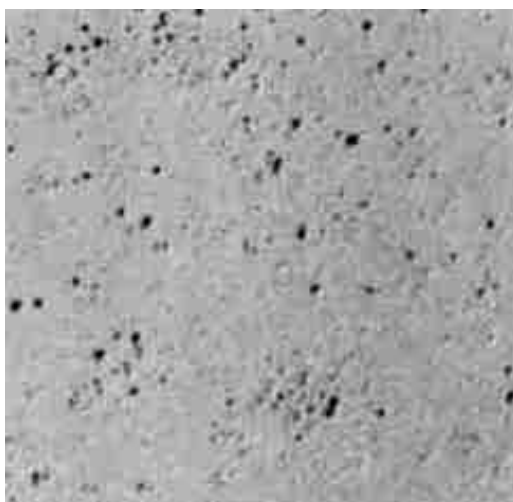
حفره دار شدن یکی از مخرب ترین و مودنی ترین انواع خوردگی می باشد و در اثر سوراخ شدن تجهیزات یا قطعات فلزی، باعث بلااستفاده شدن آنها می شود، در حالی که تقلیل وزن حاصل از این نوع خوردگی ناچیز است. حفره ها را غالباً به سختی می توان دید زیرا اندازه آنها کوچک است و اغلب بوسیله محصولات حاصل از خوردگی پوشیده می شوند. بعلاوه، چون در شرایط کاملاً مشابه تعداد و عمق نفوذ حفره های بوجود آمده روی سطوح فلزی یکسان نیست حفره دار شدن را به سختی می توان بطور کمی اندازه گرفت و مقایسه نمود.

همچنین حفره دار شدن را بوسیله آزمایشات خوردگی به سختی می توان پیش بینی نمود. گاهی اوقات در عمل حفره ها زمان زیادی برای بوجود آمدن لازم دارند، چند ماه یا یک سال، حفره دار شدن از این جهت غالباً بطور ناگهانی واقع می شود و خسارات بزرگی ممکن است ببار آورد. نمونه ای از این نوع خوردگی را می توان در کف مخازن ذخیره و زیر رسوبات کف مخازن و در زیر رسوبات تشکیل شده بر روی تیوبهای مبدلهای حرارتی مشاهده نمود.

### ۳-۶-۱- شکل حفره و رشد آن

شکل ۲۲ مثالی از حفره دار شدن فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ بوسیله اسید سولفوریک حاوی کلرور فریک می باشد.





شکل ۲۲: حفره دار شدن فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ بوسیله محلول کلرور اسیدی [۳]

توجه کنید که حفره ها کاملاً واضح بوده و قسمت اعظم سطح فلز خورده نشده است. این خوردگی در ظرف چند روز بوجود آمده، البته با تشدید پارامترهای موثر در آزمایشگاه این اتفاق افتاده است. حفره دار شدن در شرایط معمولی ماه ها یا سال ها طول می کشد تا در نهایت فلز را سوراخ نماید.

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

دوره شروع<sup>۱</sup> حفره دار شدن معمولاً طولانی است. بسته به فلز و محیط مورد مطالعه، این دوره بین ماه ها تا سالها طول می کشد. لکن به مجرد این که حفره ها شروع شدند، با سرعت دائماً افزایش یافته ای به داخل نفوذ می کنند. بعلاوه حفره ها موقع رشد تمایل به خالی کردن زیر سطح فلز<sup>۲</sup> دارند. به طور مثال لوله ای از جنس فولاد زنگ نزن ۰.۱۶٪ کرم (نوع

---

<sup>۱</sup> - Initiation

<sup>۲</sup> - Undermine or Undercut

۴۳۰) موجود می باشد که در اثر نشتی های 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 پایین) در معرض محیط خورنده - اسید نیتریک - بوده و روی این سطح خوردگی قابل ملاحظه ای انجام نگرفته است. آب سرد کننده مشتمل بر مقادیر کمی کلر بوده است. حفره هایی در داخل لوله شروع شده و به پایین 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 می سازد. خسارت وارد شده به زیر سطح، خیلی بیشتر از ظاهر حفره است.

حفره دار شدن را می توان حد فاصل بین خوردگی یکنواخت و مقاومت کامل در مقابل خوردگی دانست. این حالت بطور شماتیکی در شکل ۲۳ نشان داده شده است.

نمونه A اصلاً خورده نشده است، در نمونه C فلز در تمام سطحی که در تماس با محلول خورنده قرار داشته بطور یکنواخت خورده شده است. در نمونه B در فرو رفتگی ها خوردگی حفره ای شدیدی بوقوع پیوسته است. با قراردادن سه نمونه کاملاً مشابه از فولاد زنگ نزن ۱۸-۸ در محلول کلروفریک و افزودن غلظت یا درجه حرارت به سهولت می توان این حالات را بترتیب از چپ به راست به دست آورد. محلول کلروفریک خیلی رقیق و سرد (در زمان های کوتاه) هیچ گونه اثری روی نمونه ندارد (حالت A)، ولی کلروفریک غلیظ و داغ، نمونه را بسرعت حل می کند (حالت C). مثال بسیار جالب دیگری از این حالت هنگام مطالعه اثر فشار بالای اکسیژن و pH بر خوردگی فولاد بوسیله محلول ۵ درصد نمک طعام بدست آمده است. با افزایش pH، خوردگی از نوع یکنواخت، تبدیل به خوردگی حفره ای موضعی بسیار شدیدی می شود. از  $pH = 4$  به بعد حفره ها بوسیله کلاهی از مواد خورنده پوشیده می شوند در  $pH = 12$  محصولات خوردگی شکل لوله ای عجیبی بخود می گیرند و سرعت خوردگی در کف لوله ها  $17000$  در واحد  $mpy$  بوده است. مکانیزم این اثر در قسمت بعدی آمده است.



شکل ۲۳: نمایش شماتیکی حفره دار شدن به عنوان یک حالت میانی [۲]

### ۳-۶-۲- مکانیزم حفره دار شدن

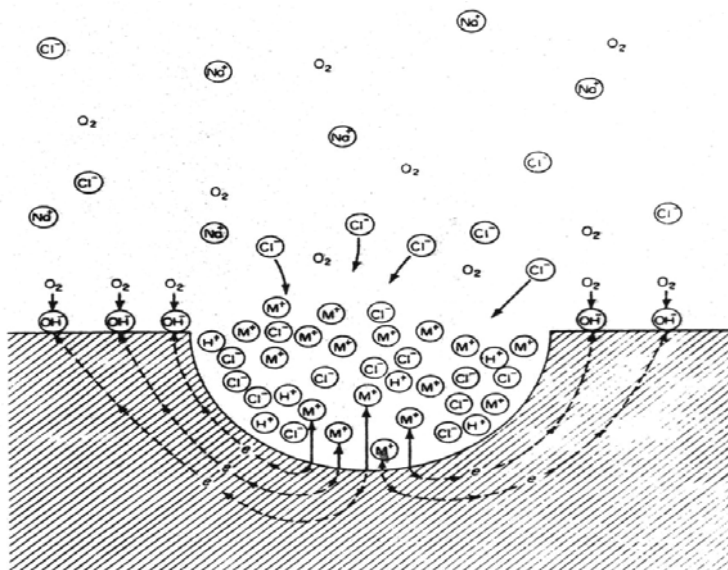
حفره دار شدن در اثر یک واکنش آندی منحصر به فرد بوجود می آید. این نوع خوردگی اتوکاتالیتیک است. یعنی واکنش های خوردگی در داخل حفره شرایطی را بوجود می آورند که محرک ادامه خودشان هستند. این مطلب در شکل ۲۴ نشان داده شده است. در این جا فلز M بوسیله محلول نمک طعام اکسیژن دار<sup>۱</sup> در معرض حفره دار شدن قرار دارد. انحلال سریع فلز در داخل حفره واقع شده در حالی که احیا اکسیژن روی سطح مجاور انجام می شود. این واکنش خوردگی خود محرک و خود تکثیر<sup>۲</sup> می باشد. انحلال سریع فلز در داخل حفره باعث ایجاد بار مثبت اضافی در این ناحیه می شود که در نتیجه برای برقراری تعادل الکتریکی یون های کلر به داخل حفره مهاجرت می کنند. بدین ترتیب در داخل حفره غلظت بالای از MCL ایجاد می شود و در نتیجه هیدرولیز، غلظت بالای از  $H^+$  بوجود می آید. یون های هیدروژن و کلر باعث تسریع انحلال اکثر فلزات و آلیاژها می گردند و شتاب واکنش با گذشت زمان زیادتر می شود.

چون قابلیت انحلال اکسیژن در محلول های غلیظ تقریباً صفر است، هیچ گونه احیاء اکسیژن در داخل حفره صورت نمی گیرد. واکنش کاتدی احیا اکسیژن روی سطح خارجی مجاور حفره باعث حفاظت آن سطوح در مقابل خوردگی می شود. به عبارتی حفره ها بقیه سطح فلز را حفاظت کاتدی می کنند.

<sup>1</sup> - Aerated

<sup>2</sup> - Self Stimulating and Self Propagating

اگرچه شکل ۲۴ نشان می دهد که یک حفره چگونه در اثر خود محرکی رشد می کند، لکن درباره شروع حفره چیری نمی گوید<sup>۱</sup> 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 لحظه ای در یک نقطه خاص بالاتر باشد، یون های کلر به این نقطه مهاجرت می کنند. چون یون های کلر انحلال فلز را تسریع می کنند، شرایط مساعدی برای خوردگی سریعتر فلز در آن نقطه فراهم می شود. سرعت انحلال ممکن است در اثر یک خراش سطحی یا یک نابجایی که به سطح رسیده یا نواقص دیگر یا غیر یکنواختی ترکیب شیمیایی محلول بطور لحظه ای در یک نقطه بالا باشد. واضح است که در مرحله شروع<sup>۲</sup> یا مراحل اولیه رشد یک حفره، شرایط تا حدودی نا پایدار می باشد. غلظت موضعی و بالای یونهای کلرو هیدروژن ممکن است در اثر کانوکسیون 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.



شکل ۲۴: فرآیندهای اتوکاتالیتیک در داخل یک حفره [۴]

<sup>۱</sup> - U.R. Evans, Corrosion, 7:238 (1951)

<sup>۲</sup> - Initiation

اثر جاذبه که قبلاً ذکر شد نتیجه مستقیم طبیعت اتوکاتالیتیک بودن حفره دار شدن است. از آنجایی که برای ادامه فعالیت حفره یک محلول تخلیه در داخل آن لازم است، در نتیجه پایدارترین حفره ها آنهایی هستند که در جهت جاذبه رشد می کنند. همچنین علت این که معمولاً روی سطح بالایی نمونه ها شروع می شوند، این است که یون های کلر به سهولت در این شرایط بدام می افتند.

حفره ها با محصولات خوردگی به وسیله مکانیزم فوق الذکر رشد می کنند. در فصل مشترک بین حفره و سطح مجاور، در اثر واکنش بین  $\text{OH}^-$  تولید شده بوسیله واکنش کاتدی و محصولات حاصل از خوردگی حفره ای، هیدرواکسید آهن تشکیل می شود، که سپس بوسیله اکسیژن حل شده در محلول به  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{O}_3$  و اکسیدهای دیگر، اکسید می شود. این حلقه زنگ به صورت یک لوله رشد می کند، اکسیدهای تشکیل دهنده لوله توسط تفرق بوسیله اشعه X قابل تشخیص می باشد.

### ۳-۷- تخریب هیدروژنی<sup>۱</sup>

خسارات هیدروژنی یک اصطلاح کلی است که دلالت بر خسارت مکانیکی وارد شده به فلز در اثر وجود یا واکنش با هیدروژن دارد. خسارت هیدروژنی را می توان به چهار گروه مشخص تقسیم بندی نمود.

۱- تاول زدن هیدروژنی<sup>۲</sup>

۲- تردی هیدروژنی<sup>۳</sup>

۳- دکربوره کردن<sup>۴</sup>

۴- خوردگی هیدروژنی<sup>۵</sup>

<sup>1</sup> - Hydrogen Damage

<sup>2</sup> - Hydrogen Blistering

<sup>3</sup> - Hydrogen Embrittlement

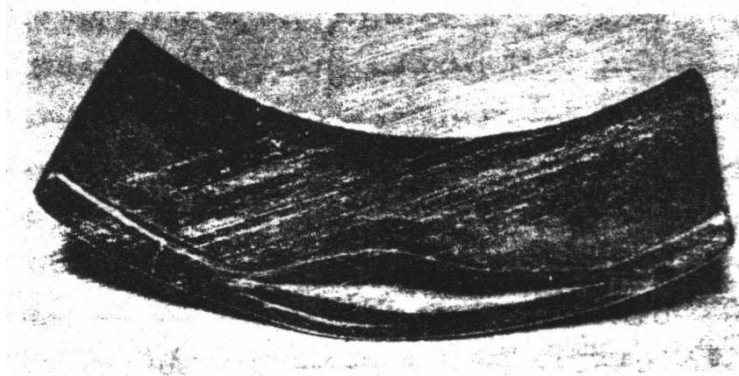
<sup>4</sup> - Decarburization

<sup>5</sup> - Hydrogen Attack

تاول زدن در اثر هیدروژن ناشی از نفوذ هیدروژن به داخل فلز می باشد. مثالی از تاول زدن در شکل ۲۵ نشان داده شده است. معمولاً نتیجه این واقعه فرم موضعی در بعضی موارد خاص انهدام کامل فلز می باشد. تردی هیدروژنی نیز در اثر نفوذ هیدروژن به داخل فلز است، لکن نتیجه این واقعه از دست دادن انعطاف پذیری فلز و استحکام آن نمی باشد.

دکربوره کردن یا ازبین رفتن کربن فولاد، غالباً در اثر تماس هیدروژن مرطوب با فلز در درجه حرارت بالا می باشد. در اثر دکربوره شدن استحکام کششی فولاد کم می شود. خوردگی هیدروژنی، منظور واکنش بین هیدروژن و یکی از عناصر آلیاژی یا اجزاء تشکیل دهنده فلز در درجه حرارت های بالا می باشد. مثال کلی درباره خوردگی هیدروژنی، تجزیه شدن و پوسیدن مس اکسیژن دار در حضور هیدروژن می باشد. دکربوره شدن و خوردگی هیدروژنی در درجه حرارت های بالا اتفاق می افتد.

تاول زدن در اثر هیدروژن و تردی هیدروژنی در صنایع نفت، گاز و صنایع مواد شیمیایی، اسید شویی و جوشکاری واقع می گردد و یا در نتیجه خوردگی بوجود می آید. چون هر دو حالت فوق باعث خسارات مکانیکی می شوند، در صورت عدم جلوگیری و پیشگیری های لازم، انهدام ها و شکست های زودرس اتفاق می افتد. نمونه این خوردگی را می توان در خطوط لوله انتقال گاز ترش مشاهده نمود.



شکل ۲۵: مقطع یک ورقه فولاد کربنی از یک پالایشگاه که پس از ۲ سال اتفاق افتاده است [۲]

### ۳-۲-۱- فاکتورهای محیطی

هیدروژن اتمی تنها عنصری است که می تواند از فولاد و فلزات دیگر عبور نماید. هیدروژن مولکولی ( $H_2$ ) قادر به عبور از فلزات نیست. به این ترتیب خسارات هیدروژنی تنها در اثر هیدروژن اتمی می باشد. منابع مختلف و متعددی وجود دارند که هیدروژن اتمی و نوزاد تولید می نمایند که به عنوان مثال می توان به اتمسفرهای مرطوب در درجه حرارت‌های بالا، واکنش های خوردگی، ابتدا هیدروژن های اتمی بوجود می آید و بعد مولکول هیدروژن تولید می شود. بنابراین خوردگی و حفاظت کاتدی، آبرکاری الکتریکی و پروسس های دیگر منابع اصلی تولید هیدروژنی هستند که در فلزات وجود دارد. بعضی مواد مثل یون های سولفیدی، ترکیبات فسفر و آرسینک سرعت احیاء یون هیدروژن را کم می کنند. اکثر این ترکیبات با تقلیل سرعت تشکیل مولکول های هیدروژن، سرعت خوردگی را کم می کنند. در حضور این گونه مواد، غلظت هیدروژن اتمی روی سطح فلز بیشتر می شود.

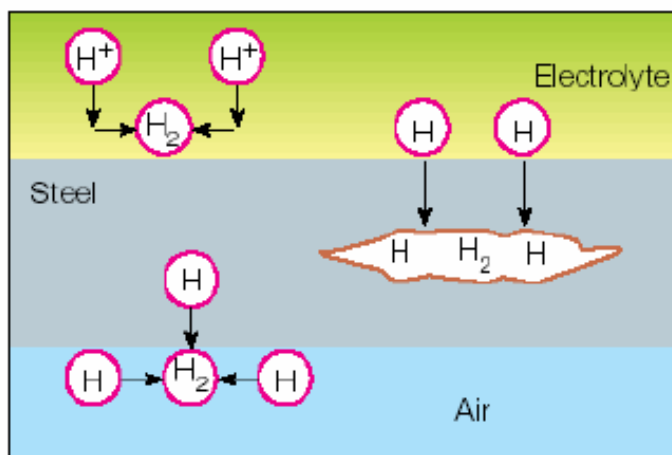
### ۳-۲-۲- مکانیزم تاول زدن در اثر هیدروژن

در شکل ۲۶ مکانیزم تاول زدن در اثر هیدروژن بطور شماتیکی نشان داده شده است. در این شکل مقطع دیواره یک تانک دیده می شود. در داخل تانک یک الکترولیت اسیدی وجود دارد و بیرون آن در معرض اتمسفر قرار دارد. آزاد شدن هیدروژن روی سطح داخلی در اثر واکنش خوردگی یا حفاظت کاتدی واقع می گردد. در هر لحظه غلظت ثابتی از اتمهای هیدروژن روی سطح فلز وجود دارد و مقداری از این اتم ها به جای تشکیل مولکول، به داخل فلز نفوذ<sup>۱</sup> می کنند. قسمت عمده هیدروژن از فولاد عبور نموده و در سطوح خارجی تانک تشکیل مولکول هیدروژن می دهند. اگر هیدروژن هنگام عبور از داخل فولاد به یک حفره برسد (نقص متداول در فولادهای قابی<sup>۲</sup> در این حفره ها مولکول هیدروژن تشکیل می شود. چون هیدروژن مولکولی نمی تواند از داخل فلز عبور کند. بنابراین غلظت هیدروژن و فشار آن در داخل حفره افزایش می یابد. فشار تعادلی

<sup>1</sup> - Diffusion

<sup>2</sup> - Rimmed Steel

هیدروژن مولکولی در تماس با هیدروژن اتمی چند صدهزار اتمسفر است که برای انهدام فلزات مهندسی موجود کافی می باشد [۴].



شکل ۲۶: نمایش شماتیکی مکانیزم تاول زدن در اثر هیدروژن [۴]

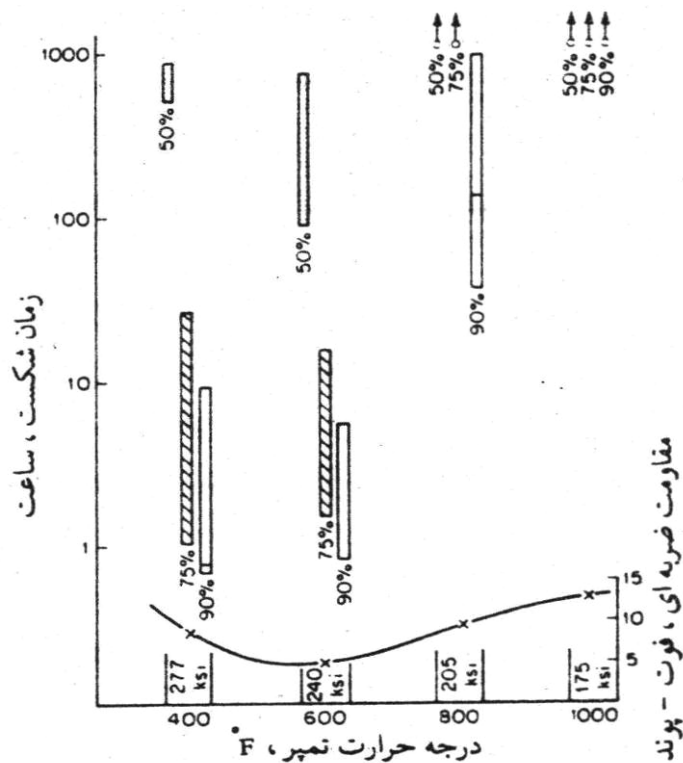
تاول زدن هیدروژنی بیشتر در صنعت نفت متداول است. این پدیده در تانک های ذخیره کننده و پروسس های تصفیه مشاهده می گردد. یک روش برای کنترل آن افزودن ممانعت کننده به سیستم، مثل یون پلی سولفید، می باشد.

### ۳-۷-۳- مکانیزم تردی هیدروژنی

برخلاف تاول زدن در اثر هیدروژن، مکانیزم صحیح و دقیق، تردی هیدروژنی معلوم نیست. علت اصلی در هر دو مورد یکسان بوده و به واسطه نفوذ هیدروژنی اتمی به داخل ساختمان فلزی می باشد در مورد فلز تیتانیوم و فلزاتی که تمایل زیادی به تشکیل هیدرید دارند، هیدروژن حل شده تشکیل ترکیبات ترد هیدرید می دهد. در فلزات دیگر، مثل آهن و فولاد، واکنش بین هیدروژن حل شده و فلز کاملاً روشن نشده است.



شواهد نشان می دهند که قسمت اعظم شکست های ناشی از تاثیر محیط در فولادهای فریتی و مارتنزیتی و آلیاژهای تیتانیوم، ناشی از واکنش ترک در حال پیشروی با هیدروژن می باشد. ویژگی عمومی این شکست ها در شکل ۲۷ نشان داده شده است.



شکل ۲۷: زمان شکست برحسب درجه حرارت تمپر، برای فولاد ۴۳۴۰ تحت تنش بمقدار ۵۰، ۷۵، ۹۰ درصد تنش تسلیم. نمونه ها در معرض محول ۳/۵ درصد کلرور سدیم قرار داشته و متناوباً تر و خشک شده اند [۲]

### ۳-۷-۴- روشهای جلوگیری

تاول زدن در اثر هیدروژن را می توان با کاربرد یک یا چند روش ذیل جلوگیری نمود:

- ۱- استفاده از فولاد تمیز، فولادهای قابی<sup>۱</sup> حاوی حفره های زیادی هستند و لذا جایگزین نمودن این ها با فولادهای کشته<sup>۲</sup> مقاومت در برابر تاول زدن را به شدت افزایش می دهد، زیرا در این نوع فولادها، حفره های داخلی وجود ندارد.
- ۲- استفاده از پوشش ها جهت جلوگیری از تاول زدن در اثر هیدروژن، در مخازن فولادی هیدروژن غالباً از پوشش ها و روکش های فلزی، معدنی، آلی استفاده می شود. برای این که این عمل موفقیت آمیز باشد، لازم است پوشش مذکور نسبت به هیدروژن غیرقابل نفوذ باشد، همچنین در مقابل محیط داخل تانک نیز مقاوم باشد. فولادهای روکش شده<sup>۳</sup> با فولاد زنگ نزن آستنیتی یا نیکل غالباً به همین منظور استفاده می شوند. همچنین پوشش های لاستیکی و پلاستیکی و لایه های آجری نیز مورد استفاده قرار می گیرند.
- ۳- ممانعت کننده ها<sup>۴</sup> می توانند از تاول زدن در اثر هیدروژن جلوگیری نمایند، زیرا این گونه مواد سرعت خوردگی و سرعت احیا یون هیدروژن را کم می کنند. لکن ممانعت کننده ها عمدتاً در سیستم های بسته مصرف می گردند و در سیستم های باز کاربرد محدودی دارند.
- ۴- از بین بردن سموم<sup>۵</sup>، تاول زدن در اثر هیدروژن معمولاً در محیط های خورنده ای که حاوی سمومی برای واکنش آزاد شدن هیدروژن مثل سولفیدها، ترکیبات آرسنیک، سیانیدها و یون های حاوی فسفر هستند اتفاق می افتد و بندرت در محیط های اسیدی خالص واقع می گردند. بسیاری از این سموم در فرآیندهای پالایشگاه ها وجود دارند و بدین دلیل تاول زدن در اثر هیدروژن یکی از مسائل اصلی صنعت نفت می باشد.
- ۵- جایگزین کردن آلیاژ سرعت نفوذ هیدروژن در فولادهای نیکل دار و آلیاژهای با پایه نیکل کمتر بوده و لذا غالباً از این آلیاژها برای جلوگیری از تاول زدن استفاده می کنند. اگر چه تردی هیدروژنی نیز ناشی از نفوذ هیدروژن به داخل فلز یا آلیاژ می باشد و از

<sup>1</sup> - Un killed

<sup>2</sup> - Rimmed

<sup>3</sup> -Clad

<sup>4</sup> - Inhibitors

<sup>5</sup> - Poisons

این نظر به تاول زدن در اثر هیدروژن شباهت دارد، ولی روش های جلوگیری از این نوع خسارت متفاوت است. مثلاً استفاده از فولاد تمیز اثر نسبتاً کمی بر تردی هیدروژنی دارد، زیرا در مکانیزم آن احتیاجی به وجود حفره ها نیست. تردی هیدروژنی را می توان با کاربرد یکی از چند روش زیر حذف نمود:

۱- کم کردن سرعت خوردگی، غالباً تردی هیدروژنی در مرحله عملیات اسید شویی که خوردگی باعث آزاد شدن مقدار زیادی هیدروژن می گردد اتفاق می افتد. با افزودن ممانعت کننده (که بایستی با دقت کافی انتخاب گردد)، خوردگی فلز را می توان به مقدار قابل ملاحظه ای در مرحله اسیدشویی کم کرد و در نتیجه جذب هیدروژن به وسیله فلز نیز کم می شود.

۲- تغییر شرایط آبکاری، جذب هیدروژن<sup>۱</sup> در مرحله آبکاری را می توان با انتخاب صحیح حمام یا وان و کنترل دقیق جریان آبکاری کنترل شود. اگر آبکاری الکتریکی در شرایطی انجام گیرد که در کاتد هیدروژن آزاد گردد، کیفیت رسوبات بد خواهد بود و تردی هیدروژنی نیز واقع می گردد.

۳- پختن یا حرارت دادن<sup>۲</sup>. تردی هیدروژنی مخصوصاً در فولادها، یک پدیده تقریباً رورسیبل است، یعنی اگر هیدروژن را از فلز خارج کنیم خواص مکانیکی فلز تفاوت کمی با فولاد عاری از هیدروژن دارد روش معمولی کم کردن هیدروژن در فولاد، حرارت دادن آن در درجه حرارت های نسبتاً پایین (۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه فارنهایت) می باشد.

۴- جایگزین کردن آلیاژها. فلزاتی که به تردی هیدروژنی مستعدترند فولادهای با استحکالم خیلی بالا می باشند. آلیاژ کردن با نیکل و مولیبدن، این استعداد را کم می کنند.

۵- جوشکاری صحیح. چنانچه تردی هیدروژنی در مرحله جوشکاری بوجود آید، بایستی از الکترودهای مناسب (کم هیدروژن)، استفاده شود. همچنین خشک

---

<sup>۱</sup> -H.Pick up

<sup>۲</sup> - Backing

نگه داشتن محل و اطراف جوش در مرحله جوشکاری بسیار مهم است، زیرا آب و بخار آب منبع اصلی هیدروژن می باشند.

### ۳-۸- خوردگی تنشی<sup>۱</sup>

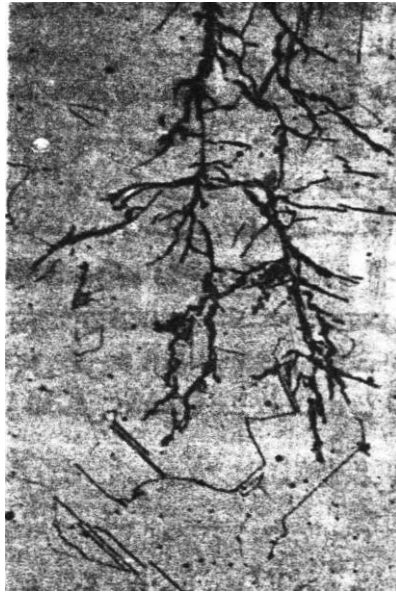
ترک خوردن در اثر خوردگی توام با تنش<sup>۲</sup> که نتیجه اعمال همزمان تنش های کششی و محیط خورنده روی فلز می باشد. عده ای از محققین کلیه انهدام های ناشی از ترک خوردن در محیط های خورنده من جمله انهدام های ناشی از تردی هیدروژنی را SCC نامیده اند لکن این دو نوع ترک خوردن با تغییر پارامترهای محیطی، رفتارهای متفاوتی از خود نشان می دهند. مثلاً حفاظت کاتدی روش موثری برای جلوگیری از SCC است، در حالیکه باعث تسریع تردی هیدروژنی می گردد. نمونه ای از این نوع خوردگی را می توان در خطوط لوله کربن استیل حاوی سیالاتی از قبیل آمونیاک و کاستیک در پالایشگاههای شیرین سازی گاز ترش مشاهده نمود. به این دلیل در این جا این دو نوع ترک خوردن را جداگانه بحث می کنیم.

در مرحله SCC فلز یا آلیاژ تقریباً اصلاً خورده نمی شود، در حالی که ترک های ریزی به داخل آن پیشرفت می کند. شکل ۲۸ این حالت را نشان می دهد. این نوع ترک خوردن نتایج جدی و خطرناکی دارد، زیرا در تنش هایی که در محدوده تنش مجاز طراحی شده قراردارند، واقع می گردد.

---

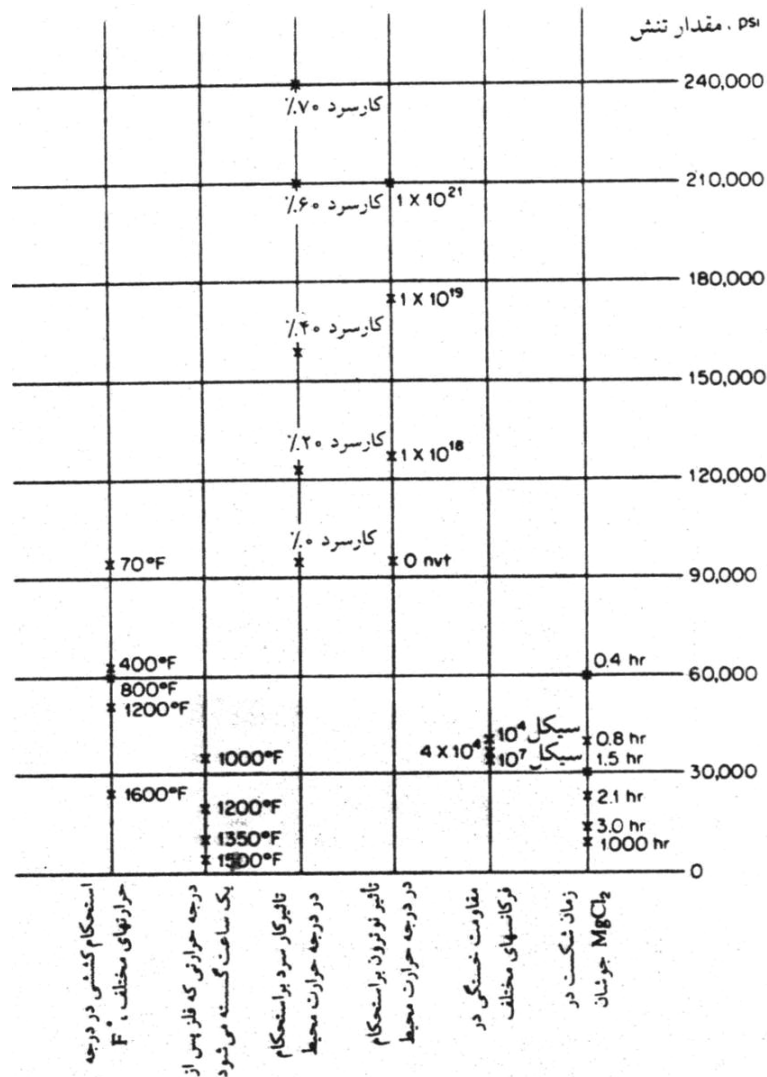
<sup>۱</sup> - Stress Corrosion

<sup>۲</sup> - Stress Corrosion Cracking or SCC



شکل ۲۸: مقطع ترکهای SCC در فولاد زنگ نزن (۵۰۰×) [۱]

در شکل ۲۹ تنشهای لازم برای SCC فولاد زنگ نزن ۳۰۴ نسبت به کل استحکام آن مقایسه شده است. چنانچه این فولاد در معرض کلرور منیزیم ( $MgCl_2$ ) جوشان قرار بگیرد (در ۳۱۰ درجه فارنهایت یا ۱۵۴ سانتیگراد)، قابلیت تحمل تنش (تنش مجاز) آهن به مقداری که در ۱۲۰۰ درجه فارنهایت مجاز است، می رسد.



شکل ۲۹: مقایسه تنش شکست به روش های مختلف با SCC، فلز مورد آزمایش فولاد زنگ نزن ۳۰۴

[۲]

دو مورد کلاسیک SCC، ترک خوردن فصلی<sup>۱</sup> برنج و تردی سودی فولاد<sup>۲</sup> است.

هر دوی این نامگذاری ها بازگو کننده شرایط محیطی است که منجر به SCC شده است. ترک خوردن فصلی به انهدام های ناشی از SCC فشننگ های برنجی اطلاق شده است. در

<sup>۱</sup> - Season Cracking

<sup>۲</sup> - Caustic Embrittlement

فصل بارندگی های شدید، مخصوصاً در مناطق گرمسیر، ترکهایی در محل اتصال محفظه برنجی به گلوله مشاهده می شد. بعداً معلوم شد که عامل محیطی در ترک خوردن فصلی، آمونیاک حاصل از تجزیه مواد آلی بوده است.

در لوکوموتیوهای بخار اولیه، تعداد زیادی از دیگ های بخار که به روش پرچکاری سوراخ و پرچ شروع شده بودند و در این نواحی در مرحله پرچکاری، کار سرد شده بودند، و آنالیز رسوبات سفید رنگی که در این نواحی وجود داشت، نشان داد که مواد قلیایی هیدروکسید سدیم جز اصلی است. به این ترتیب شکست ترد در حضور مواد قلیایی اصطلاح تردی سودی را بوجود آورد. ترک ها خیلی ریز بوده و تعدادشان زیاد است و به وسیله یک محلول رنگی که در آنها نفوذ کرده است، قابل رویت شده اند. در حالی که تنش به تنهایی به طریق معمول در متالورژی مکانیکی اثر می کند (مثلاً خزش، خستگی، گسیختگی) و خوردگی نیز به تنهایی واکنش های انحلال را باعث می شود، اثر هم زمان و توأم این دو با هم گاهی اوقات نتایج ناگواری که در بالا بدان اشاره شد، ببار می آورند.

تمام سیستم های فلز و محیط خورنده باعث SCC نمی شوند. مثال خوبی در این مورد مقایسه بین برنج ها و فولادهای زنگ نزن آستینیتی می باشد. فولادهای زنگ نزن در محیط های کلرور دار ترک می خورند، ولیکن در محیط های حاوی آمونیاک ترد نخواهند خورد درحالی که برنج ها در محیط های آمونیاک دار ترک می خورند و در محیط های کلروردار ترک نمی خورند. بعلاوه تعداد محیط های مختلفی که در آنها یک آلیاژ ترک خواهد خورد، معمولاً کم می باشد. مثلاً فولادهای زنگ نزن در اسید سولفوریک، اسید نیتریک، اسید استیک، یا آب خالص ترک نخواهند خورد. ولیکن در محیط های کلروردار بازی ترک خواهند خورد.

فاکتورهای مهم در SCC درجه حرارت، ترکیب شیمیایی محلول، ترکیب شیمیایی فلز، تنش و ساختمان فلز می باشد. در قسمتهای بعدی این فاکتورها به همراه مطالبی درباره مکانیزم تشکیل و روش های جلوگیری از آنها بحث خواهد گردید.

### ۳-۸-۱- شکل ترکها<sup>۱</sup>

ترکها SCC شبیه ترکهایی که در شکست ترد ایجاد می شوند می باشند در حالی که حقیقتاً ناشی از پروسس های خوردگی موضعی هستند. لکن، اگر چه این ترکها واقعاً ترکهای مکانیکی نیستند. با وجود این، مناسب است که مراحل و اشکال عمومی شکل ۲۸ را به عنوان ترک قلمداد کرد.

در SCC هر دو نوع بین دانه ای<sup>۲</sup> و میان دانه ای<sup>۳</sup> مشاهده می گردد.

ترکهای بین دانه ای در طول مرزها حرکت می کند. در حالی که ترکهای میان دانه ای از داخل دانه ها عبور می نماید شکل ۲۸ مثالی از ترکهای میان دانه ای و شکل ۳۰ مثالی از نوع ترک بین دانه ای می باشد. غالباً در یک آلیاژ، هر دو نوع ترک ممکن است بوجود بیایند. نوع ترک بستگی به محیط خورنده و ساختمان فلز دارد. تغییر نوع و شکل ترک در محیط های مختلف در آلیاژهای پرنیکل، آلیاژهای آهن - کرم و برنج ها دیده شده است.

ترک خوردن معمولاً در جهت عمود بر تنش اعمال شده اتفاق می افتد. ترکهای شکل ۲۸ و ۳۰ به همین منوال بوده اند. در این شکلها، فلز تحت تنش های کششی دو بعدی قرار دارد ترکها در جهات مختلف قرار داشته و شدت شاخه شاخه شدن آنها نیز متفاوت است. در بعضی موارد ترکها شاخه شاخه نیستند. بسته به ساختمان فلز و ترکیب شیمیایی محیط خورنده، شکل ترک می تواند حالت های مختلف فوق الذکر را داشته باشد.

---

<sup>۱</sup> - Crack Morphology

<sup>۲</sup> - Intergranular

<sup>۳</sup> - Transgranular

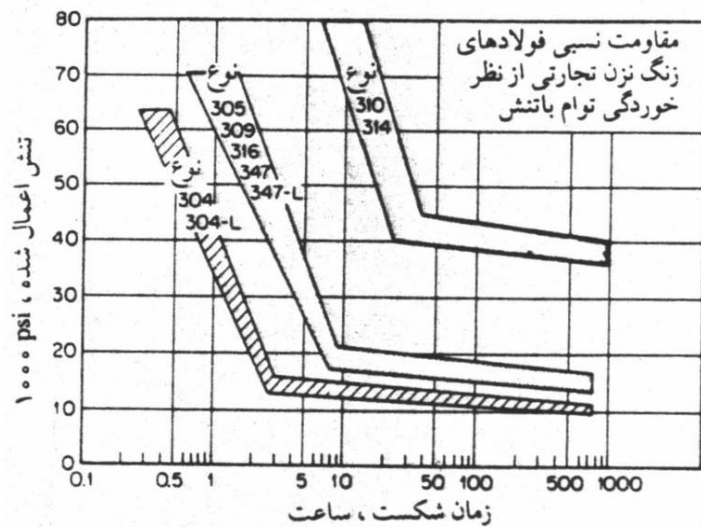




شکل ۳۰: SCC بین دانه ای برنج [۱]

### ۳-۸-۲- اثرات تنش

همانطور که در شکل ۳۱ نشان داده شده است، افزایش تنش، زمان شکست را تقلیل می دهد.



شکل ۳۱: مقاومت نسبی فولادهای زنگ نزن تجارتي به SCC در محلول کلرور منیزیم ۴۲٪ جوشان

[۲]

همچنین به نظر می رسد که برای هر آلیاژ تنشی وجود دارد که در کمتر از آن شکست اتفاق نخواهد افتاد. حد تنش مجاز برای مصونیت از نظر SCC، بستگی به درجه حرارت، ترکیب شیمیایی فلز، و ترکیب شیمیایی محیط دارد. بطور کلی حد تنش مجاز بین ۱۰ تا ۷۰ درصد تنش تسلیم است. برای هر زوج آلیاژ - محیط احتمالاً یک تنش مجاز وجود دارد<sup>۱</sup>، لکن این تنش مجاز را بایستی با احتیاط بکار برد. زیرا شرایط محیطی ممکن است در حین عمل تغییر نمایند.

بنابراین معیار اصلی تنش هایی که باعث SCC می گردند، این است که کششی بوده از یک حدی بالاتر باشند. این تنش ها می توانند هر نوعی اعم از، تنش اعمال شده، پسماند، حرارتی، و یا در اثر جوشکاری باشند. در حقیقت موارد زیادی وجود دارد که SCC بدون وجود تنش خارجی اتفاق افتاده است. فولادهای جوشکاری شده، دارای تنش های پسماند نزدیک نقطه تسلیم می باشند.

محصولات خوردگی نیز از منابع مولد تنش می باشند. در محل های بسته، تنش هایی به بزرگی ۱۰۰۰۰ در واحد Psi می تواند بوسیله محصولات خوردگی بوجود آید.

تاثیر گوه بالغ بر (۱۰ Ksi) ۱۰/۰۰۰ پوند بر اینچ مربع منجر به تنش های خیلی بالایی در راس ترک می گردد زیرا راس ترک یک شیار تیز است که عامل تجمع تنش می باشد.

هوداگ و پیچ نشان می دهند که تنش های به شدت موضعی بالغ بر ۲۰۰۰ مگاپاسکال، تقریباً ۲۸۹ در واحد Ksi حاصل می گردد. این محققان مسئله را از دید مکانیک شکست بررسی نموده اند. تنش های بالا منجر به فرورفتگی<sup>۲</sup> لوله های حرارتی به شرحی که در پاراگراف بعدی خواهد آمد می شوند.

پدیده ای به نام فرورفتگی در نیروگاههای هسته ای مشاهده شده است. لوله های اینکونل در محل عبور از نگهدارنده های فولاد کربنی به داخل، فرورفتگی پیدا می کنند. فضای استوانه ای شکل بین سطح خارجی لوله و سطح داخلی سوراخ در فولاد کربنی بوسیله

---

<sup>1</sup> - Threshold stress

<sup>2</sup> - Denting

محصولات خوردگی پر می شود. حجم محصولات خوردگی که در این شیار بسته ایجاد می شود، بیشتر از حجم فلزی است که خورده شده است و فشار حاصل باعث تورفتگی اینکونل می شود. در این شرایط تنش های بوجود آمده زیادتر از تنش تسلیم آلیاژ است این حالت شبیه تاثر گوه مانند محصولات خوردگی در یک ترک حاصل از خوردگی توام با تنش است.

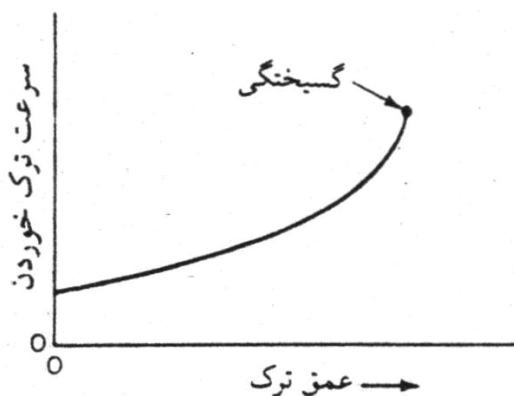
وضعیت مشابهی شامل چدن پر سیلیسیم و چدن خاکستری معمولی در معرض الوئوم (اسید سولفوریک دود کننده) وجود دارد. اسید در طول ورق های گرافیتی به داخل نفوذ می کند، فولاد زمینه را خورده، و با ایجاد فشار در این نواحی مسدود باعث ترک خوردن چدن، که بعضی وقتها ناگهانی است می شود.

### ۳-۸-۳- زمان شکست

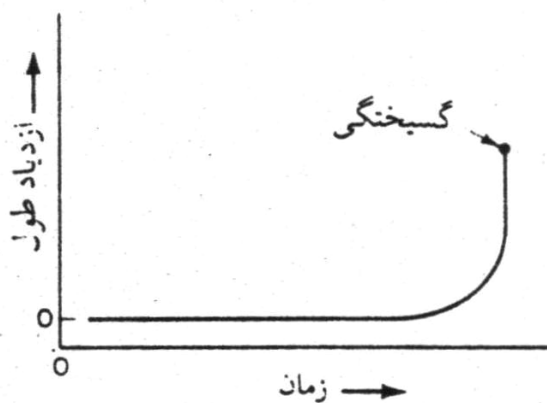
زمان SCC پارامتر مهمی است، زیرا خسارت فیزیکی مهمی که در SCC اتفاق می افتد، در مراحل نهایی صورت می گیرد. با نفوذ ترکها به داخل فلز، سطح مقطع موثر فلز کم می شود و در نتیجه تنش افزایش می یابد و نهایتاً شکست نهایی، مکانیکی خواهد بود.

این مطلب در شکل های ۳۲ و ۳۳ نشان داده شده اند. در شکل ۳۲ رابطه سرعت شکست بر حسب عمق ترک، در نمونه ای که تحت نیروی کششی ثابتی قرار دارد، نشان داده شده است. ابتدا سرعت حرکت ترک تقریباً ثابت است، ولی با پیشروی ترک، سطح مقطع نمونه تقلیل یافته و تنش اعمال شده روی بقیه سطح مقطع نمونه افزایش می یابد. در نتیجه سرعت حرکت ترک نیز با پیشروی خود ترک افزایش می یابد تا موقعی که گسیختگی واقع گردد. قبل از گسیختگی فلز، سطح مقطع فلز آنقدر کم شده است که تنش روی آن مساوی یا بزرگتر تنش نهایی (استحکام نهایی) فلز شده است و انهدام در اثر گسیختگی مکانیکی بوجود می آید. در شکل ۳۳ رابطه بین زمان آزمایش و ازدیاد طول نمونه در مرحله SCC نشان داده شده است. در مراحل اولیه ترک خوردن، پهنای دهانه ترک کم است و ازدیاد طول خیلی کمی در نمونه بوجود می آید. در مراحل بعدی ترکها بازتر

می شوند. قبل از گسیختگی تغییر شکل پلاستیکی قابل ملاحظه ای نیز بوقوع می پیوندد و تغییر طول بزرگی مشاهده می گردد.



شکل ۳۲: سرعت پیشروی ترک نسبت به عمق ترک تحت بارکشی [۲]



شکل ۳۳: ازدیاد طول نمونه به عنوان تابعی از زمان در یک آزمایش SCC با نیروی ثابت [۲]

یک سوال همیشگی و مهم درباره SCC این است که : آزمایش SCC چه مدت بایستی بطول انجامد؟ شکل‌های ۳۲ و ۳۳ نشان می دهند که آزمایش را بایستی تا انهدام نمونه (گسیختگی) ادامه داد. آزمایشات کوتاه مدت SCC، بی فایده خواهند بود، زیرا قبل از

انهدام نمونه شواهد خیلی ضعیفی از نقطه نظر فیزیکی و مکانیکی در اثر ترک خوردن وجود دارد.

### ۳-۸-۴- مکانیزم

اگر چه SCC یکی از مهمترین مسائل خوردگی می باشد، مکانیزم آن هنوز به خوبی روشن نشده است. در تحقیقات خوردگی، این یک سوال بزرگ است که هنوز جواب آن داده نشده است. دلیل اصلی این موضوع روابط پیچیده خواص فلز، فصل مشترک، و محیط خورنده می باشد. به علاوه، بنظر می رسد که مکانیزم SCC در کلیه سیستم های فلز - محیط خورنده یکسان نباشد. قابل اعتمادترین و مفیدترین اطلاعات از تجارب عملی بدست آمده است. تعدادی از مراحل عملیاتی ممکن یا پروسس هایی که مورد استفاده قرار می گیرند در اینجا مورد بحث قرار می گیرد.

در بوجود آوردن و آغاز نمودن ترکها، خوردگی رل مهمی را بازی می کند. یک حفره، شیار، یا غیر یکنواختی دیگر روی سطح باعث تمرکز تنش<sup>۱</sup> در آن نقاط می گردد. تمرکز تنش در راس یک شیار با تقلیل شعاع شیار به شدت افزایش می یابد. ترکهای SCC غالباً از ته حفره ها شروع می گردند.

به مجرد آنکه ترک ایجاد شد، راس ترک دارای شعاع بسیار کوچکی بوده و باعث تمرکز تنش بسیار بالایی می گردد، پردو<sup>۲</sup> با استفاده از تقویت کننده های صوتی نشان داد که ترک پله پله با پرش های کوتاه صورت می گیرد. در حقیقت صدای پینگ پینگ با گوش غیر مسلح شنیده می شد. چون تنش موجود در راس ترک بالاست، لذا در این نواحی تغییر شکل پلاستیک صورت می گیرد. اگر آلیاژ در حال تعادل نباشد، ممکن است استحاله های فازی بوجود آید. فاز جدید می تواند دارای استحکام، حساسیت در برابر هیدروژن یا مقاومت خوردگی متفاوتی داشته باشد. اگر آلیاژ در حالت تعادلی باشد، ممکن است مناطق کار سرد شده به واسطه ظاهر شدن مداوم پله های لغزشی دارای مقاومت

---

<sup>1</sup> - Stress risers

<sup>2</sup> - Pardue

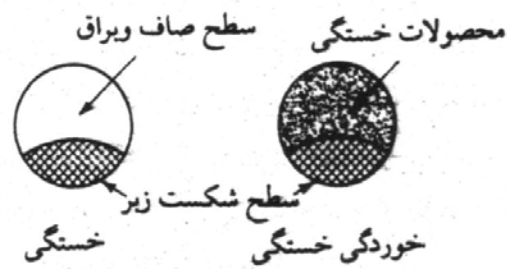
کمتری از نظر خوردگی نسبت به بقیه فلز باشد. در هر صورت با وجود محیط مناسب در دو حالت فوق SCC بوجود خواهد آمد.

### ۳-۹- خوردگی خستگی<sup>۱</sup>

شکست فلز در اثر تنش های متناوب را خستگی می نامند. معمولاً شکستهای خستگی در تنش هایی زیر نقطه تسلیم و بعد از تعداد زیادی نوسانات تنشی اتفاق می افتد. در شکل ۳۴ بطور شماتیکی شکست خستگی یک میله استوانه ای نشان داده شده است. به طور کلی شکست ناشی از خستگی مشتمل بر ناحیه بزرگی است که صاف بوده و ناحیه کوچکی که زبر و خشن بوده و دارای ظاهر کریستالی و شکری است. مطالعات نشان داده اند که در مرحله اشاعه ترکهای خستگی در فلز تنش های متناوب باعث کوبیدن سطوح شکست روی هم دیگر و صاف کردن آنها می گردد. اشاعه ترک ادامه می یابد تا موقعی که سطح مقطع فلز آن قدر کم شود که تنش روی آن از تنش نهایی فلز بیشتر شده و شکست ترد در نمونه واقع می گردد. شکست ترد معمولاً ظاهر زبرتری دارد. ظاهر معمول شکست های ناشی از خستگی منجر به نامگذاری غلط آن به (نسبت دادن این نوع شکست به) کریستالیزاسیون شده است. واضح است که این نام غلط می باشد، زیرا تمام فلزات به صورت کریستالی هستند و سطح خشنی که روی سطح شکسته شده دیده می شود در نتیجه شکست ترد است نه در اثر کریستالیزاسیون.

---

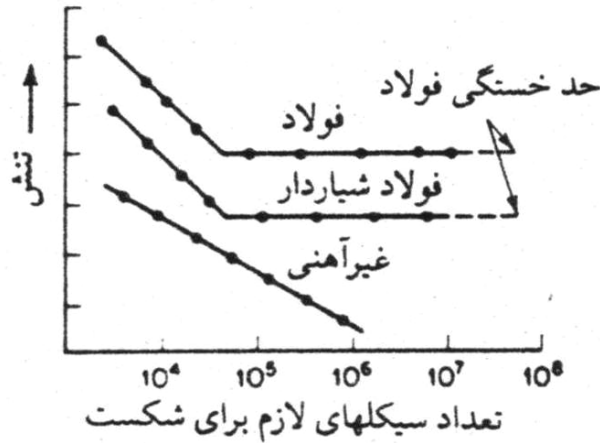
<sup>1</sup> - Corrosion Fatigue, CF



شکل ۳۴: نمایش شماتیکی شکستهای ناشی از خشگی و خوردگی - خشگی [۲]

در آزمایشات خشگی، فلز تحت تنش های متناوب قرار می گیرد و زمان لازم برای شکست را در دامنه های مختلف اندازه می گیرند. نتایج این گونه آزمایشات در شکل نشان داده شده است. عمر خشگی فولاد و سایر آلیاژهای آهنی معمولاً از یک تنش معینی به پایین تر، مستقل از تنش می گردد. همان طور که در شکل ۳۵ نشان داده شده است، این تنش را حد خشگی<sup>۱</sup> می نامند. در حالت کلی اگر فلز تحت تنشی کمتر از حد خشگی قرار بگیرد، تعداد بینهایت سیکل تنش را بدون شکسته شدن تحمل خواهد کرد. همانطوری که در شکل ۳۵ ملاحظه می گردد اگر قبل از آزمایش خشگی، در نمونه یک شیار بوجود آوریم، مقاومت خشگی تقلیل می یابد. مقاومت خشگی مستقیماً با شعاع راس شیار متناسب است. با کم شدن شعاع شیار، مقاومت خشگی نیز کم می شود. فلزات غیر آهنی مثل آلومینیم و منیزیم دارای حد خشگی نیستند. با تقلیل تنش خشگی، مقاومت خشگی یا عمر آنها افزایش می یابد لکن هیچگاه عمر آنها مستقل از تنش نمی گردد.

<sup>۱</sup> - Fatigue limit



شکل ۳۵: نمایش شماتیکی رفتار فلزات آهنی و غیر آهنی از نظر خستگی [۲]

خوردگی - خستگی، تقلیل مقاومت خستگی در اثر وجود محیط خوردند می باشد. بنابراین خوردگی - خستگی بر طبق ظاهر شکست تعیین نمی گردد بلکه بر حسب خواص مکانیکی تعریف می گردد. شکل ۳۴ نمونه کلی شکست ناشی از خوردگی - خستگی را نشان می دهد. معمولاً سطح بزرگی از مقطع شکست به وسیله محصولات خوردگی پوشیده و قسمت کوچکی که در اثر شکست ترد بوجود آمده، خشن و زبر می باشد. توجه کنید که وجود محصولات خوردگی در محل شکست لزوماً بر خوردگی - خستگی دلالت نمی کند. در مرحله خستگی معمولی ممکن است اکسیداسیون سطحی انجام پذیرد و وجود زنگ یا محصولات دیگر خوردگی دلالت بر کم شدن عمر خستگی فلز نیست. تأثیر خوردگی بر عمر خستگی را تنها با آزمایشات خوردگی - خستگی می توان تعیین نمود.

خوردگی - خستگی احتمالاً حالت خاصی از SCC است. لکن نحوه شکست و روش های جلوگیری از آن متفاوت بوده و بهتر است جداگانه بررسی گردد. بعلاوه انهدام های فاجعه آمیز در اثر خوردگی - خستگی در صنایع فضایی، هسته ای، اسکله های دریایی (سکوهای شناور، زیر دریایی ها)، شفت الکتروپمپها و شفت همزن ها توجه مجددی به این مسئله شده، آزمایشات وسیع و مطالعات تئوریک عمیقی انجام گرفته است.



اگرچه مکانیزم و یا مکانیزم های این نوع خوردگی هنوز روشن نشده ولی معلوم شده است که شروع ترکها و رشد آنها در برابر متغیرهای محیطی، عکس العمل های مختلفی نشان می دهد. این نوع خوردگی را می توان در شفت پمپها و میکسرها در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی مشاهده نمود.

### ۳-۹-۱- مکانیزم

مکانیزم خوردگی - خستگی کاملاً روشن نیست، لکن علت این نوع خوردگی بطور کیفی مشخص شده است. آزمایشات خوردگی - خستگی آهن و آلیاژهای آهنی نشان می دهند که رفتار این آلیاژها شبیه رفتار فلزات غیر آهنی در آزمایشات خستگی معمولی است. همچنین به نظر می رسد که خوردگی - خستگی در محیط هایی که باعث حفره دار شدن می شوند، رایج تر است. این دو واقعیت دلالت بر این دارند که علت کم شدن مقاومت خستگی در حضور محیط خوردنده این است که حفره ها به عنوان منابعی برای تمرکز تنش عمل نموده و باعث ایجاد ترکهایی در فلز می گردند. به احتمال زیاد در راس ترک، خوردگی شدیدتر است، و در نتیجه شعاع ترک ناپایدار بوده و چون در اثر تنش های مکانیکی توام با انحلال الکتروشیمیایی، شعاع راس ترک، دائم کمتر می شود (ترک تیز تر می گردد)، منحنی خستگی فلزات آهنی که در معرض محیط خوردنده قرار دارند نیز شبیه منحنی فلزات غیر آهنی است. شکست های ناشی از خوردگی - خستگی معمولاً میان دانه ای<sup>۱</sup> بوده و فاقد شاخه شدن که از ویژگی های اکثر شکستهای ناشی از SCC است، می باشند. مراحل نهایی خوردگی - خستگی شبیه مراحل نهایی خستگی معمولی است. شکست نهایی صد درصد مکانیکی بوده و به محلول خوردنده نیازی ندارد.

---

<sup>۱</sup> - Transgranular

### ۳-۱۰- خوردگی حبابی<sup>۱</sup>

خوردگی حبابی، شکل خاصی از خوردگی سایشی است که در اثر تشکیل حبابهای بخار و هوا در مایع و ترکیدن آنها روی سطح فلز بوجود می آید. خسارت حبابی در توربین های هیدرولیکی، پروانه کشتی ها، پروانه پمپ ها، و سطوح دیگر فلزی که در تماس با مایعات متحرک قرار دارند و در آنها بر اثر سرعت زیاد سیال تغییرات فشار وجود دارد، مشاهده می شود [۲].

قبل از بررسی خوردگی حبابی، ابتدا پدیده کویتاسیون را شرح می دهیم. اگر فشار روی یک مایع مثل آب به مقدار کافی کاهش داده شود، حتی در دمای محیط به جوش خواهد آمد. یک سیلندر پر از آب در نظر بگیرید که دارای پیستون است که در سیلندر محکم قرار دارد. اگر پیستون را بالا ببریم، فشار روی آب کاهش می یابد و حبابهای آب تبدیل به مایع می شوند یا منفجر می شوند. تکرار این پروس با سرعت بالایی شبیه حالت پمپ های آب، باعث می شود که حبابهای بخار آب به سرعت تشکیل شده و از بین بروند. محاسبات نشان داده اند انفجار این حبابها تولید امواج شوکی با فشارهایی به بزرگی ۶۰۰۰۰ در واحد Psi می نمایند. نیروهایی به این بزرگی می توانند باعث تغییر شکل پلاستیکی در بسیاری از فلزات بشوند. دلیل این مطلب در وجود خطوط لغزش در اجزاء پمپ ها و تجهیزات دیگری که در معرض خوردگی حبابی قرار دارند می باشد.

ظاهر خوردگی حبابی تا حدودی شبیه حفره دار شدن می باشد، با این تفاوت که در ناحیه حفره دار شده، حفره ها نزدیک یکدیگر قرار داشته و سطح فلز به طرز قابل ملاحظه ای خشن شده است. خوردگی حبابی ناشی از تاثیر همزمان خوردگی و تنش های مکانیکی است. به این ترتیب که در اثر ترکیدن حبابهای بخار، پوسته های سطح محافظ از بین می روند این مکانیزم در شکل ۳۶ بطور شماتیکی نشان داده شده که مراحل انجام آن به صورت زیر است :

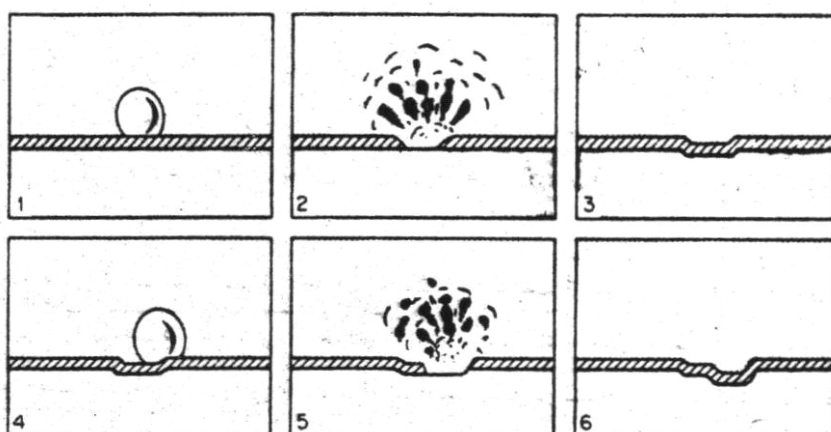
---

<sup>1</sup> - Cavitation Corrosion

۱- روی پوسته محافظ یک حباب تشکیل می شود. ۲- حباب ترکیده و پوسته را از بین می برد. ۳- سطح جدید فلز در معرض محیط خورنده قرار می گیرد. ۴- در همان محل یک حباب دیگر تشکیل می گردد. ۵- حباب ترکیده و پوسته را از بین می برد. ۶- سطح جدید فلز در معرض محیط خورنده قرار می گیرد و پوسته مجدداً تشکیل می گردد.

تکرار این عمل منجر به ایجاد حفره های عمیق می شود و خوردگی افزایش می یابد.

شکل ۳۶ نشان می دهد که برای ایجاد خوردگی حبابی وجود پوسته های سطحی محافظ کاملاً ضروری نیست، زیرا حبابهای منفجر شده دارای قدرت کافی برای کندن ذرات فلزی از روی سطح می باشند. به مجرد این که سطح خشن گردید برای ایجاد این نوع خوردگی مناسبتر می گردد، شکل ۳۶ در عمل، خوردگی حبابی نتیجه عوامل شیمیایی و مکانیکی است.



شکل ۳۶: نمایش شماتیکی مراحل خوردگی حبابی [۲]

بطور کلی خوردگی حبابی را نیز می توان به روش های ذکر شده در جلوگیری از خوردگی سایشی به حداقل رساند. همچنین روش های خاصی نیز در این مورد وجود دارد. خسارت حبابی را می توان با تغییر طراحی به منظور به حداقل رساندن اختلاف فشاری

هیدرودینامیکی در مسیر جریان تقلیل داد و می توان از آلیاژهای مقاومتری استفاده کرد. سطح صاف پروانه ها خسارت حبابی را کم می کند، زیرا سطوح صاف برای جوانه زنی حبابها نامناسب تر هستند. پوشاندن اجزا فلزی با روکش های نرم مثل لاستیک نیز مفید است. لازم است موقع استفاده از این پوشش ها احتیاط شود، زیرا اتصال بین فلز و پوشش غالباً موقع کار از بین می رود. حفاظت کاتدی نیز خسارت حبابی را کم می کند. تاثیر حفاظت کاتدی ظاهراً در اثر تشکیل حبابهای هیدروژن روی سطح فلز است که مثل بالشتک هوا، ضربات ناشی از امواج شوکی را جذب می کند. در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی می توان به خسارتهای ایجاد شده توسط این نوع خوردگی در تجهیزاتی از قبیل پره پمپهای سانتریفیوژ، پیستون کمپرسورها و... اشاره نمود.

### ۳-۱۱- خوردگی سایشی<sup>۱</sup>

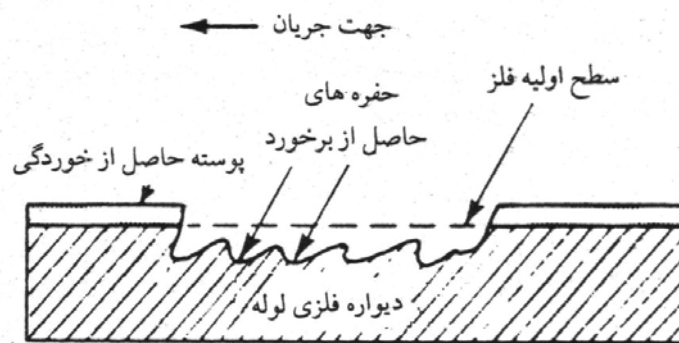
خوردگی سایشی عبارتست از سرعت یافتن یا افزایش سرعت خوردگی یا از بین رفتن یک فلز در اثر حرکت نسبی بین یک مایع خورنده و سطح فلز، معمولاً این حرکت خیلی سریع است و اثرات سایش مکانیکی و یا ساییده شدن وجود دارد. یون های فلزی حل شده روی سطح فلز در اثر حرکت روی سطح باقی نمی مانند، یا محصولات جامد حاصل از خوردگی از سطح فلز به طریق مکانیکی کنده می شوند. گاهی اوقات حرکت باعث تقلیل سرعت خوردگی می گردد، مخصوصاً موقعی که تحت شرایط ساکن، خوردگی موضعی اتفاق بیافتد، لکن این خوردگی سایشی نیست، زیرا سرعت خوردگی افزایش نیافته است.

خوردگی سایشی دارای ظاهری شیار دار<sup>۲</sup>، موجی شکل، سوراخ های کروی شکل و ناهموار می باشد و معمولاً این اشکال در جهت خاصی قرار گرفته اند. شکل ۳۷ نشان دهنده خوردگی سایشی لوله مبدل حرارتی حاوی آب بطور شماتیکی می باشد.

---

<sup>۱</sup> - Erosion Corrosion

<sup>۲</sup> - Gullies



شکل ۳۷: خوردگی سایشی دیواره لوله کندانسور [۲]

در اکثر موارد انهدام های ناشی از خوردگی سایشی در زمانهای کوتاهی اتفاق می افتد، و غیر منتظره بودن آنها عمدتاً بدین خاطر است که آزمایشات خوردگی تحت شرایط ساکن و یا بدون در نظر گرفتن اثرات سایشی انجام گرفته است.

اکثر فلزات و آلیاژها مستعد به خوردگی سایشی هستند. در بسیاری از آنها مقاومت در مقابل خوردگی بستگی به نوع پوسته سطحی (غیرفعال شدن) دارد. مثالهایی در این مورد عبارتند از آلومینیم، سرب و فولاد زنگ نزن. موقعی که این پوسته های محافظ سطحی صدمه می بینند یا ساییده می شوند خوردگی سایشی اتفاق می افتد و در نتیجه فلز یا آلیاژ با سرعت بالایی خورده می شود. فلزاتی که سختی پایینی دارند و به سهولت صدمه می بینند یا به طریق مکانیکی زود ساییده می شوند، مثل مس و سرب، که به شدت مستعد به خوردگی سایشی می باشند. به طور کلی خوردگی سایشی در خطوط لوله هر واحد پالایشگاهی و بیشتر در محلهای اتصالات به وفور دیده می شود.

تعداد زیادی از محیط های خورنده می تواند باعث خوردگی سایشی گردند. که شامل گازها، محلول های آبی، سیستم های آبی و فلزات مذاب می باشد. مثلاً گازهای گرم ممکن است فلز را اکسید نمایند و سپس در سرعت های بالای گاز، پوسته محافظ روی آن را از

بین ببرد. جامدات معلق در مایعات (گل و لای)<sup>۱</sup> مخصوصاً از نقطه نظر خوردگی سایشی مخرب می باشند.

کلیه تجهیزاتی که در تماس با مایعات متحرک می باشند در معرض خوردگی سایشی قرار دارند. بعضی از این تجهیزات عبارتند از : سیستم های لوله کشی، مخصوصاً زانوها<sup>۲</sup> یا پیچ ها<sup>۳</sup>، سه راهی ها<sup>۴</sup>، شیرها<sup>۵</sup>، پمپ های دمنده، دستگاه های گریز از مرکز، پروانه ها<sup>۶</sup> بهم زنها<sup>۷</sup>، تانکهای متحرک<sup>۸</sup>، لوله های مبدلهای حرارتی مثل بویلرها و کندانسورها. پره های توربین، افشانه ها، خطوط نجار و دودکش ها، گیوتین ها<sup>۹</sup>، زره های آسیابها<sup>۱۰</sup>، آسیابها و تجهیزاتی که در معرض پاشیدن<sup>۱۱</sup> قرار دارند.

بعلت وجود خوردگی در فرآیند خوردگی سایشی، بایستی کلیه فاکتورهایی که بر خوردگی اثر می گذارند در نظر گرفته شوند. البته در این جا تنها فاکتورهایی که در رابطه مستقیم با خوردگی سایشی قرار دارند بررسی خواهند شد.

### ۳-۱۱-۱- پوسته های سطحی

ماهیت و خواص پوسته های محافظ سطحی که روی بعضی فلزات و آلیاژها تشکیل می گردد از نظر مقاومت در برابر خوردگی سایشی خیلی اهمیت دارد. توانایی این پوسته ها برای حفاظت فلز بستگی به سرعت یا سهولت تشکیل آنها در مراحل اولیه و تماس با محیط خورنده، مقاومت آنها در مقابل خسارات مکانیکی یا سایش، و سرعت تشکیل مجدد آنها در صورت صدمه دیدن یا از بین رفتن دارد. پوسته سطحی که سخت، متراکم، چسبنده و پیوسته باشد نسبت به موقعیکه پوسته به سهولت سائیده و یا کنده

<sup>1</sup> - Slurries

<sup>2</sup> - Elbow

<sup>3</sup> - Bend

<sup>4</sup> - Tees

<sup>5</sup> - Valves

<sup>6</sup> - Propellers, impellers

<sup>7</sup> - Agitators

<sup>8</sup> - Agitated

<sup>9</sup> - Cutters

<sup>10</sup> - Plates Wear

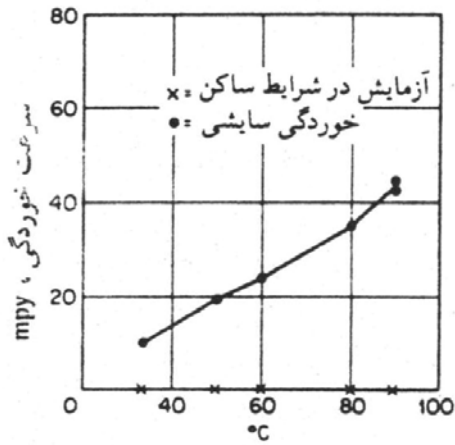
<sup>11</sup> - Spray

شود حفاظت بهتری از خود نشان خواهد داد. اگر پوسته ترد باشد و تحت تنش ترک بخورد و خرد بشود دیگر محافظ نخواهد بود. گاهی اوقات ماهیت پوسته محافظی که روی سطح یک فلز بوجود می آید بستگی به محیط خورنده ای که فلز در آن قرار دارد خواهد داشت، که این عامل تعیین کننده مقاومت خوردگی سایشی در آن محیطی می باشد.

### ۳-۱۱-۲- نوع محیط

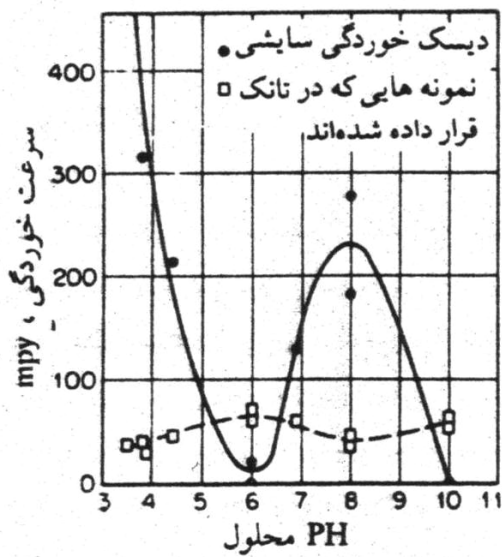
تغییرات سرعت خوردگی فولاد بوسیله آب ساکن در pH های مختلف ظاهراً به خاطر ماهیت و ترکیب پوسته های سطحی است که بوجود می آیند. در شکل ۳۹ اثر pH آب مقطر در ۵۰ درجه سانتیگراد بر خوردگی سایشی فولاد کربنی نشان داده شده است. سرعت خوردگی در pH های ۶ و ۱۰ پایین است و در pH های ۸ و کمتر از ۶ سرعت خوردگی بالاست. پوسته روی نمونه هایی که سرعت خوردگی زیادی از خود نشان داده اند، دانه ای بوده که از  $Fe_3O_4$  تشکیل شده است. در pH های کمتر از ۵ پوسته ترک می خورد که احتمالاً در اثر تنش های داخلی بوده و فلز تازه در معرض محیط قرار گرفته است. در نواحی که سرعت خوردگی پایین است، محصولات خوردگی  $Fe(OH)_2$ ،  $Fe(OH)_3$  بوده که محافظ تر می باشند زیرا از انتقال اکسیژن و یون ها جلوگیری نموده اند. آزمایشات خوردگی سایشی در آب تغذیه بویلر در ۲۵۰ درجه فارنهایت با استفاده از تجهیزات متفاوت دیگری و همچنین تجربیات نیروگاهها نتایج بالا بودن سرعت خوردگی در  $pH = 8$  را تایید می کنند. نتایج آزمایشات مس و برنج در محلول های کلرور سدیم حاوی اکسیژن نشان می دهند که در محلول های اشباع با اکسیژن، مس بیشتر از برنج خورده می شود. پوسته روی مس پوسته سیاه و زرد متمایل به قهوه ای ( $CuCl_2$ ) بوده است. سطح برنج با پوسته خاکستری تیره ( $CuO$ ) پوشیده شده بود. مقاومت بهتر برنج در مقابل خوردگی به پایداری بیشتر یا حفاظت کنندگی بیشتر پوسته خاکستری تیره نسبت داده می شود. مشکلاتی در به دست آوردن نتایج "قابل تکرار" به وجود آمد تا موقعی که یک روش کنترل شده تمیز کردن با مواد قلیایی و خشک کردن برای نمونه اتخاذ شده، این نشان می دهد که پوسته های سطحی که روی مس و برنج تشکیل می شود در اثر

تماس با اتمسفر، سایش، یا دلایل دیگر می تواند اثر مشخصی روی عملکرد خوردگی - سایشی در بعضی شرایط بگذارد.



شکل ۳۸: خوردگی سایشی سرب سخت بوسیله محلول ۱۰ درصد

اسید سولفوریک (سرعت ۳۹ ft/sec) [۲]



شکل ۳۹: اثر PH آب مقطر بر خوردگی سایشی فولاد کربنی در  $50^{\circ}C$  (سرعت ۳۹ ft/sec) [۲]



### ۳-۱۱-۳- سرعت حرکت

سرعت حرکت در خوردگی سایشی رل مهمی بعهدہ دارد. غالباً سرعت به شدت بر مکانیزم واکنش های خوردگی اثر می گذارد. همچنین سرعت های بالا باعث سایش مکانیکی می گردند، مخصوصاً موقعی که محلول حاوی جامدات معلق می باشد. در شکل ۳۸ افزایش شدید سرعت خوردگی در اثر سرعت حرکت نشان داده شده است. شکل ۳۹ نشان می دهد که اگر فاکتور سرعت در نظر گرفته نشود یا سرعت حرکت کم باشد، نتایج کاملاً گمراه کننده خواهد بود. نمونه های آزمایشات استاتیک در این شکل کاملاً هم در حالت سکون نبودند بلکه در تانک، مایع اندکی بهم می خورده است. در جدول ۴ اثر سرعت حرکت بر خوردگی بعضی فلزات و آلیاژها در آب دریا نشان داده شده است. این اطلاعات نشان می دهند که اثر سرعت بین صفر تا مقادیر بالایی متغیر است.

افزایش سرعت حرکت معمولاً باعث افزایش خوردگی می گردد. اثر سرعت ممکن است تا رسیدن به یک سرعت بحرانی صفر باشد یا خیلی کم، و به مجرد رسیدن به سرعت بحرانی به شدت افزایش یابد. جدول ۴ چند مثال را در این مورد نشان می دهد، افزایش سرعت از یک تا ۴ فوت بر ثانیه تاثیر کمی بر سرعت خوردگی داشته لکن در سرعت ۲۷ فوت بر ثانیه خوردگی شدیدی به وجود آمده است. در مورد فلزات پایین جدول سرعت بالای فوق الذکر کمتر از سرعت بحرانی برای آنهاست.

خوردگی سایشی می تواند روی فلزات و آلیاژهایی واقع شود که در سرعت های کم در محیط مورد نظر کاملاً مقاوم بوده اند. مثلاً اجزا شیر آلات فولاد زنگ نزن کروم دار ساده در حالت سخت شده در اکثر کاربردهای مشتمل بر بخار دارای مقاومت عالی هستند، لکن در شیر آلات تروتل یا تقلیل دهنده در فشارهای بالا<sup>۱</sup> شیر شیار می شود.

افزایش سرعت بسته به اثر آن بر مکانیزم خوردگی ممکن است باعث افزایش و یا کاهش سرعت خوردگی گردد. می تواند باعث افزایش سرعت خوردگی فولاد با رساندن بیشتر اکسیژن، دی اکسید کربن، یا سولفید هیدروژن به سطح فلز گردد.

<sup>1</sup> - High pressure steam reducing or throttling valves

جدول ۴: خوردگی فلزات به وسیله آب دریا با سرعت‌های مختلف [۲]

سرعت خوردگی ، mdd (۱)			آلیاژ
(۲) فوت ۱ بر ثانیه	(۳) فوت ۴ بر ثانیه	(۴) فوت ۲۷ بر ثانیه	
۳۴	۷۲	۲۵۴	فولاد کربنی
۴۵	-	۲۷۰	چدن
۱	۲	۳۴۳	برنز سیلیسیم*
۲	۲۰	۱۷۰	برنج آدمیرالتی
۴	۱	۳۳۹	برنز هیدرولیکی
۷	۲	۲۸۰	برنز G
۵	-	۲۳۶	برنز آلومینیم (۱۰٪ آلومینیم)
۲	-	۱۰۵	برنج آلومینیم
۵	-	۹۹	۹۰ مس - ۱۰ نیکل (۰/۸ آهن)
۲	-	۱۹۹	۷۰ مس - ۳۰ نیکل (۰/۰۵ آهن)
<۱	<۱	۳۹	۷۰ مس - ۳۰ نیکل (۰/۵ آهن)
<۱	<۱	۴	مونل
۱	۰	<۱	فولاد زنگ نزن نوع ۳۱۶
۱	-	۳	هاستولی C
۰	-	۰	تیتانیوم

- ۱- میلی‌گرم بر دسی‌متر مربع بر روز
  - ۲- غوطه‌وری در منطقه جزر و مد
  - ۳- غوطه‌وری در جریان آب دریا
  - ۴- متصل به دیسک دوار غوطه‌ور شده
- منبع: شرکت بین‌المللی نیکل ( INCO )

در حضور ممانعت‌کننده‌های خوردگی افزایش سرعت حرکت می‌تواند با رساندن ممانعت‌کننده‌ها به سطح فلز با سرعت بیشتر باعث کمتر شدن سرعت خوردگی گردد. نشان داده شده است که برای حفاظت فولاد در آب آشامیدنی در سرعت‌های حرکت بالا، نیتريت سدیم کمتری لازم است.

مکانیزم های مشابهی برای دیگر انواع ممانعت کننده ها پیشنهاد شده است.

سرعت های بالاتر نیز همچنین می تواند در بعضی موارد سرعت خوردگی را کاهش دهد با جلوگیری کردن از راسب شدن لجن یا کثافات که در غیر این صورت باعث خوردگی شیاری می شوند. از طرف دیگر، جامدات معلق در سرعت های بالای سیال می تواند اثرات سایشی داشته و حفاظت سطحی را از بین ببرند.

### ۳-۱۱-۴- تلاطم<sup>۱</sup>

اکثر انهدام های ناشی از خوردگی سایشی در اثر تلاطم یا جریان توربولانت می باشد. توربولانس باعث بهم زدن و تلاطم بیشتر مایع روی سطح فلز نسبت به جریان لامینار (خطوط جریان مستقیم) می گردد. توربولانس باعث تماس بیشتر بین محیط و فلز گردیده و در نتیجه عامل افزایشده ای در خوردگی سایشی می تواند باشد. شاید متداول ترین مثال در این مورد، انهدام لوله های کندانسورها و مبدلهای حرارتی لوله ای<sup>۲</sup> در مدخل ورودی لوله باشد. این نوع خوردگی را خوردگی مدخل ورودی<sup>۳</sup> می نامند. این خوردگی معمولاً در چند اینچ اول لوله در قسمتی که مایع وارد لوله می شود متمرکز است. در این چند اینچ اول توربولانس وجود دارد زیرا مایع بایستی از یک محفظه بزرگتر (کلاهدک مبدل) به داخل لوله هایی با قطر کوچک جریان پیدا نماید. بعد از این که مایع مسافت کوتاهی را در داخل لوله پیمود جریان لامینار می شود.

نوع جریان به سرعت و مقدار مایع و همچنین به شکل هندسی و نوع طراحی بستگی دارد. علاوه بر سرعت، لبه های تیز، شیارها، رسوبات، تغییر سریع سطح مقطع و موانع دیگر که جریان لامینار را مختل نمایند ممکن است باعث خوردگی سایشی گردد. پروانه ها اجزایی هستند که تحت شرایط توربولانت کار می کنند.

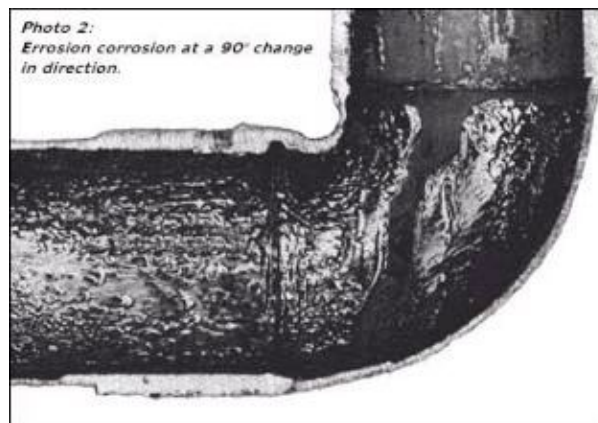
---

<sup>۱</sup> - Turbulance

<sup>۲</sup> - Shell and tube condensor

<sup>۳</sup> - Inlet end corrosion

بیشتر انهدام ها، ناشی از برخورد مایع با سطح فلز می باشند. شکل ۴۰ مثالی از این نوع انهدام می باشد. قسمتهای عمودی و افقی لوله نسبتاً بدون تاثیر مانده بودند لکن در محلی که جهت حرکت مایع تغییر می کند، فلز از بین رفته است. مثال های دیگر پره های توربین بخار، مخصوصاً در قسمتهای خروجی و مرطوب، جدا کننده های تله ای<sup>۲</sup> زانوها، تی ها (T)، اجزا خارجی هواپیما، قطعاتی که روبروی لوله های ورودی تانکها قرار دارند، سایکلونها، و هر کاربرد دیگری که برخورد بین محیط خورنده و فلز در آن وجود دارد. جامدات معلق و گاهی اوقات حبابهای گاز در مایع، اثر برخوردی را افزایش می دهند. حبابهای هوا فاکتور مهمی در تسریع خوردگی برخوردی هستند.



شکل ۴۰: خوردگی زانو در خط کندانس بخار [۴]

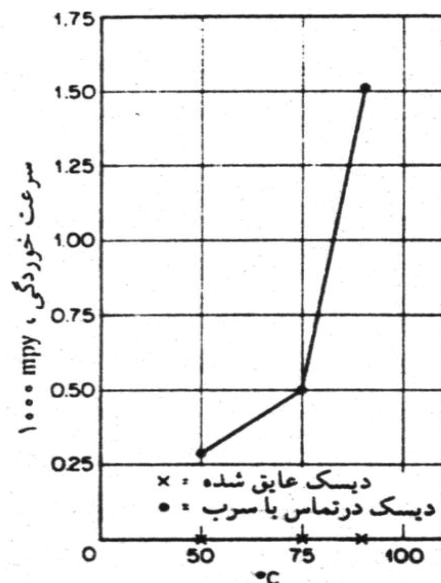
<sup>1</sup> - Impingment

<sup>2</sup> - Entrainment Separator

### ۳-۱۱-۶- اثرات گالوانیک

خوردگی گالوانیکی یا دو فلزی، می تواند بر خوردگی سایشی دو فلز همجنس متصل به هم در یک سیستم متحرک تاثیر بگذارد. تاثیر گالوانیکی تحت شرایط ساکن ممکن است صفر باشد، لکن در اثر حرکت ممکن است به شدت افزایش یابد. شکل ۴۱ نشان می دهد که خوردگی فولاد زنگ نزن نوع ۳۱۶ در اسید سولفوریک با سرعت حرکت بالا، موقعی که به تنهایی در آن محیط قرار داشته صفر است و موقعی که به سرب متصل شده است، سرعت خوردگی آن به شدت افزایش می یابد. پوسته سطحی به وسیله اثر همزمان خوردگی گالوانیکی و خوردگی سایشی از بین رفته است. تماس سرب با آلیاژ نوع ۳۱۶ تحت شرایط ساکن باعث خوردگی نمی شود. ترکهایی که در پوسته  $Fe_2O_4$  تشکیل شده در pH های پایین در شکل ۳۹ بوجود می آید، بدون شک باعث تشدید خوردگی شده است، زیرا پوسته نسبت به فولاد زمینه کاتدی بوده و اختلاف پتانسیل بین آن دو حدود ۵۰۰ میلی ولت است.

تغییرات سرعت می تواند اثرات گالوانیکی عجیبی بوجود آورد. در آب دریا با سرعت حرکت کم، خوردگی فولاد موقعی که در تماس با فولاد زنگ نزن، مس، نیکل، یا تیتانیوم قرار می گیرد تغییر قابل ملاحظه ای نمی کند. در سرعت حرکت بالا، خوردگی فولاد در تماس با فولاد زنگ نزن و تیتانیوم خیلی کمتر از موقعی است که در تماس با مس و نیکل قرار دارد. این خاصیت به پولاریزاسیون کاتدی موثرتر فولاد زنگ نزن و تیتانیوم در سرعتهای بالا نسبت داده می شود.



شکل ۴۱: اثر تماس با سرب در خوردگی سایشی آلیاژ ۳۱۶ به وسیله محلول ۱۰ درصد اسید سولفوریک با سرعت ۳۹ ft/sec [۲]

### ۳-۱۱-۷- نوع فلز یا آلیاژ

مقاومت فلزات و آلیاژها در برابر خوردگی سایشی بستگی به ترکیب شیمیایی، مقاومت خوردگی، سختی و تاریخچه متالورژیکی آنها دارد. مقاومت خوردگی فلزات و آلیاژها عمدتاً بوسیله ترکیب شیمیایی تعیین می گردد. چنانچه فلز فعال باشد، یا آلیاژی که از عناصر فعال تشکیل شده باشد، مقاومت خوردگی آن عمدتاً بستگی به توانایی تشکیل و نگهداری پوسته محافظ دارد، اگر فلز، نجیب تری باشد، دارای مقاومت خوردگی ذاتی خوبی می باشد. بنابراین چنانچه کلیه فاکتورهای دیگر مساوی باشند، فلزی که دارای مقاومت ذاتی بیشتری است در برابر خوردگی سایشی مقاومتر خواهد بود. مثلاً آلیاژ ۸۰ درصد نیکل و ۲۰ درصد کرم مقاومتر از آلیاژ ۸۰ درصد آهن و ۲۰ درصد کرم است زیرا نیکل دارای مقاومت ذاتی بیشتری نسبت به آهن می باشد. به همین دلیل آلیاژ نیکل - مس بهتر از روی - مس می باشد.

افزودن عنصر سوم به آلیاژ، اغلب مقاومت آنرا در برابر خوردگی سایشی افزایش می دهد. افزودن آهن به مس و نیکل باعث افزایش شدید مقاومت در برابر خوردگی سایشی در آب

دریا می شود. این مسئله در جدول ۴ نشان داده شده است. افزودن مولیبدن به فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ نوع ۳۱۶ را بوجود می آورد که در مقابل خوردگی و خوردگی سایشی مقاومتر است. در هر دو مورد، افزودن عنصر سوم باعث ایجاد پوسته پایدارتر و محافظ تری می شود. برنج آلومینوم بهتر از برنج ساده از نظر خوردگی سایشی عمل می کند.

با افزایش کرم تا ۱۳ درصد در آلیاژهای آهن - کرم، مقاومت خوردگی سایشی در آبهای معدنی اسیدی بطور خطی افزایش می یابد. در این درصد و بالاتر از آن، خوردگی اتفاق نمی افتد. فولادهای کم آلیاژ کرم دار نسبت به فولادهای کرم دار ساده مقاومت بیشتری به خوردگی سایشی در آب دیگهای بخار در درجه حرارت بالا دارند. نوع ۳ آلیاژ نایزیست<sup>۱</sup> (چدن با ۳۰ درصد نیکل، ۳ درصد کرم) تحت شرایط خوردگی سایشی در آب دریا به مدت ۶۰ روز اصلاً خورده نشده، درحالی که چدن معمولی به شدت از بین رفته بود.

خوردگی سایشی فولادهای زنگ نزن و آلیاژهای زنگ نزن بسته به ترکیب شیمیایی آنها متفاوت است. دوریمت ۲۰، در اسید نیتریک دود کننده، در آب دریا و چندین محیط دیگر مقاومت بهتری نسبت به ۸-۱۸ دارد. علت این عمل نه فقط بهتر بودن مقاومت خوردگی ذاتی این آلیاژ است بلکه همچنین در اثر پوسته های محافظ تری است که روی آنها بوجود می آید.

فلزات نرم از نظر خوردگی سایشی ضعیف ترند، زیرا مقاومت سایشی مکانیکی آنها پایین تر است. سختی<sup>۲</sup> معیار نسبتاً خوبی از مقومت سایشی مکانیکی است. لکن لزوماً در پیش بینی مقاومت خوردگی سایشی معیار خوبی نخواهد بود. روش های زیادی برای تولید فلزات و آلیاژهای سخت و یا سخت کردن آنها وجود دارد. یک روش مطمئن برای بهبود مقاومت خوردگی سایشی سخت کردن بوسیله محلول جامد<sup>۳</sup> می باشد. این روش مشتمل است بر اضافه کردن یک عنصر به عنصر دیگر برای بوجود آوردن محلول جامدی که در مقابل خوردگی مقاوم است و ذاتاً سخت می باشد. این آلیاژها را بوسیله عملیات حرارتی

---

<sup>1</sup> - Ni-Resist

<sup>2</sup> - Hardness

<sup>3</sup> - Solid Solution Hardening

نمی توان نرمتر یا سخت تر نمود. بهترین و آشناترین مثال چدن پر سیلیسیم (۱۴/۵ درصد سیلیسیم) می باشد. این آلیاژ شاید مقاومترین فلز از دسته فلزات غیر قیمتی است و تنها آلیاژی است که می توان آن را در اکثر شرایط خوردگی سایشی بسیار شدید بکاربرد.

سخت کردن بوسیله عملیات حرارتی باعث تغییراتی در ساختمان میکروسکوپی می شود و غیر یکنواختی حاصل از آن معمولاً باعث تقلیل مقاومت خوردگی می شود. مثلاً فولادهای زنگ نزن سختی رسوبی در شرایط خوردگی سایشی به خوبی نوع ۳۰۴ عمل نمی کنند.

### ۳-۱۲- خوردگی شکافی<sup>۱</sup>

اکثراً در شیارها و نواحی دیگری روی سطح فلز که حالت مرده دارند<sup>۲</sup> و در معرض محیط خورنده قرار دارند، خوردگی موضعی شدیدی اتفاق می افتد. این نوع خوردگی معمولاً همراه با حجم های کوچک محلول ها یا مایعات که در اثر وجود سوراخ، سطوح واشرها، محل روی هم قرارگرفتن دو فلز<sup>۳</sup>، رسوبات سطحی و شیارهای زیر پیچ، مهره ها، و میخ پرچ ها ساکن شده اند یا به اصطلاح حالت مرده پیدا کرده اند، می باشد در نتیجه این نوع خوردگی را خوردگی شیار یا گاهی اوقات خوردگی لکه ای یا واشری نیز می نامند [۴].

### ۳-۱۲-۱- فاکتورهای محیطی

مثالهایی از رسوباتی که ممکن است باعث خوردگی شیار (یا خوردگی لکه ای) بشوند عبارتند از: ماسه، کثافات، محصولات خوردگی و جامدات دیگر. رسوب بعنوان یک مانع عمل می کند و در زیر آن محلول به صورت ساکن در می آید. رسوبات می توانند محصولات خوردگی نیز باشند. شکل ۴۲ خوردگی شیار یک کویل حرارتی را نشان می دهد. جامدات معلق نامحلول روی سطح کویل راسب شده و در مثال حاضر باعث

<sup>1</sup> - Crevice Corrosion

<sup>2</sup> - Shielded areas

<sup>3</sup> - Lap joints



خوردگی نشان داده شده گردیده است. جداره داخلی تانک هیچگونه اثری از خوردگی نشان نداده زیرا در این نواحی رسوبی بوجود نیامده است.



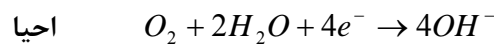
شکل ۴۲: خوردگی شیاری یک کویل حرارتی [۴]

تماس بین سطوح فلز و غیر فلز نیز می تواند باعث خوردگی شیاری گردد. این حالت در مورد بعضی واشرها پیش می آید. مثالهایی از این گونه واشرها که می توانند باعث این نوع خوردگی گردند عبارتند از چوب، پلاستیک، لاستیک، شیشه، بتن، آزبست، موم و پارچه.

برای عمل کردن بعنوان یک محل خوردگی، شیار بایستی به اندازه کافی باز باشد تا مایع بتواند داخل آن شود، لکن بایستی آن قدر نیز باریک باشد تا یک منطقه ساکن محلول بوجود آورد. بدین دلیل است که خوردگی شیاری معمولاً در شیارهایی با دانه هایی به عرض چند هزارم اینچ یا کمتر اتفاق می افتد. این نوع خوردگی بندرت در شیارهای بازتر (مثلاً به عرض حدود ۳ میلیمتر) اتفاق می افتد. واشرهای الیافی که دارای خاصیت جذب آب می باشند، تشکیل یک محلول کاملاً ساکن روی سطح فلانچ داده و شرایط تقریباً ایده آلی را برای خوردگی شیاری فراهم می آورند.

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

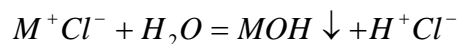
برای نشان دادن مکانیزم خوردگی شیاری، یک اتصال پرچ شده از فلز M (مثل آهن یا فولاد) را که در آب دریا قرار دارد، در نظر بگیرید (pH = 7)، شکل ۴۳. همانطور که قبلاً گفته شد، واکنش کلی مشتمل بر انحلال فلز M و احیا اکسیژن به یون های هیدروکسیل می باشد یعنی :



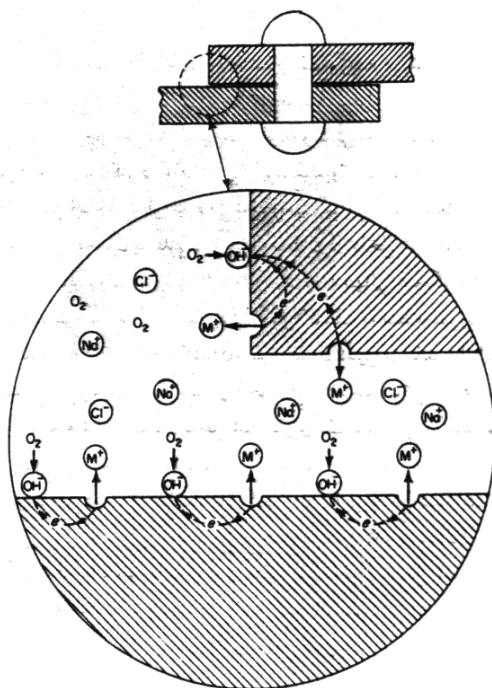
ابتدا این واکنش ها بطور یکنواخت روی تمام سطح واقع می شوند، از جمله داخل شیار. اصل بقا بار الکتریکی در فلز و در داخل محلول برقرار است. هر الکترونی که در اثر تشکیل یون فلز بوجود می آید، به سرعت بوسیله واکنش احیا اکسیژن مصرف می شود. همچنین در ازای هر یون فلز در محلول، یک یون هیدروکسیل بوجود می آید. بعد از یک زمان کوتاه، اکسیژن داخل شیار، تمام می شود (بعلت ساکن بودن محلول در شیار و عدم دسترسی آن به کل محلول یا عدم کانوکسیون محلول در داخل شیار)، لذا در این ناحیه دیگر احیا اکسیژن صورت نمی گیرد. البته این مسئله به تنهایی هیچگونه تغییری در کل خوردگی نمی دهد. چون سطح داخل شیار معمولاً نسبت به سطح بیرونی فلز خیلی کوچک است، سرعت کلی احیا اکسیژن، تقریباً بدون تغییری ماند. بنابراین سرعت خوردگی نسبت به موقعی که اصلاً شیاری وجود نداشته باشد، یکی خواهد بود.

تخلیه یا تمام شدن اکسیژن داخل شیار دارای یک تاثیر غیر مستقیم مهم می باشد که با ادامه خوردگی مهم تر می شود. بعد از تمام شدن اکسیژن در داخل شیار احیا اکسیژن

صورت نمی گیرد، در حالی که حل شدن فلز  $M$  در داخل شیار همچنان ادامه می یابد، شکل ۴۴، بنابراین تجمعی از بارهای مثبت ( $M^+$ ) در محلول داخل شیار بوجود می آید که لزوماً با مهاجرت یون های منفی کلر محلول بداخل شیار بایستی خنثی گردد. در نتیجه غلظت کلرورفلز در داخل شیار افزایش می یابد. به استثنای فلزات قلیایی (مثل سدیم و پتاسیم) نمک های فلزی شامل کلورها و سولفاتها در آب هیدرولیز می شوند.

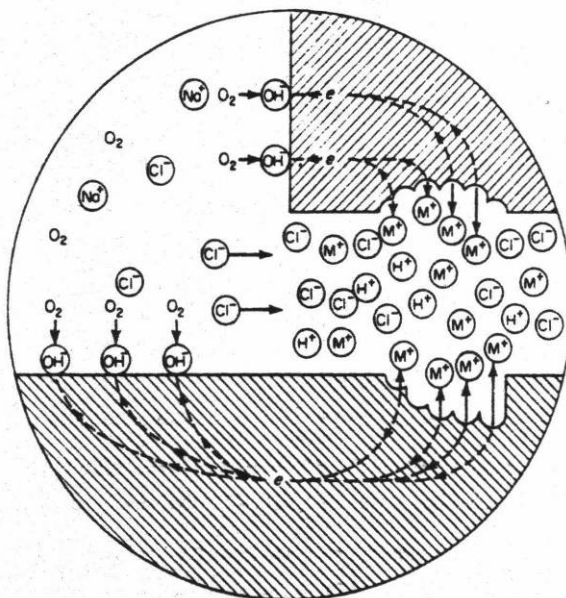


معادله فوق نشان می دهد که محلول آبی کلورهای فلزات در آب تجزیه شده، هیدروکسید نامحلول و اسید آزاد بوجود می آید. به دلایلی که هنوز علت آن مشخص نشده هم یون کلر و هم یون هیدروژن سرعت خوردگی اکثر فلزات و آلیاژها را افزایش می دهند. این یون ها به دلیل مهاجرت و هیدرولیز در شکاف ها وجود دارند و بنابراین همانطوری که در شکل ۴۴ نشان داده شده باعث افزایش سرعت حل شدن فلز  $M$  خواهند شد.



شکل ۴۳: خوردگی شیاری - مراحل اولیه [۳]

افزایش سرعت حل شدن باعث افزایش مهاجرت یون ها می گردد و در نتیجه یک فرآیند شتاب گیرنده<sup>۱</sup> یا یک واکنش اتو کاتالیتیک بوجود خواهد آمد. نشان داده شده است که محلول داخل شیارهایی که در معرض محلول رقیق نمک طعام با pH خنثی قرار گرفته اند پس از آزمایش دارای غلظت یون کلر ۳ تا ۱۰ برابر غلظت محلول اصلی و دارای pH ۲ تا ۳ بوده اند. با افزایش خوردگی در داخل شیار، سرعت احیا اکسیژن در سطوح مجاور همانگونه که در شکل ۴۴ نشان داده شده نیز افزایش می یابد. بدین ترتیب سطوح مجاور شیار به طریق کاتدی حفاظت می شود. بنابر این در مرحله خوردگی شیاری، خوردگی در شیار متمرکز است درحالیکه سطوح اطراف شیار یا اصلاً خورده نمی شوند یا خیلی کم خورده می شوند.



شکل ۴۴: خوردگی شیاری - مراحل بعدی [۳]

<sup>1</sup> - Rapidly accelerating

مکانیزم فوق با ویژگی های خوردگی شیاری مطابقت دارد. این نوع خوردگی در اکثر محیطها اتفاق می افتد، اگرچه معمولاً در محیط هایی که محتوی کلرور با شند، بسیار شدیدتر است. 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 می یابد، به جلو می رود.

فلزات یا آلیاژهایی که مقاومت خوردگی آنها در اثر پوسته های اکسیدی یا لایه های غیر فعال روی سطح آنها است بیشتر در معرض این نوع خوردگی قرار می گیرند، این پوسته ها بوسیله غلظت های بالای یون های کلر و هیدروژن از بین می روند و سرعت انحلال بشدت افزایش می یابد. این نوع خوردگی را می توان در زیر واشرها و درزها جایی که سیال بصورت ساکن وجود داشته باشد مشاهده نمود.

### ۳-۱۳- خوردگی رسوبی

این خوردگی همان طور که از نامش مشخص است در زیر رسوبات تشکیل شده بر روی فلز بوجود می آید. با ایجاد رسوب بر روی فلز میزان اکسیژن در مناطق خارجی آن بیشتر از مناطق زیر رسوب خواهد شد که این موضوع سبب ایجاد پیل اختلاف دمشی در این مناطق می شود و خوردگی در مناطق زیر رسوب بوجود می آید. مکانیزم ایجاد این خوردگی در بخش انواع پیلها توضیح داده شده است. این خوردگی در قسمتهای داخلی و خارجی تیوبهای مبدلهای حرارتی و بدنه داخلی دیگهای بخار شایع می باشد. در این تجهیزات به دلیل شیب حرارتی موجود در تجهیز شرایط جهت ایجاد رسوب مهیا می باشد همچنین میزان آلاینده های موجود در سیال مانند یونهای کلسیم، منیزیم و سدیم عوامل اصلی در ایجاد رسوب در تجهیزات می باشند.

با حذف رسوبات ایجاد شده از روی سطح و همچنین استفاده از بازدارنده های حذف رسوب می توان از ایجاد این خوردگی جلوگیری نمود.

### ۳-۱۴- خوردگی بیولوژیکی<sup>۱</sup>

خوردگی بیولوژیکی از انواع خوردگی نیست، بلکه از بین رفتن یا انهدام یک فلز بوسیله پروسس های خوردگی که به طور مستقیم یا غیرمستقیم در نتیجه فعالیت موجودات جاندار است می باشد. این موجودات شامل انواع میکروسکوپی مثل باکتری ها و انواع ماکروسکوپی مثل جلبک ها و جانوران دریایی دیگر هستند. موجودات میکروسکوپی و ماکروسکوپی در محیط های دارای pH های ۰ تا ۱۱، درجه حرارت های ۳۰ تا ۱۸۰ درجه فارنهایت و فشارهای تا ۱۵۰۰۰ در واحد Psi زندگی می کنند و تکثیر می یابند. فعالیت های بیولوژیکی ممکن است بر خوردگی در محیط های مختلفی مثل خاک، آب طبیعی و آب دریا، محصولات نفتی و مایعات روغنکاری تاثیر بگذارد [۵]. نمونه ای از این نوع خوردگی را می توان در قسمتهای خارجی خطوط لوله انتقال زیرزمینی و همچنین سیستمهای آب کولینگ در واحدهای نفت و گاز مشاهده نمود.

این موجودات بعضی مواد را تغذیه نموده و مواد دیگر بوجود می آورند. این پروسس ها بطرق زیر می تواند بر رفتار خوردگی موثر باشد :

- ۱- با تاثیر مستقیم بر واکنش های آندی و کاتدی
- ۲- با تاثیر بر پوسته محافظ سطحی
- ۳- بوجود آوردن محیط های خورنده
- ۴- با تولید رسوبات

این اثرات بسته به محیط و اجرا بیولوژیکی ممکن است تک تک یا با یکدیگر واقع شوند.

---

<sup>1</sup> - Microbiological Corrosion



شکل ۴۵: نمونه ای از تاثیر باکتری های تولید رسوب در خوردگی یک خط لوله [۵]

### ۳-۱۴-۱- موجودات میکروسکوپی

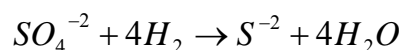
معمولاً موجودات میکروسکوپی بر حسب توانایی آنها برای رشد در حضور یا غیاب اکسیژن طبقه بندی می شوند. موجوداتی را که در فرآیندهای سوخت و ساز خود به اکسیژن نیاز دارند هوازی<sup>۱</sup> می نامند. اینها فقط در محیط های مغذی حاوی اکسیژن حل شده رشد می کنند. دسته دیگری بی هوازی<sup>۲</sup> هستند، یعنی بهترین شرایط برای رشد آنها محیط های با اکسیژن کم یا بدون اکسیژن می باشد [۱۱].

اگرچه تشدید خوردگی بوسیله موجودات میکروسکوپی خیلی متداول است، تحقیقات جامع کمی برای مشخص کردن این موجودات و مکانیزم دقیق کار آنها صورت گرفته است. در زیر بعضی از موجودات میکروسکوپی که کامل تر مطالعه شده اند، به همراه بعضی که کمتر شناخته شده اند بحث می گردد.

<sup>۱</sup> - Aerobic

<sup>۲</sup> - Anaerobic

احتمالاً مهمترین باکتری بی هوازی که بر رفتار خوردگی لوله ها و تجهیزات فولادی دیگری که در زیر زمین قرار دارند تاثیر می گذارد، انواع احیاء کننده سولفات (دی - دسولفوریکن)<sup>۱</sup> می باشند. این باکتری ها بر طبق واکنش شماتیکی زیر سولفات را به سولفید احیاء می کنند :



منبع هیدروژن واکنش فوق الذکر، هیدروژن آزاد شده موقع انجام واکنش خوردگی یا هیدروژن مشتق شده از سلولز، شکر یا محصولات آلی دیگری که در خاک وجود دارند، می باشند.

باکتری های احیاء کننده سولفات تحت شرایط بی هوازی مثل خاک رس مرطوب، لجنها<sup>۲</sup> و باتلاقها<sup>۳</sup> خیلی متداول هستند. وجود یون سولفید به شدت بر واکنش های کاتدی و آندی که روی سطوح آهن اتفاق می افتد تاثیر می گذارد. سولفید باعث مختل شدن واکنش های کاتدی، مخصوصاً واکنش آزاد شدن هیدروژن و تشدید انحلال آندی می شود. در اکثر شرایط، تشدید انحلال آندی که منجر به افزایش خوردگی می شود مهمترین تاثیر می باشد. واکنش فوق نشان می دهد که درحضور باکتری های احیاء کننده سولفات محصول خوردگی سولفید آهن است و موقعی که در تماس با یون فرو و یون های سولفید داشته باشد، راسب می گردد.

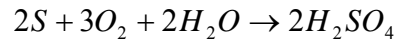
<sup>۱</sup> - D.Desulfuricans

<sup>۲</sup> - Boggy

<sup>۳</sup> - Marshes



باکتریهای هوازی اکسید کننده گوگرد مثل تیوباسیلوس تیواکسیدان ها<sup>۱</sup> قادرند گوگرد یا ترکیبات گوگردی بر طبق واکنش زیر را به اسیدسولفوریک اکسید نمایند.

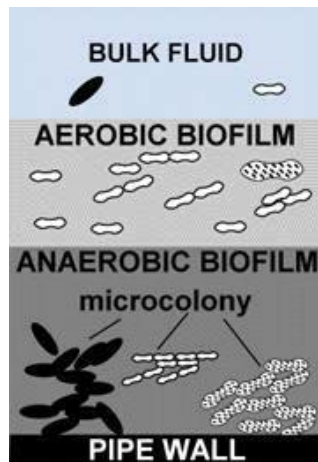


بهترین محیط برای زندگی این موجودات محیط های با pH کم می باشد و می توانند بطور موضعی اسیدسولفوریک با غلظت تا ۵٪ وزنی تولید نمایند. بدین ترتیب، باکتری های اکسیدکننده گوگرد قادرند شرایط بسیار خورنده ای ایجاد نمایند. این اجزا برای زنده ماندن نیاز به گوگرد داشته و در میادین نفتی، در اطراف و در داخل سیستم لوله کشیهای فاضلاب که حاوی مواد آلی گوگرددار می باشند وجود دارند. در مورد خطوط فاضلاب، باکتری های اکسیدکننده گوگرد باعث خوردگی سریع لوله های سیمانی می شوند.

باکتریهای احیاء کننده سولفات و اکسید کننده گوگرد می توانند با تغییر شرایط خاک به طور دوره ای عمل نمایند. بدین معنی که باکتری های احیاء کننده سولفات در فصل های بارندگی که خاک مرطوب است و هوای آن خارج می شود به سرعت رشد کنند، و باکتریهای اکسیدکننده گوگرد در فصل های خشک که هوا به داخل خاک نفوذ می کند به سرعت رشد نمایند. در بعضی مناطق، این تغییرات دوره ای باعث وارد آمدن خسارات وسیعی به خطوط لوله های فولادی زیرزمینی می شود. همچنین واضح است که حضور موجودات میکروسکوپی شرایط اختلاف هوا<sup>۲</sup> را در خاک ها تشدید می کنند.

<sup>۱</sup> - Thiobacillus thiooxidans

<sup>۲</sup> - Differential aeration



شکل ۴۶: ترتیب موقعیت باکتری های هوازی و بی هوازی در خط لوله زیر زمینی [۵]

### ۳-۱-۱۴-۳- موجودات میکروسکوپی دیگر

موجودات میکروسکوپی دیگری نیز وجود دارند که به طور مستقیم یا غیر مستقیم بر رفتار خوردگی فلزات تاثیر می گذارند و هنوز عمیقاً مطالعه نشده اند. مثلاً چندین نوع باکتری وجود دارد که از هیدروکربن ها تغذیه می کنند و باعث خراب شدن پوششهای قیری لوله ها<sup>۱</sup> می شوند. باکتری آهن گروهی از موجودات میکروسکوپی هستند که آهن فرو را از محلول جذب نموده و آنرا به صورت هیدروکسید فرو یا فریک ورقه ای در اطراف دیواره های سلول خود راسب می کنند. رشد باکتری آهن غالباً باعث ایجاد تاول هایی<sup>۲</sup> روی سطح فولاد شده که منجر به خوردگی شیاری می گردد. بعضی باکتری ها قادرند آمونیاک را به اسیدنیتریک اکسید نمایند. اسیدنیتریک رقیق باعث خوردگی آهن و اکثر فلزات دیگر می شود. لکن در اکثر خاک ها مقدار آمونیاک آن قدر بالا نیست که باعث تجمع قابل ملاحظه اسیدنیتریک گردد. ولی این نوع باکتری ها در محلهایی که از کودهای شیمیایی آمونیاکی به طور وسیعی استفاده شده و در زیر این مزارع خطوط لوله قراردارند ممکن است مهم باشند. بالاخره اکثر باکتریها دی اکسیدکربن نیز تولید می کنند که

<sup>۱</sup> - Asphaltic

<sup>۲</sup> - Tubercles

می تواند اسیدکربنیک تشکیل داده و خوردگی را افزایش دهد. در جدول ۵ بعضی از مهمترین موجودات میکروسکوپی و ویژگی های آنها آمده است.

جدول ۵: خواص فیزیولوژیکی جانوران میکروسکوپی [۲]

گروه و نوع	نیاز اکسیژن	اجزای خاک " احیاء یا اکسید شده "	محصول نهایی اصلی	محل طبیعی	pH تقریبی اپتیمم واکنش	محدوده های حرارتی °C
احیاء کننده سولفات (دسولفو و بیرو دسولفو) ریکن	بی هوازی	سولفات ها، تیوسولفات ها، سولفیت ها، گوگرد، هیپوسولفیدها	سولفید هیدروژن	آب، گل، فاضلاب، چاه های نفت، خاکها، لجن ها، بتن	اپتیمم ۶.۷/۵ رشد آهسته	اپتیمم ۲۵.۳۰ ماکزیمم ۵۵-۶۵
اکسید کننده گوگرد (تیو) باسیلوس تیواکسیدان ها	هوازی	گوگرد سولفیدها، تیوسولفات ها	اسید سولفوریک	کود گیاهی خاک، فسفات های گوگرد سنگ (rock) خاکها حارثی ترکیبات گوگردی که کاملاً اکسید نشده اند	اپتیمم ۲.۴ حدود ۰/۵-۶	اپتیمم ۲۸.۳۰ رشد آهسته ۱۸-۳۷
تیوسولفات اکسید کننده (تیوباسیلوس تیوپاروس)	هوازی	تیوسولفات ها، گوگرد	تیوسولفات سولفات و گوگرد	بطور وسیعی پخش می شود آب دریا و آب رودخانه، گل، فاضلاب و خاک	اپتیمم: نزدیک به خنثی حدود ۷-۹	اپتیمم ۳۰
باکتری آهن (کرنو) تریکس Crenothrix لپتوتریکس (Laptothrix)	هوازی	کربنات آهن، بی کربنات آهنی، بی کربنات منگنز	هیدروکسید فریک	آب های ساکن و متحرک حارثی نمک های آهن و مواد آلی	اپتیمم ۲۴ حدود ۵-۲۰	اپتیمم ۲۴ حدود ۵-۲۰

منبع : F. E. Kulman, *Corrosion*, 9:11 (1953).

### ۳-۱۴-۲- موجودات میکروسکوپی

#### ۳-۱۴-۲-۱- قارچ ها و کپک ها<sup>۱</sup>

در واقع قارچ و قارچ های کپکی یکی هستند، این دو نام به گروهی از گیاهان که فاقد کلروفیل هستند اطلاق می گردد. این موجودات مواد آلی را جذب نموده و مقادیر قابل ملاحظه ای اسیدهای آلی منجمله اسیداکزالیک، لاکتیک، استیک و سیتریک تولید می نمایند. قارچ ها می توانند روی اجسام مختلف رشد کنند و مشکل بزرگی هستند، مخصوصاً در مناطق گرمسیری. آشناترین نوع این نوع خوردگی کپک زدن چرم و پارچه های دیگر می باشد. به علاوه قارچ می تواند باعث خوردگی لاستیک، سطح فولاد با

<sup>1</sup> - Fungus and Mold

یا بدون پوشش شود. در بسیاری موارد وجود قارچ صدمه مکانیکی زیادی وارد نمی کند ولی به ظاهر محصول صدمه می زند و نامطلوب می باشد. علاوه بر تولید اسیدهای آلی، قارچ می تواند آغازگر خوردگی شیاری روی سطوح فلزی باشد.

با تمیز کردن در فواصل زمانی معین می توان از رشد کپک های قارچی جلوگیری نمود یا آنرا کاهش داد. همچنین کاهش رطوبت نسبی موقع نگهداری در انبار یا کاربرد مواد آلی سمی (مثل وپوله دوژانسین) نیز در تقلیل رشد کپک های قارچی روی سطوح فلزی موثر می باشند. رشد کپک های قارچی روی لاستیک مخصوصاً در کابل های زیرزمینی مسئله است، چون سوراخ شدن موضعی کامل لاستیک باعث نشت جریان می گردد. جایگزینی لاستیک مصنوعی به جای لاستیک طبیعی روش موثری برای جلوگیری از این اتفاق می باشد.

### ۳-۱۴-۲-۲- موجودات آبی

آب شیرین و آب شور می توانند حاوی هزاران نوع جانوران و گیاهان آبی شامل کشتی چسب<sup>۱</sup>، صدف باریک<sup>۲</sup>، جلبک و غیره باشند. این جانوران و گیاهان موقع رشد به سطح فلز می چسبند. تجمع این موجودات باعث خوردگی شیاری و احتمالاً مهمتر، باعث لجن گرفتن<sup>۳</sup> سطح فلز می گردد. کشتی چسب ها و موجودات دیگر به سرعت در کف کشتیها رشد نموده و باعث مشکل تر شدن حرکت و افزایش مقدار سوخت لازم برای حرکت می شوند. یک کشتی که به سختی کثیف شده باشد ممکن است مصرف سوخت آن ۳۰٪ افزایش یابد. به همین ترتیب، تجمع موجودات ماکروسکوپی در مبدل های حرارتی و وسایل شبیه آنها باعث کاهش شدید انتقال حرارت و حرکت سیال شده و ممکن است باعث گرفتگی کامل گردد.

تجمع موجودات زنده ماکروسکوپی بستگی به شرایط محیطی دارد. حادثترین مسائل در آبهای نسبتاً کم عمق اتفاق می افتد، زیرا در آبهای عمیقتر سطحی وجود ندارد که

<sup>۱</sup> - Barnacles

<sup>۲</sup> - Mussels

<sup>۳</sup> - Fouling

موجودات زنده به آن بچسبند. بدین ترتیب شرایط بندری در تشکیل رسوبات روی بدنه کشتی ها موثرند. به طور کلی آبهای گرم برای تولید مثل و تکثیر سریع موجودات زنده ماکروسکپی مثل کشتی چسب و صدف های باریک مناسب هستند. در آبهای دریاها شمالی کثیف شدن سطح فلزات تنها در ماههای تابستان اتفاق می افتد، در حالی که در آبهای جنوبی گرمسیری مسئله کثیف شدن دائمی است. حرکت نسبی بین یک شی و آب معمولاً چسبیدن موجودات جاندار به سطح فلز را کاهش می دهند. بنابراین سفینه های تندرو مقادیر کمی موجودات جاندار را به خود می گیرند و قسمت عمده کثیف شدن موقع توقف آن صورت می گیرد. در مبدل های حرارتی که از آب دریا برای خنک کردن استفاده می شود نیز همین حالت وجود دارد. حرکت سریع آب مانع از کثیف شدن مبدل ها می شود، در حالی که در سرعت های پایین یا موقع خوابیدن واحد مزبور تجمع سریع موجودات جاندار اتفاق می افتد. همچنین ماهیت سطح تاثیر زیادی بر چسبیدن موجودات ماکروسکپی به سطح فلز دارد. سطوح صاف و سخت مکان بسیار خوبی برای چسبیدن است در حالی که سطوح زیر، پوسته مانع از چسبیدن می گردد مثلاً سرعت کثیف شدن فولاد زنگ نزن و آهن در شروع تقریباً یکسان است. ولی بعد از گذشت زمان، سطح آهن بوسیله یک پوسته اکسید آهن پوشیده می شود و به سرعت کثیف شدن فولاد زنگ نزن می گردد.

برای جلوگیری از کثیف شدن بوسیله موجودات جاندار می توان از رنگهای خاصی استفاده کرد. این رنگها حاوی مواد سمی، معمولاً ترکیبات مس هستند. مکانیزم عمل این رنگها رها کردن یون های مس به داخل محیط می باشد که باعث مسموم شدن کشتی چسب ها و موجودات دیگر و در نتیجه متوقف شدن رشد آنها می گردد. در سیستم های بسته از روش مشابهی استفاده می کنند. این روش ها بسته به شرایط ضد جلبک بیش و کم موفق هستند. لکن تحت شرایط که موجودات آبی تجمع می کنند، برای اینکه گرفتگی در سیستم پیش نیاید و همچنین برای جلوگیری شیاری، تمیز کردن در فواصل معین تقریباً همیشه ضروری خواهد بود.

### ۳-۱۴-۳- جلوگیری از خوردگی میکروبیولوژیکی

لازم است قبل از اعمال روش های حفاظت، وجود خوردگی میکروبیولوژیکی را اثبات نمود. ساده ترین و دقیق ترین روش کشت نمونه هایی از خاک و مطالعه آنها از نظر موجودات میکروسکوپی می باشد. در مورد باکتری های احیاء کننده سولفات، وجود محصولات خوردگی سولفیدی روی فولادهایی که در زیر زمین کار گذاشته شده اند معمولاً دلیل محکمی بر فعالیت های بیولوژیکی است. لکن وجود محصولات خوردگی سولفیدی همواره در اثر باکتری های احیاء کننده سولفات نمی باشد [۱۱].

چند روش عمومی برای جلوگیری از خوردگی میکروبیولوژیکی وجود دارد. برای جلوگیری از تماس فولاد با محیط غالباً از پوشش های قیر معدنی، لعاب، نوار پلاستیکی یا بتن استفاده می شود. تمام این روش ها بکار برده شده اند و نتیجه موفقیت آمیز بوده است. بتن در حضور باکتری های اکسید کننده گوگرد مطلوب نمی باشد زیرا بتن بوسیله اسیدسولفوریک خورده می شود. حفاظت کاتدی نیز برای جلوگیری از خوردگی میکروبیولوژیکی بکار رفته است و مخصوصاً موقعی که به همراه پوشش بکار برده می شود خیلی موثر است. در بعضی موارد می توان محیط را تغییر داد و به این وسیله خوردگی میکروبیولوژیکی را تقلیل داد. مثلاً گوگرد و ترکیبات گوگردی را غالباً می توان با هوا دهی فاضلاب از بین برد. همچنین از ممانعت کننده های خوردگی می توان استفاده کرد و مواد میکروپ کش مثل کلر و ترکیبات کلرینه را در سیستم های بسته می توان بکار برد. در بعضی موارد، موقع ساخت یک شبکه خطوط لوله می توان از خاکهای مرطوب و لجنها دوری کرد. استفاده از مواد دیگر مثل لوله های آزبستی و پلاستیکی به جای لوله های فولادی نیز روش موثری برای جلوگیری از اثرات مخرب فعالیت های میکروبیولوژیکی در بعضی خاک های نامطلوب می باشد.

### ۳-۱۵- خوردگی ناشی از جریانهای مزاحم (جریانهای سرگردان)

بدترین خوردگی که برای فلزات کار گذاشته شده در خاک بوجود می آید. در محل هایی است که جریان های الکتریکی سرگردان وجود دارد. چون مقاومت ویژه خاک ها حتی وقتی دارای آب باشند زیاد است. بنابراین جریان های الکتریکی داخل زمین از طریق فلزات کار گذاشته شده در خاک که مقاومت کمی دارند عبور خواهد کرد. جریان سرگردان زمانی می تواند موجب خوردگی لوله گردد که از یک قسمت از لوله وارد و از قسمت دیگر آن تخلیه شود و در حقیقت مدار جریان کامل گردد. نقطه ورود جریان سرگردان کاتد و نقطه خروجی، آند پیل خوردگی خواهد گردید. نمونه ای از این نوع خوردگی را می توان در خطوط لوله هایی یافت که در کنار خطوط کابل فشار قوی قرار گرفته اند.

از منابع ایجاد جریان سرگردان می توان به موارد زیر اشاره کرد:

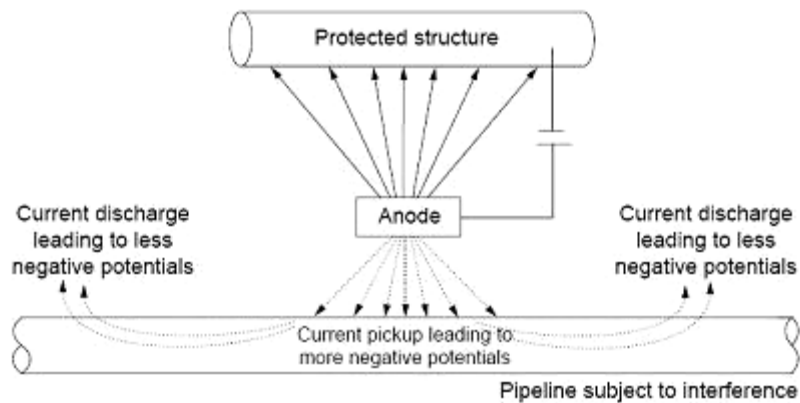
- وجود سیستم حفاظت کاتدی در لوله های مجاور لوله مورد تهاجم
- استفاده از جریان مستقیم در عملیات حفاری
- عملیات جوشکاری با استفاده از جریان مستقیم
- سیستم های قطار برقی زیر زمینی و نظایر آنها و همچنین میدان مغناطیسی زمین در اطراف لوله تهاجم نیز تاثیر گذاشته و اختلال ایجاد می کند .

جریان های سرگردان در سه دسته طبقه بندی می شوند :

۱- جریان های مستقیم

۲- جریان های متناوب

۳- جریان های تلوریک ( Telluric )



شکل ۴۷: خوردگی در اثر جریان های سرگردان [۶]

### ۳-۱۵-۱- خوردگی جریان های مستقیم

به طور معمول جریان های سرگردان مستقیم، دارای ۳ منبع هستند ایستگاه های حفاظت کاتدی، سیستم های حمل و نقل و معدنی، خطوط انتقال برق فشار قوی که در این میان سهم اصلی متعلق به سیستم های حفاظت کاتدی است. مشکل اصلی در طراحی سیستمهای حفاظت کاتدی، وجود تقاطع خطوط لوله و سازه های فلزی می باشد که غالباً در زمان طراحی به علت عدم آشنایی با محیط کار و یا عدم پیش بینی های لازم توسط طراح، جریان های سرگردان و تداخل در نظر گرفته نمی شوند و به همین دلیل نتایج محاسبات تئوریک و آنچه که در عمل اتفاق می افتد متفاوت بوده و همچنان معضل خوردگی در این قسمت ها وجود داشته و با تاثیر سوء، تداخل به صورت تصاعدی رشد می نماید.

بحث ایستگاه های حفاظت کاتدی با دو حالت مختلف مطرح می گردد:

۱- وجود لوله بیگانه در نزدیکی حفره آندی

۲- تقاطع با لوله و خطوط محافظت شده



درحالتی که تقاطع وجود دارد، یک لوله بیگانه از منطقه تحت تاثیر پتانسیل مثبت اطراف یک حفره آندی سیستم جریان اعمالی عبور کرده و سپس در نقطه ای دورتر با لوله محافظت شده تقاطع دارد.

پتانسیل مثبت زمین لوله بیگانه را تحت تاثیر قرار داده و در یک محدوده خاص موجب دریافت جریان توسط لوله می گردد این جریان باید به جایی رود که مدار الکتریکی کامل شده و به قطب منفی ترانس رکتیفایر بازگشت نماید. جایی که تخلیه جریان از لوله بیگانه صورت می گیرد (محل تقاطع) لوله بیگانه خورده می شود. شدت تاثیرات به میزان ولتاژ اعمالی حفره آندی و دوری لوله بیگانه بستگی دارد. به این معنی که ولتاژ بالا و نزدیکی زیاد صدمه را بیشتر می سازد در حالتی که جریان دزدی (Pick Up) لوله بیگانه خیلی زیاد نباشد می توان با اتصال دو لوله به هم مشکل را حل کرد و این مسئله به میزان ظرفیت رکتیفایر ما که توانایی تحت حفاظت قرار دادن هر دو لوله را به طور همزمان داشته باشد، دارد.

اما در حالتی که لوله بیگانه در نزدیکی حفره آندی یک سیستم حفاظت کاتدی بوده اما با لوله حفاظت شده تقاطعی ندارد : در این حالت لوله بیگانه تحت تاثیر میدان تحت الشعاع حفره آندی با پتانسیل مثبت قرار می گیرد و جریان از هر دو سوی لوله بیگانه به صورت "از انتها ( Endwise )" انتقال می یابد. این جریان سرگردان، لوله بیگانه را در نقاط بیشتر و دورتر ( مانند منطقه ای که مقاومت خاک پایین است ) ترک کرده و جهت کامل شدن مدار الکتریکی به سوی لوله حفاظت شده و در نهایت به رکتیفایر انتقال می یابد. در صورتیکه در حالت قبلی این جریان در نزدیکی محل تقاطع متمرکز می گردید.

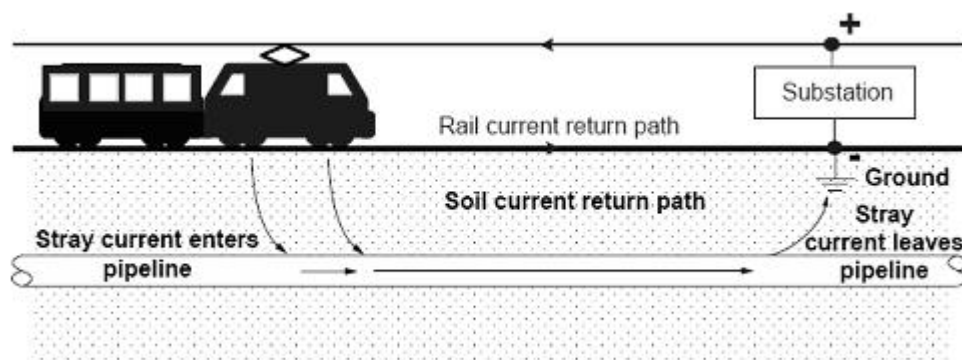
راه حل درست اتصال کابل از لوله بیگانه به قطب منفی رکتیفایر می باشد تا لوله بیگانه نیز تحت حفاظت قرار گیرد تا مدار الکتریکی از طریق این کابل کامل شود. اگر حفره خیلی نزدیک به لوله بیگانه باشد جریان گرفته شده توسط لوله بیگانه بسیار زیاد خواهد بود و این راه حل مناسب نمی باشد و در صورت امکان بهتر است محل حفره را عوض نمود.

در زمین اطراف لوله تحت حفاظت کاتدی یک گرادیان پتانسیل وجود دارد که باعث القا جریان از زمین به لوله می گردد. این گرادیان بر عکس گرادیان پتانسیل یا منطقه تحت تاثیر اطراف حفره تخلیه جریان می باشد. این به آن معناست که زمین در نزدیکی لوله نسبت به زمین دورتر منفی خواهد شد. شدت میزان تحت تاثیر لوله حفاظت شده تابعی از مقدار جریان ورودی در واحد سطح به لوله می باشد. جریان بیشتر شدت بالاتری ایجاد می کند.

برای لوله ای که به خوبی پوشش شده باشد، جریان خیلی کم است و در نتیجه گرادیان پتانسیل در اطراف لوله ناچیز است. ولی یک لوله بدون پوشش تحت حفاظت کاتدی می تواند جریان زیادی بگیرد. یک لوله مجاور یا هر ساختار فلزی مدفون در تقاطع با لوله بدون پوشش حفاظت شده از میان گرادیان پتانسیل اطراف لوله عبور کرده و ممکن است هدف صدمات خوردگی قرار گیرد. به همین دلیل لوله بیگانه بیشترین صدمه را در محل تقاطع با لوله بدون پوشش خواهد خورد.

سیستم های حمل و نقل مجهز به DC مانند قطارهای زیر زمینی نیز یکی از بزرگترین منابع جریان های سرگردان می باشد. ولی امروزه سیستم رایجی نبوده و به استثنای جاهای محدود مورد استفاده قرار نمی گیرد. سیستم های حمل و نقل DC همانگونه که در شکل ۴۸ دیده می شود، معمولاً با تغذیه کننده عایق شده بالاسر که به قطب مثبت ایستگاه برق متصل می شود کار می کنند. جریان اعمالی (که ممکن است تا هزاران آمپر هم برسد) با اتصال به قطب منفی ایستگاه توسط ریل بازگشت می شود. به دلیل اینکه قطار روی ریل زمینی حرکت کرده و کاملاً با زمین عایق نشده است مقداری از جریان اعمالی وارد زمین شده و هدر می رود و در مسیر زمین به ایستگاه برگشت می شود. خط لوله موجود در منطقه خط آهن مسیر مناسبی برای انتقال جریان زمین می باشد. به صورت ایده آل اگر تمامی جریان منفی بازگشتی توسط خود سیستم حمل و نقل بازگشت نماید پدیده جریان های سرگردان روی خطوط لوله عبور کرده از منطقه تاثیری ندارد. نزدیکی حالت عملی سیستم به حالت ایده آل بستگی به تعمیرات خط آهن دارد. خط آهن

باید روی قطعات سنگی که دارای مقاومت دارای مقاومت نسبتاً بالایی نسبت به زمین هستند احداث می شود تا از اتلاف جریان جلوگیری شود.



شکل ۴۸: سیستم حمل و نقل الکتریکی که باعث بوجود آمدن جریان های سرگردان می شود [۶]

اخیراً احتمال بروز خوردگی در اثر نصب خطوط لوله انتقال برق فشار قوی DC روی خطوط لوله مورد توجه متصدیان خطوط لوله زیرزمینی قرار گرفته است. انتقال برق DC برای مسافت های دور مقرون به صرفه تر می باشد. سیستم دارای دو واحد تبدیل و اتصال به زمین که در انتهای هر کدام قرار گرفته است، می باشد. مادامی که بار دو نیمه سیستم ( به طور مساوی) تقسیم شده باشد. هیچ تبادل جریانی بین دو اتصال نباید وجود داشته باشد. در غیر این صورت جریانی نامیزان بین دو محل اتصال زمین ایجاد می گردد. جهت این جریان بستگی به بالاتر بودن بار هر کدام از اتصالات دارد. اگر خطوط انتقال برق فشار قوی با اتصالات زمینی شرح داده شده احداث شود، تاثیر جریان سرگردان روی خطوط لوله گسترش می یابد موثر ترین راه حل این است که حد الامکان فاصله اتصال زمین سیستم نسبت به خط لوله زیاد باشد و محل قرار گرفتن اتصال زمین در جایی باشد که کمترین مقاومت خاک را داشته باشد؛ که اختلاف پتانسیل بین اتصال زمین و زمین دورتر را به حداقل رساند.

### ۳-۱۵-۲- جریان متناوب AC

شبکه هوایی انتقال برق متناوب ( فشار قوی) برخی مشکلات را بر روی خطوط لوله ایجاد نموده است. این مشکلات در جائیکه خطوط لوله در مسیر عبور خود با خطوط هوایی انتقال برق متناوب ( فشار قوی بیش از ۱۱۰ کیلو وات) تقاطع داشته یا به صورت موازی در کنار یکدیگر قرار گرفته باشند ظاهر می شوند. در صورتی که کابل زیر زمینی با ولتاژ بالا از کنار سازه عبور کند، لوله توسط تداخل AC باردار شده و همزمان با عبور جریان متناوب از کابل مقداری از جریان از طریق زمین به لوله منتقل می شود و پس از گرفتن جریان توسط لوله در جای دیگری از لوله خارج می شود. جریان متناوب در کابل ایجاد شار مغناطیسی در هوا یا زمین می کند که این شار باعث تولید جریان و ولتاژ متناوب در خط لوله میشود. همچنین در نواحی از لوله که در محدوده میدان الکترومغناطیسی انتقال برق قرار دارند در صورتی که لوله به زمین وصل شود. بار خازنی بزرگی در لوله ایجاد می شود. به نظر می رسد اینگونه تداخل در لوله های بدون پوشش اتفاق نمی افتد.

عوامل موثر در میزان تداخل جریان در اثر برق متناوب به صورت زیر خلاصه می شود:

۱- ولتاژ خط انتقال برق فشار قوی

۲- نسبت هندسی خط لوله و کابل های هوایی

۳- فاصله بین خط لوله و سیستم برق فشار قوی

۴- مقاومت و کیفیت پوشش لوله

۵- مقاومت خاک اطراف لوله

۶- تعداد تقاطع و طول مسیر موازی خط لوله خطوط انتقال نیرو

### ۳-۱۵-۳- جریان سرگردان منتج از اختلالات مغناطیسی

بعضی اوقات اختلالاتی در اندازه گیری پتانسیل لوله نسبت به خاک و یا جریان جاری در لوله در یک منطقه که در آنجا هیچ نوع منبع جریان که توسط انسان احداث شده باشد وجود ندارد، پدید می آید. علت آن معمولاً در ارتباط با اختلالات مغناطیسی زمین است که اصطلاحاً به " طوفان های مغناطیسی " معروف است.

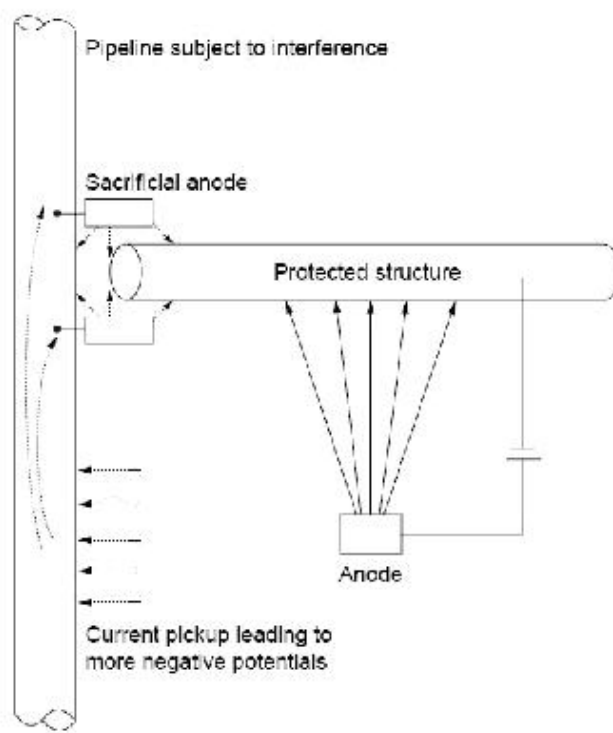
در زمان فعالیت شدید لحظه ای خورشید، فعالیت اختلالات مغناطیسی شدت می یابد. جریان سرگردان منتج از این منبع Telluric نامیده می شود.

علت تاثیر روی لوله ممکن است با ایجاد و شکل گیری و سپس متلاشی شدن میدان مغناطیسی زمین در ناحیه خط لوله در ارتباط باشد. در یک ژنراتور الکتریکی با عبور رسانای عایق دار از میدان مغناطیسی ولتاژ تولید می شود. مکانیزم کار این است که رسانا خطوط میدان مغناطیسی را قطع می کند اگر چه بعضی وقت ها اثر شدید است، اما تاثیرات جریان Telluric روی لوله بندرت مدت طولانی دارد. در یک ناحیه خاص پدیده جریان گیری و تخلیه جریان در طول زمان متمرکز می گردد.

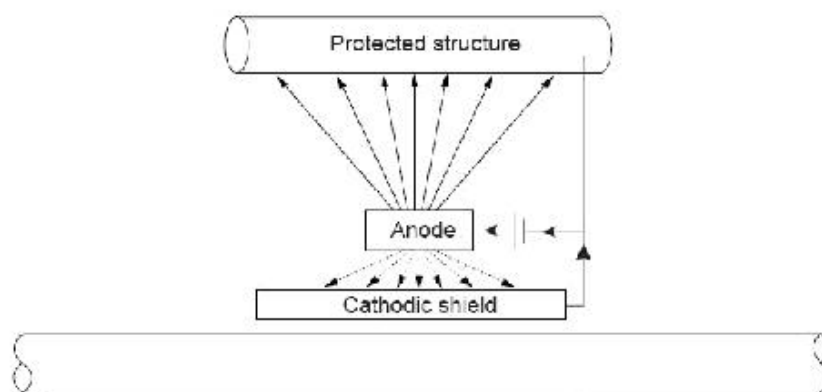
### ۳-۱۵-۴- کنترل خوردگی ناشی از جریان های سرگردان

بعضی از روش های برای کاهش یا حذف تداخل جریان های سرگردان عبارت از:

- حذف یا تقلیل منبع جریان
- اتصال بین خطوط مهاجم و متاثر
- استفاده از آند های فدا شونده و نقاط تقاطع
- استفاده از پوشش و یا موانع الکتریکی ( Electrical Shields )



شکل ۴۹: استفاده از آند فدا شونده در کنترل جریان های سرگردان [۶]



شکل ۵۰: استفاده از موانع الکتریکی در کنترل جریان های سرگردان [۶]

### ۳-۱۶- خوردگی گالوانیکی<sup>۱</sup>

باتری خشک یک مثال ساده از خوردگی گالوانیکی (دو فلزی) است. وقتی که دو فلز غیر هم جنس در یک محیطی قرار گیرند که سیال منتقل کننده الکترون داشته باشد یک اختلاف پتانسیل بین آن ها ایجاد می شود. وقتی که بوسیله ای به هم متصل شوند این اختلاف پتانسیل الکترون ها را بین آنها منتقل می کند فلزی که مقاومت خوردگی کمتری دارد نسبت به فلزی که مقاومت بیشتری دارد بیشتر مورد حمله خوردگی قرار می گیرد. در هر حال خوردگی فلز مقاوم تقریباً صفر است و فلز دیگر مورد حمله قرار می گیرد. این یک فرآیند الکتروشیمیایی است. در مورد باتری خشک الکتروود کربن کاتد (ماده مقاوم که مورد حمله قرار نمی گیرد) و فلز روی، آند که خورده می شود، در باتری از پدیده خوردگی برای تولید الکتربسیته استفاده می شود [۳]. نمونه های خوردگی گالوانیک را می توان در مبدل های حرارتی بدلیل اختلاف متریکال بین تیوبها و تیوب شیت و بدنه مشاهده نمود.

پدیده گالوانیکی از فرمول E.M.E<sup>۲</sup> پیروی می کند. البته وقتی که سیال عوض شود یا دما تغییر کند مقداری انحراف را در جدول داریم. در لوله آب فلز روی به عنوان آند از خوردگی شدن آهن (لوله) که در این جا کاتد است جلوگیری می کند (روی به عنوان پوشش لوله آهنی مانع خوردگی می شود)

در آب دریا فلزات نجیب مانند پلاتین، طلا و گرافیت و نقره و اینکونل و نیکل کاتد هستند و قلع، سرب، آهن ریخته گری، کادمیم، آلومینیم، روی و منیزیم به صورت آند عمل می کنند. فلزاتی که فاصله آن ها در جدول E.M.F از هم زیاد است خوردگی گالوانیکی زیاد دارند ولی ان هایی فاصله کم دارند کمتر مورد حمله نسبت به هم قرار می گیرند. فلزی که بیشتر مورد حمله قرار می گیرد، آند نامیده می شود. در صورتی که دو فلز مورد حمله قرار بگیرد و تشکیل پیل بدهند فقط آند خورده شده و کاتد حافظت می شود.

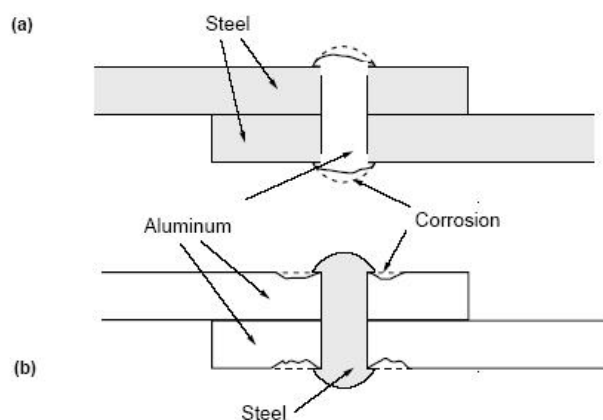
---

<sup>1</sup> - Galvanic Corrosion

<sup>2</sup> - Electro Motive Force

وقتی فلزات در محیط اتمسفر مجاور هم قرار می گیرند دچار خوردگی گالوانیکی می شوند. این امر بستگی زیاد به رطوبت هوا دارد تا دیگر عوامل. جریان الکتریکی تنها وقتی که رطوبت وجود دارد بوجود می آید. در نزدیکی دریا این خوردگی بیش تر رخ می دهد تا نقاط خشک تر. محیط های اتمسفری پتروشیمی، نقاط مرطوب برای خوردگی گالوانیکی ایده آل می باشند. روی معمولاً نقش آند را نسبت به آهن بازی می کند ولی قطع و نیکل نقش کاتد.

خوردگی گالوانیکی معمولاً بیشتر از اتصال دو فلز غیر هم نام در روی سطح آنها رخ می دهد. اندازه سطح نقش زیادی در این نوع خوردگی دارد. وقتی که کاتد بزرگ و آند کوچک باشد خوردگی تشدید می شود. سطح پرچ کوچک از جنس آلومینیم در مقابل سطح آهن بزرگ واقعی در معرض آب قرار بگیرند خوردگی روی آلومینیم داریم. هم چنین آهن پرچ بر روی سطح بزرگ آلومینیم خورده نمی شود و اتصال تخریب نمی گردد. در اینجا آلومینیم نسبت به آهن آند است و به خاطر تاثیر سطح، پیچ آلومینیمی کاملاً خورده می شود.



شکل ۵۱: نمونه ای از خوردگی گالوانیک در اتصال پرچ آهنی و آلومینیم [۳]



چندین راه برای جلوگیری از خوردگی گالوانیکی (دو فلزی) وجود دارد. دو فلز فاصله کم در جدول E.M.F از هم داشته باشند (در طراحی این مورد را در نظر می گیریم) که خوردگی به حد صفر نزدیک می شود البته معمولاً این انتخاب امکان پذیر نمی شود. همان طور که قبلاً توضیح داده شد پرچ کاتد آهنی در مقابل سطح ورق بزرگ آند خوردگی خیلی جزئی دارد. ولی عکس قضیه فوق خطرناک است و باید اجتناب شود. جریان الکتریکی تنها وقتی برقرار می شود که یک اتصال بین دو فلز برقرار شود. اگر به وسیله عایق یکی از فلزات را عایق کنیم از خوردگی جلوگیری می شود. راه دیگر انجام روکش فلزی با یک فلز دیگر و یا در مواردی که امکان ندارد رنگ آمیزی فلز است. در مواد رنگ آمیزی شده در صورتی که یک نقطه از رنگ کنده شود به دلیل سطح کم خوردگی تشدید می شود باید از این حادثه جلوگیری کرد. اضافه کردن مواد کاهنده سرعت واکنش خوردگی راه دیگر جلوگیری از خوردگی است. وقتی که دو فلز غیر هم جنس به هم وصل می شود و در جدول E.M.F فاصله زیاد باهم دارند و محل خیلی مستعد خوردگی است باید از این موارد در طراحی دوری کرد. انتخاب ضخامت بالا و استفاده از فلز سوم که نسبت به دو فلز قبل آندی تر باشد مفید است.



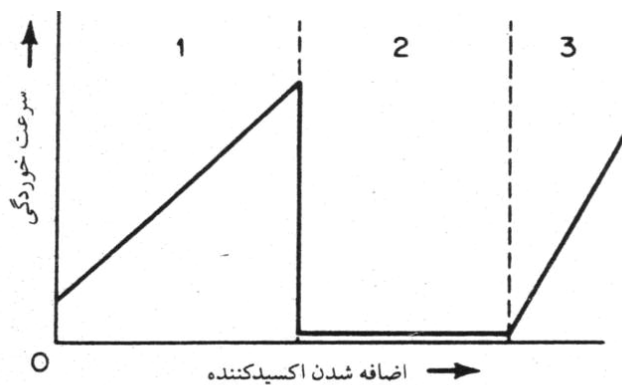
شکل ۵۲: نمونه ای از خوردگی گالوانیک در اتصال خط لوله [۴]

### ۱۷-۳- محیطهای خورنده و سرعت خوردگی

غالباً در صنایع فرآیندی مواقعی پیش می آید که لازم است بعضی متغیرها و فاکتورهای سیستم را تغییر داد. یکی از متداول ترین سوالات این است که اثر این تغییرات روی سرعت خوردگی چگونه است. در این قسمت اثر تغییر بعضی متغیرهای محیطی را بر میزان و سرعت خوردگی مرور می نماییم [۱۲].

### ۱۷-۳-۱- اثر اکسیژن و اکسید کننده ها

اثر اکسید کننده ها و قدرت اکسیدکنندگی در رابطه با رفتار فعال - غیرفعال فلز در بالا بحث شد. اثر اکسید کننده ها بر سرعت خوردگی بوسیله شکل ۵۳ نشان داده شده است. رفتاری شبیه رفتار در منطقه ۱ خصوصیت یک فلز نرمال است و همچنین نشان دهنده رفتار یک فلز فعال - غیرفعال است که در حالت فعال قرار دارد. فلزاتی که انتقال فعال - غیرفعال از خود نشان می دهند، تنها در صورتی غیرفعال می شوند که مقدار کافی عامل اکسید کننده قوی به محیط آنها اضافه شود. افزایش سرعت خوردگی با افزایش غلظت اکسیدکننده، منطقه ۱، ویژه مونل و مس در محلول های اسیدی محتوی اکسیژن می باشد، بطوریکه این دو فلز غیرفعال نمی شوند.



#### مثالها

- 1: مومل در  $HCl + O_2$   
 مس در  $H_2SO_4 + O_2$   
 آهن در  $H_2O + O_2$   
 ۱.۲:  $H_2SO_4 + Fe^{+2}$  در ۱۸Cr-۸Ni  
 تیتانیم در  $HCl + Cu^{+2}$   
 ۲:  $HNO_3$  در ۱۸Cr-۸Ni  
 هستولی C در  $FeCl_3$   
 ۲.۳:  $HNO_3 + Cr_2O_3$  در ۱۸Cr-۸Ni  
 ۱.۲.۳:  $H_2SO_4 + HNO_3$  در مخلوطهای غلیظ در دماهای بالا

شکل ۵۳: تاثیر اکسیدکننده ها و هوادهی بر سرعت خوردگی [۲]

اگر چه آهن می تواند در آب غیر فعال شد، لکن قابلیت انحلال اکسیژن در آب محدود است، و در اکثر موارد برای بوجود آوردن یک حالت غیرفعال در آهن کافی نخواهد بود.

افزایش سرعت خوردگی و به دنبال آن کاهش سریع سرعت خوردگی و ثابت ماندن سرعت خوردگی علیرغم افزایش غلظت اکسید کننده، ویژه فلزات و آلیاژهای فعال - غیرفعال مثل فولاد 18 Cr-8Ni (فولاد زنگ نزن) و تیتانیم می باشد.

اگر یک فلز فعال - غیرفعال در آغاز در یک محیط در حالت غیرفعال باشد، افزایش عوامل اکسید کننده اثر ناچیزی بر سرعت خوردگی خواهد داشت. این حالت غالباً وقتی که یک فلز فعال - غیرفعال را به درون یک محیط اکسید کننده مثل اسید نیتریک یا کلرور فریک فرو می کنیم، اتفاق می افتد. رفتاری که بوسیله مناطق ۲ و ۳ نشان داده شده است، موقعی اتفاق می افتد که یک فلز که یک فلز که ابتدا در حالت غیرفعال قرار دارد،

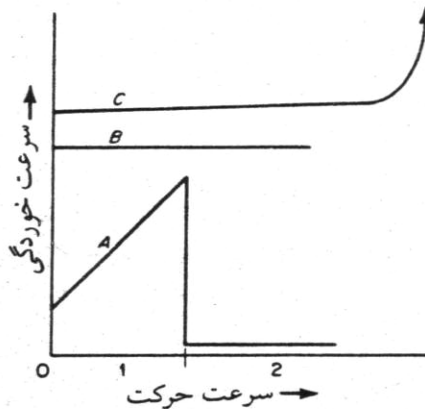
در معرض اکسید کننده های خیلی قوی قرار گرفته و به منطقه ترانس پسیو منتقل می شود. این نوع رفتار غالباً در مورد فولادهای زنگ نزن که در معرض محیط های خورنده محتوی عوامل اکسید کننده بسیار قوی مثل کرومات ها می باشند، اتفاق می افتد. در مخلوط های نیترا ته کردن گرم شامل اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک، کل نواحی فعال - غیر فعال - ترانس پسیو را با افزایش نسبت اسید نیتریک به اسید سولفوریک می توان بدست آورد.

واضح است که اثر افزایش عامل اکسید کننده یا وجود اکسیژن بر سرعت خوردگی بستگی به دو عامل محیط و فلز دارد. سرعت خوردگی با افزایش اکسید کننده ها ممکن است افزایش یابد، اکسید کننده ها ممکن است اثری بر سرعت خوردگی نداشته باشند با یک رفتار خیلی پیچیده مشاهده گردد. با اطلاع از خصوصیات اصلی فلز و آلیاژ و محیطی که با آن در تماس است، می توان در اکثر موارد، اثر افزایش عامل اکسید کننده را پیش بینی نمود.

### ۳-۱۷-۲- اثرات سرعت حرکت

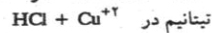
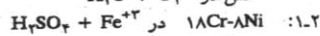
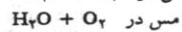
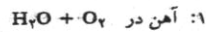
اثرات سرعت حرکت بر خوردگی، مثل افزایش قدرت اکسید کنندگی، پیچیده است و بستگی به خصوصیات فلز و محیط آن دارد.

شکل ۵۴ اثر بهم خوردن و سرعت حرکت محلول را بر سرعت خوردگی نشان می دهد. در واکنش های خوردگی که بوسیله پولاریزاسیون اکتیواسیون کنترل می شوند، سرعت یا تلاطم بر سرعت خوردگی بی اثر است، این حالت در منحنی B، از شکل ۵۴ نشان داده شده است. اگر فرآیند خوردگی تحت پولاریزاسیون غلظتی کاتدی قرار داشته باشد، در اینصورت بهم خوردن یا تلاطم محلول سرعت خوردگی را افزایش می دهد، (ناحیه ۱ از منحنی A در شکل ۵۴). این اثر معمولاً موقعی اتفاق می افتد که یک عامل اکسید کننده در مقادیر خیلی کم وجود دارد، مثلاً وقتی که در آب یا اسید مقداری اکسیژن حل شده وجود داشته باشد.

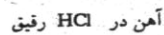


#### مثالها

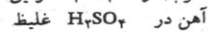
منحنی A:



منحنی B:



منحنی C:



شکل ۵۴: تاثیر سرعت حرکت بر سرعت خوردگی [۲]

اگر واکنش تحت کنترل دیفوزیونی باشد و فلز بسادگی غیرفعال بشود، در اینصورت مناطق ۱ و ۲ از منحنی A، مشاهده خواهد شد. یعنی با افزایش سرعت، فلز از حالت فعال به حالت غیرفعال منتقل می شود. آلیاژها یا فلزاتی که بسهولت غیرفعال می شوند مثل فولاد زنگ نزن و تیتانیم، در مواقعی که سرعت محیط خورنده بالاست، مقاومت بیشتری در مقابل خورده شدن دارند.

بعضی فلزات مقاومت در مقابل خوردگی در بعضی محیط ها را مدیون پوسته های محافظ و ضخیمی می باشند که روی سطح آنها تشکیل می شود. این پوسته ها از لایه های نازک غیر فعال کننده متمایز هستند زیرا به سهولت قابل رویت بوده و دارای چسبندگی کمتری به سطح فلز نسبت به پوسته های غیرفعال می باشند. عقیده بر آن است که سرب و فولاد بوسیله پوسته های نامحلول سولفات از خوردگی اسید سولفوریک در امان می مانند. این

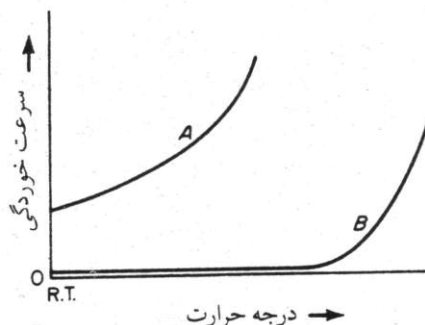
گونه فلزات چنانچه در معرض محیط خورنده با سرعت حرکت بسیار بالا قرار بگیرند، خسارات مکانیکی یا کنده شدن این پوسته ها می تواند اتفاق بیفتد و منجر به خوردگی سریع و ناگهانی، مشابه منحنی C در شکل ۵۴ بشود. این نوع خوردگی را خوردگی سایشی می نامند. در مورد منحنی C توجه کنید که تا موقعی که خسارت مکانیکی اتفاق نیفتاده است تاثیر افزایش سرعت یا تلاطم محیط خورنده، تقریباً ناچیز است.

### ۳-۱۷-۳- اثر درجه حرارت

درجه حرارت باعث افزایش سرعت اکثر واکنش های شیمیایی می شود. شکل ۵۵ تاثیر درجه حرارت بر سرعت خوردگی فلزات را نشان می دهد. منحنی A رفتاری که در بالا به آن اشاره شده را نشان می دهد، یعنی با بالا رفتن درجه حرارت سرعت خوردگی خیلی سریع و یا اکسپونانسیلی افزایش می یابد. رفتاری که بوسیله منحنی B نشان داده شده نیز متداول است.

یعنی افزایش درجه حرارت ابتدا اثر بسیار کمی بر سرعت خوردگی داشته و در درجه حرارتهای بالاتر بطور ناگهانی سرعت خوردگی افزایش می یابد. در مورد فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ در اسید نیتریک، این اثر را بسادگی می توان توضیح داد. افزایش درجه حرارت اسید نیتریک قدرت اکسیدکنندگی آنرا بشدت افزایش می دهد. در درجه حرارتهای پایین تا متوسط، فولاد زنگ نزن در حالت غیرفعال و نزدیک منطقه ترانس پسیو قرار دارد. بدین ترتیب، افزایش قدرت اکسیدکنندگی، فلز را به منطقه ترانس پسیو برده و در نتیجه سرعت خوردگی آن بشدت افزایش می یابد. مکانیزم مشابهی نیز برای توجیه رفتار مونل و نیکل، در شکل ۵۵ وجود دارد. در بعضی موارد ممکن است نمودار B اشتباهاً نشان دهنده رفتار واقعی باشد. در صورتی که سرعت خوردگی در درجه حرارتهای پایین خیلی کم بوده و بصورت اکسپونانسیل افزایش یابد نمودار خطی همانند منحنی B خواهد بود. بدین معنی که سرعت خوردگی سریعاً با درجه حرارت افزایش خواهد یافت، چیزی که

بواسطه مقایسه انتخاب شده در نمودارهای معمولی سرعت خوردگی بر حسب درجه حرارت، مشاهده نمی شود.



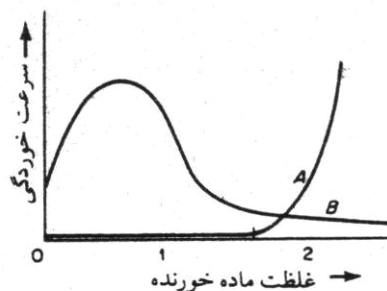
#### مثالها

منحنی A:  $H_2SO_4$  در ۱۸Cr-۸Ni  
 نیکل در HCl  
 آهن در HF  
 منحنی B:  $HNO_3$  در ۱۸Cr-۸Ni، مومل در HF، نیکل در NaOH

شکل ۵۵: تاثیر درجه حرارت بر سرعت خوردگی [۲]

#### ۳-۱۷-۴- اثرات غلظت محیط خورنده

شکل ۵۶ بطور شماتیکی اثرات غلظت محیط خورنده را بر سرعت خوردگی نشان می دهد. توجه کنید که در این شکل، منحنی A، دارای دو قسمت است. اکثر مواردی که خاصیت غیرفعال شدن دارند بطور نامحسوسی تحت تاثیر تغییرات وسیعی از غلظت محیط خورنده قرار می گیرند، این مطلب در منطقه ۱ از منحنی A مشاهده می گردد.



مثالها

منحنی A :

۱: نیکل در NaOH

۱۸Cr-۸Ni در HNO<sub>3</sub>

هاستولی B در HCl

HCl در Ta

۱-۲: مونل در HCl

سرب در H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

منحنی B :

Al در اسید اسنیک CH<sub>3</sub>-COOH و HNO<sub>3</sub>

۱۸Cr-۸Ni در H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

آهن در H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

شکل ۵۶: تاثیر غلظت محیط خورنده بر سرعت خوردگی [۲]

بعضی دیگر رفتار مشابهی دارند با این تفاوت که در غلظت های خیلی بالا سرعت خوردگی بشدت افزایش می یابد. این موضوع در مناطق ۱ و ۲ از نمودار A نشان داده شده است. سرب دارای این خاصیت است و عقیده بر آن است که سولفات سرب که در غلظت های پایین سرب دارای این خاصیت است و عقیده بر آن است که سولفات سرب که در غلظت های پایین اسید سولفوریک پوسته محافظی است، در اسید سولفوریک غلیظ قابل حل است.

اسیدهایی که به هر غلظتی در آب قابل حل هستند غالباً باعث ایجاد منحنی هایی مثل منحنی B می شوند. ابتدا با افزایش غلظت محیط خورنده، سرعت خوردگی نیز افزایش می یابد. این خاصیت عمدتاً بخاطر این است که مقدار یون های هیدروژن که عوامل فعال هستند با افزایش غلظت اسید، افزایش می یابد. لکن با ادامه افزایش غلظت اسید، سرعت



خوردگی به یک ماکزیمم رسیده و از آن به بعد تقلیل می یابد که بدون شک بخاطر این واقعیت است که در غلظت های خیلی بالای اسیدها، یونیزاسیون کم می شود. بخاطر این مسئله، اکثر اسیدهای متداول مثل اسیدسولفوریک، استیک، فلوریدریک و غیره در حالت خالص و با غلظت صد در صد، در درجه حرارت های متوسط تقریباً خنثی هستند.

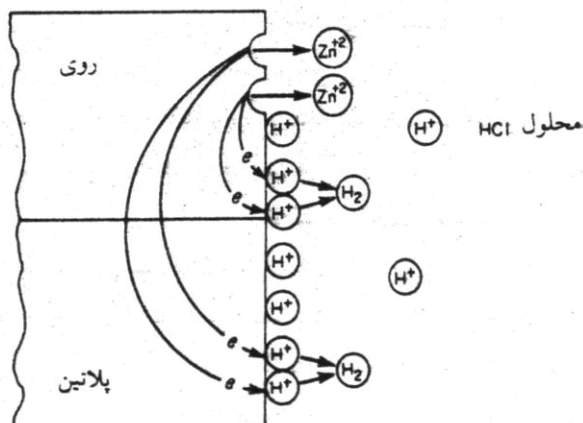
### ۳-۱۷-۵- اثر اتصال گالوانیکی

در اکثر کاربردها در عمل، تماس یک فلز با یک غیر همجنس، اجتناب ناپذیر است. در فرآیندهای شیمیایی پیچیده و سیستم های لوله کشی، فلزات و آلیاژهای مختلف غالباً در تماس با یکدیگر در معرض محیط خورنده قرار دارند. اثرات اتصال گالوانیکی بعداً بطور مفصل مورد بحث قرار خواهد گرفت و تنها در اینجا به اختصار بیان می گردد. در شکل ۵۷ یک قطع روی را که به یک قطعه فلز نجیب<sup>۱</sup> متصل است، در داخل محلول اسیدکلریدریک نشان داده شده است. چون پلاتین در این محیط خنثی است<sup>۲</sup> تنها سطحی که روی آن آزاد شدن هیدروژن می تواند انجام شود، افزایش می یابد، بعلاوه واکنش آزاد شدن هیدروژن روی سطح پلاتین بسیار سریعتر از سطح روی انجام می شود. این دو فاکتور سرعت واکنش کاتدی و نتیجتاً سرعت خوردگی روی را افزایش می دهند. توجه کنید که اثر اتصال گالوانیکی در این حالت تقریباً شبیه اضافه کردن یک ماده اکسید کننده به محلول خورنده می باشد. در هر دو حالت، سرعت مصرف الکترون افزایش می یابد و بدین ترتیب سرعت حل شدن فلز نیز افزایش می یابد. باید دانست که اتصال گالوانیکی همواره سرعت خوردگی یک فلز را افزایش نمی دهد. در بعضی موارد سرعت خوردگی فلز را کم می کند.

---

<sup>۱</sup> - Noble

<sup>۲</sup> - Inert



شکل ۵۷: واکنشهای الکتروشیمیایی که روی کوپل گالوانیکی روی و پلاتین اتفاق می افتند [۲].

### ۳-۱۸- محیطهای خورنده در صنعت نفت و گاز

عملاً کلیه محیط ها خورنده هستند، لکن قدرت خوردگی آنها متفاوت است. مثال هایی در این مورد عبارتند از: هوا و رطوبت، آب های تازه، مقطر، نمک دار، و معدنی، آتمسفرهای روستایی، شهری، صنعتی، بخار و گازهای دیگر مثل کلر، آمونیاک، سولفوریدروژن، دی اکسید گوگرد، گازهای سوختنی، اسیدهای معدنی مثل اسید کلریدریک، سولفوریک، نیتریک، اسیدهای آلی مثل اسید نفتنیک، استیک، فرمیک، قلیایی ها، خاکها، حلال ها، روغن های نباتی و نفتی، و انواع و اقسام محصولات غذایی. بطور کلی مواد معدنی خورنده تر از مواد آلی می باشند. مثلاً خوردگی در صنایع نفت بیشتر در اثر کلرور سدیم، گوگرد، اسید سولفوریک و کلریدریک و آب است تا بخاطر روغن، نفت و بنزین. کاربرد درجه حرارتها و فشارهای بالا در صنایع شیمیایی باعث امکان پذیر شدن فرآیندهای جدید یا بهبود فرآیندهای قدیمی شده است، به عنوان مثال راندمان بالاتر، سرعت تولید بیشتر، یا تقلیل قیمت تمام شده. این مطلب همچنین در مورد تولید انرژی از جمله انرژی هسته ای، صنایع فضایی و تعداد بسیار زیادی از روش ها و فرآیندها صادق است. درجه حرارت ها و فشارهای بالاتر معمولاً باعث ایجاد شرایط

خوردگی شدیدتری می گردند. بسیاری از فرآیندها و عملیات متداول امروزه بدون استفاده از مواد مقاوم در برابر خوردگی غیر ممکن یا غیر اقتصادی می باشند.

### ۱۹-۳- سرعت خوردگی

در اکثر موارد، جدا از مسائل آلودگی، مهمترین مسئله، عمر (معمولاً به سال) تجهیزات مورد نظر می باشد. یک رابطه سرعت خوردگی خوب بایستی دارای این ویژگی ها باشد،  
۱- دارای واحدهای متداول و مصطلح باشد، ۲- نحوه محاسبه آن آسان باشد و احتمال خطا در محاسبه کم باشد، ۳- به سهولت قابل تبدیل در واحد سال باشد، ۴- عمق نفوذ خوردگی را ارائه نماید، ۵- حتی الامکان نتیجه محاسبه اعداد صحیح بدون رقم های اعشاری باشد.

پروفسور فونتانا از ۱۹۴۵ شروع به رواج دادن سرعت خوردگی به صورت هزارم اینچ نفوذ در سال (mpy) نموده، و امروزه این روش متداول شده است. برای محاسبه mpy از فرمول زیر می توان استفاده نمود.

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

که در این روابط  $W$  تقلیل وزن به میلی گرم،  $D$  چگالی به گرم بر سانتی متر مکعب،  $A$  سطح به اینچ مربع، و  $T$  زمان تماس فلز با محیط بر حسب ساعت می باشد.

برای تبدیل واحدهای دیگر به mpy می توان به صورت زیر عمل کرد :

۱۰۰۰	ضرب در	اینچ در سال
۱۲۰۰۰	ضرب در	اینچ در ماه
۱۴۲		

میلی گرم بردسی متر مربع در روز (mdd) ضرب در ۱/۴۴ تقسیم بر وزن مخصوص ضخامت خورده شده بر حسب هزارم اینچ در سال (mpy) در ایالات متحده متداولترین رابطه برای بیان سرعت خوردگی است. علت محبوبیت mpy این است که سرعت خوردگی را بر حسب عمیق نفوذ با ارقام صحیح و کوچک نشان می دهد. برای تبدیل به سیستم متریک رابطه دیگری بایستی جایگزین گردد. بعضی سرعت های نفوذ متریک معادل عبارتند از :

$$1\text{ mpy} = 0.0254 \frac{\text{mm}}{\text{yr}} = 25.4 \frac{\mu\text{m}}{\text{yr}} = 2.90 \frac{\eta\text{m}}{\text{hr}} = 0.805 \frac{\text{pm}}{\text{sec}}$$

در این رابطه mm (میلی متر برابر است با  $10^{-3}$  متر،  $\mu\text{m}$ ) (میکرون)  $10^{-6}$  متر، nm (نانومتر)  $10^{-9}$  متر، pm (پیکومتر)  $10^{-12}$  متر می باشد.

سرعت خوردگی مواد مورد استفاده در خوردگی معمولاً بین ۱ تا ۲۰۰ قرار دارند. در جدول ۶، mpy با روابط متریک فوق مقایسه شده است. میلی متر در سال به صورت اعشاری، و میکرون در سال به صورت اعداد صحیح بزرگ می باشند. سرعت های معادل بر حسب نانومتر در ساعت اعداد صحیح کوچکتری هستند جالب توجه ترین رابطه پیکومتر در ثانیه است که خیلی نزدیک به mpy می باشد.

قبل از انتخاب یک رابطه متریک برای بیان سرعت خوردگی، بایستی توجه نمود که در سیستم متریک برای اندازه گیری ابعاد چگونه عمل می شود. بطور کلی واحدها به گونه ای انتخاب می شوند تا از اعداد اعشاری جلوگیری گردد. مثلاً یک لوله ۶ اینچی به ضخامت  $\frac{1}{4}$  اینچ را لوله ۱۰ سانتی متری به ضخامت ۶ میلی متر بیان می کنند. تغییر آحاد در سطح ۰/۱ انجام می شود، مثلاً ۰/۱ میلی متر را با میکرون بیان می کنند (مثلاً ۱۰۰ میکرون = ۰/۱ میلیمتر).

اگرچه  $nm/hr$  و مخصوصاً  $\mu m/sec$  (جدول ۶) اعداد صحیح کوچک و مناسبی هستند، ولی برای تبدیل آنها به آحاد معمول در مهندسی بایستی در یک فاکتور دیگر ضرب شوند. به نظر می رسد برای سرعت های خوردگی پایین، میکرون در سال و برای سرعت های بالا، میلی متر در سال مفید تر از بقیه باشند. بعد از مدتی کار کردن با سیستم متریک، احتمالاً هر دو رابطه فوق با یکدیگر بدون مشکل بکاربرده خواهند شد (مثلاً فولاد با سرعت ۲ میلی متر در سال در مقایسه با ۷۵ میکرون در سال در مورد فولاد زنگ نزن ۳۱۶ خورده می شود). شاید در آینده برای نشان دادن میلی متر نفوذ در سال از  $mpy$  و برای نشان دادن میکرون در سال از  $\mu mpy$  استفاده شود.

جدول ۶: مقایسه سرعت خوردگی بر حسب هزارم اینچ نفوذ در سال با سرعت های خوردگی در

سیستم متریک [۲]

مقاومت خوردگی <sup>*</sup> نسبی	mpy	معادل تقریبی متریک <sup>**</sup>			pm sec
		mm yr	$\mu m$ yr	nm br	
برجسته	< ۱	< ۰/۰۲	< ۲۵	< ۲	< ۱
عالی	۱-۵	۰/۰۲-۰/۱	۲۵-۱۰۰	۲-۵	۱-۵
خوب	۵-۲۰	۰/۱-۰/۵	۱۰۰-۵۰۰	۱۰-۵۰	۵-۲۰
متوسط	۲۰-۵۰	۰/۵-۱	۵۰۰-۱۰۰۰	۵۰-۱۵۰	۲۰-۵۰
ضعیف	۵۰-۲۰۰	۱-۵	۱۰۰۰-۵۰۰۰	۱۵۰-۵۰۰	۵۰-۲۰۰
غیرقابل قبول	۲۰۰+	۵+	۵۰۰۰+	۵۰۰+	۲۰۰+

\* بر اساس آلیاژهای آهنی و نیکیلی در مورد آلیاژهای گرانتر سرعتهای بیشتر از ۵ تا  $20\text{ mpy}$  معمولاً مجاز نیستند. سرعتهای بالاتر از  $200\text{ mpy}$  نیز گاهی اوقات برای مواد ارزان با ضخامت زیاد مجاز می باشد (مثل بدنه پمپ چدنی)

\*\* مقادیر تقریبی برای ساده تر شدن ارقام و اعداد است.

دو رابطه فوق را به سادگی می توان با داشتن تقلیل وزن به وسیله معادله ای شبیه آنچه قبلاً آورده شد محاسبه کرد.

$$\frac{\mu m}{yr} = 87600 \frac{W}{DTA}$$

$$\frac{\mu m}{yr} = 87.6 \frac{W}{DTA}$$

که در این روابط  $W$  تقلیل وزن به میلی گرم،  $D$  چگالی به گرم بر سانتی متر مکعب،  $A$  سطح به سانتی متر مربع، و  $T$  زمان تماس فلز با محیط بر حسب ساعت می باشد.

استفاده از دانسیته جریان برای نشان دادن سرعت خوردگی که به وسیله روش پولاریزاسیون خطی و روش های الکتروشیمیایی دیگر بدست می آید و روز به روز متداولتر می شود. براساس قانون فارادی با استفاده از معادله زیر می توان دانسیته جریان را تبدیل به سرعت های فوق الذکر نمود :

$$CR = K \frac{ai}{nD}$$

که در این رابطه  $a$  وزن اتمی فلز،  $i$  دانسیته جریان به میکروآمپر بر سانتیمتر مربع،  $n$  تعداد الکترون های از دست رفته (ظرفیت فلز)،  $D$  دانسیته به گرم بر سانتی متر مکعب، و  $K$  عدد ثابتی است که بستگی به واحد، مورد نیاز می باشد.

برای تبدیل دانسیته جریان به  $\mu m/Yr$ ،  $mpy$  و  $mm/Yr$  مقدار  $K$  به ترتیب عبارتست از  $0.129$ ،  $3.27$ ،  $0.0327$  پارامتر  $n$  را می توان با تجزیه شیمیایی محلول یا اندازه گیری پتانسیل و  $pH$  و استفاده از اطلاعات ترمودینامیکی مربوطه<sup>1</sup> تعیین کرد. مقادیر وزن اتمی  $a$  و  $n$  برای آلیاژها را می توان متناسب با ترکیب شیمیایی متوسط آنها حساب کرد. خوردگی آهن در اسید فاقد هوا با سرعت خوردگی الکتروشیمیایی  $1 \mu a/cm^2$  در نظر

<sup>1</sup> - Potential – PH DIAGRAMS

بگیرید. انحلال آهن به صورت یون فرو ( $Fe^{+2}$ ) می باشد، و در نتیجه  $n=2$  با جایگزینی در معادله فوق سرعت خوردگی بر حسب  $mpy$  را می توان حساب کرد :

$$C.R = 0.129 \frac{55.8 \times 1}{2 \times 7.86} = 0.46 mpy$$

### جمع بندی و نتیجه گیری

از جمله هدفهای مهم ردیابی، بازرسی و نظارت صحیح بر خوردگی به منظور کنترل آن می باشد که جهت استفاده بهینه از آن مستلزم شناخت کامل انواع مختلف خوردگی و مکانیزمهای آن، خسارتهای ناشی از آن و عوامل موثر در هر مورد است. از این رو شناخت انواع مختلف خوردگی، مکانیزمهای آن و عوامل متالورژیکی، محیطی و الکتروشیمیایی موثر بر خوردگی از اهمیت خاصی برخوردار است. خوردگی را می توان به روشهای مختلف طبقه بندی نمود. که معمول ترین و عملیاتی ترین راه ظاهر و شکل فلز خورده شده است. بدین طریق صرفاً با مشاهده فلز خورده شده می توان نوع خوردگی را مشخص کرد. برای تشخیص نوع خوردگی در اکثر موارد چشم غیر مسلح کافی است ولی در پاره ای از موارد بزرگنمایی مفید و ضروری است. همچنین در ایجاد خوردگی های اشاره شده محیطهای مختلف و خورنده نیز نقش بسزایی دارند.

## پرسش و پاسخ

پرسش :

تعاریف مربوط به خوردگی را بیان کنید؟

پاسخ :

خوردگی به سه صورت تعریف می شود که همگی نشانگر آن می باشند :

۱- تخریب و انهدام توسط عوامل غیر مکانیکی

۲- تخریب و انحدام توسط واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی فلز و محیط

۳- عکس استخراج

پرسش :

مکانیزم خوردگی حفره ای را بیان کنید؟

پاسخ :

خوردگی حفره ای در اثر یک واکنش آندی منحصر به فرد بوجود می آید این نوع خوردگی بصورت اتوکاتالیتیک بوده یعنی واکنش های خوردگی در داخل حفره، شرایطی را بوجود می آورند که محرک ادامه خودشان باشند.

پرسش :

اثرات دما در صورت ایجاد خوردگی را بیان کنید؟



پاسخ :

بطور کلی خوردگی از واکنش های شیمیایی و الکتروشیمیایی تشکیل شده است و بطور کلی افزایش و سبب افزایش سرعت واکنش های شیمیایی و الکتروشیمیایی می شود و این موضوع سبب افزایش خوردگی در تجهیزات خواهد شد.

پرسش :

خوردگی های رایج در پروانه پمپهای صنعتی را بیان کنید ؟

پاسخ :

بدلیل ماهیت پروانه پمپهای صنعتی جهت ایجاد فشار لازم به منظور انتقال سیال در خطوط لوله امکان ایجاد خوردگی هایی از قبیل خوردگی سایش و همچنین خوردگی حبابی در پروانه ها وجود خواهد داشت .

پرسش :

در شکست از نوع خوردگی خستگی و خستگی امکان تشخیص نوع خوردگی چگونه می باشد؟

پاسخ :

هر دو از نقطه نظر نوع شکست و آن شباهت داشته ولی در شکست از نوع خستگی سطح صاف و براق (در قسمت شکست نرم) بوده ولی در شکست از نوع خوردگی خستگی سطح (در قسمت شکست نرم) به صورت مات دیده می شود که ناشی از تماس با محیط خورده است.

پرسش :

نحوه تشخیص خوردگی حبابی و سایشی در نمونه ای که این نوع خوردگی ها در آن بوجود آمده چیست ؟

پاسخ :

در هر دو نوع خوردگی ذکر شده فقط اثر تخریب مانند حباب و یا نیم کره می باشد که روی سطح فلز بوجود آمده است با این تفاوت که در خوردگی حبابی نقطه اثر کاملاً شبیه نیم کره بوده ولی در خوردگی سایشی حفره ها از یک جهت کشیدگی دارند که ناشی از حرکت سیال می باشد.

## **فصل چهارم**

# **روشهای پیشگیری از خوردگی**

#### ۴-۱- پیشگیری از خوردگی

جهت پیشگیری از خوردگی روشهای متفاوتی وجود دارد. در بکارگیری این روشها می بایست ملاحظات لازم را در خصوص قابلیت طراحی، شرایط عملیاتی کارکرد تجهیز، شرایط عملیاتی پروسس تولید، شرایط زیست محیطی و ایمنی را بررسی و رعایت نمود.

روشهای پیشگیری از خوردگی را می توان به شرح ذیل نام برد

۱- انتخاب متریال

۲- تغییر در نوع محیط یا سیال خورنده

۳- تغییر در شرایط محیطی از قبیل دما، فشار و...

۴- تغییر در طراحی

۵- استفاده از بازدارنده های خوردگی

۶- استفاده از پوششهای محافظ

۷- استفاده از حفاظت کاتدی

۸- استفاده از حفاظت آندی

#### ۴-۲- آشنایی مقدماتی با برخی از فولادها

متداولترین روش جلوگیری از خوردگی انتخاب فلز یا آلیاژ مناسب برای کاربرد مورد نظر است. چون این روش در واقع مهمترین روش جلوگیری یا کم کردن خسارت حاصل از خوردگی است. در این جا مختصراً بعضی قوانین کلی ذکر می شود. یکی از متداولترین برداشت های غلط افرادی که با متالورژی یا مهندسی خوردگی آشنایی ندارند درباره موارد

استفاده و ویژگی های فولاد زنگ نزن<sup>۱</sup> می باشد. فولاد زنگ نزن به معنای واقعی زنگ نزن نبوده، همچنین مقاوم ترین فلز در برابر خوردگی نیز نبوده و یک آلیاژ مشخص هم نیست. فولاد زنگ نزن یک اسم کلی است که به یک گروه بیش از ۳۰ نوع آلیاژ مختلف شامل ۱۱/۵ تا ۳۰ درصد کروم و صفر تا ۲۲ درصد نیکل به همراه عناصر آلیاژی دیگر اطلاق می شود. فولادهای زنگ نزن در مقابله با خوردگی کاربرد وسیعی دارند، ولی بایستی به خاطر داشت که در تمام محیط ها مقاوم نیستند. در حقیقت در بعضی شرایط مثل محیطهای حاوی کلرور و در صورت وجود تنش در فلز، فولادهای زنگ نزن از فولاد ساختمانی معمولی هم ضعیف تر است. فولادهای زنگ نزن نسبت به فولادهای ساختمانی معمولی استعداد بیشتری به خوردگی موضعی مثل خوردگی بین دانه ای، ترک خوردن را اثر خوردگی توام با تنش و حفره دار شدن دارند. غالباً کیفیت فولادهای زنگ نزن را بوسیله آهن ربا تعیین می کنند. لکن این آزمایش بی اساس بوده و در حقیقت ممکن است گمراه کننده باشد. گروه زیادی از آلیاژهای فولاد زنگ نزن غیر مغناطیسی بوده و اکثر فولادهای زنگ نزن آستینیتی ریختگی از خود رفتار مغناطیسی نشان می دهند. رابط ای بین مغناطیس پذیری و مقاومت خوردگی وجود ندارد. تحت بعضی شرایط بسیاری از فولادهای زنگ نزن مغناطیسی بهتر از انواع غیر مغناطیسی کار می کنند. بطور خلاصه، این تصور که فولادهای زنگ نزن در کاربردهای مشتمل بر خوردگی همواره بهترین هستند، منجر به انهدام های بسیار زیادی شده است. در حقیقت فولادهای زنگ نزن گروهی از آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی با قیمت نسبتاً کم هستند که بایستی با احتیاط و دقت مورد استفاده قرار بگیرند.

در انتخاب آلیاژها، چند زوج موفق فلز - محیط خورنده وجود دارد. این زوج ها معمولاً نشان دهنده بیشترین مقاومت خوردگی با حداقل هزینه می باشند. بعضی از این زوج های موفق در زیر آمده است :

- ۱- فولاد زنگ نزن - اسید نیتریک
- ۲- نیکل و آلیاژهای آن - مواد قلیایی

---

<sup>1</sup> - Stainless Steel

۳- مونل - اسید فلوریدریک

۴- هاستولی ها (کلریمیت ها) - اسید کلریدریک گرم

۵- سرب - اسید سولفوریک رقیق

۶- آلومینیم - آتمسفرهای پاکیزه

۷- قلع - آب مقطر

۸- تیتانیوم - محلولهای اکسیدان قوی و گرم

۹- تانتال - بیشتری مقاومت

۱۰- فولاد - اسید سولفوریک غلیظ

لیست فوق تنها لیست، از زوج های موفق نیست. در بسیاری موارد، مواد ارزانتر یا مواد مقاوم تر وجود دارند. برای کار در اسیدنیتریک، معمولاً اول فولاد زنگ نزن در نظر گرفته می شود، زیرا فولادهای زنگ نزن دارای مقاومت عالی در این محیط تحت شرایط بسیار مختلف می باشد. قلع و پوشش های قلع، تقریباً همیشه برای نگهداری یا لوله کشی آب مقطر خیلی خالص انتخاب می شود. سالهای زیادی است که تانتال را بعنوان فلزی که دارای بالاترین مقاومت خوردگی است بکار می برند. تانتال در اکثر اسیدها در تمام غلظتها و تمام دماها مقاومت خوردگی است بکار می برند. تانتال در اکثر اسیدها در تمام غلظتها و تمام دماها مقاوم است و معمولاً در شرایطی که کمترین مقدار خوردگی بایستی وجود داشته باشد، مثلاً در اندام های مصنوعی داخل بدن انسان به کار می رود. یک ویژگی جالب در مورد تانتال این است که از نظر مقاومت در برابر خوردگی تقریباً دقیقاً شبیه شیشه است، هم شیشه و هم تانتال در تمام محیط ها مقاومند بجز اسیدفلوریدریک و محلول های بازی. به علت این شباهت تانتال و شیشه، تولید کنندگان تجهیزات با روکش شیشه ای از درپوش هایی از جنس تانتال برای پوشاندن نواقص سطحی روکش استفاده می کنند.

همچنین چند قانون کلی دیگر نیز در انتخاب فلزات و آلیاژها می توان مورد استفاده قرار داد. در محیط های احیا کننده یا غیر اکسیدان مثل اسیدها و محلول های آبی فاقد هوا، از نیکل، مس و آلیاژهای آنها می توان استفاده کرد. در شرایط اکسید کننده، آلیاژهای

کروم دار مفید هستند. در شرایط اکسید کننده بسیار قوی تیتانیم و آلیاژهای آنها قابل استفاده است.

#### ۴-۳- مقابله با خوردگی و طراحی بهینه تجهیزات

طراحی<sup>۱</sup> یک سیستم غالباً به اندازه انتخاب مواد در مبارزه با خوردگی اهمیت دارد. در طراحی بایستی نیازهای مکانیکی و استحکام را به همراه سهم خوردگی در این رابطه در نظر گرفت. در تمام موارد طراحی مکانیکی یک جزء بایستی بر اساس مواد ساختمانی باشد زیرا مواد ساختمانی که برای مبارزه با خوردگی بکار می رود از نظر ویژگی های مکانیکی بسیار متفاوتند.

#### ۴-۳-۱- قوانین طراحی

قوانین طراحی بسیاری وجود دارند که برای بدست آوردن بهترین مقاومت در برابر خوردگی بایستی رعایت شوند. به طور کلی پیشگیری با صرفه است. به عبارت دیگر به جای این که صبر کنیم تا تجهیزات موقع بهره برداری در اثر خوردگی از کار بیفتند، خوردگی را در مرحله طراحی حذف کنیم (هزینه تغییر چند خط روی نقشه به مراتب کمتر است) این مسئله باعث ارتباط نزدیک بین طراحان و مهندسين خوردگی گردید و تمام پروژه های بزرگ بودجه ای برای استفاده از مهندس خوردگی اختصاص دادند. در حقیقت مهندس خوردگی نیز بایستی نقشه ها را تایید نماید و نه فقط مهندسین طراح.

بعضی از قواعد طراحی که بایستی در نظر گرفته شوند در زیر آمده اند. اگر طراح دارای زمینه خوبی در مورد خوردگی باشد مفید خواهد بود ولی متأسفانه معمولاً این حالت وجود ندارد.

۱- به جای پرچکاری از جوشکاری استفاده کنید. اتصالات پرچی نقاطی برای خوردگی شیاری هستند.

---

<sup>1</sup> - Design

- ۲- تانک ها و محفظه های دیگر را طوری طراحی کنید که به سهولت قابل تخلیه و تمیزکردن باشند. کف تانک ها بایستی به طرف سوراخ تخلیه شیب داشته تا از باقی ماندن محلول در کف تانک هنگام تخلیه جلوگیری شود. اسید سولفوریک غلیظ خوردگی بسیار کمی روی فولاد دارد. ولی در صورتی که تانک به طور کامل تخلیه نگردد و محلول باقیمانده در تماس با هوا باشد، اسید با جذب رطوبت هوا و رقیق شدن باعث خوردگی سریع تانک می شود.
- ۳- سیستم ها را طوری طراحی کنید که اجزایی که به سرعت خورده می شوند به سهولت قابل تعویض باشند. در کار کارخانجات اجزاء پمپها اغلب به خاطر خوردگی احتیاج به تعمیر یا تعویض پیدا می کنند، لذا سیستم را طوری طراحی می کنند که به سهولت بتوان آنها را از مدار خارج نمود.
- ۴- از تنش های مکانیکی بالا و مراکز تنش در قطعاتی که در معرض محیط خورنده قرار دارند بپرهیزید. تنشهای مکانیکی یا داخلی یکی از عوامل ترک خوردن در اثر خوردگی توام با تنش می باشد. این مطلب مخصوصاً در مورد آلیاژهایی که مستعد به SCC هستند مثل فولادهای زنگ نزن و برنج ها بایستی رعایت گردد.
- ۵- حتی الامکان از تماس الکتریکی فلزات غیر همجنس جلوگیری کنید تا خوردگی گالوانیکی بوجود نیاید در صورت امکان در تمام سیستم از یک نوع فلز یا آلیاژهای هم خانواده استفاده کنید و در غیر اینصورت فلزات غیر همجنس را از یکدیگر عایق نمایید.
- ۶- در سیستم های لوله کشی از زانوها با زاویه های تند بپرهیزید. پیچ های تند و جاهای دیگری که در آنها جهت سیال به سرعت عوض می شود باعث خوردگی سایشی می گردد. این مطلب مخصوصاً در سیستم هایی که مستعد به خوردگی سایشی هستند مثل سرب، مس و آلیاژهای آنها مهم می باشد.
- ۷- برای شرایطی که سیال با فلز برخورد می کند، ضخامت بیشتری از فلز در نظر بگیرید.
- ۸- درباره انتخاب صحیح مواد اطمینان حاصل کنید.



- ۹- مشخصات کامل کلیه مواد ساختمانی را لیست کنید و دستورالعمل‌هایی تهیه کنید تا مطمئن شوید مشخصات تعیین شده در تمام طول مسیر تا بازرسی نهایی رعایت می‌شود. در صورتی که لازم باشد، دستورالعمل‌های کنترل کیفیت را نیز تعیین کنید.
- ۱۰- اطمینان حاصل کنید که تمام کدها و استانداردهای مربوطه رعایت شده‌اند.
- ۱۱- تاریخ تحویل تجهیزات را بطور واقع بینانه و بصورت برنامه ریزی شده تنظیم کنید.
- ۱۲- دستورالعمل‌هایی برای آزمایشات و نگهداری در انبار قطعات و تجهیزات تعیین کنید. مثلاً پس از آزمایش هیدرولیکی نایستی وسیله مربوطه پر یا نیمه پر به مدت طولانی باقی بماند. این می‌تواند منجر به خوردگی میکروبی، حفره دار شدن و خوردگی تنشی گردد. در مورد نگهداری در انبار، لوله‌های یدکی از جنس فولاد زنگ نزن موقع نگهداری در انبار نزدیک ساحل دریا در اثر خوردگی تنشی ترک خوردند.
- ۱۳- دستورالعمل‌های بهره برداری و نگهداری را تعیین کنید.
- ۱۴- به گونه‌ای طراحی نمایید که ارتعاشات شدید وجود نداشته باشد، نه فقط برای قطعاتی که در معرض چرخش هستند، بلکه همچنین در مثلاً لوله‌های مبدل حرارتی.
- ۱۵- در مورد تانک‌هایی که موقع تخلیه هوای مرطوب دریایی را به داخل می‌کشند، سیستم تزریق هوای خشک یا گاز خنثی در نظر بگیرید.
- ۱۶- در صورت امکان موقعیت کارخانه یا تجهیزات را طوری انتخاب کنید که در مسیر حرکت باد ناشی از کارخانه یا اتمسفرهای آلوده قرار نداشته باشد.
- ۱۷- در عملیات انتقال حرارت از نقاط گرم<sup>۱</sup> جلوگیری کنید. مبدل‌های حرارتی و دستگاه‌های انتقال حرارت دیگر بایستی طوری طراحی گردند که شیب درجه حرارت یکنواخت داشته باشند. توزیع غیر یکسان درجه حرارت منجر به گرم شدن موضعی و سرعت‌های خوردگی بالا می‌شود. به علاوه نقاط گرمتر باعث تنش‌هایی می‌گردند که ممکن است منجر به خوردگی توام با تنشی گردد.
- ۱۸- موقع طراحی حذف هوا را در نظر داشته باشید. احیاء اکسیژن یکی از مهمترین واکنش‌های کاتدی در خوردگی است و اگر اکسیژن حذف گردد، غالباً خوردگی نیز کم می‌شود یا متوقف می‌گردد. در طراحی تجهیزات کارخانجاتی که با مواد شیمیایی

---

<sup>1</sup> - Hot Spots

سر و کار دارند توجه خاصی بایستی به همزن ها، مدخل ورودی محلول و نواحی دیگری که امکان وارد کردن هوا به سیستم دارند مصرف شود. نصب شیرهای هواگیری و استفاده منظم از آنها مفید است. فلزات و آلیاژهای فعال – غیرفعال در این مورد استثناء هستند. تیتانیوم و فولادهای زنگ نزن در اسیدهای هوادار یا اکسید کننده های دیگر مقاومترند.

۱۹- کلی ترین قانون، اجتناب از غیر یکنواختی است. فلزات غیر همجنس، حباب های هوا، توزیع غیر یکنواخت حرارت و تنش و اختلافات دیگر در نقاط مختلف سیستم باعث خوردگی می گردد. لذا هنگام طراحی بایستی سعی شود که کلیه شرایط را در تمام سیستم تا حد امکان یکنواخت نمود.

#### ۴-۴- اعمال پوشش<sup>۱</sup>

یکی از روشهای پیشگیری از خوردگی استفاده از پوشش های معدنی و آلی می باشد که هم اکنون در کلیه تجهیزات بکار گرفته شده در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی مورد استفاده قرار گرفته است. پوشش های نسبتاً نازک فلزی و یا مواد غیر آلی نیز می تواند سد یا مانع مناسبی بین فلز و محیط آن باشد. کار اصلی این گونه پوشش ها (صرف نظر از پوشش های فدا شونده مانند Zn) بوجود آوردن سدی موثر بین فلز و محیط آن می باشد. پوشش های فلزی با روش آبرکاری الکتریکی<sup>۲</sup> پاشیدن مشعلی<sup>۳</sup>، روکش کردن<sup>۴</sup>، غوطه وری گرم<sup>۵</sup>، گازی<sup>۶</sup> بدست می آیند. پوشش های غیرآلی (معدنی) بوسیله پاشیدن<sup>۷</sup>، تبدیل شیمیایی<sup>۸</sup> اعمال می گردند. معمولاً پاشیدن پختن یا حرارت دادن در درجه حرارت بالا را می تواند به دنبال داشته باشد. پوشش های فلزی معمولاً قابلیت تغییر شکل پذیری

<sup>1</sup> - Coating

<sup>2</sup> - Electrodeposition

<sup>3</sup> - Flam Spraying

<sup>4</sup> - Cladding

<sup>5</sup> - Hot Dipping

<sup>6</sup> - Vapor Deposition

<sup>7</sup> - Spray

<sup>8</sup> - Conversion Coating

دارند، درحالی که پوشش های غیرآلی ترد هستند. در هر دو مورد بایستی مانع کاملی روی سطح فلز بوجود آید. تخلخل پوشش یا نواقص دیگر می تواند باعث خوردگی موضعی فلز زمینه در اثر خوردگی گالوانیکی گردد [۱۳].

مثال هایی از اجسام پوشش دار، سپرهای اتومبیل، زه های اتومبیل، وسایل خانگی، ظروف نقره ای، فولاد گالوانیزه و قوطی های مواد غذایی می باشند. وان های حمام و تانک های فولادی با پوشش شیشه ای<sup>۱</sup> مثالهایی از پوشش های سرامیکی می باشند. مثال هایی از پوشش هایی که بوسیله تبدیل شیمیایی بدست می آیند به ترتیب فولاد کروم کاری<sup>۲</sup> و آلومینیم آندیزه<sup>۳</sup> می باشند.

#### ۴-۵- انواع آلاینده ها

تغییر محیط خورنده یک روش عمومی برای تقلیل خوردگی است. نمونه تغییراتی که غالباً به کار برده می شود عبارتند از : ۱- تقلیل درجه حرارت ۲- تقلیل سرعت ۳- خارج ساختن اکسیژن یا اکسید کننده ها و ۴- تغییر غلظت. در بسیاری موارد این تغییرات به نحو موثری می تواند خوردگی را کم نماید لکن بایستی به احتیاط عمل شود. تاثیر این تغییرات بستگی به سیستم فلز - محیط خورنده دارد.

#### ۴-۵-۱- گرم کردن درجه حرارت

این کار معمولاً باعث تقلیل قابل ملاحظه سرعت خوردگی می گردد. لکن در بعضی شرایط تقلیل درجه حرارت تاثیر کمی بر سرعت خوردگی خواهد داشت. در موارد دیگر، افزایش درجه حرارت را کم می کند. این حالت موقعی اتفاق می افتد که آب تازه یا نمکدار به نقطه جوش می رسد و در نتیجه تقلیل قابلیت انحلال اکسیژن با بالا رفتن درجه حرارت

---

<sup>۱</sup> - Glassed

<sup>۲</sup> - Chromized

<sup>۳</sup> - Anodized

می باشد. بنابراین آب دریا به صورت جوشان، خوردگی کمتری نسبت به آب دریا به صورت داغ (مثلاً ۱۵۰ درجه فارنهایت) دارد.

#### ۴-۵-۲- کم کردن سرعت حرکت

یکی از روش هایی که اغلب برای کنترل خوردگی به کار می رود، تقلیل سرعت حرکت می باشد. افزایش سرعت حرکت معمولاً سرعت خوردگی را افزایش می دهد، اگر چه استثنائات مهمی در این مورد وجود دارند فلزات و آلیاژهایی که غیر فعال می شوند، مثل فولادهای زنگ نزن معمولاً در محیط های متحرک بهتر عمل می کنند تا در محلول های ساکن. هر جا که امکان داشته باشد، از سرعت های خیلی بالا بایستی اجتناب شود، زیرا خوردگی سایشی به وجود می آید.

#### ۴-۵-۳- خارج کردن اکسیژن یا اکسید کننده ها

این روش یکی از روش های خیلی قدیمی کنترل خوردگی است. برای مثال آب تغذیه دیگ های بخار را از میان توده انبوهی از قراضه های فولادی عبور می دادند. روش های مدرن امروزه شامل: کاربرد خلاء، دمیدن گاز خنثی به داخل محلول یا استفاده از مواد حذف کننده اکسیژن می باشند. اسید کلریدریکی که موقع تولید یا نگهداری آن با فولاد در تماس بوده است، حاوی کلروفریک که یک ناخالصی اکسید کننده است می باشد. این اسید ناخالص که در صنعت اسیدکلریدریک شور یا اسید موریاتیک<sup>۱</sup> نامیده می شود، آلیاژهای نیکل - مولیبدن (هاستولی B، کلریمت ۲) را به سرعت می خورد، در حالی که این آلیاژها در اسید کلریدریک خالص مقاومت بسیار خوبی از خود نشان می دهند. اگر چه هوازدائی<sup>۲</sup> کاربرد وسیعی دارد، ولی برای فلزات یا آلیاژهای فعال - غیرفعال توصیه نمی شود. برای تشکیل پوسته غیرفعال و باقی ماندن آنها روی سطح فلز، این فلزات و آلیاژها بایستی در معرض مواد اکسید کننده قرار بگیرند و معمولاً در محیطهای احیاء کننده یا غیر اکسیدان مقاوم نیستند.

---

<sup>1</sup> - Muriatic

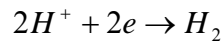
<sup>2</sup> - Deaeration

#### ۴-۵-۴- تغییر غلظت

کاهش غلظت عامل خورنده معمولاً مفید است. در تعداد زیادی از فرآیندها، عامل خورنده بطور اتفاقی وارد می شود. مثلاً با حذف یون های کلر، خوردگی آب خنک کننده در راکتورهای هسته ای کاهش می یابد. تعداد زیادی از اسیدها مثل اسیدسولفوریک و فسفریک در غلظت های بالا در درجه حرارت های متوسط تقریباً خنثی هستند. در این موارد، با افزایش غلظت اسید خوردگی کاهش می یابد.

#### ۴-۶- اصول حفاظت کاتدی

حفاظت کاتدی قبل از بوجود آمدن علم الکتروشیمی مورد استفاده قرار گرفته است. در ۱۸۲۴ دیوی<sup>۱</sup> این روش را برای حفاظت کشتی های انگلیسی بکار برد. اساس حفاظت کاتدی را می توان با در نظرگرفتن خوردگی فلز  $M$  در یک محیط اسیدی توضیح داد. واکنش های الکتروشیمیایی انحلال فلز و آزاد شدن گاز هیدروژن است، بر طبق معادلات زیر:



با فراهم نمودن الکترون برای فلزی که بایستی محافظت شود، حفاظت کاتدی انجام می شد. بررسی معادلات فوق نشان می دهد که با دادن الکترون به فلز، انحلال آن تقلیل می یابد و تصعید هیدروژن انجام می شود. اگر فرض کنیم جریان از قطب مثبت به قطب منفی می رود، مطابق قرارداد در قوانین الکتروسیته، بنابراین در صورتی که جریان از الکترولیت وارد سطح فلز گردد باعث محافظت آن می شود. برعکس اگر جریان از سطح فلز وارد الکترولیت گردد خوردگی شدید واقع می گردد. در تکنولوژی حفاظت کاتدی

<sup>1</sup> - H.Davy

قرارداد جهت جریان به صورت فوق فرض شده و در این جا نیز به همین صورت بیان می شود.

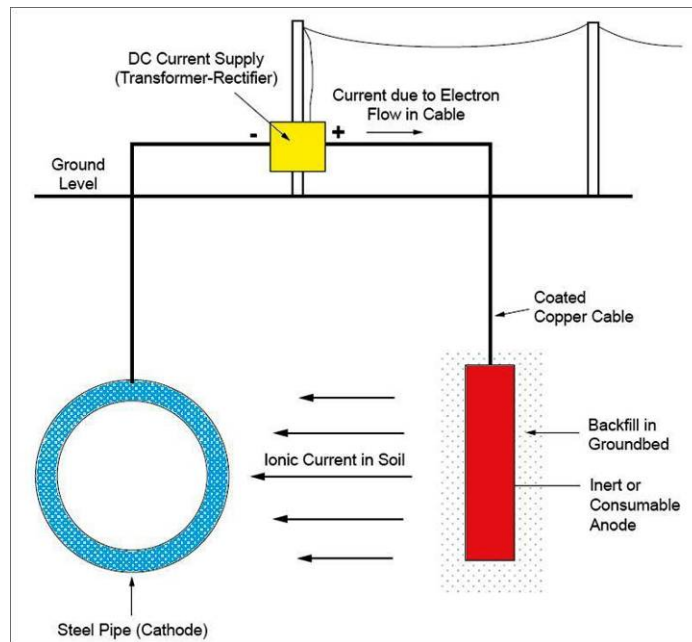
دو روش برای حفاظت کاتدی وجود دارد: ۱- بوسیله یک مولد برق یا ۲- بوسیله ایجاد یک زوج گالوانیکی مناسب. در شکل ۵۸ حفاظت کاتدی به روش اعمال جریان الکتریکی نشان داده شده است. در این شکل یک خط لوله زیر زمینی به قطب منفی مولد جریان مستقیم<sup>۱</sup> وصل شده است و قطب مثبت به یک آند خنثی مثل گرافیت یا دورآیرون<sup>۲</sup> متصل است. محل اتصال کابل به خط لوله و الکتروود خنثی به دقت عایق می شد تا از نشت جریان جلوگیری شود. آند معمولاً بوسیله پشت بند<sup>۳</sup> شامل پودر کک، گچ یا بنتونیت محصور شده است تا اتصال الکتریکی بین آند و زمین مجاور را بهبود بخشد. همان طوری که در شکل ۵۸ نشان داده شده است جریان از زمین (الکتروولیت) وارد سطح خط لوله می شود و باعث کاهش خوردگی آن می گردد.

---

<sup>۱</sup> - DC

<sup>۲</sup> - Duriron

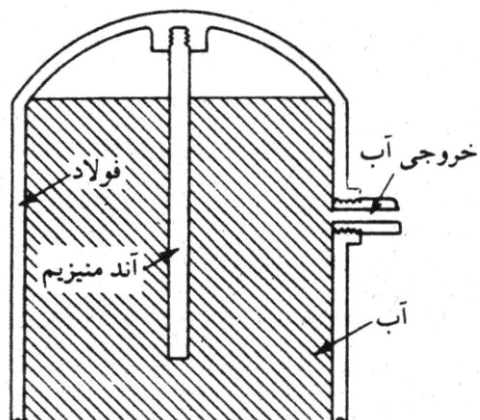
<sup>۳</sup> - Backfill



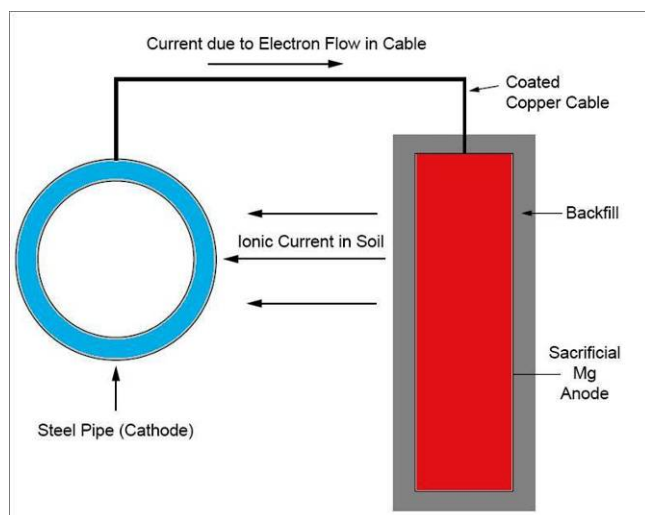
شکل ۵۸: حفاظت کاتدی یک خط لوله زیر زمینی با استفاده از روش اعمال جریان خارجی [۶]

در شکل ۵۹ حفاظت کاتدی با متصل کردن فلزی که بایستی مورد حفاظت قرارگیرد به منیزیم نشان داده شده است. منیزیم نسبت به فولاد آندی بوده و در زوج گالوانیکی با فولاد، منیزیم خورده خواهد شد. آند در این حالت، آند فدا شونده<sup>۱</sup> نام دارد زیرا در طی فرآیند حفاظت فولاد مصرف می شود. حفاظت کاتدی با استفاده از آند فدا شونده همچنین برای حفاظت لوله های زیر زمینی نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرد. (شکل ۶۰). در این مورد آندهایی با فواصل یکسان در طول لوله کار گذاشته می شوند تا توزیع یکنواختی از جریان الکتریکی به سطح لوله برسد.

<sup>۱</sup> - Sacrificial Anode



شکل ۵۹: حفاظت کاتدی یک تانک آب گرم خانگی به عنوان آند قربانی شونده [۲]



شکل ۶۰: حفاظت یک لوله زیرزمینی با یک آند منیزیمی [۶]

جریان الکتریکی لازم برای محافظت فلز به طور تجربی تعیین می گردد، در جدول ۷ بعضی مقادیر به عنوان نمونه داده شده است. محیط های خورنده مثل اسیدهای گرم نیاز به جریان بیشتری دارند در صورتی که در محیطهایی که قدرت خوردگی کمتری دارند جریان بسیار کمتری مورد نیاز است (مثلاً در بتن). جدول ۷ مقادیر متوسط جریان را به طور نمونه نشان می دهد و کاربردهای خاص ممکن است مقادیر متفاوتی نیاز داشته باشند.



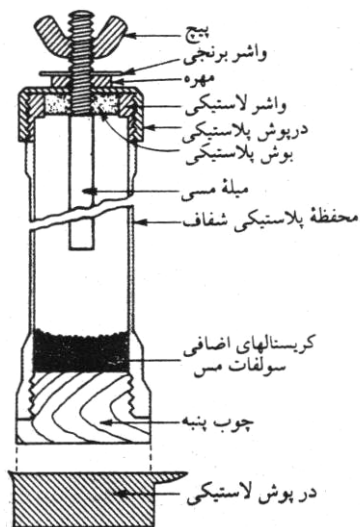
مثلاً در بعضی خاکهای خیلی اسیدی غالباً ۱۰ تا ۱۵ میلی آمپر بر فوت مربع جریان لازم است، همچنین چنانچه لوله دارای پوشش آلی باشد جریان به مراتب کمتری لازم خواهد بود، زیرا تنها محل‌هایی از فلز که بواسطه نواقص در پوشش در معرض محیط خورنده قرار دارند، بایستی محافظت شوند. در این گونه موارد به روش سعی و خطا، اندازه آند یا جریان مورد نیاز بایستی تعیین گردد. یک روش دقیق تر و سریعتر اندازه گیری پتانسیل فلز مورد نظر بوسیله یک الکتروود و مرجع مناسب می باشد.

جدول ۷: جریان مورد نیاز برای حفاظت کاتدی فولاد [۲]

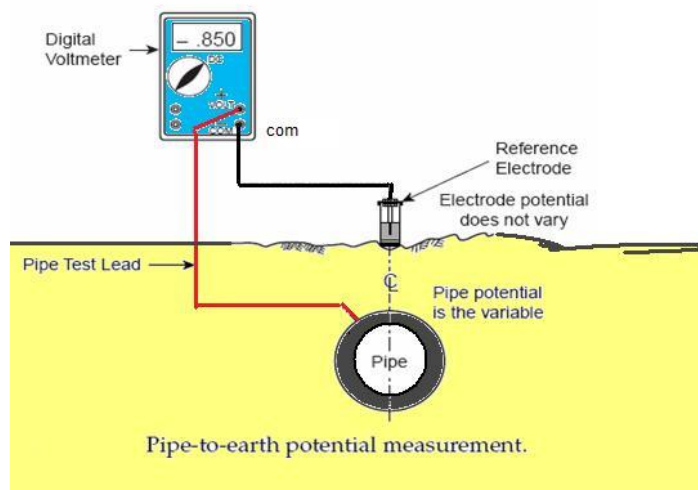
ساختمان	محیط	شرایط	دانسیتة جریان، ma/ft <sup>2</sup>
تانک	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> داغ	ساکن	۵۰،۰۰۰
خطوط لوله و تانکهای ذخیره	زیر زمینی ( خاک )	ساکن	۱-۳
خطوط لوله	آب شیرین	-	-
آبگرمکن	آب شیرین و داغ	متحرک	۵-۱۰
ستونها	آب دریا	حرکت آهسته	۱-۳
آرماتورهای بتنی	بتن	حرکت در اثر جذر و مد	۶-۸
		ساکن	۰/۱-۰/۵

تجهیزات فولادی در تماس با خاکها، آب های شیرین و شور و آب دریا چنانچه به پتانسیل ۰/۸۵ - ولت نسبت به الکتروود مقایسه مس - سولفات مس پلاریزه گردند محافظت خواهند شد. شکل ۶۱ الکتروود مزبور را که برای حفاظت کاتدی مورد استفاده قرار می گیرد نشان می دهد. این الکتروود دارای مزایای زیر است: ارزان بودن، دقت خوب، و محکم و بادوام بودن. پتانسیل یک فلز بوسیله یک ولتمتر با مقاومت بالا به صورتی که در شکل ۶۲ نشان داده شده است اندازه گیری می شود. موقع اندازه گیری الکتروود مقایسه را داخل زمین یا روی یک قطعه اسفنج آغشته به آب نمکدار می گذارند تا اتصال الکتریکی برقرار شود. دانسیته جریان لازم برای پلاریزه کردن فلز تا ۰/۸۵ - ولت به سهولت اندازه

گیری می شود. در مواردی که از آندهای فدا شونده (مثلاً منیزیم) استفاده می شود، از همین اندازه گیری به منظور تعیین تعداد و اندازه آندها برای حفاظت کامل استفاده می شود. در مورد لوله های بلند یا اسکلت های فلزی بزرگ و پیچیده، اندازه گیری پتانسیل بوسیله الکتروود مقایسه برای تعیین یکنواختی جریان انجام می شود.



شکل ۶۱: الکتروود مقایسه مس - سولفات مس [۲]



شکل ۶۲: اندازه گیری پتانسیل لوله زمینی بوسیله الکتروود مرجع [۷]

انتخاب آند برای حفاظت کاتدی براساس ملاحظات مهندسی و اقتصادی قرار دارد. بین آندهای فدا شونده، منیزیم، متداول ترین است. اگر چه راندمان آن پایین است (حدود ۵۰ درصد) لکن این کمبود پتانسیل بسیار منفی آن جبران شده و در نتیجه جریان بالایی بدست می دهد.

آندهایی که در روش اعمال جریان خارجی مورد استفاده قرار می گیرند متنوع تر هستند و از قراضه های فولادی ارزان قیمت که به سرعت خورده می شوند، تا تیتانیوم پلاتینیزه خنثی که هم راندمان بالایی دارد و هم گرانشی است را در بر می گیرد. فولاد، گرافیت و آهن سیلیسیم دار متداول ترین هستند، سرب و تیتانیوم پلاتینیزه شده کاربرد روز افزونی در محیط های دریایی پیدا کرده اند.

#### ۴-۶-۱- بسترهای آندی

معمولاً با توجه به اطلاعات بدست آمده از مناطق و اطلاعات حاصل از اندازه گیری مقاومت خاک و همچنین تجمع و محل استقرار دیگر تاسیسات، ساختمانها و سازه ها، نوع و تعداد بستر انتخاب و در بخش طراحی با توجه به آن اقدامات لازم جهت محاسبات صورت

می گیرد. با توجه به شکل فیزیکی و نوع پشت بند مصرفی، بسترهای آندی به دو دسته عمده بسترهای آندی سطحی و بسترهای آندی عمیق تقسیم می شوند:

#### ۴-۶-۱-۱- بسترهای آندی سطحی

این نوع بسترها که عمق بستر بندرت به بیش از ۵ متر می رسد، خود به دو دسته عمده زیر تقسیم می شوند:

##### بستر آندی افقی

در این نوع بسترها، آندهای مورد مصرف به شکل افقی و در کانالی به عرض ۶۰ سانتی متر و به عمق ۲ الی ۳ متر و به فاصله مرکز به مرکز ۳ الی ۸ متر از یکدیگر قرار می گیرند.

پشت بند این نوع بسترها کک می باشد که بایستی به ضخامت ۱۵ سانتی متر زیر و روی آنداها را بپوشاند به عبارت دیگر استوانه ای به قطر ۳۰ سانتی متر (یک فوت) و به طول بستر آندی از کک کوبیده شده داشته باشیم که آنداها در مرکز آن قرار گرفته اند. در این نوع بسترها جهت انتقال گازهای حاصل از واکنش های شیمیایی به سطح زمین از لوله های ونت به قطر ۴ الی ۸ اینچ و از جنس آزیست استفاده می شود.

این نوع بستر به دلیل صرفه اقتصادی در حفاری و آماده سازی بستر و استقرار آنداها بیشتر از بسترهای دیگر مورد استفاده قرار می گیرند. ولی بدلیل آنکه در این بسترها با تعداد آند زیاد به حفاری در طول زیادتری نیاز می باشد و لذا در اماکن و مناطقی که از بابت تملک زمین و تجمع سازه ها و تاسیسات دیگر محدودیت دارد استفاده از چنین بسترهایی محدودیت خواهد داشت.

## بستر آندی عمودی

در این نوع بسترها که بیشتر در شبکه های توزیع گاز طبیعی، نفت، آب، مخازن ذخیره سازی و ... استفاده می شود. آندها به صورت عمودی و در کانال هایی به قطر ۳۰ الی ۵۰ سانتی متر و به عمق حدود ۳ متر و به فاصله مرکز به مرکز ۳ الی ۱۰ متر از یکدیگر قرار می گیرند که پشت بند ککی آندها بایستی به قطر حداقل ۳۰ سانتی متر دور تا دور آندها را پرکند. در این نوع بسترها نیز از لوله های ونت جهت تسهیل در خروج گازهای حاصل از واکنش های شیمیایی استفاده به عمل می آید.

### ۴-۶-۱-۲- بسترهای آندی عمیق

از بسترهای آندی عمیق در مناطقی که طبقات بالایی خاک مقاومت مخصوص بالایی داشته و یا امکان ایجاد بسترهای آندی افقی و عمودی غیر ممکن باشد و همچنین در مواقعی که تجمع سازه های مدفون را داشته باشیم، استفاده به عمل می آید. این نوع بسترها عبارتند از:

## بستر آندی چاهی خشک

در این نوع بسترها آندها به صورت عمودی و در یک راستا در کانالی به قطر ۳۰ الی ۵۰ سانتی متر و به عمقی که بستگی به تعداد آندها دارد قرار می گیرند. در این نوع بستر پشت بند آندها کک می باشد و لوله ونت مصرفی از جنس فولاد گالوانیزه می باشد. عمق این نوع بستر بستگی به تعداد آندهای مصرفی دارد، به عبارت دیگر با توجه به اینکه فاصله مرکز به مرکز آندها عموماً ۳ متر می باشد و اولین آند تا سطح زمین بایستی حداقل ۱/۵ متر و آخرین آند تا انتهای بستر حداقل ۰/۵ متر فاصله داشته باشد، لذا می توان در محاسبات عمق بستر را بدست آورد. ولی لازم به ذکر است که بنا به نظر طراح فاصله ها و عمق مذکور قابل تغییر می باشد.

## بستر آندی چاهی تر

این نوع بستر مشابهت زیادی با بستر آندی چاهی خشک دارد با این تفاوت که در این نوع بستر پشت بند مصرفی برای آندها آب می باشد، به عبارت دیگر عمق این نوع بسترها بستگی به عمق سفره های آب زیرزمینی دارد، یعنی بایستی حفاری تا عمقی انجام پذیرد که آب کل عمق بستر را در برگرفته و حداقل ۱۲ متر از سطح آند اول بالاتر قرار گیرد.

در این نوع بستر آندها به وسیله طناب مخصوص و با استفاده از قرقره در مرکز چاه قرار می گیرند و فاصله مرکز به مرکز آنها که بایستی حدود ۳ متر باشد به وسیله طناب ها تنظیم می گردد.

کابل آندها مانند بستر چاهی خشک بوسیله دو راهی اتصال کابل به کابل بستر متصل شده و از هر آند یک کابل به باند باکس مثبت که معمولاً یک باند باکس هشت ترمیناله می باشد اتصال پیدا می کند. در این نوع بستر جهت جلوگیری از ریزش کانال معمولاً از یک لوله فولادی به قطر ۱۲ اینچ (قطر بستر) و به طول بستر استفاده می گردد. از این نوع بسترها بدلیل هزینه بالای حفاری و نصب آندها در مواقع خاصی استفاده می گردد.

## ۴-۷- حفاظت آندی<sup>۱</sup>

حفاظت آندی بعنوان یکی از روشهای کنترل خوردگی در سال ۱۹۶۰ میلادی ابداع و معرفی گردید. این روش در آلیاژهایی که نسبت به الکتروود مرجع دارای پتانسیل مثبت تری از پتانسیل خوردگی هستند بکار برده می شود. به طور کلی فلزاتی که دارای خاصیت پسیو باشند قابلیت انجام سیستم حفاظت کاتدی بر روی آنها وجود دارد. نمونه این سیستم حفاظت آندی فولادهای زنگ نزن ۳۰۴ و ۳۱۶ در محیطهای اسید سولفوریک با غلظت بالای ۹۳٪ می باشد.

---

<sup>1</sup> - Anodic Protection

در دیاگرامهای پلاریزاسیون این فلزات در حالت خاصی کاهش جریان و افزایش چشمگیر پتانسیل را شاهد هستیم که به منطقه پسیو معروف است. چنانچه میزان جریان اعمالی به سیستم به گونه ای باشد که پتانسیل فلز در این محدوده قرار گیرد لایه پسیو بر روی سطح فلز تشکیل شده و سبب جلوگیری از خوردگی فلز در آن محیط می شود. در این روش برخلاف سیستم حفاظت کاتدی قطبها تغییر می کند بطوری که قطب مثبت ترانس رکتیفایر به سازه و قطب منفی ترانس رکتیفایر به آند متصل می گردد.

در این روش می بایست کنترلهای لازم بدرستی انجام پذیرد تا از منطقه پسیو خارج نشویم. این موضوع سبب افزایش چشمگیر خوردگی خواهد شد.

#### ۸-۴- بررسی پارامترهای حفاظت کاتدی در خوردگی

##### ۸-۴-۱- مقاومت ویژه الکترولیت

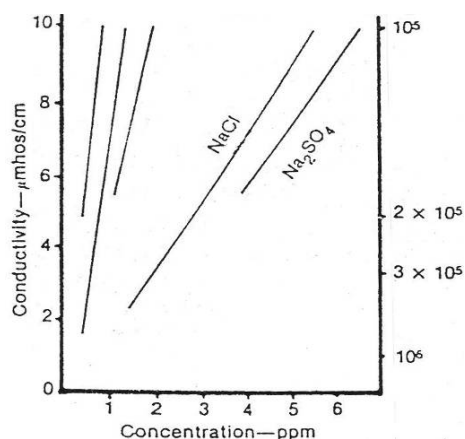
مقاومت ویژه الکترولیت همان مقاومت مخصوص است که فلز در آن غوطه ور می باشد. هر محیط بسته به نوع خود دارای مقاومت مخصوص خاص خود می باشد.

مقاومت مخصوص را با واحد اهم - سانتی متر بیان می کنند جدول ۸ مقاومت مخصوص چند نوع محیط را با هم مقایسه کرده است.

جدول ۸: مقاومت مخصوص چند نوع محیط در سیستم حفاظت کاتدی، آند روی با فولاد S.ST-304 [۸]

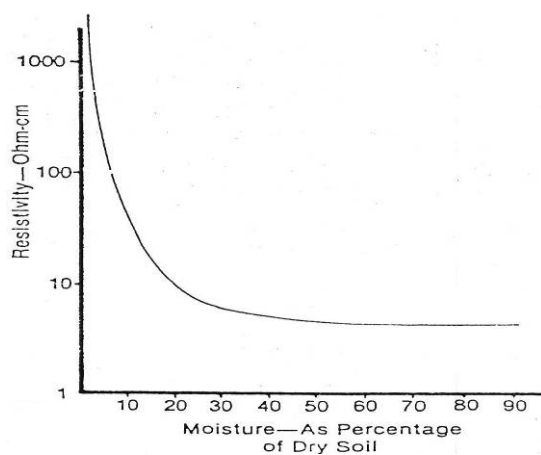
Site	Soil	Location	Internal drainage	Range of resistivity, $\Omega \cdot \text{cm}$	pH
A	Sage Moor sandy loam	Toppenish, WA	Good	400	8.8
B	Hagerstown loam	Loch Raven, MD	Good	12 600-37 300	5.3
C	Clay	Cape May, NJ	Poor	400-1150	4.3
D	Lakewood sand	Wildwood, NJ	Good	13 800-57 500	5.7
E	Coastal sand	Wildwood, NJ	Poor	1320-49 500	7.1
G	Tidal marsh	Patuxent, MD	Poor	400-15 500	6.0

عکس مقاومت مخصوص هدایت الکتریکی می‌باشد. عناصر موجود در محلول می‌تواند بر میزان هدایت الکتریکی محلول موثر باشد چنانچه می‌بینیم با افزودن نمک در آب میزان هدایت الکتریکی آب افزایش می‌یابد. شکل ۶۳ این موضوع را نشان می‌دهد.



شکل ۶۳: میزان هدایت الکتریکی آب دریا با افزایش یونهای کلر و سولفات [۹]

در محیط‌های خاکی با افزایش رطوبت در خاک مقاومت مخصوص خاک کاهش می‌یابد که این موضوع در شکل ۶۴ نشان داده شده است.



شکل ۶۴: نمودار مقاومت خاک با میزان افزایش رطوبت [۹]



اگر در خاک مورد نظر نمک نیز موجود باشد افزایش رطوبت باعث کاهش چشمگیر مقاومت مخصوص خاک خواهد شد. درجه حرارت نیز روی مقاومت مخصوص اثر می‌گذارد با کاهش درجه حرارت مقاومت مخصوص افزایش می‌یابد.

#### ۴-۸-۲- مقاومت اتصالات با الکترولیت

بین دو الکتروود غوطه‌ور در هر الکترولیت یا زمین یک مقاومت اندازه‌گیری خواهد شد که این مقاومت جمع سه مقاومت ذیل می‌باشد:

الف) مقاومت فلز، که این مقاومت ناچیز بوده و قابل صرف‌نظر کردن است.

ب) مقاومت بین فلز و الکترولیت، وقتی روی فلز اکسید یا چربی یا هر گونه عوامل خارجی قرار گیرد، مقاومت الکترولیت افزایش می‌یابد.

ج) مقاومت الکترولیت که بر حسب اهم - سانتی متر اندازه‌گیری می‌شود.

#### ۴-۸-۳- پتانسیل و دانسیته جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی

##### ۴-۸-۳-۱- پتانسیل

مهمترین عاملی که می‌توان حفاظت کاتدی را تحت کنترل در آورد اندازه‌گیری پتانسیل می‌باشد. اندازه‌گیری پتانسیل یک سازه هنگامی که کاملاً در الکترولیت غوطه‌ور می‌باشد بسیار کار ساده‌ای است. برای این کار کافی است که با استفاده از یک ولتمتر و یک الکتروود مرجع<sup>۱</sup> یک مدار بوجود آورده و پتانسیل را اندازه‌گیری کرد.

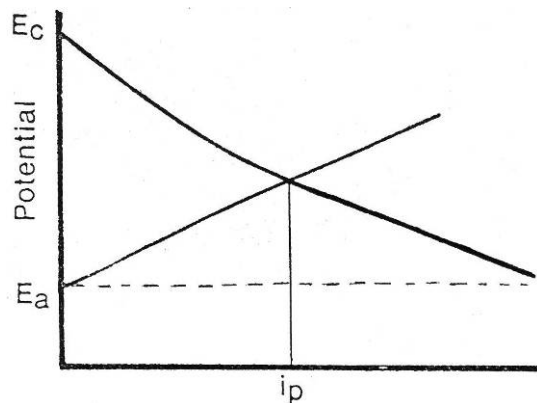
##### ۴-۸-۳-۲- دانسیته جریان

بعد از پتانسیل، پارامتر مهم دیگر بعنوان معیار در حفاظت کاتدی، استفاده از جریان می‌باشد. معمولاً جریانی که جهت حفاظت کاتدی به سیستم تزریق می‌گردد را با

---

1- Reference Electrode

iP (Protection) نمایش می‌دهند. چگالی جریان لازم که می‌بایست به سیستم اعمال گردد از روی شکل ۶۵ بدست می‌آید.



شکل ۶۵: نمودار پتانسیل به شدت جریان و مشخص کردن میزان جریان مربوط به حفاظت [۶]

مطابق شکل فوق با برخورد منحنی سینتیک کاتدی و آندی مقدار پتانسیل آزاد خوردگی بدست می‌آید که به این پتانسیل، پتانسیل مدار باز نیز می‌گویند. بنابراین برای کم کردن پتانسیل از حالت مدار باز نیاز به تزریق جریان اضافی به سیستم می‌باشد. پایین آوردن پتانسیل از پتانسیل مدار باز، معیار بیست که برای حفاظت کاتدی استفاده می‌شود. این سطح پتانسیل می‌تواند از مقادیر کم تا حفاظت کامل ادامه پیدا کند. هر چه پتانسیل کمتر باشد میزان جریان مورد نیاز جهت حفاظت بیشتر می‌شود. بنابراین جریان نیز خود معیاری برای حفاظت کاتدی است.

کمترین جریانی که لازم است تا یک قسمت بخصوص از سازه حفاظت شود را چگالی جریان مطلق<sup>۱</sup> می‌گویند که با ذیل نشان داده شده است:

1- Absolute Current Density

کل جریان

= حداقل جریان لازم جهت حفاظت

کل سطح

در معادله فوق منظور از سطح، سطحی است که در تماس با محیط خورنده باشد. میزان دانسیته جریان لازم جهت دستیابی به پتانسیل مورد نیاز در فصل مشترک فولاد و آب دریا باید بر اساس اکسیژن موجود در فصل مشترک تعیین شود. مهمترین فاکتورها در شکل‌گیری و رشد پوسته و فیلم محافظ در محیط دریایی عبارتست از سرعت آب دریا و غلظت اکسیژن. میزان دانسیته جریانهای محاسبه شده از سرعتهای مختلف خوردگی را با استفاده از قانون فاراده در محدوده‌هایی از سرعتهای آب دریا نشان می‌دهد.

عوامل موثر در میزان جریان لازم جهت حفاظت عبارتست از :

الف ( دم، میزان جریان لازم جهت حفاظت سازه‌های که در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد می‌باشد تقریباً دو برابر میزان جریانی است که جهت حفاظت همان سازه در دمای ۱۵ درجه سانتیگراد لازم است.

ب ( سطح، میزان جریان لازم برای سطوح زبر بیشتر می‌باشد.

ج ( حرکت الکترولیت، در الکترولیت های متلاطم میزان جریان جهت حفاظت بیشتر می‌باشد.

### جمع بندی و نتیجه گیری

پیشگیری از وقوع رخداد های ناگوار همیشه مقدم بر اقدامهای ترمیمی و جبرانی پس از پیشامد حوادث است. این اصل کلی در زمینه مقابله با خوردگی نیز صادق است. چگونگی

فرآیندهای استحصال فلزات از منابع طبیعی و همچنین تولید مواد اولیه قطعات و سازه ها و در نهایت ساخت و بهره‌برداری از قطعه و سازه مورد نظر تماماً در میزان و سرعت خوردگی تأثیرگذار هستند. به علاوه بعد از ساخت و پرداخت مناسب قطعه و سازه فلزی تمامی جوانب احتیاط در مقابله با آسیب‌ها و عوامل به وجود آورنده پدیده خوردگی به هنگام بسته‌بندی، حمل و نقل، جابجایی، مونتاژ، نصب و راه‌اندازی و حتی زمان بازبینی دوره‌ای و تعمیرات احتمالی باید مد نظر قرار گیرد. به طور کلی روشهای کنترل خوردگی را می‌توان به موارد ذیل تقسیم بندی کرد:

۱- انتخاب متریال ۲- تغییر در محیط ۳- تغییر در طراحی ۴- استفاده از پوششهای محافظ ۵- استفاده از بازدارنده‌های خوردگی و ۶- استفاده از حفاظت کاتدی.

### پرسش و پاسخ

پرسش :

تغییر در طراحی را بعنوان یکی از روشهای پیشگیری از خوردگی را توضیح دهید؟

پاسخ :

تغییرات در طراحی می‌تواند سبب کاهش خوردگی سیستم گردد بطور مثال در خوردگی سایشی با استفاده از حداقل تغییر مسیر در سیستم خطوط لوله می‌توان از این نوع خوردگی جلوگیری کرد و یا با استفاده از تغییرات در شکل ظاهری تجهیزات می‌توان در ایجاد خوردگی‌های بوجود آمده جلوگیری نمود.

پرسش :

در روش حفاظت کاتدی به روش آند فداشونده عمده ترین محدودیت آن چیست ؟

پاسخ :

از آنجایی که در این روش از اختلاف پتانسیل بین دو فلز استفاده می شود و مطابق جداول emf (نیرو محرکه الکتریکی) پتانسیل تولیدی عناصر با یکدیگر محدود است پس در حفاظت کاتدی با این روش انتظار می رود که جریان عبوری از اتصال چشمگیر نبوده و نسبت به روش جریان اعمال بسیار پایین می باشد به همین جهت این روش بیشتر بعنوان سیستم کمکی در سیستم های حفاظت کاتدی با جریان اعمال استفاده می شود.

پرسش :

افزایش رطوبت خاک چه تاثیری در سیستم های حفاظت کاتدی دارد ؟

پاسخ :

جهت سهولت عبور جریان از طریق الکترولیت خاک پارامتری به اسم مقاومت ویژه خاک تعریف شده است که هرچه مقاومت ویژه خاک بالاتر باشد جریان کمتری می تواند عبور کند و سیستم می بایست با توان بیشتری راه اندازی شود افزایش رطوبت خاک سبب کاهش مقاومت ویژه شده و در نتیجه عبور جریان به راحتی امکان پذیر خواهد بود.

## **فصل پنجم**

### **خوردگی در رده های بالا و**

### **اکسیداسیون**

## ۵-۱- مکانیسم ها و سینتیک اکسیداسیون

اگرچه معمولاً واکنش های تولید کننده الکترون را واکنش اکسیداسیون می نامند، اکسیداسیون برای مشخص کردن واکنش بین فلز و هوا یا اکسیژن در غیاب آب یا فاز آبی نیز بکار می رود. پوسته دار شدن<sup>۱</sup>، کدر شدن<sup>۲</sup> خوردگی خشک نیز گاهی برای توصیف این پدیده به کار می رود. چون تقریباً تمام فلزات و آلیاژها در درجه حرارت های معمولی با هوا ترکیب می شوند، لذا مقاومت اکسیداسیون را بایستی در اکثر کاربردهای مهندسی متالورژی در نظر گرفت. با بالا رفتن درجه حرارت اهمیت اکسیداسیون نیز بیشتر می گردد. توربین های گازی، موتورهای جت، کوره ها و پروسس های پتروشیمی برای راندمان بیشتر برای کار در درجه حرارت های بالا طراحی می شوند.

هدف اصلی این قسمت معرفی مختصر مکانیزم های اکسیداسیون و ارائه اطلاعات کلی مهندسی درباره مقاومت آلیاژهای مهم صنعتی در برابر آتمسفرهای مختلف گازی با درجه حرارت های بالا می باشد.

### ۵-۱-۱- نسبت پیلینگ - بدورت<sup>۳</sup>

در یکی از قدیمی ترین مطالعات علمی اکسیداسیون، پیلینگ و بدورت پیشنهاد نمودند که مقاومت اکسیداسیون بستگی به نسبت حجمی اکسید و فلز به ازاء هر اتم گرم فلز دارد.

بر طبق این نظریه نسبت حجمی کمتر از ۱ نشان دهنده این است که مقدار اکسید برای پوشاندن فلز کافی نبوده و در نتیجه فلز را محافظت نخواهد کرد. همچنین اگر نسبت فوق الذکر خیلی بزرگتر از ۱ باشد، در پوسته بدست آمده تنش های فشاری بالایی بوجود می آید که باعث ترک خوردن و ریختن اکسید و در نتیجه پایین بودن مقاومت اکسیداسیون فلز می گردد. بر طبق این نظریه نسبت ایده آل نزدیک ۱ می باشد.

<sup>1</sup> - Scaling

<sup>2</sup> - Tarnishing

<sup>3</sup> - N.B Pilling and R.E. Bedworth, j.Inst.Metals, 29:529 (1923)

در جدول ۹ نسبت‌های حجمی فوق الذکر برای بعضی فلزات آمده است. همانطور که دیده می‌شود این نسبت دقیقاً مقاومت اکسیداسیون را نمی‌تواند پیش بینی کند، اگرچه تا حدودی به طور کیفی استدلال فوق الذکر را تایید می‌نماید. بطور کلی، فلزاتی با نسبت حجمی کمتر از ۱ و خیلی بالاتر از ۱ (۲ تا ۳) محافظ نیستند. علت عدم توافق در نسبت‌های بین ۱ تا ۲ امروزه معلوم شده است. از این نسبت فقط به عنوان یک معیار عددی استفاده می‌شود و شامل خواص دیگری که در تشخیص مقاومت به اکسیداسیون موثر است نمی‌باشد. برای این که اکسید محافظ باشد بایستی دارای ضریب انبساط تقریباً مساوی فلز مربوطه بوده، چسبندگی خوبی به فلز داشته باشد. نقطه ذوب انبساط تقریباً مساوی فلز مربوطه بوده، چسبندگی خوبی به فلز داشته باشد. نقطه وب بالا و فشار بخار پایینی داشته باشد، در درجه حرارت های بالا از پلاستیسیته خوبی برخوردار بوده دارای قابلیت هدایت الکتریکی یا ضریب دیفوزیون پایین (برای یونهای فلز یا اکسیژن) باشد و در مواردی که با تغییرات سیکلی درجه حرارت مواجه باشیم فلز و اکسید بایستی دارای ضرایب انبساط حرارتی یکسانی باشند. بنابراین مقاومت اکسیداسیون یک فلز یا آلیاژ بستگی به تعداد زیادی فاکتورهای پیچیده دارد. هنگامی که در واکنش های گازی اکسید کننده های مختلفی (مثل اکسیژن بعلاوه گوگرد یا کربن یا نیتروژن و...) وجود داشته باشند، ملاحظات ویژه ای در مورد رقابت پایداری محصولات و نیز سرعت های رشد بایستی در نظر گرفته شود. بالاخره در صورتی که نمکهای گداخته (مثل سولفات قلیایی، کربنات، نترات و غیره) بایستی در دمای بالا در تماس با فلز قرار گیرد، الکتروشیمی و نیز شیمی فلز - اکسید حائز اهمیت خواهند بود. این ملاحظات به طور خلاصه در این محل مورد بررسی قرار می‌گیرند.

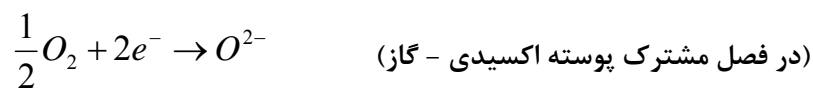
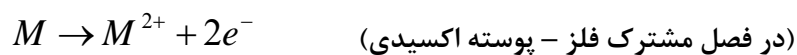


جدول ۹: نسبت حجمی اکسید - فلز [۲]

اکسیدهای محافظ	اکسیدهای غیرمحافظ
BE - ۱/۵۹	Li - ۰/۵۷
Cu - ۱/۶۸	Na - ۰/۵۷
Al - ۱/۲۸	K - ۰/۴۵
Si - ۲/۲۷	Ag - ۱/۵۹
Cr - ۱/۹۹	Cd - ۱/۲۱
Mn - ۱/۷۹	Ti - ۱/۹۵
Fe - ۱/۷۷	Mo - ۳/۴۰
Co - ۱/۹۹	Cb - ۲/۶۱
Ni - ۱/۵۲	Sb - ۲/۳۵
Pd - ۱/۶۰	W - ۳/۴۰
Pb - ۱/۴۰	Ta - ۲/۳۳
Ce - ۱/۱۶	U - ۳/۰۵
	V - ۳/۱۸

#### ۲-۵- جنبه های الکتروشیمیایی و مورفولوژی اکسیداسیون

اکسیداسیون بوسیله گاز اکسیژن، مثل خوردگی در محلول های آبی یک پروسس الکتروشیمیایی است. بسادگی نمی توان گفت که واکنش فوق ترکیب شیمیایی فلز با اکسیژن در مقیاس میکروسکوپی است، بلکه واکنش نهایی از دو واکنش جزئی تشکیل یافته است :



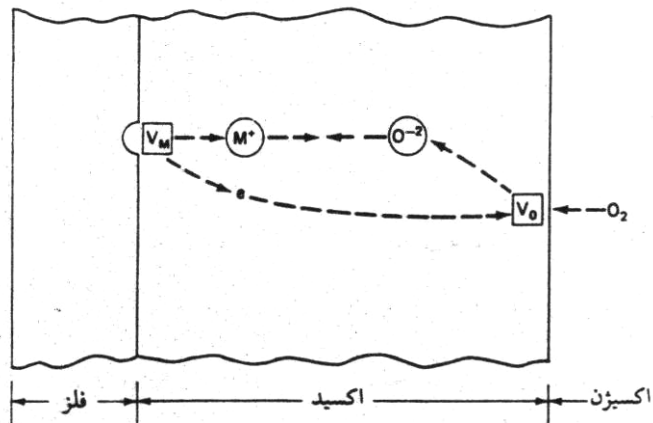


در اثر این واکنش محل ها یا نقاط شبکه ای جدیدی از MO در فصل مشترک فلز - پوسته یا فصل مشترک پوسته - گاز بوجود می آیند. برای درک بهتر ماهیت الکتروشیمیایی اکسیداسیون گازی، این پروسس را با خوردگی گالوانیکی در محلول آبی مقایسه می کنیم. در این مثال، فلز M که دارای دانسیته جریان تبدیلی<sup>۱</sup> کمی برای احیاء اکسیژن می باشد، به داخل محلول آبی اشباع از اکسیژن فرو برده می شود. فلز M بوسیله یک سیم رابط به یک الکتروود خنثی<sup>۲</sup> متصل است که روی این الکتروود احیاء اکسیژن به سهولت انجام می گیرد (دانسیته جریان تبدیلی بالا)، در این شرایط M در محلول حل می شود به صورت یون در می آید و در الکتروود خنثی، اکسیژن به یون های هیدروکسیل (OH<sup>-</sup>) احیاء می گردد، درحالی که الکترون از طریق سیم رابط جریان می یابد. این خاصیت گالوانیکی تنها موقعی باعث خوردگی فلز M می گردد که یک هادی الکترونیکی بین دو الکتروود (سیم رابط) وجود داشته باشد زیرا محلول های آبی الکترون از خود عبور نمی دهند. در الکتروولیت جریان بوسیله یونهای مثبت و منفی به صورتی که نشان داده شده است حمل می شود.

اکسیداسیون گازی را می توان مشابه خوردگی گالوانیکی در محلول آبی فرض نمود. یونهای فلزی در فصل مشترک فلز - اکسید بوجود می آیند و در فصل مشترک اکسید - گاز، اکسیژن احیاء می گردد و تبدیل به یونهای اکسیژن می گردد. چون کلیه اکسیدهای فلز تا حدودی الکترون و یون ها را هدایت می کنند، این واکنش الکتروشیمیایی بدون احتیاج به یک سیم رابط بین کاتد و آند انجام می گردد. با در نظر گرفتن شکل، لایه اکسیدی در یک زمان وظایف زیر را بر عهده دارد: ۱- هادی یونی (الکتروولیت) ۲- هادی الکترونیکی (سیم رابط) ۳- الکتروودی که روی آن اکسیژن احیاء می گردد ۴- یک مانع دیفوزیون که الکترون ها از طریق آن عبور نموده و یون ها بایستی از طریق عیوب شبکه نقل مکان نمایند (V<sub>0</sub>, V<sub>M</sub>).

<sup>1</sup> - Exchange current density (ECD)

<sup>2</sup> - Inert



شکل ۶۶: نمایش شماتیکی واکنشهای الکتروشیمیایی که در مرحله اکسیداسیون گازی اتفاق می افتند [۲].

همانطور که قبلاً اشاره شد، خوردگی گالوانیکی در محلول های آبی را با افزایش مقاومت الکترولیت یا عایق کردن دو فلز از یکدیگر می توان مانع گردید. از این دو روش، دومی برای خوردگی در محلول های آبی معمولاً عملی تر است، زیرا ترکیب شیمیایی محلول را در یک واکنش خاص نمی توان تغییر داد. در مورد اکسیداسیون گازی روش اولی متداولتر است. قطع ارتباط الکترونیکی بین فلز و فصل مشترک اکسید - گاز غیر ممکن است زیرا این ویژگی اساسی سیستم های فلز - اکسید می باشد.

قابلیت هدایت الکتریکی اکسیدها معمولاً چندین برابر (۱۰ یا بیشتر) قابلیت هدایت یونی آنهاست، به طوری که حرکت یون های اکسیژن یا کاتیون ها سرعت واکنش را کنترل می کنند.

تقریباً بدون استثناء سرعت دیفوزیون کاتیون ها و یون های اکسیژن در یک اکسید خاص مختلف بوده، به طوری که کنترل ساده دیفوزیون این دو عامل باعث می شود که رشد اکسید یا در محل فصل مشترک فلز - اکسید اتفاق بیافتد و یا در فصل مشترک گاز -

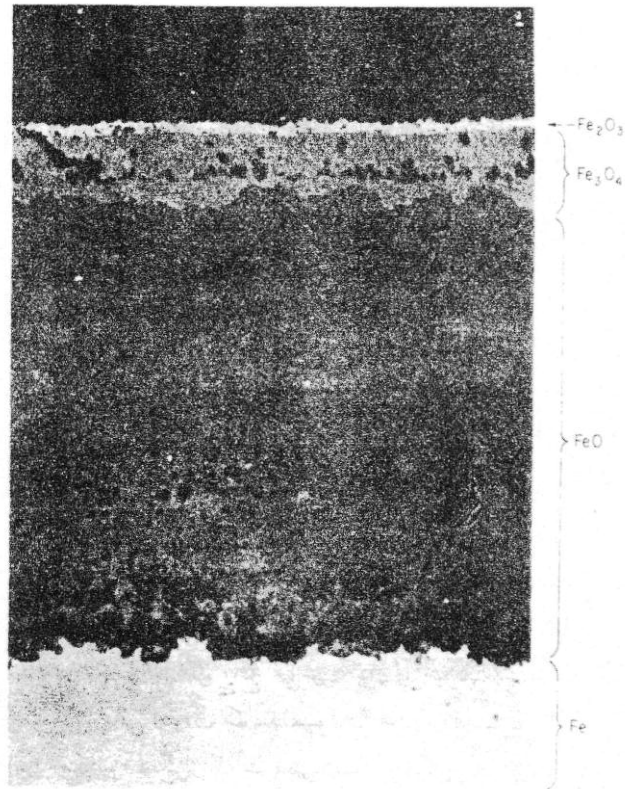
اکسید صورت گیرد. در اکسیداسیون هایی که بوسیله دیفوزیون کنترل می گردند، سرعت اکسیداسیون را می توان در عمل به طور موثری با کاهش دیفوزیون یون ها از طریق پوسته مانع گردید. این عمل معادل کم کردن قابلیت هدایت الکتروولیت در مورد خوردگی گالوانیکی می باشد. این عمل معادل کم کردن قابلیت هدایت الکتروولیت در مورد خوردگی گالوانیکی می باشد. اگر چه گاهی اوقات با وارد کردن یک عنصر به داخل شبکه اکسیدی<sup>۱</sup> می توان دیفوزیون یون ها را در یک اکسید معین تقلیل داد، ولی معمولاً ترکیب شیمیایی آلیاژ را طوری تغییر می دهند تا پوسته اکسیدی محافظتری بوجود آید.

بسیاری از دیگرام های فازی فلز - اکسیژن مشتمل بر چند اکسید پایدار می باشند. مثلاً آهن می تواند تشکیل ترکیبات  $FeO$ ،  $Fe_3O_4$ ،  $Fe_2O_3$  بدهد. مس ممکن است معمولاً کلیه فازهای اکسید پایدار به ترتیب بوجود می آیند. ترکیب محتوی بالاترین مقدار اکسیژن در فصل مشترک گاز - اکسید واقع می شود و اکسید حاوی بالاترین مقدار فلز در فصل مشترک فلز - اکسید قرار دارد، بدین ترتیب در مورد آهن در درجه حرارت بالا از ۵۶۰ درجه سانتیگراد ترتیب قرار گرفتن فازها به صورت  $Fe / FeO / Fe_3O_4 / Fe_2O_3$  می باشد، در شکل ۶۷ این ترتیب نشان داده شده است. ضخامت نسبی هریک از فازها بوسیله سرعت دیفوزیون یونها در داخل آن فاز تعیین می گردد. گاهی اوقات اشکالات مورفولوژیکی یا جوانه زنی در اکسیداسیون بعضی فلزات باعث می گردد که فازهای پایدار در پوسته بوجود نیایند یا فازهای نیمه پایدار<sup>۲</sup> تشکیل گردد.

---

<sup>۱</sup> - Dopping

<sup>۲</sup> - Metastable



شکل ۶۷: لایه های اکسیدی روی سطح آهن که در درجه حرارت های بالا در معرض هوا قرار گرفته اند [۱۰].

پوسته هایی که روی فلزات معمول  $Fe$ ،  $Ni$ ،  $Cu$ ،  $Cr$ ،  $Co$  و غیره تشکیل می شوند عمدتاً در فصل مشترک پوسته - گاز رشد می کنند، زیرا کاتیون های فلزی با سرعت بیشتری به بیرون حرکت می کنند تا آنیون های اکسیژن به داخل. لکن بخاطر کندانس شدن جاهای خالی<sup>۱</sup> در فصل مشترک فلز - پوسته، غالباً مقدار زیادی حفره در داخل پوسته بوجود می آید که بعضی از اکسیدهای داخل پوسته " تجزیه شده " و از طریق این حفره ها، کاتیون ها را به خارج و مولکول های اکسیژن را به داخل می فرستند. عقیده بر آن است

<sup>۱</sup> - Vacancy

که این پوسته بوسیله این مکانیزم "تجزیه ای" در هر دو طرف رشد می کنند. ترکیب شدن کاتیون ها و اکسیژن در فصل مشترک گاز - پوسته و ترکیب شدن مولکولهای اکسیژن یا فلز در فصل مشترک فلز - پوسته.

بر عکس فلزات فوق، فلزاتی مثل Ta، Nb (Cb)، HF و شاید Ti و Zr اکسیدهایی بوجود می آورند که دیفوزیون یون اکسیژن در آنها بر دیفوزیون غلبه می نماید، به طوری که پوسته مزبور روی فصل مشترک فلز - پوسته رشد می نماید. لکن بعد از دوره اولیه اکسیداسیون این فلزات بوسیله دیفوزیون یونی در پوسته اکسیدی کنترل نمی گردد. اکسید بوجود آمده در فصل مشترک فلز - اکسید (با افزایش حجم بالا) در مقیاس میکروسکوپی متخلخل بوده و دارای ترکهای ماکروسکوپی خواهد شد. بنابراین بعد از گذشتن زمان اولیه، اکسیداسیون این فلزات بوسیله دیفوزیون در پوسته کنترل نمی گردد. بدین جهت این اکسیدها سطح فلز را محافظت نخواهند نمودم و مولکولهای اکسیژن حفره ها را پر نموده و در موقعیت هایی بسیار نزدیک به فصل مشترک فلز - اکسید یعنی محلی که واکنش واقع می شود قرار می گیرند. بدین ترتیب برای این فلزات، مدل الکتروشیمیایی ایده آل اکسیداسیون با احیاء اکسیژن در فصل مشترک اکسید - گاز بوسیله مکانیزم دیگری که سریعتر، است جایگزین می گردد.

این مثال و مثال های دیگر از این قبیل نشان دهنده اثر مورفولوژیکی اکسید بر انحراف مکانیزم اکسیداسیون نسبت به مدل الکتروشیمیایی ایده آل می باشد. به علاوه انحلال قابل ملاحظه اتمهای اکسیژن در بعضی فلزات، بالا بودن فشار بخار بعضی اکسیدها و فلزات<sup>۱</sup>، پایین بودن نقطه ذوب بعضی اکسیدها و مرزهای دانه ها در اکسید و فلز غالباً مکانیزمهای اکسیداسیون فلزات خالص را پیچیده تر می نمایند. علیرغم این پیچیدگی ها، دانستن ساختمان های اکسیدهای فلزی و مکانیزم دیفوزیون در این جامدات اطلاعات مفیدی بدست می دهند.

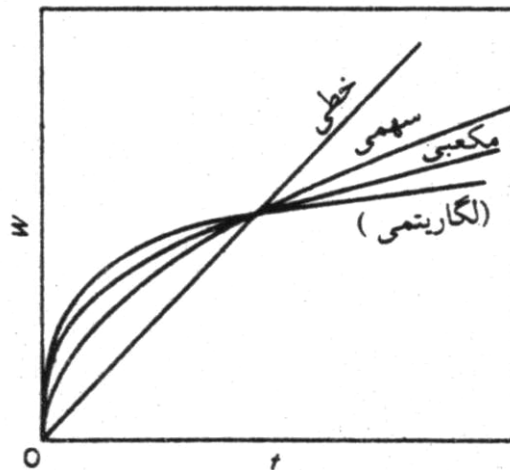
---

<sup>1</sup> - High Volatility

### ۵-۳- سینتیک اکسیداسیون

از نقطه نظر مهندسی مهمترین پارامتر در اکسیداسیون فلزات سرعت واکنش می باشد. چون محصولات واکنش اکسیداسیون معمولاً روی سطح فلز باقی می ماند. سرعت اکسیداسیون را غالباً به صورت افزایش وزن در واحد سطح بیان می کنند. قوانین مختلفی که در مورد اکسیداسیون فلزات به طور تجربی در شرایط مختلف وجود دارد در شکل ۶۸ نشان داده شده است. در این شکل افزایش وزن واحد سطح بر حسب زمان نشان داده شده است. ساده ترین رابطه تجربی در این مورد قانون خطی می باشد.

$$W = K_L t$$



شکل ۶۸: قوانین سرعت اکسیداسیون [۲]

در این رابطه  $W$  افزایش وزن در واحد سطح،  $t$  زمان و  $K_L$  ثابت سرعت خطی می باشد. اکسیداسیون خطی ویژگی فلزاتی است که پوسته اکسیدی متخلخل و ترک دار<sup>۱</sup> روی آنها بوجود می آید به طوری که پوسته حاصل به عنوان مانع دیفوزیونی بین دو عامل شرکت کننده در واکنش عمل نمی کند. سدیم و پتاسیم به طور خطی اکسید می شوند و دارای نسبت حجمی اکسید به فلز کمتر از یک می باشند. تانتال و کلومبیم (نیوبیم) نیز به صورت خطی اکسید می شوند و دارای نسبت حجمی اکسید به فلز حدود ۲/۵ می باشند. قانون خطی نشان دهنده این است که یک تجزیه مولکولی یا یک مرحله دیگر در واکنش، کنترل کننده سرعت واکنش می باشد. بدیهی است که انتقال مواد شرکت کننده در واکنش به سهولت انجام می شود و سرعت انجام آن بیشتر از سرعت کنترل کننده می باشد.

در ۱۹۳۳ واگنر<sup>۲</sup> نشان داد که اکسیداسیون ایده آل فلزات خالص که بوسیله دیفوزیون یونی کنترل می گردند بایستی از قانون اکسیداسیون سهمی پیروی کنند.

$$W^2 = K_p t + C$$

در این رابطه  $W$  افزایش وزن واحد سطح،  $t$  زمان،  $K_p$  ثابت سرعت اکسیداسیون سهمی می باشد.  $C$  یک عدد ثابت است. فلزاتی که دارای سرعت اکسیداسیون سهمی می باشند، موقعی که  $W^2$  نسبت به زمان رسم شود، خط مستقیمی بدست می دهند. شکل معادله اکسیداسیون سهمی فوق نشان دهنده واکنش هایی است که بوسیله دیفوزیون کنترل می گردند و به حالت پایا نمی رسند<sup>۳</sup>. معادله فوق را به سهولت می توان با فرض این که اکسیداسیون به وسیله دیفوزیون از طریق لایه ای که مدام به ضخامتش افزوده می گردد، بدست آورد. جریان در اثر دیفوزیون یونی با ضخامت مانع دیفوزیونی  $X$  نسبت عکس دارد و تغییر ضخامت پوسته یا افزایش وزن فلز متناسب با جریان می باشد. واگنر رابطه ای

<sup>۱</sup> - Cracked

<sup>۲</sup> - C. Wagner

<sup>۳</sup> - Non Steady State



بدست آورده است که از آن مقدار مطلق ثبت سرعت رابطه سهمی  $K_p$  درمورد اکسیداسیون ایده آل دیفوزیونی یک فلز خالص که تشکیل یک پوسته تک فاز می دهد را می توان با داشتن هدایت های یونی جزئی یا ضرایب دیفوزیون در خود پوسته محاسبه کرد. در مورد اکسیداسیون  $Fe$ ،  $Co$  و  $Cu$  که شرایط فوق وجود دارند، ثابت سرعت سهمی بدست آمده از راه محاسبه با عمل مطابقت می کند (کنترل سرعت بوسیله انتقال آهسته الکترونیکی فقط در واکنش های فلز - هالوژن مشاهده می شود). به طور کلی، قوانین تقریباً سهمی خیلی متداول می باشند و معمولاً در مورد اکسیدهای ضخیم و چسبنده مشاهده می شوند. لکن چنانچه نتایج آزمایشی درمورد یک پوسته ضخیم و چسبنده دقیقاً سهمی نشود، می تواند فقط نشان دهنده اشکالات مورفولوژیکی (مثل تشکیل حفره در پوسته) باشد، در حالی که ممکن است هنوز دیفوزیون یونی در پوسته عمدتاً اکسیداسیون را کنترل یا محدود نماید.

قانون تجربی سرعت لگاریتمی اکسیداسیون به صورت زیر است :

$$W = K_p \log(Ct + a)$$

دراین رابطه،  $Ke$ ،  $C$ ،  $A$  ثابت های معادله بوده و قانون معکوس سرعت لگاریتمی واکنش بصورت زیر است :

$$\frac{1}{W} = C - K_i \text{Log}t$$

و در این رابطه  $K_i$  و  $C$  ثابت های معادله هستند و با همدیگر تفاوت های زیادی ندارند، چون نتایج معمولاً بخوبی در هر دو معامله صدق می کنند. رفتار اکسیداسیون لگاریتمی معمولاً در مورد اکسیدهای نازک (مثلاً کمتر از ۱۰۰۰ آنگستروم) در درجه حرارت های پایین مشاهده می شود.  $Fe$ ،  $Cu$ ،  $Al$  و چند فلز دیگر در درجه حرارت های معمولی یا کمی بالاتر، رفتار اکسیداسیون لگاریتمی از خود نشان می دهند. مکانیزم دقیق این نوع اکسیداسیون کاملاً روشن نشده است، ولی به طور کلی عقیده بر آن است که

اکسیداسیون لگاریتمی (یا معکوس لگاریتمی) در اثر میدان های الکتریکی است که در لایه های خیلی نازک اکسیدی وجود داشته و به انتقال یونی در پوسته کمک می کنند.

تحت بعضی شرایط خاص بعضی از فلزات بر طبق قانون مکعبی اکسیدمی شوند :

$$W^3 = K_c t + C$$

در این رابطه نیز  $K_c$  و  $C$  ثابت های معادله هستند و نیز بعضی رفتارهای اکسیداسیونی دیگر با روابطی با توان های غیر از ۳ (مثل ۰/۵، ۲/۴، و غیره) وفق می دهند. معمولاً این گونه رفتارها در زمان های کوتاه صدق می کنند. در مورد اکسیداسیون زیرکونیم، سرعت اکسیداسیون معکبی بوسیله دو مکانیزم تشکیل پوسته یا کنترل دیفوزیونی و انحلال اکسیژن در فلز که به طور همزمان عمل می کنند توضیح داده شده است. در موارد مشابه دیگر، قوانین سرعت اکسیداسیون مبهم را احتمالاً می توان از جمع آثار جنبه های مورفولوژیکی و دیفوزیون در داخل پوسته توجیه نمود. معمولاً این گونه قوانین نشان دهنده مکانیزم جدید و مهمی نخواهند بود.

بررسی شکل ۷۰ و معادلات فوق نشان می دهند که نامطلوب ترین وضعیت اکسیداسیون، نوع خطی است، زیرا افزایش وزن نمونه به طور خطی یا زمان افزایش می یابد. سرعت های سهمی و لگاریتمی اکسیداسیون برای آلیاژهایی که در محیط های اکسید کننده در درجه حرارت بالا استفاده می گردند مطلوب تر می باشند. موادی که به طریق لگاریتمی اکسید می گردند (یا طبق رابطه معکوس لگاریتمی) به ضخامت معینی که تقریباً ثابت می ماند می رسند. آلومینیوم در درجه حرارت محیط در هوا بر طبق قانون لگاریتمی اکسید می شود و در نتیجه رشد پوسته بعد از چند روز تقریباً متوقف می گردد. مقاومت اکسیداسیون عالی آلومینیم در آتمسفر ناشی از این نحوه رشد پوسته روی سطح آن است.

#### ۵-۴- اثر عناصر آلیاژی

غلظت نواقص یونی اکسید (کاتیون های بین نشینی و الکترون های مازاد، یا جاهای خالی یون های فلزی و حفره های الکترونی) را می توان با وارد کردن یون های بیگانه (آلیاژی) بداخل شبکه<sup>۱</sup> آنها تغییر داد بخاطر لزوم خنثی بودن از نظر بارالکتریکی<sup>۲</sup>. قوانین زیر که بیان کننده این اثرات می باشند بوسیله واگنر و هاوف<sup>۳</sup> بیان گردیده اند:

#### ۵-۴-۱- اکسیدهای نوع n (مازاد فلز - مثل ZnO و ZrO<sub>2</sub>)

الف) افزودن یون های فلزی یا ظرفیت کمتر بداخل شبکه، غلظت یون های بین نشینی فلزی را افزایش می دهد و تعداد الکترون های مازاد تقلیل می دهد. بنابراین سرعت اکسیداسیون در صورتی که بوسیله دیفوزیون کنترل گردد افزایش می یابد.

ب) افزودن یون های فلزی با ظرفیت بالاتر، غلظت یون های بین نشینی فلزی را تقلیل می دهد و تعداد الکترون های مازاد را افزایش می دهد. بنابراین سرعت اکسیداسیون با کنترل دیفوزیونی تقلیل می باشد.

#### ۵-۴-۲- اکسیدهای نوع P (دارای کمبود فلز - مثل NiO و CoO)

الف) افزودن کاتیون های با ظرفیت کمتر، غلظت جاهای خالی کاتیونی را تقلیل می دهد و تعداد حفره های الکترونی را افزایش می دهد. بنابراین سرعت اکسیداسیون با کنترل دیفوزیونی تقلیل می یابد.

ب) افزودن کاتیون های با ظرفیت بالاتر، غلظت جاهای خالی را افزایش می دهد و غلظت حفره های الکترونی را کم می کند. بنابراین سرعت اکسیداسیون با کنترل دیفوزیونی افزایش می یابد.

نتایج تجربی جدول ۱۰ اثبات اثر افزودن عناصر آلیاژی در اکسیداسیون فلزات می باشد. یونهای فلزی خارجی با آلیاژ ساختن در شبه ZnO بوجود آمده اند. افزودن آلومینیوم به

<sup>1</sup> - Doping

<sup>2</sup> - Electroneutrality

<sup>3</sup> - Wagner & Hauffe

روی سرعت اکسیداسیون آنرا تقلیل داده، درحالی که افزودن لیتیم به فلز روی سرعت اکسیداسیون را افزایش می دهد.

جدول ۱۰: اکسیداسیون روی و آلیاژهای روی  $390^{\circ}\text{C}$ ، ۱ atm،  $\text{PO}_2$  [۲]

مواد	ثابت اکسیداسیون سهمی $K_p, \text{gr}^2/\text{cm}^2\text{-hr}$
Zn	$8 \times 10^{-10}$
Zn + 0.1 atomic %Al	$1 \times 10^{-11}$
Zn + 0.4 atomic %Li	$2 \times 10^{-7}$

#### ۵-۵- مقاومت اکسیداسیون<sup>۱</sup>

همانطور که قبلاً به آن اشاره شد برای این که لایه اکسیدی بتواند محافظ خوبی باشد، بایستی دارای خواص متعددی باشد. وقتی که اکثر این خواص و شرایط وجود داشته باشند، مقاومت اکسیداسیون بالایی بدست خواهد آمد. نیکل، کبالت، و آهن دارای مقاومت اکسیداسیون متوسطی هستند. افزودن عناصر آلیاژی مثل کرم، سیلیسم و آلومینیم باعث بوجود آمدن فازهای اکسیدی نسبتاً محافظ اسپینل و رمبوهدرال ( $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) می گردد. لکن چنانچه این عناصر آلیاژی در اثر اکسیداسیون داخلی مصرف گردند، تاثیر آنها در بوجود آوردن پوسته محافظ بشدت کاهش خواهد یافت.

<sup>1</sup> - Oxidation Resistance

آلیاژهای آهن - نیکل - کرم متداولترین آلیاژها برای کاربردهای درجه حرارت بالا می باشند زیرا قیمت آنها نسبتاً پایین است، خواص مکانیکی خوبی دارند و دارای مقاومت اکسیداسیون متوسطی هستند. در نتیجه مقاومت اکسیداسیون این آلیاژها بطور مفصل مطالعه گردیده است. می توان نتیجه گرفت که آلیاژهای آهن، کبالت، و نیکل در درجه حرارتهایی که در بالاتر از آن درجه حرارتهای خواص مکانیکی دیگر به اندازه کافی نخواهد بود، مقاومت اکسیداسیون مطلوبی دارند.

از طرف دیگر، اکسیداسیون سریعتر مرز دانه ها، خوردگی شدید در اثر سرد و گرم شدن متناوب، تنش های اعمال شده، وجود توام رطوبت و گازهای کلر و گوگرددار باعث می شود که عمر فلز خیلی کمتر از عمری باشد که بوسیله آزمایشات ایزوترم اکسیداسیون در هوا پیش بینی می شود.

در درجه حرارتهای خیلی بالا، مولیبدن و دیگر فلزات دیر گداز مثل تنگستن، کلومبیم، تانتال استحکام مکانیکی کافی خواهند داشت و مقاومت اکسیداسیون فاکتور اصلی است. بعلاوه چون **Mo** و **W** دارای اکسیدهای فرار **MoO<sub>3</sub>** و **WO<sub>3</sub>** هستند و اکسیدهای **Cb**، **Ta**، **Cb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** و **Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** محافظ نیستند تمام این فلزات بایستی در محیط های اکسیدان دارای پوشش محافظ باشند. در درجه حرارتهای بالاتر از ۳۰۰۰ درجه فارنهایت تعداد فلزاتی که هم دارای مقاومت مکانیکی و هم مقاومت اکسیداسیون باشند خیلی محدود است. در نتیجه از غیر فلزات مثل ترکیبات اکسیدی، بوریدی، کاربیدی و نیتریدی بایستی در مصارفی مثل لبه های جلویی و دماغه مخروطی شاتل فضایی استفاده نمود. یک کامپوزیت کربن - کربن بوسیله پوشش سمانتاسیون جعبه ای با پایه **SiC**، مقاومت اکسیداسیون لازم را حین وارد شدن مجدد به فراهم می کند. تنها معدودی از فلزات در ۴۰۰۰ درجه فارنهایت هنوز جامد هستند، و با در نظرگرفتن سرعت اکسیداسیون، این فلزات در آتمسفرهای اکسیدان در حالت بدون پوشش محافظ بی فایده هستند.

ترکیبات غیر فلزی مثل بوریدها، کاربیدها و نیتریدها دارای مقاومت اکسیداسیون متوسطی هستند و بعلت باندهای بین اتمی قوی دارای نقطه ذوب بسیار بالایی می باشند. بوریدها، کاربیدها، و اکسیدها عمدتاً در درجه حرارتهای بسیار بالا بکار می روند.

محدودیت اصلی این ترکیبات عدم انعطاف پذیری، کم بودن مقاومت آنها در مقابل شوکهای حرارتی، عدم توانایی آنها برای متصل شدن به یکدیگر و ناسازگاری با مواد دیگر می باشد.

### جمع بندی و نتیجه گیری

اگرچه معمولاً واکنشهای تولید کننده الکترون را واکنش اکسیداسیون می نامند، اکسیداسیون برای مشخص کردن واکنش بین فلز و هوا یا اکسیژن در غیاب آب یا فاز آبی نیز به کار می رود.

از آنجایی که تمامی فلزات در درجه حرارت محیط با اکسیژن هوا ترکیب می شوند بنابراین مقاومت اکسیداسیون را بایستی در تمامی کاربردهای مهندسی متالورژی در نظر گرفت. اکسیداسیون به وسیله اکسیژن هوا همانند خوردگی در محلولهای آبی که پروسه الکتروشیمیایی می باشد.

اکسیداسیون گازی را می توان مشابه خوردگی گالوانیکی در محلولهای آبی نیز فرض نمود. البته خاطر نشان می گردد که مکانیزمهای خوردگی در دمای بالا کاملاً متفاوت با خوردگیهای دمای پایین یا محیط می باشد که این موضوع را می توان ناشی از سینتیک اکسیداسیون دانست. همچنین عناصر آلیاژی در کاهش خوردگیهای مذکور نقش به سزایی دارند.

به طور کلی می توان اکسیداسیون را به دو دسته داخلی و ناگهانی تقسیم بندی نمود. اکسیداسیون داخلی ناشی از اکسید شدن اجزاء کوچک یک آلیاژ و اکسیداسیون ناگهانی ناشی از اکسید شدن فلز با اکسیژن که حین این اکسید شدن سرعت اکسیداسیون نیز دائماً افزایش می یابد. استفاده از عناصر آلیاژی در فلزات مورد استفاده در این سرویس می تواند کمک شایانی در افزایش مقاومت خوردگی در شرایط دما بالا ارائه دهد.

## پرسش و پاسخ

پرسش :

مکانیزم اکسیداسیون فولاد زنگ نزن را بیان کنید؟

پاسخ :

عامل اصلی مقاومت در برابر اکسیداسیون در فولاد زنگ نزن میزان کروم موجود آن است. کروم با توجه به فعالیت بیشترش با اکسیژن ترکیب شده و با اکسیژن ترکیب شده و اکسید کروم را تشکیل می دهد که آهن را احاطه کرده و مانع از تردد اکسیژن به داخل و ترکیب با آهن می شود. زمانی که دما بالا می رود کربن موجود در فلز با کروم ترکیب کاربید کروم می دهد و این فاز ترد و شکننده در مرزخانه ها رسوب کرده و سبب ایجاد ترک پس از عملیات سرد شدن فلز می شود که جهت جلوگیری از این موضوع از  $Mo$  بعنوان فلزی که مقاومت فولاد زنگ نزن را در دمای بالا حفظ می کند استفاده می شود.

پرسش :

جهت بالا بردن مقاومت اکسیداسیون نیکل، آهن و کبالت از چه عناصری می توان استفاده کرد؟

پاسخ :

افزودن عناصر آلیاژی مثل کروم، یلیسم و آلومینیوم می تواند باعث بوجود آمدن فازهای اکسیدی نسبتاً محافظ می گردد. چنانچه این عناصر آلیاژی در اثر اکسیداسیون داخلی مصرف گردند تاثیر آنها در بوجود آمدن پوشه محافظ بشدت کاهش خواهد یافت.

پرسش :

اکسیداسیون در شرایط گازی را می توان با کدام یک از خوردگی ها مشابه دانست؟

پاسخ :

اکسیداسیون گازی را می توان مشابه خوردگی گالوانیکی در محلول آبی فرض نمود. یونهای فلزی در فصل مشترک فلز- اکسید بوجود می آیند و در فصل مشترک اکسید - گاز، اکسیژن احیاء می گردد و تبدیل به یونهای اکسیژن می گردد. چون کلیه اکسیدهای فلز تا حدودی الکترون و یونها را هدایت می کنند این واکنش الکتروشیمیایی بدون احتیاج به یک سیستم رابط بین کاتدو آند انجام می گردد.

پرسش :

ترکیبات اکسیدی آهن دارای چه خصوصاتی هستند ؟

پاسخ :

آهن می تواند تشکیل ترکیبات  $FeO$  ,  $Fe_2O_3$  ,  $Fe_3O_4$  بدهد. آهن در دمای بالای ۵۶۰ درجه سانتی گراد ابتدا  $Fe_3O_4$  و  $FeO$  و سپس  $Fe_2O_3$  تشکیل می شود. ضخامت نسبی هریک از خانه ها بوسیله سرعت و دیفوزیون یونها در داخل آن فاز تعیین می گردد. معمولاً ضخامت لایه  $FeO$  از دیگر لایه ها بیشتر بوده و مقاومت مناسبی در برابر اکسیداسیون بیشتر فلز داشته و از ورود اکسیژن به داخل پوشش تشکیل شده جلوگیری می کند.



## فصل ششم

# محیطهای خورنده

## ۶-۱- محیطهای خورنده در صنعت نفت و گاز

صنعت نفت دارای تعداد زیادی محیط های خورنده می باشد. بعضی از اینها قبلاً مورد بحث قرار گرفته اند، در حالی که بسیاری از این مسائل خاص خود این صنعت می باشند. در صنایع نفت مسائل خوردگی حداقل در سه زمینه عمومی ۱- تولید، ۲- حمل و نقل و نگهداری و ۳- عملیات پالایش واقع می گردد.

تولید میادین نفتی و گازی مقادیر عظیمی لوله، جداره فلزی داخلی چاه<sup>۱</sup>، پمپ، شیرآلات و میله های مکنده فولادی و چدنی مصرف می نمایند. وجود نشت باعث از بین رفتن نفت و گاز می شود، همچنین بعلت رها شدن آب و لجن<sup>۲</sup> مشکلات خوردگی افزایش می یابد. غالباً در چاه های نفتی آبهای شور و سولفیدها وجود دارند. در چاههای نفت خوردگی در قسمت های داخلی و بیرونی جداره فلزی چاهها اتفاق می افتد، تجهیزات موجود در روی زمین در معرض خوردگی اتمسفری قرار دارند. در عملیات بازیابی ثانویه<sup>۳</sup> برای این که نفت را بیرون بکشند آب به داخل چاه پمپ می کنند [۱۲].

### ۶-۱-۱- چاههای کندانس<sup>۴</sup>

این چاهها حاوی سیال (گاز حاوی هیدروکربن های حل شده) با فشارهایی تا ۱۰/۰۰۰ پوند بر اینچ مربع می باشند. عمق این چاهها تا ۱۵۰۰۰ فوت می رسد. دی اکسید کربن عامل خورنده اصلی است و اسیدهای آلی نیز خوردگی کمک می کنند. تقریباً ۹۰ درصد چاهها کندانس خورنده با شرایط زیر مواجه هستند:

۱- عمق بیشتر از ۵۰۰۰ فوت

۲- درجه حرارت مدخل پایینی بالای ۱۶۰ درجه فارنهایت و فشار بالای ۱۵۰۰ پوند بر اینچ مربع

<sup>1</sup> - Casing

<sup>2</sup> - Silt

<sup>3</sup> - Secondary Recovery

<sup>4</sup> - Condensate

۳- فشار جزئی دی اکسید کربن بالای ۱۵ پوند بر اینچ مربع و

۴- PH قسمت بالای چاه کمتر از ۵/۴.

ویژگیهای خوردگی چاه نفت بوسیله ۱- بازرسی و کیفیت خوردگی تجهیزات زمینی  
۲- آنالیز دی اکسید کربن، اسیدهای آلی و آهن ۳- نمونه های آزمایشی و ۴- نازک شدن  
لوله ها تعیین می گردد.

تعیین آهن و مقدار نازک شدن لوله ها درجه موثر بودن ممانعت کننده ها را نشان  
می دهد.

روشهای قبلی مشتمل بر افزودن خنثی کننده هایی مثل آمونیاک، کربنات سدیم،  
هیدروکسید سدیم و سیلیکات سدیم بود لکن این مواد امروزه با ممانعت کننده های آلی  
جایگزین گردیده اند. در بعضی موارد فولادهای آلیاژی جایگزین فولادهای منگنزار با  
کربن متوسط (N-80 و J.55) که قبلاً بکار برده می شدند، شده اند.

در جدول ۱۱ اثر کرم و نیکل بر خوردگی فولاد بوسیله سیال چاه کندانس نشان داده شده  
است فولادهای زنگ نزن کرم دار (بدون نیکل)، استلایت<sup>۱</sup>، مونل و آلیاژهای مسی برای  
شیرآلات و دیگر وسایل روی چاه استفاده می گردند. ظاهراً خوردگی گالوانیکی در اینجا  
چندان مهم نیست زیرا مقدار آب هادی قابل ملاحظه نیست.

جدول ۱۱: تاثیر کرم و نیکل بر خوردگی فولاد بوسیله سیال چاه کندانس [۲]

خوردگی، mpy	%Cr	خوردگی mpy	%Ni
۳۶	۰	۳۶	۰
۵۰	۲/۲۵	۴	۳
۲۱	۵	۳	۵
۱/۵	۹	۲	۹
۰	۱۲		

<sup>۱</sup> - Stellite

### ۶-۱-۲- چاههای نفتی شیرین<sup>۱</sup>

ظاهراً خوردگی در چاههای تحت فشار بالا در بسیاری موارد عادی شده است. برای مبارزه با این خوردگی سه روش به کار می رود: پوشش دادن لوله ها، ممانعت کننده ها و آلیاژها. لوله های پوشش داده شده بیشترین کاربرد را دارند، تا همین اواخر از فنولیک های پخته شده در تمام تجهیزاتی که پوشش کاری می شود استفاده می شد. رزین های اپوکسی که در هوا سخت می شوند یا قابل پختن هستند، کاربرد روز افزونی پیدا کرده اند.

### ۶-۱-۳- چاههای نفتی ترش<sup>۲</sup>

نفت این چاهها نسبت به چاههای شیرین دارای گوگرد بیشتری است و مسائل خوردگی بیشتری بوجود می آورد. در چاههایی که  $H_2O$  بالایی دارند، در قسمتهای بالایی جداره فلزی داخلی چاه یعنی در محلی که بوسیله گاز اشغال می گردد خوردگی شدیدی ممکن است ایجاد گردد. بخار آب در این ناحیه کندانس شده و  $H_2O$  و  $CO_2$  را جذب می کند. با تزریق ممانعت کننده ها که بر حسب خوردگی چاه به طور مداوم یا متفاوت به داخل چاه تزریق می شوند، خوردگی را کم می کنند.

### ۶-۱-۴- سکوهای حفاری در دریا<sup>۳</sup>

حفاری در دریا مسائل خوردگی جالب توجهی ببار می آورد. سکوهای حفاری بوسیله ستون های فلزی که در کف اقیانوس فرو برده شده اند نگهداری می شوند. هر ستون بوسیله یک جداره لوله ای برای حفاظت در بر گرفته می شود. سکوهای مشابهی برای برجهای رادار ساخته می شوند. روش های جلوگیری از خوردگی در این گونه ساختمانها (اسکلتها) عبارتند از:

الف - افزودن ممانعت کننده ها به آب دریا ساکن بین ستون ها و جداره لوله ای.

<sup>1</sup> - Sweet Oil Wells

<sup>2</sup> - Sour Oil Wells

<sup>3</sup> - Offshore Drilling

ب- حفاظت کاتدی، با آندهای فدا شونده یا با جریان خرجی از اسکلت فلزی که در زیر آب.

ج- رنگها و پوشش های دیگر برای حفاظت آن قسمت از اسکلت فلزی که در منطقه متلاطم<sup>۱</sup> آب قرار دارد.

د- کاربرد روکش مونل در مطقه سطح آب برای جداره خارجی چاه. این قسمت مستعد ترین محل برای خوردگی است.

#### ۶-۱-۵- حمل و نقل و نگهداری

مواد نفتی بوسیله تانکرها، خطوط لوله، تانکهای قطار و کشتی حمل و نقل می شوند. قسمتهای بیرونی تانکها یا لوله های زیرزمینی بوسیله پوشش مناسب و حفاظت کاتدی محافظت می گردند. حفاظت کاتدی همچنین برای قسمتهای داخلی تانکها استفاده می گردد. تانکهای حمل بنزین مسائل خوردگی بیشتری دارند تا تانکهای نفتی، زیرا بنزین سطح فلز را خیلی تمیز نگه می داد. نفت یک پوسته نازک روی سطح فلز باقی می گذارد که تا حدودی آنرا محافظت می کند. قسمتهای بیرونی تانکها و کشتی حمل و نقل برای جلوگیری از خوردگی اتمسفری پوشش داده می شوند.

خوردگی تانکهای نگهداری و ذخیره در اثر آبی است که ته نشین می گردد، لذا برای محافظت تانک از پوشش و حفاظت کاتدی استفاده می شود. کرومات سدیم قلیایی (یا نیترات سدیم) ممانعت کننده موثری برای مخازن نفتی خانگی است.

خوردگی داخلی خطوط لوله را با پوشش و ممانعت کننده ها (چند PPM) مثل آمین ها، نیتريتها کنترل می کنند. روشهای مبتکرانه های برای پوشش دادن لوله های زیرزمینی در محل ابداع شده اند.

---

<sup>1</sup> - Splash Zone

#### ۶-۱-۶- عملیات تصفیه

اکثر مسائل خوردگی در پالایشگاهها در اثر مواد معدنی مثل آب،  $H_2S$ ،  $CO_2$ ، اسید سولفوریک و کلرور سدیم بوجود می آید تا مواد آلی. به همین دلیل وجه اشتراک مسائل خوردگی صنایع نفت با صنایع شیمیایی زیاد است.

مواد خورنده را می توان به دو گروه کلی تقسیم نمود: ۱- آنهایی که در نفت خام وجود دارند ۲- آنهایی که به همراه فرآیند یا کنترل وجود دارند.

آب در نفت خام معمولاً آب وجود دارد و حذف کامل آن مشکل است. آب به عنوان الکترولیت عمل نموده و باعث خوردگی می شود. همچنین آب باعث هیدرولیز شدن مواد دیگر بویژه کلرورها شده و لذا یک محیط اسیدی بوجود می آورد.

#### ۶-۱-۷- دی اکسید کربن

در سالهای اخیر به عنوان یکی از مهمترین مواد خورنده شناخته شده است. مخصوصاً در چاههای گاز، بسیاری از چاههای گاز مقادیر قابل ملاحظه ای  $CO_2$ ، تولید می کنند.

#### ۶-۱-۸- آب نمکدار

آب نمکدار در اکثر چاهها وجود دارد مقادیر قابل ملاحظه ای از آن به پالایشگاه می رسد نمکها عبارتند از: کلرور کلسیم، کلرور منیزیم و کلرور سدیم. روش های نمک زدایی عبارتند از: شستشو و ته نشین کردن، افزودن مواد شیمیایی مثل سولفاناتها برای ته نشین کردن، سانترفیوژ کردن و فیلتر کردن. نمکها و آب معمولاً در اولین مرحله ای که عملی باشد بایستی خارج شود، لکن این عملیات اغلب کامل نبوده و حتی مقادیر جزئی باقی مانده باعث تشکیل اسید کلریدریک می شود. کلرور منیزیم به سهولت هیدرولیز می گردد. در این مورد ممکن است تا سه برابر مقدار اکی والان استوکیومتری یونهای سولفیدی و کلرید آمونیاک لازم باشد.

#### ۶-۱-۹- سولفور هیدروژن، مرکاپتانها<sup>۱</sup>

و ترکیبات سولفیدی دیگر، در اکثر نفت و گاز خامی که بوسیله پالایشگاهها تصفیه می گردند و جود دارند. اینها را با هیدروکسید سدیم، آب آهک، اکسید آهن، یا کربنات سدیم خارج می نمایند، لکن به دلایل مختلفی غالباً این کار را در مراحل نهایی انجام می دهند. در خود عملیات پالایش نیز مسائل خوردگی وجود دارد.

همچنین در پروسس هایی که برای از بین بردن گوگرد استفاده می شود.

#### ۶-۱-۱۰- نیتروژن

در بعضی پروسس های جدیدتر فاکتور مهمی شده است. در بعضی نفت های خام نیتروژن وجود دارد، لکن منبع مهم نیتروژن هواست. مقادیر زیادی هوا در بعضی عملیات برای سوخت استفاده می گردد (برای پروسس های کراکینگ). تحت بعضی شرایط در حضور نیتروژن آمونیاک و سیانیدها تشکیل می گردند. آمونیاک باعث صدمه زدن به لوله های مبدل های حرارتی که از آلیاژهای مسی هستند می شود و سیانیدها فاکتور مهمی در کنترل نفوذ هیدروژن به داخل فولاد می باشند.

#### ۶-۱-۱۱- اکسیژن (یا هوا)

در هنگامی که تانکها و دیگر تجهیزات خالی هستند و یا در حین زمان شروع به کار وارد آنها می گردد. اکسیژن می تواند از طریق پمپها نیز وارد سیستم گردد. همچنین می تواند در نتیجه واکنش بین ترکیبات دیگر مثل آب و دی اکسید کربن بوجود آید. آبی که در سیستم مورد استفاده قرار می گیرد نیز دارای اکسیژن محلول می باشد.

#### ۶-۱-۱۲- اسید سولفوریک

در عملیات پالایشگاهها مثل الکیلاسیون<sup>۲</sup> و پلیمریزاسیون به مقدار زیادی مصرف می شود. ویژگی های خوردگی اسید آلوده شده ممکن است تغییر کند. استفاده از این اسید و بازیابی و تغلیظ آن، مشکلات خوردگی مهمی بوجود می آورد که برای پالایشگاه

<sup>۱</sup> - Mercaptans

<sup>۲</sup> - Alkylation

بسیار مهم می باشند. مثلاً لجن ها غالباً دارای مقادیر زیادی مواد کربنی یا کربناتی هستند که باعث می شوند اسید سولفوریک احیاء کننده گردد. این حالت باعث خوردگی فولادهای زنگ نزن می گردد و تحت بعضی شرایط آلیاژهای مسی بهتر کار می کنند.

#### ۶-۱-۱۳- آمونیاک

آمونیاک برای کنترل pH آب و تقلیل اسیدیتته ناشی از کلر در جریان تصفیه می باشد. اگر pH=7 باشد این روش خیلی خوب عمل می کند، لکن اگر pH=8 یا بیشتر باشد باعث وارد آمدن خساراتی به آلیاژهای مسی می گردد. غالباً آمونیاک در جاهای صحیح بکاربرده نمی شود یا بطور صحیح کنترل نمی شود. آمونیاک به بخارات موجود در پروسس اضافه می گردد. همچنین به کندانسور ها نیز اضافه می گردد تا آب کندانس شده را خنثی نماید. بهتر است آمونیاک را قبل از آنکه فاز مایع بوجود آید به سیستم مورد نظر اضافه نمود.

#### ۶-۱-۱۴- اسید کلریدیک

اسید کلریدیک در اثر هیدرولیز بوجود می آید. گاهی اوقات به طور عمدی به پروسس اضافه می گردد. این اسید نسبتاً فرار بوده به طوری که غالباً در برج های تقطیر، همچنین در اجزا نفتی تقطیر شده پیدا می شود. (در یک فرآیند الکیلاسیون اسید فلوریدیک مورد استفاده قرار می گیرد).

#### ۶-۱-۱۵- مواد قلیایی (هیدروکسید سدیم) و آهک

گاهی اوقات برای زدودن سولفور هیدروژن و خنثی ساختن آن اضافه می گردد. افزودن آهک و مواد قلیایی به نفت خام باعث تقلیل HCL در بخارها می گردد. مواد قلیایی بعضی وقتها باعث رسوبات و گرفتگی می شوند که زدودن آنها مشکل است، همچنین باعث خوردگی توام با تنش (SCC) می شوند.



حضور این اسید در نفت می تواند باعث خوردگی قابل ملاحظه ای در ۷۵۰ درجه فارنهایت و بالاتر گردد، لذا گاهی اوقات از آلیاژ ۳۱۶ استفاده می گردد. در بعضی نفت ها مقادیر قابل توجهی از این اسید وجود دارد. در شرایطی که خوردگی کمتر است، فولاد ۰.۵٪ کروم کفایت می کند. موقعی که درجه حرارت زیر ۵۰۰ درجه فارنهایت باشد، مونل استفاده می شود.

اسید پلی تیونیک باعث خوردگی تنشی بین دانه ای سریع فولادهای زنگ نزن استنیتی حساس شده در بعضی عملیات تصفیه نفت می گردد. فولاد نوع ۳۰۴ مستعد است. این نوع خوردگی با انتخاب فولاد ۳۰۴ که به طرز صحیح عملیات حرارتی شده باشد (حساس نشده باشد)، انواع کم کربن یا پایدار شده به حداقل می رسد.

خوردگی پالایشگاهها گاهی اوقات به دو گروه تقسیم می گردند : ۱- خوردگی در درجه حرارت پایین ۲- خوردگی در درجه حرارت بالا و مرز این دو معمولاً ۵۰۰ درجه فارنهایت می باشد. کمتر از ۵۰۰ درجه فارنهایت آب می تواند وجود داشته باشد و مکانیزم خوردگی در محیط های آبی قابل کاربرد است. در بالاتر از ۵۰۰ درجه فارنهایت مکانیزم های درجه حرارت بالا وارد عمل می شوند. شاید دلیل دیگر این تقسیم بندی ۵۰۰ درجه فارنهایت این است که فولاد کربنی ساده برای فرآیندهای اکثر نفت های خام و نفتها<sup>۲</sup> تا این درجه حرارت اقتصادی است و در درجه حرارتهای بالاتر حتماً بایستی از فولادهای آلیاژی و مواد دیگر استفاده نمود. انی یک طبقه بندی کلی است و نباید آن را خیلی جدی گرفت.

این گونه طبقه بندیها کاملاً رضایت بخش نیستند، حتی اگر در مورد شرایط کاری واقعی صدق نمایند. مثلاً تجهیزات درجه حرارت بالا معمولاً بوسیله آب و کندانس های دیگر هنگامی که دستگاه کار نمی کند، مواقعی که بوسیله بخار یا آب شستشو می گردد، یا موقع استارت مجدد خورده می شوند. بسیاری از افراد نمی توانند اثر شرایطی که هنگام

<sup>۱</sup> - Naphthenic

<sup>۲</sup> - Naphthas

خواباندن تجهیزات وجود دارد را درک نمایند. نه تنها در پالایشگاهها بلکه در بسیاری از صنایع شیمیایی دیگر.

## ۶-۲- اسیدهای آلی

از نقطه نظر مقدار تولید، اسیداستیک مهمترین اسیدآلی است. بسیاری از اسیدهای آلی دیگر رفتار خوردگی مشابهی با اسیداستیک دارند و در غیاب اطلاعات، بایستی آنها را شبیه هم فرض نمود. فولادهای زنگ نزن نوع ۳۱۶ و ۳۰۴، مس و برنرها، آلومینیم ۱۱۰۰ و ۳۰۰۳، دوریمت ۲۰، دورآیرون و هاستولی C بطور وسیعی برای کار با اسیداستیک بکار می روند. در شرایط خورنده تر شامل اسید گلاسیال (بالای ۹۸٪) یا درجه حرارتهای بالا، نوع ۳۱۶ ارجح تر است. برای اسیدگلاسیال در درجه حرارت محیط و اسیدهای رقیق تر، آلومینیم و مس و نوع ۳۰۴ خوب هستند. در گذشته مس آلیاژها همه کاره برای اسیداستیک بود ولی به خاطر اختلاف قیمت در بیشتر موارد بوسیله فولاد زنگ نزن جایگزین شده است. دوریمت ۲۰ برای پمپها و دورآیرون برای پمپها، خطوط لوله ها، و برجها<sup>۱</sup> بکار برده می شوند. کاربرد هاستولی C و کلریمت را فقط در حادترین شرایط می توان توجیه نمود.

از نقطه نظر تاثیر درجه حرارت، اسیداستیک رفتار خوردگی غیرعادی دارد. با افزایش درجه حرارت موقعیت مس و فولاد زنگ نزن عوض می شود. هر دو در درجه حرارت محیط خوب هستند. در درجه حرارت نزدیک نقطه جوش ۳۱۶ بهتر است ولی در درجه حرارتهای بالا از نقطه جوش (در غیاب هوا) می تواند به سرعت خورده شود، در حالیکه مس در این درجه حرارتهای خوردگی خیلی مختصری نشان می دهد. یکی از غیرعادی ترین مسائل خوردگی در مورد یک مبدل حرارتی با درجه حرارت و فشار بالا اتفاق افتاد. آلیاژ نوع ۳۱۶ در قسمت داغ به سرعت خورده می شود در حالیکه در قسمت سردتر خورده نمی شد. لوله های مسی جایگزین شدند ولی عکس این حالت اتفاق افتاد، در قسمت سردتر

---

<sup>1</sup> - Column

خوردگی بیشتر از قسمت داغ بود. در مجموع لوله های مس عمر بیشتر نشان دادند. شیب درجه حرارت در طول لوله شامل درجه حرارت بحرانی، تغییر موقعیت این دو آلیاژ که در بالا به آن اشاره شد بوده است.

بعضی وقتها که یونهای کوپریک در محلول وجود داشته باشند مس بوسیله اسید استیک خورده می شود.



اسیدهای آلی ضعیف تر از اسیدهای معدنی هستند زیرا در درجه یونیزاسیون آنها خیلی پایین تر است. اسید فرمیک یکی از قویترین و خورنده ترین اسیدهای آلی است. آلومینیم برای اسید فرمیک مناسب نیست. از نقطه نظر خوردگی بین دانه ای در فولادهای زنگ نزن اسیدمالئیک و لاکتیک خورنده تر از اسیداستیک می باشند. اسیدهای چرب، مثل استناریک، قدرت خوردگی کمتری دارند، ولی در درجه حرارتهای بالا نیاز به آلیاژ ۳۱۶ می باشد. مشکل خوردگی اسید نفتنیک در پالایش نفت عمدتاً بخاطر وجود درجه حرارتهای بالایی باشد. اسید سیتریک و تارتاریک در محصولات غذایی یافت می شوند. در جدول ۱۲ اطلاعاتی در مورد خوردگی به وسیله اسیدهای آلی آورده شده است.

جدول ۱۲: خوردگی اسیدهای آلی [۲]

اسید	غلظت	درجه حرارت °F	مس	دبرنز	نوع ۳۰۴	نوع ۳۱۶	دوریمت ۲۰	دورآبرون
استیک	۵۰٪	۷۵	●	●	○	●	●	●
استیک	۵۰٪	۲۱۲	x	○	□	●	●	●
گلاسیال استیک	۷۵	۷۵	●	●	●	●	●	●
گلاسیال استیک	۷۵	۲۱۲	○	x	x	○	○	●
سیتریک	۵۰٪	۷۵	○	□	○	○	●	●
سیتریک	۵۰٪	۲۱۲	□	□	x	○	○	●
فورمیک	۸۰٪	۷۵	○	○	○	●	●	●
فورمیک	۸۰٪	۲۱۲	x	○	x	○	○	●
لاکتیک	۵۰٪	۷۵	○	○	○	●	●	○
لاکتیک	۵۰٪	۲۱۲	x	○	x	○	○	○
مالئیک	۵۰٪	۷۵	○	□	○	○	●	●
مالئیک	۵۰٪	۲۱۲	x	-	○	○	○	○
نفتنیک	۱۰۰٪	۷۵	○	○	●	●	●	-
نفتنیک	۱۰۰٪	۲۱۲	○	x	●	●	●	-
تارتاریک	۵۰٪	۷۵	○	□	●	●	●	●
تارتاریک	۵۰٪	۲۱۲	x	-	●	●	●	●
چرب	۱۰۰٪	۲۱۲	●	□	○	●	●	●

راهنما: ● کمتر از ۲ mpy، ○ کمتر از ۲۰ mpy، □ از ۲۰ تا ۵۰ mpy، x بیش از ۵۰ mpy

علاوه بر اضمحلال و فساد، خوردگی یک عامل مهم دیگری برای سقوط امپراطوری روم باستان بوده است. رومی ها شراب را در ظرفهای سربی ساخته و می نوشیدند. اسیداستیک موجود در شراب باعث خوردگی سرب می شود و مغز آنها در اثر مسمومیت سرب صدمه می دید. استات سرب با حل کردن سرب در اسیداستیک ساخته می شود.

علاوه بر اسیدهای آلی، حلال های آلی نیز موقعی که آب و اسیدها حضور داشته باشند می توانند باعث خوردگی شوند. درحالت خاص این حلال ها روی فولاد معمولی بی اثرند ولی لاستیک ها و پلاستیک ها آسیب پذیر هستند.

### ۶-۳-قلیایی ها

قلیایی های متداول شامل سود سوزآور (NaOH) و هیدروکسید پتاسیم (KOH)، خورنده نبوده و در اکثر مواردی که آلودگی مسئله نباشد برای کار با آنها از فولاد استفاده می شود. لکن، مسئله خوردگی توام با تنش (SCC) در بعضی غلظتها و دردرجه حرارتها را بایستی در نظر داشت. همچنین محیطهای آمونیاکی و کاستیک شرایط را جهت ایجاد خوردگی تنشی در فولادهای ساده کربنی فراهم می آورند. برای جلوگیری از آلودگی محصول بوسیله آهن از پوششها و روکشهای لاستیکی یا انواع دیگر استفاده می شود.

نیکل و آلیاژهای آن به طور وسیعی برای مبارزه با خوردگی به وسیله قلیای ها بکار می رود، نیکل تقریباً تحت هر شرایطی از نظر غلظت و درجه حرارت مناسب است. در حقیقت مقاومت خوردگی یک آلیاژ در برابر قلیایی ها با مقدار نیکل آن نسبت مستقیم دارد. حتی ۲٪ نیکل در چدن مفید خواهد بود. در بسیاری از کاربردهای شامل درجه حرارتهای بالا یا کنترل آلودگی از مونل (۷۰٪ نیکل)، فولادهای زنگ نزن آستینیتی (۸ تا ۲۰٪) و دیگر آلیاژهای نیکل دار استفاده می شود.

فولادهای زنگ نزن آستینیتی بهتر از فولاد کربنی هستند، لکن برای شرایط حاد (غلظتها و دماها بالا) اینکونل ۶۰۰ (UNS NO ۶۶۰۰) یکی از بهترین هاست. این آلیاژها در شرایطی که کلرور وجود داشته باشد، که معمولاً هم همینطور است، ارجحیت دارد.

آلومینیم برای کار با قلیایی ها فلز ضعیفی است. این فلز و آلیاژهای آن در قلیایی ها به سرعت خورده می شوند. حتی در محلولهای رقیق. فلزات و آلیاژهای زیادی در قلیایی ها مقاوم هستند، ولی فولاد، چدن، نیکل و آلیاژهای نیکل دار اکثر کاربردها مناسب هستند.

آمونیاک و محلول های آمونیاکی مسائل خوردگی حادی ندارند. فولاد و چدن برای تولید و نگهداری آنها مناسب هستند، به استثنای درجه حرارتهای بالا که فولادهای زنگ نزن ۴۳۰ و ۳۰۴ لازم خواهد بود. در سیستم های سرد کننده و تانکهای ذخیره، غالباً آلومینیم بکار می رود. نکته مهم در مورد آمونیاک و محلول های آمونیاکی این است که در مورد آنها از مس و آلیاژهای آنها نبایستی استفاده شود، زیرا حتی مقادیر کم آمونیاک باعث خوردگی

توام با تنش (SCC) می گردد. مثلاً تجزیه مواد آلی نیتروژن دار باعث ترک خوردن مس و آلیاژهای آن شده است. در محلول های آمونیم، انحلال معمولی اتفاق می افتد و یون های کمپلکس بوجود می آیند.

ویلد<sup>۱</sup> در یک مکاتبه خصوصی، ترک خوردگی در اثر خوردگی توام با تنش فولاد کربنی بوسیله آمونیاک فاقد آب (دی هیدراته) که به صورت کود شیمیایی بکار می رود را گزارش نموده است. اکسیژن به مقدار کمتر حتی ۰/۰۱ در واحد ppm عامل اصلی ترک خوردن است. مکانیزم ترک خوردن پله لغزشی - پارگی پوسته سطحی است و نه آن گونه که قبلاً شکست ترد در اثر هیدروژن گزارش شده بود. با اضافه کردن ۰/۲٪ آب می توان از خوردگی تنشی جلوگیری کرد. در جاهایی که استفاده از آب نامطلوب است (مثلاً در سیستم های سرمایشی) ۰/۲۵٪ هیدرازین، حذف کننده اکسیژن موثر خواهد بود.

#### ۶-۴- خوردگی اتمسفری

بیشتر تجهیزات و وسایل مورد استفاده در صنایع پتروشیمی و نفت و گاز و... در فضای باز بوده و در کشور ایران اکثراً در کنار دریا واقع می باشد. از این رو شرایط آب و هوایی و آلودگی های محیطی می تواند تأثیر زیادی در خوردگی قسمتهای بیرونی تجهیزات و وسایل مورد استفاده در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی داشته باشد. خوردگی هایی که در قسمتهای بیرونی تجهیزات ناشی از عوامل محیطی بوجود می آید را خوردگی اتمسفری می گویند.

خوردگی اتمسفری اغلب وابسته به شرایط آب و هوایی بوده و با تغییرات آب و هوا می تواند پروسه یک پیل الکتروشیمیایی بر روی مکانهای مختلف فلز پایه کامل شده و یا خوردگی فلزی بوجود بیاید. برای انجام محاسبات خوردگی اتمسفری می بایست اطلاعاتی در مورد رطوبت نسبی، دما، میزان دی اکسید گوگرد، میزان H<sub>2</sub>S، میزان کلر، میزان بارندگی، اطلاعاتی در رابطه با نقطه شبنم، گرد و غبار و نحوه قرار گیری فلز مورد نظر در محیط کسب کرد.

---

<sup>1</sup> - B.E. Wilde

خوردگی اتمسفری نه تنها به میزان درصد رطوبت نسبی بستگی دارد بلکه به میزان گرد و غبار محیط و ناخالصی‌های هوا و میزان میعان<sup>۱</sup> رطوبت بر روی سطح فلز نیز مرتبط می‌باشد. دمای محیط نیز تأثیر بسزایی در این نوع خوردگی دارد. انواع خوردگی‌ها می‌توانند در این شرایط بوجود آیند. بوجود آمدن انواع خوردگی‌ها می‌تواند وابسته به آلودگی‌های محیط و نحوه ساخت مواد یا سازه باشد.

همان‌طور که آورده شد، خوردگی اتمسفری یک فرآیند الکتروشیمیایی است که توسط یک مقدار محدود الکتروولت بوجود می‌آید. این مقدار محدود الکتروولت وابسته به شرایط محیطی می‌باشد. انواع اتمسفرها بسته به شرایط محیطی عبارتند از:

#### ۶-۴-۱- اتمسفر روستایی<sup>۲</sup>

این نوع اتمسفرها در مناطق روستایی و مزارع بوجود می‌آیند. در این نوع محیط‌ها غالباً هیچ‌گونه کارخانه یا کارگاهی که سبب آلوده کردن محیط باشد وجود ندارد. در این نوع اتمسفر مشکلات خوردگی اتمسفری کمتر به چشم می‌خورد. شرایط خوردگی اتمسفری در این نوع اتمسفر همانند شرایط آب و هوای خشک می‌باشد.

#### ۶-۴-۲- اتمسفر شهری<sup>۳</sup>

این نوع اتمسفر فاقد آلودگی‌های صنعتی می‌باشد ولی از طرف دیگر آلودگی‌هایی شامل ترافیک جاده‌ها، گازهای ناشی از سوخت اتومبیل‌ها و منازل و... سبب افزایش آلودگی در اتمسفر می‌شوند. اشکال مختلف اکسید نیتروژن سبب تولید اسید نیتریک شده و همچنین تبدیل گوگرد به اسید سولفوریک سبب آلودگی این نوع اتمسفر می‌شوند. این اسیدها غالباً از ترکیب با رطوبت هوا تشکیل می‌گردند.

---

<sup>۱</sup> - Condensation

<sup>۲</sup> - Rural

<sup>۳</sup> - Urban

### ۶-۴-۳- اتمسفر صنعتی<sup>۱</sup>

در اتمسفرهای صنعتی همه انواع آلودگی‌ها ممکن است وجود داشته باشد. آلودگی‌های عمده در این نوع اتمسفر شامل گوگرد در دی‌اکسید گوگرد هوا یا سولفید هیدروژن می باشد. آلودگی‌های تولید شده توسط کارخانجات و صنایع تولیدی و کارگاهها و... بوجود آمده و مهمترین عاملهای ایجاد اتمسفر صنعتی می‌باشند. استفاده از سوخته‌های فسیلی عامل مهمی در تولید دی‌اکسید گوگرد بوده و از ترکیب این گاز با رطوبت محیط تولید اسیدسولفوریک می‌نماید. همچنین حاصل سوختن سوخته‌های فسیلی می‌تواند بخار آب و دی‌اکسید کربن باشد که عامل مهمی در ایجاد این نوع اتمسفر می‌باشد.

علاوه بر آلودگی‌های ذکر شده می‌توان به مقدار کلرید هیدروژن، گاز کلر موجود در هوا، فلئوئورید هیدروژن و برومید هیدروژن جهت تولید این نوع اتمسفر اشاره کرد. بطور کلی با افزایش فاصله نسبت به اتمسفرهای صنعتی خوردگی محیط نیز کمتر خواهد شد.

### ۶-۴-۴- اتمسفر دریایی<sup>۲</sup>

در محیط‌های دریایی خوردگی کمتر از محیط‌های صنعتی بوده و عامل اصلی خوردگی در این محیط‌ها کلرو یون کلر می باشد. نمک موجود در آب دریا با تبخیر شدن آب، بصورت کریستالی بر روی سطح فلز ته‌نشین می‌گردد. این عمل توسط باد صورت می‌پذیرد و سپس با رطوبت هوا تولید یون کلر کرده و سبب خورده شدن فلز می‌گردد. مقدار کلر فعال در اتمسفرهای دریایی با افزایش فاصله از کنار دریا کاهش می‌یابد.

در محیط‌های اتمسفر دریایی، فاصله از کنار دریا به میزان باد و سرعت آن و همچنین به میزان تولید موجهای بلند نیز بستگی دارد. ترکیب محیط‌های صنعتی و محیط‌های دریایی در کنار هم عامل خیلی موثری در ایجاد خوردگی اتمسفری می‌باشند.

---

<sup>1</sup> - Industrial

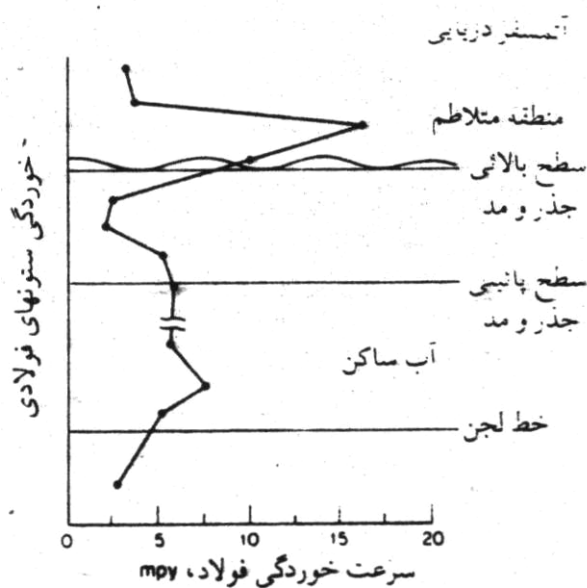
<sup>2</sup> - Marine



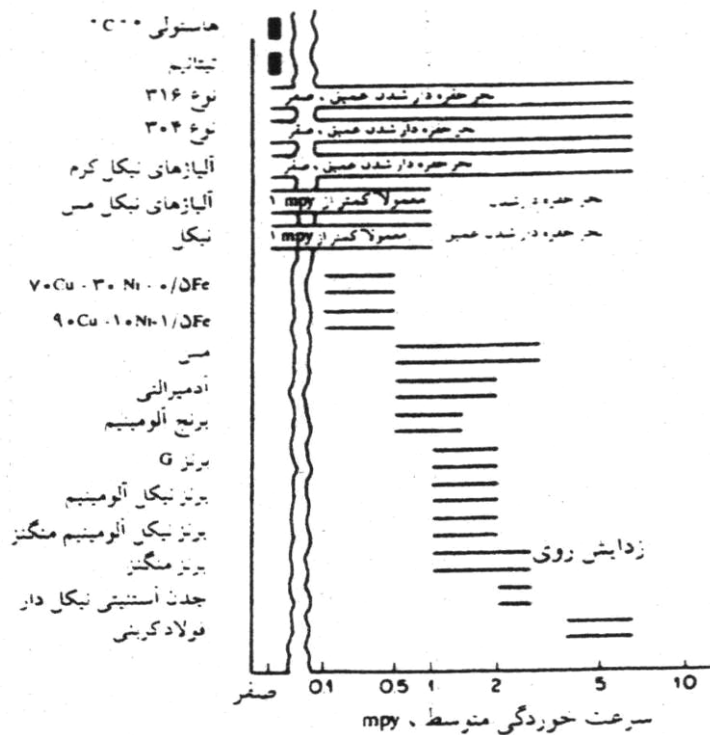
## ۶-۵- آب دریا

آب دریا حاوی حدود ۳/۴٪ نمک است و اندکی قلیایی است  $pH=8$ ، الکترولیت خوبی بوده و باعث خوردگی گالوانیکی و شیاری می‌گردد. خوردگی در آب دریا بستگی به مقدار اکسیژن، سرعت حرکت، درجه حرارت و اجزا بیولوژیکی دارد.

در شکل ۶۹ رفتار خوردگی فولاد معمولی در آب دریا نشان داده شده است. بیشترین خوردگی در سطح آب یا منطقه متلاطم اتفاق افتاده است، زیرا در این منطقه تر و خشک کردن مکرر صورت می‌گیرد و همچنین تماس هوا وجود دارد. شکل ۷۰ سرعت خوردگی فلزات و آلیاژها را در آب دریا در حالت ساکن نشان می‌دهد. نمونه این محیطهای خوردگی در سارفیس کندانسورها در واحدهای نفت، گاز و پتروشیمی به وفور یافت می‌شود که خوراک اصلی این واحد آب دریا می‌باشد.



شکل ۶۹: خوردگی فولاد معمولی در آب دریا [۲]



شکل ۷۰: خوردگی فلزات و آلیاژها بوسیله آب دریا در حالت سکون کمتر از ۲ فوت بر ثانیه [۲]

## ۶-۶- آب آشامیدنی

خوردگی آب آشامیدنی بستگی به مقدار اکسیژن، سختی مقدار کلرورها، مقدار گوگرد، و فاکتورهای زیاد دیگری دارد. مثلاً یک تانک آب گرم فولادی خانگی در یک محل ممکن است ۲۰ سال عمر کند و در یک محل دیگر یک یا دو سال بیشتر دوام نیاورد. در یک سیستم شهری مقدار کلرور از چند قسمت در میلیون (ppm) تا چند صد قسمت در میلیون ممکن است تغییر نماید. در بعضی مناطق، ترکیبات گوگرد موجود در آب باعث خوردگی سریع آهن می شوند. به همین علت نمی توان توصیه های کلی نمود. همچنین در واحدهای کولینگ صنایع نفت، گاز و پتروشیمی این سیال کاربرد فراوانی دارد.

آب آشامیدنی بسته به مواد معدنی حل شده در آن ممکن است سخت یا نرم باشد. در آب سخت غالباً کربنات‌ها روی سطح فلز راسب می‌شوند و آن را محافظت می‌کنند، ولی اگر پوشش کامل نباشد ممکن است حفره دار شدن اتفاق بیافتد. آبهای نرم معمولاً خورنده تر هستند زیرا رسوب‌های محافظ تشکیل نمی‌دهند.

در کاربردهای مشتمل بر آب، فولادهای کم آلیاژی مزیت خاصی بر فولاد معمولی ندارند (مقایسه با خوردگی اتمسفری). مثلاً اکثر لوله‌های دیگ‌های بخار از فولاد کم کربن معمولی ساخته می‌شوند. شبیه خوردگی اتمسفری، مقاومت کامل خوردگی در این مورد نیاز به فولادهای زنگ‌نزن گرانتر دارد. آهن نوردی<sup>۱</sup> مزیت خاصی بر فولاد معمولی ندارد.

چدن، فولاد و فولاد گالوانیزه بیشتر از سایر مواد برای کار با آب آشامیدنی بکار می‌روند. در مواقعی که درجه حرارت، آلودگی یا عمر طولانی تر مسئله باشد از مس، برنج، آلومینیم، بعضی فولادهای زنگ‌نزن، مونل و کوپرونیکل نیز استفاده می‌شود. تقریباً هر واحد یا فرآیند صنعتی شامل انتقال حرارت می‌باشد. استفاده از لوله برای سرد کردن یا گرم کردن متداول است. طراحی صحیح و انتخاب و کنترل مواد می‌تواند باعث ایجاد اختلاف بین شکست و موفقیت گردد.

## ۶-۷- آب خیلی خالص

موقعی که از آب برای انتقال حرارت استفاده می‌شود و خوردگی خیلی کمی مجاز می‌باشد، آب خیلی خالص مورد نیاز است. نیروگاه‌های اتمی و نیروگاه‌های معمولی با فشار بالا مثالهایی از این حالت هستند. با افزایش خلوص آب، خوردگی کاهش می‌یابد زیرا جامدات و گازهای حل شده کمتر شده و مقاومت الکتریکی آب افزایش می‌یابد. مقاومت آب مقطر معمولی حدود ۲۰۰/۰۰۰ اهم - سانتیمتر است. مقاومت نشان دهنده خلوص آب است. در بعضی کاربردهای اتمی آب با مقاومت ۱ تا ۲ مگا اهم مورد استفاده قرار می‌گیرد. در درجه حرارت‌های بالا (۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه فارنهایت) در اثر تجزیه رادیولیتیکی آب حدود

<sup>۱</sup> - Wrought iron

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 ppm تشکیل می گردد. خوردگی بین دانه ای و ترک خوردن فولادها و آلیاژهای زنگ نزن در حالت آنیل محلولی شده در آب خالص اکسیژن دار مشاهده شده است. همچنین آب خالص در آزمونهای هیدرواستاتیک تجهیزات تحت فشار در صنایع نفت و گاز کاربرد فراوانی دارد.

مواد حاصل از خوردگی باعث آلودگی، کم شدن انتقال حرارت، و گرفتگی فضاهای لوله ای نازک و مکانیزم های کنترل کننده می شود. زیرکونیم و آلیاژهای آن در این مورد استفاده می شود. در حقیقت صنعت زیرکونیم بواسطه نیازهای هسته ای متولد شده است.

ترک خوردن در اثر خوردگی توام با تنش در نیروگاه های اتمی تقریباً از همان شروع و سالهای متمادی بعد از آن اتفاق افتاده است. ترکیبایی در فولادهای زنگ نزن ۳۰۴ که در اثر عملیات تنش گیری حساس شده بودند یا پوسیدگی جوش نزدیک درز جوش<sup>۱</sup> اتفاق می افتاد. گزارشی به چاپ رسانده بود که نشان می داد که در ۲۰ نیروگاه اتمی از یک گروه ۲۱ تایی نیروگاههای مشابه لوله های ترک خورده وجود داشته است. در کارخانه های جدیدتر یا برای تعویض لوله ها به جای استفاده از فولاد زنگ نزن نوع 304 از انواع 304L و 316L استفاده می شود.

#### ۶-۸- آب ترش

آب ترش حاوی ترکیبات H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> می باشد. این ترکیبات در با هیدرولیز شدن در محیط سبب ایجاد ترکیبات اسیدی ارزش قبیل اسید سولفوریک و اسید کربونیک می نماید و در نتیجه باعث ایجاد خوردگی می شود. خوردگی ایجاد شده در این حالت می تواند بصورت موضعی و یا یکنواخت باشد.

حضور هیدروژن هیدرولیز شده در محیط با افزایش فشار نیز سبب ایجاد تخریب هیدروژنی در تجهیز می شود. همچنین حضور هیدروژن می تواند سبب تولید هیدرید

---

<sup>1</sup> - Heat Affected Zone (HAZ).

آهن شده که این ترکیب بدلیل ترد و شکننده بودن سبب کاهش مقاومت فولاد شده و تخریب فلز را به همراه خواهد داشت.

#### ۶-۹- خاکها

به علت تنوع ترکیب شیمیایی، خوردگی خاکها طیف وسیعی را شامل می شود. نتایج آزمایش در یک محل فقط برای همان محل قابل استفاده است. برای بدست آوردن نتایج معتبر زمان آزمایشات بایستی بالغ بر چند سال گردد. فاکتورهای موثر بر خوردگی خاکها عبارتند از : رطوبت، قلیایی بودن، اسیدیته، قابلیت نفوذ آب و هوا (فشرده‌گی بافت خاک)، اکسیژن، نمکها، جریانهای سرگردان<sup>۱</sup> و اجزای بیولوژیکی.

اکثر این فاکتورها بر مقاومت الکتریکی تاثیر می گذارند. مقاومت الکتریکی معیار بسیار مناسبی برای خوردگی است. خاکهای خشک با مقاومت بالا معمولاً خورنده نیستند. سوراخ شدن و آسیب پوشش در خطوط لوله مشکل اصلی است زیرا خوردگی شیاری و تماس با اجسام خارجی مثل سنگها، سرباره ها<sup>۲</sup>، چوب و فلز اتفاق می افتند.

فولاد کربنی و چدن با یا بدون پوششهای آلی و حفاظت کاتدی برای سیستم های زیرزمینی متداول تر از فلزات و آلیاژهای دیگر می باشد. مواد دیگر معمولاً مقرون به صرفه نخواهند بود.

#### ۶-۱۰- سولفید هیدروژن

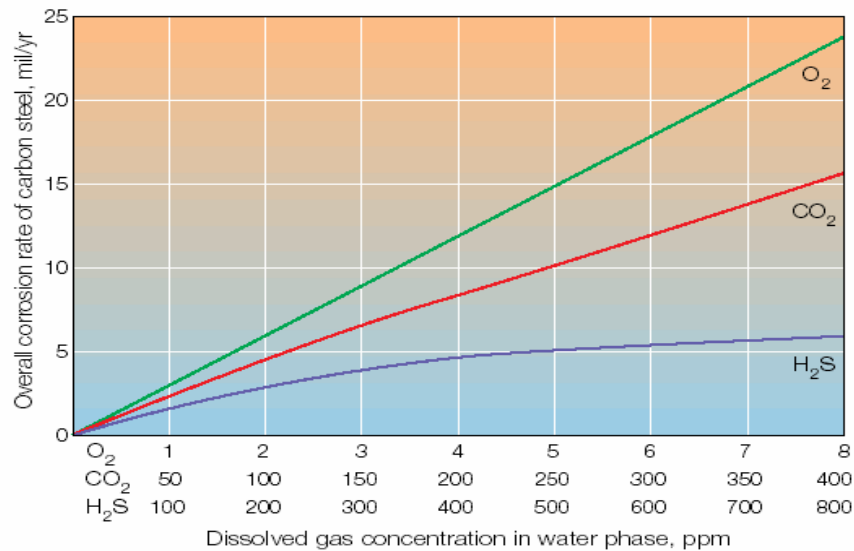
گاز هیدروژن سولفور به همراه گاز خروجی از چاههای گاز و نفت می باشد. یکی دیگر از منابع تولید گاز هیدروژن سولفور فعالیت های میکروارگانیزم ها است. این گاز

---

<sup>۱</sup> - Stray Currents

<sup>۲</sup> - Cinders

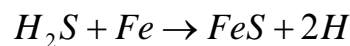
فقط در محیط مرطوب قادر به تولید خوردگی می باشد. وقتی که این گاز در مجاورت  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  گیرد می تواند شدیداً تولید خوردگی نماید.



شکل ۷۴: مقایسه سرعت خوردگی فولاد کربنی در آب حاوی گازهای مختلف [۴]

شکل ۷۴ مقایسه سرعت خوردگی فولاد کربنی در آب حاوی گازهای مختلف را نشان می دهد. همانگونه که در تصویر بالا نشان داده شده است، سرعت خوردگی فولاد کربنی در آب حاوی اکسیژن محلول ۸۰ بار بیشتر از آب حاوی دی اکسید کربن و ۴۰۰ بار بیشتر از خوردگی آب حاوی هیدروژن سولفور می باشد.

واکنش شیمیایی خوردگی توسط گاز هیدروژن سولفور را می توان به صورت زیر نوشت:



این واکنش حفره های عمیقی در آهن و فولاد تولید می کند. در اثر خوردگی ناشی از هیدروژن سولفور، هیدروژن اتمی تولید می شود. هیدروژن تولید شده وارد فولاد شده و به فولاد خاصیت شکنندگی هیدروژنی می دهد. همچنین هیدروژن اتمی درون فولاد به هیدروژن مولکولی تبدیل شده و انبساط حجم ناشی از آن باعث طبله کردن فولادهای انعطاف پذیر و ترک خوردن فولادها (شکننده) یا استحکام بالا می شود.

#### ۶-۱۱- کلرید هیدروژن

کلرید هیدروژن از محیط های خورنده محسوب می شود. هر چه عوامل اکسید کننده در این اسید بیشتر باشد میزان خوردگی نیز افزایش می یابد. با هیدرولیز شدن این اسید در آب یون کلر در محیط آزاد می گردد. با حضور یون کلر و در محیط های ساکن شرایط جهت ایجاد خوردگی حفره ای ایجاد می شود. این موضوع در آلیاژهای فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و ۳۱۶ به وفور دیده می شود همچنین آلیاژهای برنج در حضور این اسید دچار خوردگی جدایشی می شوند.

این اسید در مجاورت آهن می تواند تولید کلرور فریک می کند و با ایجاد این ترکیب خوردگی افزایش می یابد. در خطوط لوله زیر زمینی در مجاورت دریا چنانچه تنظیمات سیستم حفاظت کاتدی بدرستی انجام نشود هیدروژن آزاد شده با یون کلر موجود در محیط ترکیب شده و کلرید هیدروژن تولید شده سبب خوردگی خطوط لوله می گردد.

#### ۶-۱۲- آمین ها

آمین ها و سایر ترکیبات حاوی نیتروژن از جمله فراوانترین مولکول های آلی هستند. به عنوان اجزا آمینو اسیدها، پپتیدها و آلکالوئیدها، در بیوشیمی حائز اهمیت هستند. بسیاری از آنها مانند فرستنده های عصبی، فعالیت فیزیولوژیکی قوی دارند. همچنین ترکیب های دیگری از آنها به عنوان ضد تورم، بیهوش کننده، آرام بخش و محرک کاربرد

دارویی دارند. همه آمینها خصلت بازی دارند (آمین های نوع اول و دوم می توانند به عنوان اسید هم عمل کنند)، پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند، و در واکنش های جانشینی به عنوان هسته دوست عمل کنند. پس در بسیاری از جنبه ها شیمی آمین ها با شیمی الکلها و اترها شباهت دارد. ولی تفاوت هایی هم در فعالیت دارند، زیرا الکترونگاتیوتیه نیتروژن کمتر از اکسیژن است.

پس آمین های نوع اول و دوم کمتر اسیدی هستند و پیوندهای هیدروژنی ضعیف تری در مقایسه با الکل ها و اترها تشکیل می دهند. اما در عوض خصلت بازی و هسته دوستی قویتری نسبت به الکل ها و اترها از خود نشان می دهند. آمین ها، مشتقات آمونیاک هستند. در آمین نوع اول یک، نوع دوم دو و نوع سوم سه هیدروژن با گروه آلکیل یا آریل جایگزین شده است. بنابراین، به همان صورت که اترها و الکل ها با آب رابطه دارند، آمینها به آمونیاک وابسته اند. ترکیب هایی با دو عامل آمین، دی آمین هستند. به عنوان مثال ۱، ۴- بوتان دی آمین به دلیل دخالت آن در بوی ماهی مرده و گوشت فاسد، نام متداول پوترسین دارد. آمین های آروماتیک یا آنیلین ها را بنزن آمین می نامند. یکی دیگر از کاربردهای ترکیبات آمین استفاده در واحدهای تصفیه گاز و شیرین سازی آن می باشد. ترکیبات آمین به کارگفته شده در این واحدها به تنهایی خورنده نبوده ولی در صورتیکه جذب گاز  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  توسط آمینها انجام پذیرد تبدیل به ترکیبات خورنده می شوند.

### ۶-۱۳- خوردگی سولفیدی

این خوردگی بیشتر در فرآیند تصفیه گاز طبیعی حاوی سولفید هیدروژن و دی اکسیدکربن بوجود می آید که از محلول دی اتانول آمین ۳۳ درصد استفاده می شود. خوردگی حفره ای شدید بر سطح فلز کربن استیل سینی بیست و چهارم و دیواره برج احیا، منجر به تحقیقات وسیعی برای یافتن علت وقوع آن شد. نتایج بررسیها و آزمایشهای الکتروشیمیایی نشان داد که در مراحل جذب و دفع گازهای اسیدی، علاوه بر تخریب دی اتانول آمین، وجود گوگرد عنصری در تشدید خوردگی موضعی نقش اساسی



دارد. رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ مزبور در محلول دی اتانول آمین حاوی  $\text{CO}_2$  ,  $\text{H}_2\text{S}$  و گوگرد عنصری حاکی از آن است که با افزایش حلالیت گوگرد در دی اتانول آمین سرعت خوردگی افزایش می یابد ولی افزودن  $\text{CO}_2$  ,  $\text{H}_2\text{S}$  به محلول، اثر دی پلاریزاسیون آندی را زیاد می کند، به نحوی که خوردگی شدت می یابد.

مکانیزم خوردگی حفره ای بر سطح فلز کربن استیل بر اثر واکنش های الکتروشیمیایی احیای گوگرد عنصری و اکسیداسیون آهن است؛ زیرا محصول خوردگی سولفید آهن غیر استئوکیومتری است که منجر به ایجاد پیل غلظتی گوگرد بر سطح فلز می شود. بر اثر تداوم خوردگی و افزایش ضخامت لایه ی سولفید آهن و تشکیل Tubercle آهن – گوگرد – سولفید آهن خوردگی حفره ای گسترش می یابد.

#### ۶-۱۴- SCC و تردی

در این نوع خوردگی علاوه بر لزوم تنش کششی در سیستم محیط نیز عامل موثری در ایجاد خوردگی می باشد. به طور مثال فلز آلومینیم و آلیاژهای آن در محیط های آب نمک ( $\text{NaCl}$ )، آب دریا، بخار آب محلولهای حاوی آب نمک و آب اکسیژنه ایجاد SCC می کند. مس و آلیاژهای آن در محلول آمونیاک، بخار آمونیاک، بخار آب و ترکیبات آمین دار دچار SCC و در نهایت شکست قطعه می گردد. محیط هایی شامل ترکیبات سود و سیلیکات، نیترات سدیم، کلسیم و آمونیم و همچنین اسید نیتریک و سولفوریک، اسید سیانیدریک، آمونیاک، کاستیک و آب دریا در مجاورت فولادهای ساده کربنی ایجاد SCC می کنند.

#### ۶-۱۵- ترکیبهای کلریدی

آب دریا و محیط های اتمسفر دریایی منابع اصلی ترکیبات کلریدی هستند. وجود این ترکیبات در محیط منجر به ایجاد یون کلر در سیستم شده و در محیط های ساکن سبب ایجاد خوردگی حفره ای می گردند. مکانیزم این خوردگی در بخش خوردگی حفره ای

آورده شده است. ایجاد حفره در سیستم و وجود تنشهای داخلی و خارجی از نوع کششی می تواند سبب ایجاد ترک در تجهیز گردد. این ترکها می تواند از نوع مرزدانه ای و یا بین دانه ای باشد.

#### ۶-۱۶- ترکهای قلیایی

قلیایی های متداول شامل سود سوزآور (NaOH) و هیدروکسید پتاسیم (KOH)، خورنده نبوده و در اکثر مواردی که آلودگی مسئله نباشد برای کار با آنها از فولاد استفاده می شود. لکن، مسئله خوردگی توام با تنش (SCC) در بعضی غلظتها و ددرجه حرارتها را بایستی در نظر داشت. برای جلوگیری از آلودگی محصول بوسیله آهن از پوششها و روکشهای لاستیکی یا انواع دیگر استفاده می شود. ترکهای ایجاد شده در این محیطها عمدتاً ناشی از خوردگی توام با تنش بوده و از نوع بین دانه ای می باشند.

نیکل و آلیاژهای آن به طور وسیعی برای مبارزه با خوردگی به وسیله قلیای ها بکار می رود، نیکل تقریباً تحت هر شرایطی از نظر غلظت و درجه حرارت مناسب است. در حقیقت مقاومت خوردگی یک آلیاژ در برابر قلیایی ها با مقدار نیکل آن نسبت مستقیم دارد. حتی ۲٪ نیکل در چدن مفید خواهد بود. در بسیاری از کاربردهای شامل درجه حرارتهای بالا یا کنترل آلودگی از مونل (۷۰٪ نیکل)، فولادهای زنگ نزن آستینیتی (۸ تا ۲۰٪) و دیگر آلیاژهای نیکل دار استفاده می شود.

فولادهای زنگ نزن آستینیتی بهتر از فولاد کربنی هستند، لکن برای شرایط حاد (غلظتها و دماها بالا) اینکونل ۶۰۰ (UNS NO ۶۶۰۰) یکی از بهترین هاست. این آلیاژها در شرایطی که کلرور وجود داشته باشد، که معمولاً هم همینطور است، ارجحیت دارد.

## ۶-۱۷- ترکهای ناشی از آمین

آمین و محلول های حاوی آمین مسائل خوردگی حادی ندارند. فولاد و چدن برای تولید و نگهداری آنها مناسب هستند، به استثنای درجه حرارت های بالا که فولادهای زنگ نزن ۴۳۰ و ۳۰۴ لازم خواهد بود. در سیستم های سرد کننده و تانکهای ذخیره، غالباً آلومینیم بکار می رود. نکته مهم در مورد آمونیاک و محلول های آمونیاکی این است که در مورد آنها از مس و آلیاژهای آنها نبایستی استفاده شود، زیرا حتی مقادیر کم آمونیاک باعث خوردگی توام با تنش (SCC) می گردد. مثلاً تجزیه مواد آلی نیتروژن دار باعث ترک خوردن مس و آلیاژهای آن شده است. در محلول های آمونیم، انحلال معمولی اتفاق می افتد و یون های کمپلکس بوجود می آیند.

ویلد<sup>۱</sup> در یک مکاتبه خصوصی، ترک خوردگی در اثر خوردگی توام با تنش فولاد کربنی بوسیله آمونیاک فاقد آب (دی هیدراته) که به صورت کود شیمیایی بکار می رود را گزارش نموده است. اکسیژن به مقدار کمتر حتی ۰/۱٪ در واحد ppm عامل اصلی ترک خوردن است. مکانیزم ترک خوردن پله لغزشی - پارگی پوسته سطحی است و نه آن گونه که قبلاً شکست ترد در اثر هیدروژن گزارش شده بود. با اضافه کردن ۰/۲٪ آب می توان از خوردگی تنشی جلوگیری کرد. در جاهایی که استفاده از آب نامطلوب است (مثلاً در سیستم های سرمایشی) ۰/۲۵٪ هیدرازین، حذف کننده اکسیژن موثر خواهد بود.

## ۶-۱۸- حمله هیدروژنی

عامل اصلی حملات و تخریبهای هیدروژنی وجود دو عامل هیدروژن اتمی و فشار بالای محیط می باشد. بالا بودن فشار در سیستم سبب نفوذ هیدروژن اتمی در فولاد شده و تجمع هیدروژن اتمی در حفرات داخل فولاد و تغییر حالت هیدروژن اتمی به ملکولی باعث افزایش فشار داخل حفره شده و در نتیجه منجر به ایجاد ترک می شود. مکانیزم

<sup>1</sup> - B.E. Wilde

ایجاد این تخریب در بخش تخریب هیدروژنی آورده شده است. نمونه این محیطهای خورنده را می توان در خطوط لوله انتقال گاز ترش جستجو نمود.

#### ۶-۱۹- آلیاژهای متداول در عملیات پالایش و محیطهای خورنده

فولاد کربنی معمولی مهمترین فلز است، زیرا ۹۸ درصد مواد ساختمانی که در این صنعت بکار برده می شود از این فلز می باشد. به عنوان یک قاعده کلی همواره بایستی تلاش کرد تا از فولاد کربنی معمولی استفاده نمود. این کار با ایجاد تغییراتی در فرآیند عملی می باشد، مثلاً با پایین آوردن درجه حرارت یا افزودن ممانعت کننده ها. فولاد کربنی ساده از ارزانهترین فلزات مهندسی غیر از چدن است. در بعضی موارد، فولادهای آلیاژی به علت داشتن عمر بیشتر اقتصادی ترند و به دلیل مسائل اقتصادی، انتخاب آنها (قیمت اولیه بالاتر) قابل توجیه خواهد بود.

غالباً فولاد کربنی ساده برای لوله های مبدل های حرارتی مناسب نمی باشد، زیرا آب خنک کننده باعث خوردگی آن می گردد. برنج، آد میرالتهی آرسنیک، برنج قرمز کاپرو نیکل ها در این مورد استفاده وسیعی دارند. فولادهای زنگ نزن آستنیتی گران هستند و ممکن است در آبهای کلردار ترک بخورند. لکن این فولادها برای لوله های برجهای تقطیر<sup>۱</sup> و لوله های کازکراکینگ مورد استفاده قرار می گیرند. در بعضی موارد، یک برج خاص را با دو یا سه جنس مختلف پوشش می دهند تا در مقابل تغییرات خوردگی محیط از پایین تا بالای برج جوابگو باشد.

خوردگی بوسیله نفت خام ترش با افزایش درجه حرارت افزایش می یابد (در حدود ۸۰۰ درجه فارنهایت به شدت افزایش می یابد) همچنین با افزایش مقدار گوگرد. کروم بهترین عنصر آلیاژی برای فولاد در افزایش مقاومت در برابر ترکیابت گوگردی می باشد. بنابراین با افزایش گوگرد یا درجه حرارت، مقدار کروم فولاد را نیز افزایش می دهند، از ۱٪ کروم شروع می شود. تجربه نشان داده است که فولاد ۲/۲۵٪ کروم و ۱٪ مولیبدن، موقعی که

<sup>۱</sup> - Stills

مقدار  $H_2S$  در مسیر گاز کمتر از ۰/۲٪ باشد معمولاً کفایت می کند. موقعی که مقدار سولفید بیشتر باشد ۵٪ مولیبدن به طور وسیعی در پالایشگاهها استفاده می شود.

علاوه بر دی اکسید کربن که به طور طبیعی وجود دارد و در بالا به آن اشاره شد، موقع تزریق  $CO_2$  یا لبریز کردن برای بهبود بازیابی نفت، بعضی مشکلات حاد بوجود آمده است. دو مولفه اساسی مکانیزم با تجارب عملی سازگار هستند: ۱- واکنش کاتدی اصلی احیاء اسید کربنیک که تجزیه نشده و یا ین هیدروژن است ۲- سرعتهای خوردگی بالایی که واکنش دومی انتظار می رود، در بسیاری از سیستم ها به علت اثرات بازدارندگی رسوب کربنات فرو حاصل نمی گردد. او همچنین بیان می کند که خوردگی حاد در سیستم های آمین- گاز به علت واکنش کاتدی مشتمل بر اسیدکربنیک واقع می شود. اسیدکربنیک از تجزیه حرارتی بی کربنات روی سطوح حرارتی بوجود می آید.

### جمع بندی و نتیجه گیری

به طور کلی صنعت نفت و گاز و پتروشیمی دارای محیطهای زیاد و متنوعی از نقطه نظر خوردگی دارا بوده و شناخت محیطهای مذکور و داشتن اطلاعات لازم در خصوص میزان خوردگی این محیطها، مقاومت ویژه آنها و میزان آلایندهای موجود در آنها می تواند درک درستی از موارد خوردگی در تجهیزات مذکور ایجاد می نماید که از جمله این محیطها در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی می توان به چاههای کندانس، چاههای نفتی شیرین، چاههای نفتی ترش، سکوهای دریایی (حفاری)، حمل و نقل و نگهداری، عملیات تصفیه و دیگر موارد اشاره نمود. همچنین از نوع آلایندههای موجود در محیط می توان به نوع خوردگی احتمالی با آلیاژ یا فلز مورد نظر پی برد.

## پرسش و پاسخ

پرسش :

مکانیزم خوردگی در محیط های سولفید هیدروژن را بیان کنید؟

پاسخ :

گاز سولفید هیدروژن از خطرناکترین گنازهای صنعتی می باشد. این گاز در زمانی که در مجاورت فلز آهن قرارگیرد، تنها و ترکیب سولفید آهن را بوجود آورده و این خوردگی سبب ایجاد حفره های عمیقی در سطح فولاد می شود. در زمان وجود رطوبت به میزان ایجاد واکنش ذکر شده با تولید هیدروژن اتمی سبب ترد و شکننده شدن فولاد شده همچنین هیدروژن اتمی درون فولاد به هیدروژن مولکولی تبدیل شده و این انبساط حجمی سبب طبله کردن فولاد می شود.

پرسش :

آیا استفاده از فولادهای زنگ نزن در محیط های کلریدی توصیه می شود؟

پاسخ :

محیط های کلریدی از جمله کلرید هیدروژن از محیط های خورنده محسوب می شود هرچند عوامل اکسید کننده بیشتر باشد میزان خوردگی نیز افزایش می یابد به این موضوع در آلیاژهای فولادهای زنگ نزن نیز به وفور دیده می شود وجود یون کلر در محیط سبب ایجاد خوردگی حفره ای دور این نوع فولاد رها می شود و به همین دلیل در محیط های کنار دریا استفاده از فولاد های زنگ نزن توصیه نمی شود.

پرسش :

رفتار آلیاژیهای آلومینیم، مس و فولاد ساده کربنی در خوردگی SCC چگونه است؟

پاسخ :

آلیاژهای آلومینیم در محیط های آب نمک، آب دریا، بخار آب محلولهای حاوی آب نمک و آب اکسیژنه SCC تولید می کند. مس و آلیاژهای آن در محلولهای آمونیاکی، بخار آمونیاک، بخار آب و ترکیبات آمین دار دچار SCC می کند. ترکیبات سود و سیلیکات، نیترات سدیم، کلسیم و آمونیم سبب خوردگی SCC در فولاد ساده کربنی می شود .

پرسش :

تاثیر آلاینده های موجود در اتمسفر در خوردگی تغییرات را بیان کنید؟

پاسخ :

آلاینده های موجود در اتمسفر یکی از عوامل اصلی در ایجاد محیط خورنده می باشد وجود رطوبت محیط در اتمسفر سبب جذب آلاینده های موجود در اتمسفر شده و با کندانس شدن این رطوبت بر روی سطح می تواند خوردگی های موضعی را در قسمتهای مختلف تبخیر بوجود آورد .

## **فصل هفتم**

# **فاکتورهای انتخاب مواد**



## ۱-۲- استانداردها و کدها

استانداردها و کدهای مربوط به خوردگی همانند استانداردهای فنی دیگر بسیار گسترده می باشد. رایجترین استاندارد بکارگرفته شده در امر خوردگی استاندارد NACE می باشد. از جمله استانداردهای انتخاب مواد در آن، استاندارد NACE MR0175 می باشد. کاربرد این استاندارد در بکارگیری متریالهای مناسب در خطوط انتقال گاز ترش بوده و کاربرد زیادی در صنعت انتقال گاز دارد.

نکته قابل توجه در استانداردهای خوردگی این است که مسائل مربوط به خوردگی در ساخت تجهیزات در استانداردهای دیگر نیز آورده شده است. بطورمثال در استاندارد API 5L مربوط به خطوط لوله در بخش خاصی از این استاندارد بطور اخص در مورد موارد خوردگی خطوط لوله اشاره شده است.

همچنین مراجع خاصی درخصوص بررسی مسائل خوردگی تجهیزات وجود دارد که از جمله آن می توان به مرجع METALS HAND BOOK ASM (CORROSION) اشاره نمود. این مرجع یکی از کاربردی ترین مراجع در مسائل خوردگی می باشد. همچنین در استاندارد NACE روشهای آزمون خوردگی جهت بررسی رفتار فلز در محیط های مختلف و پی بردن به نوع خوردگی های ایجاد شده در فلز در محیط های مختلف آورده شده است که از جمله آن NACE TM0284 می باشد.

یکی از روشهای جلوگیری از خوردگی انتخاب متریال می باشد. در این راستا مراجع و استانداردهای بین المللی مختلفی وجود دارد که از جمله آن می توان به استاندارد ISO 21457 اشاره نمود.

## ۲-۲- خواص مکانیکی

خواص مکانیکی، نحوه رفتار فلز تحت بار یا تنش کششی، فشاری یا برشی را نشان می دهند. این خواص بوسیله آزمایشات مهندسی تحت شرایط مناسب تعیین می گردد.

خواص مکانیکی که معمولاً مورد توجه قرار دارند عبارتند از استحکام کششی، نقطه تسلیم، حد الاستیک، مقاومت خزش، استحکام فلز در درجه حرارت‌های بالا<sup>۱</sup>، خستگی، درصد ازدیاد طول (انعطاف پذیری)، مقاومت ضربه ای (چقرمگی و تردی)، سختی، و مدول الاستیسیته (نسبت تنش به ازدیاد طول الاستیکی). تغییر شکل فلز ممکن است الاستیک (فقط در حضور بار وجود داشته باشد) یا پلاستیک (دائمی) باشد. این اطلاعات تعیین کننده مقاومت فلز در برابر نیروهای مکانیکی مورد نظر می باشد.

غالباً کلمات مکانیکی و فیزیکی، اشتهاً بجای یکدیگر بکار می روند. خواص فوق الذکر مکانیکی هستند. چون مدول الاستیسیته یک خاصیت ذاتی جسم است که بوسیله روشهای عملی مثل عملیات حرارتی یا کار سختی تغییر اساسی نمی کند، لذا گاهی اوقات آنرا یک خاصیت فیزیکی می نامند.

### ۳-۷- قابلیت تولید

قابلیت تولید یکی از فاکتورهای انتخاب مواد می باشد. بطور مثال یکی از روشهای انتخاب مواد در کاهش خوردگی خالص نمودن فلز است. مقاومت خوردگی یک فلز خالص معمولاً بهتر از فلز ناخالص است. لکن فلزات خالص معمولاً گران تر بوده و نسبتاً نرم و ضعیف هستند. بطور کلی این روش در موارد معدودی که خیلی خاص می باشند بکار برده می شود.

آلومینیم مثال خوبی است زیرا در حالت نسبتاً خالص ۹۹/۵٪ نسبتاً ارزان است. به همین خاطر جهت نگهداری آب اکسیژنه از آلومینیم خالص تجاری استفاده می کنند زیرا وجود ناخالصی می تواند سبب تجزیه آب اکسیژنه گردد. در یک مورد دیگر در اثر جدایش ناخالصی های آهن در آلیاژ آلومینوم خوردگی موضعی بوجود می آید. کاهش میزان ناخالصی آهن باعث از بین رفتن خوردگی فوق خواهد شد. از این رو با توجه به موارد

---

<sup>1</sup> - Stress rupture

اقتصادی و فنی استفاده از متریا‌های بصره از اهمیت خاصی برخوردار شده و شرایط تولید و بکارگیری متریا‌ها حائز اهمیت قرار می‌گیرد.

#### ۷-۴- در دسترس بودن

بکارگیری متریا‌های خاص در بعضی از مواقع از جمله صنایع هسته‌ای، فضایی و غیره رایج می‌باشد. بطور مثال زیرکونیم تولید شده به روش قوس الکتریکی از نظر خوردگی دارای مقاومت بیشتری نسبت به زیرکونیم تولید شده به روش کوره القائی می‌باشد. علت این امر وجود ناخالصی بیشتر در زیرکونیم تولید شده در روش کوره القائی است. ولی با توجه به بررسی‌های عملیاتی و اقتصادی ترجیح داده می‌شود که جهت تولید آن از کوره القائی استفاده شود. این مثال نشان می‌دهد که در تولید و یا انتخاب متریا‌ل مناسب جهت پیشگیری از خوردگی روشهای در دسترس و اقتصادی از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد.

#### ۷-۵- مقاومت به خوردگی

افزایش مقاومت به خوردگی فولاد یکی از روشهای جلوگیری از خوردگی می‌باشد. آهن خالص بسیار نرم تر از آن است که بتواند به قصد ساختارش از آن استفاده شود. اما اضافه کردن مقداری از عناصر دیگر (مانند کربن، منگنز، سیلیکون) به طور مشخص استحکام مکانیکی آن را افزایش می‌دهد. در مورد کروم اضافه شده به آهن مزیت دیگری وجود دارد که باعث افزایش قابل توجهی در مقاومت خوردگی نسبت به آهن خالص می‌شود. فولاد زنگ نزن یک لغت عمومی برای یک خانواده بزرگ از آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی که حداقل ۱۰/۵٪ کروم دارند، می‌باشد (مطابق با استاندارد اروپایی EN 10088). مهمترین ویژگی برای آلیاژهای حاوی کروم در گروه فولادهای زنگ نزن دارا بودن کروم به حدی است که آنها را نسبت به خوردگی، اکسیداسیون و گرما مقاوم می‌سازد.

فیلم اکسید کروم نازک ولی فشرده که روی سطح فولاد زنگ نزن تشکیل می شود باعث ایجاد مقاومت خوردگی می شود. از جمله ویژگی های دیگر این آلیاژها شکل پذیری عالی، چقرمگی زیاد در دمای پایین و مقاومت خوب در برابر پوسته شدن، اکسایش و خزش در دماهای بالاست.

ممکن است عناصر دیگری نظیر نیکل، مولیبدن، کربن، منگنز، نیتروژن، گوگرد، فسفر، سیلیکون و... نیز در این فولاد به کار رود. نیکل عمدتاً موجب بهبود انعطاف پذیری و فرم پذیری فولاد زنگ نزن می شود. مولیبدن نیز باعث افزایش مقاومت خوردگی در محیطهای کلریدی و کاهش احتمال ترک برداشتن در آلیاژهای Fe-Cr و آلیاژهای Fe-Cr-Ni می شود. حضور منگنز در فولادهای زنگ نزن باعث افزایش سختی پذیری و نیتروژن نیز باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی حفره ای فولادهای زنگ نزن می شود. کربن نیز یک عنصر آستنیت زای قوی است و استحکام فولاد را افزایش می دهد. اثر کربن در مقاومت به خوردگی در تمام آلیاژهایی که کربن حضور دارد دیده می شود. اگر کربن با کروم یک ترکیب جداگانه مثل کاربید کروم بسازد، با مصرف کروم از محلول جامد اثر نامطلوبی بر روی مقاومت به خوردگی آلیاژ خواهد گذاشت. این اثر زمانی بوجود می آید که آلیاژ به آرامی پس از کار گرم یا آنیلینگ سرد شود که سبب تشکیل رسوب ناخواسته کاربید کروم می شود. این رسوب در مرزخانه ها تشکیل می شود و باعث کاهش مقاومت به خوردگی فولاد می شود.

فولادهای زنگ نزن به پنج گروه تقسیم می شوند: مارتنزیتی، فریتی، آستنیتی، آستنیتی- فریتی یا دو فازی و رسوب سختی. فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی (Fe-Cr-C-Ni-Mo) حاوی ۱۱/۵ تا ۱۸٪ کروم و در حدود ۰/۱۵ تا ۱/۲٪ کربن است و در مقایسه با دیگر فولادهای زنگ نزن مولیبدن هم در ترکیب آن می تواند استفاده شود. بیشترین کاربرد این فولادها در تیغه های چاقو، ابزار جراحی و شفت ها و... است.

فولادهای زنگ نزن فریتی (Fe-Cr-Mo) دارای ۱۰/۵ تا ۳۰٪ کروم و ۰/۸٪ کربن است. این فولاد به دلیل افزایش مقاومت به خوردگی در مقابل تنش های کلریدی در سیستم های آگزوز خودرو و قسمت های داخلی خودرو استفاده می شود. این گروه زمانی انتخاب

می شوند که چقرمگی ضرورت اولیه نباشد و مقاومت به خوردگی در مقابل تنشهای کلریدی مورد نیاز باشد. در فولادهای زنگ نزن آستنیتی (Fe-Cr-Ni-Mo) کربن در حد پایین و کمتر از ۰/۸٪. نکه داشته می شود و کروم در محدوده ۱۶٪ تا ۲۸٪ متغیر و میزان نیکل ۳/۵ تا ۳۲٪ است. این آلیاژ با عملیات حرارتی سخت نمی شوند و خواص کلیدی مانند مقاومت به خوردگی، انعطاف پذیری و چقرمگی در این فولادها بسیار عالی است. کاربرد این فولادها در تجهیزات مواد غذایی، تجهیزات محصولات شیمیایی، کاربردهای خانگی و ساختمانی است.

در فولاد زنگ نزن آستنیتی - فریتی (Fe-Cr-Ni-Mo-N) نیز میزان کربن در حد پایین و کمتر از ۰/۳٪ در نظر گرفته می شود. کروم نیز در رنج ۲۱ تا ۲۶٪ و میزان نیکل حدود ۳/۵ تا ۸٪ متغیر است. این آلیاژها ممکن است بیش از ۴٪ مولیبدن داشته باشد. این آلیاژ دارای خاصیت مغناطیسی است و استحکام کششی و استحکام تسلیم بالاتری نسبت به فولادهای زنگ نزن آستنیتی دارند. کاربردهای متداول این آلیاژ در کارخانه های پتروشیمی، کارخانه های تولید نمک، مبدل های حرارتی و صنعت کاغذسازی است.

آخرین گروه از فولادهای زنگ نزن فولاد زنگ نزن رسوب سختی (Fe-Cr-Ni-(Mo-Al-Cu-Nb)-N(PH)) می باشد. استحکام بالا، مقاومت خوردگی متوسط، تولید آسان از مزیت های اولیه ارابه شده توسط این نوع آلیاژ است. بعد از عملیات حرارتی در دمای پایین حدود (۵۰۰-۶۶۰) درجه سانتیگراد استحکام بسیار افزایش می یابد.

اگر دماهای کمتر انتخاب شود اعوجاج در قطعه کمتر رخ می دهد که آنها را برای مصارف با دقت بالا می توان به کار برد. فولادهای زنگ نزن رسوب سختی شده دارای میکروساختاری از مارتنزیت یا آستنیت می باشد. فولادهای آستنیتی می توانند با عملیات حرارتی تبدیل به نوع مارتنزیتی شوند البته قبل از اینکه رسوب سختی رخ دهد. رسوب سختی زمانی رخ می دهد که عملیات حرارتی باعث تشکیل شدن ترکیبات بین فلزی شود. رایج ترین موارد استفاده از این آلیاژ در صنایع هوافضا و دیگر صنایع با تکنولوژی بالاست.

## ۶-۷- آلیاژهای اصلی

مقصود از این آلیاژها، آلیاژهایی است که اجزای اصلی آن ها را آهن و کربن تشکیل می دهند. در حدود ۰/۰۱ درصد از کربن حل شده در آهن، تشکیل محلول جامدی را می دهد که "فریت" نام دارد. اگر مقدار کربن موجود در آهن به ۶/۶۷ درصد برسد، ماده شیمیایی حاصله را "سمنتیت" می گویند. فریت و سمانتیت، آلیاژهای اصلی آهن و کربن هستند.

آلیاژهایی از آهن و کربن که دارای کربن کمی هستند، به آسانی برای عملیات مکانیکی (آهنگری و پرس کاری) مناسبند. از این آلیاژها فولادهای گوناگون ساخته می شود.

هر قدر مقدار کربن در آلیاژها بیش تر باشد، سمنتیت بیش تری تشکیل می شود و آلیاژ، سخت تر و شکننده تر خواهد بود. آلیاژهای آهن و کربن که درصد کربن آن ها زیاد است، در ریخته گری مصرف دارند و جزء دسته چدن هستند. چدن آلیاژی از آهن و کربن است که مقدار کربن آن از ۲ درصد بیش تر است. چدن های تجارتنی تا ۵ درصد کربن دارند.

## ۷-۶-۱- فولاد

منظور از فولاد، آلیاژهای آهن و کربنی هستند که تا ۲ درصد کربن دارند. خواص مکانیکی فولاد، از خواص چدن بالاتر است. فولاد را می توان آب داد، نورد و آهنگری کرد. فولاد بسیار نیرومند و شکل پذیر است و به آسانی قابل تراش کاری است.

فولاد نرم که کمتر از ۰/۲۵ درصد کربن دارد، شکل پذیری خیلی خوبی داشته و قابل جوشکاری و آهنگری است و می توان روی آن نورد گرم و سرد انجام داد. این فولاد، موارد استعمال فراوانی در کلیه ی رشته های صنعتی به ویژه در مهندسی مکانیک دارد. برای تهیه ی فولاد، چهار روش وجود دارد: روش کنورتور، روش ال.دی، روش اجاق باز یا زیمنس مارتین، و روش الکتریکی.

فولادها بسته به موارد استعمالشان، به دو دسته "فولادهای ساختمانی" و "فولادهای ابزار" تقسیم بندی می شوند. فولادهایی که کم تر از ۰/۶ درصد کربن دارند، فولادهای ساختمانی اند که نسبتاً نرم و شکل پذیر هستند.

فولادهایی که بیش از ۰/۶ درصد کربن دارند، فولادهای ابزار نامیده می شوند. این فولادها، هم مقاوم تر و هم سخت ترند اما سماجت آن ها کم تر است. فولادهای ابزار کربن دار، به دو دسته ی فولادهای معمولی و مرغوب تقسیم می شوند. فولادها به دلیل کمبود عناصر آلیاژی مقاوم به خوردگی نسبت به محیط های خورنده مقاوم نیستند.

#### ۷-۶-۲- فولادهای زنگ نزن

فولادهای زنگ نزن، گروهی از فولادهای پر آلیاژ بر پایه ی سیستم های Fe-Cr, Fe-Cr-C و Fe-Cr-Ni می باشند. برای زنگ نزن شدن، این فولادها باید حداقل حاوی ۱۰/۵٪ وزنی کروم باشند.

افزودن کروم به فولادها و تاثیر آشکار آن بر مقاومت به خوردگی، در سال ۱۸۲۱ در ساخت قاشق و چنگال مشخص شد. آزمایشات ابتدایی با آلیاژها، نشان داد که با افزایش مقدار کروم، شکل پذیری فولاد کاهش می یابد (به دلیل مقدار کربن بالای این آلیاژهای اولیه) و تا اوایل قرن بیستم، به همین دلیل این آلیاژها چندان استفاده نشدند. مزیت فولادهای مقاوم به خوردگی در فاصله سال های ۱۹۰۰ تا ۱۹۱۵ مجدداً نمود پیدا کرد و توسعه یافت. عامل بارز برای تکرار این فعالیت، تولید آلیاژهای کروم دار کم کربن در سال ۱۸۹۷ به وسیله "گلداسمیت" (Goldschmidt) در آلمان بود. پس از آن مقالاتی در این باره به چاپ رسید و تولید این فولادها مورد توجه قرار گرفت. مساله ی دیگری که تولید گسترده فولادهای زنگ نزن را مهیا ساخت، توسعه کوره ذوب قوس الکتریکی مستقیم در سال ۱۸۹۹ بود. این فولادها مقاومت خوبی در محیط های خورنده دارند.

## ۷-۶-۳- تاثیر عناصر آلیاژ ساز

### ۱- کربن:

این ماده، استحکام کششی و حد تسلیم فولاد را در حالت نورد شده افزایش می دهد. کربن، به ویژه با مقادیر بالا، فولاد را سختی پذیر و عملیات حرارتی پذیر می کند. قابلیت سخت کاری سطحی فولاد نیز با وجود کربن در آن افزایش می یابد. هر چه میزان کربن فولاد پایین تر باشد مقاومت آن نسبت به خوردگی بالاتر می رود.

### ۲- سیلیسیم:

این ماده در تولید فولاد، به دلیل میل ترکیبی زیاد با اکسیژن موجود در فولاد مذاب، به عنوان یک عنصر اکسیژن زدا به کار می رود. جهت اکسیژن زدایی، حد اقل ۰/۱۵ درصد سیلیسیم لازم است. این عنصر، استحکام کششی فولادهای عملیات حرارتی نشده (حالت نورد شده) را به ازاء هر یک درصد حدود ۱۰۰ نیوتن بر میلیمتر مربع افزایش می دهد. سیلیسیم در فولاد تنش تسلیم را نیز افزایش می دهد و بنابراین فنریت آن را حفظ می نماید. افزایش بیش از حد سیلیسیم، حساسیت فولاد در مقابل کربن زدایی را افزایش می دهد. این عنصر تاثیری در مقاومت فولاد در برابر خوردگی نداشته و تنها خواص مکانیکی آن را تغییر می دهد.

### ۳- منگنز:

افزایش تقریباً ۱ درصد منگنز به فولاد در حالت بدون عملیات حرارتی، استحکام کششی و تنش تسلیم فولاد را تقریباً ۱۰۰ نیوتن بر میلیمتر افزایش می دهد. فولادهای منگنزدار چنانچه برای مدت طولانی در دمای بالا قرار بگیرند، ساختمان کریستالی آن ها درشت دانه شده و بدین ترتیب این گونه فولادها در مقابل افزایش زمان نگهداری و افزایش دما حساسیت دارند و مقاومت فلز را در برابر خوردگی داغ بالا می برد.



#### ۴- فسفر:

این عنصر نیز به نوبه خود قابلیت چقرمگی فولاد را کاهش می دهد. اضافه کردن فسفر به فولاد، قابلیت ماشین کاری آن را افزایش داده و در افزایش مقاومت فلز در برابر خوردگی نقش چندانی ندارد.

#### ۵- گوگرد:

این عنصر بیش تر به صورت سولفید منگنز در فولاد وجود دارد. گوگرد باعث بهبود قابلیت ماشین کاری فولادها شده و مقاومت فلز در برابر خوردگی افزایش می دهد.

#### ۶- کروم:

کروم معمولاً برای فولادهایی که تحت عملیات حرارتی قرار گرفته اند، یکی از عناصر آلیاژی مهم به شمار می رود زیرا با افزایش درصد این عنصر (تا حد ۰/۳ درصد) قابلیت سختی پذیری عمقی و هم خاصیت چقرمگی آن را تا حد قابل توجهی بهبود می بخشد. کروم باعث بهبود استحکام گرمایی فولاد و مقاومت پوسته ای شدن آن می گردد. فولادهای با درصد کروم بالا (تا حد تقریباً ۱۲ درصد) زنگ نزن می باشند.

#### ۷- مولیبدن:

به علت بهبود خواص مختلف فولاد به وسیله مولیبدن، کاربرد این عنصر اجتناب ناپذیر شده است. وجود تقریباً ۰/۱۵ درصد مولیبدن در فولادهای کروم-منگنز دار و کروم-نیکل دار، شکنندگی بعد از برگشت آن ها را تا حد زیادی کاهش داده، همچنین مقدار ۰/۵ درصد از این عنصر، قابلیت سختی پذیری عمقی فولادهای بهسازی شده را بهبود می بخشد. اضافه کردن این عنصر از اضافه کربن دار شدن فولادهای کربوره جلوگیری کرده و قابلیت سختی پذیری سطحی و عمقی آن ها را افزایش می دهد. مولیبدن همچنین باعث افزایش مقاومت گرمایی فولاد در دراز مدت شده و مقاومت فلز را در برابر خوردگی داغ افزایش می دهد.

۸- نیکل:

افزایش این عنصر به فولاد، خاصیت چقرمگی را حتی در دمای پایین نیز بهبود می بخشد. همچنین قابلیت سختی پذیری عمقی فولاد را افزایش می دهد. مقدار فلز نیکل در فولادهای کربوره و بهسازی شده امروزه تا حد ۲ درصد می باشد. برای ایجاد قابلیت سختی پذیری عمقی و چقرمگی قطعات فورج، استفاده از آن اجتناب ناپذیر می باشد.

۹- وانادیم:

این عنصر استحکام کششی فولاد را افزایش می دهد، مقاومت حرارتی و بازپخت را بهبود و میزان حساسیت به دمای بالا و خوردگی داغ را کاهش می دهد.

۷-۲- مواد غیر فلزی

۷-۱- لاستیک ها

از ویژگی برجسته لاستیک ها مدول الاستیسیته پایین آنها است همچنین مقاومت شیمیایی و سایشی و خاصیت عایق بودن آنها باعث کاربردهای بسیار در زمینه خوردگی می گردد. مثلا لاستیک ها با اسید کلریدریک سازگارند و به همین دلیل لوله ها و تانکهای فولادی با روکش لاستیکی سالهاست مورد استفاده قرار می گیرند. نرمی لاستیک ها نیز یکی دیگر از دلایل کاربرد فراوان این مواد میباشد مانند شیلنگها، نوارها و تسمه ها، تایر ماشین لاستیک ها به دو دسته تقسیم می شوند :

الف- لاستیک های طبیعی

ب- لاستیک های مصنوعی

بطور کلی لاستیک های طبیعی دارای خواص مکانیکی بهتری هستند مانند مدول الاستیسیته پایینتر، مقاومت در برابر بریدگی ها و توسعه آنها. اما در مورد مقاومت خوردگی لاستیک های مصنوعی دارای شرایط بهتری هستند.

#### ۷-۱-۱- لاستیک های طبیعی

لاستیک دارای مولکولهای از ایزوپرن (پلی ایزوپرن) می باشد و به صورت یک شیره مایع از درخت گرفته می شود، ساختمان کوئل شکل آن باعث الاستیسیته بالای این ماده می شود (۱۰۰ تا ۱۰۰۰ درصد انعطاف پذیری).

محدودیت حرارتی لاستیک نرم حدود ۱۶۰ درجه فارنهایت است، این محدودیت با آلیاژی تا حدود ۱۸۰ درجه فارنهایت افزایش می یابد. با افزایش گوگرد و حرارت دادن لاستیک سخت تر و ترد تر می شود. اولین بار در ۱۸۳۹ چارلز گودیر این روش را کشف کرد و آن را ولکا نیزه کردن نامید، حدود ۵۰٪ گوگرد باعث جسم سختی بنام ابونیت می گردد که برای ساخت توپ بولینگ مورد استفاده قرار می گیرد. مقاومت خوردگی معمولاً با سختی نسبت مستقیم دارد. مدول الاستیسیته برای لاستیک های نرم و سخت بین ۵۰۰ تا ۵۰۰۰۰۰ پوند بر اینچ متغیر است.

#### ۷-۱-۲- لاستیک های مصنوعی

در جنگ جهانی دوم وقتی منابع اصلی لاستیک ها بدست دشمن افتاد نیاز شدیدی برای جایگزینی آن توسط یک ماده مصنوعی احساس می شد. در اوایل دهه ۱۹۳۰ نیوپرن توسط دوپنت بدست آمد، این ماده پنجمین ماده استراتژیک در جنگ جهانی بود. امروزه لاستیک های مصنوعی زیادی شامل ترکیباتی با پلاستیک ها وجود دارند.

فیلرهای نرم کننده و سخت کننده مختلفی برای بدست آوردن خواصی چون الاستیسیته، مقاومت در برابر خوردگی و مقاومت در برابر حرارت با هم ترکیب می شوند که در ادامه به معرفی چند تا از این مواد می پردازیم:

۱- نیوپرن و لاستیک نیتریل در مقابل نفت و گاز مقاومند. یکی از اولین کاربردهای آن در شیلنگهای پمپ بنزین است.

۲- لاستیک بوتیل: خاصیت برجسته این لاستیک عدم نفوذ پذیری در مقابل گازهاست این خاصیت باعث استفاده آن در لوله های داخلی و تجهیزات کارخانجات مواد شیمیایی مثلا آبندی تانکرهای حمل گاز می باشد. همچنین این لاستیک مقاومت خوبی در برابر محیطهای اکسید کننده مانند هوا و اسید نیتریک رقیق دارد.

۳- لاستیک سیلیکون: مقاومت حرارتی این لاستیک در حدود ۵۸۰ درجه فارنهایت می باشد.

۴- پلی اتیلن کلرو سولفاته شده: دارای مقاومت عالی در محیطهای اکسید کننده مثل ۹۰٪ اسید نیتریک در درجه حرارت محیط می باشد.

لاستیک های نرم در مقابل سایش بهتر عمل می کنند. روکشها می توانند از لایه های سخت و نرم تشکیل شوند.

#### ۲-۷-۲- پلاستیک ها

در ۱۵ سال اخیر کاربرد پلاستیک ها بشدت افزایش یافته است. یکی از انگیزه های اولیه برای بدست آوردن این مواد جایگزینی توپهای عاجی بیلبارد بوسیله یک ماده ارزانتر بود. پلاستیک ها توسط ریختن در قالب، فرم دادن، اکستروژن و نورد تولید می شود و به صورت قطعات توپر، روکش، پوشش، اسفنج، ایاف و لایه های نازک وجود دارند. پلاستیک ها مواد آلی با وزن مولکولی بالا هستند که می توانند به شکل های مختلف در آیند. بعضی از آنها به صورت طبیعی یافت می شوند ولی اکثر آنها به صورت مصنوعی به دست می آیند. بطور کلی پلاستیک ها در مقایسه با فلزات و آلیاژها خیلی ضعیفتر، نرمتر، مقاومتر در برابر یونهای کلر و اسید کلریدریک، مقاومت کمتر در برابر یون های اکسید کننده مثل اسید نیتریک، مقاومت کمتر در برابر حلال ها و دارای محدودیت حرارتی

پایینتر می باشد. خزش در درجه حرارتهای محیط یا سیلان سرد از نقطه ضعفهای پلاستیک ها بویژه ترموپلاستها می باشد.

ترموپلاست ها با افزایش درجه حرارت نرم می شوند و موقعی که سرد می شوند به سختی اولیه باز می گردند و اکثر آنها را می توان ذوب نمود.

ترموست ها با افزایش درجه حرارت سخت می شوند و با سرد شدن سختی خود را حفظ می کنند و با حرارت دادن تحت فشار شکل می گیرند و تغییر شکل مجدد آنها ممکن نیست (قراضه آن قابل استفاده نیست). خواص پلاستیک ها را می توان با افزودن مواد نرم کننده، سخت کننده و فیلر بطور قابل ملاحظه ای تغییر داد. پلاستیک ها مانند فلزات خورده نمی شوند.

#### ۷-۲-۱- ترمو پلاستها

فلورو کربنها : تفلون و کل اف و فلورو کربنها فلزات نجیب پلاستیک ها هستند به این معنی که تقریباً در تمام محیطهای خورنده تا دمای ۵۵۰ درجه فارنهایت مقاوم هستند. اینها از کربن و فلور ساخته شده اند اولین تترا فلوراتیلن توسط دوپنت تولید شد و تفلون نام گرفت. تفلون علاوه بر مقاومت خوردگی، دارای ضریب اصطکاک کمی است که می تواند مانند یک روغن کار سطح فلزاتی که بر روی هم سایش دارند از خورده شدن در اثر اصطکاک (خوردگی فیزیکی) محافظت کند.

پلی ونیل کلراید (پی.وی.سی): این ماده اساساً سخت است ولی با اضافه کردن مواد نرم کننده و وینیل استات می توان آنرا نرم نمود. کاربرد این ماده در لوله ها و اتصالات، دودکش ها، هواکش ها، مخازن و روکشها می باشد.

پلی پروپیلن : پلی پروپیلن، پرو فاکس و اسکان برای اولین بار در ایتالیا بوجود آمدند و دارای مقاومت حرارتی و خوردگی بهتری نسبت به پلی اتیل بوده و همچنین از آن سخت تر هستند. برای ساخت والو ها، بطری هایی که توسط حرارت استریل می شوند و لوله و اتصالات به کار می رود.

سیلیکون ها : سیلیکون ها دارای مقاومت حرارتی بسیار خوبی هستند. خواص مکانیکی با تغییر درجه حرارت تغییر کمی می کند. یکی از مواد تشکیل دهنده این ماده سیلیسیم است که دیگر پلاستیک ها چنین نیستند. سیلیکون ها بعنوان ترکیبات قالبگیری، رزینهای ورقه ای و بعنوان عایق در موتورهای برقی استفاده می شود اما مقاومت آنها در مقابل مواد شیمیایی کم است.

پلی استرها : پلاستیک های پلی استر، داکرون، دیپلون و ویبرین دارای مقاومت خوردگی شیمیایی ضعیفی هستند. مورد استفاده اصلی پلی استر ها در کامپوزیت ها بصورت الیاف می باشد. مثلاً کامپوزیت پلی استر تقویت شده و شیشه دارای چنان مقاومتی می شود که در بدنه اتومبیل و قایق مورد استفاده می گردد.

فنولیکها: مواد فنولیکی (باکلیت)، دارز، رزینوکس از قدیمی ترین و معروفترین پلاستیکها هستند. این مواد عمدتاً بر اساس فنول فرم آلدیدها هستند. کاربردهای آن عبارتند از: بدنه رادیو، تلفن، پریز، پمپ، سر دلکو و غلطکها.

### جمع بندی و نتیجه گیری

جهت انتخاب مواد مناسب و مقاوم در برابر خوردگی در شرایط مختلف استفاده از استانداردهای رایج مربوط به امر خوردگی از اهمیت زیادی برخوردار می باشد. همچنین استفاده از استانداردهای رایج در امر خوردگی می تواند در خصوص خواص مواد از نقطه نظرهای ترکیب شیمیایی، مقاومت مکانیکی و به خصوص مقاومت در برابر خوردگی، کمک شایانی به طراحان ارائه نماید.

به طور کلی فاکتورهایی که در انتخاب مواد می توان به آن استناد کرد به شرح ذیل می توان باشد:

۱- استفاده از متریال مناسب مطابق استانداردهای رایج خوردگی

۲- قابلیت تولید آن آلیاژ خاص

۳- در دسترس و ارزان بودن آلیاژ

۴- در صورت امکان از مواد غیر فلزی استفاده شود.

## پرسش و پاسخ

پرسش :

استانداردهای موجود در خوردگی تجهیزات را بیان کنید؟

پاسخ :

از استاندارد های موجود و رایج بکارگرفته شده در صنعت در امر خوردگی می توان به استانداردهای NACE اشاره نمود این استاندارد حاوی مطالبی درخصوص انتخاب متریالهای مناسب در سیستم های خورنده و همچنین آزمونهای خوردگی جهت بررسی مقاومت فلزات در محیط های مختلف و بررسی مکانیزم های خوردگی می باشد. همچنین استاندارد ASTM نیز می تواند در خصوص آزمونهای خوردگی کمک شایانی ارائه نماید.

استفاده از مراجع نیز می تواند روش مناسبی در جهت بررسی مسائل خوردگی باشد که در این خصوص می توان به **ASM Corrosion Hand Book** اشاره نمود.

پرسش :

جهت افزایش مقاومت به خوردگی فلزات به چه راهکارهایی می توان اشاره نمود ؟

پاسخ :

یکی از راهکارهای مناسب جهت افزایش مقاومت به خوردگی فلزات افزودن عناصر آلیاژی فلز می باشد که باعث تغییر رفتار خوردگی فلز پایه شده و افزایش مقاومت به خوردگی آن می شود و عناصری از قبیل  $\text{Ni}$  ,  $\text{Cr}$  به فولاد  $\text{Mo}$  به فولاد زنگ نزن به ترتیب سبب افزایش مقاومت به خوردگی در دمای بالا در فولاد می شود.



## فصل هشتم

# خوردگی در خطوط انتقال و مخازن نگهداری

## ۸-۱- خطوط لوله

افزایش هزینه تعویض تجهیزات، افراد و سازمانها را وادار به افزایش عمر مفید سیستمها کرده است. خطوط لوله با گذشت زمان رو به خرابی می گذارند. از این رو کاربر باید قادر به ارزیابی خرابی باشد و از عدم وقوع شکست در خط لوله اطمینان یابد. پیش بینی عمر باقیمانده خطوط لوله متأثر از خوردگی علاوه بر اینکه از طریق بازرسی و تعمیرات به موقع به افزایش عمر خطوط لوله کمک می کند، با پیشگیری از نشتی از بروز صدمات مالی و جانی نیز جلوگیری بعمل می آورد. در ضمن در صورت اطلاع از زمان وقوع شکست خط لوله، با انجام تعمیرات برنامه ریزی شده می توان از توقف ناخواسته واحدهای تولیدی جلوگیری کرد و به افزایش بهره وری کمک نمود. در زمینه بررسی خوردگی خطوط لوله تا کنون تحقیقات وسیعی انجام شده است.

خوردگی های ایجاد شده در خطوط لوله عمدتاً داخلی و یا خارجی می باشد. در این خصوص توجه شما را به مشکلات ایجاد شده در خطوط لوله انتقال گاز و خوردگی های بوجود آمده معطوف می داریم.

گاز طبیعی که به وسیله شبکه های شهری منتقل و به مصرف کنندگان خانگی و تجاری عرضه می شود باید به حدی بو دار باشد که اگر گاز نشت یافته در فضا به مقدار یک پنجم حد پایین انفجار خود برسد، قابل تشخیص باشد، لذا به گاز که در حالت طبیعی خود فاقد بو است به مقدار معین مواد بودار افزوده می شود.

مرکاپتان ها که جزو ترکیبات آلی گوگرد دار است دارای بوی بسیار بدی است و به دلیل همین ویژگی در صورت هرگونه نشتی گاز حس بویایی تحریک شده و تشخیص داده می شود. فرمول شیمیایی عمومی آن ها R-SH است که R نشان دهنده بنیان ئیدروکربوری و S نشان دهنده گوگرد است. متداول ترین انواع آن بوتیل مرکاپتان و ایزو پروپیل مرکاپتان است که از خاصیت بودارکنندگی زیادی برخوردار می باشد. معمولاً برای به دست آوردن خواص مطلوب تر از مخلوط دو یا چند نوع مرکاپتان با نسبت های معین استفاده می گردد. به طور مثال مرکاپتان مصرفی برای تزریق به گاز طبیعی شهری از

هشتاد درصد «آی.پی.ام»، ده درصد «تی.بی.ام» و ده درصد «ان.پی.ام» تشکیل یافته است. استنشاق این مواد به میزانی که در گاز طبیعی تزریق می شود اثر سوئی برای انسان ندارد ولی در غلظت های زیاد و محیط های بسته بسیار سمی و خطرناک است.

#### ۸-۱-۱- حوادث خطوط اصلی انتقال

این خطوط که گاز شیرین خروجی از پالایشگاه ها را به مصرف کننده های عمده در شهرها و کارخانه های صنعتی انتقال می دهد به رغم همه تمهیدات پیش بینی شده در طراحی و اجرای آن و همچنین نظارت های مستمری مانند نشت یابی، اندازه گیری ولتاژ به طور دوره ای و... که در طول بهره برداری آن ها اعمال می گردد، به علت گستردگی و پراکندگی زیادی که دارد نمی توان احتمال وقوع نشتی را در آن ها نادیده گرفت. در واقع به دلیل فشار بالای عملیاتی خطوط لوله هرگونه نشتی جزئی می تواند خیلی سریع محیط اطراف خود را فرا گرفته و انفجار و آتش سوزی در پی داشته باشد. یکی از علل اصلی ایجاد نشت در خطوط لوله، خوردگی سطوح خارجی لوله ها است. اگرچه تمام خطوط انتقال گاز، تحت پوشش حفاظت «کاتدی» قرار دارند ولی دیده شده که بیشتر به دلایل مختلفی مانند؛ نامناسب بودن کیفیت پوشش خارجی لوله، نقص در اجرای پوشش و یا سیستم حفاظت کاتدی و ترک خوردگی، لوله به طور موضعی دچار نشت می شود. این نوع خوردگی ها در صورتی که با نظارت های مستمر و به موقع شناسایی و رفع نقص نگردد، می تواند زمینه ساز بروز نشتی و حوادث ناشی از آن شود. تاثیر عوامل مکانیکی مانند زلزله، لغزش زمین و یا صدمه های مکانیکی وارد شده به لوله را نیز نمی توان در احتمال بروز نشتی لوله ها نادیده گرفت. یکی از تمهیدات ایمنی که در طراحی خطوط انتقال گاز پیش بینی می شود، نصب شیرهای بین راهی مجهز به سیستم قطع کننده اتوماتیک روی خطوط لوله است. این شیرها در فواصل معین بسته به مشخصات طراحی هر خط لوله یعنی کلاس، قطر لوله و غیره در ایستگاه های شیر تعبیه می شوند. نحوه عملکرد این نوع شیرها این گونه است که در اثر فشار ناگهانی به طور خودکار بسته می شوند. بنابراین در صورت بروز نشتی که سبب افت فشار غیرمعتارف در قسمتی از خط لوله می شود، شیرها از دو طرف بسته شده و به این ترتیب تنها گاز در محدوده ی بین دو شیر، تخلیه می شود

و از خروج کامل گاز درون خط لوله که می تواند صدمه های زیادی به بار آورد ممانعت خواهد شد.

#### ۸-۱-۲- حوادث ایستگاه های تقویت فشار

این ایستگاه ها مشتمل بر تعدادی توربوکمپرسور است. خطوط اصلی انتقال گاز که در مسیر حرکت خود به تدریج دچار افت فشار می شود، جهت افزایش فشار به این تاسیسات وارد می گردد. این واحدها همانند سایر تاسیسات گازی در معرض حوادث ناشی از نشت گاز و آتش سوزی قرار دارند و به همین منظور در محوطه استقرار توربوکمپرسورها که بیش از سایر محوطه ها مستعد خطر نشت گاز هستند، تمهیدات ایمنی ویژه ای در نظر گرفته شده است. علاوه بر سنسورهای گاز یاب و یا شعله یاب مستقر در سقف سالن کمپرسورها، سیستم های اعلام خودکار جداگانه ای از قبیل شعله یاب، گاز یاب، و حرارت یاب نیز در محفظه توربین هر توربوکمپرسور تعبیه شده است. اکثر این سیستم ها با اتاق کنترل ایستگاه، مرتبط بوده و در صورت بروز آتش سوزی در محفظه توربین کمپرسورها اعلام ساعت و فرمان توقف کامل ایستگاه به طور خودکار در اتاق کنترل دریافت می شود، ضمن آن که همزمان نیز سیستم اطفای حریق خودکار با پاشیدن مواد خاموش کننده به داخل توربین عمل می کند.

#### ۸-۱-۳- حوادث شبکه های گازرسانی

شبکه های گازرسانی به مجموعه ای از ایستگاه های تقلیل فشار شهری و شبکه گسترده ای از لوله های زیرزمینی که در سطح هر شهر گسترش یافته اند اطلاق می گردد. این شبکه ها وظیفه گازرسانی به منازل و واحدهای تجاری و صنعتی را در داخل شهرها را به عهده دارند. هر چند فشار گاز درون این شبکه ها در مقایسه با خطوط اصلی انتقال گاز به مراتب پایین تر است و انتظار می رود لوله های مذکور و تاسیسات مربوط به آن کمترین حوادث را داشته باشند. بیشتر حوادث منجر به نشتی های عمده در شبکه گازرسانی در اثر حفاری سایر سازمان ها در خیابان ها و معابر اتفاق افتاده است.

نشت گاز عبارت است از خروج ناخواسته گاز که به علل گوناگون و به طور ناگهانی روی می دهد. همواره امکان بروز پدیده نشت گاز در تاسیسات، خطوط لوله، شبکه های گاز رسانی و منازل اعم از تو کار و یا رو کار وجود دارد و اگر در مکان های سر بسته و محصور اتفاق بیفتد، می تواند به حوادث ناگوار و خسارات غیرقابل جبران منجر گردد. ضرورت و لزوم نظارت بر نشت گاز بر دو اصل زیر مبتنی است:

الف: به رغم تمام پیشگیری ها و پیش بینی هایی که برای جلوگیری از بروز نشت در سیستم مشخص شده و اعمال می گردد، باز هم امکان وقوع آن غیرممکن نیست و به عبارت دیگر همواره احتمال وقوع نشت وجود دارد.

ب: با توجه به آن که هم به لحاظ ایمنی و هم به دلایل اقتصادی نشت گاز پدیده مطلوبی نیست لذا برای حصول اطمینان از نبود نشتی و یا رفع نشتی های ایجاد شده لازم است به طور جدی و مرتب سیستم های گازی تحت نظارت قرار گیرند.

نشت گاز به علل مختلف در لوله های گاز و تاسیسات گازی روی می دهد که مهمترین آنها عبارت است از:

الف- خوردگی: در اثر نقص در عایق کاری و یا اجرا نکردن حفاظت کاتدی صحیح سطوح خارجی لوله ها، امکان بروز خوردگی وجود دارد. گرچه خوردگی ها به طور عمده در سطوح خارجی لوله ها اتفاق می افتد ولی امکان بروز خوردگی داخلی چه در لوله ها و چه در ظروف عملیاتی به علت وجود ترکیبات خورنده ای مانند ئیدروژن سولفور و آب نیز وجود دارد.

ب- سایش داخلی: در اثر وجود ناخالصی های همراه با گاز پدیده سایش اتفاق می افتد. به طور معمول در محل خم لوله ها و یا در شیرهای کاهش دهنده ی فشار به علت افزایش سرعت گاز، میزان سایش بیشتر است.

پ- عوامل خارجی: مانند ضربه های مکانیکی، تماس با کابل برق و یا جریانات القایی.

ت- نقص در ساختار متالورژیکی لوله، اتصالات، شیرها و سایر متعلقات

ث- نقص در اجرا و نصب شیرها و سایر اتصالات فلنجی و همچنین رزوه ای.

ج- نقص در جوش لوله ها و اتصالات جوشی.

#### ۸-۲- اتصالات و شیرها

خوردگی های رایج ایجاد شده در خطوط انتقال عمدتاً مربوط به اتصالات و شیرها می باشد. اتصالات بکار گرفته شده در خطوط انتقال عمدتاً از نوع زانویی، سه راهی، ردیوسر و... بوده که بدلیل برخورد مستقیم سیال و یا اغتشاش در حین تغییر جهت سیال منجر به ایجاد خوردگی سایشی می شود. در خصوص شیرها نیز این پدیده با برخورد سیال به دریچه قطع جریان شیر بوجود می آید. استفاده از متریالهای مناسب و اعمال پوششهای مقاوم در برابر خوردگی کمک شایانی در کاهش این نوع خوردگیها خواهد نمود. این موضوع در بخش خوردگی سایشی به تفصیل آورده شده است.

#### ۸-۳- خوردگی در سطوح داخلی لوله ها

خوردگی های ایجاد شده در سطح داخلی لوله از مشکلات عدیده ای در خطوط انتقال می باشد. عمده خوردگی های ایجاد شده مربوط به سایش و خوردگی شایشی در اثر حرکت سیال در خطوط لوله می باشد. وجود مواد جامد معلق و ناخواسته و برخورد آنها با جداره داخلی لوله عامل اصلی مشکلات سایش در خطوط لوله می باشد. همچنین میزان خوردگی سیال نیز مزید بر علت خواهد شد. جهت کاهش خوردگی مذکور از پوششهای ضد سایش<sup>۱</sup> در داخل لوله استفاده می شود. این پوششها نه تنها میزان سایش را به حداقل می رسانند بلکه سرعت حرکت سیال نیز افزایش می دهد و راندمان سیستم بالا می رود.

در خطوط انتقال گاز ترش علاوه بر مشکلات قید شده امکان ایجاد نفوذ هیدروژن و تخریب هیدروژنی وجود خواهد داشت.

---

<sup>۱</sup> - Anti friction

یکی از راههای جلوگیری از این خوردگی تزریق مواد بازدارنده می باشد. بازدارنده ماده ای است که به مقدار کم به سیستم افزوده می شود تا واکنش شیمیایی را کند یا متوقف کند. وقتی یک بازدارنده خوردگی به محیط خورنده اضافه می شود سرعت خوردگی را کاهش می دهد یا به صفر می رساند. اولین بار یک بازدارنده معدنی به آرسنیت سدیم برای بازدارندگی فولادهای کربنی در چاه های نفت مورد استفاده قرار گرفت تا از خوردگی  $CO_2$  جلوگیری کند، اما به دلیل پایین بودن بازده، رضایت بخش نبود، در نتیجه سایر بازدارنده ها مورد استفاده قرار گرفتند. در سال های ۱۹۴۵ تا ۱۹۵۰ خواص عالی ترکیبات قطبی با زنجیره های بلند کشف شد. این کشف روند آزمایش های مربوط به بازدارنده های آلی مورد استفاده در چاه ها و لوله های نفت و گاز را دگرگون ساخت. این بازدارنده ها از طریق ایجاد یک لایه محافظ سطحی مانع از نزدیک شدن ذرات خورنده به سطح فلز می شوند. به این نوع بازدارنده ها لایه ساز یا تشکیل دهنده سطحی (Forming Film) می گویند که اغلب پایه آمینی دارند.

خصوصیاتی از بازدارنده هایی که بر عملکرد و کارایی آن ها تأثیر می گذارند شامل موارد زیر است:

۱- سازگاری با دیگر مواد شیمیایی: از آنجایی که در سیستم های گازی ممکن است دو یا چند ماده شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد، لذا بازدارنده نباید باعث اثرات جانبی بر روی آنها شود (برای مثال مواد ضد کف و ضد امولسیون به همراه بازدارنده های خوردگی در صنایع گاز به کار رود).

۲- کارایی در شرایط تنش برشی بالا: گاهی اوقات خروج از گاز چاه یا خطوط لوله تنش برشی بالایی به وجود می آورد، به همین دلیل مقاومت فیلم محافظ در برابر تنش برشی از اهمیت فراوانی برخوردار است و بایستی مورد بررسی قرار گیرد.

۳- پایداری در برابر دما و فشار بالا: محدوده دما و فشار در چاه ها و مخازن گاز و لوله ها بالاست و بازدارنده باید بتواند این دما و فشار را تحمل کند و در این شرایط پایداری و کارایی خود را از دست ندهد.

۴- پایداری فیلم محافظ با گذشت زمان: این فاکتور، تعیین کننده روش اعمال بازدارنده و مقدار آن می باشد.

۵- تشکیل امولسیون: تشکیل امولسیون یکی از بزرگترین مشکلات بازدارنده های نفت و گاز می باشد. بازدارنده های لایه ساز شامل مولکول های فعال سطحی هستند و تشکیل امولسیون را تشدید می کنند.

۶- حلالیت بازدارنده: بیشتر روش های اعمال بازدارنده ها شامل رقیق کردن بازدارنده با یک حلال مناسب آلی یا آبی می باشد.

۷- سمیت: به کار بردن بازدارنده ها نباید محیط زیست را دچار آلودگی کند.

بررسی میزان خوردگی داخلی خطوط لوله بدلیل عدم دسترسی به داخل لوله بسیار مشکل می باشد. از روشهای متداول روش کوپن گذاری می باشد. با بررسی کوپنهای خوردگی می توان به میزان خوردگی داخلی لوله ها پی برد. از روشهای رایج دیگر استفاده از روش پیگ های هوشمند می باشد. در این روش با استفاده از عبور توپکهای خاصی از داخل لوله می توان سطح داخلی لوله را مورد بازرسی قرار داد و مناطقی که دچار خوردگی شده اند مشخص نمود همچنین به میزان و نوع خوردگی ایجاد شده پی برد.

#### ۸-۴- خوردگی در سطوح خارجی لوله ها

این یک مسئله پر هزینه و مشکل است زیرا تعداد بسیار زیادی از خازن و کیلومترها لوله دارای پوشش عایق هستند و خوردگی در زیر مواد عایق از دید پنهان است.

خوردگی در زیر مواد عایق شامل خوردگی یکنواخت، حفره دار شدن و خوردگی شیاری می باشد. این گونه انهدام ها خیلی پر درد سر هستند زیرا مربوط به فرآیندهای معلوم یا شرایط آب خنک کننده نیستند. مشابه ترک خوردنهای داخلی، ترک خوردن از بیرون لوله ها نیز می تواند باعث توقف گردد.



نقاط مرطوب قابل رویت، علامت وقوع مشکلات است و می توان این نقاط را بازرسی نمود. یک روش غیر مخرب برای تعیین خوردگی زیر مواد عایق، روش DCVG می باشد. این روش کاربرد زیادی در بررسی وضعیت پوشش و خوردگی زیر پوشش خطوط لوله زیر زمینی دارد. که تحول بزرگی را بوجود آورده است. در این روش با اندازه گیری پتانسیل خط لوله نسبت به الکتروود مرجع سولفات مس و بدون خاکبرداری می توان به عیوب پوشش و در نهایت خوردگی زیر پوشش پی برد.

بهترین روش شناخته شده برای کنترل خوردگی در زیر مواد عایق آن است که فلز را بخوبی پوشش دهیم. بطور مثال از یک آستر اپوکسی برای حفاظت تانکها استفاده شود.

### جمع بندی و نتیجه گیری

پیش بینی عمر باقیمانده خطوط لوله متأثر از خوردگی علاوه بر اینکه از طریق بازرسی و تعمیرات به موقع به افزایش عمر خطوط لوله کمک می کند، با پیشگیری از نشتی از بروز صدمات مالی و جانی نیز جلوگیری بعمل می آورد. در ضمن در صورت اطلاع از زمان وقوع شکست خط لوله، با انجام تعمیرات برنامه ریزی شده می توان از توقف ناخواسته واحدهای تولیدی جلوگیری کرد و به افزایش بهره وری کمک نمود. در زمینه بررسی خوردگی خطوط لوله تاکنون تحقیقات وسیعی انجام شده است. خوردگی های ایجاد شده در خطوط لوله عمدتاً داخلی و یا خارجی می باشد.

خوردگی های ایجاد شده در سطح داخلی لوله از مشکلات عدیده ای در خطوط انتقال می باشد. عمده خوردگی های ایجاد شده مربوط به سایش و خوردگی شایشی در اثر حرکت سیال در خطوط لوله می باشد. وجود مواد جامد معلق و ناخواسته و برخورد آنها با جداره داخلی لوله عامل اصلی مشکلات سایش در خطوط لوله می باشد. همچنین میزان خوردگی سیال نیز مزید بر علت خواهد شد. جهت کاهش خوردگی مذکور از پوششهای

ضد ساییش در داخل لوله استفاده می شود. این پوششها نه تنها میزان ساییش را به حداقل می رسانند بلکه سرعت حرکت سیال نیز افزایش می دهد و راندمان سیستم بالا می رود.

در خطوط انتقال گاز ترش علاوه بر مشکلات قید شده امکان ایجاد نفوذ هیدروژن و تخریب هیدروژنی وجود خواهد داشت. یکی از راههای جلوگیری از این خوردگی تزریق مواد بازدارنده می باشد. بازدارنده ماده ای است که به مقدار کم به سیستم افزوده می شود تا واکنش شیمیایی را کند یا متوقف کند.

خوردگی های خارجی خطوط لوله شامل خوردگی در زیر مواد عایق شامل خوردگی یکنواخت، حفره دار شدن و خوردگی شیاری می باشد. این گونه انهدام ها خیلی پر درد سر هستند زیرا مربوط به فرآیندهای معلوم یا شرایط آب خنک کننده نیستند. مشابه ترک خوردنهای داخلی، ترک خوردن از بیرون لوله ها نیز می تواند باعث توقف گردد.

## پرسش و پاسخ

پرسش :

خوردگی های ایجاد شده در خطوط لوله انتقال به چند دسته تقسیم می شوند ؟

پاسخ :

خوردگی های بوجود آمده در خطوط لوله انتقال به دو دسته خوردگی های داخلی خطوط لوله و خارج آن تقسیم بندی می گردد. خوردگی های داخلی خطوط لوله ناشی از تاثیر متقابل سیال داخلی لوله و جداره داخلی لوله می باشد. و خوردگی های خارجی مربوط به تاثیر متقابل محیط خاک با سطح خارجی لوله است. خوردگی های رایج در قسمت خارجی لوله مربوط به تخریب پوشش سطوح خارجی لوله می باشد که در نهایت منجر به تخریب لوله خواهد انجامید.

پرسش :

در استفاده از اتصالات در خطوط لوله زیرزمینی و روی زمینی چه نکاتی می بایست از دیدگاه خوردگی رعایت شود ؟

پاسخ :

در استفاده از اتصالات به منظور جلوگیری از خوردگی گالوانیک می بایست دقت کافی بعمل آید که متریال بکارگرفته شده در خطوط لوله و اتصالات هم جنس و یا حداقل نزدیک به هم باشند تا از ایجاد این خوردگی جلوگیری بعمل آید همچنین اتصالات زاویه دار مانند **T , Elbo** سبب افزایش خوردگی سایشی در این نقاط می گردد که این موضوع می تواند در طراحی لحاظ گردد.

- 1- R. Winston Revie and Herbert H. Uhlig "Corrosion and corrosion control an introduction to corrosion science and engineering "Wiley interscience, England. 4<sup>th</sup> Edition.
- 2- Mars. G. Fontana "Corrosion engineering" 1986, Third edition.
- 3- R. Winston Revie and Pierre R. Roberge "Corrosion inspection and monitoring" Royal military collage of Canada.
- 4- V.S. Sastri "Corrosion prevention and protection practical solution" Wiley interscience, England.
- 5- Reza Javaherdashti "Microbiologically influence corrosion an engineering insight" Western Australia, 2007.
- 6- Peabody.A.W " Control of pipe line Corrosion " R.L. Biachettied , Houston , Texas , NACE , 2nd Edition , 2001.

- 7- Marshall E. Parker and Edward G. Peattie "Pipeline corrosion and corrosion engineer's technicians and field personnel" Gulf Professional Publishing and Butterworth-Heinemann are imprints of Elsevier Science, Third edition.
  
- 8- L.Olson.D, "metals Hand book corrosion ", ASM International Vol.13, Part: II, 9th 1985. PP. 1070-1073.
  
- 9- Morgan. J, "Cathodic protection ", NACE International, 2nd Edition, 1987, PP. 52-208.
  
- 10- "User's Guide to Hot dip Galvanizing for corrosion protection in Atmospheric Services, National Association of corrosion Engineers , Houston , Texas , 9th publication , 1983 , PP. 1-9 .
  
- 11- Brenda J. Little and Jason S. Lee "Microbiologically influence corrosion" Wiley interscience, 2007.
  
- 12- Breske T.C, "Application experience with organic boiler water treatment", materials performance, Aug 1982.

13- Leidheiser H. Ed, "Corrosion control by organic coating" , NACE, 1981.