

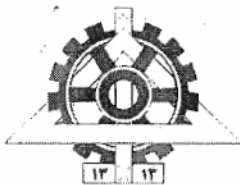
به نام خدا



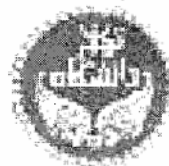
مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com





به نام خدا



انجمن اسلامی دانشجویان
دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
پردیس دانشکده های فنی
دانشگاه تهران

الکترو شیمی و خوردگی

Corrosion in Materials Engineering

استاد درس: جناب آقای دکتر محسن صارمی

نویسنده: سرکار خانم فریبا نقدی (۸۱ و ۸۵)

کارشناسی و کارشناسی ارشد

توی چهار سالی که تو این دانشکده درس خوندی پیدا کردن جزوه مناسب و منبعی که بتونم از روش جزوه خودمو کامل کنم همیشه یه مشکل اساسی بوده همیشه شب امتحان دنبال جزوه می دوییدم و تازه بعضی اوقات بعد امتحان متوجه می شدم که جزوم کامل نبوده. واسه همین امسال که عضوی از انجمن این دانشکده شدم تصمیم گرفتم تا جزوه های بهترو تکثیر کنم تا همه بتونن از این جزوه ها استفاده کنن.

تو انتخاب جزوه سعی ام بر این بوده که جزوه ایو انتخاب کنم که اول از همه خط خوب و خوانایی داشته باشه تا همه بتونن بخوننش. همچنین جزوه های انتخابی از لحاظ ترتیب نوشتن و کلاسه بندی مطالب از بهترین جزو های موجود انتخاب شده است.

البته باید این نکته رو بگم که هرچند این جزوه کامله ولی شما رو از نوشتن جزوه سر کلاس معاف نمی کنه. وقتی خودتون جزوه می نویسین مطالب بهتر تو ذهنتون نقش می بنده پس یادتون نره حتمی خودتون هم جزو بنویسین و از این جزوه به عنوان کامل کننده جزوه خودتون استفاده کنین.

این جزوه می تونه به عنوان خلاصه کل مبحث خوردگی و یا خلاصه خوب کتاب مهندسی خوردگی نوشته فونتانا محسوب بشه و برای تمامی دانشجویان کارشناسی و یا کارشناسی ارشد مناسب باشه.

این جزوه نوشته سرکار خانم فریبا نقدی معدل اول ورودی های ۸۱ و ارشد ۸۵ هستن که به دلیل دقت بالا، در عین رعایت اختصار و ذکر تمامی مطالب با خطی خوانا به حق کتابی زیبا تالیف نموده اند.

در آخر هم از همتون می خوام که ایرادات جزوه رو بهمون بگین تا بتونیم جزوه رو بهتر کنیم. پس نظر و پیشنهاد یادتون نره.

بهنام عادل

آبان ۱۳۸۸

انجمن اسلامی دانشجویان دانشکده

مهندسی متالورژی و مواد

بسم خدا

دین محمد خان میرزا شاهراد - خوردگی و اکسیداسیون

دوره ۱۳۸۱

نیمسال اول سال تحصیلی ۱۳۸۴-۸۵

جلسه اول ، ۱۳۸۴ . ۷ . ۶

References :

- Corrosion Engineering by Fontana & Green
- Corrosion Principles & Prevention by Jones
- Corrosion & Oxidation of Metals by Evans

Journals :

- Material Performance (مجله کاربردی)
- Corrosion (مجله تئوریک)
- Corrosion Science (مجله کاربردی - تئوریک)
- Journal of Electrical Society
- British Corrosion Journal

اتحادیه ملی مهندسان خوردگی : NACE - در قلمرو ایران

Corrosion Costs :

خسارات خوردگی

1- Direct

2- Indirect

- Plant Shutdown

توقف کارخانه و محیط صنعتی

- Loss of efficiency

- Loss of products

از دست رفتن محصولات

مثلاً برای تعویض یک لوله‌ی خورده شده در پالایشگاه، باید همدی محتویات لوله‌ها را خالی کنیم.

و یا اگر مس به دلیل خوردگی تأسیسات وارد صابون شود، سرعت فساد آن را افزایش می‌دهد.

- Over design

طراحی اضافی

صرف هزینه‌هایی بابت استفاده از جنس مرغوب‌تر به خاطر خوردگی (مثلاً استفاده از

فولاد زنگ‌نزن به جای فولاد معمولی).

در نظر گرفتن ضریب اطمینان بالاتر در طراحی لوله‌ها به خاطر خوردگی (مثلاً ضخامت

لوله را به جای 5 cm، مجبور می‌شویم 10 cm در نظر بگیریم).

- Fatal accident

حوادث مرگبار

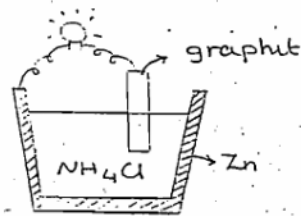
خوردگی :

یک پدیده‌ی الکتروشیمیایی است که از واکنش فلز با محیط اطرافش حاصل می‌شود. این

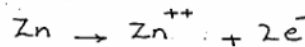
محیط اطراف می‌تواند آب، خاک، آتش، هوا یا مواد شیمیایی باشد.

خوردگی در آتش: مثلاً فولاد در کوره پخته می‌اندازد.

Electrochemical Aspects of Corrosion : جنبه‌های الکتروشیمیایی خوردگی



پس از مدتی ظرف سوراخ میشود و لایه‌ی خاوش می‌گردد.



از روی مقدار الکتریسیته‌ی عبور کرده - جرم روی حل شده را می‌توانیم حساب کنیم.

$$Q = M \dots$$

$$\frac{M}{m} = \frac{Q}{96500}$$

قانون فارادی :

قانون فارادی رابطه‌ی جرم و الکتریسیته

را بدست می‌دهد :

$$M = kIt \rightarrow \text{جرم از دست رفته}$$

جرم از دست رفته
جرم
ظرفین مقدار الکتریسیته

سیستم فوق ، مبنای ساخت پیل است.

جلسه‌ی دوم ، 1384.7.9 :

[اثر خوردگی ، ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی فلزات افت می‌کند . مثلاً هدایت الکتریکی شان

کاهش پیدا می‌کند . (در سطح نقره سولفید و اکسید نقره تشکیل می‌شود .) جلا و شکل

ظاهری فلزات هم از دست می‌رود]

در هر واکنش شیمیایی - آند ، کاتد و الکترولیت وجود دارد ولی این سه باید در

تماس با هم باشند تا واکنش صورت بگیرد . چنانچه تماس کامل و همه‌جانبه‌ی این سه حاصل

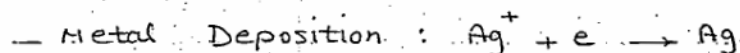
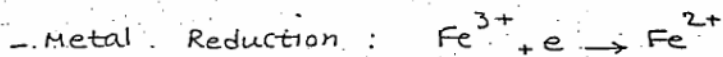
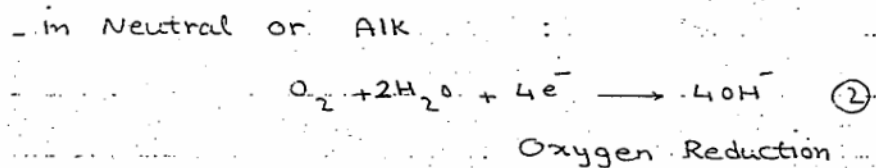
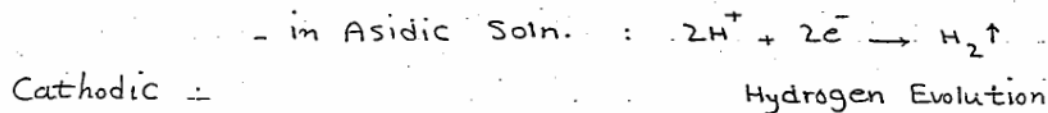
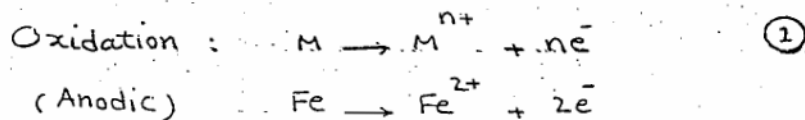
نشود ، واکنشی اتفاق نمی‌افتد .

آند : اکسیداسیون الکتریکی در هر ...

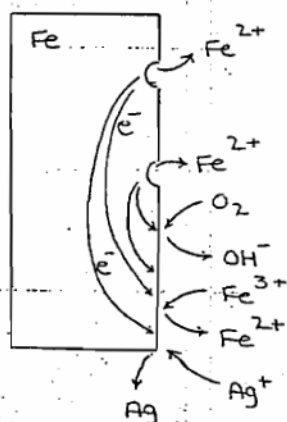
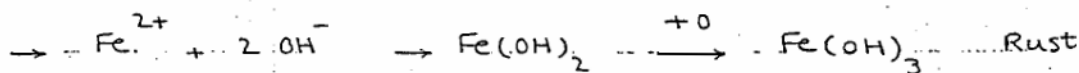
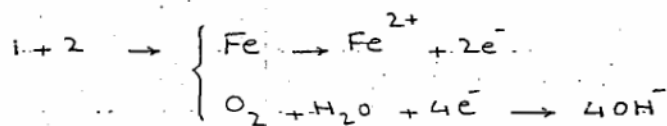
کاتد : احیا الکتریکی برای ...

الکترولیت : باید قابلیت هدایت داشته باشد ، یونیزه شود . الکترن را هدایت می‌کند

Corrosion Reactions :



دو واکنش فوق هم ممکن است در محیط روی دهد که خوردگی نک می کند

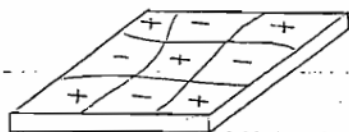


در حضور O_2 و یون های Ag^+ ، Fe^{3+} : الکترون های بیشتری برای انجام واکنش ها لازم است و این یعنی خوردگی بیشتر

پس برای کاهش خوردگی باید محیط را تسخیم ، Fe^{3+} ، Ag^+ را جدا کنیم تا واکنش های کاتی

جمع شوند .

Local Action Cells :



سلول های عمل کننده موضعی :

سطح فلز از دانه های تشکیل شده است که بارهای مثبت و منفی دارند و آتش های آندی

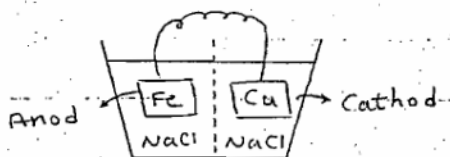
و کاتدی روی آن ها صورت می گیرد و در نتیجه سطح فلز خورده می شود . برای بررسی نحوه عملکرد سل های عمل کننده موضعی ، باید نحوه ی عمل سل های گالوانیک را بررسی کنیم .

Galvanic Cells :

1. Dissimilar Cells :

سلول های غیر مشابه :

هر دو فلز در یک محلولند ، اما تفاوت ترکیبی دارند .



اگر دو فلز غیر همجنس در محیط خورنده به

هم اتصال پیدا کنند ، فلزی که فعال تر

است خورده شده ، فلز دیگر محافظت

می شود . نکته در صنعت از این موضوع استفاده می کنند و تمام لوله های زیرزمینی و محارت زیر زمینی به این طریق محافظت می شود .

پس یک دلیل ایجاد سل های عمل کننده موضعی ، اتصال دو ساختار غیر همجنس است

مثلاً قطعه ای که ساختارش شامل فیریت و پرلیت است ، اگر در محیط خورنده قرار

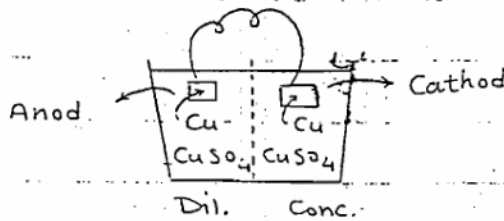
بگیرد ، فیریت که فعال تر است خورده می شود . و یا در چین خائستری ، زمینه ی غیرتی

سریعاً خورده می شود و می توان گرافیت ها را حتی با انشت جدا کرد .

(تجمیع ناخالصی ها هم می تواند سبب تشکیل این سل شود :)

2. Concentration Cells :

a) Salt Concentration Cell :



[در این حالت غلظت دو محلول فرق

می‌کند... فلز داخل محلول رقیق

آند و فلز داخل محلول غلیظ ،

کاتد خواهد بود . فلز آندی

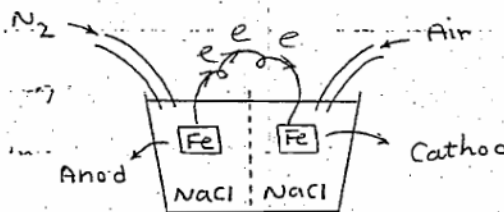
حل می‌شود تا جایی که غلظت

در محلول یکی شود]

نکته: همین دلیل قسمت بالای محرنی که به هر دلیلی محتوایش رقیق شده است ، سریع تر

خورده می‌شود . غلیظ تر شدن آن به پاس این که از رقیق تر کسر کمتر است قرار می‌گیرد

b) Differential Aeration :



[در این حالت غلظت اکسیژن موجود در

محلول ها متفاوت است . قسمتی از

سل که در آن هوا وارد کنیم ،

محافظت می‌شود . چون واکنش

احیای اکسیژن در آن اتفاق می

افتد . در قسمتی که غلظت اکسیژن کم است ، واکنش آندی صورت می‌گیرد]

(چون غلظت O_2 پستراتی به این در قسمت کاتد هر دو Fe اکسید می‌شود و در آن دریا

اکسید آهن می‌شود و با این جریان از طریق کاتد اکسید می‌شود و این آنرا به قسمتی که هوا دارد غلیظ تر

نکته: همین دلیل است که در اعماق دریا خوردگی کمتر است . جریان خواهد بود)

خوردگی کمتر می‌شود به نژاد اکسیرن کمتر خواهد شد .

[بماهای دو قسمت سل هم ممکن است متفاوت باشد . در این حالت ، در بخش گرم ، واکنش

های آندی صورت می‌گیرد و در بخش سرد واکنش های کاتدی] . گرمورد نقطه این قاعده

بعکس است . بخش گرم کاتد و بخش سرد آند است

پس Local Action cells هم نوعی سل گالوانیک هستند و نوع فلز ،
 غلظت مواد ، غلظت اکسیژن محلول و درجه حرارت ، می توانند منجر به عمل کردن -
 آن ها شوند و فلز خورده شود .
 در واقع در Local Action cell ها آند و کاتد و اتصال آن ها برقرار است ،
 فقط الکترولیت نداریم که به محض گذاشتن فلز در آب ، آن هم فراهم می شود و
 واکنش های الکترولیت شیمیایی خوردگی آغاز می گردد .

نکته ای که یادآوری آن لازم است ، آن است که ما به طور کلی دو نوع سل داریم :

- سل الکترولیز : از بیرون به آن انرژی می دهیم تا واکنش الکتروشیمیایی صورت گیرد .
 مثلاً آبکاری فلزات یا electroplating
- سل گالوانیک : انرژی لازم برای واکنش را خودش تولید می کند و به همین دلیل هم هست که واکنش های خوردگی خود به خود پیش می روند .

عمرول نرنست :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Oxidation}]}{[\text{Reduction}]}$$

یون ماده ی در حال اکسیداسیون

یون ماده ی در حال احیا

پتانسیل استاندارد

نتیجه : با توجه به پتانسیل های استاندارد فلزات ، پتانسیم فعال ترین فلز است و طلا این ترین فلز از نظر تمایل به واکنش .

با عاملی که برای عمل سلول گالوانیک ذکر کردیم ، می توانند سبب بروز اختلاف پتانسیل بین دو بخش سل شوند و حرکت الکترون ها را موجب شوند .

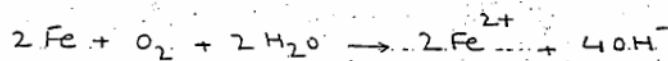
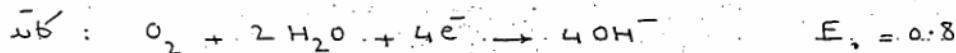
Salt Conc. :

$$E = E_{Cu} + \frac{RT}{2F} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]}$$

$$E = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log 10 = 0.37$$

$$E = E_{Fe} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log 100 = 0.4$$

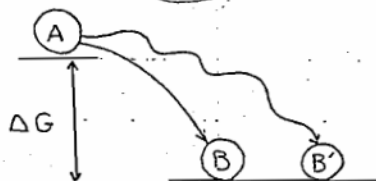
Differential Aeration :



$$E_{cell} = E_{cath} - E_{anod} = 0.8 - (-0.44) = 1.24 > 0$$

Thermodynamic Aspects of Corrosion :

$$\text{Free Energy : } \Delta G = -nFE_{cell}$$

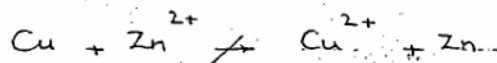
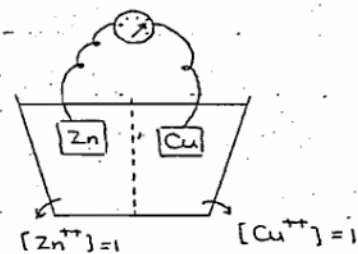
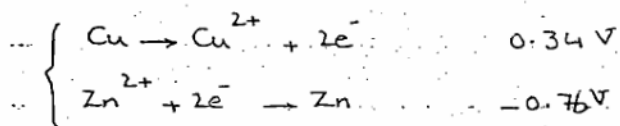


در دو حالت روبرو، ΔG یکسان است و تفاوت در سینتیک واکنش هست.

هنگامی که $\Delta G < 0$ ، واکنش خود به خود است و بدون نیاز به انرژی انجام می شود.

پس انجام پذیر بودن واکنش های الکتروشیمیایی را می توانیم از رابطی انرژی آزاد بررسی کنیم

Daniel Cell :



$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cath}} - E_{\text{Anod}} = -1.1 \text{ V}$$

$$\Delta G = -2(96500)(-1.1) = +200,000 \text{ J}$$

پس واکنش فوق از نظر ترمودینامیکی انجام پذیر نیست

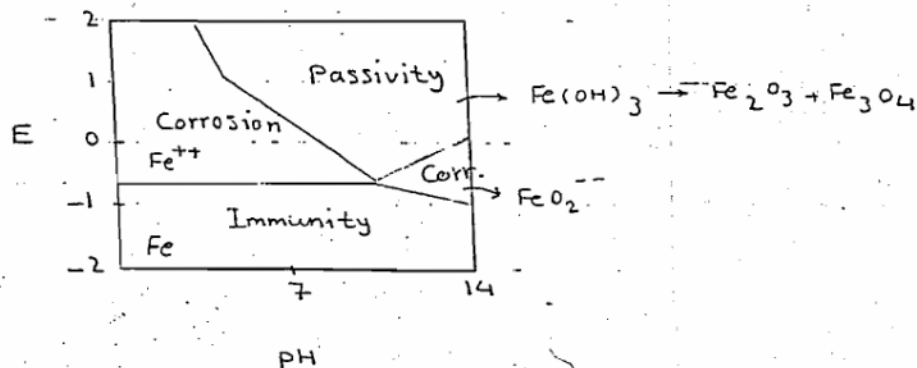
درواکنش های احیای مستقیم ، تغییرات انرژی آزاد به غلظت مواد بستگی دارد. اما در سیستم های خوردگی چون واکنش الکتروشیمیایی است ، غلظت تعیین کننده نیست. بلکه پتانسیل تعیین کننده ی انجام پذیر بودن واکنش است .

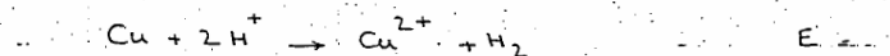
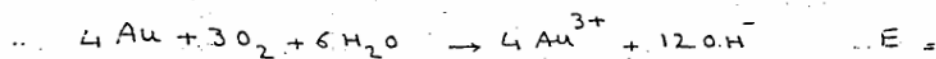
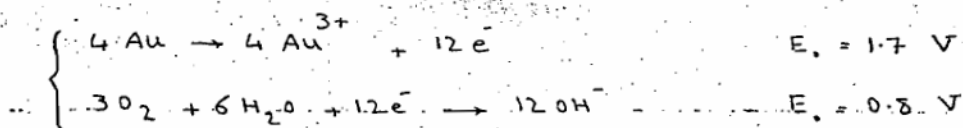
$$\Delta G = -nFE_{\text{Cell}}$$

هم عدد پتانسیل ، هم علامتش

از این اصل در حفاظت بسیاری از سازه ها استفاده می شود

✓ Pourbaix. Diagram : دیاگرام پورباکس



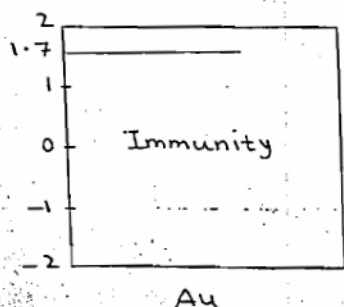


می بینیم که مس با H^+ اکسید نمی شود. اما با مقایسه ی دو واکنش فوق درمی یابیم که با اکسایش شدن مس می توان آن را اکسید کرد.

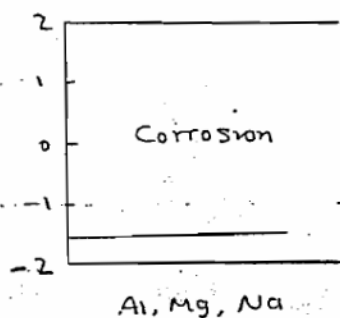
$E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ E_{O_2}
 $E_{\text{Cu}} < E_{\text{O}_2}$ $E_{\text{Cell}} = \underbrace{0}_{\text{کاتدها}} + \underbrace{0.8}_{\text{آنده}} = 0.34 = 0.46 > 0 \rightarrow \Delta G < 0$
 چرا تا مسیل H^+ در حین کاتدها
 تا واکنش

از روی دیاگرام پورب مشخص است که در پتانسیل های مثبت تر و pH اسیدی تر فلز خورده می شود و همچنین در محیط قلیایی شدید.

در pH قلیایی و E نسبتاً بالا، منطقه passivity وجود دارد. در این منطقه لایه ی مقاوم یا passive بر سطح فلز تشکیل می شود که بقیه ی آن را از خوردگی محافظت می کند.



منطقه ی ایمنی بزرگ



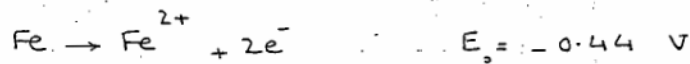
منطقه ی خوردگی بزرگ

روش ترسیم دیاگرام پوربه :

دیاگرام پوربه براساس روابط تعادلی بین فلز و ترکیبات آن در محیط رسم می شود.

1. Fe, Fe^{2+}

دیاگرام پوربه آهن : (در آب)

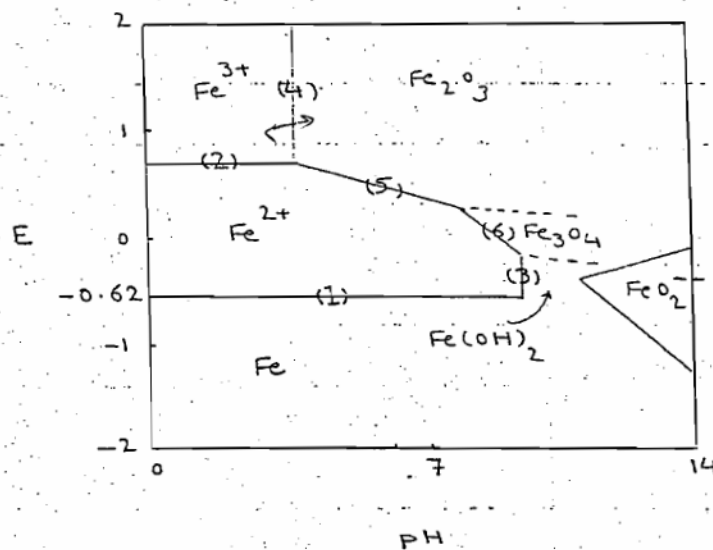


$$E = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} = -0.44 - 0.18 = -0.62 \text{ V}$$

حیاز این است که اگر فلزی بیش از $10^{-6} M$ حل شود، می نویسیم حل می شود و اگر کمتر

از این مقدار حل شود، نویسیم حل نمی شود.

از این مقدار حل شود، نویسیم حل نمی شود.

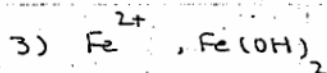


2) Fe^{2+}, Fe^{3+}

$$E = E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

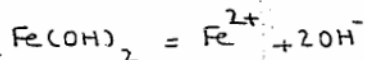
\swarrow 10^{-6} \searrow 10^{-6}
 0.77

$$E = 0.77$$



واکنش این دو یک واکنش با

چون ظرفیت آهن در طرفین واکنش تغییری نکرده است.

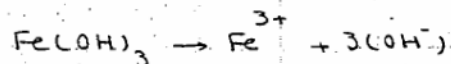
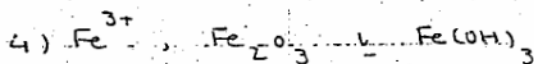


$$K_{dissociation} = [Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1.9 \times 10^{-15} \rightarrow [OH^-] = 4.4 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] \cdot [H^+] = 10^{-14}$$

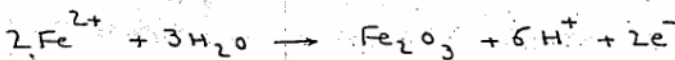
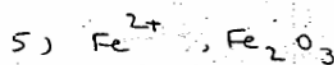
$$-\log [H^+] = pH$$

$$pH = 9.6$$



$$K = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 4 \times 10^{-32}$$

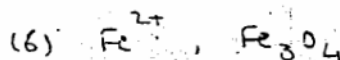
$$pH = 3.5$$

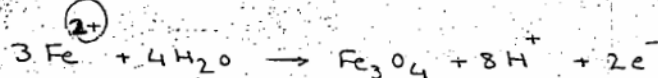


$$E = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe_2O_3} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^6}{[Fe^{2+}]^2} = 1.04 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^3}$$

$$-0.177 pH$$

$$E = 1.04 - 0.177 pH$$





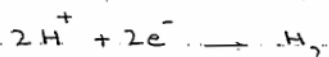
$$E = 0.98 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.98 - 0.09 \log [\text{Fe}^{2+}] - 0.236 \text{ pH}$$

$$E = 1.1 - 0.236 \text{ pH}$$

در اثر تغییر پتانسیل $\text{Fe}(\text{OH})_2$ و Fe_2O_3 و Fe_3O_4 هم تبدیل می شوند
جلب می شوند

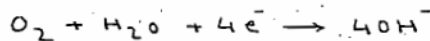
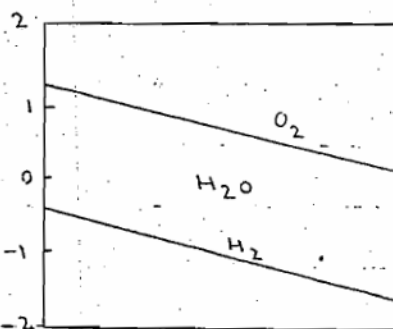
علت اینکه دیانگرام های پوریت را در فاصله -2.7 تا $+2.7$ رسم می کنیم آن است که آب در همین محدوده ی پتانسیل پایدار است. در پتانسیل کمتر از این محدوده در محیط آبی هیدروژن آزاد می شود و در پتانسیل بیشتر از این محدوده اکسیژن آزاد می شود.

محدوده ی پایداری آب را می توانیم دقیقاً بدست آوریم



$$E = 0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$E = -0.059 \text{ pH}$$



$$E = 1.23 + \frac{RT}{nF} \log \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4}$$

$$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$

خطوط آلترود هیدروژن
و اکسیژن

معایب دیانگرام پوربه :

1- این دیانگرام بر اساس داده های تعادلی استوار است . درحالی که ممکن است

واکنش ها درصیعت تعادلی نباشند

2- دیانگرام پوربه سرعت واکنش را مشخص نمی کند . درحالی که گاهی سرعت یک

واکنش از انجام پذیر بودن آن مهم تر است

3- اثر مواد خارجی بر روی این دیانگرام مشخص نیست . مثلاً محلول اسید آب یون

کرباید داشته باشد که می تواند بر واکنش های آهن در آب موثر باشد . اما

این تاثیر در دیانگرام نیامده است

Kinetic Aspects of Corrosion :

سرعت واکنش خوردگی بر حسب مقدار مول های حل شده در یک واحد زمان بیان می شود

Number of Mols / Sec

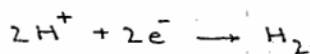
گفتم که جرم حل شده را طبق قانون فارادی می توان به جریان ربط داد :

$$\frac{m}{M} = \frac{It}{96500} \quad t=1s \quad \frac{m}{M} = \frac{I}{96500}$$

پس سرعت خوردگی را می توانیم بر حسب آمپر هم بیان کنیم

1) Exchange Current Density , i_0

شدت جریان تبادل :



واکنش زیر را در نظر بگیرید :

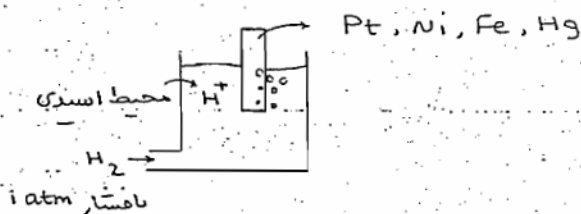
تبدیل H^+ به H_2 یک نیمه واکنش است : چرا که هیدروژن دوباره می تواند اکسید شود

شدت جریان تعادلی برای یک نیمه واکنش نوشته می شود . این واکنش می تواند سرعت های

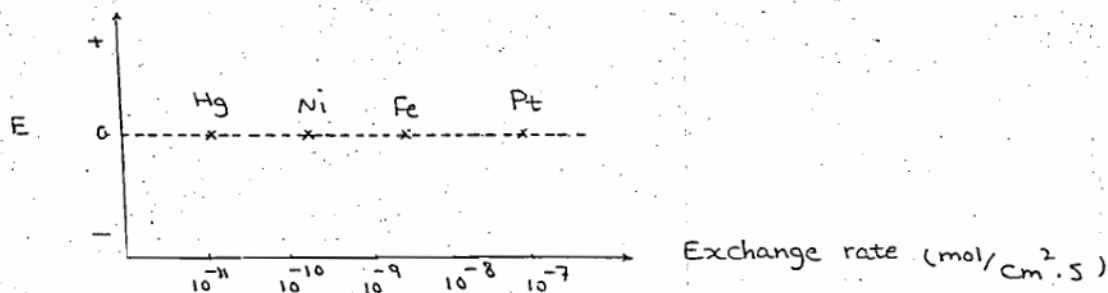
مختفی داشته باشد. i_0 مربوط به سرعت نیم واکنش در حالت تعادل است. پس شدت جریان هر نیم واکنش در حالت تعادل را شدت جریان تبادل می نامیم.

$$i_{\text{oxid}} = i_{\text{red}} = \frac{i_0}{nF} \rightarrow \text{rate of half reduction equilibrium}$$

نیم واکنش $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ را روی فلزهای مختلف امتحان می کنیم. همی واکنش ها در پتانسیل صفر اتفاق می افتند ولی با سرعت تبادل متفاوت.



در حضور Hg، اصلاً جایی در ظرف واکنش نمی بینیم. در حالتی در حضور Pt، به وضوح شاهد باران آمدن حباب های هیدروژن هستیم. در کبیتی واکنش ها، پتانسیل صفر است. چون ترمودینامیک آن ها تغییری نکرده است. انجام پذیر بودن واکنش ها به پتانسیل فلز بستنی دارد و i_0 مربوط به طبیعت خود واکنش است.



واحد A/cm^2 است. (چون در رابطه فارادی t را حذف کردیم).

2) Polarization

Overpotential, η

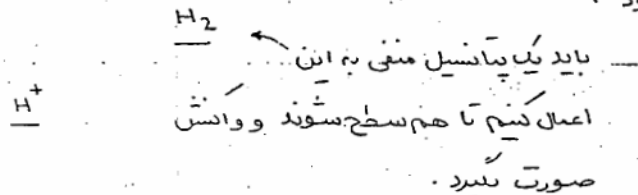
انحراف از حالت تعادل استاندارد را پلاریزاسیون و میزان انحراف را overpotl.

$$E - E_{eq} = \eta$$

نویم

a) Activation Overpotential, η_a

پتانسیل اضافی آکسیداسیون، مقدار انرژی یا پتانسیلی است که باید بدیم تا سدا انرژی انجام نده و اکسید شکسته شود.



مثلاً آهن به خود به خود حل نمی شود، باید یک انرژی به آن بدیم ...

Tafel equilibrium :

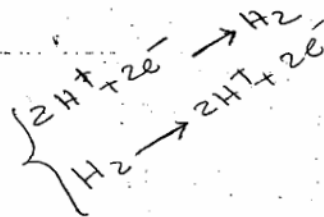
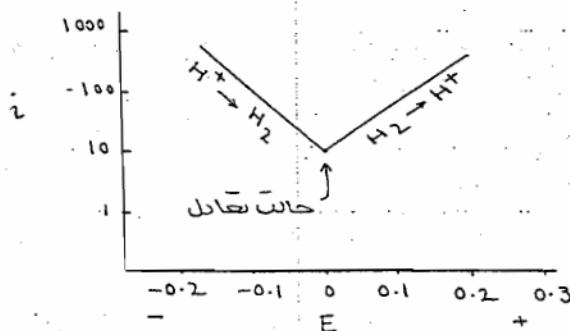
$$\eta = \pm \beta \log \frac{i}{i_0}$$

β تقریباً ثابت است و η به i بستگی دارد. یعنی به شدت جریان و طبیعت واکنش. به طور مبرار دادی علامت منفی را در عبارت فوق به واکنش های کاتدی اختصاص می دهیم و علامت مثبت را به واکنش های آنودی.

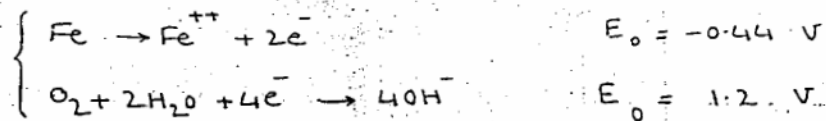
$$\beta = \frac{2.3 RT}{\alpha n F}$$

α : acimetry factor

α درصد پیشرفت واکنش است. اگر α مربوط به واکنش آندی باشد، $1 - \alpha$ متعلق به واکنش کاتدی است.



مشاهده می شود که با تغییر جزئی پتانسیل، η ، مقدار i شدیداً افزایش می یابد.

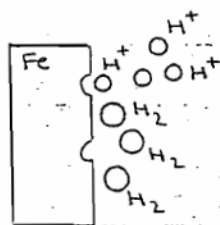


$$E - E^0 = \eta$$

$$E_{\text{cell}} = 1.64 \rightarrow \eta = 0.8 \rightarrow i = \sqrt{\quad}$$

در عمل η از این مقدار کمتر است. به دلیل مقاومت محلول.

b) Concentration Overpotential, η_c



واکنش کاهش H^+ را بر روی آهن در نظر بگیرید.

با انجام واکنش و افزایش غلظت H_2 ، واکنش کند می شود.

چون یون های H^+ باید H_2 را برانده کنیم.

باید از بین مولکول های H_2 نفوذ کنند. به همین دلیل

برانده کردن مولکول های H_2 به دو طریق صورت می گیرد. یا با هم زدن، یا با اعمال

انسیل

مقدار پتانسیل اضافی η می دهیم تا جریان این کمبود غلظت را که در نتیجهی انجام واکنش

باقی افتاده، بنیاید، پتانسیل اضافی غلظتی نامیم (η_c)

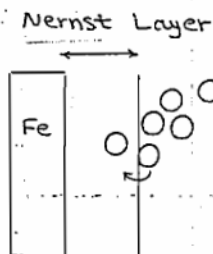
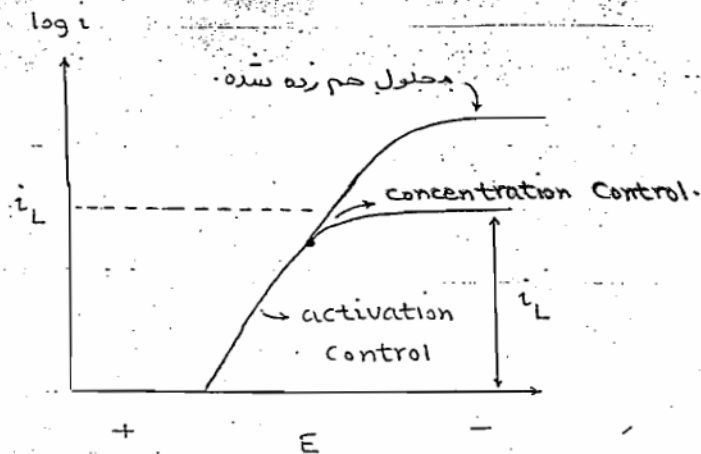
$$\eta = \underbrace{-\beta \log \frac{i}{i_0}}_{\text{کل واکنش کاتدی}} + \underbrace{\frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)}_{\eta_c}$$

$i_L = \frac{nFAD}{x}$
 (در آن x ضخامت لایه ی بزرگست)

η_c پتانسیل اضافی استوایسون

و واکنش باید مقداری بیش برود تا کمبود

غلظت واکنش دهنده ها آن را اندک کند.



یون ها برای واکنش با Fe ، باید با آن تماس پیدا کنند .
اما از فاصله ای به بعد ، محبوسندگی یونی به فلز نزدیک
شوند ، این فاصله ، لایه ی نرنست است .

هرچه که یون کوچکتر باشد ، حرکت آن از لایه ی نرنست سریع تر و i_L بزرگتر خواهد بود .
همچنین هرچه D (ضریب نفوذ) و C (غلظت یون ها در لایه) بیشتر باشد ، i_L بزرگتر
خواهد بود .

با کاهش ضخامت لایه ی نرنست هم سرعت عبور یون ها و i_L افزایش می یابد .
به وسیله ی هم رن محلول ، می توانیم تا حدی i_L را زیاد کنیم .

اما در مرحله ای ، دیگر هم رن i_L را افزایش نمی دهد ، چون D ، C ، n را نمی توانیم
تغییر دهیم .

i_L شدت جریان کنترل شده به وسیله ی غلظت است ، نه پتانسیل .

C) Ohmic Overpotential

علاوه بر موارد ذکر شده ، به دلیل مقاومت محلول در برابر حرکت یون ها هم مقداری

افت پتانسیل داریم .

پس مجبوریم مقداری پتانسیل اضافی بدهیم ، چون در غیر این صورت واکنش با سرعت کافی
انجام نمی شود .

$$\eta_{ohmic} = R \cdot i$$

$$\text{Combination Overpotential} : \eta = \eta_a + \eta_c + \eta_{ohmic}$$

دو نکته :

- واکنش آندی i_L ندارد. چون این H^+ است که در محلول تمام می شود. در حالت واکنش آندی به یک منبع بزرگ (مثلاً آهن) وصل است (برای کار این آهن را کاتد می نامند و برای آهن اصل را آنود می نامند).

- i_L معمولاً در واکنش های کند اتفاق نمی افتد، بلکه در واکنش های کند اتفاق می افتد.

$$\eta = -\beta \log \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) + R \cdot i$$

جلسه پنجم ، 20 . 7 . 84

→ Mixed potential theory :

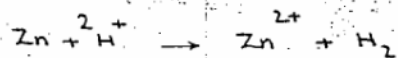
In 1938, introduced by Wagner & Traud.

این تئوری بر دو اصل استوار است :

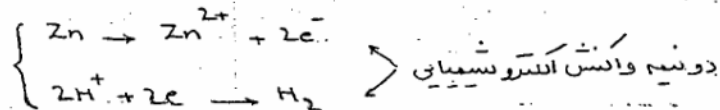
1- Any electrochemical rxn, can be divided in 2 half rxn.
هر واکنش الکتروشیمیایی به دو نیمه واکنش الکتروشیمیایی تقسیم می شود.

2- No charge accumulation on the surface.

هیچ بار اضافی روی سطح جمع نمی شود. (هر تعداد الکترون آزاد شده در واکنش آندی، در واکنش کاتدی به مصرف می رسد.) اگر قرار باشد الکترون اضافی روی سطح بماند، سطح را شارژ می کند و واکنش های خوردگی اصلاً پیش نمی روند.



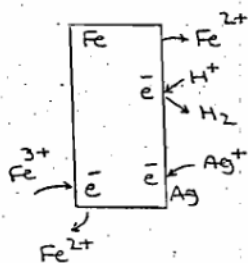
اصل اول :



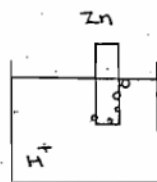
: Mixed Electrode

الکتروود مخلوط. الکترووی است که دو یا بیشتر نیم واکنش الکتروشیمیایی روی آن اتفاق

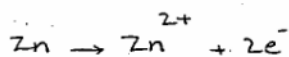
می افتد :



فرض کنیم نمدای روی داخل محلول HCl گذاشته ایم :



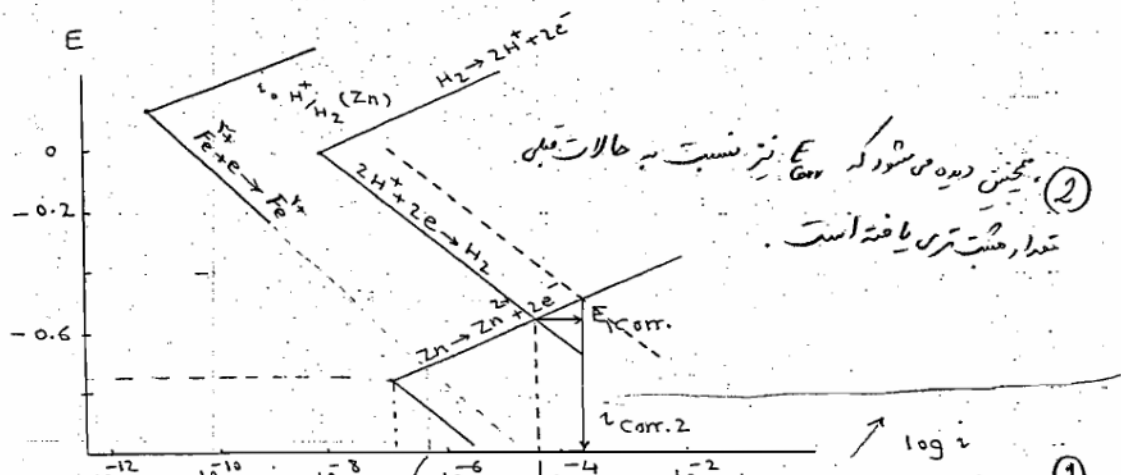
ابتدا واکنش اسیدانسیون صورت می گیرد :



$$E^0 = -0.76 \text{ V}$$

$$i_0 \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

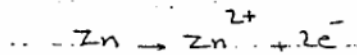
از پتانسیل E^0 و شدت جریان i_0 مربوط به حالت تعادلی هستند ، شروع می کنیم :



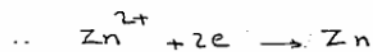
(2) تخمین دیده می شود که E_{corr} نیز نسبت به حالت تعادلی
تغییر نسبت تری یافته است.

(1) حالا که واکنش ها را نگاه کنید
دو تا نیمه سرعت خود را
بیشتر از هر دو حالت قبل شده است !
از نقطه Fe^{2+}/Fe برد
از نقطه H^+/H_2 برد
از نقطه Zn^{2+}/Zn برد
سرعت خوردگی
سرعت خوردگی
سرعت خوردگی

از نقطه‌ای شروع ، اگر به طرف پتانسیل های مثبت تر پیش برویم ، واکنش آندی رخ می دهد :



و اگر به سمت پتانسیل های منفی تر پیش برویم ، واکنش کاتدی رخ می دهد :



در مورد نیمه واکنش $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ هم همین کار را می کنیم :

$$E^\circ = 0 \quad i_{\text{H}^+/\text{H}_2}(\text{Zn}) = 10^{-8} \text{ A/cm}^2$$

جایی که دوشودار خون یکدیگر را قطع کنند ، مشخصات خوردگی را به دست می دهد .

پتانسیل این نقطه را $E_{\text{corrosion}}$ و شدت جریان این نقطه را $i_{\text{corrosion}}$ می نامند .

(از آنجا که $E^\circ_{\text{Zn}} < E^\circ_{\text{H}_2}$ ، خط واکنش آندی روی ، خط واکنش کاتدی هیدروژن

را قطع خواهد کرد . یعنی چون روی فعال تر از هیدروژن است ، این روی است که اکسید

می شود و H^+ ها را احیا می کند .)

از نظر تئوریک ، در سیستم یک net current نداریم که بتوان آن را با آمپر متر اندازه

گیری کرد . چون هرچه آنتروپی تولید شود ، مصرف می شود . پس به این روش متوسل

شده ایم تا بتوانیم سرعت خوردگی را بیابیم .

برای واکنش آندی و کاتدی یک η و β معادلات است و η و β در شرایط استاندارد است

است . (β هم در شرایط استاندارد است)

برای Zn داریم :

$$E_{\text{corr.}} = -0.25 \text{ V}$$

$$\eta = | -0.76 | - | -0.25 | = 0.5 \text{ V}$$

پس روی به اندازه ی 0.5 V - پولاریزه شده است و با سرعت i_{corr} در حال خورده شدن

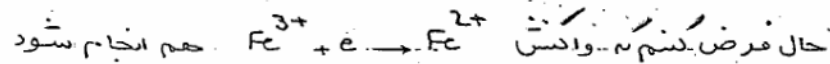
است .

β تغییر کند ، خطوط جریان آندی و کاتدی تغییر می کنند و $E_{\text{corr.}}$ نیز تغییر خواهد

کرد .

نمود : i_{corr} ، هر دو متعلق به حالت تعادلی هستند ، اما i_{corr} مال یک نیمه واکنش

است و نه مال یک واکنش الکتروشیمیایی.

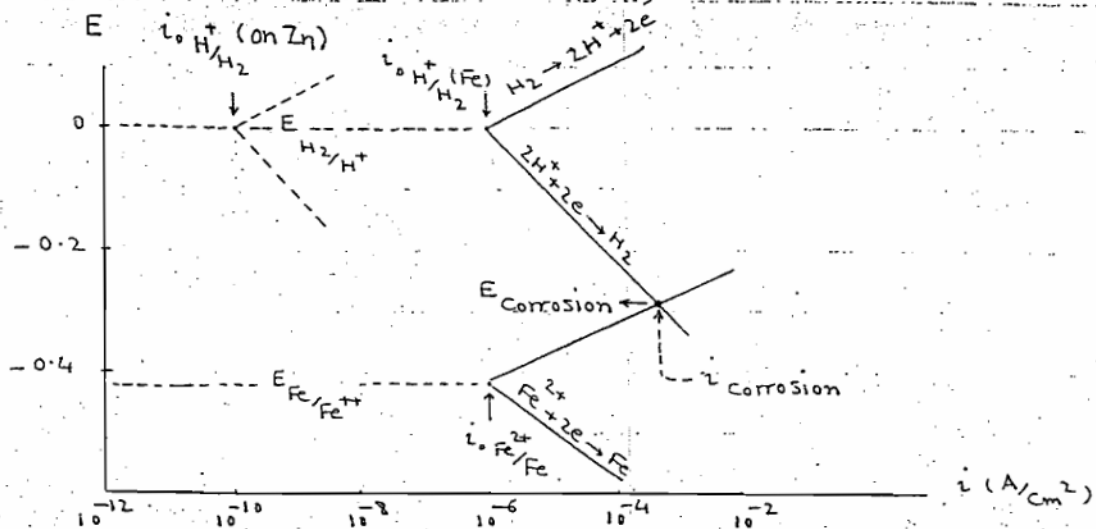


$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.7$$

پتانسیل $corr$ نسبت به حالت قبل به پتانسیل‌های مثبت‌تر متبایل شده و واکنش‌های آندی افزایش می‌یابند و این یعنی حلالیت بیشتر.

چنانچه پتانسیل یا $rate$ واکنش جانبی کم باشد ممکن است اثر چیدانی روی واکنش اول نداشته باشد. در عمل هم خیلی ترکیبات ممکن است در محلول باشند که اثر چیدانی بر واکنش اصلی ندارند.

* با افزایش واکنش‌ها کاتدها سریع‌تر خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) خود افزایش می‌یابند.



* چون شدت جریان یابد H^+/H_2 برای Zn کمتر از شدت جریان یابد H^+/H_2 برای Fe است \leftarrow سرعت خوردگی آهن بیشتر از سرعت خوردگی روی است.

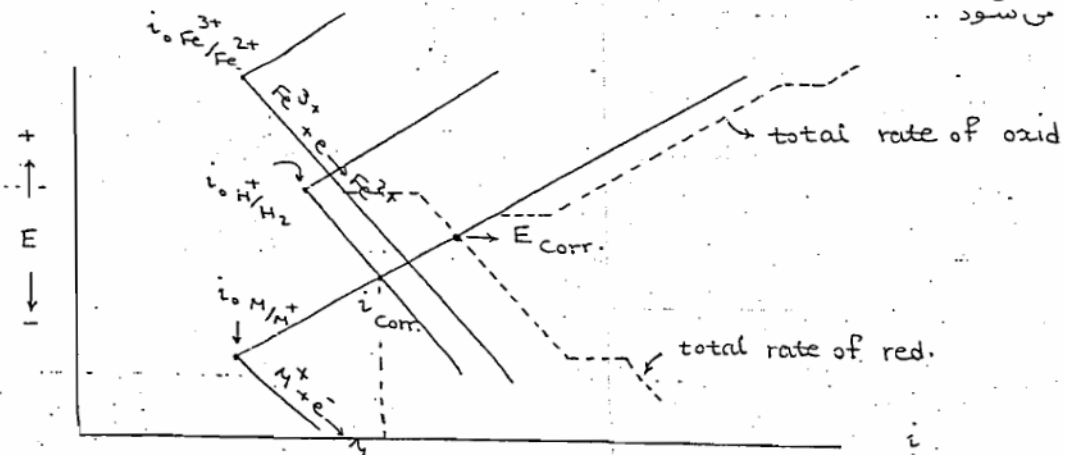
$$E^\circ_{Zn} = -0.76 \text{ V}$$

$$E^\circ_{Fe} = -0.44 \text{ V}$$

باینکه $E^\circ_{Fe} \rightarrow E^\circ_{Zn}$ ، از نمودار مشخص است i_{Corr} آهن $< i_{Corr}$ روی .

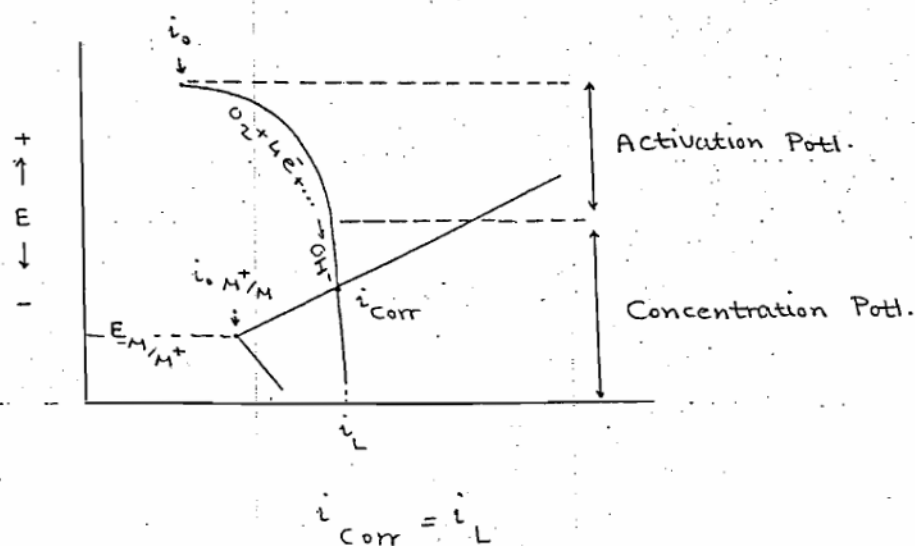
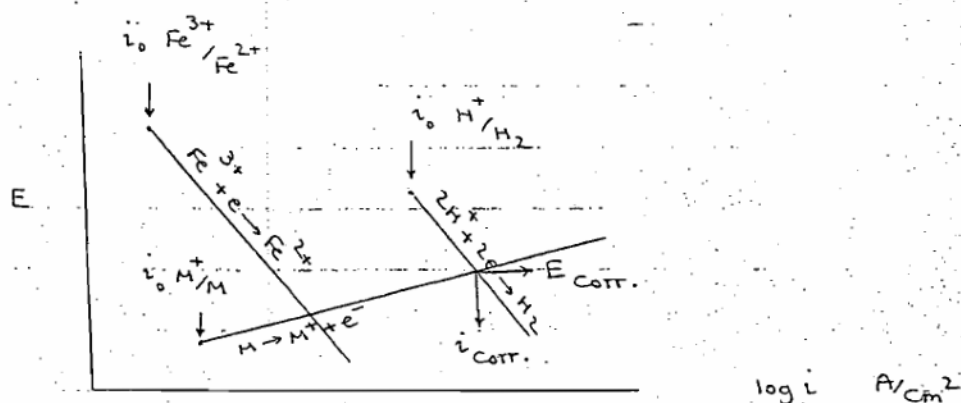
و این هم به این دلیل است که شدت جریان یابی نیمه واکنش $H^+ \rightarrow H_2$ در روی Fe خیلی کمتر از $i_0 H^+/H_2$ روی Fe است .

1- مشاهده اول : با وجودی که Zn فعال تر از Fe میباشد ولی چون شدت جریان یابد H^+/H_2 روی Fe بیشتر از Zn است i_{Corr} Fe بیشتر از Zn است .
 2- در اینجا عامل موثر تری است و آنده توری mixed potl نبود ، به چنین i_{Corr} Zn است .
 بیانی می رسیدیم . در واقع اولین اختلاف ترمودینامیک و سینتیک در اینجا مشخص می شود ..



می بینیم که حضور یون Fe^{3+} خوردگی فلز M را تسهیل می کنند. واکنش های
 دوم و سوم به شدت روی واکنش اصلی اثر می گذارند که از نظر E قابل رقابت
 با آن باشند.

مثلاً از نمودار زیر مشخص است که حضور Fe^{3+} نقش در تسریع خوردگی فلز
 M ندارد.



چون غلظت اکسیژن در آب کم است، پس از انجام واکنش، کم کم به حد می رسد. اما
 H^+ در محلول خیلی زیاد است و به همین دلیل، هرچه E را بیشتر کاهش دهیم، i

همچنان افزایش می‌یابد و به مقدار حدی نمی‌رسد.

Passivity

برخی فلزات پس از گذار از یک مرحله ی خوردگی، لایه ی محافظی در سطحشان تشکیل می‌شود که از ادامه ی خوردگی آن‌ها جلوگیری می‌کند. آهن، نیکل، کروم، مولیبدن و سیانید چنین خاصیتی دارند، ولی آلومینیوم فاقد این ویژگی است.



سه ظرف داریم درین HNO_3 غلیظ وجود دارد و در دو تا HNO_3 رقیق. در اسید غلیظ ابتدا واکنش صورت می‌گیرد و پس از مدتی خوردگی کاملاً متوقف می‌شود. در این حالت لایه ی محافظ بر روی آهن تشکیل شده است. در اسید رقیق، آهن خورده می‌شود تا جایی که کاملاً از بین برود. اگر آهن دارای لایه ی محافظ را از اسید غلیظ به اسید رقیق منتقل کنیم، از هم خورده نمی‌شود. اما اگر با جاقوسطح آن را خراش دهیم، خورده می‌شود تا همی آهن تمام شود.

این لایه ی محافظ، لایه ی passive است. در مورد آهن، آنالیز درجا روی نمونه‌ها نشان دادند که لایه ی passive یک ترکیب پلیمری است، $(Fe-O-OH)_n$ ، نه اکسیدها. آهن این ترکیب پلیمری اگر از اکسیرلیت خارج شود، خشک شده، بر سطح آهن Fe_2O_3 قرار می‌گیرد.

نمودار mixed pot. یک غلظت active-passive :

سه منطقه دارد: active، passive و trans passive.

در منطقه ی active، با افزایش پتانسیل، با افزایش می‌یابد و خوردگی با شدت ی روی می‌دهد تا اینکه در یک نقطه ی critical می‌رسد که پس از آن با افزایش

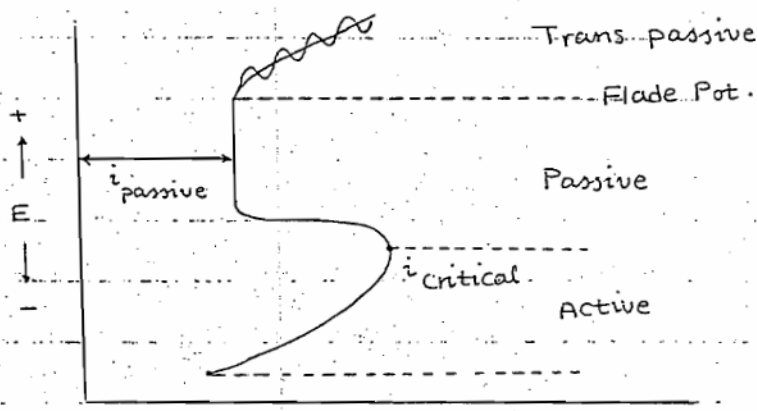
پتانسیل خود به خود $passive$ می شود.

چین از منطقی $passive$ ، فلز وارد منطقی سوم می شود که $trans passive$

است و فلز در آن به طور موضعی خورده می شود . یعنی به صورت پی در پی ، میل و ولت می

$passive$ کشش می شود و نمودار به صورت زیر است در می آید .

$Flade Pot.$: پتانسیل که از آن به بعد فلز به صورت موضعی خورده می شود .



! در منطقی $passive$ ، i_{corr} صفر نیست . بلکه فلز با سرعتی مناسب با $i_{passive}$

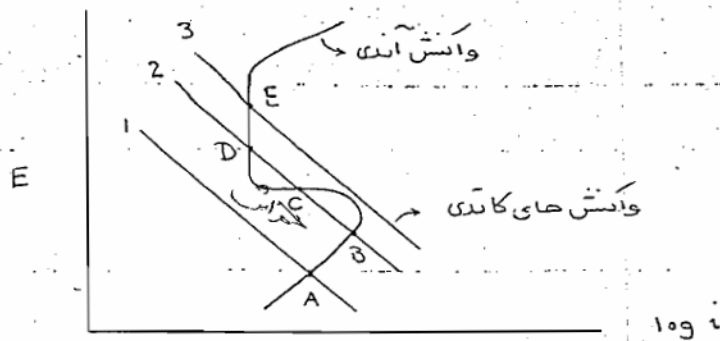
در حال خورده شدن است . ذرواقع با توجه به کیفیت لایه ، ممکن است یون هایی بتوانند از این

لایه زد و بیدل شوند . این تبادل بار در $i_{passive}$ نشان داده می شود .

! nm فاصله ی لایه ی نریست (تا حد چند میکرون) را نیروی دفعی و اندروالسی بین

اتم ها معین می کند . در حالتی که اندازه ی لایه ی $passive$ ، بین $5 - e^{-5} nm$ است پس

برخی اتم ها می توانند از لایه ی نریست عبور کنند و به سطح لایه $passive$ بچسبند .



- اگر تقاطع نمودارهای آندی و کاتدی در نمودار mixed pot. در منطقه active باشد، passivity نداریم و فلز خورده می شود. (واکنش کاتدی 1.)

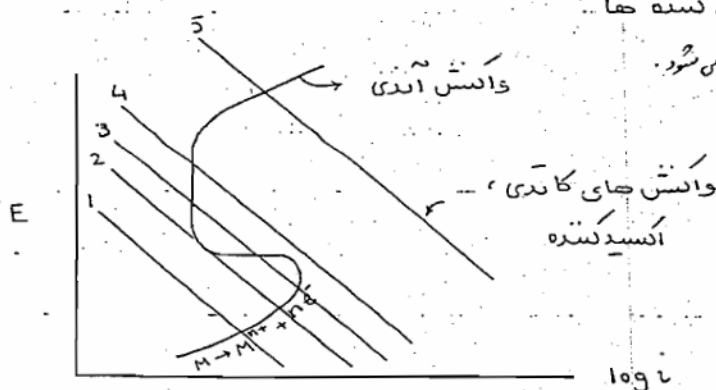
- در واکنش کاتدی 2، passivity حالت ناپایدار دارد و با ایجاد یک خراش سیستم به موقعیت B که active است می رسد.

- در واکنش 3، محل تقاطع در منطقه passivity است و یک passivity پایدار داریم که فلز با شیب جریان passive خورده می شود.

Mixed pot. theory Applications :

(1. اثر غلظت)

1- اثر اکسیدکنندگی اکسیدکننده ها با افزایش غلظت E زیاد می شود.

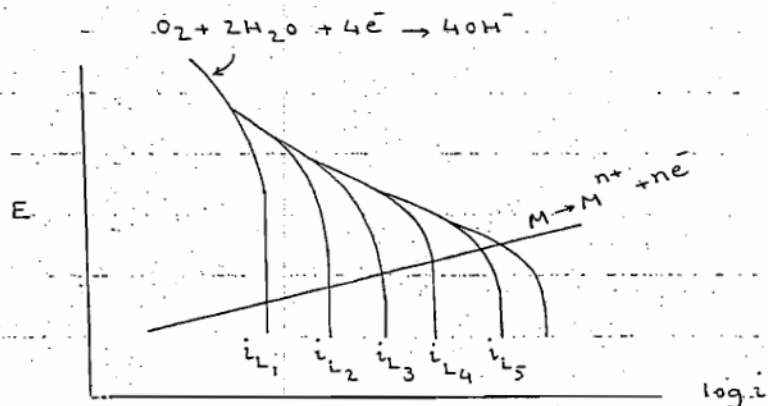


- از نمودار مشخص است که فلز در نمونه با غلظت اکسیدکنندگی 1، passive می شود و وضعیت آن نامطلوب است. در غلظت 3، passivity ناپایدار داریم و وضعیت آن

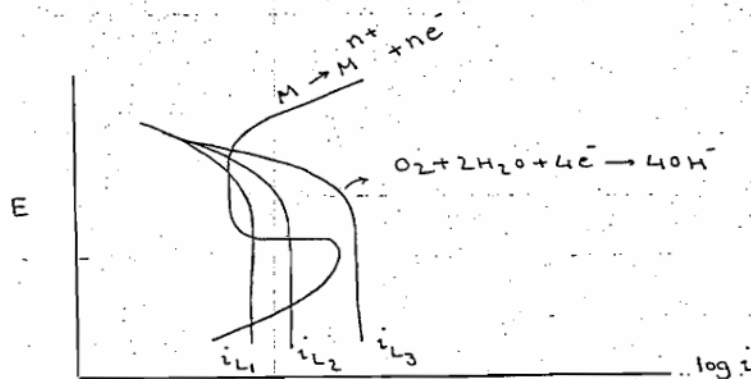
کم و بیش مطلوب است . در غلظت 4 ، passivity کاملاً پدیدار است و لذا مطلوب -
 ...ترین وضعیت ، همین است . در غلظت 5 ، محل تلاقی در ناحیه trans passive
 ... است و وضعیت نامطلوب .

می توانیم با اعمال غلظت 4 ، فلز را passive کنیم و پس از این شوک اولیه ،
 آن را در غلظت 3 نگه داریم . (این اقتصادی ترین حالت است) .

2- اثر سرعت Velocity Effect



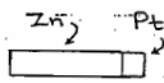
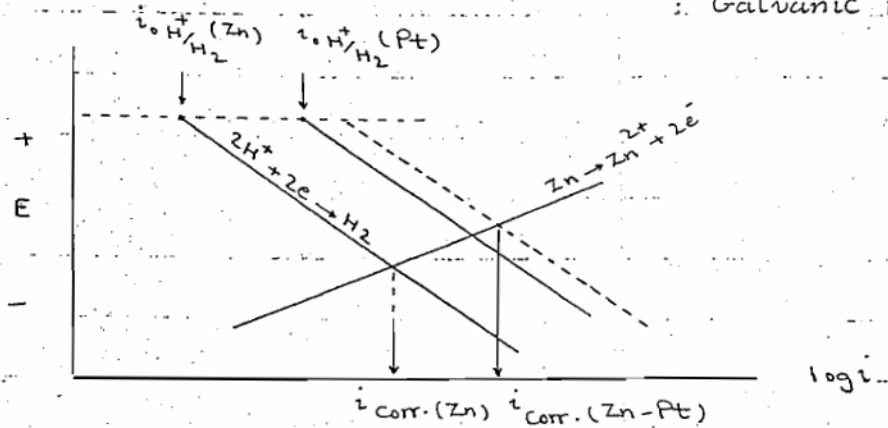
همانطور که مشاهده می شود ، در یک سیستم غیر active-passive ، هرچه سرعت
 حرکت محلول را اضافه کنیم (آن را هم بنویسیم) ، i_L افزایش یابد ، میزان خوردگی
 هم افزایش می یابد .



اما در یک سیستم active-passive ، با افزایش سرعت حرکت محلول ، آیزه شرایط
 $i_{L3} > i_{Cr}$ برسیم ، حالت passive خواهیم داشت . مثلاً با هم زدن ، فولاد

زنگ شدن passive می شود.

Galvanic Effect (3)

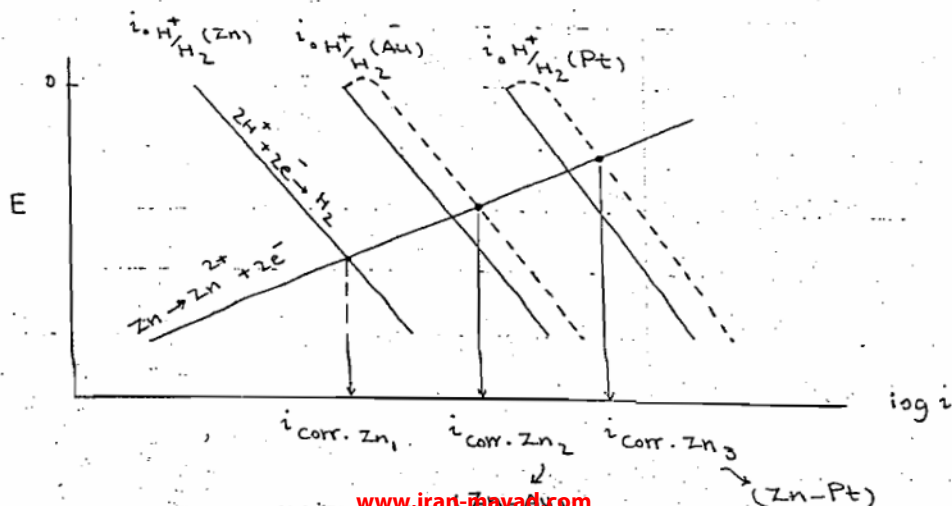


باتوجه به نمودار، اگر Zn را به صورت گالوانیک به پلاتین وصل کنیم،
و این مجموعه را در محلول اسیدی قرار دهیم، با سرعت بیشتری خورده می شود. چون با
وجودی که $E_{Pt}^0 = 1.7$ و پلاتین اصلاً خورده نمی شود، چون پتانسیل جریانی
روی Pt خیلی بیشتر از روی است. و این هم $i_{corr.}$ روی متصل به پلاتین
را نسبت به روی تنها، افزایش می دهد.

جلسه هفتم، 84. 7. 27

Mixed pot. theory Applications:

Galvanic Coupling:



یک تک روی در سیستم اگر اجباراً به پلاتین یا طلا وصل شود ، در کدام حالت خوردگی بیشتر است ؟ ...

از نظر ترمودینامیکی ، چون درجه‌ی پتانسیل‌های استاندارد ، طلا بالاتر از پلاتین قرار

دارد ، منطقی به نظر می‌رسد که اتصال روی به طلا ، باعث خوردگی بیشتری نشود . چون

در این حالت اختلاف پتانسیل بیشتر است .
 2. از اتصال روی و پلاتین است و ما آنجا را هم خوردگی در حالت اول بیشتر می‌بینیم

ولی چون سرعت جریان تبادل H^+ برای Pt بیش از Au است و خوردگی جانی

اما آنچه در ضمیمه رخ می‌دهد ، خلاف این است . و این دومین اختلاف سینتیک و ترمودینامیک

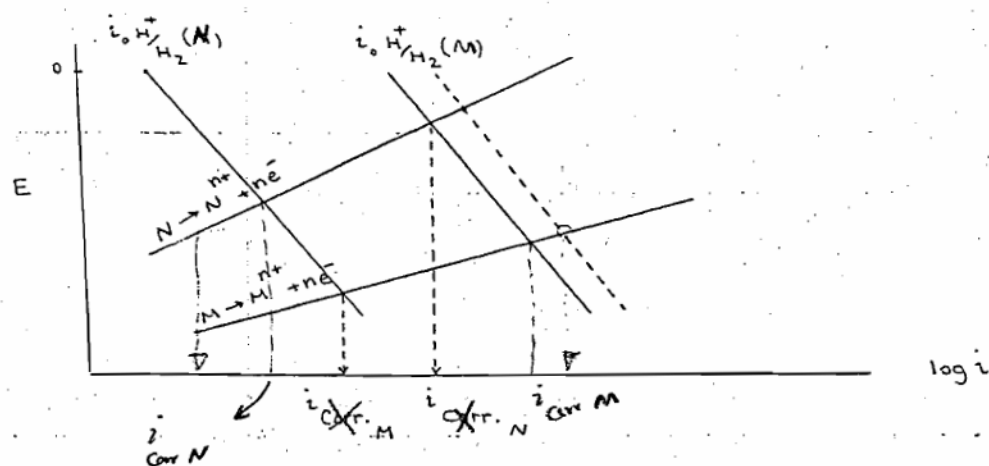
دینامیک است . یعنی به دلیل سینتیک و اکسایش و تولید هیدروژن بیشتر در اتصال $Zn-Pt$ ،

i_{corr} در این اتصال بیشتر است .

(چون همی الکترون‌های تولیدی باید مصرف شوند ، و در اتصال $Zn-Au$ ، مصرف

الکترون و تولید H_2 کمتر است ، تولید الکترون ، یعنی خوردگی Zn هم کمتر خواهد بود .)

باید تشخیص دهیم که واکنش‌های مصرف‌کننده ی الکترون در کدام حالت بیشتر است .



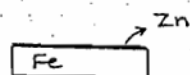
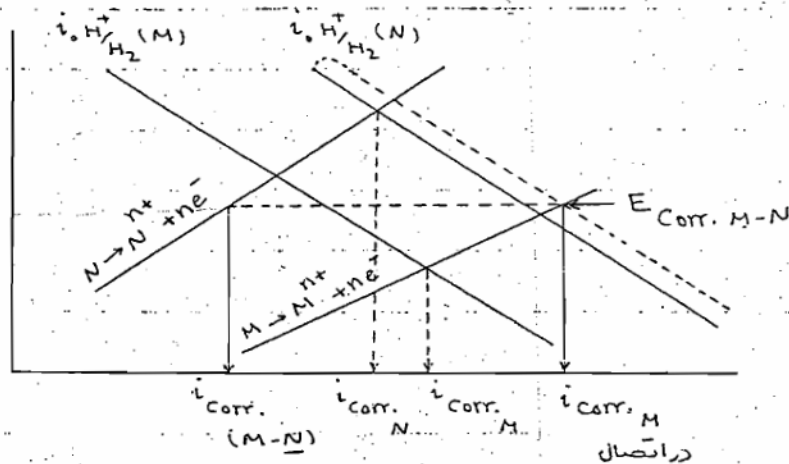
فرض کنیم دو فلز N و M در محلول اسیدی قرار گرفته‌اند و هر یک ، بطور جداگانه

با i_{corr} مرتبط به خودش خورده می‌شود . با توجه به نمودار $E_M^\circ < E_N^\circ$

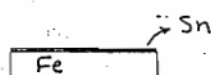
M فعال‌تر از N است و شدیدتر از آن هم خورده می‌شود .

اگر M و N را به طور گالوانیک به هم متصل کنیم، مشاهده می شود که فلز فعال تر، شدیدتر از قبل از اتصال خورده می شود. در حالتی که فلز دیگر با i_{corr} کمتری نسبت به قبل از اتصال خورده می شود و محافظت می گردد.

(توجه داشته باشیم که خط مربوط به مجموع واکنش های کاتدی را با خط فلز فعال تر قطع می دهیم و محل تلاقی، E_{corr} مربوط به اتصال $M-N$ را به دست می دهد. از تلاقی این خط پتانسیل با خطوط واکنش های آنودی، i_{corr} هر فلز، در اتصال بدست می آید.)



ورق گالوانیزه، اگر روی
خراشیده شود، Fe همپایان
محافظت می شود.

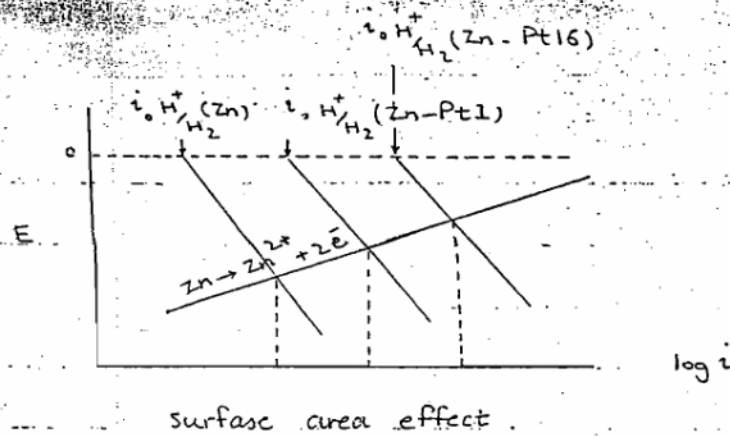


اگر سطح قطعه خراشیده
شود، این آهن است که
خورده می شود.

اثر سطح :

اگر تکه ای روی را به پلاتین وصل کنیم، اما یکبار به سطح مقطع کوچکتر و بار دیگر به سطح مقطع بزرگتر، شدت خوردگی متفاوت خواهد بود. هرچه سطح افزایش یابد، شدت خوردگی هم افزایش می یابد. چون در سطح بزرگتر، الکترون های بیشتری می توانند رد و بدل شوند.

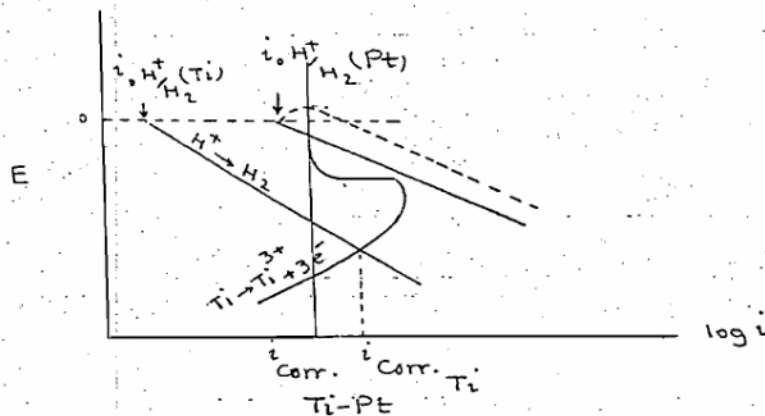
هرچه سطح کاتد بزرگتر شود، سرعت خوردگی از آهن کمتر می شود.



surface area effect

(درست تر است که در نمودار فوق، شیب نیه واکنش $H^+ \rightarrow H_2$ را روی Zn-Pt 1 و Zn-Pt 16 از یک نقطه رسم کنیم و این با شیب های متفاوت چرا که $i_{0, H^+/H_2}$ روی Zn-Pt 16 مساحت بیشتری ندارد)

در اتصال گالوانیک دو فلز Ti، Cr با پلاتین، در محیط اسیدی، سرعت خوردگی آن ها کاهش می یابد

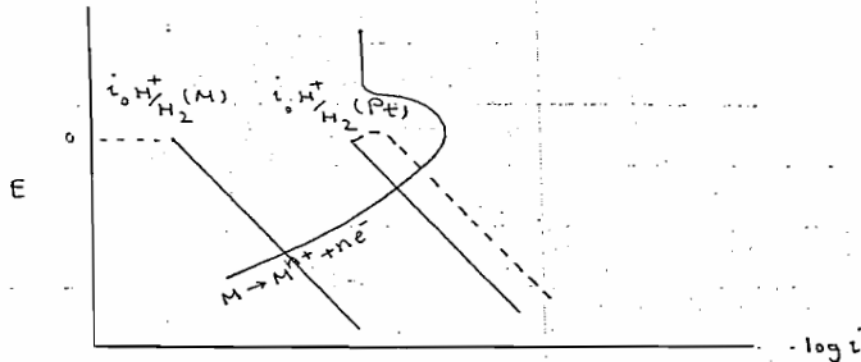


Only Ti and Cr can show this behaviour.

Ti قبل از اتصال به Pt، در محیط اسیدی passive نمی شود. در حالت پس از اتصال به Pt، در محیط اسیدی passive می شود و این به خاطر آن است که پتانسیل که در آن Ti passive می شود، کمتر از پتانسیل استاندارد هیدروژن است.

برای آن

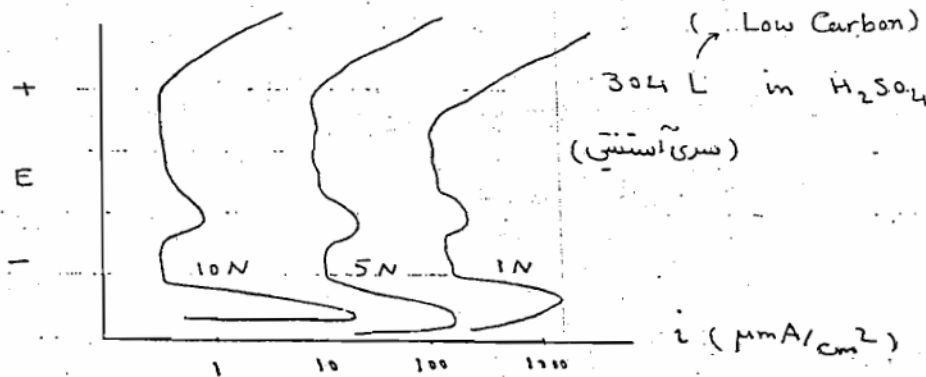
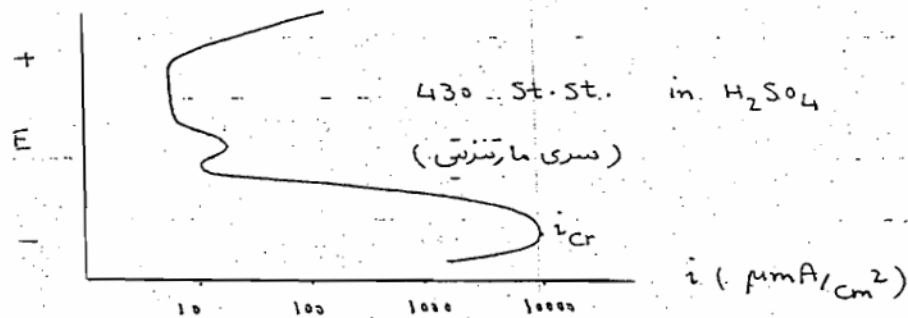
اما در مورد خنثات active-passive دیدگاه پتانسیل شدنش شبیه تر است
پتانسیل استاندارد هیدروژن است، اصلاً امکان passive شدن در اتصال با Pt وجود ندارد.

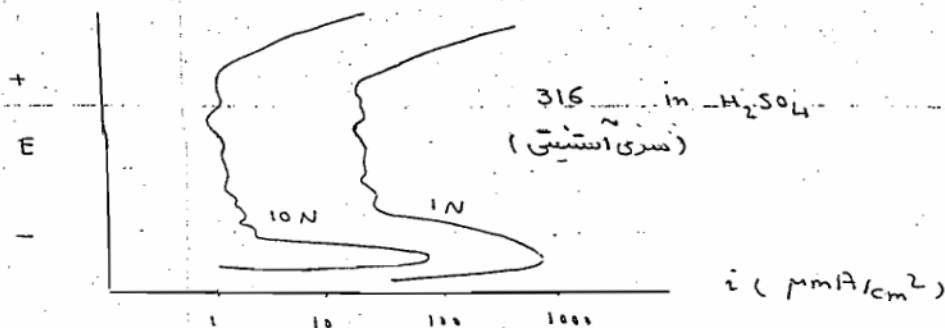


جلسه هفتم ، 84.7.30

Mixed potential theory :

Alloy Evaluation :





ارزیابی آلیاژها :

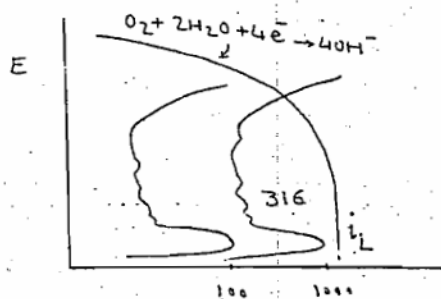
3 آلیاژ صنعتی را در محلول اسید سولفوریک بررسی می‌کنیم. اسید سولفوریک خاصیت اکسیدکنندگی بالایی دارد و لایه $passive$ فلزات راحت‌تر در آن تشکیل می‌شود و فلزات به آسانی در آن $passive$ می‌شوند. حتی آهن هم در آن $passive$ می‌شود.

محض‌های پولاریزاسیون سه آلیاژ را مشاهده می‌کنیم. می‌بینیم که فولاد ضد زنگ 430، برای $passive$ شدن به $i_{cr} = 10,000 \text{ } \mu\text{mA/cm}^2$ نیاز دارد.

به طور کلی مقاومت به خوردگی فولادهای رنگ نزن استیتی بالاتر از مارتریتی است. در محض پولاریزاسیون 304 L می‌بینیم که هرچه غلظت اسید و خاصیت اکسیدکنندگی اش را افزایش دهیم، i_{cr} کاهش یافته و آلیاژ سریع‌تر $passive$ می‌شود.

فولاد 316 (N 2-2.5٪ مولیبدن هم دارد) مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به سایر فولادها دارد.

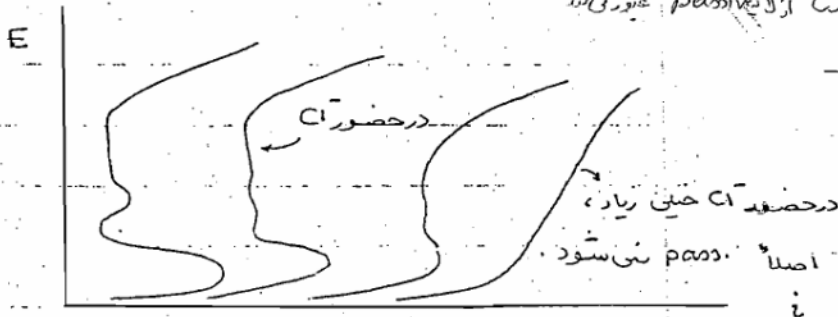
اگر خط واکنش کاتدی را هم داشته باشیم، می‌توانیم مشخص کنیم که نحوه می‌تواند در حضور آن $passive$ شود یا نه.



می‌بینیم که در مورد 316، حتی 8 ppm اکسیژن موجود در آب، شرایط $i_L > 1000 \text{ } \mu\text{mA/cm}^2$ را فراهم می‌کند و این فولاد حتی در رطوبت و اکسیژن عادی

محیط ، passive می شود .

هیچ نمونه‌ای فولاد ضد زنگ در اسید کربنیک - passive نمی شود . چون حضور یون کلراید ، Cl^- را افزایش می دهد و حتی اثر Cl^- از حدی فراتر رود ، در مدتی پولاریزاسیون ، پسوند ، ناحیه $passivity$ خواهیم داشت .
 همین دلیل در آب دریا هرگز فولاد ضد زنگ استفاده نمی کنند ، بلکه آلیاژهای مس را به کار می گیرند .
 از لایه $passive$ عبوری اند



تکرار می نماید - هیچ نمونه‌ای فلزی - $passive$ - شود

تأثیر ترتیب با استت از mixed pot theory - واشر واکنش های آندی و کاتی و ... می توانیم فلز یا آلیاژ خوردن را طراحی کنیم .

IRC Handbook : خواص همدی فلزات و آلیاژها را دارد .

« انواع خوردگی »

Various kinds of Corrosion :

① 1- Uniform

خوردگی یکنواخت - به این نوع خوردگی است ، که همه جای فلز به طور یکنواخت خورده می شود .
 می توانیم حد سفت را بیش بینی ، و خوردگی را کنترل نماییم .

به تدریج خوردگی در سفت می کنند . یک قسمت فلز خورده می شود ، بقیه ای قسمت ها سفت می ماند ، آن قسمت به عنوان آند عمل می کند و به همین ترتیب خوردگی ادامه می یابد .

2 - Galvanic

در صنایع امروز، تأثیر از اتصال گالوانیک فلزات و آلیاژها، همسایه به همین دلیل خوردگی گالوانیک اهمیت فوق العاده ای دارد. در این زمینه، دو جدول در اختیار داریم:

EMF Series و Galvanic Series

EMF Series

		Electro Motive Series	در جدول
Au	+1.5		فلزات به صورت خالص، بر اساس پتانسیل
Pt	1.2		الکتروشیمیایی شان ردیف شده اند. فلزات
Ag	0.8		بالای هیدروژن غیر فعالند و فلزات زیر
Hg	0.7		آن فعالند. فلزات Zn, Al, Mg، خیلی
Cu	0.34		فعال هستند و از لحاظ دانسیته ی کمی هم
H	0		دارند و اقبال به آن ها زیاد است. بنابراین
Pb	-0.126		به روش هایی آن ها را غیر فعال می کنند.
Sn	-0.136		
Ni	-0.24		
Fe	-0.44		
Cr	-0.74		اگر بخواهیم فلزات را اتصال گالوانیک
Zn	-0.76		بدهیم، باید از روی جدول، فلزات ترکیب
Al	-1.2		به هم را انتخاب کنیم و بین آن ها اتصال
Mg	-2.3		گالوانیک را برقرار کنیم. به این ترتیب احتمالاً
Na			پتانسیل بین آن ها کمتر و خوردگی هم
K			کمتر خواهد بود.

Fe - Cr - Ni : فولاد ضد زنگ

Pb - Sn : آلیاژ لیم

Al - Zn

Au - Pt

جدول Galvanic Series مربوط به آلیاژهاست. آلیاژها را در آب دریا به هم اتصال داده، اختلاف پتانسیل بین آن‌ها را اندازه گیری کرده‌اند و به این ترتیب جدولی به دست آمده است که می‌توان برای اتصال آلیاژها از آن کمک گرفت.

Galvanic Series

Pt

Gold

Ti

Silver

پتانسیل
کاهش

خانواده‌ی
آلیاژهای

[Ni - Cr - Mo

60 18 15

[18-8 St.St passive

می‌بینیم که این جدول اختلاف‌هایی با

جدول EMF دارد. Pt قبل از Au

است و یا Ti. در EMF در کنار

[Inconel Ni, Cr, Fe

80 13 7

Al نبود، پس از Al قرار دارد.

این دلیل آن در سطح آن TiO₂ تشکیل می‌شود که مقاومت به خوردگی آن را افزایش

می‌دهد.

[Monel Ni, Cu

70 30

چدن غیرفعال‌تر از فولاد است و ...

Bronze

Brass

آلومینیوم هم از آلیاژها استفاده کنیم،

هرچند در یک خانواده باشند و یا در دو

خانواده‌ی نزدیک به هم باشند، اتصال

آن‌ها کم‌خطرتر است.

[Cast Iron

Steel

Cd.

Zn

Mg Alloys.

Enviromental effect :

هرچه محیط خورنده تر باشد، اثر اتصال گالوانی مشکل سازتر خواهد بود.

مثلاً ای فولاد و روی را ابتدا جدا جدا و سپس در اتصال با هم در محلول های مختلف

بررسی می کنیم : تغییر وزن

		Zn	Steel	Zn-Steel	
0.05 M	$MgSO_4$	0	-0.04	-0.05	+0.02
0.05 M	Na_2SO_4	-0.17	-0.15	-0.48	+0.01
0.05 M	NaCl	-0.15	-0.15	-0.44	+0.01
0.005 M	NaCl	-0.06	-0.1	-0.13	+0.02*

اعمال دور

با توجه به تغییر وزن نمونه ها که در هر محلول ثبت شده است، درمی یابیم که اگر فولاد و

روی به هم متصل نباشند، روی مقاومت بهتری به خوردگی نشان می دهد. اما در حالت متصل به

هم، به طوری که خوردگی روی بیشتر شده و فولاد خورده نمی شود، بلکه ریسو می کند. حتی

در محلول 0.05 M NaCl، خوردگی روی در اتصال 3 برابر بیشتر از روی تنهاست.

پس در اتصال Zn-Steel روی به عنوان آند خدایشونده خورده می شود و فولاد

محافظت می شود. و براساس نوع محیط، سرعت خوردگی می تواند متفاوت باشد.

بیشترین خوردگی را در فصل مشترک Zn-St داریم. چون سلولهای خلیشه شکل

و انتقال یون ها را افزایش می دهند اما در فواصل دورتر افت ولتاژ داریم و خوردگی

کاهش می یابد. این مقدار سبکی به مقاومت کلر دارد مثلاً در آب معطر خوردگی بی ترانه سبکی

St.	Zn
-----	----

کاهش خوردگی → ژ بیشترین خوردگی

؛ اما وزن احتمالاً در اثر آب است

... یونهای موجود در آب است مثلاً MgO

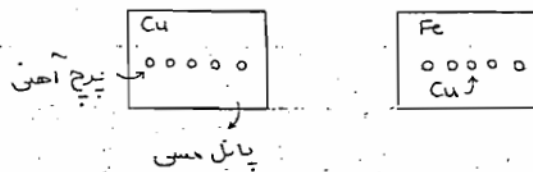
Area effect :

اثر سطح می تواند اثر اتصال گالوانی را تشدید کند. همواره آند باید از کاتد بزرگتر

باشد. چون جریان خوردگی در سطح بزرگتر آند پخش می شود و دانسیته اش کاهش

anod. » Cathod.

می یابد.



در حالتی که پایه آهن و پرچها مسی باشند، میزان خوردگی خیلی کمتر است. چون جریان آندی روی سطح بزرگتری پخش می شود.

(2)

چطور جلوی Galvanic Corr. را بگیریم؟

- 1- انتخاب ترکیب فلزاتی ترکیب به هم. (در هر دو جدول).
- 2- بین دو فلز متصل به هم. واسطه بگذاریم.
- 3- پوشش مناسب به کار ببریم. (همیشه فلز غیر فعال را باید رنگ کنیم. به دلیل اثر سطح).
- 4- به کارگیری مواد محافظ کننده.
- 5- از اتصالات دندانه ای احتراز کنیم. (به دلیل اثر Differential Aeration).
- 6- طراحی را به گونه ای انجام دهیم که بتوانیم قسمت های خورده شده را تعویض کنیم.
- 7- عنصر سومی کار بگذاریم که در اتصالات، سرعت خوردگی را کم کند.

جلسه ی هشتم، 7. 8. 1384

شدت قطعات، اثر آنرا ناشی از - intensive localized corr - است که بدترین نوع خوردگی است.

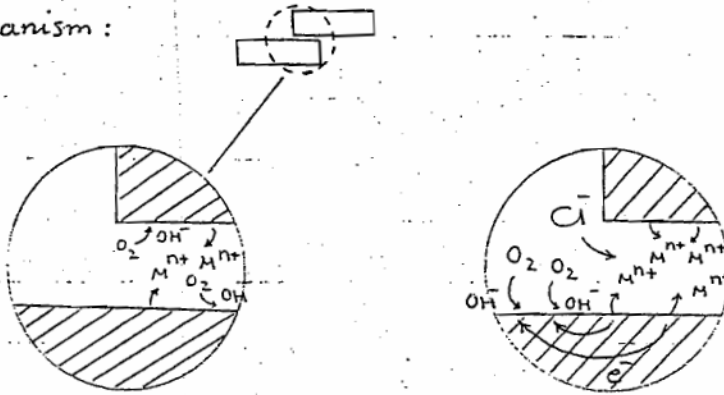
(3)

Crevice Corrosion :

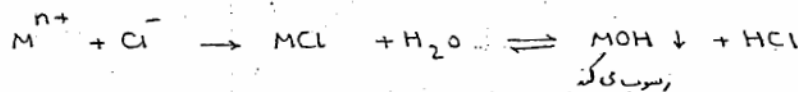
خوردگی درز یا Crevice Corr. در جایی ایجاد می شود که مایع خورنده بتواند نفوذ کند ولی نتواند جابجا شود. مثل گوشه های مخزن. درز بین دو تکه ی فلزی، زیر واکش روی اتصالات، زیر شن و ماسه در مخزن، و ... که خوردگی خیلی شدیدتر از مناطق دیگر

صورت می‌گیرد .

Mechanism :



- .. ابتدا در درز واکنش خوردگی صورت می‌گیرد . پس از مدتی غلظت O_2 در این ناحیه کم می‌شود .
- .. ولی نوای اطراف که O_2 دارند ، از منطقه‌ای درز الکترون می‌گیرند . به این ترتیب در درز فقط واکنش آندیک صورت می‌گیرد . و به دلیل تجمع بار مثبت در این ناحیه ، دلیل تجمع H^+ و M^{n+} ، یون‌های Cl^- به سمت آن کشیده می‌شوند ، و کلرور فلز تولید می‌شود .
- .. به دلیل عدم جابجایی ، در منطقه هیدروکسید تشکیل می‌شود و اسید کلرید ریز ($pH=1$)
- .. و بدتر از آب دریا عمل می‌کند . (و این سبب خوردگی شدید در محل درز می‌شود .



Prevention :

روش های جلوگیری :

- .. 1- Use weld . استفاده از جوش به جای پیچ و مهره .
- .. 2- Close Crevice . بستن درزها و از بین بردن تیزی گوشه‌ها .
- .. 3- Design . طراحی را طوری صورت دهیم که ماده‌ای درجایی جمع نشود .
(مثلاً به مخزن راتخت سازیم)
- .. 4- Inspect . بازرسی فنی مرتب .
- .. 5- Remove solid Mat . مواد جامد کف مخزن را جمع کنیم .
- .. 6- Remove packing . packing ها موادی هستند که در مخزن ها ... می‌گذارند ، که این مواد جاذب الرطوبت هستند و زیرشان خوردگی صورت می‌گیرد .

(4)

Pitting Corrosion :

خوردگی حفره‌ای

فلزاتهای ضد زنگ یا ... ، اگر در محیط دریایی یا در تماس با محیطی که نمک بالا دارد ، قرار گیرند ، حفره‌های کوچکی در آن‌ها ایجاد می‌شود که اصطلاحاً می‌گویند فولاد خال زده .
Pit - زده است . این خوردگی بدترین نوع خوردگی است .



شکل این حفرات به صورت نودال یا مخروطی است . (V)
که در جهت ثقل رشد می‌کند .

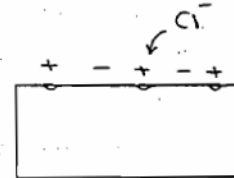
مکانیزم Pitting

در سطح فلز پتانسیل همه جا یکسان نیست بلکه پتانسیل‌های مختلفی داریم که میانگین آن‌ها پتانسیل فلز را به دست می‌دهد . پس برخی نقاط مثبت‌ترند و برخی نقاط منفی‌تر .
اگر این فلز در محیط دریا یا محیطی که Cl^- دارد قرار گیرد ، Cl^- به نسبت قسبت‌های + تر پیش می‌رود و ترکیب تشکیل می‌دهد . مثلاً $FeCl_2$ که در آب حل می‌شود و حفره‌ی کوچکی بر سطح فلز به جا می‌گذارد و سپس به صورت اتوکاتالیزیک خوردگی ادامه می‌یابد . پس مکانیزم خوردگی حفره‌ای به این صورت است :

incubation : salt islands

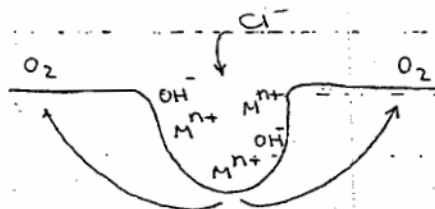
ایجاد حفره

پیش درآمد : تشکیل جزایر نمکی



Growth :

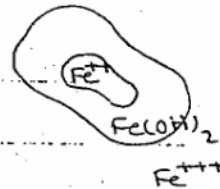
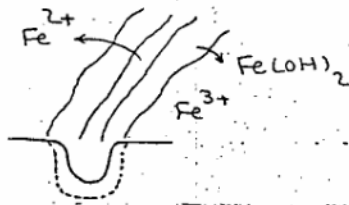
رشد حفره



به تدریج غلظت M^{n+} در حفره افزایش می‌یابد و Cl^- ها را به سمت خود می‌کشد و به این ترتیب خوردگی به صورت اتوکاتالیزیک ادامه می‌یابد .

رشد pit ها عمدتاً در جهت تعل است. اما گاهی (در مواردی که رطوبت منجر به

خوردگی می شود، یا آب ساکن عامل خوردگی است)، محصولات خوردگی روی pit جمع می شوند و به صورت مخروطی درمی آیند که شامل 3 لایه است:



محصولات خوردگی به صورت سستونی در بالای pit

↑ نمای بالای سستون محصولات

عوامل موثر بر pitting corr.:

1- ترکیب شیمیایی محلول: کلرید Cl^- عامل اصلی pitting corr. است. (و بقیه

هم سایر هالوژن ها) عوامل اکسیدکننده هم که واکنش آندی را پیش می برند. اگر

این دو عامل در کنار هم حضور داشته باشند که وضعیت بدتر است. مثلاً $FeCl_3$

Fe^{3+} Cl^- $NaCl$ یا $CuCl_2$ (کمتر از بقیه مضر است).

عامل اکسیدکننده

2- سرعت محلول:

این نوع خوردگی در محلول های متحرک کمتر رخ می دهد.

stagnant solutions \rightarrow more pits

محلول ساکن \leftarrow pit بیشتر

3- متصیرهای متالورژیکی:

- ترکیب شیمیایی فلز: ترکیب شیمیایی فولاد ضد زنگ $Ni - Cr - Mo$ است.

در محیط حاوی Cl^- ، از لایه $passive$ عبور می کند و زیر آن

خوردگی را صورت می دهد ولایه ی passive را می شکنند . اگر فولاد تحت تنش هم باشد ، سریعاً می شکنند .



در این حالت فولاد معمولی بهتر از فولاد ضد زنگ است ، چون بصورت یکنواخت خورده می شود . در آب دریا ، برنج حتی از فولاد معمولی هم بهتر است . (به شرطی که Zn آن کم باشد .

در آب دریا مقاومت به خوردگی برنج (آلیاژ Cu) < فولاد معمولی < فولاد ضد زنگ
 خوردگی یکنواخت خوردگی موضعی خوردگی موضعی

کاربرد : - کار سرد مواضع فعال ایجاد می کند که pitting Corr. را افزایش می دهد .

- ماشین کاری :

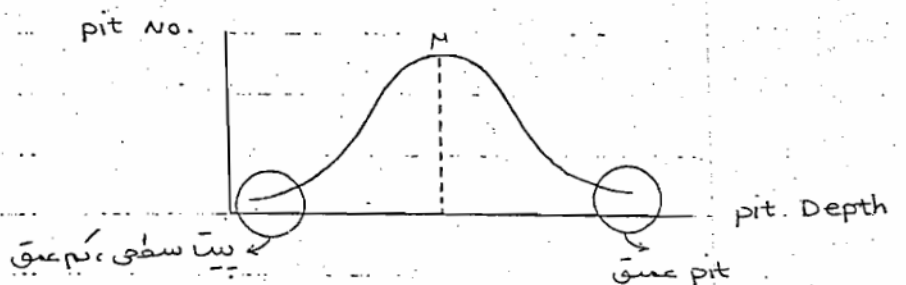
هرچه ماشین کاری سطح بهتر باشد ، مقاومت در برابر pitting Corr. بیشتر است .

محل شروع pitting



ارزیابی pitting :

همواره به دنبال عمیق ترین pit هستیم ، چون آن pit است که موجب شکستگی یا سوراخ شدن قطعه می شود .

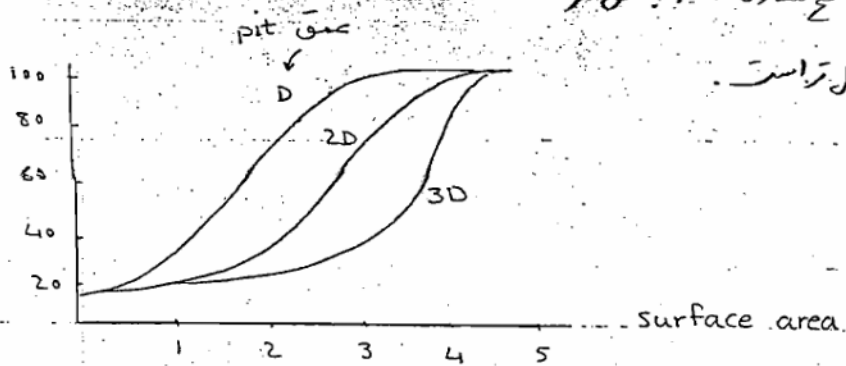


- عمق میانگینی هست که تعداد pit های با آن عمق ، max است . آنجا مبای ارزیابی ماست ، pit های با عمق زیاد است . البته در سطحی که مورد آمارگیری و ارزیابی قرار داده ایم . با افزایش سطح ، احتمال مشاهده ی عمق بیشتر pit ، کاهش می یابد .

در سطح مساوی pit با عمق کمتر

تحمل راستر

احتمال مشاهده
حفه



با افزایش سطح تعداد pit ها کمتر

می شود ولی تعداد pit ها با عمق بیشتر

کمتر از تعداد pit ها با عمق کمتر خواهد بود

مشاهده می شود که در یک سطح مشخص، احتمال مشاهده ی pit عمیق تر، کمتر است.

روش های جلوگیری از Crevice Corr.، برای pitting Corr. هم به کار می رود. برخی عناصر آلیاژی اگر به ساختار اضافه شوند، مقادیر خوردگی را افزایش می دهند.

مقایسه پیتینگ St 316 \xrightarrow{Mo} St 316 + Mo

best alloy

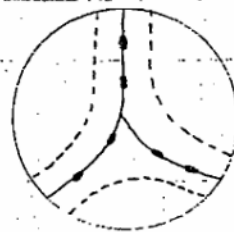
است

کربن؟

5

Intergranular Corrosion :

Localized attack of grain boundaries.



خوردگی مرز دانه ای در واقع حمله ای موضعی به مرز دانه ها است. معمولاً در فولاد -

های ضد زنگ که در معرض عملیات حرارتی یا جوشکاری قرار گرفته باشند و پس از آن زنگزدگی

در محیط خورنده قرار گیرند ، زده می شود . به این صورت که : مرز دانه ها نشان خورده می شود و اگر تحت تنش باشند ، منجر به شکست زودرس می شود .

فولاد ضد زنگ استنیتی ، اگر به مدت طولانی تحت عملیات حرارتی بین 960°F تا 1450°F قرار گیرد ، کربن داخل دانه ها در اثر دیفوزیون در این دما به مرز دانه ها مهاجرت می کند . و با کربن تشکیل کاربید کربن می دهد . پس منطقی اطراف مرزها از کربن فقیر می شود که اصطلاحاً گویند sensitize یا حساس نشده است .

ترکیب کاربید : Cr_{23}C_6

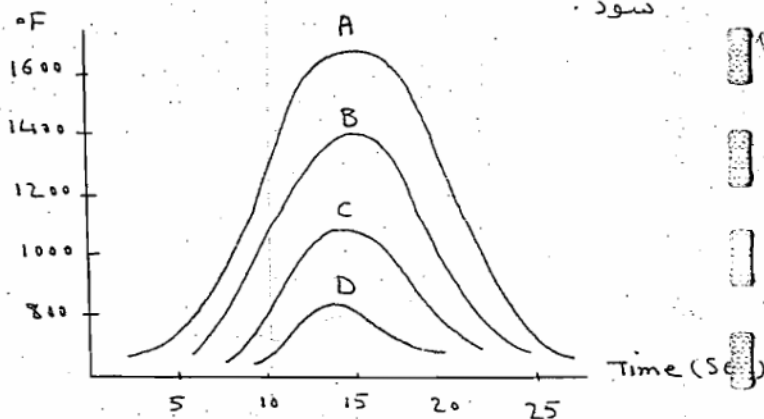
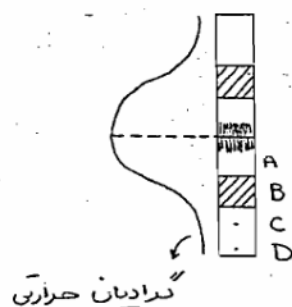
در محیط خورنده ، این منطقه ای حساس شده خورده می شود . چون بین فولاد ضد زنگ و غیر ضد زنگ اتصال گالوانیک به وجود می آید . اگر قطعه تحت تنش باشد ، به راحتی دانه ها از هم جدا می شوند .

این نوع خوردگی به دو شکل در صنعت دیده می شود :

- پوسیدگی ناحیه ی جوش weld decay

- خوردگی تیغ چاقویی knife line attack

وقتی دو قطعه را به هم جوش می دهیم ، در اطراف نقطه ی جوش منطقه ای یافت می شود که در مدت نسبتاً طولانی در محدوده ی دمایی ذکر شده قرار می گیرد و sensitize می شود .



با دور شدن از فصل مشترک (از A

منطقه ی A زمان خیلی کمی در ناحیه ی دمایی خاص (D) درجه حرارت افت می کند .

قرار می گیرد . C ، B در این محدوده ی دمایی قرار

می گیرند ، اما منطقه ی D که اصلاً به آن دما نمی رسد . و این منطقه ی B است که در مدت

زمان طولانی در این باره ی دمای قرار می گیرد ، حساسی می شود . در مورد قطعات
 ضخیم که جوشکاری زمان بر است ، حساس شدن را این نوع خوردگی حتماً دیده می -
 شود . اما در قطعه ی باریک شاید دیده نشود .

Control of intergranular corr.

1- Solid solution - heat treatment

قطعه ی Sensitize شده را به دمای می بریم که کاربید حاصل شوند . (1800°F)
 و به جای خود برگرداند . سپس به طور ناگهانی آن را کوئنچ می کنیم . Cr ها دوباره
 فرصت نفوذ به مرزها را پیدا نکنند .

عملیات حرارتی را می توان با Coil یا عملیات ترموشیمیایی (که گرمای حاصل از یک
 واکنش شیمیایی عملیات حرارتی را انجام می دهد) انجام داد . این راه چاره ،
 پس از سفارش قطعه ، قابل انجام است .

2- Low Carbon Steel.

فولاد ضد زنگ کم کربن سفارش دهیم که کاربیدها کمتر تشکیل شوند و حساسیت
 کمتری در اطراف مزرده ها ایجاد نشود .
 (قبل از سفارش قطعه)

316 L St.St.

304 L St.St.

↳ Low Carbon

3- Adding stabilizer

استفاده از فولاد ضد زنگ پایدار شده . به این فولادها به هنگام ذوب مقداری
 Ti یا Nb (کلومبیم) می زنند که میل به تشکیل کاربید این عناصر بیشتر از کروم

است. بنابراین دیگر ترکیب من می ماند. با کربوم. وارد ترکیب نشود. جوشکاری فولاد باید در شده، مشکل بصورت آزاد کمتری دارد.

پارامترهای مختلفی ممکن است خوردگی مرز دانه ای و در واقع حساسیت مرز دانه ها را زیاد کند:

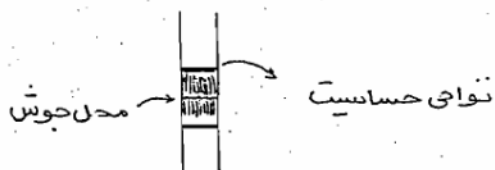
۱- عمل بد ایراتور: مثلاً ایراتور با تمیز کردن محل جوش با دستمال گریسی اش، ناخواسته کربن منطقه جوش را افزایش می دهد.

۲- نفع غالب

- رزینی ← خودعائب کربن دارد کم در آن دما می سوزد و وارد ترکیب می شود.
- سرامیکی ← بهتر است.

۳- عملیات تنش گیری: اگر قطعه ای را از فولاد باید در شده ساخته شده است،

تنش گیری کنیم، مقداری از کربن، ترکیبات $Cb-C$ ، $Ti-C$ آزاد می شود و باز هم در دونا حاص جوش حساسیت و خوردگی خواهیم داشت. این خوردگی همان خوردگی تیغ چاقویی یا knife line attack است.



تفاوت پوسیدگی ناحیه جوش و خوردگی تیغ چاقویی:

۱- پوسیدگی ناحیه جوش بصورت یک باند پهن است درحالی که خوردگی تیغ چاقویی به صورت دو تیغی نازک در اطراف محل جوش است.

۲- فاصله ی ناحیه خوردگی تیغ چاقویی از محل جوش کمتر از پوسیدگی ناحیه جوش است.

3- تاریخچه عملیات حرارتی این دو با هم متفاوت است.

melting p. _____

CbC dissolved (حل شده)

CrC dissolved

2250 °F _____

CbC ppt. (precipitated رسوب) → ایجاد رسوب آزاد

CrC dissolved

1450 °F _____

CrC ppt.

950 °F _____

No rxn (رسوب نداریم)

70 °F _____

اگر عملیات حرارتی در منطقه‌ای دمایی M.P. - 2250 °F صورت گیرد، کربن از کاربید کربوسیم حل می‌شود و در جوشکاری بعدی به صورت باند نازک و در تریکی جوش قطعاً احساس می‌کند و سبب خوردگی آن می‌شود.

خوردگی مرزدانه‌ای، در صنعت نفت و گاز و پتروشیمی اهمیت فراوان دارد.

جلسه نهم : 14.8.1384

Intergranular Corrosion of other alloys :

گفتم که فلزات active-passive و به خصوص St St ها اگر در دمای خاصی قرار گیرند، sensitize می‌شوند. در مورد آلیاژهای دیگر هم چنین پدیده‌ای دیده می‌شود.

آلیاژهای با استحکام بالا : High strenght al.

www.iran-mavad.com

مرجع دانشجویان و مهندسين مواد

اثر آلیاژهای $Al-Cu$ هستند. ممکن است به دلیل تغییر در ترکیب مس، به دلیل...

تشکیل $CuAl_2$ و یا ... مس در برخی مواضع کم شود و این مناطق حساس شوند.

رسوب ترکیبات $MgZn$ ، Mg_2Si ، Mg_5Al_8 و $FeAl_3$ هم می‌توانند سبب تغییر ترکیب شیمیایی و تشکیل سل گالوانیک شود. و اگر قطعه تحت تنش باشد به شکست منجر خواهد شد.

metal matrix composite یا هم ممکن است دچار خوردگی ناشی از حساسیت شوند. (Al در محارت، reinforce ها خورده می‌شود.)

روش‌های آزمون حساسیت فلز :

محلول‌های HNO_3 ، H_2SO_4 یا اسید اترانیک را با یک اسید کننده ($FeCl_3$ یا $CuCl_2$) مخلوط کرده، نمونه را 24 تا 72 ساعت در آن می‌جوشانند. از روی میزان خوردگی مرزها، درجای حساسیت نمونه را ارزیابی می‌کنند.

Selective Leaching :

removal of one element from an alloy.

محیط خورنده عنصر آلیاژی را از محیط خارج می‌کند و مقاومت مکانیکی را کاهش می‌دهد.

مهمترین جدایش انتخابی، روی زدایی (Dezincification) است که بیشتر در آلیاژهای مس، به خصوص برنج ($Cu-Zn$) و بیز (Cu-Sn) روی می‌دهد و روی از آلیاژ جدا می‌شود.

کل محل تماس آلیاژ و ماده خورنده
↑
Zn کمتر شده ← یک‌نوع جدا می‌شود

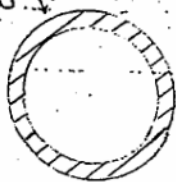
روی زدایی به دو شکل صورت می‌گیرد: general و plug type

↓
برنج در روی بالابر
محیط اسیدی
↓
روی کمتر شده $pH > 4$
اسیدی کم، محیطی بازی

در حالت general، کل محل تماس آلیاژ و ماده خورنده دچار روی زدایی می‌شود.

مثلاً در سطح داخلی یک مخزن با جدایه ی بزرگی که به دلیل روی زدایی و خروج روی

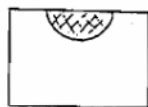
بندی مخزن



general dezincification

حذره ی داخلی کاملاً قمرزیت می شود

در حالت دوم ، در مکان هایی که تجمع روی داشته باشیم ، روی قلعی (!) کنده می شود .



plug type dezincification

مثلاً رادیاتور اتومبیل برنجی است . ترکیب ضد رنجی آن استفاده می شود ، این گلیکول دارد که در اثر کار به آلودگی تبدیل می شود . آلودگی اسید گلیکول می دهد که سبب خوردگی رادیاتور می شود .

در کندانسورها ، پالایشگاه ها ، نیروگاه ها و ... هم دیده می شود که سبب سوراخ شدن لوله ها می شود .

مکانیزم ها :

ابتدا تصور می کردند که ماده ی خورنده به داخل شبکه نفوذ می کند و روی ها را خارج می کند . ولی متوجه شدند که چنین فرضیه ای درست نیست . چون فاصله ی این دو آنم که ماکنیزم در حد 10 \AA است ، آن قدر نیست که محیط خورنده بتواند نفوذ کند . پس مکانیزم دو مرحله ای را پیشنهاد دادند :

- 1) Brass dissolution
- 2) Copper precipitation

در این مکانیزم ، ابتدا همی برنج حل می شود . هم مس و هم روی سپس مس ها رسوب می کنند و به شبکه بر می گردند .

www.iran-mavad.com

سایت مرجع دانشجویان و مهندسان مواد

درج دریا (35/ روی) در مونت (40/ روی) 100/ 30/ 5/ است

راه های پیشگیری از زوئی زدایی :

- ۱- کاهش خوردگی محیط
- ۲- کاهش عنصر آلودگی . ماکزیم مقدار روی در ترکیب برنج ۰۴۰٪ است که می توان آن را تا ۱۵٪ هم کاهش داد .

و یا می توانیم به پایه AS یا Sn اضافه کنیم که در جلوگیری از روی زدایی موثر هستند .
 P و W و Bi و Ag

Selective Leaching یا De alloying در سایر آلیاژها هم دیده می شود . مثلاً در چدن ها .

گرافیت شدن :

بیشتر در چدن های خالصتری دیده می شود که در محیط خورنده آهن از ترکیب جدا می شود و گریز باقی می ماند . به طوری که می تواند لایه ای از گرافیت روی فلز تشکیل دهد که با ناخن هم کنده می شود .

پروانه ی پمپ ها و ... چدن اند . یکی از معایب چدن ها ترد بودن آن هاست که با مالش کردن سعی می کنند آن ها را نرم تر و داکتیل تر کنند .

گرافیت شدن در چدن خالصتری به وقوع می پیوندد و در چدن دارای گرافیت کمتری مشاهده نمی شود . استحکام کم می شود و تیراجت ابدی دیده نمی شود .

جلسه ی دهم ، ۸۴ . ۸ . ۱۷

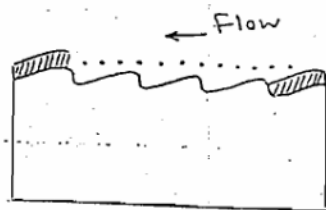
(۶)

خوردگی سایشی : Erosion Corrosion

وقتی که بین محلول خورنده و فلز حرکت نسبی اتفاق بیفتد ، تخریب (degradation) افزایش پیدا می کند . (در محلول خورنده باید درآت سخت ساییده وجود داشته باشد تا Erosion اتفاق بیفتد .)

Err. Corr. به شکل‌های مختلف دیده می‌شود: شیار (notch)، کنده‌ها (gullies)، امواج (waves)، حفره‌های کُرد (holes)، شکاف‌های ریز (grooves) و دره (valleys).

همه‌ی این نشانه‌ها در جهت خاصی ایجاد می‌شوند که هم جهت بودن آن‌ها ایده‌ی خوردگی - سایش را به دست می‌دهد.

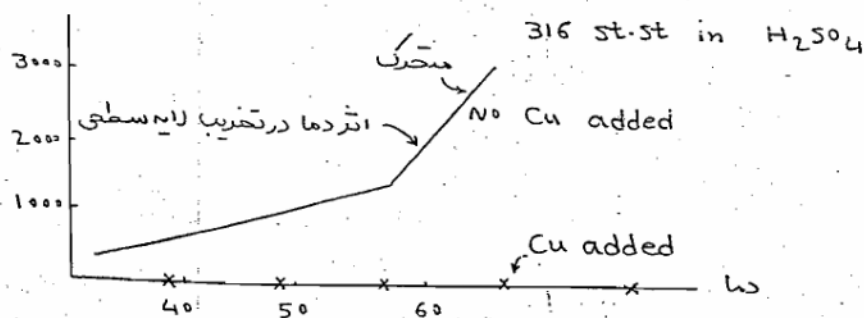


همه‌ی فلزات و آلیاژها نسبت به Err. Corr. حساسند. فولاد ضدزنگ، آلومینیم و ... تعداد زیادی از محیط‌های خوردگی می‌توانند آن را ایجاد کنند. اکثر تأسیسات صنعتی هم در معرض این خوردگی هستند. (لوله‌ها، پمپ‌ها، مخازن، راکتور و ...)

پارامترهای مختلفی هستند که آن‌ها را کنترل کنیم، می‌توانیم Err. Corr. را \min کنیم:

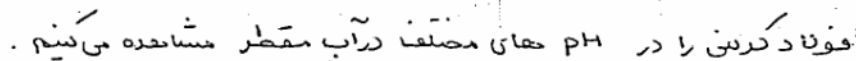
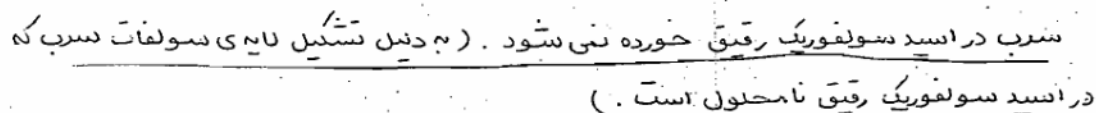
۱- لایه‌ی سطحی: اگر لایه‌ی سخت سطحی که معمولاً اکسیدی است، وجود داشته باشد، Err. Corr. اتفاق نیفتد یا به کندی صورت می‌گیرد.

Rate of Corr.



مشاهده می‌شود که با افزایش Cu، خوردگی کاهش یافته است.

ما دما دارد . خون ^{نمای} سطحی از سن رفتن است .



می رود و rate خوردگی بالاست. واکنش کاتی: $H^+ \rightarrow H_2$

PH = 5

در نقطه ۳، در اثر سایش لایه به تدریج از بین رفته است. و در نقطه ۴، در pH
قلیایی، لایه ی هیدروکسید آهن تشکیل می شود. ($Fe(OH)_3$ یا Fe_3O_4) که سرعت
خوردگی را کاهش می دهد.

Velocity - 2

با افزایش سرعت حرکت محلول و ذرات ساییده ، Err. Corr. افزایش می یابد . البته میزان خوردگی بستگی به پایداری لایه ی سطحی دارد .

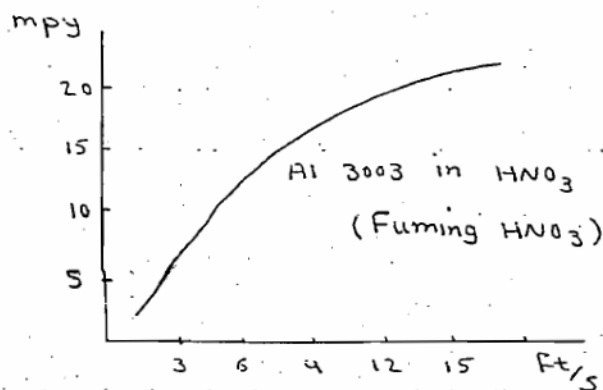
	1 ft/s	4 ft/s	27 ft/s
C. St.	34 mpy	72 mpy	254 mpy
Cu-Sn ← Bronz	45	-	343
Cu-Zn ← Brass	2	20	170
Al Bronz	5	-	236
Cu-Ni	2	-	190
Ti	0	0	0

سرعت بحرانی :

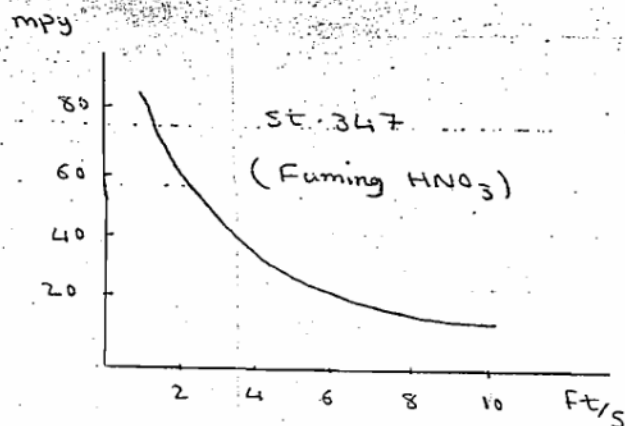
min سرعتی که قبل از آن ، rate خوردگی کم یا متوسط است ، ولی پس از آن به شدت خوردگی افزایش می یابد .

آلارهای مثل برنج ، برنج ، Cu-Ni که طبیعت نرم دارند ، به شدت به سرعت بحرانی حساسند . چون یک لایه ی سخت اکسید پس در سطح آن ها تشکیل می شود که پس از رسیدن به سرعت بحرانی ، از بین می رود و خوردگی بسیار شدید می شود .

اما Ti در همدی سرعت ها یک سرعت خوردگی دارد . چون هم لایه ی سطحی آن (TiO_2) خیلی سخت است و هم طبیعت خودش سخت است . به همین دلیل مقاومت بهتری از خود نشان می دهد .



با افزایش سرعت حرکت نسبی
Al 3003 در اسید نیتریک دودکننده
(Fuming HNO_3) ، سرعت خوردگی
افزایش می یابد .
(اسید نیتریک دودکننده ، مقداری
 HNO_2 دارد .)



اما با حرکت دادن فولاد 347 در
اسید نیتریک دودکننده ، نرخ خوردگی
کاهش می یابد .

در مورد Al در اسید نیتریک دودکننده ، چون HNO_3 داریم ، در سطح Al ، لایه
نیترات آلومینیوم تشکیل می شود که لایه ای مقاوم است و از خوردگی جلوگیری می کند اما
این لایه ، لایه ای نرعی است و با افزایش سرعت ، به سرعت از بین می رود و سبب می شود
نرخ خوردگی افزایش یابد .

در مورد St. 347 ، لایه ای محافظ اسید مضاعف آهن و کروم داریم . اما در
محیط اسید نیتریک دودکننده ، اسید نیتریک این لایه را احیا می کند و لایه از بین می رود
و به همین دلیل نرخ خوردگی بالا است . ولی با هم زدن و افزایش سرعت ، اسید نیتریک
که به شکل گاز است ، از اطراف قطعه دور می شود و لایه احیا نمی شود و نرخ خوردگی
کاهش می یابد .

پس افزایش سرعت ، اثر خود را در پایداری یا از بین بردن لایه ای سطحی نشان می دهد .

سایر عواملی که در Err. Corr. موثر هستند :

3- توربولانس : در حرکت ملامت ، خطوط جریان درهم هستند . در این حالت همیشه

Err. Corr. افزایش می یابد . پس هر جا که لوله خش دارد ، یا به طریق حرکت ملامت

است ، بیشترین Err. Corr. را خواهیم داشت .

4- برخورد (Impigment) : اگر محلول با ذرات خورنده برخورد کند به غلظت ،

نسبت افزایش Err. Corr. می شود. تنش های جذبی - انقباضی من شونده در نهایت به تنش شکست یا کشش می انجامد. (اثر حافظه)

جلسه ی باردهم ، 21.8.1384

پارامترهای موثر در Err. Corr. - ادامه :

- طبیعت فلز یا آلیاژ :

ترکیب شیمیایی فلز یا آلیاژ : مثلاً مقاومت فولاد ضد زنگ به Err. Corr. بیشتر از فولاد معمولی است. چون مقاومت به خوردگی آن بیشتر است. مقاومت به خوردگی فولاد ضد زنگ هم برمی گردد به Cr, Ni موجود در آن.



مقاومت به خوردگی Cr بیشتر از Fe است. کربن با کربن در سطح تشکیل CrC می دهد که سبب افزایش مقاومت به خوردگی می شود.

- افزایش عنصر آلیاژی سووم :

با افزایش مقداری Mo در St. St 316 ، مقاومت به خوردگی و مقاومت به Err. Corr. افزایش می یابد.

عوامل سختی نسبت به Err. Corr. مقاومت بیشتری از خود نشان می دهند. به طرق مختلف می توان یک فلز را سخت کرد :

- solid solution hardening : کل قطعه سخت می نشود. مثلاً با ریختن کاربیدها. بنابراین مقاومت به Err. Corr. هم بالا می رود.

- Case hardening or Surface hardening : یک لایه ی سختی مطابق روی

فلز تشکیل می شود. این سختکاری خیلی برای

افزایش مقاومت به Err. Corr. خوب نیست. چون با ارسن رفتن لایه‌ی سخت سطحی.
مقاومت ارسن می‌رود.

پایه‌های حل می‌نمایند خورنده (Fe و Fe_3O_4 ، Fe_2O_3) ، کاربید کروم دارند
که مقاومت به Err. Corr. را افزایش می‌دهد.

کنترل Erosion - Corrosion :

هم باید Err. و هم باید Corr. را متوقف کنیم.

1- انتخاب مناسب مواد (material selection).
مواد را انتخاب کنیم که مقاومت به خوردگی و سایش بالا دارند. Solid Sol.
... و ...

2- طراحی :
اگر طراحی به گونه‌ای باشد که مسیرهایی برای جریان مداخله یا برخورد داشته
باشیم ، با Err. Corr. مواجه خواهیم بود.

3- تغییر محیط (Alteration of env.)
با تغییر محیط ، هم می‌توانیم Corr. را و هم Err. را کاهش دهیم. مثلاً
اگر از آب دریا و رودخانه استفاده می‌کنیم که حاوی ذرات ریز شن و ماسه است ،
باید یک مخزن بزرگ داشته باشیم که ذرات ته‌نشین شوند. یا می‌توانیم یک سری
مواد کنترل کننده‌ی خوردگی بپاشیم که خوردگی هم کاهش یابد. یا به نحوی
Flow و یا درجه حرارت را کاهش دهیم و ...

4- پوشش دادن (coating)
پوشش‌های سخت که با اسیدی مناسب صورت می‌گیرد ، مقاومت به سایش را

افزایش می دهد. پوشش های مختلف که ذرات سختی دارند، هم سختی را
افزایش می دهند و هم خودشان به عنوان یک محیط برنده و خورنده عمل می کنند.

5- C.P. حفاظت کاتدی

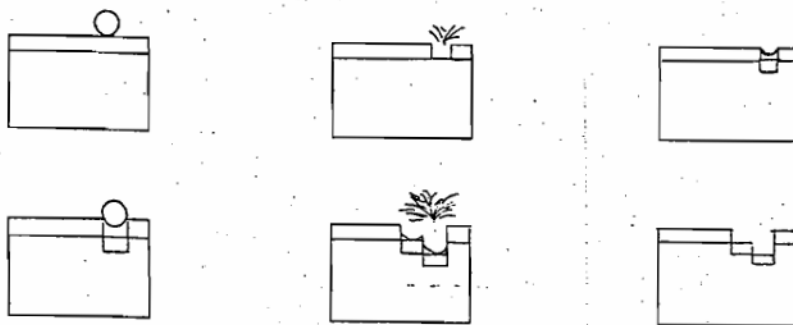
این عامل دقیقاً بر خوردگی موثر است. فلز را به یک ولتاژ منفی وصل می کنیم تا
خورده نشود. به این ترتیب Err.Corr هم کاهش می یابد.

(7)

: Cavitation Damage

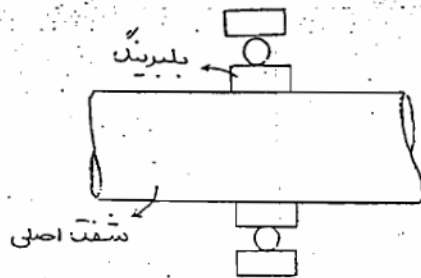
حسارتی است که در اثر آن حفرات مدور داخل فلز ایجاد می شود. اگر فشار داخل
یک سیستم تغییر کند به صورتی که ابتدا باین باید. وبعد افزایش یابد، در فشار کم،
کارهای محلول در سیال خارج شده و ایجاد حباب می کنند. با افزایش فشار، حباب ها
می ترکند و در سطح فلز ایجاد حفره می کنند.

پس Cavitation damage عبارتست از تشکیل (در فشار کم) و ترکیدن (در
فشار زیاد) میلیون ها حباب ریز در سطح فلز که در اثر تغییر در فشار داخل یک سیستم
به وجود می آید. تنش های جزئی ناشی از ترکیدن حباب ها آنقدر جمع می شود که
سبب کنده شدن بخشی از فلز می شود.



معمولاً در پمپ های نفت و آب و ... این پدیده را می بینیم. معمولاً وقتی که محور پمپ
از حالت عادی خود منحرف شده باشد، پمپ روزه می کشد. این صدا همراه با
Cavitation damage است.

: Freting Corrosion



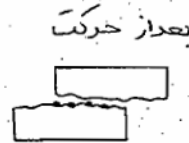
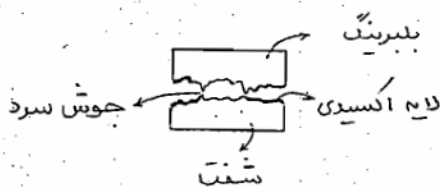
Freting Corr. در محل اتصال بلبرینگ به شفت دیده می شود . (در اتصالات ریل راه آهن یا در ماشین هایی که چرخ های عقب به شفت وصلند یا ...) به این صورت که در اثر حرکت نسبی شفت و بلبرینگ از محل جوش سرد ذرات کنده می شوند و بین دو قسمت قرار می گیرند و سبب خوردگی می شوند .

۱- صورت : wear oxidation

2- oxidation wear

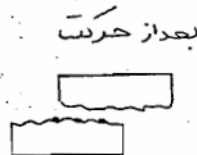
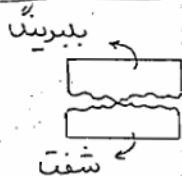
دیده می شود :

oxidation wear :



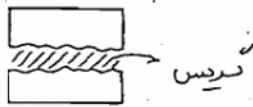
به دلیل تماس با هوا ، در مناطقی از اتصال که شفت و بلبرینگ به هم متصل نیستند ، لایه اکسیدی تشکیل می شود . در اثر سایش ، این ذرات کنده می شوند و بین دو قسمت می افتند و سبب خوردگی می شوند .

wear oxidation :



به دلیل سایش ، ذرات از محل جوش سرد کنده می شوند و در میان دو قسمت متصل شده به هم از شفت و بلبرینگ می افتند . این ذرات در اثر تماس با هوا اکسید می شوند و سبب خوردگی می شوند .

1- استفاده از Lubricant



روانکار سبب می‌شود که هوا در میان دو قسمت متصل شده به هم قرار نگیرد. بنابراین لایه‌ی اکسید سطحی تشکیل نمی‌شود.

2- افزایش سختی یکی از قسمت‌ها یا هر دو بخش جوش خورده به هم تا تحت بار به راحتی جوششان کنده نشود.

3- افزایش اصطکاک بین دو قسمت

4- استفاده از واشر برای کم کردن ارتعاشات و خفت هوا

5- افزایش بار تا لغزش و حرکت نسبی شفت و بلبرینگ کاهش یابد

6- حرکت شفت و بلبرینگ را طوری تغییر دهیم که جفت‌شان باعث حرکت نکند، نه یکی نسبت به دیگری

(8)

(S.C.C.) Stress Corrosion Cracking

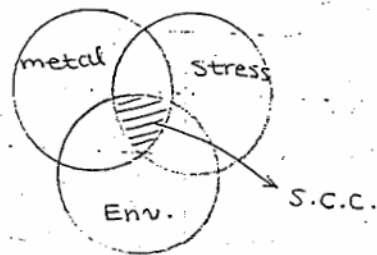
مخيار طراحی قطعات و ... ، نامدت‌ها تنش تسلیم بود . اما مواردی مشاهده می‌شد که در آن‌ها قطعه در تنش‌های خیلی کمتر از تنش تسلیم ، تسلیم می‌شد . مثلاً

- ترک برداری فصلی : گلوله‌های توپ ، پائیز و زمستان را که رد می‌کردند ، دیگر بردارسی خود را نداشتند . پس از بررسی ، مشاهده شد که این گلوله‌ها ترک دارند .

Caustic embrittlement : (شکنندگی قلیایی) در دیدهای بخار یا Boiler

ها و ... که حاوی مواد قلیایی بودند ، در اثر تنش ترک بر می‌داشتند و می‌شکستند .

S.C.C عبارتست از ترک برداری ناشی از حضور همزمان تنش کششی (یا تنش با مولفای کششی و یک محیط خورنده ی ویژه . فلز مستعد هم باید موجود باشد .



سقوط هواپیماها ، آتشسوزی پاناسیاه ها یا آتش سوزی اتوبوس ها ، معمولاً ناشی از این پدیده اند .

همه ی فلزات ، در همه ی محیط ها دچار S.C.C. نمی شوند . در محیط های دریایی فولادهای ضد زنگ به شدت به S.C.C. حساسند . ولی آلیاژهای مس به راحتی در محیط های دریایی مقاومت می کنند . به عکس ، آلیاژهای مس به شدت در محیط های قلیایی آسونایی به S.C.C. حساسند . ولی فولادهای ضد زنگ نه .

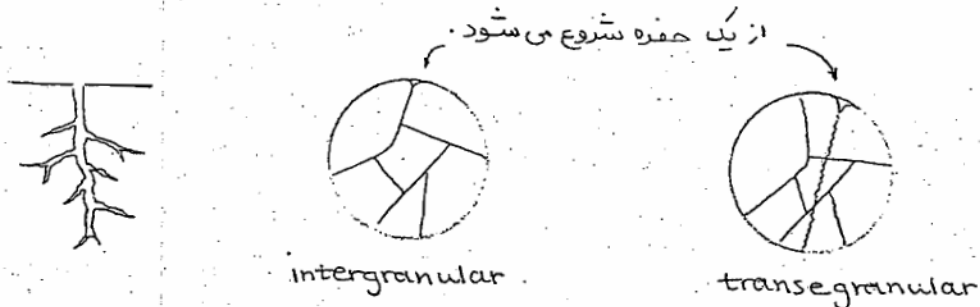
: Crack Morphology

ترک معمولاً یک شاخه ی اصلی دارد ، و شاخه های فرعی . جهت رشد شاخه ی اصلی ، به جهت مولفای کششی تنش عمود است .

intergranular منردانه ای

transegranular روی دانه ای

ترک به دو صورت می تواند رشد کند .



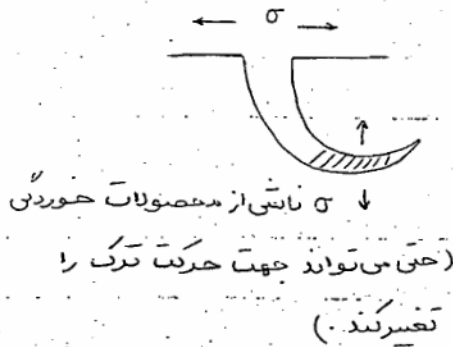
Low or medium load

High load

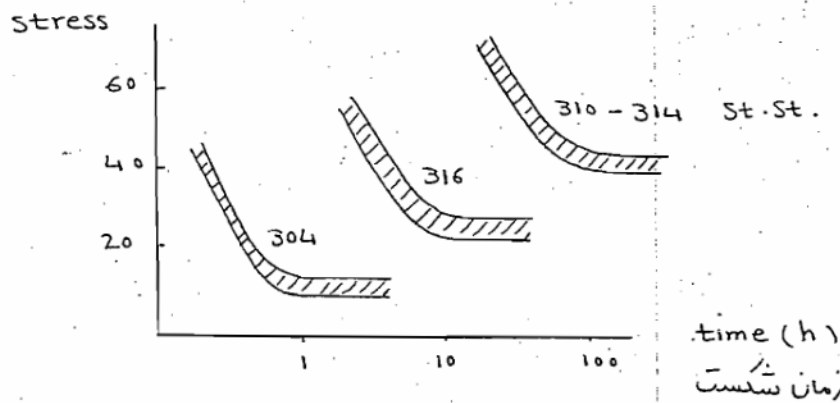
www.iran-mavad.com
سایت مرجع مهندسی مواد

ترک دانه را پاره می کند و در طول آن پیش می رود . (سطح شکست تدریجی)

- تنش در سیستم به صورت های مختلف ایجاد می شود : - applied (اعمالی)
 Thermal (حرارتی) -
 Residual (باقیمانده) - ناشی از کار سرد، شکل دهی و ...
 Wedging (محصولات خوردگی) - محصولات خوردگی حجم زیادی دارند که می توانند تنش اعمال کنند.

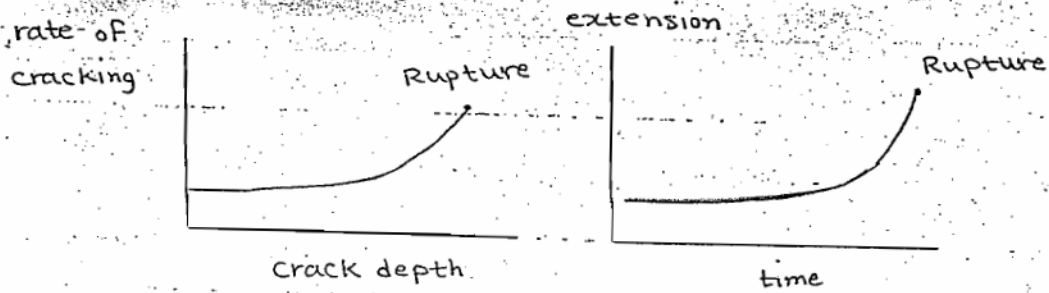


σ_{min} ای هست که اگر ماده تحت آن قرار گیرد، یا نمی شکنند یا در زمان طولانی می شکنند.
پس با کاهش Load، می توان زمان شکست را طولانی می کنند.



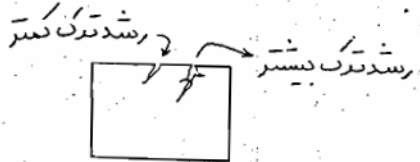
σ_{min} بستگی به ترکیب شیمیایی، غلظت و مقاومت آن به S.C.C. دارد. آلیاژهای زیرکونیوم در مقابل تنش های تشعشعی بسیار مقاومت می کنند و Core های برج های رادیواکتیو را از این آلیاژ می سازند.

تنش ناشی از خوردگی و از حدی کمتر باشد
 رابتر ترک ها و عیوب جمع نشوند



هیچ رابطی خطی بین شروع ترک و زمان شکست وجود ندارد. با افزایش عمق ترک سرعت رشد ترک هم زیاد می شود.

رشد ترک بر داری به این صورت است که عمق ترک ابتدا خیلی کم است. ولی وقتی عمق ترک زیاد شد، سریعاً رشد می کند تا به شکست بینجامد.

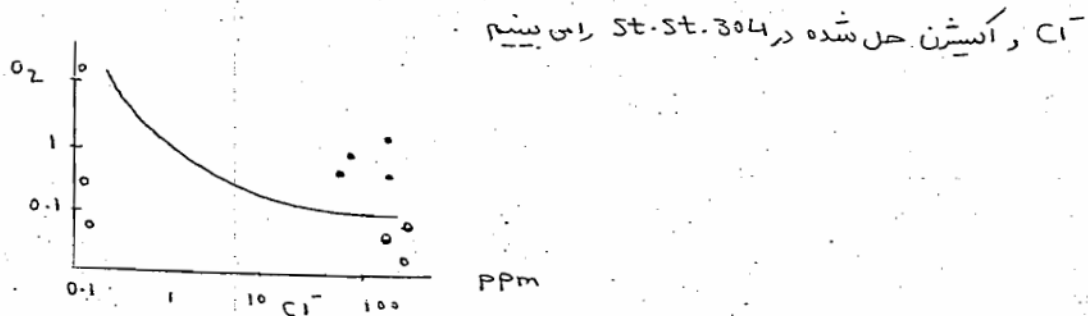


پس به محض ترک خوردن باید Load را کم کنیم. (ممکن است 6 سال طول بکشد تا قطعه ترک بخورد ولی پس از ترک خوردن، قطعه در طول 6 ماه بشکند.)

عائتورهای محیطی موثرتر S.C.C. :

- اکسیدکننده ها
- کربنات ها (ترک ها اکثر از کربنات ها شروع می شوند.)

وجود اکسیدکننده ها غالباً اثر زیادی در تبایل به ترک خوردن دارد. در منحنی زیر اثر



Cl^- و اکسیرین حل شده در St-St. 304 را می بینیم

• انهدام
• عدم انهدام

بیشترین شکست در حضور O_2 زیاد رخ می دهد. در $50-50$ است. و در غیاب Cl^- و نیز O_2 شکست اتفاق نمی افتد.

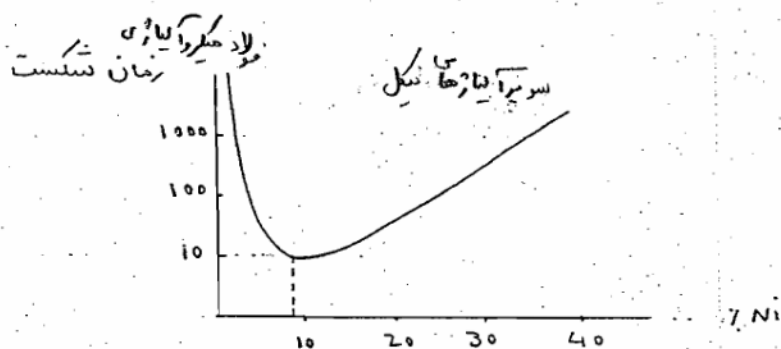
دما و حالت فیزیکی محیط هم از عوامل موثر بر S.C.C هستند.

جلسه ی دوازدهم : 84.8.24

در انتخاب مواد برای مقاومت به خوردگی، اولین عامل آن است که ماده لایه ی سطحی داشته باشد. البته طبیعت ماده هم باید مقاوم باشد. (مس، برنج، ویرنر و ... به سرعت از سرعت حد می گذرند و مقاومت خود را از دست می دهند.)

ادامی S.C.C :

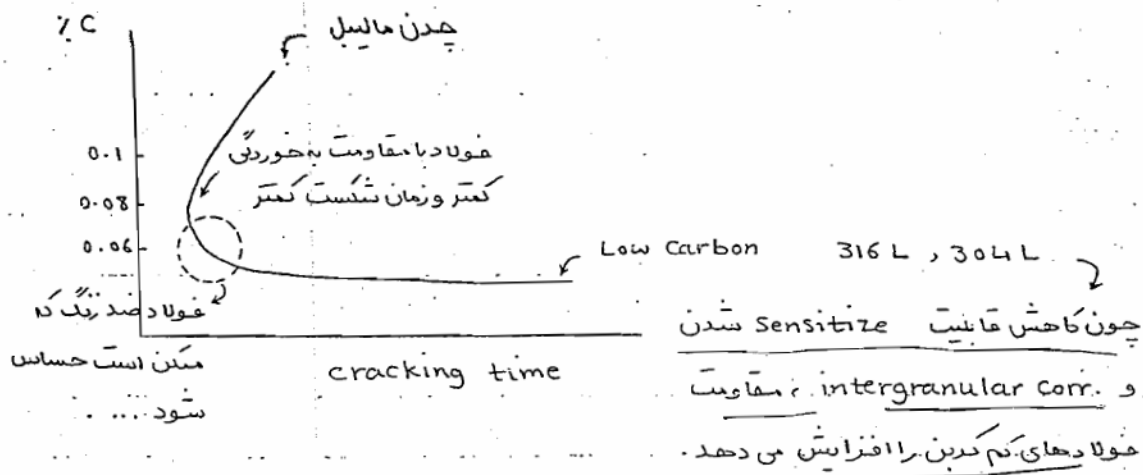
- پارامترهای متالورژیکی در S.C.C :



در درصد های کم نیکل (مثلاً فولادهای میکروآلیاژی)، این مقدار کم نیکل، مقاومت خوبی به فولاد می دهد. با افزایش درصد نیکل، زمان شکست کاهش شدید می یابد. در حدود ۱۵٪ نیکل، به min زمان شکست می رسیم. این محدوده، محدوده ی فولاد ضد زنگ است. و چون احتمال sensitize شدن و pit زدن و ... بالاست، زمان شکست کاهش یافته است.

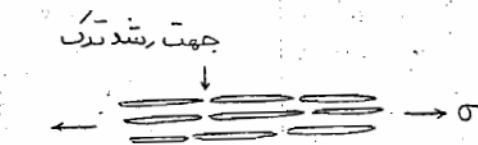
مجدداً با افزایش درصد نیکل و ایجاد آلیاژهای نیکل، مقاومت خوبی حاصل می شود. و زمان شکست افزایش می یابد. چون به سوپر آلیاژهای نیکل می رسیم.

پس ترکیب شدیداً بر حساسیت به S.C.C. موثر است.

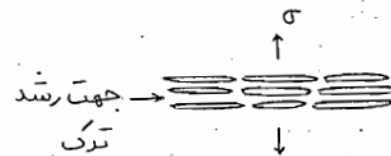


شکل و جهت گیری ترجیحی دانه ها

Preferential orientation of grains :



در حالتی که بار در جهت نورد به فلز وارد شود، احتمال عبور ترک از مرز دانه ها خیلی کم است.



در این حالت احتمال رشد ترک و شکست زیاد است. چون تعداد مرز دانه ها در این مقطع زیاد است.

پس همواره باید در جهت نورد به ورق بار وارد شود.

ترکیب و توزیع رسوبات:

Composition and distribution of ppts.

مثلاً رسوبات کاربید کروم و یخس آن در مرز دانه ها، مقاومت به S.C.C. را کاهش می دهد. اگر در فولاد ضد ترک رسوب کاربید منبثر تشکیل نشود، مشکلی نخواهیم داشت.

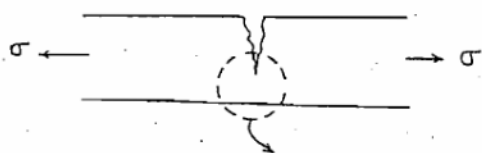
حتی کاهش نیکل در مرزها، هم به اندازه ی کروم موثر نیست. (در فولاد ضد ترک، Cr مقاومت به خوردگی ایجاد می کند، اما نیکل آستنیت را بست. (آستنیت فاز مطلوب ماست.))

- واکنش نایجایی ها روی هم : Dislocation interaction
نایجایی ها می توانند درهم قفل شوند یا به نوعی به رشد ترک ها کمک کنند.

- استحاله ی فازی : Phase transformation

- استحاله ی فازی به سه صورت می تواند ایجاد شود :
- 1- عملیات حرارتی
 - 2- تنش مکانیکی
 - 3- زمان

وقتی مقطع تحت تنش است، ممکن است استحاله ی فازی رخ دهد و مثلاً آستنیت به مارتنزیت یا فزیت تبدیل شود. این فازها نسبت به σ حساسیت بیشتری دارند و به رشد ترک کمک می کنند. سرعت حرکت ترک در محیط فازها بسیار از محیط دلتا است.



در نوک ترک، به دلیل اعمال تنش زیاد استحاله ی فازی رخ می دهد (ساختار شبکه ی کریستالی تغییر می کند). و مثلاً M تبدیل می شود که در محیط خورنده زودتر حل می شود و ترک سریع رشد می کند.

جلسه ی سیزدهم ، 28.8.84

مکانیزم های S.C.C. :
هنوز مکانیزم دقیق S.C.C. مشخص نشده است. چون پارامترهای بسیاری در آن مؤثرند. اما در جایی که عامل فلز مسعد، محیط خورنده ی ویژه و تنش را تعیین

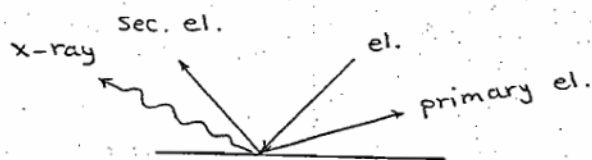
داشتن باشیم ، وقوع S.C.C. حتی است . مکانیزم S.C.C. می تواند یکی از چهار عامل زیر باشد :

۱- شکست در اثر پارامترهای متالورژیکی :

۱- هم صفحه بودن نابجایی ها Dislocation Coplanarity

اگر نابجایی ها هم صفحه باشند ، ترک راحت تر رشد می کند . اما اگر در صفحات مختلف باشند ، حلوی رشد ترک را می گیرند .

(نابجایی ها را با TEM می توان دید . (الکترون از فاصله ای اندک ها هم عبور می کند .)



SEM : $\lambda = 10 \text{ nm}$
 $M = 300,000 \times$

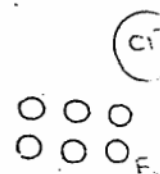
TEM : $\lambda = 0.01 \text{ nm}$, $E = 1,000,000 \text{ eV}$
 $M = 24 \text{ Million } \times$

2- Stress aging & microsegregation

در اثر تنش ، ساختار قطعه تغییر می کند و پیر می شود . (زمان در این aging خیلی اثر نیست .) این ها در اثر تنش در نوک ترک از جای خودشان جدا می شوند و از سر راه ترک کنار می روند . بنابراین ترک به راحتی رشد می کند .

3- adsorbtion (جذب سطحی)

← باند Cl-F بسبب ریسبت شدن باند Fe-Fe می شود .



و سن به راحتی آنم ها را کنار می زنند و ترک رشد می کنند

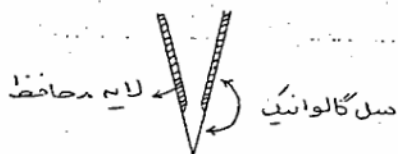
2- عوامل مربوط به حلالت (Dissolution)

1- تراش تنش ، به دلیل تغییر تغییر فاز یا ... ، حلالت در نوک ترک زیاد است .

مهاجرت یون کربن

2- Film Formation at cracking walls

تشکیل فیلم محافظ در دیواره ی ترک ، سبب تشکیل سل گالوانیک بین مناطقی از دیواره که لایه ی محافظ دارند ، و لبه های جدید ترک که هنوز لایه ای بر سطح آن ها تشکیل نشده است می شود .



metal

3- Noble material enrichment

در اثر حل شدن آهن ، غلظت Cr و Ni هم زیاد می شود و سل گالوانیک تشکیل می شود .

4- Film rupture

لایه ی سطحی در برخی نقاط از بین می رود و از همان نقاط خوردگی ادامه می یابد . دلیل اینکه ترک شاخه های فرعی دارد ، همین است .



3- هیدروژن :

هیدروژن کوچکترین اتم است و می توان گفت هرچه در کثافات موجود است ، از هیدروژن درست شده است . هیدروژن می تواند داخل شبکه ی فلزات نفوذ کند و سبب شکنندگی شود .

1- Hydride Formation

هیدروژن می‌تواند با محتویات داخل فلز ، هیدرید تشکیل دهد . هیدریدها به شدت شکننده اند و یک تنش کوچک می‌تواند منجر به شکست قطعه شود .

2- Hydrogen embrittlement

تشکیل گاز هیدروژن در اثر تجمع اتم‌های هیدروژن که تنش اضافی به قطعه اعمال می‌کند و سبب شکست آن می‌شود .

4 - Mechanical

1 - Tunnel pitting

مناطق از ترک که ضعیف هستند ، pit می‌زنند و شروع می‌کنند به خورده شدن .

2- Wedging

محصولات خوردگی معمولاً حجم زیادی دارند و خودشان به قطعه تنش وارد می‌کنند .

Prevention :

1- Lowering stress : → افزایش زمان شکست

2- آلیاژهای مس در محلول‌های آمونیاکی خورده می‌شوند و فولادهای ضد زنگ در محلول‌ها -

ی حاوی Cl^- .

3- Changing alloy → مثلاً تبدیل آلیاژها به سوپر آلیاژهای مثلاً Ni نیکل ، درپره‌های توربین هواپیما .

4 - C.P.

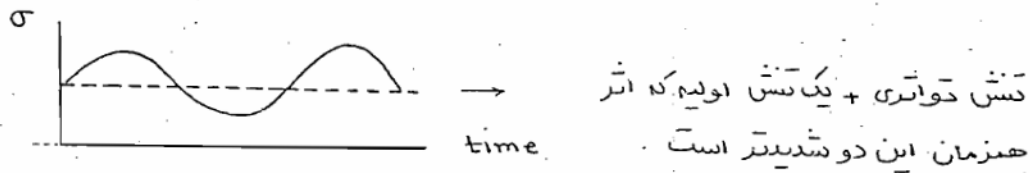
5 - Inhibitors

6 - Coating → پوشش می‌تواند جلوی خوردگی یا جذب سطحی را بگیرد

7- Shot-pinning :
 سنجش پاشی مقداری از تنش های باقیمانده را می تیرد و خنثی می کند.
 هم با اعمال تنش می توانیم دولتهای ترک را هم آوریم.
 ترک که بسته بند ، رشدش هم متوقف می شود.

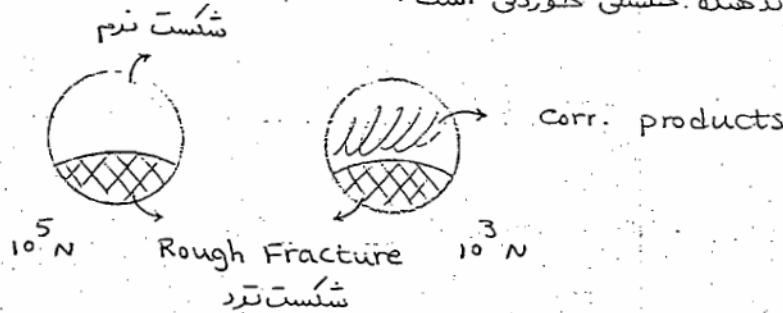
Corrosion Fatigue :

Fracture under repeated cyclic stressing

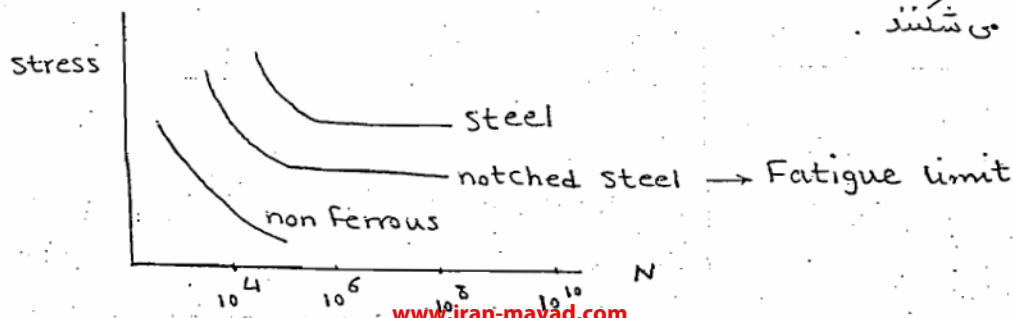


اگر تنش توانی در محیط خورنده اعمال شود ، قطعاً در Fatigue limit های به مراتب پایین تر از حد واقعی اش دچار شکست می شود .

اگر سطوح شکست را مورد بررسی قرار دهیم ، وجود محصولات خوردگی در محل شکست نرم ، نشان دهنده خستگی خوردگی است .



غلزات آهنی معمولاً یک تنش min دارند که اگر تنش سیکلی در آن σ به آن ها وارد شود ، یانی شکست ، یا در زمان طولانی می شکستند . با notch دار کردن ، این σ_{min} کاهش می یابد . غلزات غیر آهنی حد خستگی ندارند و هر قدر که تنش را کم کنیم ، با رهم می شکستند .



رشد های جلوگیری از ... Cor. Fatigue همانند S.C.C است .

- High cycle Fatigue : تماس محیط خورنده با قطعه در حال تنش سیکلی کمتر است .

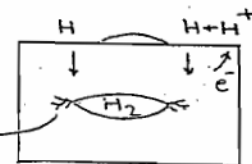
- Low cycle Fatigue : تماس محیط خورنده با قطعه تحت تنش بیشتر است . پس این حالت خطرناک تر است .

جنبه های مکانیکی خوردگی :

Hydrogen Damage :

هیدروژن به انواع مختلف می تواند سبب انهدام قطعه نشود .

- Blistering (تاول زدن)



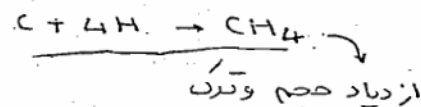
انبساط هیدروژن در اثر افزایش دما، سبب ترک خوردن می شود .

تاول سطحی هنگام آبکاری فلز ، که فلز را به قطب منفی می بندند دیده می شود .

- Hydrogen Embrittlement → تولید هیدرید

- Hydrogen Attack

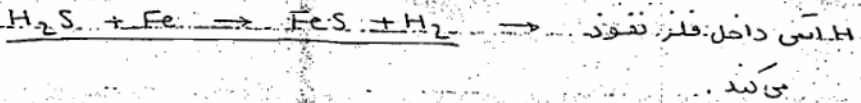
- Decarburization



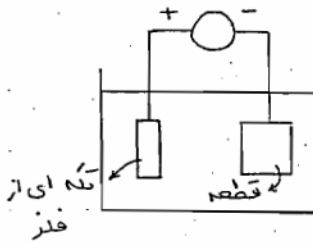
فرآیندهای شکیل دهنده ی هیدروژن :

1- Corrosion : فرآیند خوردگی ایجاد هیدروژن می کند .

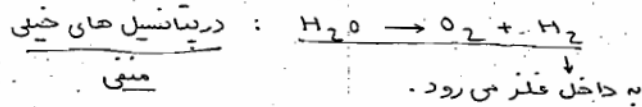
2- محیط های که گاز H_2S دارند . (در محیط های نفتی و باری)



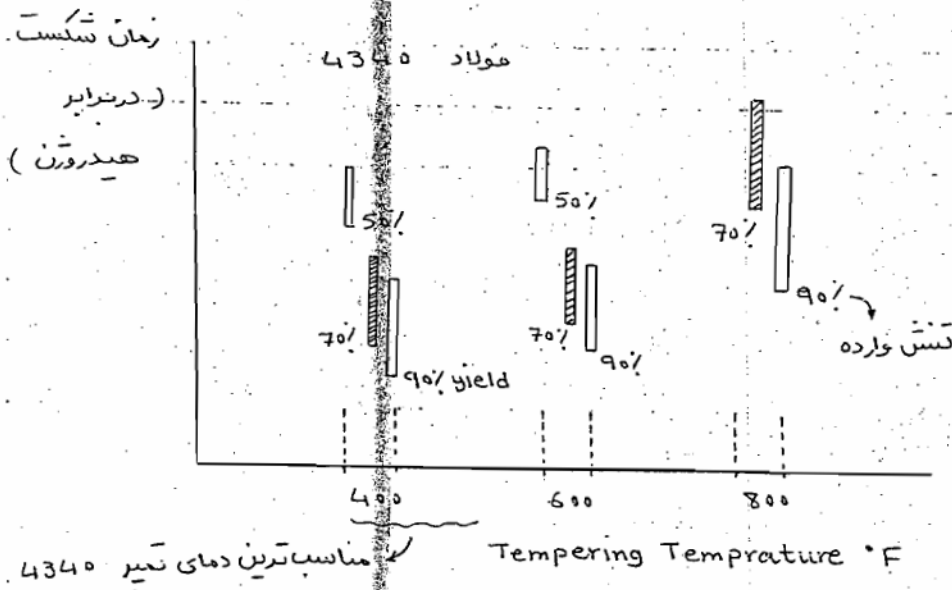
3- فرایند تولید بخار (در Boiler ها درجه حرارت بخار آب را $700^\circ C$ بالا می‌برند که پره های توربین ریزاتورها را می‌چرخاند.)



4- آبکاری فلزی : electro plating

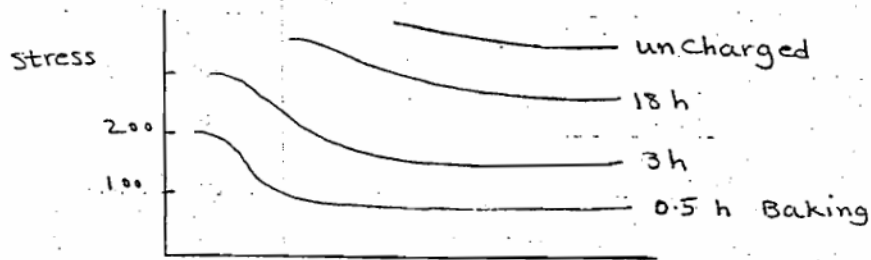


درختی از موارد دیده شده است که هرچه استحکام فلز بالاتر باشد، مقاومت به خوردگی آن کمتر است.



می بینیم که با افزایش استحکام (کاهش دمای تمپر) فلز در مقابل شکست مقاومت کمتری دارد. و در یک استحکام ثابت، با افزایش تنش وارده (50% و 70% و 90% تنش تسلیم) زمان شکست کوتاه تر می‌شود.

هیدروژن به همان صورت که وارد قطعه می شود ، می توان از آن خارج شود . خطر هیدروژن در محدوده ی دمایی $80-100^{\circ}\text{C}$ است . در دماهای کمتر از این محدوده سرعت نفوذ کم است و در دماهای بیش از آن ، هیدروژن در قطعه نفوذ و از آن خارج می شود . پس فلزاتی را که در معرض هیدروژن بوده اند ، در دمای 110°C در یک oven ، اصطلاحاً **Bake** می کنند تا هیدروژن ها خارج شوند ..



زمان شکست نمونه ای که با هیدروژن شارژ شده است

قطعه تحت تاثیر تندی هیدروژن ، ترک نوک تیز دارد . چون تجمع هیدروژن تنش ایجاد می کند که نوک ترک را تیز می کند . اما در قطعه تحت S.C.C. به دلیل وجود حلالیت در نوک ترک ، نوک ترک مدور است .



شکستگی هیدروژن همواره سطح شکست ترد دارد . اما در S.C.C. در خیلی از مواد حالت **intergranular** داریم که راحی از تندی هیدروژن قابل تشخیص است .

روش های کاهش خطر هیدروژن :

- 1- Using Clean Steel
- 2- Using Coating

پوشش غیر فلزی : با اندازه ای نفوذ پذیرند .

پوشش ها

پوشش فلزی : مناسبند : 1- پوشش های Compact که

نفوذ هیدروژن از میان آن ها سخت است

2- پوشش از فلزاتی که با آن ها دارند و آن ها هیدروژن را تبدیل می کنند به مولکول های هیدروژن و فرصت نمی دهند که H₂ آتی در فلز نفوذ کند.

3- Using inhibitors

4- Removing poisons

سولفور آهن (SFe) نفوذ هیدروژن را به داخل فلز افزایش می دهد. AS, TI هم مضرند و تشیل H₂ را تاخیر می اندازند.

End of Mid Term

جلسه چهاردهم 84.9.1

Corrosion Prevention :

1- Material selection

دانش های علمی + تجربیات

St. Steel	HNO ₃ →	St. St. به راحتی در HNO ₃ ، پیسومی شود.
Ni	Caustic →	محیط قلیایی. در صابون سازی و سود و ...
Monel	HF	آلیاژهای نیکل بهترین ترکیب هستند.
Hast alloy	Hot HCl	
Pb	Dil H ₂ SO ₄	
Al	atmospheric	
Sn	distilled H ₂ O	
Ti	Hot oxidizing	به دلیل تشیل TiO ₂ در سطحش →
Ta	Ultimate resistance	
Steel	Concentrated H ₂ SO ₄	

Hast alloy : آلیاژهای نیکل

سوپر

Monel : Ni - Cu

تأثیرات خدنیایی مقاومت به خوردگی را دارد.

2- Metal purification

در فلزات ناخالص، ناخالصی‌ها محل‌های آند و کاتد یا Local action Cell ها هستند.

3- Non metals

Rubber, Plastic, Ceramic, Carbon, Wood, ...

مخصوصاً PVC برای
HCl, ...

مشکلی اصلی شان سولفید
بوی آن‌هاست.

4) Alteration of environments

- changing medium
- Lowering velocity
- Removing oxygen
- Changing concentration
- Lowering Temp.

5) Inhibitors

inhibitor ماده‌ایست که اگر به مقدار کم به محیط خورنده اضافه شود، یا آنرا کسر می‌کند یا سرعت خوردگی را کاهش می‌دهد. مواد مانع‌کننده یا inhibitor ها بر روی کاتد یا آند یا واکنش آن‌ها اثر می‌گذارند.

inhibitor ها سه دسته اند :
Cathodic
Anodic
Film Former

- Cathodic :

برداشتن کاتدی اثر می کنند و با کند کردن احیای اکسیدین و هیدروژن ، خوردگی را کند می کنند .

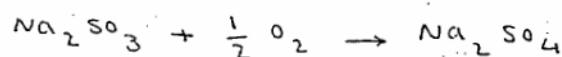
1- Hydrogen Evolution Poison :

مثل As , Ti که سموم خطرناکند و تشکیل H_2 را متوقف یا کند می کنند . اما نمی توانند تولیداتم هیدروژن را متوقف کنند . خطر تری هیدروژنی در ریل پایداری H^+

2- Oxygen Scavengers :

(خفه کننده های اکسیدین)

✓ - Na_2SO_3



این واکنش کند است . یک سری نمک های کربنات به آن می زنند که سرعت واکنش را زیاد کند . اما این کار سبب افزایش املاح می شود .

✓ - N_2H_4 هیدرازین



این ترکیب بدون افزایش املاح آب ، O_2 را می گیرد و واکنش کاتدی احیای اکسیدین را کند می کند . اما ممکن است آمونیاک حاصل نشود که آلیاژهای مس به آن حساسند .

✓ - Zinc Salts

در نقاط قلبی حاصل از تشکیل OH^- (که از احیای اکسیدین به وجود آمده اند) روی می زنند :



در محیط قلبی رسوب می کنند و جلوی خوردگی آهن → فسفات ها

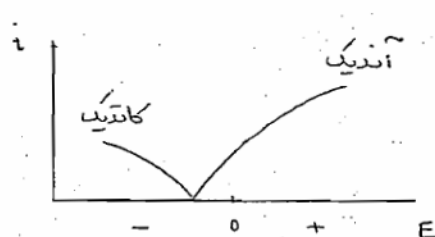
را می گیرند

- Anodic Inhibitors :

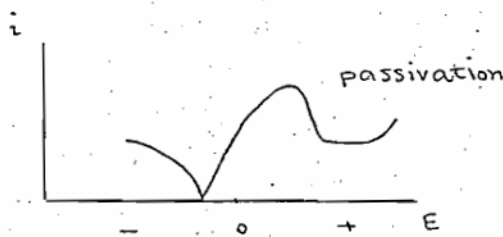
CrO_4^{2-} ، MoO_4^{2-} (مولیبدات ها) ، تنگست ها و به طور کلی XO_4^{n-} های هستند که واکنش آندی را تحت تأثیر قرار می دهند و خوردگی را کنترل می کنند . مثلاً آهن را تبدیل به اکسید آهن می کنند .

- کرومات پتانسیم (واصولاً یون Cr^{6+}) بسیار سرطان زا است . ولی هنوز هم استفاده دارد .

- مولیبدات سدیم : Na_2MoO_4



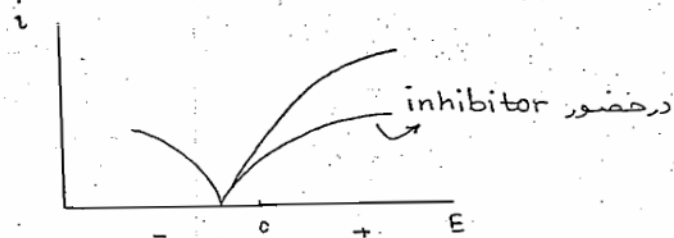
بدون inhibitor



inhibitor

مولیبدات سدیم نمونه را پسو می کند .

علی که برخی inh. ها انجام می دهند ، passivation نیست . بلکه فقط کاهش i_{corr} است .



مکانیزم عمل inhibitor ها :

فرضیه های مختلفی پیشنهاد شد ، ولی نهایتاً یک مکانیزم مورد تأیید قرار گرفت . در ادامه ، این مکانیزم ها را بررسی خواهیم کرد :

1- Oxidative Property

این فرضیه در مورد کرومات درست است. اما در مورد مولیبدات نه. چون اصلاً...
 خاصیت اکسیدکنندگی ندارد. MnO_4^- اکسیدکننده ی قوی است. اما اصلاً به عنوان
 inhibitor عمل نمی کند. آب اکسیژنه هم اکسیدکننده ی خوبی است. اما آن هم
 inhibitor خوبی نیست. البته نکته ی دیگر اینست که در مورد pass ی بودن

2- Buffering Property

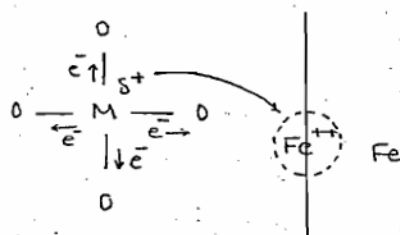
بافت ترکیبی است که نمی گذارد pH تغییر کند. این فرضیه هم رد شده است. چون
 مولیبدات اثر بافر ندارد. ولی inh. است. اما فسفات ها خاصیت بافر دارند،
 در حالی که inh. هم هستند. این از دید بازی در رفتن سطح می شود و خوردگی را تا حدی می اندازد

3- Surface Coverage

مطابق این فرضیه، inh. سطح را می پوشاند و مانع خوردگی می شود. اما در مورد
 مولیبدات یا کرومات صادق نیست. چون مقدار آن ها 100-200 ppm است که
 اصلاً نمی تواند سطح را بپوشاند. (در مورد inh. های آلی این فرضیه درست
 است.)

4- Electrostatic Effect

فرضیه ی مورد قبول در مورد مکانیزم عمل inh. ها همین فرضیه است. گفتیم
 که ترکیب عمومی inh. های آندیک به صورت MO_4^{n-} است.



اکسیرن به دلیل تمایل به گرفتن الکترون، الکترون های پیوندش با فلز را به سمت
 خودش می کشد. بنابراین اسم فلز M، جزیی بار مثبت پیدا می کند و به یون Fe^{++}
 کانی خواهد از سطح کنده شود، نیروی دافعه دارد می کند و مانع حرکت آن می شود.

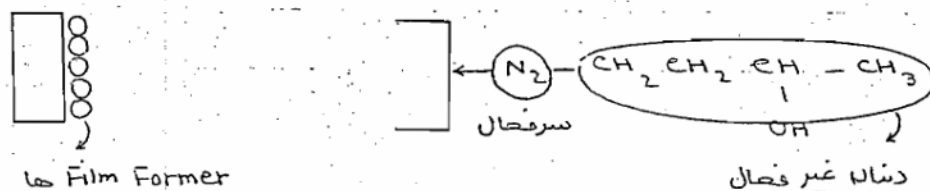
باید فلز - اکسیرن باید اندازه ی خاصی داشته باشد تا اکسیرن بتواند الکترون ها

را به نسبت خوش بکشد. بررسی های انجام شده نشان داد که Tc (تکنیت) - که از شکاف هسته ای Mo به دست می آید - بلندترین پیوند را با O دارد و TcO_4^{2-} هم به عنوان inh عمل می کند.

- Film Forming Inhibitors :

معمولاً ترکیبات آلی هستند که حداقل یکی از عناصر O ، N ، P ، یا S را در ترکیب خود دارند. این عناصر جفت الکترون آزاد دارند که باندی با فلز تشکیل می دهند.

Film Former ها یک سرفعال (O ، N ، P ، S) و یک دنباله ی غیر فعال دارند. و از سرفعال به سطح فلز می چسبند و مانع تماس مایع با سطح فلز می شوند.



گاهی شاخه های جانبی دنباله ها، به هم گیر می بندند و واقعاً لایه ای بر سطح فلز تشکیل می شود که عبور مایع خورنده از لایه ای آن بسیار دشوار است.

Vapor Phase Inhibitors :

ممانعت کننده های فاز بخار. در خوردگی سه فازی استفاده دارند :

مثل لوله های تقطیر که سه فاز خورنده را همزمان داریم : آب + نفت + گاز

inh های آندیک هیدروکربورها ممانعت کننده فاز بخار
Film Former ها

Checking for sensitization (in intergranular corr.)

1) Chemical method :

روش شیمیایی ، روش طولانی و سختی است ، و گاهاً خطرناک .

1) Strauss	16% H_2SO_4 6% $CuSO_4$ Boiling	72 h
2) Oxalic etch	10% $H_2C_2O_4$ 25°C	10 min
3) Streicher	50% H_2SO_4 2.5% $Fe_2(SO_4)_3$ Boiling	120 h
4) Huey	10% HNO_3 Boiling	5 x 48 h
5) Waren	10% HNO_3 3% HF 70°C	2 x 2 h

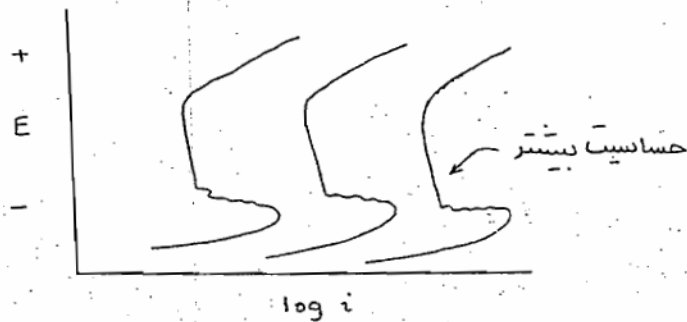
تصاویر متالوگرافی سطح ، امکان ارزیابی حساسیت فولاد را می دهد . در سطح نمونه ، 3 حالت ممکن است مشاهده شود :

Ditch	Dual	Step
↓ فواقی عمیق و عمیق در مرزها	↓ هم مرز خورده شده	↓ خوردگی کمی در اطراف
کاملاً قابل تشخیص است .	و هم خورد دانه	مرزها مشاهده می شود .

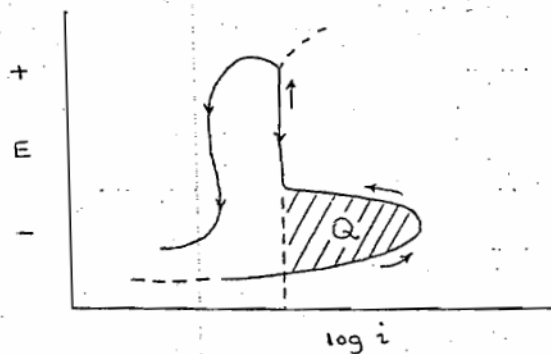
پس با بررسی سطح نمونه می توان گفت که قطعه کم متوسط یا زیاد حساس شده است.

2) Electrochemical Method :

هرچه حساسیت قطعه بیشتر باشد، نمونه i_{corr} بیشتری از خود نشان می دهد.



effect of sensitization on anodic polarization :



در منطقه $transe\ passive$ ، اگر E را مجدداً کاهش دهیم ، ممکن است در مسیر جبهه مشخص شده در نمودار (\uparrow) برگردد یا در همان مسیر قبلی . اگر نمونه حساس شده باشد ، در مسیر قبلی بر می گردد . چون قسمت هایی که به دلیل حساسیت $passive$ نشده اند ، دچار خوردگی می شوند .

Q مقدار الکتریسیته ای است که برای حلالت مرزدانه مصرف می شود .

$$P_a \left(\frac{C}{cm^2} \right) = \frac{Q}{GBA}$$

پارامتر حساسیت

مقدار الکتریسیته در واحد سطح

www.iran-mavad.com

مرجع دانشجویان و مهندسين مواد

$$GBA = A_s (5.09 \times 10^{-3} \exp(0.347 X))$$

Grain Boundary Average Surface area ASTM grain size

(اندازه دانه در مرز دانه موثر است. در اندازه دانه ی ریزتر، مرز دانه ی بیشتری داریم و Q بر عدد بزرگتری تقسیم می شود.)

P_a value

< 2 unsensitized

2-5 slightly sensitized

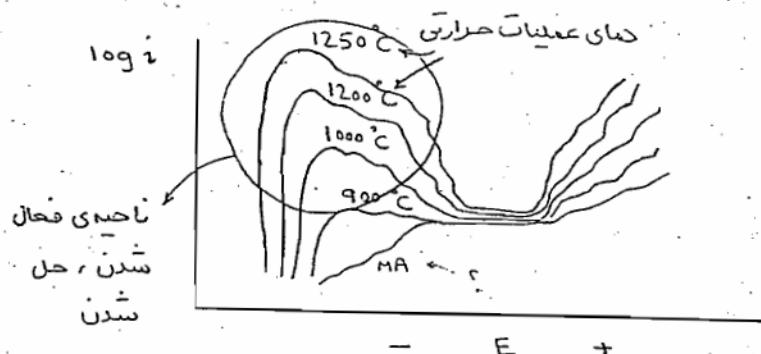
5-15 sensitized

> 15 Heavily sensitized → هم مرز دانه و هم خود دانه در معرض خوردگی اند.

Q را هم می توان به صورت هندسی بدست آورد. و هم بصورت آزمایشی.

: Cathodic Polarization

به دست E های منفی بیش می رویم تا حساسیت قطعات مشخص شود.



$$Q = \frac{m}{M}$$

با توجه به منحنی های فوق، تقاضای که در ۹۰۰°C عملیات حرارتی شده، اصلاً حساس نشده است.

6) Design

اگر طراحی مناسب کرده باشیم، می‌توانیم از خوردگی جلوگیری کنیم. در واقع طراحی مناسب، همانند انتخاب مواد، مقدم بر جنبه‌های دیگر حفاظت از خوردگی است.

مسائلی که در طراحی مهم است:

1- wall thickness

2- Reliable طراحی قابل اطمینان باشد

3- Effective طراحی موثر باشد

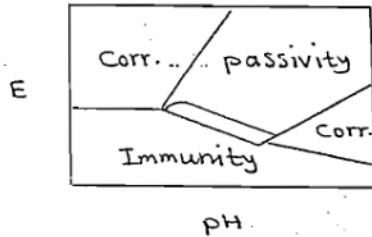
4 - Design rules

- 1- استفاده از جوش به جای پرچ.
- 2- مهارن را برای تخلیه‌ی کامل طراحی کنیم.
- 3- سیستم را طوری طراحی کنیم که به راحتی بتوانیم قسمت مصیوب را تعویض کنیم.
- 4- از تمرکز تنش و تنش اضافی در سیستم جلوگیری کنیم.
- 5- از تماس غلظت غیرهم جنس جلوگیری کنیم.
- 6- از جنس‌های شدید پرهیز کنیم.
- 7- مشخصات (جنس، ضخامت، ترکیب و ...) همه‌ی مواد را داشته باشیم.
- 8- روش‌های عملیاتی و بارش را رعایت کنیم.
- 9- از لرزش جلوگیری کنیم.
- 10- در نگهداری تأسیسات دقت کنیم. (جداره‌ها را خشک کنیم بعد هوای خشک داخل تأسیسات پمپ کنیم).
- 11- از نقاط داغ (Hot spot) جلوگیری کنیم.
- 12- از ناهمبندی در سیستم (از نظر غلظت و دما و ...) جلوگیری کنیم.

7) Cathodic Protection (C.P.)

اگر بتوانیم الکترون‌های حاصل از فلز را به آن برگردانیم ، دیگر خوردگی صورت نمی‌گیرد .

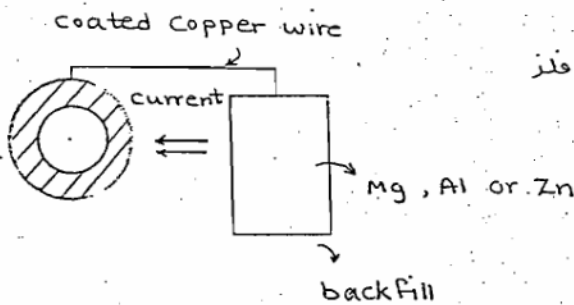
In 1844 , Davy used C.P. in British navy .



منطقه‌ی Im. در پتانسیل‌های منفی است . اگر فلز را در این منطقه نگه داریم ، حفاظت خواهد شد . حفاظت کاتدی هم بر همین اساس است .

حفاظت کاتدی به دو شکل صورت می‌گیرد :

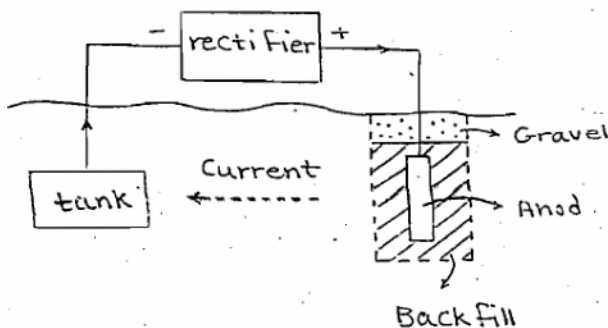
- Sacrificial Anod آند فداشونده



آند فداشونده به فلز الکترون می‌دهد و فلز خورده نمی‌شود .

- Impressed Current جریان القایی

جریان را از یک منبع DC به فلز می‌دهیم .

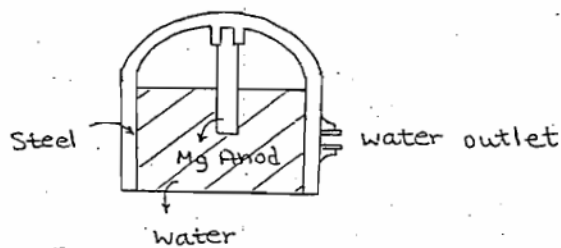


اساس این روش این است که فلز باید در داخل اکسیدولیت (مثلاً زمین یا ...) غوطه‌ور باشد.

مقطع‌ی مورد حفاظت به قطب منفی وصل می‌شود. آند فقط برای برقراری مدار جریان است و نقش دیگری ندارد.

Backfill: ریج + بتونیت + کربن (که هدایت داشته باشد). - و می‌تواند به طور یکنواخت الکترودها را به زمین اتصال دهد.

مثال: مخزن آب گرم کن:



در سیستم ... Impressed ، معیار انتخاب جریان که باید اعمال کنیم ، i_{Corr} است. و این مقدار جریان به rectifier ، set می‌شود.

Structure	Env.	Condition	Corr. density — mA/ft^2 —
Tank	Hot H_2SO_4	static	50,000
Pipelines & storage tanks	undergrounded (Soil)	"	1-3
Pipelines	Fresh water	Flowing	5-10
Water Heater	Hot, Fresh water	Slow Flow	1-3
Piling / Piling / برای حفاظت ساحل	Sea water	Tidal Motion حرکت موجی	6-8
Reinforcing Rods	Concrete	Static	0.1 - 0.5

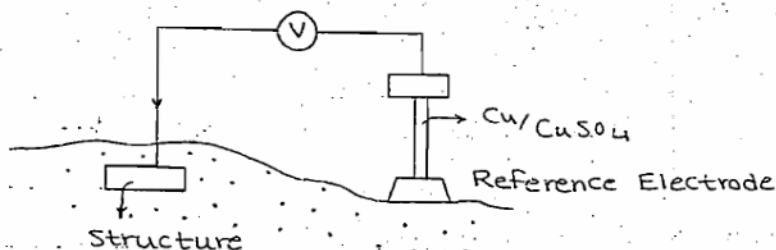
پس دو معیار را باید در نظر بگیریم که برای آن چنین مهم هستند:

۱- جریان که همان i_{Corr} در محیط است.

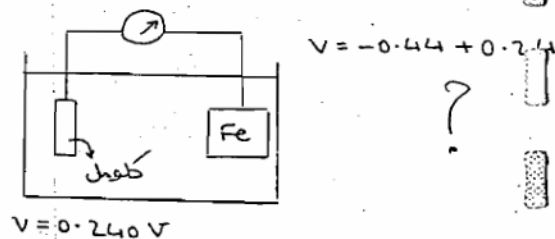
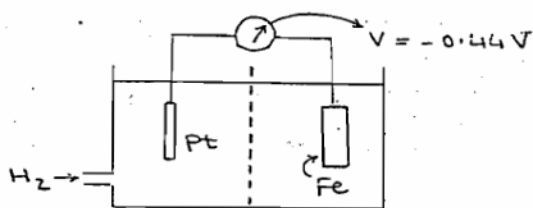
۲- پتانسیل باید کمتر از -0.65 V (خط بین Fe و Fe^{2+} در دیاگرام پورب در آلترود استاندارد Cu/CuSO_4 باشد ...) باشد که این برابر $E = -0.85 \text{ V}$ در استاندارد Cu/CuSO_4 باشد.

در کمتر از این پتانسیل، فلز حفاظت نمی شود و آندپاشی خیلی بیشتر باشد، چون محیط مرطوب است، H_2O تجزیه می شود به H_2 و O_2 و در این حالت H_2 وارد عطر می شود و مشکل ساز می شود.

پس پتانسیل حفاظت، -0.85 V است، در آلترود Cu/CuSO_4 .



Cu/CuSO_4 هم یک آلترود استاندارد است، مثل آلترود پلاتین.



آلترود پلاتین

آلترود Cu/CuSO_4

برای تنظیم آن برای آند فداشونده ، از جدول زیر استفاده می کنیم :

	Mg	Zn	Al-Sn
Theoretical Consumption lb/ampere . year	9	23	6.5
Actual Consumption lb/ampere . year	18	25	16-20
Potential .vs. Cu/CuSO ₄	-1.7	-1.15	-1.3

این پتانسیل ها قدرت الکترولیز را برای رساندن الکترون نشان می دهد.

$$E^{\circ}_{Mg} = -1.9 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Zn} = -2.6 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Al} = -1.6 \text{ V}$$

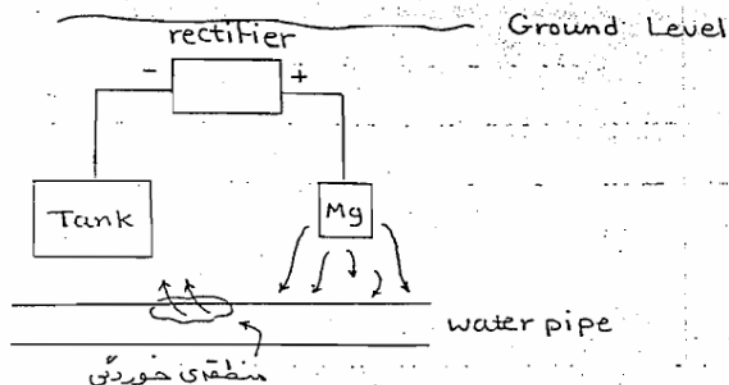
Material	Typical application	Typical loss lb/ampere . year
Scrap Steel	Soil - Fresh & Sea water	20
Al	" "	10-12
Graphite	Soil - Fresh water	0.25 - 0.5
High Silicon	Soil - Fresh & Sea water	0.25 - 1
Lead	Sea water	0.1 - 0.25
Platinized Titanium	Sea water	nil

در \dots Impressed استفاده می کنیم ، به قطب + وصل است و جریان هم

آن می شود . از روی مقدار Loss (از جدول بالا) مقدار مادی لازم را پیدا

می کنیم . مسوره از پلاتین یا تیتانیوم پلاست شده استفاده می شود .

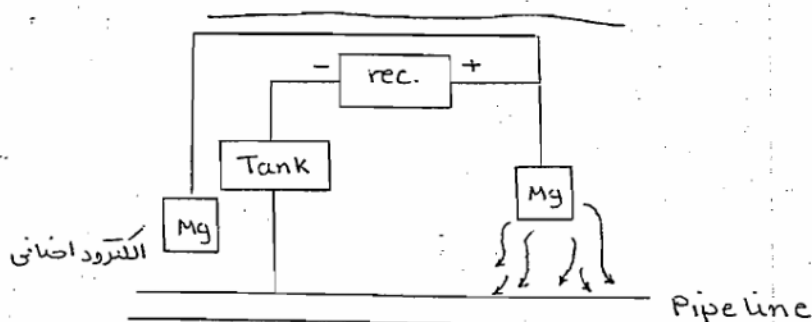
جریان های سرگردان : Stray Current :



جریان ها وارد خاک شده و از طریق آن به لوله می رسند و سبب خوردگی آن می شود .

مثلاً می بینیم که نزدیک پمپ بتئین (که تانک آن زیر زمین حفاظت می شود) لوله ی آب ترکیده است . یا در ایستگاه های مترو و قطارهای برقی که ولتاژ کشیدی بطور ناگهانی وارد می شود ، این ولتاژ به حفاظت لوله های اطراف آن اثر می گذارد و سبب خوردگی می شود .
پتانسیل

برای جلوگیری از اثر جریان های سرگردان ، یا لوله را به زمین وصل می کنند (earth می کنند تا جریان خارج شود) یا از روش زیر استفاده می کنند :



به این ترتیب لوله هم حفاظت می شود .

دو سیستم حفاظت کاتدی ممکن است روی هم اثر بگذارند . به همین دلیل سیستم حفاظت خطوط آب رگاز و ... باید باهم هماهنگ باشند .

استفاده از ... Impressed یا آند فدا شونده ، بستگی به نوع سازه دارد. مثلاً در
بستر دریا یا بدنه ی کشتی ها چاره ای جز استفاده از آند فدا شونده نداریم. اما کدام آند
فدا شونده ؟ Mg ، Zn یا Al ؟ این به عوامل مختلفی وابسته است :

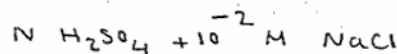
1- محیط

در محیط های دریایی یا محیط هایی با خوردگی بالا ، باید از Al استفاده کنیم که خوش
خیلی سریع خورده نشود. در دریا ، بر سطح Al ، لایه ی Al_2O_3 تشکیل می شود. این
سبب می شود که Al اصلاً خورده نشود تا از سازه محافظت کند. در حالتی که ما می-
خواهیم آند با نرخ دلخواه ما خورده نشود ، می توانیم از آلیاژ $Al-Zn-In$ استفاده
کنیم.

در محیط دریایی ، Mg مناسب نیست. در خاک مصوبی مناسب است.. اما در
خاک خیلی خورنده هم Mg خورده می شود.

2- خوردگی محیط

304 St-St :



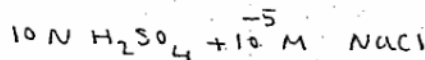
Corr. rate (mpy)

.14

Corr. rate (mpy)

0.025

پس از حفاظت



1930

0.016

3- شرایط محیطی

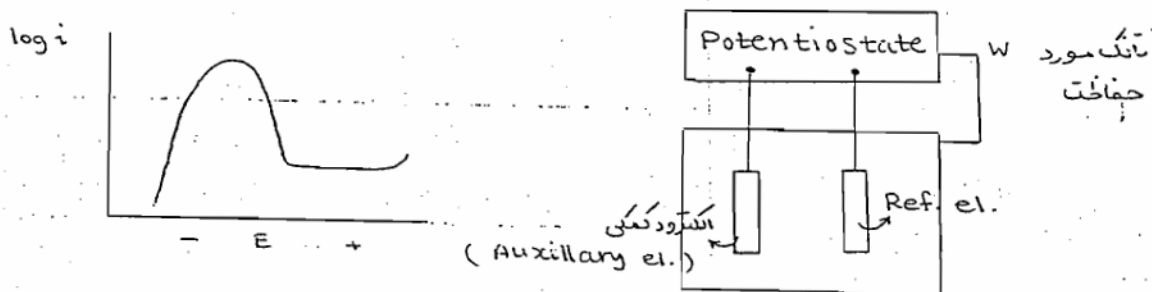
4- قدرت پرتاب و خطرانی

در جایی که آند قدر مقاومت بین آند و محیط بالاست که آند نمی تواند با پتانسیل $V -0.85$ -
الکترون چهارم محیط ببندد ، باید از فلز قوی تر (Mg) استفاده کنیم که قدرت

پرباب الکترود را داشته باشد.

8). Anodic Protection

برخی فلزات active - passive هستند و می توانند در یک i_{pass} خورده شوند. اگر فلز یا سازه را در شرایط passive نگه داریم، محافظت می شود. در مورد مخزن های فولادی حاوی اسید سولفوریک، می توانیم از طریق حفاظت آنودی کاری کنیم که لایه ای داخلی مخزن خورده نشود.



(از پتانسیو استات، سازه ترچینان خارج می شود، نه آنترود کمکی، آنترود مرجع و سازه ای مورد حفاظت اتصال می یابد.)

Potentiostat، پتانسیل را به سمت E های مثبت تر می برد تا به E_{pass} برسد. سپس پتانسیل را در همان جا نگه می دارد. در این حالت سازه با i_{corr} کمتر خورده می شود. پتانسیو استات باید به سیستم جریان دهد. به دو صورت:

۱- i_{corr} را کمتر افزایش می دهیم تا به $i_{critical}$ نرسد و بعد کاهش یابد و سازه با $i_{corr, pass}$ خورده شود.

2 -

Env.	°F		Current Density mA/ft ²	
			To Passivate	To Maintain
H ₂ SO ₄ M	75	316 St-St.	2100	(11)
15%	"	304	390	(67)
45%	"	304	165,000	830
93%	"	Mild Steel	4400	(11)
H ₃ PO ₄ 75%	"	"	33,000	19,000

می توانیم به راحتی انتخاب کنیم.

فولاد معمولی در اسید غلیظ تر راحت تر پسیو می شود. (از بالا به سمت پایین در جدول).

گاهی مخزن باید پر باشد تا سقف آن هم حفاظت شود.

مقایسه حفاظت کاتدی و آنودی :

✓ آنودی برای فلزات active-pass. به کار می رود. اما حفاظت کاتدی برای همه ی فلزات (از نظر کاربردی).

✓ از نظر خوردگی : حفاظت کاتدی : کم یا متوسط
حفاظت آنودی : متوسط تا بیش از حد

✓ از نظر هزینه ها : هزینه ی نصب : در آنودی بالاست (پتانسیو سبات)
هزینه ی عمل و کاربرد : هزینه نگهداری حفاظت آنودی کمتر است. در حالی که در حفاظت کاتدی، هزینه ی عمل بالاست، باید پتانسیل ها را بطور مرتب، چک کنیم.

مثبت تر از -0.85 V ← اصلاً حفاظت نمی شود.
منفی تر شدن از -0.85 V ← آب به روی پوشش ها نفوذ می کند، تجزیه می شود، هیدروژن زیر پوشش جمع می شود که این سبب تاول زدن پوشش و شل شدن آن می شود.