

به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



## مقدمه:

پدیده خوردگی و نقش آن در موادی که در تأسیسات و ماشین‌آلات مختلف در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای اهمیت بسزائی می‌باشد. خوردگی را می‌توان به صورت واکنش بین فلز و محیط اطراف آن توصیف کرد که بر اثر این واکنش فلز وارد محیط اطراف خود می‌شود یا تبدیل به یک فاز بین فلزی با ویژگی اکسیدی می‌شود این عمل در نهایت به ایجاد حفره - سایش و کاهش استحکام مکانیکی فلز منجر می‌شود که می‌تواند باعث شکست و تخریب آن شود.

خوردگی عامل بخش عمده‌ای از تخریب و انهدام سازه‌های فلزی و غیر فلزی است و اهمیت آن نه تنها از این نظر است که شکست در بیشتر موارد ناگهانی است بلکه بیشتر بدلیل حضور و تأثیر همه جانبه آن می‌باشد.

برای خوردگی تعاریف مختلفی بیان شده است از جمله:

۱- از بین رفتن یا پوسیده شدن یک ماده در اثر انجام واکنش با محیط اطرافش.

۲- انهدام مواد در اثر عواملی که صد در صد مکانیکی نیستند.

۳- عکس متالورژی استخراجی

به عبارت بهتر خوردگی عبارتست از تخریب ناخواسته مواد بر اثر واکنش با محیط اطرافش.

این تعریف کلی است و تمام مواد از جمله فلزات، سرامیکها، پلاستیکها، لاستیکها و سایر مواد دیگر را در بر می‌گیرد.

اصطلاح (زنگ زدن) منحصرأ در مورد خوردگی آهن و آلیاژهای آن بکار می رود. هر چند که فلزات دیگر نیز بهنگام خوردگی تبدیل به اکسیدهای خود می شوند ولی نمی گوییم که زنگ می زنند.

پدیده خوردگی در جاهای مختلف با توجه به شرایط محیطی با شدت های مختلف اتفاق می افتد و به هر حال مخارج و هزینه های بالائی را به خود اختصاص داده که قابل توجه می باشد و هزینه سالیانه خوردگی در جوامع بشری قابل توجه می باشد و در هر کشور در حدود میلیونها دلار تخمین زده شده است و همواره سعی شده که مقدار هزینه سالانه خوردگی برآورد شود. امروزه هزینه سالانه خوردگی به اضافه هزینه حفاظت رقم بالایی را در بر می گیرد، که در کشور های پیشرفته صنعتی در حدود  $3/5$  تا  $5$  درصد در آمد ناخالص ملی است.

هزینه های بالای مبارزه با خوردگی را می توان به هزینه مستقیم و هزینه غیر مستقیم تقسیم بندی نمود. در هزینه مستقیم خوردگی باید هزینه رنگ و مواد بازدارنده از خوردگی - هزینه تعمیرات قطعات خورده شده و هزینه استفاده از مواد گرانتز نظیر فولادهای زنگ نزن (مقاوم در برابر خوردگی) بجای مواد ارزاتر مانند فولادهای ساده کربنی را در نظر داشت در هزینه غیر مستقیم خوردگی باید هزینه های ناشی از تعطیل شدن و یا از کار افتادن کارخانه به علت خوردگی تجهیزات آن، هزینه های خرابی و نابودی تأسیسات بزرگ بدلیل خوردگی بخش کوچکی از آن، هزینه های اتلاف مواد مانند نشت و هدر رفتن آب و یا روغن و سایر فراورده های نفتی و غیر و بر اثر خوردگی لوله ها و یا ظروف و بالاخره خطرات جانی و زیست محیطی

را که گاهی جبران ناپذیر هستند را منظور نمود. در حقیقت اگر خوردگی اتفاق نمی افتاد اقتصاد جامعه بشدت دگرگون می شد، مثلاً دیگری نیاز به رنگ آمیزی فلزات ساختمانی و صنعتی و بدنه اتوموبیلها، کشتیها، لوله های زیرزمینی آب و فاضلاب و خطوط انتقال نفت و لوازم خانگی و همچنین صنایع تولید فولاد و سایر مواد مقاوم در برابر خوردگی نبود. ولی متأسفانه خوردگی در تمام موارد وجود دارد، در دریاها، در زیرزمین، در سفاین فضایی، در کارخانجات، در داخل و خارج منازل و حتی در بدن انسان.

امروزه اهمیت خوردگی فلزات بیشتر از گذشته است زیرا:

۱- کاربرد فلزات در صنایع گوناگون توسعه یافته است.

۲- کاربردهای ویژه نظیر استفاده از فلزات نادر و گران قیمت در صنایع انرژی اتمی و

اهمیت ویژه جلوگیری از خوردگی آنها

۳- تأثیر زیاد خوردندگی محیط بدلیل آلودگی شدید آب و هوا که موجب افزایش خوردگی فلزات می شود.

۴- بدلیل لزوم سبکی سازه ها در طراحی های جدید نسبت سازه های سنگین در قدیم نمی توان خوردگی را نادیده گرفت.

با توجه به مطالب عنوان شده مشخص می شود که خوردگی علاوه بر هزینه های یاد شده باعث از بین رفتن صنایع و ذخایر طبیعی بشر می گردد و بسیار مسئله جدی می باشد. بنابراین بهبود رفتار خوردگی فلزات از نظر اقتصادی و پیشرفت جامعه اهمیت بسزایی دارد و لذا آموزش و

گردآوری اطلاعات در این زمینه بسیار مفید می باشد. در بخش های بعدی به طور مختصر درباره راههای جلوگیری و کنترل خوردگی و اصول الکتروشیمیایی خوردگی بحث می گردد و سرانجام انواع روشهای پوشش دادن مورد بررسی قرار می گیرد.

## ۲-۱ خوردگی فلزات و غیر فلزات

پدیده خوردگی بیشتر در فلزات و آلیاژهای آنها ظاهر می گردد زیرا اغلب فلزات و آلیاژها تمایل به ایجاد ترکیباتی با اتمها یا مولکولهایی از مواد محیط اطراف خود دارند. فقط تعداد کمی از فلزات مانند طلا یا پلاتین تحت شرایط معمولی محیط پایدار می باشند و تمایلی به ایجاد واکنش با محیط اطراف خود ندارند.

مواد غیر فلزی مانند مواد سرامیکی (بویژه از نوع اکسیدی) و مواد مصنوعی (پلیمرها) تحت تأثیر واکنش های الکتروشیمیایی قرار نمی گیرند، اما تحت شرایطی واکنش های شیمیایی می تواند بطور مستقیم بر روی این مواد تأثیر گزارده و موجب تخریب آنها گردد.

بعنوان مثال سرامیکهای نسوز در درجه حرارتهای بالا می تواند با نمک های مذاب واکنش های شیمیایی انجام دهد. اثر خوردگی مذاب روی سرامیکها عمدتاً ماهیت فیزیکی دارد تا ماهیت شیمیایی. این نوع خوردگی نتیجه مستقیم انحلال یا واکنش های حالت جامد می باشد. پلیمرهای آلی هم می توانند با انجام واکنش شیمیایی با حلال های آلی تخریب گردند. پلاستیکها (پلیمرها) مانند فلزات خورده نمی شوند. از بین رفتن یا خوردگی آنها در اثر باد

کردن، از دست دادن مقاومت مکانیکی، نرم شدن، سخت شدن، ترک خوردن و تغییر رنگ دادن می باشد.

سرعت فعل و انفعال خوردگی بستگی به عواملی مانند درجه حرارت و غلظت محیط اثرکننده خواهد داشت. البته عوامل دیگری مانند تنش های مکانیکی و فرسایش Mechanical Stress و Erosion می تواند به خوردگی کمک نماید.

مثالهایی که می توان از مشاهدات عینی روزمره خود برای خوردگی بیان نمود که عبارتست از خوردگی لوله های آب، خوردگی بدنه اتومبیل در هوای مرطوب، خوردگی کشتی ها، خوردگی تجهیزات و ماشین آلات در صنایع مختلف بویژه صنایع شیمیایی در مجاورت هوای مرطوب و یا در مجاورت با گازها (مانند  $\text{SO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{NO}_x$  و  $\text{NH}_3$ ) خوردگی شوفاژها با جریان آب گرم، خوردگی تجهیزات ماشین های تولید بخار و توربین های گازی.

### ۳-۱ محیط های خورنده

عملاً کلیه محیط ها خورنده هستند ولی قدرت خوردگی آنها با یکدیگر تفاوت دارد. به عنوان مثال هوا و رطوبت، آبهای تازه و کهنه و مقطر و آبهای نمکدار و معدنی، اتمسفرهای روستائی و شهری و صنعتی، بخار و گازهای دیگر مانند کلر، آمونیاک، سولفور هیدروژن و دی اکسید گوگرد، گازهای سوختنی، اسیدهای معدنی مانند اسید کلریدریک، سولفوریک و نیتریک و اسیدهای آلی مانند اسید نفتیک، اسید استیک، اسید فرمیک، قلیائی ها، خاک ها، حلالها، روغن های نباتی و نفتی و انواع و اقسام محصولات غذایی.

بطور کلی مواد معدنی خورنده تر از مواد آلی می باشند. مثلاً خوردگی در صنایع نفت بیشتر در اثر کلروسدیم، گوگرد، اسید سولفوریک و کلریدریک و آب است تا بخاطر روغن ، نفت، بنزین.

فشار و درجه حرارت های بالا در صنایع شیمیایی باعث امکان پذیر شدن فرایندهای جدید یا بهبود فرایندهای قدیمی شده است. این مطلب همچنین در مورد تولید انرژی، من جمله انرژی هسته ای، صنایع هوا-فضا و تعداد بسیار زیادی از روش ها صادق است.

درجه حرارت و فشارهای بالا معمولاً باعث ایجاد شرایط خوردگی شدیدتری می گردد. بسیاری از فرایندها و عملیات متداول امروزه بدون استفاده از مواد مقاوم در برابر خوردگی غیر ممکن یا غیر اقتصادی می باشد.

## ۴-۱ پتانسیل الکتریکی فلزات

### ۴-۱-۱ فشار حل شدن الکترولیتی

هر ماده ای تمایل دارد شرایط خود را تغییر دهد تا به حداقل انرژی ممکن برسد به عنوان مثال مایعات تبخیر می شوند و تمایل به این تغییر حالت را با فشار بخار مایع مشخص می نمایند و یا شکر که به صورت اتمی در آب حل می شود. این موضوع در مورد فلزات کمی متفاوت است. فلزات به صورت اتمی در آب حل نمی شوند بلکه یونیزه می شوند.

تمایل هر فلز به وارد شدن در محلول را در حالت یونی فشار حل شدن الکترولیتی می گوئیم و با  $P$  نمایش می دهیم.

فلزات همواره تمایل دارند الکترون از دست بدهند لذا یونهای فلزی همواره کاتیون (مثبت) هستند و الکترونها در سطح فلز باقی می مانند و بار آنرا منفی می کنند.

## ۲-۴-۱ فشار اسمزی یا احیاء

فشار اسمزی یا احیاء بر خلاف فشار حل شدن فلزات می باشد. مثلاً مولکولهای شکر در آب حرکت می کنند و در لابلای مولکولهای آب قرار می گیرند. همچنین مولکولها می توانند از نواحی غلیظتر به نواحی رقیقتر مهاجرت نمایند در مورد فلزات چنانچه یونهای فلزی احیاء شوند و به اتم تبدیل گردند همین عمل رخ می دهد. تمایل یون های فلزی را به بازگشت به حالت اتمی فشار اسمزی (یا فشار یونی) می گوئیم و با  $F$  نشان می دهیم.



### ۳-۴-۱ رابطه بین فشار اسمزی و فشار حل شدن

اگر فلزی در محلول محتوی یون فلز خود قرار گیرد مطابق طبیعت فلز و غلظت یونهای آن در محلول حالت‌های مختلف زیر پیش می‌آید:

الف) اگر فشار اسمزی کمتر از فشار حل شدن باشد یعنی  $P > F$  در این صورت یون فلز وارد محلول می‌شود و فلز دارای بار منفی می‌گردد و در این حالت فلز فعال است

ب) چنانچه  $P = F$  باشد، یعنی فشار اسمزی و فشار حل شدن برابر باشد در این حالت فلز در حال تعادل با محلول باقی می‌ماند.

ج) و اگر  $P < F$  یعنی فشار اسمز بیشتر از فشار حل شدن باشد، در این صورت یونهای موجود در محلول احیاء می‌شوند و فلز دارای بار مثبت می‌گردد بار روی فلز پتانسیل الکتریکی آن نامیده می‌شود.

## ۵- اسری الکتروموتیو عناصر

### ۱-۵-۱ فلزات نجیب و فعال

وقتی فلزات در محلولهای حاوی یونهای فلزی قرار می گیرند رفتارهایشان متفاوت است، برخی به طور مثبت باردار می شوند و برخی به طور منفی و لذا لازم است که آنها را از این نظر استاندارد کنیم و معمولاً باید غلظت محلول هم استاندارد باشد. لذا عموماً از محلولهای یک مولار استفاده می شود. به عنوان مثال اگر یک قطعه مسی را در محلول استاندارد (۱ مولار) سولفات مس  $\text{CuSO}_4$  فرو ببریم بطور مثبت باردار میشود و عمل احیاء صورت می گیرد زیرا فشار اسمزی بیشتر از فشار حل شدن است و مس نجیب است حال اگر فلز روی را در محلول استاندارد (۱ مولار) سولفات روی  $\text{ZnSO}_4$  قرار دهیم، عکس این عمل اتفاق می افتد و روی حل می شود زیرا فشار حل شدنش از فشار اسمزی (احیاء) آن بیشتر است.

(فلز نجیب) عمل احیاء برتری دارد  $\rightarrow (M^+)$  پتانسیل مثبت = بار مثبت

(فلز فعال) عمل اکسید شدن برتری دارد  $\rightarrow (M^-)$  پتانسیل منفی = بار منفی

### ۲-۵-۱ اندازه گیری پتانسیل فلزات

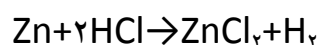
پتانسیل واقعی را نمی توان بطور مستقیم اندازه گرفت از این رو اختلاف آنها اندازه می گیریم. برای این منظور از الکتروود هیدروژن به عنوان مرجع مقایسه استفاده می نمائیم. پتانسیل عملکرد هیدروژن اتمی را با هیدروژن یونی صفر فرض می کنیم الکتروود پلاتین می تواند هیدروژن

مولکولی را به اتمی تبدیل کند لذا اگر این الکتروود در محلول استاندارد (۱ مولار) اسید کلریدریک قرار گیرد و در اطراف آن هیدروژن با فشار یک اتمسفر دمیده شود هیدروژن در سطح الکتروود تبدیل به هیدروژن نوزاد (اتمی) می شود و با محلول وارد عمل می گردد و پلاتین اتصال الکتریکی را برقرار می کند بر طبق قرارداد پتانسیل چنین الکتروودی را صفر فرض می کنند و پتانسیل بقیه فلزات را نسبت به آن می سنجند. به عنوان مثال پتانسیل روی در محلول سولفات روی استاندارد (۱ مولار)  $0.75$ - ولت و پتانسیل نقره در محلول استاندارد (۱ مولار) نیترات نقره  $0.8$  ولت می باشد توجه کنید پتانسیل روی منفی و پتانسیل نقره از نظر علامت مثبت است و بدین ترتیب اختلاف پتانسیل بین هیدروژن و سایر فلزات و غیرفلزات را تعیین و در جدولی به عنوان پتانسیل الکتروموتیو ثبت می نمایند.

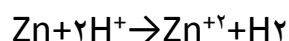
## ۶-۱ واکنشهای الکتروشیمیایی

### ۶-۱-۱ رفتار فلزات در اسیدها

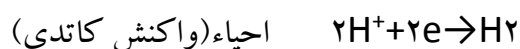
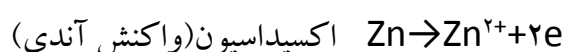
جنبه‌های الکتروشیمیایی خوردگی را می‌توان با خورده شدن فلز روی بوسیله اسید کلریدریک نشان داد. موقعی که یک قطعه روی در داخل اسید کلریدریک می‌نمائیم واکنش سریع و مداومی اتفاق می‌افتد. روی (Zn) وارد محلول می‌شود و تشکیل محلول کلروروی می‌دهد و واکنش انجام شده به شکل زیر است:



با توجه به اینکه یون کلر در واکنش دخالتی ندارد این معادله به صورت زیر نوشته می‌شود:



بدین ترتیب که روی با یون‌های هیدروژن اسید ترکیب شده و تشکیل یون‌های روی و گاز هیدروژن می‌دهد. در طی این واکنش روی اکسید شده و تبدیل به یون‌های روی می‌شود و یون‌های هیدروژن با گرفتن الکترون‌های آزاد شده توسط روی احیاء شده و تبدیل به هیدروژن شده‌اند بدین ترتیب معادله قبلی را می‌توان به دو واکنش اکسیداسیون روی و احیاء هیدروژن تقسیم نمود.



در واکنش اکسیداسیون الکترون تولید می‌شود و در واکنش احیاء الکترون مصرف می‌شود و واکنش اکسیداسیون را آندی و واکنش احیاء را کاتدی نیز می‌نامند.

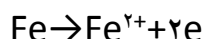
واکنش الکتروشیمیایی روی در محلول HCL را می توان در شکل زیر نشان داد:

در بعضی حالات واکنش اکسیداسیون بطور یکنواخت روی سطح فلز واقع می شود در حالیکه در برخی موارد موضعی بوده و در نواحی خاصی اتفاق می افتد.

خوردگی روی در اسید کلریدریک یک فرایند الکتروشیمیایی است هر واکنشی را که بتوان به دو یا چند واکنش جزئی اکسیداسیون و احیاء تقسیم بندی نمود واکنش الکتروشیمیایی می نامند.

آهن و آلومینیوم نیز به وسیله اسید کلریدریک به سرعت خورده می شوند و واکنش های آنها مشابه یکدیگر است و در تمام این واکنش ها احیاء یون هیدروژن وجود دارد.

که عبارتند از:

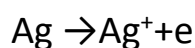


این مطلب در مورد خوردگی اسیدهای دیگر مثل اسید سولفوریک- فسفریک- فلوریدریک و اسیدهای آلی محلول در آب مثل اسید فرمیک- اسید استیک نیز صادق است. در هر مورد تنها یون هیدروژن عامل فعال است و یون های دیگر مثل سولفات- فسفات و استات در واکنش الکتروشیمیایی شرکت ندارند.

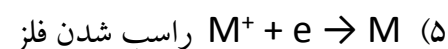
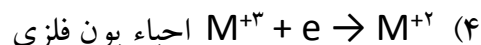
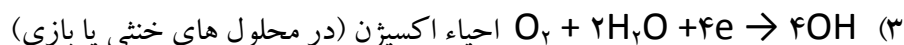
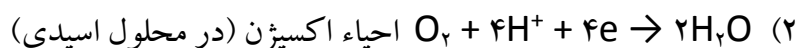
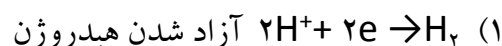
انواع خوردگی را می توان در تعداد معدودی از واکنش های عمومی خلاصه نمود. واکنشهای آندی در هر فرایند خوردگی، اکسیداسیون فلز به یونهای آن می باشد. این مطلب را به صورت کلی زیر می توان نوشت:



چند مثال در این مورد



در هر مورد تعداد الکترونهاى تولید شده برابر با ظرفیت یون می باشد. در خوردگی فلزات واکنش کاتدی می تواند به صورت یک یا چند تا واکنشهای زیر اتفاق بیافتد.



آزاد شدن هیدروژن یک واکنش کاتدی متداول است زیرا محلولهای اسیدی در عمل فراوانند. احیاء اکسیژن نیز خیلی معمول است زیرا هر محلول آبی در تماس با هوا باشد قادر خواهد بود

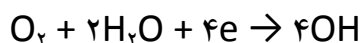
این واکنش را انجام دهد. احیاء یون فلزی یا راسب (رسوب) شدن فلز واکنشهای نادرتری خواهد بود و بیشتر در مسیر فرایندهای شیمیایی اتفاق می افتد.

## ۲-۶-۱ رفتار فلز در آب محتوی گاز اکسیژن

مثلاً وقتی که آهن را درون آب یا آبی که در تماس با اتمسفر قرار دارد فرو می بریم خوردگی واقع می شود (مثال عملی در این مورد زنگ زدن بدنه اتومبیل در اثر رطوبت هوا یا زنگ زدن یک ستون فولادی در آب دریا می باشد).



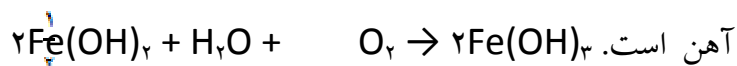
چون محیط مورد نظر در تماس با اتمسفر قرار دارد بنابراین حاوی اکسیژن حل شده می باشد. آب و آب دریا تقریباً خنثی هستند بدین ترتیب واکنش کاتدی عبارتست از:



با توجه به اینکه یونهای سدیم و کلر در واکنش شرکت نمی کنند. واکنش کلی از جمع آن دو واکنش بدست می آید.



رسوبات هیدرواکسید فرو از محلول جدا می شود لکن این ترکیب در محلولهای اکسیژن دار ناپایدار بوده و به نمکهای فریک اکسیده می شود که محصول نهایی همان «زنگ» معروف





بعلت وابسته بودن واکنش های آندی و کاتدی به یکدیگر می توان با کاهش سرعت هر یک از این واکنش ها سرعت خوردگی را کم نمود. مثلاً با قطع ارتباط هوا با محلولهای آبی یا حذف هوایی که در آن حل شده واکنش احیاء اکسیژن نیز حذف می شود، بنابراین آب بدون اکسیژن آهن در آن خورده نمی شود.

واکنش الکتروشیمیایی آهن غوطه ور شده در آب

هنگامی که بر روی سطح مرطوب فلزی مانند آهن اختلاف غلظت اکسیژن وجود داشته باشد، رفتار گالوانیکی (پیل گالوانیکی) ایجاد می شود در واقع دو فلز آهنی را داریم که یکی در الکترولیت آب با غلظت پائینی از اکسیژن و دیگری در الکترولیت آب با غلظت بالایی از اکسیژن قرار دارد و به یکدیگر متصل می باشند واکنش های آندی و کاتدی که در اینجا انجام

می گیرد عبارتند از: واکنش آندی  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$

واکنش کاتدی  $O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$

بنابراین قسمتی که در الکترولیت با غلظت اکسیژن کمتر است به عنوان آند و قسمتی که در الکترولیت با غلظت اکسیژن بالاتر است. به عنوان کاتد خواهد بود. بدین ترتیب خوردگی در مواضعی از سطح فلز در جایی که غلظت اکسیژن نسبتاً پایین است مانند ترک ها، شکاف ها و محل تجمع ناخالصی های سطحی با سرعت بیشتری انجام می گیرد.

آزمایشات نشان می دهد که در چنین مواقعی در سطح آهن در کنار هم هر دو واکنش آندی و کاتدی در مواضع آندی و کاتدی انجام می گیرد. ایجاد مواضع ریز آندی و کاتدی در سطح فلز در کنار یکدیگر در خوردگی اهمیت بسیار زیادی دارد و بنام خوردگی موضعی یا گالوانیکی معروف است.

در هر لحظه هر موضع کاتدی موجود در مقابل تهاجم خوردگی حفاظت شده است هنگامیکه این مواضع موقعیت بار الکتریکی خود را به طور پیوسته تغییر دهد این پدیده به خوردگی یکنواخت تمامی سطح فلز می انجامد اما چنانچه حالتی پیش آید که مواضع آندی و کاتدی موقعیت بار الکتریکی خود را دیگر نتواند تغییر دهد خوردگی موضعی شدیدتری بوجود می آید، مواضع ریز کاتدی آنجا بوجود می آید که اکسیژن کافی برای انجام واکنش موجود باشد و واکنش آندی در مواضعی که در تماس یا الکترولیت با غلظت کم اکسیژن وجود دارد بوجود می آید. هرگاه لکه (آلودگی) بر روی سطح فلز بنشیند واکنش آندی تخریب کننده در زیر لکه جریان می یابد و بدین ترتیب در موضع آند حفره عمیقی ایجاد می گردد در حالیکه در اطراف آن سطح فلز سالم باقی می ماند.

محل های مناسب برای ایجاد خوردگی موضعی

عوامل دیگری مانند سرعت جریان، درجه حرارت الکترولیت و تأثیر باکتریها و حتی اختلاف در شدت نور تابیده شده به آن می تواند سبب ایجاد خوردگی موضعی شود. مواضع معین آندی و کاتدی همچنین می تواند در اثر غیر یکنواختی ها و یا ناهمگنی های موجود در مواد فلزی ایجاد گردد (مانند اختلاف ساختار دو طرف درز جوش در نتیجه شرایط مختلف سرد شدن و ناخالصی های موجود در آن).

همچنین در آلیاژها بین قسمت های مختلف ساختار میکروسکوپی همگن و ناهمگن اختلاف پتانسیل هایی بوجود می آید و شرایط اولیه برای خوردگی موضعی برقرار می گردد. هنگامی که سطح یک فلز را با رنگ یا پوشش های عایق دیگر می پوشانیم سرعت واکنش های آندی و کاتدی هر دو تقلیل می یابد و یا خوردگی متوقف می گردد.

ترکیبات مواد آلی بعنوان ممانعت کننده های خوردگی (Corrosion inhibitors) با تشکیل پوسته نازک و نفوذ ناپذیر روی سطح فلز با ایجاد اختلال در یکی از واکنشهای کاتدی و یا آندی میزان خوردگی را کاهش می دهند.

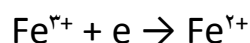
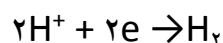
همچنین با افزایش مقاومت الکتریکی الکترولیت یا محیط خورنده می توان سرعت خوردگی را کم نمود. آب خیلی خالص بدلیل مقاومت الکتریکی بالا، خوردگی خیلی کمتری نسبت به آبهای ناخالص یا آبهای طبیعی دارد.

### ۳-۶-۱ رفتار فلزات در اسیدهای محتوی اکسیژن و یا عامل اکسید کننده

هنگام خوردگی ممکن است بیشتر از یک واکنش احیاء و اکسیداسیون صورت بگیرد. مثلاً وضعیتی را در نظر بگیریم که در آن روی در اسید کلریدریک هوادار خورده می شود در این حالت دو واکنش کاتدی امکان پذیر است. این رفتار در شکل زیر نشان داده شده است.

آزاد شدن هیدروژن و احیاء اکسیژن

بر روی سطح دو واکنش مصرف کننده الکترون وجود دارد، چون سرعت‌های اکسیداسیون و احیاء بایستی مساوی باشد افزایش کل سرعت احیاء باعث افزایش سرعت حل شدن روی در محلول می شود. بنابراین محلول های اسیدی شامل اکسیژن حل شده خورنده تر از اسیدهای عاری از اکسیژن می باشند. اگر عوامل اکسید کننده دیگری در محلول های اسیدی وجود داشته باشد حالت مشابهی بوجود می آید. یک ناخالصی که در اسید کلریدریک صنعتی تقریباً همیشه وجود دارد یون فریک بصورت کلروفریک می باشد. همچنین اسید صنعتی فلزات سریعتر خورده می شوند زیرا در این حالت نیز دو واکنش کاتدی وجود دارد. آزاد شدن هیدروژن و احیاء یون فریک.



واکنش های الکتروشیمیایی فلز روی در اسید کلریدریک محتوی اکسیژن

#### ۴-۶-۱ رفتار یک فلز در محلول محتوی یون های دیگر

در مباحث قبل رفتار فلزات را در محیط های آبی و اسیدی در حضور یون خود فلز بررسی نمودیم. حال رفتار آنها را در محلول های محتوی یونهای سایر فلزات بررسی می نماییم.

مثال: میله ای آهنی را در محلول سولفات مس فرو ببرید. مشاهده می گردد که آهن حل شده و مس روی آن می نشیند، زیرا در شروع فشار حل شدن آهن بیشتر است و آنرا وارد محلول می سازد و بار آهن منفی می شود، یونهای مس موجود در محلول با گرفتن الکترون بر روی آهن جذب می شود، تعادل برقرار می شود و وقتی سطح آهن با مس پوشیده شد خوردگی متوقف می شود.

مثال دیگر: چنانچه میله ای مسی را در محلول سولفات نیکل فرو ببرید واکنشی انجام نمی شود زیرا از روی جدول الکتروموتیو دیده می شود که مس نجیبتر از نیکل است. فشار حل شدن مس کمتر از فشار اسمزی نیکل است و از این رو مس دارای بار مثبت شده و وارد محلول نمی شود و واکنشی انجام نمی گیرد.

## ۵-۶-۱ رفتار دو فلز مختلف در یک محلول نمکی

در مثالهای قبل رفتار یک فلز را در حضور یون خود و یا یون فلز دیگر بررسی نمودیم. اینک فرض می کنیم دو فلز در حضور یون سوم قرار گرفته و بهم متصل باشند.

مثال: فرض کنید دو میله آهنی و آلومینیومی را در محلول سولفات مس قرار دهیم و با یک سیم آنها را به هم وصل کنیم. مشاهده می شود که ولت متر جهت جریان را از آلومینیوم به آهن نشان می دهد و آهن با لایه ای از مس پوشیده می شود که ضخامت لایه مس بیشتر از حالتی است که آهن به تنهایی (بدون اتصال به AL) در سولفات مس قرار می گرفت.

علت این امر این است که هر دو فلز AL و Fe فعالتر از مس هستند، لذا هر دو فلز وارد محلول می شوند و قسمتهای حل نشده هر دو فلز دارای بار منفی می شوند و در نتیجه مس را جذب می کنند ولی چون AL فعالتر از Fe است، مقداری از الکترونهاى آن به سمت Fe می رود و باعث می شود تا لایه جذب شده روی آن از حالت غوطه وری آهن در سولفات مس به تنهایی (قسمت قبلی) ضخیمتر شود. AL را فلز اتصال می گوئیم و وقتی روی آن نیز از مس پوشیده شود عمل متوقف می شود لذا هر چه سطح AL (فلز اتصال) بزرگتر باشد لایه حاصل بر روی آهن ضخیمتر خواهد بود. از این خاصیت در آبکاری قطعات کوچک استفاده می شود و این قطعات را درون ظروف آلومینیومی می ریزند.

## Passivity ۱-۶-۶ (غیر فعال شدن یا روئین شدن)

پدیده غیر فعال شدن را بسختی می توان تعریف نمود زیرا طبیعت آن پیچیده است و تحت شرایط خاصی بوجود می آید. می توان گفت غیر فعال شدن از بین رفتن میل ترکیب شیمیایی است که در مورد بعضی از فلزات و آلیاژها تحت شرایط معینی بوجود می آید بدین معنی که بعضی از فلزات و آلیاژها تقریباً به طور کامل نجیب و خنثی شده و طوری رفتار می کنند که گویا فلزات نجیبی مانند پلاتین و طلا هستند.

خوشبختانه مستعدترین فلزات از این نظر فلزات معمولی ساختمانی و مهندسی هستند مانند آهن، نیکل، سیلیسیم، کرم، تیتانیم و آلیاژهایی که محتوی این فلزات باشند.

رفتار فلزاتی که این اثرات را از خود نشان می دهند را می توان چنین بیان نمود:

ابتدا رفتار فلزی را که می توان آنرا فلز نرمال نامید در نظر گرفته می شود. در شکل زیر نحوه رفتار این فلز نشان داده شده است:

رفتار خوردگی فلزی که دارای اتصال فعال - غیر فعال است بر حسب قدرت اکسید کنندگی محلول



فرض کنید فلزی را در اسید عاری از اکسیژن فرو برده ایم.

قدرت اکسید کنندگی اسید و سرعت خوردگی حاصل نقطه A بدست می آید حال اگر قدرت اکسید کنندگی محلول را افزایش دهیم، مثلاً با اضافه کردن اکسیژن یا یون فریک، سرعت خوردگی فلز به شدت افزایش می یابد. این افزایش سرعت خوردگی بصورت خطی خواهد بود یعنی منطقه فعال چنانچه افزایش عامل اکسید کننده ادامه یابد سرعت خوردگی یکدفعه کم می شود در این مرحله که مرحله اتصال از ناحیه فعال به غیرفعال است معمولاً سرعت خوردگی  $10^3$  تا  $10^8$  برابر کم می شود که علت دقیق این حالت کاملاً مشخص نیست ولی می توان آنرا ناشی از تشکیل یک پوسته یا فیلم سطحی دانست که بصورت یک مانع محافظ روی سطح ایجاد می شود.

این پوسته سطحی در محدوده وسیعی از قدرت اکسید کنندگی پایدار بوده و نهایتاً در محلول های اکسیدان بسیار قوی از بین می رود بنابراین در غلظتهای خیلی بالای ماده اکسیدان یا در حضور اکسید کننده های خیلی قوی سرعت خوردگی دوباره افزایش یافته که این ناحیه را ناحیه ترانس پسیو Trans Passive می نامند.

## ۷-۶-۱ پولاریزاسیون Polarization

بدیل اهمیت پولاریزاسیون در درک رفتار خوردگی و واکنشهای آن در اینجا پدیده پولاریزاسیون بطور مختصر بررسی می گردد.

سرعت یک واکنش الکتروشیمیایی بوسیله فاکتورهای شیمیایی و فیزیکی مختلفی کنترل می شود بنابراین گفته می شود که واکنش الکتروشیمیایی در اثر فاکتورهای محیطی پلاریزه یا مختل شده است.

در اینجا دو نوع پولاریزاسیون یعنی پولاریزاسیون اکتیواسیون activation و پولاریزاسیون غلظتی را مورد بحث قرار می دهیم.

### **پولاریزاسیون اکتیواسیون activation Polarization**

پولاریزاسیون اکتیواسیون به یک واکنش الکتروشیمیایی که بوسیله ترتیب مراحل مختلف واکنش در فصل مشترک فلز الکترولیت کنترل می گردد اطلاق می شود. واکنش آزاد شدن هیدروژن روی سطح فلز در طی مراحل مختلفی با انتقال الکترون صورت می گیرد که سرعت احیاء یونهای هیدروژن بوسیله کندترین این مراحل کنترل می گردد. (در صورت لزوم مراحل و شکل اضافه شود)

### **پولاریزاسیون غلظتی**

پولاریزاسیون غلظتی به واکنش های الکتروشیمیایی که بوسیله نفوذ یا دیفوزیون (Diffusion) در الکترولیت کنترل می شود گفته می شود.

در اینجا سرعت واکنش بوسیله نفوذ یونهای هیدروژن به سطح فلز کنترل می شود. پولاریزاسیون غلظتی موقعی کنترل کننده است که غلظت یونهای احیاء شونده پائین است (مثلاً اسیدهای رقیق، محلول های نمکی اکسیژندار)

پولاریزاسیون غلظتی تنها در واکنش های احیاء اهمیت دارد.

## ۷-۱ سرعت خوردگی

کاربرد صنعتی فلزات و آلیاژهای آنها و سایر مواد معمولاً تحت شرایطی است که انجام فعل و انفعال خوردگی باید همواره مدنظر قرار گیرد.

سرعت خوردگی مواد بایستی به طور کمی بیان گردد. سرعت خوردگی را به روشهای مختلفی می توان بیان نمود.

کاهش وزن مواد بعد از اینکه در معرض محیط خورنده قرار گرفتند بر حسب گرم یا میلی گرم و یا درصد تغییر وزن روشهای مناسبی برای نشان دادن مقاومت خوردگی نیستند. واضح است که نتایج هر دو بستگی به زمان آزمایش دارند بعلاوه شکل قطعه ای که در معرض محیط خورنده قرار گرفته نیز تأثیر دارد. مثلاً یک کره و یک ورق نازک از یک جنس با وزن مساوی در نظر بگیرید که در معرض یک محیط خورنده قرار گرفته است پس از آزمایش هم تقلیل وزن و هم درصد تغییر وزن برای نمونه ورقه ای شکل بیشتر خواهد بود زیرا سطح بیشتری در معرض محیط خورنده قرار گرفته است. روش دیگر تقلیل وزن در واحد سطح در واحد زمان

می باشد. میلی گرم بر دسیمتر مربع در روز (mdd) این روش تأثیر سطح نمونه و زمان آزمایش را در بردارد ولی ضخامت از دست رفته را نمی تواند نشان دهد.

روابط بعدی مقاومت خوردگی را مستقیماً بر حسب ضخامت از دست رفته نشان می دهد و از بین آنها رابطه ضخامت از دست رفته بر حسب هزارم اینچ در یکسال (mpy) ترجیح داده می شود زیرا سرعت خوردگی مواد مفید مهندسی تقریباً ۱ تا ۲۰۰ mpy قرار دارد.

با داشتن تقلیل وزن نمونه در آزمایش خوردگی توسط رابطه زیر می توان mpy را محاسبه نمود:

$$mpy = \frac{W}{DAT} \quad (\text{عمق نفوذ بر حسب هزارم اینچ در سال}) (\text{میل})$$

$W$  = تقلیل وزن نمونه بر حسب میلی گرم

$D$  = دانسیته (چگالی) نمونه بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب

$A$  = سطح نمونه بر حسب اینچ مربع

$T$  = زمان آزمایش بر حسب ساعت

مثال:

### ۱-۲-۱ اثر فاکتورها (عوامل) محیطی بر سرعت خوردگی

#### الف - اثر اکسیژن و اکسیدکننده ها

اثر اکسیدکننده ها و قدرت اکسیدکنندگی را بر رفتار فعال و غیرفعال شدن فلز در مبحث قبلی بررسی نمودیم.

اثر اکسیدکننده ها بر سرعت خوردگی بوسیله شکل زیر نشان داده شده است. رفتار در منطقه ۱ خصوصیت یک فلز نرمال است و همچنین نشان دهنده رفتار یک فلز فعال - غیر فعال است که در حالت فعال قرار دارد.

با افزایش عامل اکسیدکننده قوی به محیط سرعت خوردگی افزایش می یابد و بدنبال آن کم شدن سریع خوردگی و ثابت ماندن سرعت خوردگی علیرغم افزایش غلظت اکسیدکننده می باشد.

که این ویژگی مربوط به فلزات و آلیاژهای فعال - غیر فعال مانند فولاد  $18\text{Cr} - 8\text{Ni}$  (فولاد زنگ نزن) و تیتانیوم می باشد.

#### تأثیر اکسیدکننده ها و هوادهی بر سرعت خوردگی

اگر یک فلز فعال - غیر فعال در آغاز وقتی در محیط قرار می گیرد، در حالت غیر فعال باشد افزایش عوامل اکسید کننده اثر ناچیزی بر خوردگی خواهد داشت. چنانچه یک فلز که ابتدا در محیط در حالت غیر فعال قرار دارد در معرض اکسید کننده های خیلی قوی قرار بگیرد به منطقه ۳ ترانس پسیو منتقل می شود، این نوع رفتار غالباً در مورد فولادهای زنگ نزن که در معرض محیط های خورنده ای که محتوی عوامل اکسید کننده بسیار قوی مانند کرومات ها می باشد اتفاق می افتد.

بنابراین می توان گفت که سرعت خوردگی با افزایش اکسیدکننده ها ممکن است افزایش یابد و یا اینکه اکسیدکننده ها اثری بر سرعت خوردگی نداشته باشند، یا یک رفتار خیلی پیچیده تر مشاهده گردد.

### ب- اثرات سرعت حرکت

اثرات سرعت حرکت بر خوردگی مانند افزایش قدرت اکسیدکنندگی پیچیده است و به خصوصیات فلز و محیط آن بستگی دارد. شکل زیر اثر سرعت حرکت محلول با تلاطم و بهم خوردن را بر سرعت خوردگی نشان می دهد. در واکنش های خوردگی که بوسیله پولاریزاسیون اکتیواسیون کنترل می شوند سرعت حرکت یا تلاطم بر سرعت خوردگی بی اثر است. این حالت در منحنی B نشان داده شده است.

چنانچه فرایند خوردگی تحت تأثیر پولاریزاسیون غلظتی باشد در اینصورت با بهم خوردن یا تلاطم محلول سرعت خوردگی افزایش می یابد. منحنی A

چنانچه تحت کنترل دیفوزیونی فلز غیرفعال شود، با افزایش سرعت حرکت، سرعت خوردگی کاهش می یابد مانند فولاد زنگ نزن و تیتانیم که در مواقعی که سرعت حرکت محیط خورنده بالا است مقاومت بیشتری از خود نشان می دهند.

بعضی فلزات وقتی در محیط خورنده قرار بگیرند پوسته های ضخیم و محافظی روی سطح آنها تشکیل می شود. اینگونه فلزات چنانچه در محیط خورنده با سرعت حرکت بالا قرار بگیرند

خسارات مکانیکی یا کنده شدن این پوسته ها می تواند اتفاق بیافتد و منجر به خوردگی سریع و ناگهانی مانند منحنی C در شکل بشود. این نوع خوردگی را خوردگی سایشی می نامند.

تأثیر سرعت حرکت بر سرعت خوردگی

### ج- اثر درجه حرارت

درجه حرارت باعث افزایش سرعت خوردگی اکثر واکنش های شیمیایی می شود. شکل زیر منحنی A ( ) تأثیر درجه حرارت بر سرعت خوردگی را نشان می دهد در مواقعی ممکن است که افزایش درجه حرارت ابتدا اثر بسیار کمی بر سرعت خوردگی داشته و در درجه حرارتهای بالاتر بطور ناگهانی سرعت خوردگی افزایش یابد ، منحنی B .

بعنوان مثال فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ در اسید نیتریک در درجه حرارت های پائین تا متوسط در حالت غیر فعال و نزدیک منطقه ترانس پسیو قرار دارد. افزایش درجه حرارت قدرت



اکسیدکنندگی اسید را بشدت افزایش داده و فولاد را به منطقه ترانس پسیو برده و در نتیجه سرعت خوردگی بشدت افزایش می یابد.

#### د- اثرات غلظت محیط خورنده

شکل زیر ( ) اثرات غلظت محیط خورنده را بر سرعت خوردگی نشان می دهد. منحنی A رفتار آلیاژهایی را که خاصیت غیرفعال شدن دارند را نشان می دهد که به طور نامحسوسی تحت تأثیر تغییرات وسیعی از غلظت محیط خورنده قرار می گیرند و بعضی دیگر رفتار مشابهی دارند با تفاوت اینکه در غلظتهای خیلی بالا سرعت خوردگی بشدت افزایش می یابد.

و بعضی دیگر رفتاری مانند منحنی B دارند. ابتدا با افزایش غلظت محیط خورنده سرعت خوردگی افزایش می یابد و با ادامه افزایش غلظت اسید سرعت خوردگی به یک ماکزیمم رسیده و از آن به بعد تقلیل می یابد.

## ۵- اثر اتصال گالوانیکی

در اکثر کاربردها در عمل تماس یک فلز با یک فلز غیر همجنس اجتناب ناپذیر است. در سیستمهای پیچیده شیمیایی و سیستمهای لوله کشی فلزات و آلیاژهای مختلف غالباً در تماس با یکدیگر در معرض محیط خورنده قرار دارد. به عنوان مثال یک قطعه روی را در نظر بگیرید که به یک فلز نجیب (Noble) مانند پلاتین متصل شده و در محلول اسید کلریدریک قرار دارد. چون پلاتین در محیط خنثی است (inert) تنها سطحی که روی آن آزاد شدن هیدروژن می تواند انجام شود افزایش می یابد بعلاوه واکنش آزاد شدن هیدروژن روی سطح پلاتین بسیار سریعتر از انجام آن روی سطح فلز روی انجام می گیرد. این دو عامل سرعت واکنش کاتدی و نتیجتاً سرعت واکنش آنودی را افزایش می دهند.

لازم به تذکر است که اتصال گالوانیکی همواره سرعت خوردگی یک فلز را افزایش نمی دهد و در مواردی سرعت خوردگی فلز را کم می کند که این موارد خاص در بحث های بعدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

واکنش های الکتروشیمیایی که روی کوپل گالوانیکی روی و پلاتین اتفاق می افتد.

## و- جنبه های متالژیکی

فلزات و آلیاژها جامداتی کریستالی هستند بدین معنی که اتمهای یک فلز در شبکه های معینی قرار دارد که از تکرار آنها جامد فلزی حاصل می گردد.

بعنوان مثال فولاد و چدن دارای شبکه مکعبی مرکزدار و فولاد آستینیتی دارای شبکه مکعب با وجوه مرکز دار و منیزیم دارای شبکه هگزاگونال فشرده می باشد. فلزات دارای خواص فلزی می باشند از جمله؛ قابلیت هدایت الکتریسیته و گرمائی خوبی دارند انعطاف پذیرند دارای ساختمانهای کریستالی ساده و اکثراً پردانسیته می باشند. بهنگام انجماد در مرحله ریخته گری اتمهای مذاب که در بی نظمی قرار دارند در شبکه های منظم که ویژگی حالت جامد است قرار می گیرند.

جوانه زنی اولیه برای بدست آوردن نظم حالت جامد در نقاط متعددی در داخل مذاب شروع می گردد و موقعیکه این مجموعه کریستالها یا دانه ها به یکدیگر برسند فصل مشترکی بین آنها ایجاد می گردد. فصل مشترک بین دو دانه را مرز دانه گویند.

مرز دانه ها نواحی پرانرژی بوده و از نظر شیمیایی فعالیت می باشند بهمین علت موقعیکه سطح یک فلز در معرض یک ماده خورنده قرار بگیرد. مرز دانه ها اندکی سریعتر از سطح دانه ها خورده می شوند. همین اختلاف میل ترکیبی شیمیایی بین دانه ها و مرز دانه ها اساس اچ کردن در متالوگرافی است که بدینوسیله دانه های فلزات قابل رؤیت می شوند.

آلیاژها مجموعه هائی از دو چند عنصر فلزی و یا غیر فلزی می باشند و ممکن است که همگن و یا غیرهمگن باشند.

آلیاژهای همگن در حقیقت محلول های جامد هستند و در آنها اجزاء بهر نسبتی در یکدیگر حل می شوند و آلیاژ تنها از یک فاز تشکیل می شود.

آلیاژهای غیرهمگن مخلوط هائی از دو یا چند فاز جداگانه می باشند. عناصر تشکیل دهنده این آلیاژها بطور کامل در یکدیگر حل نشده و بصورت فازهای جداگانه وجود دارند و ترکیب و ساختمان داخلی این آلیاژها یکنواخت نیست. مانند فولاد کم کربن.

آلیاژهای همگن معمولاً از نظر خوردگی مقاومترند تا آلیاژهای دو یا چند فازی.

غیر یکنواختی های دیگر در فلزات ممکن است ماهیت شیمیایی، متالورژیکی یا مکانیکی داشته باشند. مثالهایی در این مورد عبارتند از: ناخالصیهای مانند اکسیدها و آخال ها، پوسته های

اکسیدی، نابجائیه‌ها، غیر یکنواختی ترکیب شیمیایی در ساختمان میکروسکوپی فازهای راسب شده، تنش‌های موضعی، خراش‌ها و شیارهای سطحی.

فلزات خیلی خالص از نظر خوردگی مقاومتر از انواع تجارتي آنها می‌باشند.

## فصل ۲

### ۲-۱ انواع خوردگی

خوردگی را می توان به روشهای مختلف طبقه بندی نمود. اساس طبقه بندی در اینجا ظاهر و شکل فلز خورده شده می باشد. بدینطریق که صرفاً با مشاهده فلز خورده شده می توان نوع خوردگی را مشخص نمود. برای تشخیص خوردگی در اکثر مواقع چشم غیر مسلح کافیهست . لکن گاهی اوقات استفاده از ذره بین یا میکروسکوپهای با بزرگنمایی های کم مفید خواهد بود. یا ضروری است.

انواع خوردگی عبارتند از:

#### ۲-۱-۱ خوردگی یکنواخت Uniform Corrosion

#### ۲-۱-۲ خوردگی گالوانیکی یا دو فلزی Galvanic or two Metal Corrosion

#### ۲-۱-۳ خوردگی شیاری شکافی Crevice Corrosion

#### ۲-۱-۴ خوردگی حفره ای Pitting Corrosion

#### ۲-۱-۵ خوردگی بین دانه ای Inter granular Corrosion

#### ۲-۱-۶ خوردگی توأم یا تنش Stress Corrosion

#### ۲-۱-۷ خوردگی توأم با خستگی Transcrystalline cracks

۲-۸ خوردگی فرسایشی Erosion corrosion

۲-۹ خوردگی سایشی Fretting Corrosion

۲-۱۰ جلایش انتخابی Selective Leaching

۲-۱۱ خوردگی در اثر فلزات مذاب Molten Corrosion

۲-۱۲ خسارات هیدروژنی H-Damage

۲-۱۳ خوردگی در بدن Body Corrosion

۲-۱-۱ خوردگی یکنواخت یا سرتاسری Uniform Corrosion

خوردگی یکنواخت معمولترین و متداولترین نوع خوردگی می باشد. در این نوع خوردگی واکنش الکتروشیمیایی و یا شیمیایی بطور یکنواخت در تمامی سطح فلز گسترش می یابد.