

کنترل خوردگی در صنایع



جلد دو

شامل :

مکانیزم های خوردگی،
خوردگی در درجه حرارت بالا
و حفاظت آندی

مؤلف: دکتر سید محمد سید رضی

فصل دوازدهم

مکانیزمهای خوردگی

۱-۱۲- مقدمه

پدیده خوردگی می‌تواند در محیط‌های تر و یا خشک صورت پذیرد. خوردگی در محیط‌تر دارای مکانیزم الکتروشیمیایی می‌باشد، در حالی که مکانیزم خوردگی در درجه حرارت بالا متفاوت می‌باشد. در این بخش انواع خوردگی الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در فصول بعدی، خوردگی در محیط خشک و درجه حرارت بالا بحث خواهد شد.

۲-۱۲- خوردگی در اثر تماس دو فلز غیر مشابه^۱

خوردگی فلزات (نامشابه) به خوردگی ناشی از اتصال دو فلز مختلف به یکدیگر که تشکیل یک پیل خوردگی دهند اطلاق می‌گردد. این نوع خوردگی را به دلیل ماهیت گالوانیک آن، خوردگی دو فلزی^۲، یا خوردگی گالوانیکی نیز می‌نامند. با این وجود اصطلاح اخیر (خوردگی گالوانیکی) ممکن است قدری گمراه‌کننده باشد، زیرا تمامی انواع خوردگی‌های آبی به نحوی تحت تأثیر اثرهای گالوانیک قرار دارند.

متجاوز از دویست سال است که مشکلات خوردگی ناشی از اتصال فلزات نامشابه شناخته شده است و هنوز هم این نوع خوردگی خسارات فراوانی را به تأسیسات و تجهیزات مهندسی وارد می‌سازد. در گزارشی به نیروی دریایی انگلستان در سال ۱۷۶۳ این مسأله

^۱. Dissimilar metal corrosion.

^۲. Insulation.

مورد توجه قرار گرفته و بر لزوم عایق‌سازی^۱ اتصال فلزات غیرمشابه از یکدیگر تأکید شده است. با وجود این حتی با رعایت این نکات، باز هم مشکلات خوردگی از این نوع مشاهده می‌شود.

مورد ۱-۱۲

اخيراً کار اصلاح و بازسازی تندیس (مجسمه) آزادی به پایان رسیده است. این مجسمه در سال ۱۸۸۶ ساخته شد، ولی در سال ۱۹۸۰ اسکلت اصلی آن به دلیل وقوع خوردگی فلزات نامشابه به شدت تضعیف و صدمه دید. در ساختمان مجسمه، پوسته (پوشش) مسی آن توسط شبکه‌ای از نگهدارنده‌های آهنی^۲ تقویت و تثبیت شده است. ضمن آنکه این پوشش (پوسته) مسی در مناطق متعددی به نوارهای مسی به نام زین^۳ که به نوبه خود توسط نگهدارنده‌ای تثبیت شده‌اند، پرچ شده است (شکل ۱-۱۲). زینها به دلیل انبساط و انقباضشان قادر بودند آزادانه بر روی نگهدارنده‌ها لغزش نمایند.

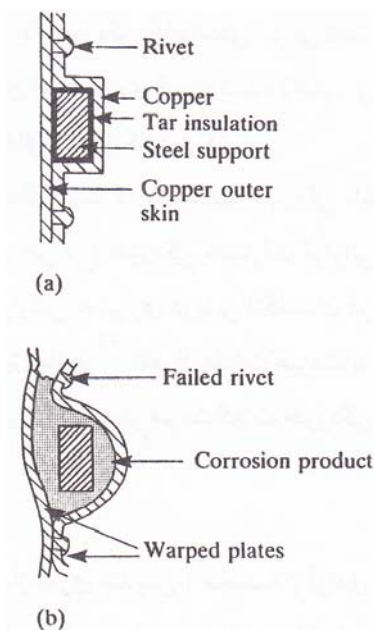
اگر چه نگهدارنده‌ها و پوسته‌ها در تماس با یکدیگر بودند، اما زینهای مسی به وسیله یک لایه قیر از نگهدارنده‌ها جدا شده بودند. در طی عمر صد ساله مجسمه، قیر تخریب شده و با ورود آب به داخل آن خوردگی گالوانیکی رخ داده است.

^۱. Bimetallic.

^۲. Iron ribs.

^۳. saddle

با ایجاد محصولات خوردگی، پرچهای زین که اتصال مس را به نگهدارنده‌ها حفظ می‌کنند بیرون آمده و تغییر شکل شدیدی را در پوسته پوشیده از محصولات سبز رنگ به وجود آورده است [۱].



شکل ۱-۱۲- تضعیف اجزاء نگهدارنده آهنی مجسمه آزادی به دلیل خوردگی دو فلزی ناشی از تماس آنها با پوسته

مسی (علیرغم استفاده از اتصالات ایزوله شده)

اگر چه در طراحی اولیه مجسمه آزادی^۱ پیش‌بینی‌هایی برای جلوگیری از خوردگی فلزات نامشابه توسط عایق نمودن آن‌ها با قیر^۲ در نظر گرفته شده بود، ولی به دلیل ارزانی و در دسترس بودن مواد مهندسی نظیر آلیاژهای پایه مس و آهن یا فولاد و در نتیجه کاربرد وسیع آنها، در مکان‌هایی که اینگونه مواد در تماس با یکدیگر قرار داشتند مقاومت به

^۱. Statue of Liberty.

^۲. Tar.

خوردگی به شدت پایین آمده و همچنین به دلیل از بین رفتن مواد ایزوله‌کننده، خوردگی ناشی از فلزات نامشابه به وقوع پیوسته است.

مورد ۲-۱۲

مالک یک خودرو به منظور محکم نمودن قسمتهایی از جلوبندی اتومبیل خود اقدام به تعویض بست‌های پلاستیکی^۱ با بست‌های کوچک برنجی می‌نماید (استفاده از مقاومت بیشتر بست‌های برنجی)؛ بعد از گذشتن چند هفته حلقه‌هایی از زنگ از میان پوشش رنگ پیرامون بست‌ها پدیدار می‌گردد.

چنین مسأله‌ای نوعی از خطاهای اساسی است که حتی با بیشترین توجه رخ می‌دهد. غالباً مهندسین نگهداری و تعمیرات از آثار سوءگالوانیک آگاه می‌باشند، اما برای سرعت بخشیدن به تعمیرات و به دلیل در دسترس نبودن مواد سازگار از ترکیبات و موادی استفاده می‌شود که سبب خسارتهای جبران‌ناپذیری می‌گردد.

مورد ۳-۱۲

جهت روغنکاری بین دسته شیر پمپ سوختگیری هواپیما^۲ و شفت میانی آن از گریس گرافیتی^۳ استفاده می‌کنند، جنس میله و دسته از آلیاژ منیزیمی است؛ گرافیت موجود در

^۱ . Plastic Fasteners.

^۲ .Aircraft handler.

^۳ .Graphite grease.

گريس با لوله ايجاد کوپل گالوانیکی کرده و در نتیجه خوردگی به وجود می آید (شکل شماره ۲-۱۲).

بسیاری از فلزات زمانی که در تماس با فلزات نجیب و یا موادی با هدایت الکتریسیته بالا (نظیر گرافیت) قرار می گیرند، در اکثر موارد در اثر خوردگی گالوانیکی تخریب می شوند. حتی گونه (شکل) آمورف کربن^۱ که دارای هدایت الکتریکی بالایی است، شبیه گرافیت عمل کرده و سبب خوردگی گالوانیکی می گردد. راسب شدن دوده حاصل از دودکش ها بر روی سطوح فلزات آثار بد و مخربی دارد؛ اما غالباً به خاطر وجود اکسید گوگرد و تشکیل باران اسیدی^۲ آثار بدتری را از خود نشان می دهد که در چنین مواردی اثر گالوانیکی نیز از سرعت و شدت بیشتری برخوردار خواهد بود.

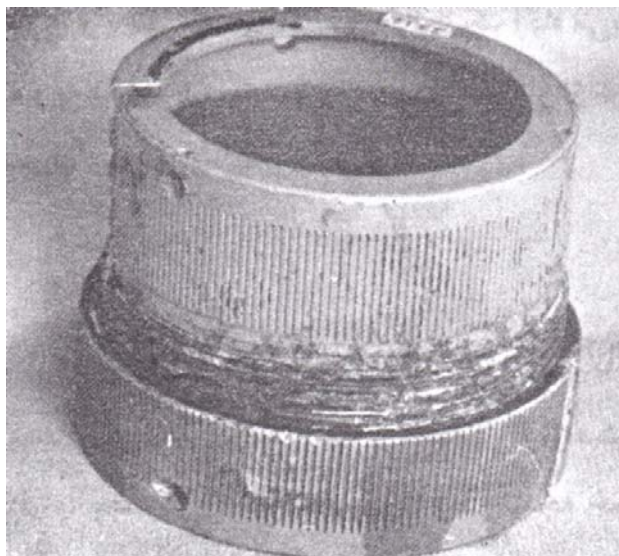
در هر حال در استفاده از دو فلز غیر همجنس این گونه آثار زیانبار بایستی مورد توجه قرار گیرد، و لذا در این موارد باید فلزاتی را انتخاب نمود که در سریهای گالوانیکی^۳ نزدیک به یکدیگر باشند (در بخش بعدی این مطلب مورد بحث قرار می گیرد و در شکل شماره ۵-۱۲ نشان داده شده است).

غالباً کوپل ايجاد شده با مس و آلیاژهای آن می تواند خطرناک باشد، اما آلومینیوم و فولاد را می توان در بعضی از موارد با هم به کار برد.

^۱. Amorphous form of carbon

^۲. Acid rain

^۳. Galvanic series..



شکل ۲-۱۲- لوله سوختگیری هواپیما از جنس آلایژ منیزیم که بعد از عملیات روغنکاری با گریس گرافیتی

در اثر خوردگی گالوانیکی تخریب شده است

شکل (a) (۳-۱۲) چگونگی استفاده از واشر و مهره‌های پلاستیکی^۱ را جهت عایق کردن پیچ و مهره‌های آلومینیومی که برای بستن صفحات فولادی به آلومینیوم بکار می‌رود، نشان می‌دهد. باید توجه داشت که عایق کردن (ایزوله کردن) همیشه ضروری نیست. در صنایع دریایی، ثبات و پایداری کشتی را می‌توان با کاهش وزن قسمت فوقانی به وسیله جایگزین نمودن آلایژهای آلومینیوم به جای فولاد بهبود داد. از آنجایی که روشهای جوشکاری معمولی را برای اتصال آلایژهای آلومینیوم به فولاد نمی‌توانستند مورد استفاده قرار دهند، لذا ابتدا از اتصالات پرچ شده استفاده می‌شد و رنگ مناسبی برای حفاظت از خوردگی آنها به کار می‌بردند. این روش به‌طور کامل رضایت‌بخش نبوده و در ناحیه

^۱. Plastic sleeves and washers.

(محل) اتصال پدیده خوردگی قابل مشاهده بود. پیشرفتهای اخیر باعث استفاده از روش ایجاد اتصال واسطه‌ای به طریق انفجاری^۱ شد. با این روش که در حدود میلیون‌ها اتمسفر فشار بین لایه‌ها ایجاد می‌کند، سه صفحه‌ی فلزی، از جنس آلیاژ آلومینیوم معمولاً سری ۵۰۰۰، آلیاژ (آلومینیوم / منیزیم)، آلومینیوم خالص تجارتي و فولاد به هم متصل می‌شوند. از این قطعه میله‌هایی با ابعاد مناسب تهیه کرده و برای اتصال بین سازه‌های فولادی و آلومینیومی توسط ایجاد دو نوار جوش استفاده می‌شود. یک جوش بین قسمت فولادی این میله‌ها با سازه فولادی و جوش دیگر بین قسمت آلومینیومی میله با سازه آلومینیومی برقرار می‌گردد.

شکل ((b) ۳-۱۲) این روش اتصال را نشان می‌دهد. باید توجه کرد که در قسمت اتصال پهن‌تر، از صفحات متصل شده به هم استفاده شود تا حداکثر استحکام حاصل شود. شکل (۴-۱۲) یک کشتی را نشان می‌دهد که اتصالاتی آن بدین روش انجام شده است [۳و۲].

۱-۲-۱۲- سربهای گالوانیکی^۲:

اصول خوردگی فلزات نامشابه و اثر گالوانیکی آنها در فصل ۴ (جلد اول کتاب) به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت. این اصول به درک تمامی انواع خوردگی کمک می‌کند. جداول

^۱ . Explosively bonded transition joint.

^۲ . Galvanic Series.

سریهای گالوانیکی ارزش عملی زیادی دارند، چرا که در پیش‌بینی سریع مقاومت به

خوردگی کوپل دو فلز نامشابه کمک فراوانی می‌کند. جدول (۱-۴) در جلد اول کتاب نیز

شکل ۳-۱۲: (a) پیچها و واشرهای آلومینیومی که برای محکم کردن صفحات فولادی بکار می‌روند با

استفاده از واشر و مهره‌های پلاستیکی عایق می‌شوند.

(b) استفاده از اتصال و واسطه‌ای (انتقال) بطریقه انفجاری برای اتصال آلیاژ Al به فولاد.



شکل ۴-۱۲- یک کشتی که دارای سازه‌هایی از جنس آلیاژ آلومینیوم می‌باشد و به وسیله اتصال واسطه‌ای (که به
 طریقه انفجاری تولید شده‌اند) به بدنه فولادی کشتی جوشکاری شده است.

یکی از اینگونه جداولی است که غالباً تحت عنوان سریهای الکتروشیمیایی معروف می‌باشد.
 سریهای الکتروشیمیایی، پتانسیلهای احیا یا اکسید فلزات را با یکدیگر مقایسه می‌کند و با
 سریهای گالوانیک در موارد زیر اختلاف دارد:

الف - سریهای الکتروشیمیایی^۱، سریهای کمی و مطلق می‌باشند که داده‌های
 الکتروشیمیایی را برای استفاده در محاسبات دقیق ارائه می‌دهند، در حالی که سریهای
 گالوانیکی، سریهای نسبی و کیفی می‌باشند که درجه نجیب بودن یا فعال بودن فلزات را
 (به‌طور علمی و یا آزمایشگاهی) نشان می‌دهند.

ب - سریهای الکتروشیمیایی، تنها داده‌های عناصر فلزی را ارائه می‌دهد، در حالی که
 سریهای گالوانیکی هم به ذکر فلزات خالص و هم آلیاژهای آنها می‌پردازد که یک مزیت

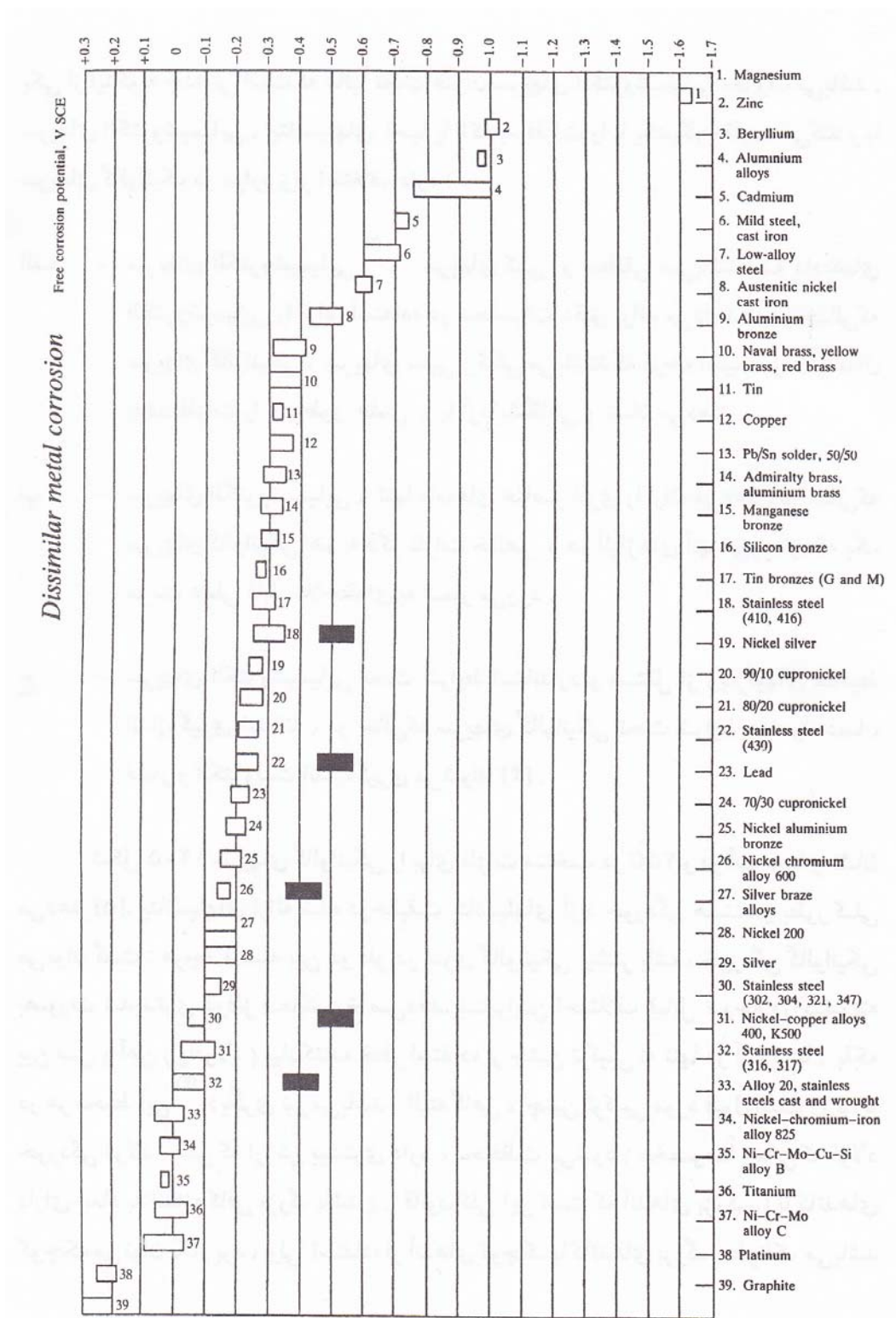
^۱ . Electrochemical series.

عملی قابل ملاحظه‌ای به شمار می‌رود.

ج - سریهای الکتروشیمیایی تحت شرایط استاندارد و مستقل از ویژگیهای محیط اندازه‌گیری شده‌اند، در حالی که سریهای گالوانیکی تحت شرایط دلخواه دما، فشار و الکترولیت اندازه‌گیری می‌شوند [۴].

شکل ۵-۱۲ سریهای گالوانیکی را برای فلزات منتخب در 25°C و در آب دریا را نشان می‌دهد [۵]. پتانسیلهای ارائه شده در حقیقت پتانسیلهای آزاد خوردگی هستند و به‌طور کلی می‌توان گفت: هرچه فاصله بین دو فلز در سری گالوانیکی بیشتر باشد، خوردگی گالوانیکی بصورت شدیدتری در فلز فعالتر رخ می‌دهد. بنابراین اختلاف قابل توجه در اکتیویته بین مس و آهن (یا فولاد) بیان‌کننده خطر استفاده از چنین ترکیبی نه تنها در آب دریا، بلکه در هر محیط آبی^۱ دیگری نیز می‌باشد. البته گاهی، چنین ترکیبی مورد قبول است؛ زیرا با خوردگی فولاد، مس که ارزش بیشتری دارد. محافظت می‌شود (مخصوصاً زمانی که فولاد دارای ابعاد به اندازه کافی بزرگ باشد). قانون کلی این است که آندهای بزرگ را با کاتدهای کوچک می‌توان بکار برد، ولی استفاده از آندهای کوچک با کاتدهای بزرگ خطرناک می‌باشد.

^۱ . Aqueous medium.



شکل ۵-۱۲: سریهای گالوانیکی در آب دریا، نواحی سیاه محدوده پتانسیل فعال را نشان می‌دهد.

(چرا که دانسیته جریان فاکتور تعیین کننده سرعت خوردگی است نه خود جریان به تنهایی).

منیزیم آندی ترین ماده ارائه شده در جدول مذکور می باشد. هنگامی که این فلز با مقدار کمی آلومینیم یا روی آلیاژ شود، خواص مکانیکی آن بهبود یافته و صرفاً در این حالت است که به عنوان یک ماده مهندسی مطرح می شود. این فلز به دلیل داشتن چگالی پایین، در صنایع هواپیمایی^۱ کاربرد زیادی دارد. سابقاً در برخی هلی کوپترها از آلیاژ منیزیم استفاده می شد، ولی به دلیل شدت بالای خوردگی آن در محیط های دریایی مخصوصاً در اتصال با سایر فلزات نظیر فولاد، کاربرد این فلز محدود شده و لذا بیشتر از آلیاژهای آلومینیم به جای آلیاژهای منیزیم استفاده می شود.

شکل (۶-۱۲)، قطعه ای منیزیمی از یک هلی کوپتر را نشان می دهد که در دریا سقوط کرده و به مدت سه روز در دریا غوطه ور بوده است. این قطعه به بدنه اصلی توسط پیچهای فولادی محکم شده بود. بدترین و بیشترین میزان خوردگی و حجم ترین محصولات خوردگی در اطراف پیچهای فولادی که جهت محکم کردن این قطعه به بدنه اصلی هلی کوپتر استفاده شده است، دیده می شود. خطر استفاده از این مواد در چنین محیط خورنده ای، حتی اگر این گونه مواد لزوماً به صورت غوطه ور شده استفاده شوند، روشن است.

^۱ . Aircraft industry.

تیتانیم نیز شبیه گرافیت فلز نجیبی است و استفاده فراوانی از آن در محیط‌های خورنده می‌شود. این مسأله باعث شده است که در طراحی اجزاء و سازه‌هایی که در آنها اینگونه مواد به کار می‌روند، دقت فراوانی شود. در اغلب موارد تیتانیم به دلیل روئین شدن^۱ سطحش مشکلی ایجاد نمی‌کند. این مورد خاصیتی است که در فصول بعدی بحث خواهد شد. شرایط سطحی اینگونه مواد موجب شده است که به سهولت لایه‌های اکسیدی^۲ پایداری در هوا تشکیل دهند و مقاومت به خوردگی بالایی پیدا کنند. این مطلب در بعضی اوقات منجر به پیش‌بینی‌های نادرستی در مورد سازگاری مواد به لحاظ خوردگی گالوانیکی می‌گردد. به عنوان نمونه، آلومینیم که فلز بسیار فعالی است و کاربردهای فراوانی دارد، به دلیل تشکیل چنین لایه اکسیدی، به مقدار زیادی خطر خوردگی گالوانیکی را کاهش می‌دهد. برخی مواد دیگر نظیر فولادهای زنگ‌زن و آلیاژهای نیکل نیز به‌طور مشابهی رویین می‌شوند.



شکل ۶-۱۲: قطعه‌ای از هلی‌کوپتر از جنس آلیاژ منیزیم که به مدت سه روز در آب دریا غوطه‌ور بوده است.

^۱ . Passivation.
^۲ . Oxide films.

در برخی موارد، آلیاژی که به آهستگی روپین می‌شود، در شرایط خاصی به جای شرایط روپین استفاده شود و اگرین آلیاژ، بخشی از یک کوپل ناسازگار را تشکیل دهد، خوردگی گالوانیکی رخ خواهد داد. این مسأله را می‌توان در برخی از فولادهای زنگ‌نزن مشاهده نمود. این رفتار در شکل ۵-۱۲ نشان داده شده است. نواحی سیاه محدوده پتانسیل فعال را نشان می‌دهد.

از کوپل فلزات نامشابه در بعضی از موارد می‌توان به صورت مفید استفاده نمود. حفاظت کاتدی توسط آندهای فداشونده که در فصول بعدی مورد بحث قرار خواهد گرفت، یکی از این موارد است. استفاده از آهنهای قراضه به عنوان مواد فداشونده نیز روشهای خوبی در کنترل خوردگی خطوط لوله می‌باشد. آهنهای قراضه نسبت به بقیه لوله آندی بوده و به‌طور ترجیحی خورده می‌شوند. با قرار دادن این آنها در وضعیتهای مناسب به‌طور سریع و ارزان می‌توان آنها را تعویض کرد.

ذکر این نکته ضروری است که با تغییر محیط و تغییر شرایط، ترتیب فلزات در شکل شماره ۵-۱۲ تغییر زیادی می‌یابد. چنین تغییراتی را اصطلاحاً پیل برگشتی^۱ می‌نامند. مهمترین مثال در این مورد، برگشت‌پذیری روی و آهن در قطعات فولاد گالوانیزه می‌باشد که در درجه حرارتهای بالا و سیستمهای حامل آب آشامیدنی استفاده می‌شود [۶].

^۱ . Cell reversible.

توضیح این مطلب صرفاً جهت تأکید بر پیچیدگی ماهیت واکنش‌های محیط و فلز و نهایتاً اهمیت آن در طراحی سیستم‌ها می‌باشد. در بخش بعد توضیحاتی جهت درک بهتر اثرهای گالوانیکی و روشهای پیش‌بینی و کنترل بهتر آن شرح داده خواهد شد.

۲-۲-۱۲- تئوری پتانسیل مختلط و خوردگی فلزات نامشابه

علیرغم مفید بودن سریهای گالوانیکی برای پیش‌بینی تمایل فلزات به خوردگی نمی‌توان سرعت خوردگی را با این سریها تعیین نمود. جهت اندازه‌گیری صحیح میزان سرعت و شدت خوردگی باید جریان یا دانسیته جریان اندازه‌گیری شود. بنابراین بدین منظور بایستی منحنیهای $E / \log I$ و یا $E / \log i$ رسم شود. اصول تئوری پتانسیل مختلط در ابتدا توسط ایوانز^۱ بیان گردید و بعدها توسط دیاگرامهایی که به اسم خود او نامیده شد، ارائه گردید. به‌طور خلاصه درباره اثر اتصال (کوپل نمودن) دو فلز نامشابه می‌توان اظهار داشت:

الف - سریهای گالوانیکی پیش‌بینی می‌کنند که فلز فعالتر آند و فلز نجیب‌تر کاتد پیل خوردگی محسوب می‌شود.

^۱ . Evans.

ب - سرعت خوردگی فلز فعالتر در کوپل افزایش می‌یابد، حال آنکه سرعت خوردگی فلز نجیب‌تر کاهش می‌یابد. توجه کنید که کاهش سرعت خوردگی کاتد بستگی به اندازه پلاریزاسیون کاتد داشته و کاتد نیز می‌تواند خورده شود.

(در بخش زیر توضیحات لازم ارائه می‌شود).

سؤال: چگونه می‌توان دیاگرام ایوانز را به صورت آزمایشگاهی رسم کرد؟

آزمایش ۱-۱۲: پیل شامل سه الکتروود (همانند آنچه که در جلد اول کتاب بخش ۸-۴ شرح داده شده است) مطابق شکل ۷-۱۲ تهیه کنید. الکترودهای کمکی^۱ و کاری^۲ مناسبی از جنس آهن و روی آماده کرده، به نحوی که سطح مشخصی از فلز در تماس با الکتروولیت قرار گیرد (در آزمایش اول باید از سطحهای مساوی استفاده شود).

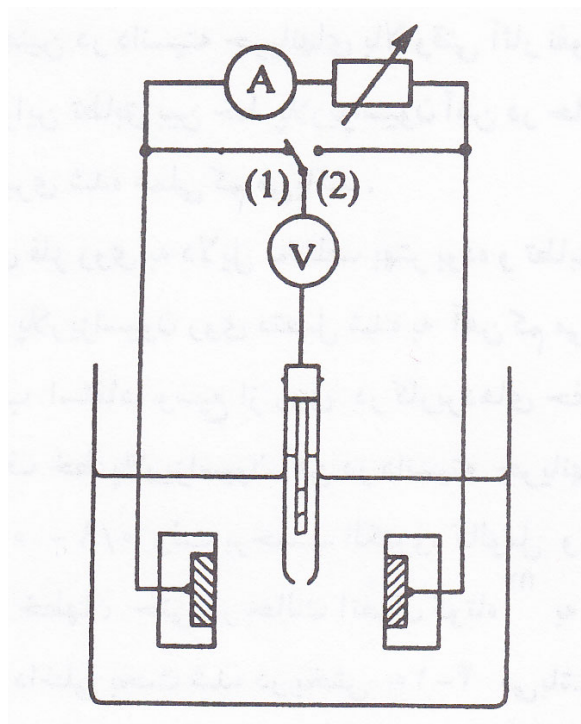
اندازه‌گیری مجزای پتانسیلهای آند و کاتد ضروری است. از یک محلول با مقاومت کم (مانند محلولی با ۳/۵٪ کلرید سدیم) و همچنین از الکتروود مبنایی مانند الکتروود کالومل (SCE) جهت اندازه‌گیری متناوب پتانسیل بین آند و کاتد استفاده نمایید. استفاده از یک جعبه مقاومت با محدوده $10^0 - 10^4$ اهم ما را قادر می‌سازد تا جریان را در پلاریزاسیونهای مختلف اندازه‌گیری نماییم. ابتدا در وضعیت مدار باز مقادیر E_{Corr} را برای آهن و روی، با تغییر وضعیت سوئیچ بین حالت (۱) و (۲) مطابق شکل (۷-۱۲) اندازه‌گیری کنید. سپس با

^۱ . Auxiliary electrodes.

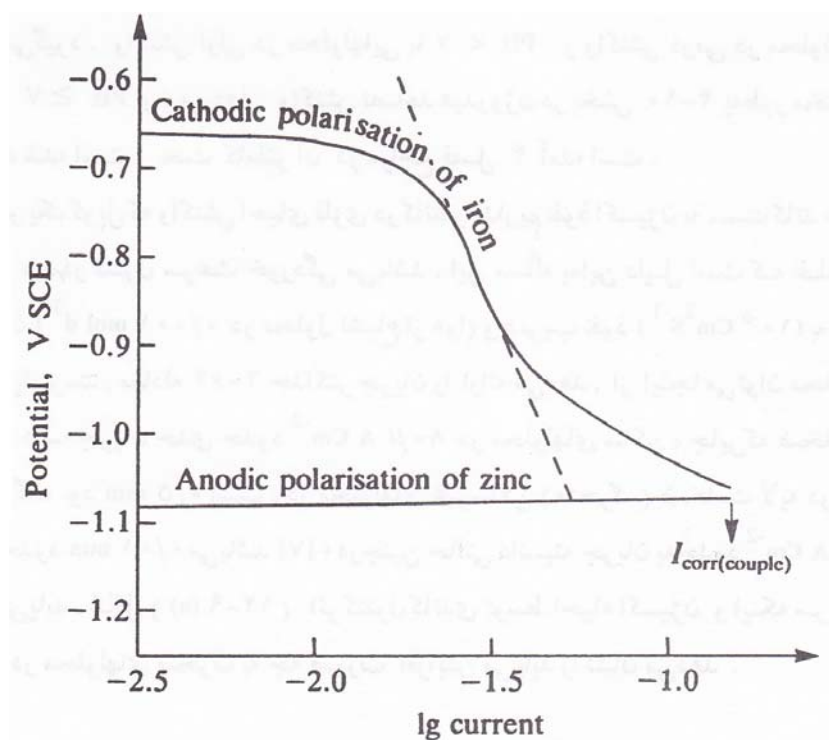
^۲ . Working electrodes.

تنظیم مقاومت در 10° اهم مقادیر پتانسیل آند و کاتد را اندازه‌گیری کنید. با تغییر مقاومت مجدداً آزمایش را تکرار کنید و سپس مقادیر پتانسیل اندازه‌گیری شده را برای هر الکتروود برای مقاومت به کار برده شده ثبت و یادداشت نمایید. برای هر آزمایش ۲ دقیقه تأمل نمایید تا الکتروودها به وضعیت تعادل برسند. آخرین آزمایش در وضعیت مدار اتصال کوتاه انجام می‌شود؛ در این حالت می‌بایست پتانسیل آند و کاتد با هم برابر باشد. اگر این مقادیر با هم برابر نباشند، نشان‌دهنده مقاومتی در مدار می‌باشد. این مقاومت می‌تواند مربوط به اتصال‌های الکتریکی یا محلول باشد. تغییرات پتانسیل آند و کاتد را برحسب $\log i$ در یک منحنی رسم کنید.

نتایج حاصل شده از این آزمایش برای آهن و روی در شکل ۸-۱۲ ارائه شده است. همچنان‌که مشاهده می‌شود نمودار رسم شده از نتایج عملی با نمودار رسم شده از نتایج تئوری، مطابقت ندارد. با توجه به بحث انجام شده در بخش ۸-۴ باید به خاطر داشت که این انحراف از حالت خطی را برای اکثر نمونه‌ها داریم (البته نه برای همه نمونه‌ها). در دانسیته جریانهای پایین، همچنین در دانسیته جریانهای بالا وقتی آثار نفوذ، قابل توجه باشد، این اتفاق رخ می‌دهد. بنابراین تطابق بین خط پلاریزاسیون آهن در حالت تئوری (نقطه‌چین در شکل) و خط اندازه‌گیری شده عملی کم می‌باشد.



شکل ۷-۱۷: تجهیزات و مدار مورد آزمایش جهت بررسی منحنی های ایوانز



شکل ۸-۱۸: نمودار آزمایشگاهی ایوانز برای کوپل آهن/روی

این مطلب برای فلز روی به دلایل مختلف بهتر بوده و تطابق بیشتری دارد و هم‌چنان که قابل مشاهده است، پلاریزاسیون روی متصل شده به آهن کم می‌شود. این مطلب یکی از عواملی است که سبب استفاده وسیع از روی در کاربردهای حفاظت کاتدی می‌شود. در این حالت غالب انحراف خط پلاریزاسیون آهن در دانسیته جریانهای بالا و به علت تصاعد هیدروژن در محدوده ۰ - ۰/۹ ولت بر حسب الکتروود کالومل و یا پایین‌تر از آن می‌باشد. همچنین توجه کنید که خطها، حتی در حالت اتصال کوتاه^۱ به هم نمی‌رسند. این امر به دلیل وجود مقاومت‌های داخلی بحث شده در بخش ۱۰-۴ می‌باشد.

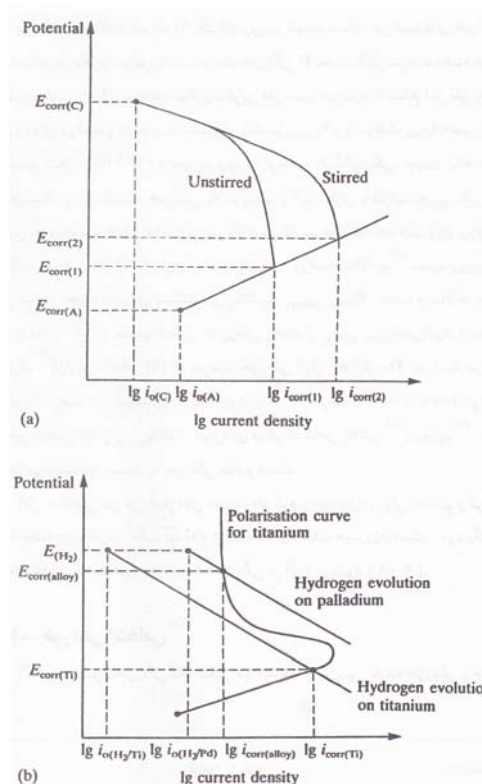
پارامتر دیگری که سرعت خوردگی را تعیین می‌نماید، و اکشن انجام شده بر روی کاتد است. قبلاً بیان شد که معمولاً^۲ واکنش کاتدی تصاعد هیدروژن^۲ و احیاء اکسیژن صورت می‌گیرد. واکنش اولی در محلولهایی با $\text{pH} < 7$ و واکنش دومی در محلول‌های هوادار با $\text{pH} \geq 7$ رخ می‌دهد. واکنش تصاعد هیدروژن در بخش ۱۰-۴ به‌طور مختصر شرح داده شده است و بحث کاملتر آن در مراجع فصل ۴ آمده است.

در یک کوپل که واکنش احیای فلزی در کاتد را نداریم، نفوذ اکسیژن به سمت کاتد غالباً فاکتور مهمی در کنترل سرعت خوردگی می‌باشد. این مسأله به این دلیل است که غلظت اکسیژن (0.01 mol dm^{-3} در محلول اشباع از هوا) و ضریب نفوذ ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

^۱ . Short circuited.

^۲ . Hydrogen evolution.

به طور معینی پایین است. معادله ۶۴-۴ حداکثر جریان را ارائه می دهد. از اینجا می توان محاسبه کرد که دانسیته جریان حدی حدود $80 \mu A \text{ cm}^{-2}$ در محلول های ساکن، جایی که ضخامت لایه دوگانه حدود 0.5 mm است، در محلول های غیر ساکن (متحرک) ضخامت لایه دوگانه احتمالاً حدود 0.1 mm می باشد [۷]؛ در چنین حالتی دانسیته جریان به حدود $4 \mu A \text{ cm}^{-2}$ افزایش می یابد. شکل (a) ۹-۱۲ اثر کنترل کاتدی توسط احیاء اکسیژن و اینکه سرعت خوردگی در محلول های متحرک به چه صورت افزایش می یابد، را نشان می دهد.



شکل ۹-۱۲: (a) اثر به هم زدن بر روی سرعت خوردگی در یک پیل گالوانیکی

(b) اثر آلیاژسازی با فلز نجیب در کاهش سرعت خوردگی فلز رویین شونده ای نظیر Ti

در بخش قبل گفته شد که Ti یک فلز رویین شونده است. در اسیدهای غیراکسیدان مانند اسیدکلریدریک و سولفوریک، سرعت خوردگی Ti تحت تأثیر سرعت احیاء هیدروژن می باشد (بخش ۱۰-۴). ساختار میکروسکوپی فلز سبب می شود تا سطح این فلز به صورت کاتدی و آندی در آمده و در نهایت تیتانیم در پتانسیل E_{Corr} و با سرعت i_{Corr} به صورت نشان داده شده در شکل ((b) ۹-۱۲) خورده شود. با توجه به اثر گالوانیکی، جهت ساخت و تهیه آلیاژهای تیتانیمی با مقاومت خوردگی بالا می توان از آلیاژسازی با فلزات نجیبی نظیر پالادیم یا پلاتین بهره جست [۸]. علت این امر آن است که سرعت تصاعد هیدروژن روی فلزات فوق بالا می باشد و لذا آلیاژسازی با کمتر از ۰/۵ درصد پالادیم^۱ سبب رویین شدن خودبه خودی تیتانیم در پتانسیل $E_{Corr} (alloy)$ شده و بالاخره مطابق شکل ((b) ۹-۱۲) سبب تقلیل خوردگی به مقدار $i_{Corr} (alloy)$ می شود. استرن^۲ و ویسن برگ^۳ گزارش داده اند [۹] که سرعت خوردگی آلیاژ Ti-۵ % pd در اسیدسولفوریک جوشان ۱۰ درصد و در اسیدکلریدریک جوشان^۴ ۱۰ درصد، ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ مرتبه کمتر از تیتانیم خالص تجارتي می باشد. آلیاژهای دیگر که شامل پلاتین^۵، رودیم^۱، ایریدیم^۲ و طلا می باشند، نیز نسبت به خوردگی مقاوم هستند.

^۱ . Palladium.

^۲ . Stern.

^۳ . Wissenberg.

^۴ . Boiling hydrochloric acid.

^۵ . Platinum.

آثار مشابهی نیز در آلیاژهای نجیب فلز کرم وجود دارد، ولی تیتانیم و کرم به نظر می‌رسد محدودیت دارند. علت آن قطع کردن خط آزاد شدن هیدروژن است. در دیگر فلزات این محل تقاطع باعث افزایش سرعت خوردگی در آلیاژ می‌شود [۸ و ۹].

۳-۱۲- خوردگی انتخابی^۳

آگاهی از اصول خوردگی گالوانیکی در مطالعه و بررسی پدیده خوردگی (جدایش) انتخابی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. اگر چه اصطلاح خوردگی گالوانیکی در مواردی اطلاق می‌گردد که فلزات نامشابه به یکدیگر کوپل (زوج) شده باشند، ولیکن این حالت، در مقیاس کوچکتر، می‌تواند منشأ خوردگی بخشی از یک فلز نیز باشد.

فلزات از نظر ساختار و ترکیب شیمیایی چه در حالت ماکروسکوپی و چه در حالت میکروسکوپی به ندرت حالت یکنواختی دارند. در بخش ۶-۲ فهرستی از عیوبی که ممکن است در فلز به وجود آید، آورده شده است (به خاطر بیاوریم که هرگونه انحراف از شبکه کامل کریستالی نیز یک عیب محسوب می‌شود). وجود این عیوب در فلزات می‌تواند برای خواص مهندسی فلزات مفید و یا مضر باشد. به عنوان نمونه، حرکت نابجایی‌ها در فلزات سبب بهبود خاص انعطاف‌پذیری آنها می‌گردد، اما وجود عیوب حجمی نظیر ترکها سبب

۱

^۱ . Rhodium.

^۲ . Iridium.

^۳ . Selective Corrosion.

شکست فلز در سطح تنش پایین‌تری می‌شود. فلزات غالباً دارای عیوب حجمی^۱ بوده که به‌طور ناخواسته در حین فرآیند ساخت قطعه به‌وجود می‌آید. حتی اگر این‌گونه ناهمگنیها با دقت در کنترل کیفیت حذف شوند، باز هم ساختار میکروسکوپی^۲ فلز معمولاً غیریکنواخت می‌باشد. نوعی از عیوب که بسیار حائز اهمیت بوده و در حین فرآیند انجماد فلز ایجاد می‌گردد، مرزدانه‌ها می‌باشد. عیوب دیگری نظیر نابجایی‌ها^۳ و عیوب نقطه‌ای در هر دمایی بالاتر از صفر مطلق به دلیل انرژی ترمودینامیکی اتمهای شبکه وجود دارند. هر اتم در حالت جامد و در یک شبکه کریستالی کامل دارای کمترین انرژی ترمودینامیکی بوده، بنابراین هر اتم یا گروهی از اتم‌ها که در مکان‌هایی را در شبکه کریستالی در یک شبکه کریستالی ناقص اشغال کرده‌اند، به لحاظ تئوری دارای کمترین انرژی آزاد مثبت‌تری بوده و احتمالاً دچار خوردگی بیشتری خواهند شد (یا بیشتر تحت تأثیر خوردگی قرار خواهند گرفت). به دلیل اینکه نسبت اتمهایی که به عنوان عیب محسوب می‌شود در مقایسه با اتمهایی که در مکان اصلی خود جای دارند کمتر می‌باشد، فرآیندهای خوردگی که تحت عنوان جدایش انتخابی بحث می‌شود، موضعی می‌باشد. اغلب، جدایش انتخابی سبب افت قابل ملاحظه استحکام شده و می‌تواند شرایط خطرناکی را به خصوص در سیستم‌هایی که تحت فشار و تنش هستند، ایجاد نماید.

^۱ . Volume defects.

^۲ . Microscopic structure.

^۳ . Dislocations.

هرنوع خوردگی که به هر دلیلی، نقاطی از سطح فلز به طور ترجیحی خورده شود تحت عنوان خوردگی انتخابی شناخته می‌شود. خوردگی حفره‌ای و ترک‌دار شدن یک قطعه فلز در محیط خورنده نیز از جمله این نوع خوردگی به حساب می‌آید، ولی به دلیل اهمیت این دو نوع خوردگی و مکانیزمهای مختلف آن معمولاً به‌طور جداگانه به آنها پرداخته می‌شود. مطالب این فصل مربوط به نوع بخصوصی از خوردگی است که آسیب‌های ناشی از آن کم نبوده و صرفاً به دلیل عوامل متالورژیکی رخ می‌دهد.

در این بخش مهمترین انواع خوردگی شرح داده می‌شود:

۱-۳-۱۲- خوردگی مرزدانه‌ای^۱:

اکثر فلزاتی که برای اهداف (کاربردهای) عمومی مهندسی تهیه و ساخته می‌شوند، دارای عیوب حجمی هستند. حتی در مورد فلزات خالص که عاری از هرگونه عیب ناشی از ساخت می‌باشند، نیز خوردگی انتخابی در مرزدانه‌ها رخ می‌دهد. علت خوردگی را می‌توان چنین بیان نمود که به خاطر عدم هماهنگی در ساختار کریستالی، اتمها به لحاظ ترمودینامیکی پایداری کمتری را نسبت به اتمهای موجود در یک شبکه کامل داشته و در نتیجه تمایل

^۱ . Grain boundary corrosion.

بیشتری به خورده شدن دارند. این موضوع سبب شده است که بررسی شکل و اندازه دانه

یک مبحث حیاتی و مهم را در مطالعات متالوگرافی^۱ فلزات و آلیاژها تشکیل دهد.

اگر بخواهیم ساختار دانه (دانه‌بندی) یک فلز یا آلیاژ را مورد بررسی قرار دهیم می‌بایست

ابتدا نمونه‌ای از آن را به منظور دستیابی به سطحی عاری از هرگونه خراش پولیش نمائیم.

در این حالت (حالت پولیش شده)^۲ امکان مشاهده ساختار دانه وجود ندارد. نمونه صاف و

هموار (مانند یک آئینه) که نور روشنی از سطح آن منعکس می‌شود هیچ توپوگرافی^۳ قابل

مشاهده‌ای از سطح رانشان نمی‌دهد. اگر مایع نسبتاً خورنده‌ای را به سطح نمونه اعمال

کنیم، مرزدانه‌ها خورنده شده و زمینه ماده تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. این عمل نیازمند

مهارت است به نحوی که تمام سطح فلز خورنده نشود. جزئیات توپوگرافی که از اثر محلول

خورنده برحسب ساختار دانه حاصل می‌شود، به سهولت قابل مشاهده است، زیرا قطعه

مورد نظر در زیر میکروسکوپ انعکاس غیر یکنواختی از نور را ایجاد می‌کند. این فرآیند در

متالوگرافی تحت عنوان اچ کردن^۴ شناخته می‌شود، ولی در حقیقت همان فرآیند خوردگی

مرزدانه‌ای است.

^۱ . Metallographic state.

^۲ . Polished state.

^۳ . Topography.

^۴ . Etching.

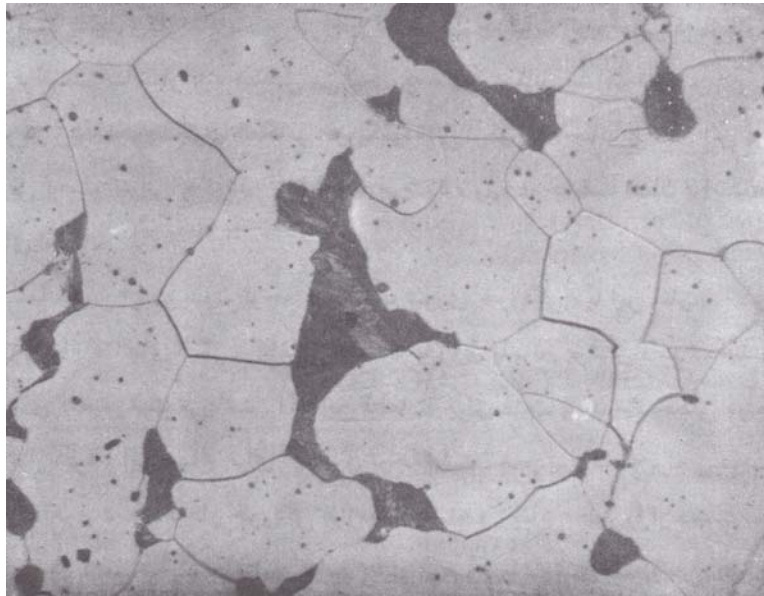
شما ممکن است بدون توجه به مطالب تئوری خوردگی، با این آثار برخورد کرده باشید؛ از جمله مثالهای دیگر، قطعاتی است که با روی یا برنج پوشش داده شده‌اند و دارای ساختارهای دانه درشت می‌باشد. اگر این قطعات برای مدت زمان مشخصی در معرض اتمسفر قرار گیرد، این مسأله برای آنها قابل توجه است. همچنین دسته برنجی درب‌ها پس از تماس با عرق دست دچار خوردگی مرزانه‌ای شده و زیبایی خود را از دست می‌دهد. آزمایش ۹ در فصل سه (جلد اول کتاب) این موضوع را بیشتر نشان می‌دهد. شکل (۱۰-۱۲) شکل ریز ساختاری نمونه‌ای از جنس فولاد ساده را نشان می‌دهد که دارای ۰/۱۵ درصد کربن است؛ نمونه مذکور با روش تشریح شده بالا آماده و در محلول اتانول حاوی ۲ درصد اسید نیتریک اچ شده است. نمونه با بزرگنمایی ۵۰۰ دو ناحیه مجزا را نشان می‌دهد؛ نواحی روشن فریتی^۱ (محلول جامد کربن در آهن bcc) و نوارهای خاکستری رنگ پرلیتی^۲ (ترکیبی از فریت و کاربید آهن) مشخص است؛ مرزانه‌ها نیز به وضوح قابل مشاهده است. آخالهای سولفید منگنز نیز به صورت نقاط تیره و پراکنده در سطح دیده می‌شوند.

خوردگی این آلیاژ در بخش ۲-۱۴ بیشتر مورد بحث قرار می‌گیرد. البته هدف این فصل، بررسی ساختار متالوگرافی فولاد نیست، بلکه هدف این فصل توجه به این نکته مهم است که خوردگی مرزانه‌ای در آزمایش متالوگرافی، مهندسان را قادر می‌سازد که به خواص

^۱ . Ferite.

^۲ . Pearlite.

این ماده مهندسی مهم (فولاد) دست یابند. البته نه تنها فولاد بلکه تمامی مواد مهندسی با این روش اچ می‌شوند.



شکل ۱۰-۱۲: شکل میکروسکوپی فولاد کربنی با ۰/۱۵ درصد کربن که به‌طور کامل آنیل و با محلول اتانول حاوی ۲٪ اسید نیتریک اچ شده است، (بزرگنمایی ۵۰۰).

۲-۳-۱۲- خوردگی بین‌دانه‌ای:

خوردگی بین‌دانه‌ای^۱ زمانی رخ می‌دهد که سطوح مرزدانه به دلیل وجود رسوبات در این نواحی مورد یورش قرار می‌گیرد. مرزدانه‌ها در بسیاری از آلیاژها اغلب محل مناسبی برای ایجاد رسوب در فرآیندهای جدایش^۲ است. جدایش‌ها و رسوبات صرفاً توسط همان علل ایجادشان از یکدیگر تمیز داده می‌شوند: از نقطه نظر خوردگی اینها هم دارای تمایز فیزیکی

^۱ . Intergranular corrosion.

^۲ . Segregation.

با فاز باقیمانده بوده و هم در انرژی ترمودینامیکی متفاوت می‌باشند. این فازهای مزاحم به دو گونه خود را در ساختار فلز نشان می‌دهند:

الف - ترکیبات بین فلزی^۱ (یا ترکیبات واسطه) ذراتی متشکل از اتم‌های فلزی بوده و دارای فرمول شیمیایی معینی می‌باشند. این ترکیبات می‌توانند نسبت به فلز پایه حالت آندی یا کاتدی داشته باشند.

ب - مواد مرکب: ترکیباتی متشکل از فلزات و عناصر غیرفلزی نظیر هیدروژن، کربن، سیلیسیوم، نیتروژن و اکسیژن می‌باشند. کاربرد آهن و سولفیدمگنز دو ترکیب با اهمیت فولاد هستند که هر دو نقش کاتدی نسبت به فاز فریت دارند. (مراجعه به قسمت ۱-۳-۱۲).

اصولاً فلزی که در مرزدانه‌هایش ترکیب بین فلزی و یا ترکیبی از فلز - غیرفلز (ماده مرکب) وجود دارد، مستعد به خوردگی بین‌دانه‌ای است. این مسأله اغلب در مورد فولاد آستنیتی گزارش شده است، ولیکن می‌تواند در فولادهای زنگ‌زن فریتی دو فاز^۲ و آلیاژهای پایه نیکل مقاوم به خوردگی نیز رخ دهد.

از جمله آلیاژهایی که به شدت دچار خوردگی بین دانه‌ای می‌شود، آلیاژهای آلومینیم (Al) می‌باشد. در آلیاژهای آلومینیومی با استحکام بالا، که در هواپیما به کار می‌رود، کنترل رسوبات موجود در مرزدانه‌ها و داخل دانه‌ها تعیین‌کننده استحکام ماده می‌باشد. رسوباتی

^۱ . Intermetallics.

^۲ . Two - Phase stainless steels.

نظیر CuAl_2 , FeAl_3 نقش کاتدی داشته و Mg_2Al_3 , MgZn_2 نسبت به فلز اطراف آندی می‌باشد. وجود این ترکیبات چه کاتدی و چه آندی به همراه الکترولیت سبب تشکیل پیل‌های گالوانیک موضعی می‌گردد. اگر رسوبات آندی باشند، حل شده و ماده متخلخلی را به جای می‌گذارند؛ در حالی که اگر کاتدی باشند، فلز اطراف آنان دچار خوردگی می‌گردد. در هر دو مورد ماده مورد نظر به‌طور جدی تضعیف می‌شود.

خوردگی بین دانه‌ای در برخی از آلیاژهای روی و همچنین در سرب نیز مشاهده شده است، اما عمده‌ترین مشکل، مربوط به فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی است؛ زیرا اغلب در حین جوشکاری اینگونه فولادها خوردگی بین‌دانه‌ای به‌وقوع می‌پیوندد. این پدیده را پوسیدگی ناحیه جوش^۱ می‌نامند که در ادامه بحث به بررسی این پدیده می‌پردازیم؛ با این حال اصول به کار رفته در آن برای هر سیستم آلیاژی که در مرز دانه‌های آن رسوبی رخ دهد، صدق می‌کند.

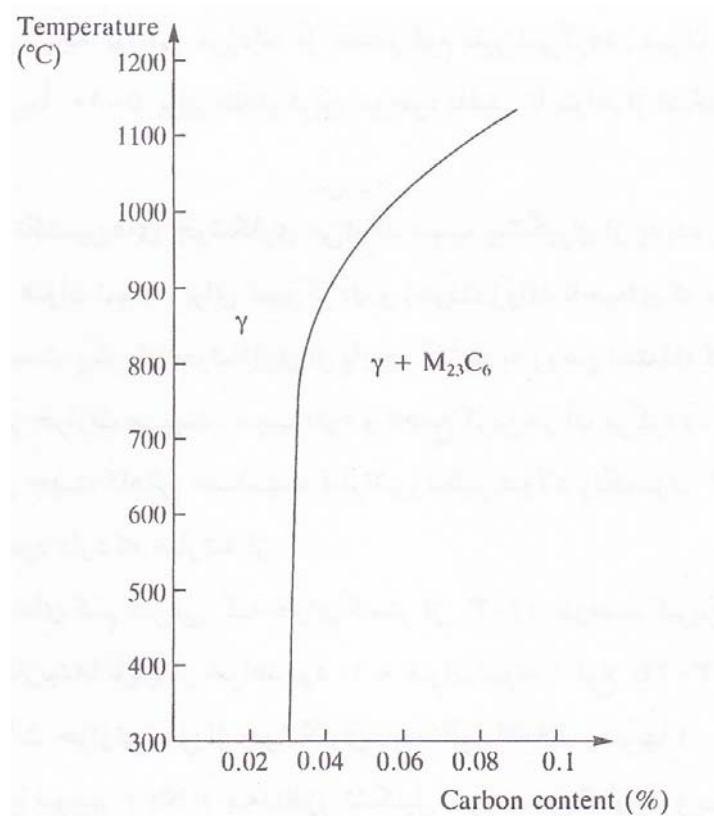
شکل (۱۱-۱۲) نمودار ساده‌ای از میزان حلالیت کربن را (در حالت جامد) در آلیاژ Ni-8\% - Fe-18\%Cr (نوع ۳۰۴) نشان می‌دهد. وقتی میزان کربن در آلیاژ کمتر از تقریباً ۰/۰۳ درصد باشد صرفاً فاز γ پایدار است، اما برای ترکیبی با میزان کربن متجاوز از ۰/۰۳ درصد، فازهای پایدار عبارتست از: فاز تعادلی γ و ترکیبی از فاز کاربید. اعتقاد بر این است

^۱ . Weld decay.

که کاربید مذکور دارای فرمول شیمیایی $(FeCr)_{23}C_6$ بوده و کاربید کرم نامیده می‌شود.

خواص کاربید حاصل، بستگی به سرعت سردکردن قطعه دارد: سردکردن سریع با آب یا روغن به گونه‌ای که از درجه حرارتی بالاتر از $1000^{\circ}C$ کوئنچ شود، باعث می‌گردد که کاربید کرم تشکیل نشود. اگر نمونه (ماده) را مجدداً (مخصوصاً تا محدوده دمایی $-850^{\circ}C$ - 600) حرارت دهیم احتمال تشکیل رسوب کاربید کرم در مرزدانه‌ها وجود خواهد داشت. در این حالت گفته می‌شود که ماده حساس شده است و به لحاظ خوردگی شرایط خطرناکی را ایجاد کرده است. (پایین‌تر از درجه حرارت $600^{\circ}C$ سرعت نفوذ کرم آنقدر کم است که رسوب کاربیدی نخواهیم داشت). وجود کرم (بیش از ۱۲ درصد) در فولاد سبب بهبود خواص مقاومت به خوردگی می‌شود و به همین لحاظ صفت زنگ‌نزن به اینگونه فولادها داده می‌شود. با این وجود، تشکیل رسوب کاربیدهای کرم سبب تخلیه کرم از اطراف مرزدانه‌ها شده و میزان کرم به کمتر از ۱۲٪ می‌رسد و در نتیجه فولاد خاصیت زنگ‌نزن بودن خود را از دست می‌دهد. در مقایسه با دانه‌ها، نواحی فقیر شده از کرم آندی بوده و اگر الکترولیتی در تماس با آنها باشد، خوردگی بسیار شدیدی در مجاورت مرزدانه‌ها خواهیم داشت. در نهایت تمامی دانه‌ها از ماده جدا شده و بنابراین ماده مورد نظر به‌طور زیادی استحکام خود را از دست می‌دهد.

مشکلات استفاده از چنین مواردی روشن است. حتی اگر آلیاژی پس از ساخت در شرایط حساس شده قرار نداشته باشد و کاربیدی نیز در آن دیده نشود، خطر حساس شدن همیشه برای آلیاژی که در معرض یک فرآیند گرمایی می باشد وجود دارد. جوشکاری فولادهای زنگ‌زن آستنیتی نمونه‌ای از این موارد است که منجر به شکست شدید اینگونه فولادها می‌گردد. این مسأله بسیار جدی بوده و به‌همین خاطر آلیاژهایی مورد توجه قرار گرفته‌اند که احتمال رسوب‌گذاری در مرزخانه‌های آنها باشد. فولادهای زنگ‌زن نوع ۳۰۴ که



شکل ۱۱-۱۲: نمودار میزان حلالیت کربن در حالت جامد در آلیاژ $\text{Fe}-18\text{Cr}-8\text{Ni}$ (نوع ۳۰۴)

هنوز هم در ساخت راکتورهای حاوی آب جوش^۱ بکار می‌روند، به دلیل خطرهای ناشی از پوسیدگی خط جوش نامناسب می‌باشند. به علاوه شواهد نشان می‌دهد که اگر جوانه‌های کاربید کرم در نواحی مرزدانه آلیاژ وجود داشته باشد، پدیده حساس‌شدن و خطر ناشی از پوسیدگی ناحیه جوش در محدوده حرارت 320°C – 300°C نیز می‌تواند رخ دهد [۱۰].

اصطلاح فولاد زنگ‌نزن پایدار شده^۲ به آلیاژهایی اطلاق می‌گردد که مستعد به خوردگی بین‌دانه‌ای نمی‌باشند؛ برای پایدار کردن فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی نظیر نوع ۳۰۴ (مثال بالا) مقادیر جزیی از عناصری مثل تیتانیم یا نیوبیم^۳ (Nb) (در آمریکا به کلومبیم^۴ معروف است) به آن افزوده می‌شود. این عناصر به اندازه کافی در حضور کرم تشکیل کاربید داده و در نتیجه نواحی مرزدانه از عنصر کرم فقیر نمی‌گردد. میزان عناصری نظیر Ti یا Nb باید تقریباً ۱۰–۵ برابر مقدار کربن موجود باشد تا بتواند از تشکیل کاربید کرم جلوگیری نماید.

نظارت صحیح تکنسین‌های جوشکاری می‌تواند سبب پیشگیری از پدیده پوسیدگی ناحیه جوش گردد. به عنوان نمونه، برای تمیزکردن و زدودن زواید ناحیه‌ای که می‌خواهد جوش

^۱ . Boiling water reactors.

^۲ . Stabilised stainless steel.

^۳ . Niobium.

^۴ . Colubium.

داده شود نمی‌بایست پیش از جوشکاری از پارچه آغشته به روغن استفاده کرد؛ زیرا این

مسأله، زمانی که فلز حرارت می‌بیند، سبب نفوذ و تجمع کربن در آن می‌گردد.

اصولاً سه روش جهت کاهش حساسیت فلزاتی نظیر فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ به خوردگی

بین‌دانه‌ای وجود دارد که عبارتند از:

(a) استفاده از فولادهای کم کربنی که دارای کمتر از ۰/۰۳ درصد کربن باشد، در این

حالت کاربیده‌ها ناپایدار خواهد بود. (به عنوان نمونه: نوع L ۳۰۴)؛

(b) استفاده از عملیات حرارتی پس از جوشکاری، به منظور انحلال رسوبها؛

(c) افزودن تیتانیوم یا نیوبیم (Nb) به منظور تشکیل ترجیحی کاربید (به عنوان نمونه،

نوع ۳۲۱).

مورد ۴-۱۲

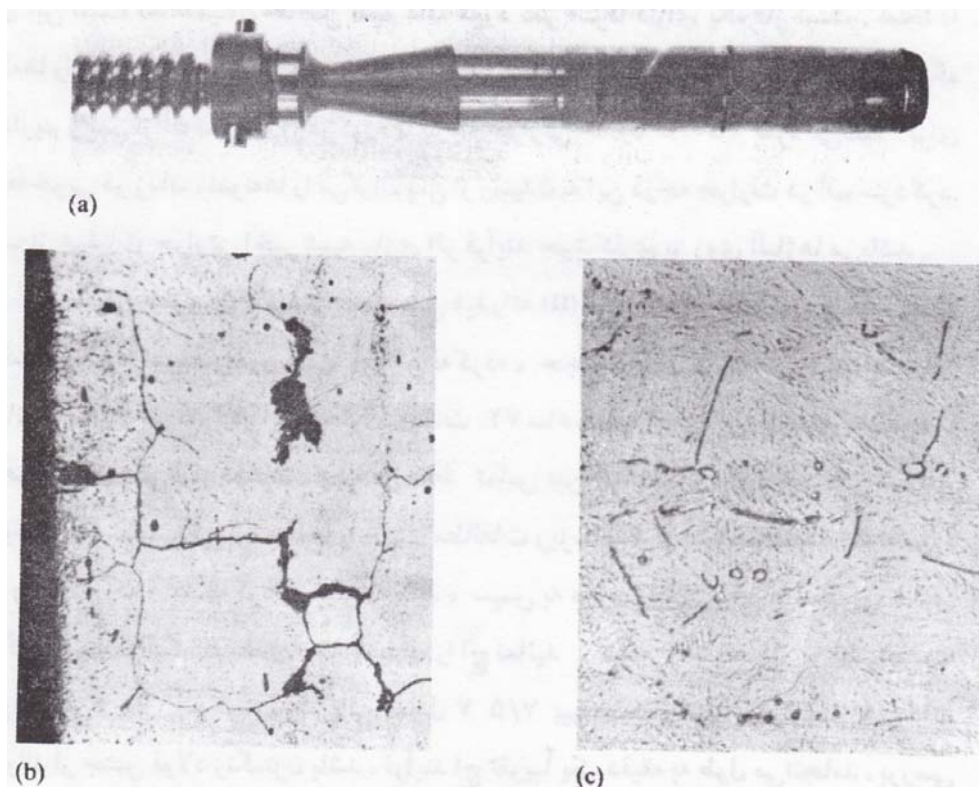
آزمایشها نشان می‌دهد که مهمترین دلیل شکست، ترک برداشتن بین‌دانه‌ای است (شکل

شماره (b) ۱۲-۱۲) که به واسطه ایجاد شبکه‌ای از رسوبها در مرزدانه آغاز می‌گردد (شکل

شماره (c) ۱۲-۱۲). عملیات حرارتی بعدی ماده سبب انحلال رسوبها می‌گردد و توصیه می

شود که همین نوع عملیات حرارتی برای تمامی پینهای^۱ مشابه انجام شود.

^۱ . Pins.



شکل ۱۲-۱۲: خوردگی بین‌دانه‌ای یک فولاد زنگ‌نزن پایدار نشده (مورد ۴-۱۲):

(a) انتهای میله ایمنی هلی‌کوپتر را نشان می‌دهد که در اثر این نوع خوردگی شکسته شده است؛

(b) نمایی از خوردگی بین‌دانه‌ای در مجاورت نقطه شکست ($\times 200$):

(c) شکل شبکه‌ای از رسوبات کربیدی موجود در مرزدانه که از نوع کاندی بوده و با عملیات حرارتی مناسبی

می‌تواند دوباره حل شود ($\times 500$):

آزمایش ۲-۱۲

برای انجام این آزمایش نیاز به دو نمونه فولادی زنگ‌نزن (نوع ۳۰۴ پایدار نشده و نوع ۳۲۱

پایدار شده) داریم؛ اگر بتوانیم آنها را به شکل نمونه‌های تست کشش درآوریم بهتر و

مناسبت‌تر است. دو نمونه از هر یک از آنها را انتخاب کرده و در یک کوره در درجه حرارت

1050°C به مدت ۳ ساعت حرارت داده و سپس در آب کوئنچ^۱ (سرد) می‌کنیم. این عمل برای این است که اطمینان حاصل کنیم ماده مورد نظر صرفاً دارای یک فاز است. مجدداً نمونه‌ها را تا درجه حرارت 750°C حرارت داده و به مدت ۱ ساعت در این درجه حرارت نگه می‌داریم و پس از آن نمونه‌ها را در کوره تا درجه حرارتی حدود 450°C سرد می‌کنیم. برای صرفه‌جویی در زمان، نمونه‌ها را می‌توان پس از رسیدن به این درجه حرارت در آب سرد کرد. هدف از عملیات حرارتی اخیر شبیه‌سازی اثر فرآیند جوشکاری بر روی آلیاژها می‌باشد.

محلولی حاوی ۲۵ گرم سولفات مس هیدراته (II) در ۲۰۰ mL آب تهیه و آماده کنید. به‌دقت ۲۵ گرم اسیدسولفوریک به آن اضافه کرده، حجم محلول مورد نظر را به ۲۵۰ mL برسانید. چهارنمونه را در این محلول به مدت ۷۲ ساعت قرار دهید، به‌گونه‌ای که نمونه‌ها در عرض یکدیگر قرار نگیرند. زیرا در نقاط تماس بین آنها امکان وقوع خوردگی شکافی وجود دارد. سپس یکی از نمونه‌ها را جهت مطالعات ریزساختاری انتخاب کنید. نمونه مورد نظر را مقطع زده، مانع کرده و پولیش کنید، سپس به صورت الکتریکی با محلولی حاوی ۱۰ گرم اسیداکزالیک در ۱۰۰ mL آب آن را اچ نمائید. نمونه را با اتصال به قطب مثبت منبع تغذیه D.C آند کرده و جریانی معادل $7/5\text{V}$ بین نمونه و کاتد برقرار سازید. کاتد می‌تواند

^۱ . Quench.

از جنس فولاد زنگ‌نزن باشد. فرآیند اچ تقریباً یک دقیقه به طول می‌انجامد. بررسی نمونه‌ها در زیر میکروسکوپ نشان می‌دهد که نمونه پایدار نشده به شدت خورده شده، در حالی که نمونه پایدار شده به میزان جزئی تحت تأثیر قرار می‌گیرد.

اکنون آزمایش کششی بر روی دو نمونه باقیمانده صورت می‌پذیرد. مشاهده می‌شود که فولاد زنگ‌نزن پایدار نشده نسبت به نمونه پایدار شده دارای استحکام کششی^۱ بسیار پایین‌تری است. در حقیقت نمونه پایدار نشده با دست نیز قابل شکستن است به صورتی که در این حالت نیازی به استفاده از ماشین تست کشش نیست.

در این آزمایش از استاندارد^۲ی که توسط هات فیلد^۳ برای پیش‌بینی رفتار خوردگی بین‌دانه‌ای آلیاژها ارائه گردیده استفاده شده است [۱۱]. امروزه روشهای آزمایش دیگری نیز به وجود آمده است. روش ارائه شده توسط هات فیلد در عین سادگی روش مؤثر و مفیدی در تشریح پدیده خوردگی بین‌دانه‌ای است. استریچر^۳ به تفصیل روشهای این‌گونه آزمایشها را بررسی کرده است [۱۲].

^۱ . Tensile strength.

^۲ . Hatfield.

^۳ . Streicher.

۳-۳-۱۲- جدایش انتخابی:

عبارت جدایش انتخابی به معنی حذف یک عنصر از آلیاژ است که تحت عناوین آلیاژزدایی^۱ و فلززدایی^۲ نیز مطرح می‌شود. حتی اگر تمامی سطح ماده‌ای در معرض خوردگی انتخابی قرار گیرد، با این وجود شکل هندسی آن بدون تغییر باقی خواهد ماند. حذف و از بین رفتن قسمت اعظمی از یک عنصر آلیاژی، ماده متخلخلی را بجای می‌گذارد که هیچگونه استحکام مکانیکی ندارد. گاهی اوقات این اثر بسیار موضعی بوده، که در این صورت ممکن است ماده مورد نظر سوراخ گردد. همانند انواع دیگر خوردگی که در این فصل بحث شد، دلیل عمده آلیاژزدایی آثار گالوانیکی است که بین عناصر مختلف و ترکیب آلیاژ به وجود می‌آید؛ اگر چه عوامل دیگری نظیر اختلاف در غلظت اکسیژن و درجه حرارت نیز مهم هستند. در گذشته، اکثر مشکلاتی که در این زمینه گزارش می‌شد، مربوط به آلیاژهای برنج بود که در آن فرآیندی به نام روی زدایی^۳ انجام می‌شد. اجزایی که به منظور استفاده در آب دریا و آب آشامیدنی طراحی شده بودند نظیر برنجهای مورد استفاده در کندانسورها، شیرها، لوله‌ها، پیچ‌ها و واشرها و ... به واسطه همین نوع خوردگی از بین می‌رفتند، اما امروزه دریافته‌اند که این نوع خوردگی محدود به برنج نبوده و برای آلیاژهای مس با از دست دادن

^۱ . Dealloying.

^۲ . Demetallification.

^۳ . Dezincification.

نیکل، آلومینیم و قلع نیز تحت عناوینی نظیر نیکل زدایی^۱، آلومینیم زدایی^۲ و قلع زدایی^۳ گزارش شده است [۱۳].

تمام زدایشها دارای مکانیزمی مشابه می باشند، ولی در اینجا به دلیل اهمیت برنج، بیشتر پدیده روی زدایی مورد بحث قرار می گیرد.

دو نوع عمده برنج وجود دارد: یکی با ساختار تک فاز و دیگری با ساختار دو فاز. متداولترین برنج نوع اول آلیاژ ۷۰/۳۰ است، در حالی که برنجهای ۶۰/۴۰ در گروه دوم قرار دارند. این آلیاژهای دو فازی به سختی کار سرد می شوند، لذا استفاده از آلیاژهای ۶۰/۴۰ به صورت ریخته گری بوده، در حالی که برنجهای ۷۰/۳۰ در مکانهایی که خاصیت چکش خواری حائز اهمیت است (به عنوان مثال در لوله ها) به کار می رود.

افزودن مقادیر جزئی از آرسنیک، معمولاً در حدود ۰/۰۵ درصد به برنج تک فاز (دارای درصد روی پایین) از روی زدایی آن جلوگیری می کند. آلیاژ ۷۰/۳۰ که همراه با آرسنیک می باشد به نام برنج آد میرالیتی^۴ (ممانعت شده) شناخته شده و امروزه اکثر تولیدات تجارتی برنج ۷۰/۳۰ حاوی آرسنیک می باشند. برنج ۷۰/۳۰ ممانعت نشده نباید هرگز جهت غوطه ور شدن در آب آشامیدنی یا آب دریا مورد استفاده قرار می گیرد.

^۱ . Denickelification.

^۲ . Dealuminification.

^۳ . Destnnification.

^۴ . Admiralty brass.

متأسفانه، افزودن آرسنیک به آلیاژهای ۶۰/۴۰ تأثیر چندانی نداشته و مشکل روی زدایی همچنان به قوت خود باقی است. تلاشهایی جهت یافتن عناصر افزودنی دیگری که بتواند این مشکل را برطرف کند صورت پذیرفته است. افزودن ۱ درصد قلع به فلز Muntz (آلیاژی با ۶۰ درصد Cu و ۴۰ درصد Zn) ماده دو فازي دیگری به نام برنج ناوال (Naval) می‌سازد، به نحوی که مشکل روی زدایی در آن به خوبی کاهش می‌یابد. با این وجود آقای روجرز^۱ بیان می‌کند که برنج Naval بهبودی در مقاومت به خوردگی فراهم نساخته و روش مطمئن و قابل اطمینانی نیز برای پیشگیری از پدیده روی زدایی برنجهای دو فازي وجود ندارد [۱۴].

مورد ۵-۱۲

قطعه کوچکتر در شکل (۱۲-۱۳) نشان دهنده برنج ریخته شده‌ای از نوع ۶۰/۴۰ می‌باشد که بعنوان یک رابط در سیستم آب تغذیه استفاده می‌شود. نواحی تیره داخلی روی زدایی شده‌اند و منطقه سمت چپ به دلیل تردی ناشی از تخلخل بیش از اندازه شکسته است.

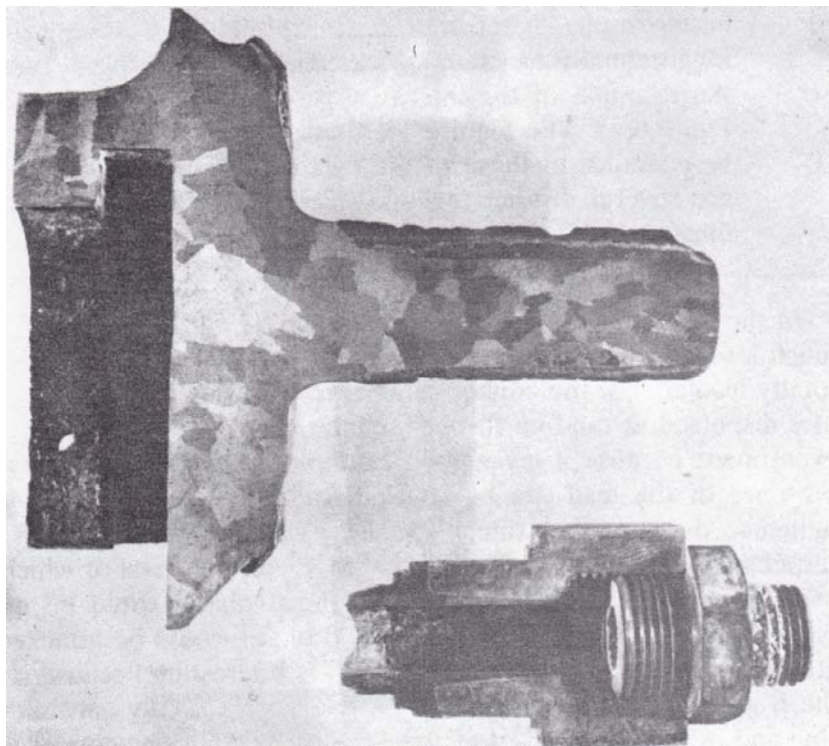
مورد ۶-۱۲

قطعه بزرگتر در شکل (۱۲-۱۳) بخشی از یک شیرفلکه‌ای است که از جنس برنز آلومینیومی (ریخته شده) بوده و در آب دریا از آن استفاده می‌شود. این نمونه در اثر سایش تخریب

^۱ . Rogers.

شده است و آلیاژزدایی بر روی آن صورت نگرفته است. این قطعه در امتداد دسته و پیرامون سطح^۱ به واسطه نشست (رسوب) برنج ۶۰/۴۰ پوشش شده است. همانگونه که در شکل دیده می‌شود، این نواحی مجدداً در معرض پدیده روی‌زدایی قرار می‌گیرد. (نکته این است که در این نمونه ساختار زیبایی از لحاظ دانه‌بندی خواهیم داشت).

آلیاژهای ۶۰/۴۰ که جهت افزایش و بهبود قابلیت ماشینکاریشان به آنها سرب (تقریباً ۴ درصد) افزوده می‌شود نیز مستعد به روی‌زدایی می‌باشند [۱۵].



شکل ۱۲-۱۳: دو قطعه برنجی که به دلیل پدیده زدایش روی تخریب شده است.

^۱ . Closing Surface.

مورد ۷-۱۲

شکل (۱۲-۱۴) پیچ برنجی سربداری را به قطر ۱۲ mm نشان می‌دهد که در مدت ۳ سال تا عمق ۳ mm دچار پدیده روی‌زدایی شده است. این قطعه در معرض آب دریا قرار داشته است. شکست‌هایی که نتیجه مستقیم تردی ماده می‌باشد، به وضوح قابل مشاهده است. در حقیقت در عمل برای ایجاد اینگونه خوردگیها زمان زیادی لازم است، در نتیجه شبیه‌سازی آزمونهای تسریع شده آزمایشگاهی روش مطلوبی است. این مسأله با استفاده از روش زیر تشریح شده است.



شکل ۱۲-۱۴: پیچ برنجی سربداری به قطر ۱۲ mm که روی‌زدایی شده است؛

خوردگی تا عمق ۳ mm نفوذ کرده و باعث تخلخل و تردی شدیدی شده است.

آزمایش ۳-۱۲:

پیل سه الکترودی را فراهم آورده، به گونه‌ای که نمونه برنج ۶۰/۴۰ سرب‌دار به عنوان الکتروکاری^۱، یک میله کربنی به عنوان الکتروود کمکی همراه با یک الکتروود مرجع کالومل (SCE) و محلولی حاوی ۳/۵ درصد نمک طعام (کلرید سدیم) به عنوان الکتروولیت پیل در نظر گرفته می‌شود. پتانسیواستات را در پتانسیل آندی ۱۲۰ mV - برحسب الکتروود استاندارد کالومل (SEC) (توجه کنید که پتانسیل خوردگی برابر با $E_{Corr.} = -240 \text{ mV}$ است) تنظیم کرده و نمونه را برای مدت زمانی در این حالت قرار می‌دهیم. اثر مذکور پس از گذشت یک یا دو روز پدیدار می‌گردد، اما برای دستیابی به نتایج بهتر و مطلوب‌تر نمونه‌ها را به مدت چند هفته در پیل قرار می‌دهیم.

پس از گذشت این مدت زمان، نمونه به صورت طولی مانند^۲ شده و برای تعیین میزان عمق نفوذ لایه روی‌زدایی شده، بررسی می‌شود. نمونه‌ای از ریز ساختار در شکل (a) (۱۲-۱۵) نشان داده شده است. ظاهر نمونه بسیار شبیه به پیچ برنجی خورده شده شکل (۱۲-۱۴) است. چندین ناحیه مجزا وجود دارد که در شکل (b) (۱۲-۱۵) به صورت واضحتری مشخص شده است.

^۱ . Working electrode.

^۲ . Mount.

در برنجهای ۶۰/۴۰ دو فاز α و β وجود دارد. فاز α نسبت به فاز β دارای مقادیر کمتر روی می باشد. در برنجهای سرب دار، اتمهای سرب در شبکه های مس - روی به طور کامل نامحلول بوده و سرب به صورت ذرات کروی ریزی در سرتاسر جامد به طور تصادفی پراکنده شده است. دلیل استفاده از این نوع برنجهای در آزمایشها رفتار خوردگی آنهاست. در اینجا از حضور سرب می توان صرف نظر کرد (اگر چه بر سرعت خوردگی برنج مؤثر است). مقادیر E_{Corr} فازهای α و β به ترتیب برابر -230 mV و -285 mV نسبت به الکترو د مرجع SEC است که بر این اساس و با توجه به اثر گالوانیک پیش بینی می شود که فاز β در مقایسه با فاز α آندی تر بوده و ابتدا فاز β نیز کوپلهای گالوانیک ساده ای از روی و مس تشکیل شده و روی به سرعت حل می شود، در حالی که مس کمتر تحت تأثیر قرار می گیرد. نمونه های روی زدایی شده در آزمایش ۳-۱۲ و در شکل (۱۵-۱۲) نتایج زیر را به وجود می آورد [۱۶]:

- ۱- نواری صورتی رنگ با چشم مسلح قابل مشاهده است و شامل ترکیبی از دانه های دست نخورده α و دانه های صورتی رنگ غنی از مس است که در ابتدا فاز β بودند.
- ۲- منطقه ای که در آن فاز β ناپدید شده و α نیز روی زدایی می شود.
- ۳- تخریب کامل ماده از سطوح خارجی.

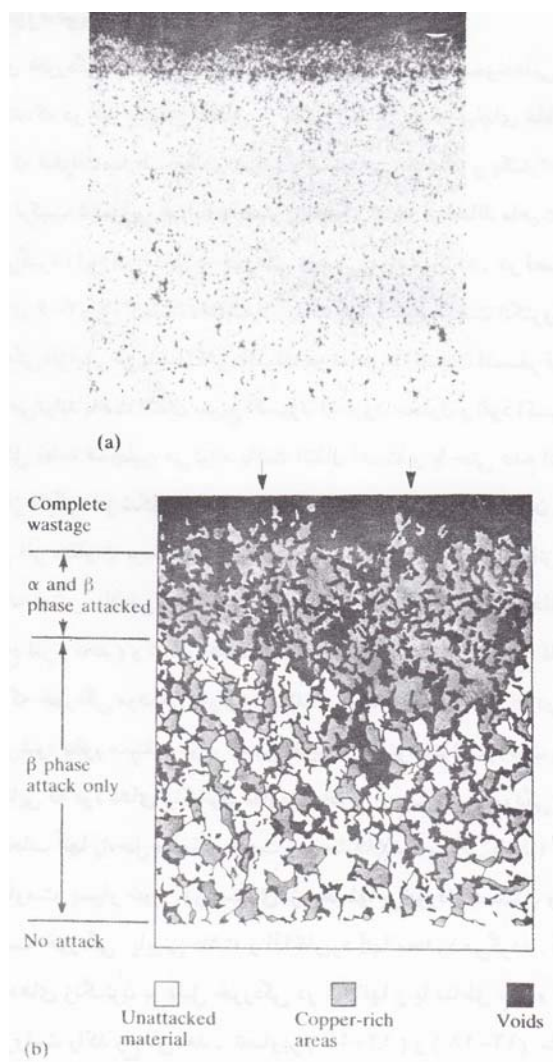
در مراحل اولیه، فاز α به طور نسبی بدون تأثیر باقی می ماند. زدایش روی در فاز β سبب افزایش حفره ها گشته و در نتیجه الکترولیت قادر است به عمق بیشتری نفوذ کرده و خوردگی در درون ماده پیشرفت کند. بنابراین ناحیه و نواری که در قسمت (۱) تشریح شده است، به وجود می آید. مس موجود در دانه های روی زدایی شده فاز β شروع به خورده شدن کرده و سپس تمام دانه هایی که در ابتدا فاز β بودند، ناپدید می شوند.

این مسأله مربوط به قسمت (۲) است. در نهایت فاز روی زدایی شده α به طور کامل حل شده و تخریب اتفاق می افتد [۱۲].

درباره ماهیت دقیق مکانیزم روی زدایی نظرات مختلفی وجود دارد. از جمله اینکه صرفاً روی از برنج جدا می گردد، درحالی که عده دیگر بر این عقیده اند که روی و مس توأمأ حل می شوند. امروزه گفته می شود هر دو مکانیزم امکان داشته، اما عاملی که چگونگی رفتار را تعیین می کند پتانسیل خوردگی است [۷].

اندازه گیریهای آزمایشگاهی نشان می دهد که تخلخل تا ۴۰٪ در لایه های روی زدایی شده برنجهای دو فاز طبیعی است. به علاوه، زمانی که محلول توسط حبابهای آرگون هوازدایی می شود، پتانسیل آزاد خوردگی نمونه به سمت آندی تر شدن پیش می رود. در حقیقت E_{Corr} ، فلز Muntz زمانی که محلول اکسیژن زدایی گردد، در محدوده -235mV تا -380mV ، بر حسب الکتروود SEC قابل تغییر است. پیل اختلاف دمشی حاصل مسبب ایجاد تخلخل در

فلز است. اختلاف پتانسیلی که بین نواحی کاتدی سطوح خارجی نمونه که به راحتی اکسیژن در دسترس آنها قرار می‌گیرند و مناطق آندی فصل مشترک خورده شده در عمق نمونه که اکسیژن کمتری دارد نیروی محرکه اصلی پدیده زدایش روی می‌باشد [۱۸-۲۰].



شکل ۱۵-۱۲: (a) ریز ساختار نمونه برنج سربدار ۶۰/۴۰ که روی‌زدایی در آن صورت گرفته است

(بزرگ‌نمایی ۲۰۰ و محلول اچ‌پراکسید آمونیوم)

(b) شکل شماتیک لایه‌های روی‌زدایی شده نمونه نشان داده شده در قسمت a.

۴-۱۲- خوردگی حفره‌ای و شکافی: پیل‌های غلظتی

پیل‌های خوردگی که تاکنون در این فصل توصیف شده‌اند نمونه‌هایی از فرآیندهای خوردگی هستند که در آنها پیل‌های غلظتی^۱ نقشی اساسی دارد؛ پیل‌های غلظتی هنگامی به وجود می‌آید که فلزات با طبیعت و ترکیب شیمیایی یکسان و یکنواخت در معرض محیط‌هایی با ترکیب شیمیایی غیریکنواخت (ناهمگن) چه از لحاظ ماهیت و چه از لحاظ غلظت قرار می‌گیرد؛ این امر منجر به خوردگی موضعی مواد می‌گردد. در فصل سوم جلد اول کتاب قسمت‌های ۶-۳ و ۷-۳ نشان داده شده است که در اثر تغییر غلظت الکترولیت و اکسیژن، پتانسیل خوردگی افزایش خوردگی افزایش می‌یابد. اکثر محلول‌ها در تماس با اکسیژن اتمسفر قرار دارند و شکل هندسی قطعه می‌تواند باعث انتقال سریع اکسیژن از درون محلول و نفوذ اکسیژن به بخشی از فلز شود؛ شکل قطعه همچنین می‌تواند باعث انتقال آهسته و یا حتی عدم انتقال اکسیژن به بخشی دیگر از فلز گردد (شکل ۱۶-۱۲). در این شرایط غلظت اکسیژن در قسمت‌های مختلف سطح فلز متفاوت بوده و منجر به خوردگی موضعی می‌گردد. ایوانز درباره اصول پیل‌های اختلاف دمی بیان می‌کند که هر شکل هندسی که منجر به افزایش غلظت اکسیژن در بخشی از سطح فلز (کاتد) و کاهش غلظت اکسیژن در قسمت دیگر سطح فلز (آند) گردد، سبب می‌شود که خوردگی موضعی به‌وقوع بپیوندد. هر دو نوع خوردگی که

^۱ . Concentration cells.

در این فصل راجع به آنها بحث می‌شود بطور مستقیم در اثر چنین تغییراتی در ترکیب الکترولیت به وجود می‌آید.

از آنجایی که فولادهای زنگ‌نزن مقاومت خوبی در برابر خوردگی دارند، به نظر می‌رسد که انتخاب آنها راه‌حل مطمئنی جهت رفع مشکلات خوردگی هستند، در حالی که اگر چه آنها از مقاومت بسیار خوبی در بسیاری از محیط‌ها برخوردار هستند، ولی در برخی از محیط‌ها مقاومت خوردگی پایینی داشته و لذا کاربرد آنها محدود می‌گردد. اکثر تخریب‌های مربوط به فولادهای زنگ‌نزن به دلیل خوردگی در شکاف‌ها و یا مناطق مرده حاوی مقادیر جزئی از الکترولیت راکد رخ می‌دهد. تصاویر (۱۷-۱۲) و (۱۸-۱۲) مثال‌های خوبی از خوردگی فولاد زنگ‌نزن (نوع ۳۰۴) می‌باشد [۱].

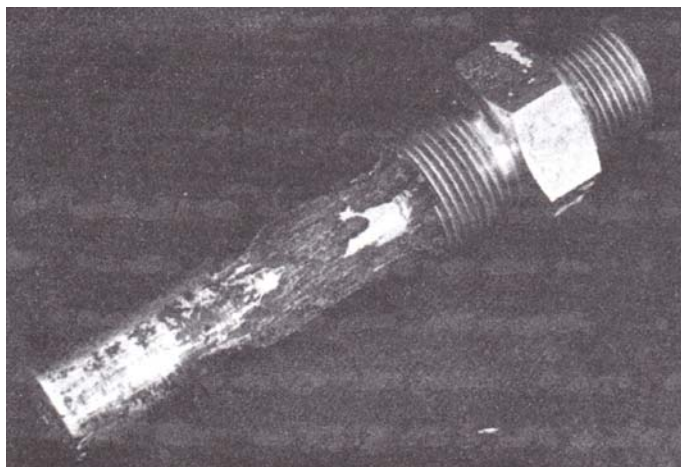
مورد ۸-۱۲

شکل (۱۶-۱۲) غلاف دماسنج^۱ کندانسور را نشان می‌دهد. حفره‌دار شدن و خوردگی شدیدی که در طول میله رخ داده است مربوط به قسمتی است که در آن قسمت لایه‌ای از آب راکد (ساکن) قرار داشته است.

^۱ . Thermometer.

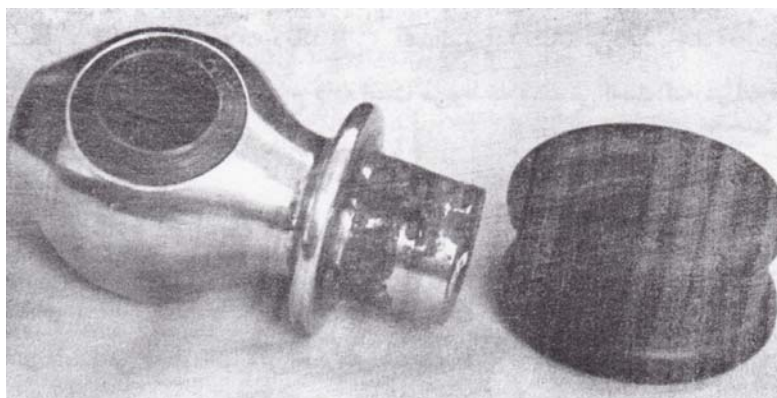
مورد ۹-۱۲

شکل (۱۲-۱۷) اتصالی (مفصل) از جنس فولاد زنگ‌نزن را نشان می‌دهد که در محل واشر لاستیکی دچار خوردگی حفره‌ای شدیدی شده است.



شکل ۱۲-۱۶: شکاف ایجاد شده توسط رسوب و خوردگی موضعی ناشی از رسوب غلاف ترمومتریک

کندانسور از جنس فولاد زنگ‌نزن. زمانی که غلاف در تماس با آب خنک‌کن کندانسور قرار دارد. لایه‌ای از آب دریا به صورت ساکن در قسمتی از لوله تشکیل می‌شود. اختلاف غلظت اکسیژن بین آب ساکن و آب در جریان سبب شروع خوردگی شکافی فولاد زنگ‌نزن می‌گردد (مورد ۸-۱۲).



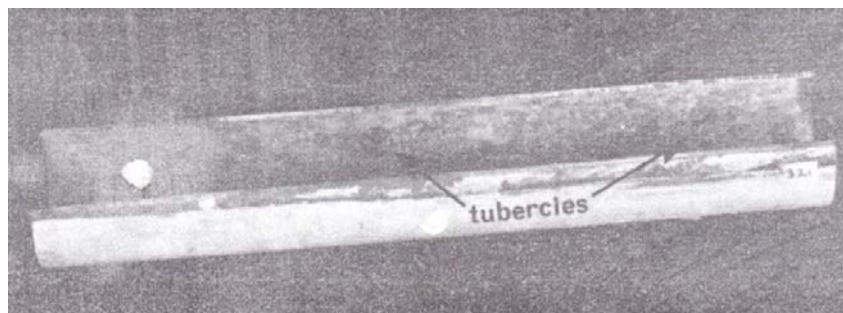
شکل ۱۲-۱۷: اتصالی (مفصل) از جنس فولاد زنگ‌نزن

که از محل واشر لاستیکی دچار خوردگی حفره‌ای شدید شده است (مورد ۹-۱۲).

اگر چه خوردگی شکافی^۱ و خوردگی حفره‌ای^۲ دو نوع مختلف خوردگی هستند، ولی مکانیزم تقریباً مشابه‌ای دارند. در مثالهای فوق‌الذکر حفره‌دار شدن فولاد زنگ‌نزن از شرایط شکافی ناشی شده است. مثالهای دیگری نیز وجود دارد که شرایط شکافی باعث حفره‌دار شدن نشده است، ولی باعث خوردگی موضعی^۳ سطوح مواد گردیده است. این مسائل (مشکلات) صرفاً به فولادهای زنگ‌نزن محدود نمی‌شود، بلکه بسیاری از آلیاژهای دیگر، تحت تأثیر خوردگی موضعی تخریب می‌شوند. این مباحث در این بخش توضیح داده می‌شود.

مورد ۱۰-۱۲

لوله‌های مسی سیستم‌های آب آشامیدنی به ندرت دچار خوردگی حفره‌ای می‌شوند، ولی در



شکل ۱۸-۱۲: نفوذ حفره‌های در دیوار، لوله آب از جنس مس را نشان می‌دهد

که به خاطر حضور لایه کربن در طول قسمت داخلی لوله به وجود آمده است (مورد ۱۰-۱۲).

^۱ . Crevice corrosion.

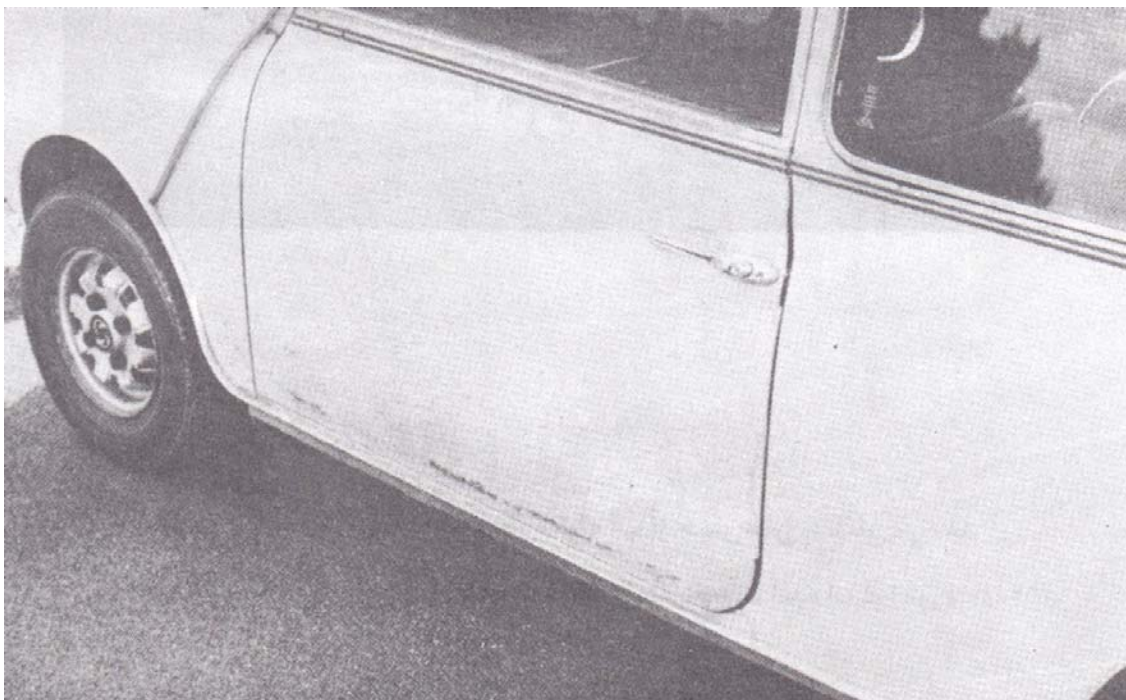
^۲ . Pitting corrosion.

^۳ . Localised corrosion.

حالتی که روشهای ساخت نادرست و طراحی غلط به کار برده شود، این نوع خوردگی رخ می‌دهد.

شکل (۱۸-۱۲): قسمتی از یک لوله مسی به قطر ۲۵ mm را نشان می‌دهد که دچار تخریب شده است. این تخریب به دلیل باقی ماندن لایه‌ای از مواد آلی (روغن کاری) در روی سطح اتفاق افتاده است. لوله آنیل شده و در درجه حرارت بالا، لایه‌ای از کربن در داخل لوله ایجاد شده است. هرگونه شکست و تخریب این لایه سبب به وجود آمدن محلهای بسیار فعالی برای حفره دار شدن می‌شود؛ این حفره‌ها (در مدت زمان کوتاهی) به سرعت در لوله مسی نفوذ کرده، گسترش می‌یابند. حفره‌ها توسط برآمدگیهای حاصل از محصولات خوردگی مشخص می‌گردند.

علی‌رغم اینکه مشکلات ناشی از خوردگی شکافی شناخته شده است، ولی هنوز مهندسين در انتخاب مواد و طراحی صحیح برای جلوگیری از خوردگی شکافی به‌طور کامل موفق نبوده‌اند. بسیاری از دارندگان اتومبیل با خوردگی بدنه اتومبیلشان آشنا می‌باشند (شکل شماره ۱۹-۱۲). این خوردگی در بدنه‌های اتومبیل‌های جدید نیز قابل مشاهده است. این گونه طراحیهای غلط و نادرست در فصول بعدی توضیح داده شده است.



شکل ۱۹-۱۲: خوردگی بدنه اتومبیل. اکثر چنین آسیب‌های ناشی از پیل‌های اختلاف دمشی است که از شکاف‌ها یا وجود ذرات گل و لای که مانع رسیدن اکسیژن به سطح فلز می‌شوند، به وجود می‌آیند.

مورد ۱۱-۱۲

در گزارشی که در سال ۱۹۸۱ منتشر شد مشخص گردید که یکی از جدی‌ترین مشکلات در صنایع هسته‌ای آمریکا خوردگی موضعی (denting) لوله‌های اینکوئل ۶۰۰^۱ به دلیل وقوع خوردگی در شکاف‌های موجود بین لوله‌ها و صفحات نگهدارنده از جنس فولاد کربنی اتفاق می‌افتد [۲].

این مسأله تأثیرات نامطلوبی بر ۶۰ مولد بخار ایجاد کرده است؛ برای برطرف نمودن آن هزینه‌ای معادل ۶۰۰۰ میلیون دلار برآورد کرده‌اند.

^۱. Inconel ۶۰۰.

۱-۴-۱۲- خوردگی شکافی:

این نوع خوردگی، خوردگی موضعی شدیدی است که می‌تواند در شکافهای باریک، به صورت حفره‌های کوچک تا خوردگی نسبتاً بزرگ به وقوع بپیوندد. این خوردگی را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد: [۲۲]

خوردگی شکافی نوعی خوردگی است که به دلیل محصور شدن بخشی از سطح فلز با محیطی مرده و ساکن از الکترولیت رخ می‌دهد. [۲۲]

منشأ وقوع خوردگی شکافی می‌تواند یکی از موارد زیر باشد:

۱- شکل هندسی سازه: یعنی صفحات پرچ شده^۱، سازه‌های جوش داده شده^۲، اتصالات

پیچ شده^۳ و ...

۲- تماس فلز با جامدات غیر فلزی نظیر پلاستیکها، لاستیکها، شیشه‌ها.

۳- رسوبهای شنی، گل و لای (لجن) یا محصولات قابل نفوذ خوردگی بر روی سطح

فلز. (نوعی خوردگی شکافی که به آن خوردگی رسوبی^۴ نیز اطلاق می‌گردد)

انواع مختلف شکافها در شکل (۲۰-۱۲) نشان داده شده است. در خوردگی شکافی ناحیه

خارج از شکاف (کاتد) منطقه‌ای است که اکسیژن به سهولت از طریق هدایت (طبیعی یا

^۱ . Riveted plates.

^۲ . Welded fabrications.

^۳ . Threaded joints.

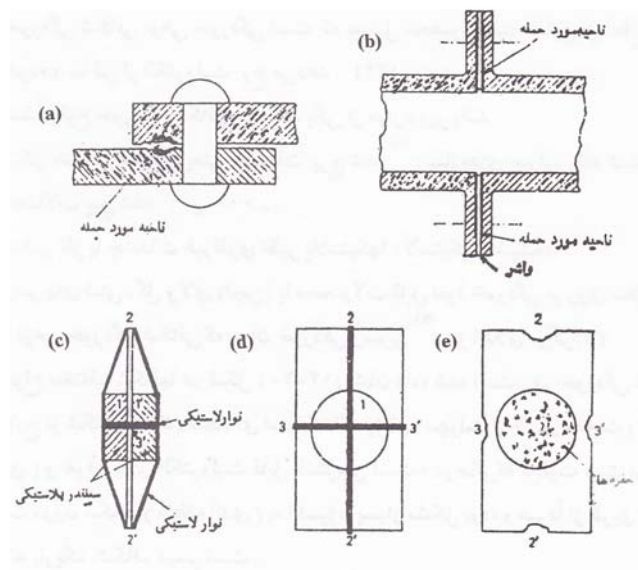
^۴ . Deposit attack.

اجباری) و نفوذ، برای الکترولیت قابل دسترسی است؛ در حالی که قابلیت دسترسی لایه الکترولیت درون شکاف (منطقه آندی) به اکسیژن بسیار مشکل بوده و صرفاً از طریق نفوذ از میان دهانه باریک شکاف میسر است.

این مسأله منجر به اختلافی در غلظت اکسیژن (مواد واکنش‌دهنده کاتدی) در دو سطح شده و به همین دلیل نیز به آن گاهی اوقات خوردگی ناشی از تشکیل پیل‌های غلظتی گفته می‌شود.

اغلب فلزات و آلیاژها (از فلزات نجیب نقره و مس گرفته تا فلزات بسیار الکترونگاتیو^۱ نظیر آلومینیوم و به خصوص فلزات و آلیاژهایی که لایه رویین مقاوم به خوردگی تشکیل می‌دهند) همگی مستعد به خوردگی شکافی می‌باشند. محیط نیز می‌تواند هر محلول خورنده‌ای (اسیدی یا خنثی) باشد، اما محلول‌های حاوی یون‌های کلرید استعداد زیادی برای وقوع چنین پدیده‌ای ایجاد می‌کنند [۲۲].

^۱ . Electronegative.



شکل ۱۲-۲۰: خوردگی شکافی.

- (a) شکاف ایجاد شده به واسطه اتصال دو صفحه فولادی
- (b) شکاف به وجود آمده توسط واشری که بین دو فلانچ لوله‌ها قرار دارد.
- (c)، (d)، (e) روشهای به کار رفته توسط آقای استریچر^۱ به منظور آزمایش کردن خوردگی شکافی فولادهای مختلف.

۱-۴-۱۲- مکانیزم خوردگی شکافی

در ابتدا تصور می‌شد که مکانیزم خوردگی شکافی به‌طور ساده، تشکیل یک پیل اختلاف دمشی^۲ است که در آن سطوحی از فلز (خارج شکاف) که آزادانه در معرض محیط قرار گرفته‌اند نقش کاتد را داشته و فلزی که در درون شکاف قرار دارد آند می‌باشد؛ جریان کاتدی بالا به دلیل سطح بزرگ کاتد در مقابل سطح آندی کوچک منجر به یورش موضعی

^۱. Strecher.

^۲. Differential aeration cell.

شدیدی در بخش آندی می‌گردد. با وجود این، اگر چه پیل‌های اختلاف دمشی نقش مهمی را در مکانیزم خوردگی شکافی بازی می‌کند، اما وضعیت، به دلیل تشکیل اسید در داخل شکاف بسیار پیچیده‌تر از این می‌باشد.

برای تشریح مکانیزم خوردگی شکافی ابتدا خوردگی فولاد معمولی را در محلول خنثی کلرید سدیم حاوی اکسیژن بررسی کرده، سپس سیستم‌هایی را در نظر می‌گیریم که در آن فلزات به راحتی رویین می‌شوند.

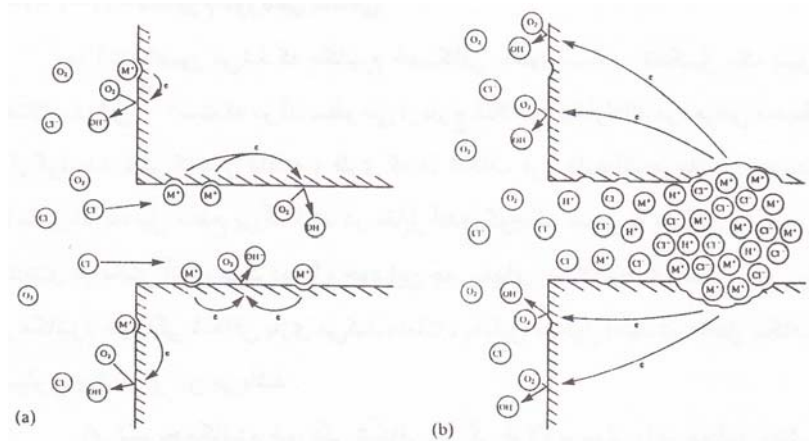
مکانیزم خوردگی شکافی فلزاتی که رویین نمی‌شوند، را می‌توان به صورت زیر توضیح داد:

الف - با فرض یکنواخت بودن ترکیب الکترولیت، کلیه سطوحی (چه در داخل و چه در بیرون شکاف) که در تماس با محلول حاوی اکسیژن قرار دارند به صورت آهسته خورده می‌شوند (شکل ۲۱-۱۲).

ب - سطوح خارجی شکاف، اکسیژن حل شده خود را به دو طریق هدایت و نفوذ به دست می‌آورند، در حالی که، محلول داخل شکاف صرفاً به طریق نفوذ، اکسیژن خود را فراهم می‌کند. اکسیژن به دلیل انجام واکنش کاتدی بر روی سطوح خارجی شکاف و واکنش با Fe(OH)_2 (در دهانه شکاف) به سرعت مصرف شده و از محلول خارج از شکاف حذف می‌شود.

بنابراین تحت این شرایط غلظت اکسیژن در شکاف به سرعت کاهش یافته و واکنش احیاء

اکسیژن در درون شکاف کند و متوقف می‌شود.



شکل ۲۱-۱۲: مکانیزم خوردگی شکافی:

(a) شرایط اولیه: خوردگی در کل سطح فلز رخ می‌دهد.

(b) شرایط نهایی: انحلال فلز در داخل شکاف رخ می‌دهد، جایی که غلظت یونهای کلر و نهایتاً اسیدیته افزایش می‌یابد

و واکنش خودبه خود تداوم می‌یابد.

ج - احیای کاتدی اکسیژن بر روی سطح بزرگی که آزادانه در معرض محیط قرار دارد

سبب انحلال آندی فلز داخل شکاف شده و باعث افزایش یونهای مثبت فلزی در داخل

محلول می‌گردد. این عمل سبب مهاجرت یونهای Cl^- و OH^- از داخل محلول به درون

شکاف می‌شود تا تعادل بار حفظ شده و انرژی پتانسیل در حداقل مقدار خود قرار گیرد.

قابل ذکر است که به دلیل غلظت بسیار پایین یونهای OH^- (ناشی از هدایت یونی پایین) اثر

قابل ملاحظه‌ای بر روی PH مشاهده نمی‌شود.

د - سپس هیدرولیز^۱ کلرید فلز و تشکیل $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (که محافظ نمی‌باشد) صورت می‌گیرد و یونهای H^+ حاصله سبب کاهش PH محلول تا حدود ۳ می‌گردد. حضور غلظت بالای یون کلر (۱۰-۳ برابر یون کلر موجود در داخل محلول) و یونهای H^+ از رویین شدن سطح فلز جلوگیری کرده و انحلال آندی به راحتی صورت می‌پذیرد.

به همان صورت که به لحاظ سینتیکی انحلال آندی راحت تر انجام می‌گیرد، پتانسیل سطوح خارج شکاف منفی تر می‌شود، یعنی سطوح خارج شکاف به طور جزئی توسط الکترونهای آزاد شده ناشی از واکنش آندی به صورت کاتدی محافظت می‌شود. این مراحل منجر به فرآیندی تحت عنوان فرآیند خودکاتالیزوری^۲ می‌شود. اگر چه در ابتدای فرآیند از لحاظ زمانی خوردگی با تأخیر صورت می‌گیرد. با این وجود در مراحل بعدی سرعت آن با زمان افزایش می‌یابد. این مسأله ناشی از افزایش تدریجی یونهای M^{+2} در محلول داخل شکاف می‌باشد که سبب مهاجرت یونهای آن و سریعتر شدن انحلال آندی می‌شود. بنابراین سیکل مذکور منجر به این امر می‌گردد که واکنش آندی با پیشرفت زمان با سرعت بیشتری انجام پذیرد.

در مورد فولادهای زنگ‌نزن یا دیگر فلزاتی که به راحتی رویین می‌شوند، احیاء سریع اکسیژن حل شده بر روی سطوحی که آزادانه در معرض محیط قرار گرفته‌اند سبب افزایش

^۱ . Hydrolysis.

^۲ . Autocatalytic.

چگالی بحرانی جریان می‌شود. به گونه‌ای که فلز با پتانسیلی بیشتر از E_{pp} ، رویین می‌شود، درحالی که فلز داخل شکاف با پتانسیل کمتر از E_{pp} در حالت فعال قرار دارد. پدیده رویین شدن سطوح خارج شکاف به دلیل افزایش PH ناشی از احیاء اکسیژن به راحتی صورت می‌پذیرد، در حالی که در درون شکاف به دلیل حضور غلظت بالایی از یونهای Cl^- (که چگالی بحرانی رویین شدن را افزایش می‌دهد) و یونهای H^+ (که پتانسیل رویین شدن E_{pp} را افزایش می‌دهند) پدیده پسیو شدن به راحتی صورت نمی‌پذیرد و این یونها مانعی برای پسیو شدن محسوب می‌شوند [۲].

۲-۴-۱۲- حفره دار شدن:

حفره دار شدن نوعی خوردگی موضعی است که مناطق خاصی از سطح فلز را به صورت انتخابی مورد حمله قرار می‌دهد. این مناطق عبارتند از:

الف - سطوحی که به نحوی لایه‌های محافظ آن به وسیله خراش یا عوامل مکانیکی دیگر از بین رفته است (شکسته است).

ب - رسیدن نابجائی‌ها و پله‌های لغزش (نوارهای لغزش) به سطوح فلزات به دلیل وجود تنش‌های کششی اعمالی یا باقیمانده.

ج - غیریکنواختی یا ناهمگنی در ترکیب شیمیایی نظیر ناخالصی‌ها، جدایش‌ها یا رسوبات.

مشاهده حفره حاصل از خوردگی شکافی گاهی باعث سردرگمی درباره تشخیص دو نوع خوردگی می‌شود. مقاله مهمی که در این زمینه توسط آقای وی‌دل^۱ نوشته شده است تشابهات مکانیزم پیشروی خوردگی حفره‌ای و شکافی را بیان می‌دارد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که حفره به محض به‌وجود آمدن، رفتاری مشابه یک شکاف را خواهد داشت و فرآیند بیان شده در بخش قبل (۱-۴-۱۲) را می‌توان به این نوع خوردگی نیز تعمیم داد. در مراحل شروع می‌توان خوردگی حفره‌ای را از شکافی تمیز داد. در هر حال هر جایی که خوردگی شکافی به دلیل اختلاف در غلظت اکسیژن یا یونهای الکترولیت شروع شود خوردگی حفره‌ای نیز می‌تواند در روی سطوح صاف به دلیل فاکتورهای متالورژیکی آغاز شود.

در این بخش به تشریح خوردگی آهن می‌پردازیم، زیرا درک این مطلب ما را در فهم خوردگی حفره‌ای یاری می‌نماید. می‌دانیم که اگر یک ورقه تمیز از جنس فولاد نرم در معرض باران قرار گیرد طی چند روز به سرعت زنگ^۲ می‌زند که این زنگ به صورت رسوبی سخت، پوسته‌ای و تاولی، در ناحیه‌های موضعی که قطرات آب به مدت طولانی در آن مناطق باقی مانده‌اند، تشکیل می‌گردد. در صورتی که زنگ را با یک برس سیمی پاک کنیم در زیر زنگ، مناطق حفره‌دار شده‌ای پیدا می‌شود که قبلاً توسط محصولات خوردگی

^۱ . Wildle.

^۲ . Rust.

پوشیده شده بود. در اینجا از کلمه زنگ که همان تعریف عامیانه خوردگی آهن می‌باشد، استفاده شده است. غالباً این عبارت به محصولات خوردگی قهوه‌ای رنگی که بر روی سطوح آهنی یا فولادی تشکیل می‌شود، اطلاق می‌شود و همچنانکه در این بخش توضیح داده خواهد شد در واقع این محصولات ترکیبی از نمک‌های حاصل شده از خوردگی آهن می‌باشد.

آقای ایوانز^۱ به تشریح حفره‌دار شدن سطحی از آهن که در زیر قطره آب وجود دارد پرداخته است [۲۹]. مکانیزم این خوردگی در شکل (۲۲-۱۲) نشان داده شده است. شروع ایجاد حفره با افزایش میزان خوردگی از مقدار عمومی آن در اطراف سطح مرطوب توأم می‌باشد که می‌تواند ناشی از تأثیر ساده مرزدانه باشد. مصرف اکسیژن توسط مناطق کاتدی در محلول خنثی سبب ایجاد شیب غلظتی اکسیژن^۲ در داخل الکترولیت می‌گردد، بدیهی است که مناطق مرطوب مجاور فصل مشترک هوا - الکترولیت نسبت به مناطق مرکزی قطره که فاصله بیشتری از منبع اکسیژن دارند، مقدار بیشتری اکسیژن توسط نفوذ دریافت می‌کنند. این شیب غلظتی سبب می‌گردد تا وسط قطره به‌طور آندی غیرقطبی شده و به‌طور فعال مطابق واکنش زیر خورده شود:

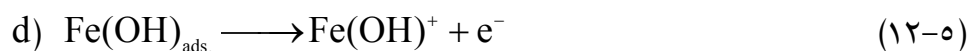
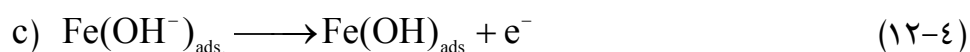
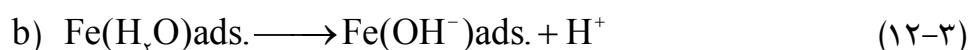
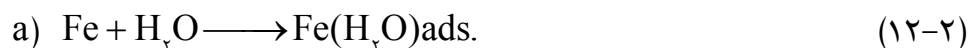


^۱. Evans.

^۲. Oxygen concentration gradient.

یونهای هیدروکسیل حاصله از منطقه کاتدی به درون قطره نفوذ نموده، با یونهای آهن، محصولات خوردگی نامحلولی را ایجاد می‌کنند که این امر سبب می‌گردد تا از نفوذ اکسیژن به داخل قطره کاسته شود (شکل (b) ۱۹-۱۲).

در اینجا ضروری است تا از واکنش‌هایی که در این زمینه به‌وقوع می‌پیوندد مطلع شویم، واکنش‌های حقیقی انجام شده به‌صورت زیر می‌باشد [۳۰]:



در معادلات فوق «ads.» بیان‌کننده «محصولات جذب شده» است و بر واکنشی که در محل فصل مشترک جامد - مایع و در فاز جامد رخ می‌دهد، دلالت دارد.

از جمع ۵ واکنش فوق واکنش ساده (۱-۱۲) حاصل می‌شود. هدف از بیان واکنش‌های فوق، صرفاً آشنا نمودن دانشجویان با واکنش‌های حقیقی است که به هنگام زنگ‌زدن فلز انجام می‌شود.

همچنانکه در فصل دوم جلد اول کتاب اشاره شد آهن دو نوع ظرفیت دارد که می‌تواند دو یا سه الکترون خود را از دست بدهد و به آهن‌های دو یا سه ظرفیتی تبدیل شود؛ در محلولهای آبی مقدار زیادی از یون‌های آهن دو یا سه ظرفیتی می‌تواند وجود داشته باشد درجه اکسیداسیون آهن توسط واکنش با یونهای هیدروکسیل منفی (OH^-) قابل تشخیص است و جهت تشخیص بهتر در واکنش‌هایی که در این بخش خواهد آمد با علامت مشخصه ذکر خواهد شد. ضمناً ممکن است که مولکولهای خنثی آب با یونهای کمپلکس آهن واکنش دهند.

توضیح ساده‌ای که در بالا جهت حفره‌دار شدن آهن داده شد، توسط وانگلن^۱ برای تشکیل حفره بر روی فولاد کربنی بسط داده شده است. شریر^۲ واکنش‌ها را به شکل ساده و به صورت واکنش‌های شیمیایی زیر توضیح داده است [۳۱ و ۳۲]:

ابتدا واکنش هیدرولیز رخ می‌دهد که مشابه مکانیزم خوردگی شکافی است که اسیدپته افزایش می‌یابد:



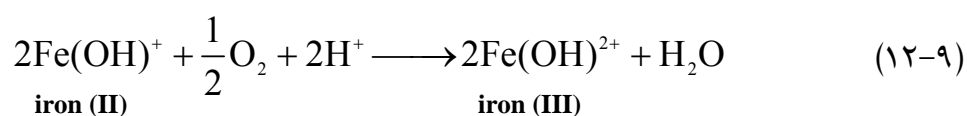
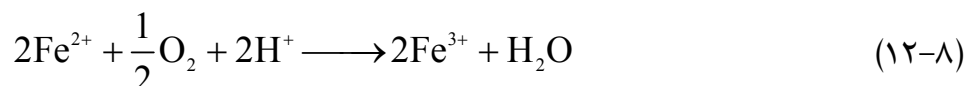
^۱ . Warnglen.

^۲ . Shrier.

در حضور اکسیژن واکنش اکسیداسیونی ایجاد یونهای آهن III سریع‌تر انجام می‌پذیرد.

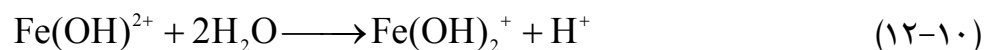
حتی در حالتی که آهن به صورت ترکیب یونی Fe(OH)^+ باشد، می‌تواند به حالت آهن III

اکسید شود، به عنوان مثال:



واکنشهای هیدرولیز دیگری نیز امکان‌پذیر است که می‌تواند باعث ایجاد محلول اسیدی

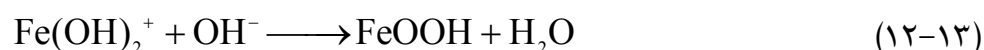
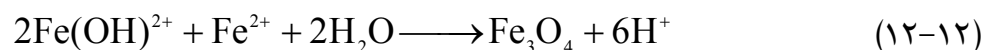
شود:



(تمامی یونهای آهن واکنش‌های (12-10)، (12-11) از نوع یونهای آهن (III) سه ظرفیتی

می‌باشند). دو محصول اصلی خوردگی آهن مگنتیت^۱ و زنگ^۲ به ترتیب دارای فرمول

Fe_2O_3 ، FeOOH می‌باشند که از کمپلکس‌های یونی مطابق واکنش‌های زیر پدید آمده‌اند:



^۱ . Magnetite.

^۲ . rust.

محصولات خوردگی که بر روی حفره رشد می‌کند سبب تشکیل برآمدگی و تورم می‌شود. بدین صورت محیط داخلی حفره را از کل الکترولیت جدا می‌نماید. نهایتاً فرآیند اتوکاتالیتیک با افزایش غلظت یون کلر در داخل حفره تسریع می‌شود.

در مباحث قبل چگونگی خوردگی ناشی از ناخالصی‌ها و رسوبات مختلف توضیح داده شد. در فولادها، معمولاً ناخالصی‌های سولفید منگنز که به شدت نسبت به فلز زمینه کاتدی است، یافت می‌شود. مناطق مجاور این ناخالصی‌ها محل های ایده‌آل جوانه‌زنی جهت زنگ‌زدن است. فولادهایی که نورده سرد شده^۱ و دارای یک سطح براق هستند می‌توانند سریعتر خورده شوند. بیشتر فولادهای نورده گرم^۲ توسط پوسته‌ای اکسیدی پوشیده شده‌اند و تا زمانی که این لایه وجود داشته باشد فولادها محافظت می‌شوند، اما در اثر شکست لایه، خوردگی توسعه می‌یابد.

تصور می‌شود افزایش اسیدیتته که توسط واکنش‌های (۱۲-۱۰)، (۱۲-۱۱)، (۱۲-۱۲) توضیح داده شد، سولفید منگنز را تحت تأثیر قرار داده و تولید یونهای S^{2-} و HS^- بنماید که به خودی خود باعث حل‌شدن (انحلال) سریع آهن می‌شود؛ چرا که پلاریزاسیون اکتیواسیون^۳ (فعالیتی) برای حل شدن آهن از بین رفته و کاهش می‌یابد. در اثر بالا رفتن

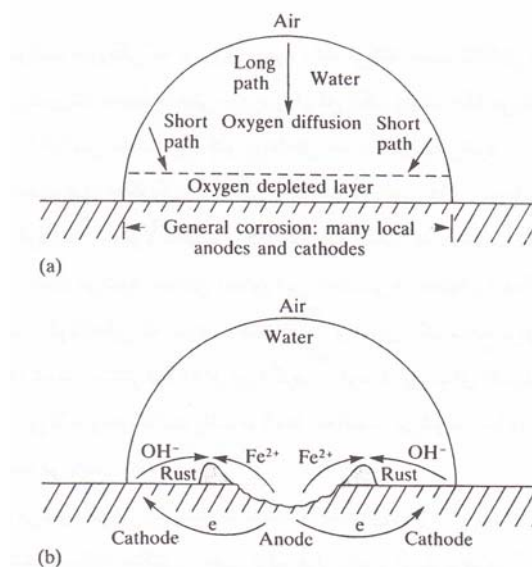
^۱ . Cold rolled steels.

^۲ . Hot rolled steels.

^۳ . Activation polarization.

اسیدیته، یونهای هیدروژن احیا شده و الکترونهای ناشی از واکنشهای اکسیداسیون را مصرف می‌کند. ظهور تدریجی و پی‌درپی هیدروژن باعث شکست لایه می‌شود.

در مورد حفره‌دار شدن آهن و فولاد به‌خاطر اینکه از مواد مهندسی معمول و متداول هستند، توضیحات مبسوطی داده شد؛ بقیه فلزات نیز مکانیزمی مشابه دارند. در بعضی از آلیاژها نظیر آلیاژهای آلومینیوم و مس ممکن است جزئیات مکانیزم کمی متفاوت باشد، ولی اصول این نوع خوردگی یکسان است.



شکل ۲۲-۱۲: مکانیزم حفره‌دار شدن که بدلیل تشکیل پیل های اختلاف دمشی در زیر قطرات آب رخ می‌دهد.

(a) خوردگی عمومی سطح فلز که توسط قطره خیس شده است، باعث فقیرشدن اکسیژن در الکترولیت مجاور می‌گردد.

(b) مسیر نفوذ طولانی برای رسیدن اکسیژن به قسمت مرکزی باعث می‌شود که این منطقه آند شود.

انحلال آندی در مرکز قطره و واکنش یونهای فلزی با یونهای هیدروکسیل تشکیل شده در لبه‌ها باعث تولید حلقه‌ای از زنگ پیرامون حفره ایجاد شده می‌گردد.

۳-۴-۱۲- روش‌های الکتروشیمیایی:

مهمترین تفاوت بین خوردگی شکافی و حفره‌ای در نقطه شروع فرآیند خوردگی می‌باشد. مباحث قبلی به تشابهات موجود بین مکانیزم‌های رشد و پیشرفت این نوع خوردگی‌ها تأکید داشت. پیشرفت‌های اخیر در روش‌های الکتروشیمیایی به تشخیص این دو نوع خوردگی که بسیار به هم شبیه هستند کمک فراوانی کرده؛ ضمن اینکه روش‌هایی برای ارزیابی عملکرد نسبی آلیاژها در شرایط مشابه پیشنهاد شده است.

مهمترین علت پدیده حفره‌دار شدن، یورش انتخابی الکترولیت به مناطقی از سطح فلز می‌باشد که لایه محافظ آن در اثر خراشیدگی و عوامل مکانیکی از بین رفته است. بنابراین روش‌های الکتروشیمیایی که برای بررسی شکست لایه‌های رویین استفاده می‌شود، می‌تواند جهت مطالعه تمایل فلزات به حفره‌دار شدن به کار رود [۳۲]. در ابتدا ضروری است که رفتار عمومی فلزات رویین شونده بیان شود. خطوط پر در شکل (۲۳-۱۲) به صورت شماتیکی نمودار $E/\lg i$ را برای یک فلز رویین شونده، در یک محیط ساکن نشان می‌دهد (نظیر فولاد زنگ‌زن آستنیتی در اسید سولفوریک رقیق). فلز مورد نظر در پتانسیل آزاد خوردگیش (نقطه B) رویین نمی‌شود، اما در پتانسیل‌های آندی اعمالی بیشتر از G رفتار

رویین شدن از خود نشان می‌دهد. منحنی پلاریزاسیون کاتدی^۱ که به صورت آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده است به صورت خط پر (BA) در شکل مشخص است.

در پتانسیل‌های مثبت‌تر از نقطه B، سرعت خوردگی افزایش یافته و در پتانسیل رویین شدن (نقطه G) به حداکثر مقدار خود می‌رسد. این پتانسیل (پتانسیل مربوط به حداکثر میزان خوردگی) را معمولاً با E_{pp} نشان می‌دهند. ایجاد لایه محافظ باعث افت ناگهانی دانسیته جریان خوردگی^۲ در ناحیه G تا J شده و از J تا P دانسیته جریان در حد پایینی ثابت می‌ماند تا اینکه در نقطه p انرژی کافی جهت شکست لایه محافظ فراهم می‌گردد. احتمال حفره‌دار شدن فلز در این نقطه (P) بیشترین مقدار است. در نتیجه پتانسیل E_c که اغلب پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن^۳ یا پتانسیل شکست^۴ نامیده می‌شود پارامتر مفیدی جهت ارزیابی خواص حفره‌دار شدن مواد می‌باشد [۳۳].

البته باید توجه داشت که این پارامتر مطلق نبوده و وابسته به شرایط متالورژیکی و محیطی است. در پتانسیل‌های مثبت‌تر از نقطه p دانسیته جریان مجدداً افزایش یافته و حفره‌ها به میزان بیشتری رشد می‌کنند. این منطقه از منحنی تحت عنوان ناحیه (ماوراء رویین^۵) شناخته می‌شود.

^۱ . Cathodic Polarisation plot.

^۲ . Corrosion current density.

^۳ . Critical Pitting Potential.

^۴ . Breakdown potential.

^۵ . Transpassive region.

در نگاه سطحی و گذرا به نمودارهای $E/\lg i$ برخی از فلزات رویین شونده به نظر می‌رسد که هیچگونه رابطه‌ای بین آنها و شکل ((a) ۱۲-۲۳) وجود ندارد. به عنوان نمونه، همانگونه که در نمودار شکل ((b) ۱۲-۲۳) نشان داده شده است. ناپایداری قابل ملاحظه‌ای در دامنه‌های مشخصی از پتانسیل دیده می‌شود. چنین اثری با در نظر گرفتن تأثیر فرآیندهای مختلف کاتدی قابل توجیه است. در شکل ((a) ۱۲-۲۳) سه حالتی که ممکن است توسط فرآیندهای کاتدی مختلف به وجود آید به صورت خط‌چین (CA, KF, LN) نشان داده شده است بسته به این‌که کدام یک از فرآیندهای کاتدی صورت پذیرد منحنی‌های پلاریزاسیون متفاوتی حاصل می‌شود. (به‌خاطر داشته باشیم که ۳ فرآیند کاتدی وجود دارد: آزاد شدن هیدروژن^۱، احیای اکسیژن^۲ و احیای کاتیون فلزی^۳. همچنین باید توجه داشته باشیم که منحنی پلاریزاسیون آزمایشگاهی همیشه مجموع جریانهای آندی و کاتدی است). در منحنی ((a) ۱۲-۲۳ خط کاتدی موجود (AB) از جمع جریانهای آندی و کاتدی موجود در محدوده پتانسیل معینی به دست می‌آید. فرآیند کاتدی، به تنهایی (احیای کاتیون فلزی یا احیای اکسیژن) با خط CA مشخص می‌شود.

اگر چنین فرآیندی صورت نپذیرد، ممکن است در شرایط اسیدی احیای ئیدروژن را داشته باشیم. خط‌چین KF نمایانگر این موضوع است. با توجه به شکل ((a) ۱۲-۲۳)، خط‌چین

^۱ . Hydrogen evolution.

^۲ . Oxygen reduction.

^۳ . Make cation reduction.

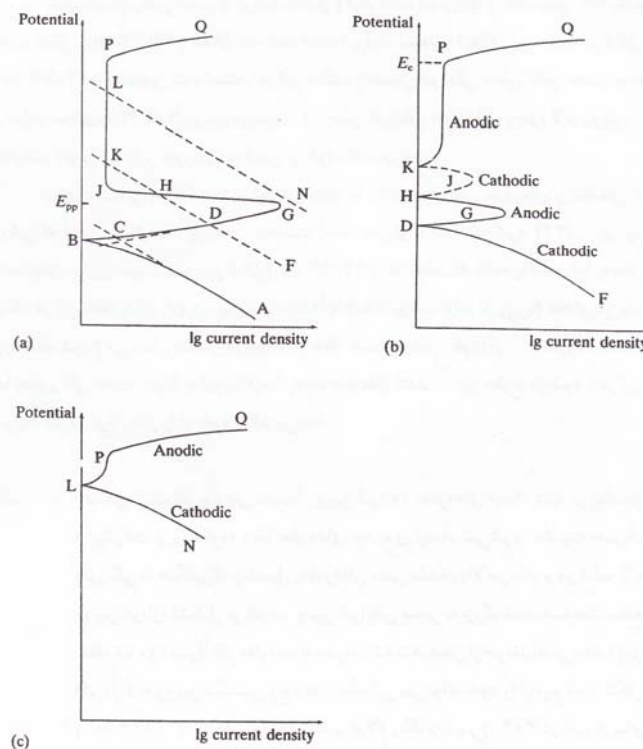
KF منحنی آندی را در سه نقطه K , H و D قطع می‌کند. در هر نقطه تلاقی دانسیته

جریانهای آندی کاتدی مساوی بوده که دارای E_{Corr} مستقلی هستند. منحنی پلاریزاسیون

اندازه‌گیری شده این حالت در شکل (b) (۲۳-۱۲) نشان داده شده است. بین K و H جریان

کاتدی بیشتر از آندی است، در حالی که بین H و D عکس این حالت است.

در نتیجه در محدوده پتانسیل KD ماده ناپایدار بوده و ترکیبی از رفتارهای آندی و کاتدی



شکل ۲۳-۱۲: رفتار پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برخی فلزات روپین‌شونده

(a) منحنی عمومی (کلی) پلاریزاسیون که ۳ فرآیند کاتدی نیز بر روی آن نشان داده شده است.

(b) منحنی پلاریزاسیونی که حالت روپین شدن ناپایدار را نشان می‌دهد.

(c) منحنی پلاریزاسیونی که حالت روپین شدن پایدار را نشان می‌دهد.

نشان می‌دهد. استفاده از ماده‌ای که در چنین شرایط ناپایداری وجود داشته باشد، معمولاً معقول به نظر نمی‌رسد.

حالت سوم زمانی است که فرآیند کاتدی (آزاد شدن هیدروژن) خط‌چین LN باشد که در شکل ((a) ۱۲-۲۳) نشان داده شده است، برآیند منحنی $E/\lg i$ این حالت در شکل ((c) ۲۳-۱۲) مشخص شده است. در این حالت پتانسیل خوردگی به‌طور کامل نجیب بوده و فلز در محدوده PL کاملاً رویین می‌شود. در چنین شرایطی فلز به دلیل وجود لایه رویین^۱ مقاومت خوبی در برابر خوردگی موضعی از خود نشان می‌دهد.

برای دستیابی به اطلاعات بیشتر در رابطه با رفتار خوردگی حفره‌ای و شکافی از روشی که اولین بار توسط پوربه^۲ به دست آمد، می‌توان استفاده کرد [۳۴]. ترسیم منحنی‌های پلاریزاسیون آندی در شکل ((a) ۱۲-۲۳) تا نقطه Q ادامه یافته؛ اما به جای اینکه در این نقطه پایان پذیرد، پتانسیل مجدداً با همان سرعت اولیه تا E_{Corr} کاهش می‌یابد و به نقطه شروع می‌رسد. منحنی مزبور به نام حلقه هیستریزیس خوردگی^۳ معروف است، اما به‌طور کلی تحت عنوان جاروب کردن پدیده حفره‌دار شدن^۴ نیز مطرح می‌شود. در این شرایط فلز دو نوع رفتار را از خود نشان می‌دهد:

^۱ . Passive film.

^۲ . Pourbaix.

^۳ . Corrosion hysteresis loop.

^۴ . Pitting scan.

«ممکن است فلز به آرامی مجدداً رویین شود»: حفره‌های ایجاد شده در پتانسیل

p پیشرفت و رشد کرده، اما حفره‌های جدیدی ایجاد نمی‌شود. دانسیته جریان

خوردگی تا هنگامی که پتانسیل به قدر کافی منفی نشده، بالا می‌ماند و در ادامه

لایه رویین دوباره تشکیل می‌شود. چنین شرایطی منجر به بزرگ شدن مساحت

سطح حلقه شده و معمولاً فلز مقاومت به حفره‌دار شدن ضعیفی از خود نشان

می‌دهد؛ زیرا اگر در لایه رویین شکستی رخ دهد، به آسانی نمی‌تواند خود را

ترمیم کند. شکل ((a) ۱۲-۲۴) منحنی حفره‌دار شدن فولاد زنگ‌زن نوع ۳۰۴ در

آب دریای هوادهی شده در دمای 25°C را نشان می‌دهد؛ روشن و واضح

است که در پتانسیل‌های مثبت‌تر از $E_{\text{Corr}} = 0/260 \text{ V}$ لایه پایدار است و در

پتانسیل ۰/۳ ولت شکست لایه را خواهیم داشت. از آنجایی که فلز یکبار از این

پتانسیل عبور می‌کند، خوردگی شدید است (حتی اگر پتانسیل مجدداً منفی‌تر

گردد). تنها در صورتی خوردگی متوقف می‌شود که پتانسیل به زیر مقدار منفی

(SCE) $0/16 \text{ V}$ برسد. اگر عمل جاروب کردن پلاریزاسیونی در شرایط اسیدی

و غلظت بالای یون کلر انجام شود (احتمالاً شرایطی که درون شکافها به وجود

می‌آید) ماده در تمامی پتانسیل‌های مثبت‌تر از E_{Corr} بسیار فعال می‌باشد. این

مطلب در شکل ((a) ۱۲-۲۴) به صورت خط‌چین نشان داده شده است. بنابراین

با توجه به نمودار، فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۰۴ در محیط‌های دریایی در معرض خطر خوردگی شکافی خواهد بود.

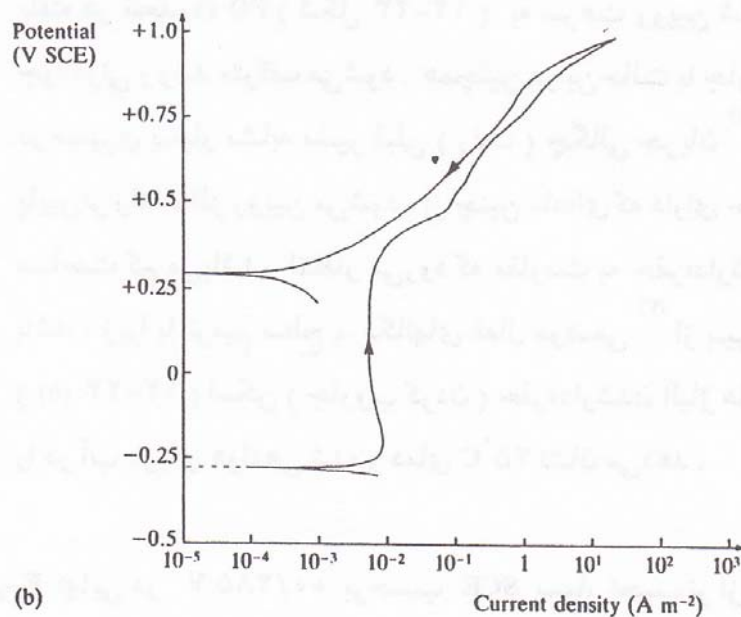
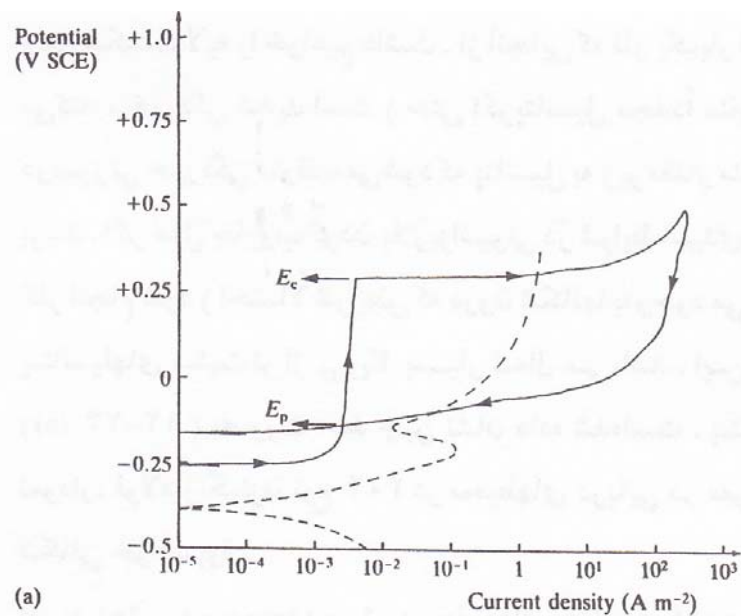
ب - فلز به راحتی رویین می‌شود: حفره‌های جوانه‌زده شده در پتانسیل P و رشد یافته در محدوده PQ (شکل ۲۳-۱۲) به سرعت رویین شده و هر دو مرحله جوانه‌زنی و رشد متوقف می‌شود. همچنین در این حالت با جاروب کردن معکوس در مسیری بسیار مشابه مسیر قبلی (رفت) چگالی جریان^۱ به سمت سطوح پایین‌تر رفته، فلز رویین می‌شود. از چنین ماده‌ای که دارای حلقه هیستریزیس با مساحت کم می‌باشد، انتظار می‌رود که مقاومت به حفره‌دار شدن خوبی داشته باشد، زیرا با ترمیم سطح، مکانهای فعال موضعی^۲ از بین می‌رود. شکل ((b) ۲۴-۱۲) اسکن (جاروب کردن) حفره‌دار شدن آلیاژ هاستولی^۳ C ۲۷۶ را در آب دریای هوادهی شده و دمای 25°C نشان می‌دهد.

E_{Corr} نهایی در $+0.285\text{ V}$ برحسب SCE بسیار نجیب‌تر از E_{Corr} اولیه در -0.280 V برحسب (SCE) می‌باشد. چنین ماده‌ای برای استفاده در محیط‌های دریایی توصیه می‌شود.

^۱ . Current density.

^۲ . Local active sites.

^۳ . Hastelloy C۲۷۶.



شکل ۲۴-۱۲: (a) منحنی جاروب کردن (اسکن) پلاریزاسیونی و حلقه هیستریزیز حفره دار شدن فولاد زنگ‌زن نوع

۳۰۴ در آب دریای هوادهی شده و دمای 25°C . خط چین نشان‌دهنده نمودار مشابه‌ای است که

در آب دریای هوادهی شده همراه با کلرید سدیم $4/5$ مولار و HCl با $\text{PH} = 1/2$ رسم شده است.

(b) منحنی جاروب کردن پلاریزاسیونی و حلقه هیستریزیز حفره دار شدن آلیاژ هاستولی C ۲۷۶

در آب دریای هوادهی شده و دمای 25°C .

پوربه و همکارانش پتانسیل حفاظت (E_p) را نقطه برخورد منحنی جاروب (اسکن) برگشت^۱ و منحنی جاروب رفت^۲ و جایی که حلقه هیستریزیس کامل می‌گردد، تعریف کرده‌اند. آنها معتقدند که در پتانسیلهای منفی‌تر از این مقدار (E_p)، جوانه‌زنی حفره رخ نداده و حفره‌های موجود نیز مجدداً رویین می‌گردند. چنین موضوعی مفید می‌باشد، زیرا می‌توان بیان نمود که سطح حلقه هیستریزیس نشان‌دهنده میزان رشد و پیشرفت حفره در حین جاروب‌کردن پتانسیل می‌باشد (یا در حین جاروب‌کردن پتانسیل مساحت حلقه هیستریزیس نشان‌دهنده میزان رشد حفره می‌باشد). به علاوه، به دلیل اینکه یک حفره می‌تواند حالت خاصی از یک شکاف فعال در نظر گرفته شود، اگر یک سری آلیاژ در شرایط یکسانی آزمایش شوند، تمایل نسبی آنها به خوردگی شکافی با مقایسه اندازه حلقه‌ها تعیین می‌شود و آلیاژهایی که دارای کوچکترین حلقه باشند، کمترین استعداد را نسبت به خوردگی شکافی دارند. (یا هرچه حلقه‌ها کوچکتر باشند، تمایل آلیاژها به خوردگی شکافی کمتر است). با یک تقریب خوب، می‌توان مقدار ($E_C - E_p$) را به جای مساحت حلقه در نظر گرفت. ویلد^۳ نشان داد که چنین آنالیزی بر روی یک سری فولادهای زنگ‌نزن در آب دریا شباهت زیادی با نمونه‌های مشابه آن که شکاف‌هایی در آنها شبیه‌سازی شده بود و به مدت چهارسال در معرض

^۱ . Reverse Scan.

^۲ . Forward Scan.

^۳ . Wilde.

محیط قرار گرفته بودند، دارد. با وجود این ویلد بیان می‌کند که باید در تفسیر چنین داده‌هایی دقت زیادی به کار برد.

او نشان داد که نمونه صفحه‌ای (تخت) از ماده‌ای بدون شکاف، حلقه هیستریزیس بسیار باریکی تولید می‌کند و همچنین مقدار ($E_C - E_P$) بسیار کوچکی دارد؛ این مطلب هیچ نشانه‌ای از خوردگی حفره‌ای نشان نمی‌دهد. با وجود این، زمانی که شکافی بر روی همان فلز داشته باشیم، حلقه هیستریزیس بزرگی خواهیم داشت. این نمونه، خوردگی شکافی قابل توجهی را نشان می‌دهد و حفره‌دار شدن به وقوع نمی‌پیوندد. او نتیجه می‌گیرد که رشد شکاف و محیط‌های آندی کوچک به وجود آمده، به صورت کاتدی بقیه سطح فلز را محافظت می‌کنند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اندازه‌گیری های E_C صرفاً به حفره‌دار شدن در غیاب شکاف ها مربوط می‌شود و برای فولادهای زنگ‌نزن در آب دریا، خوردگی شکافی از اهمیت بیشتری نسبت به حفره‌دار شدن برخوردار است. اگر چه هرکدام از حفره‌ها و شکافها که تشکیل شوند تحت مکانیزم های مشابهی رشد می‌کنند. ویلد نتیجه گرفت که جوانه‌زنی حفره‌ها به دلیل جذب یونهای کلر در مکانهای مشخص و شکست لایه رویین در پتانسیل معین می‌باشد. بنابراین در شکاف، جوانه‌زنی موقعی رخ می‌دهد که پیل های اختلاف دمشی سبب شکست لایه رویین گردد.

۴-۴-۱۲- حساسیت مواد:

همان‌طور که گفته شد، اکثر آسیبهای محیطی که منجر به خوردگی حفرهای و شکافی می‌گردند ناشی از غلظت بالای یون کلر محیط می‌باشد.

مقاومت آلیاژها در برابر این دو نوع خوردگی در آب دریا در جدول (۱-۱۲) آمده است [۳۵] و [۳۴]. با توجه به جدول دیده می‌شود که فولادهای زنگ‌نزن در چنین محیطی مقاومت نسبتاً پایینی دارند. افزودن ۲-۳ درصد مولیبدن به فولادهای زنگ‌نزن نوع ۳۰۴ یا ۳-۴ درصد مولیبدن به نوع ۳۱۷ می‌تواند سبب بهبود مقاومت به خوردگی آنها گردد. صرفاً در برخی از مواد پرآلیاژ (در جدول نیامده) عملکرد آلیاژهای زنگ‌نزن در شکافها به حد استاندارد و قابل قبولی می‌رسد. با توجه به جدول، آلیاژهای پرنیکل به همراه تیتانیم و کوپر و نیکل‌ها^۱ دارای مقاومت خوبی نسبت به خوردگی حفرهای و شکافی می‌باشند.

اطلاعات داده شده در جدول (۱-۱۲) باید به دقت کافی به کار برده شود. فرانس^۲ [۱۵] بیان می‌کند که عدم وجود روش استاندارد برای مقایسه آلیاژها در محیطهای مختلف باعث شده است که تضاد آشکاری در تمایل مواد مختلف نسبت به این‌گونه خوردگی‌ها مشاهده شود. به عنوان مثال، سرعت سیال عامل بسیار مهمی است؛ تیتانیم و هاستولی ۲۷۶ C مقاومت عالی و بسیار خوبی را در محدوده وسیعی از سرعت از خود نشان

^۱ . Cupronickels.

^۲ . France.

می‌دهند، همچنین فولادهای زنگ‌نزن در سرعت‌های بالای سیال (که اجازه می‌دهد اکسیژن برای رویین کردن مجدد ماده فراهم شود) مفید واقع می‌شود [۳۶]. در حقیقت در محیط‌هایی که شامل یون کلر نیستند به کارگیری فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۱۶ هیچگونه برتری نسبت به نوع ۳۰۴ ندارد [۳۷]. بنابراین ترتیب ارائه شده در جدول (۱-۱۲) احتمالاً در محیط‌های مختلف تغییر می‌کند.

جدول (۱-۱۲): مقاومت نسبی فلزات و آلیاژها به خوردگی شکافی در آب دریا [۳۵]

<i>Metal or alloy</i>	<i>Resistance</i>
Hastelloy C۲۷۶	Inert
Titanium	
Cupronickel (۷۰/۳۰) + ۰,۵% Fe	Good
Cupronickel (۹۰/۱۰) + ۱,۵% Fe	
Bronze	
Brass	
Austenitic cast iron	Moderate
Cast iron	
Carbon steel	
Incoloy ۸۲۵	Low
Carpenter ۲۰	
Copper	
۳۱۶ stainless steel	Poor – pit initiation at crevices
Ni – Cr alloys	
۳۰۴ stainless steel	
۴۰۰ series stainless steels	

۵-۱۲- خوردگی سایشی

تمام فرآیندهای خوردگی سایشی شامل اندر کنش^۱ بین یک فلز و سیال می‌باشد. به‌طور کلی، حرکت نسبی بین سیال و سطح فلز بر سرعت واکنش خوردگی تأثیر می‌گذارد. فرآیندهای خوردگی که در آن جریان سیال از اهمیت فراوانی برخوردار است، خوردگی ناشی از جریان نامیده می‌شود. جریان سیال سبب افزایش و یا کاهش خوردگی می‌گردد [۳۸].

الیسون^۲ و ون^۳ نوعی طبقه‌بندی برای تأثیرات جریان بر خوردگی پیشنهاد و ارائه کرده‌اند. آنها دو مکانیزم مختلف که بشرح زیر است را برای اندر کنش بین جریان سیال و خوردگی تشخیص داده‌اند [۳۸]:

۱) خوردگی کنترل‌شده توسط انتقال جرم از طریق جابجایی^۴

این مکانیزم بیان می‌کند که سرعت واکنش خوردگی رابطه مستقیمی با فرآیند انتقال جرمی که از طریق جابجایی در فصل مشترک فلز / سیال صورت می‌گیرد، دارد. بنابراین عوامل محدودکننده و کنترل‌کننده سرعت خوردگی یا انتقال (به طریقه جابجایی) انواع مواد

^۱ . Interaction.

^۲ . Ellison.

^۳ . Wen.

^۴ . Convective mass transfer controlled corrosion.

خوردنده (اکسید کننده‌ها) به سطح فلز و یا شار (فلوی) محصولات خوردگی حل شده از سطح فلز به سمت بیرون می‌باشد. دو مثال عملی (کاربردی) زیر مکانیزم مذکور را تشریح می‌کند:

مورد ۱۲-۱۲: سیستم فولاد کربنی / اسید سولفوریک غلیظ ($> 60\%$) را در نظر بگیرید
سرعت خوردگی فولاد کربنی با انتقال یونهای آهن (به طریقه جابجایی) از فصل مشترک سولفات آهن / مایع به داخل اسید کنترل و محدود می‌گردد.

مورد ۱۲-۱۳: سیستم فولاد کربنی و آب تغذیه بویلر (با خلوص بالا) را در درجه حرارت حدود 150°C در نظر بگیرید؛ در این سیستم نیز همانند قبلی واکنش آندی یک مرحله تعیین کننده سرعت است و سرعت این واکنش با سرعت انحلال اکسید / هیدروکسید آهن (که به صورت لایه‌ای پیوسته بر روی سطح خورده شده وجود دارد) کنترل و محدود می‌گردد. سرعت انحلال، رابطه مستقیمی با انتقال جرم (به طریق جابجایی) در فصل مشترک اکسید / مایع به سمت حجم مایع دارد.

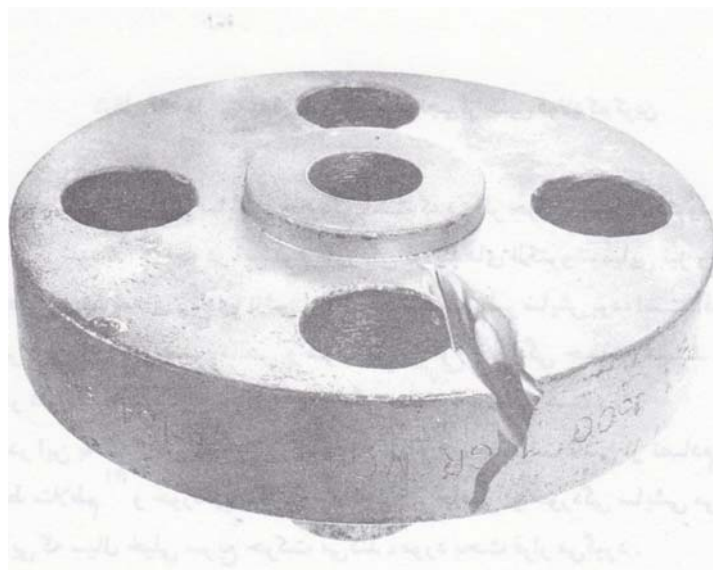
۲) خوردگی کنترل شده توسط انتقال فاز^۱

این مکانیزم به میزان ترشدن^۲ سطح فلز نسبت به فاز خورنده که در سیالی چند فاز وجود دارد، اشاره می‌کند. این مسأله به چگونگی جریان بستگی دارد. این مکانیزم در مراحل تولید، فرآیند و انتقال (حمل و نقل) هیدروکربنهای گازی، مایع یا چند فاز که غالباً حاوی آبی هستند که دارای اجزاء حل شده خورنده‌ای می‌باشد، اهمیت فراوانی دارد. به عنوان نمونه، در خطوط انتقال نفت خام، در سرعتهای بالا، قطرات آب در فاز موجود حبس می‌شود (به صورت معلق باقی می‌ماند) در حالی که پایین‌تر از یک سرعت بحرانی قطرات آب در نقاط محدودی ته‌نشین می‌شود.

شکل (۲۵-۱۲) قطعه برنزی از واحد سیستم تغذیه آب بویلر (پروانه پمپ آب تغذیه) را نشان می‌دهد. آب تغذیه هوازدایی شده و دمای آن 105°C است. آلودگی آب تغذیه با آمونیاک، باعث خوردگی مس و آلیاژهای آن می‌شود. همچنین به علت سرعت بالای آب تغذیه، پدیده سایش نیز رخ می‌دهد. اثر توأم خوردگی و سایش سبب اضمحلال بیشتر پروانه آب تغذیه می‌شود. از آنجایی که استفاده از آب تغذیه بدون آمونیاک غیر قابل اجتناب است، لذا ساخت پروانه از جنس چدن نیکل‌دار (مقاومت بیشتر در برابر آمونیاک و سایش) مناسب‌تر است.

^۱ . Convertive mass transfer.

^۲ . Wetting.



شکل ۱۲-۲۵: پروانه پمپ از واحد سیستم تغذیه آب بویلر

شکل (۱۲-۲۶) فلانجی از جنس فولاد کم کربن در لوله خط بخار توربین (بخار با فشار ۸۰

بار و درجه حرارت 350°C) را نشان می‌دهد که در آن پدیده سایش رخ داده است.



شکل ۱۲-۲۶: پدیده‌ی سایش در فلانجی از جنس فولاد کم‌کربن

به طور کلی خوردگی سایشی خوردگی است که در اثر حرکت نسبی الکترولیت و سطح فلز ایجاد می شود. اگر چه در این نوع خوردگی فرآیندهای الکتروشیمیایی نیز رخ می دهد، اما خوردگی در نمونه های زیادی ناشی از آثار مکانیکی، نظیر سایش بوده است. فلزات نرمی نظیر مس، برنج، آلومینیوم خالص و سرب به این نوع خوردگی حساس هستند، اما اغلب فلزات در شرایط خاصی از جریان به خوردگی سایشی حساس هستند.

در این بخش خوردگی ناشی از جریان آرام^۱، خسارات ناشی از تصادم (برخورد) در شرایط متلاطم^۲ و خوردگی حبابی^۳ که شکل خاصی از خوردگی سایشی می باشد و در محیط هایی که سیال خیلی سریع حرکت می کند، مورد بحث قرار می گیرد.

۱-۵-۱۲- سرعت، تلاطم و برخورد

هنگامی که سیالی در سطح فلز جریان می یابد، می توان آن را به صورت یک سری لایه های موازی تصور نمود که هر لایه با سرعت های مختلفی در حال حرکت است. آرامترین لایه در مجاورت سطح فلز است. یعنی در جایی که نیروهای اصطکاکی^۴ و برخوردهای مولکولی^۵ در ناهمگنی های سطح بیشترین مقدار را دارد. سرعت لایه در فواصل دورتر در توده سیال به یک مقدار حداکثر افزایش می یابد. این اثر به عنوان جریان آرام (لایه ای)

^۱ . Laminar flow.

^۲ . Impingement in turbulent conditions.

^۳ . Cavitation Corrosion.

^۴ . Friction forces.

^۵ . Molecular.

شناخته شده و می‌تواند نتایج زیادی داشته باشد که بسیاری از آنها ممکن است واقعاً مفید باشد. برخی از این نتایج به صورت ذیل می‌تواند بیان شود:

الف - در سطح فلزات و در سیستم‌های استاتیکی، تعادلی به وجود می‌آید که در آن فرآیندهای آندی و کاتدی با سرعت مساوی انجام می‌شود. توزیع یونی موجود در مجاورت سطح، لایه دوگانه^۱ نامیده می‌شود. وقتی که یون‌های حاصل از فلز خورده شده توسط جریان الکترولیت از سیستم زدوده شود، تعادل پایداری خود را از دست می‌دهد و به لحاظ تئوری سرعت انحلال افزایش می‌یابد.

ب - عامل تأمین مجدد اکسیژن، در اکثر مواردی که حرکت نسبی زیاد نیست پیل‌های اختلاف دمی^۲ که عموماً منشأ بسیاری از خوردگی‌ها هستند به حداقل رسیده و مقاومت به خوردگی به صورت یکنواخت افزایش (بهبود) می‌یابد. معمولاً اگر سرعت الکترولیت از یک سرعت حداقلی بیشتر گردد، مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ‌نزن بهبود می‌یابد، زیرا با تأمین مجدد اکسیژن، لایه‌های اکسیدی محافظ بر روی سطح فلز باقی می‌ماند.

^۱ . Double layer.

^۲ . Differential – aeration cells.

ج - یک اثر مخرب جریان های با سرعت بالا، تأمین مجدد و فراهم کردن یون

های خورنده ای نظیر یون کلر و گوگرد (سولفید) بر روی سطح فلز می باشد.

برعکس، سرعت های بالا در مواردی که غلظت یکنواختی از ممانعت کننده ها^۱

(جهت کنترل خوردگی) به محلول اضافه شده، می تواند مفید باشد.

د - وجود هرگونه ذرات جامد در سیال، سبب کننده شدن و سایش لایه های

محافظ شده و خوردگی تشدید می شود. سرعت جریان برای جلوگیری از

راسب شدن لجن یا آلودگی های دیگر (که سبب ایجاد پیل های اختلاف

دمشی در شیارها می گردند) باید به اندازه کافی بالا باشد؛ ضمن آنکه این

افزایش سرعت در حضور ذرات جامد معلق می تواند باعث خوردگی سایشی

شود.

مجموعه عوامل فوق باعث می شود که تأثیر سرعت جریان غیرقابل پیش بینی باشد. با

وجود این، شاید بیشترین و مهمترین اثری که سرعت های بالای جریان به وجود می آورند،

از بین رفتن جریان آرام (لایه ای) و ایجاد تلاطم^۲ در محیط باشد. در این حالت مولکول های

سیال به طور مستقیم به سطح فلز برخورد کرده و منجر به سایش مکانیکی سطح قطعه

^۱ . Inhibitors.

^۲ . Turbulence.

می‌گردد. این نوع تخریب به خوردگی ناشی از برخورد^۱ معروف است. سرعت صرفاً یکی از عواملی است که سبب اغتشاش می‌گردد؛ هندسه سیستم^۲ می‌تواند نقش عمده‌ای در احتمال وقوع این نوع خوردگی در سیستم داشته باشد.

برخی از عواملی که احتمالاً سبب خوردگی (تصادمی) می‌شود عبارتند از:

۱- تغییر ناگهانی قطر داخلی یا جهت لوله.

۲- جاسازی نامناسب واشر یا اتصالی که سبب ناپیوستگی در سطح فلز می‌گردد.

۳- شیاری که اجازه دهد مایع خارج از جریان اصلی سیال به جریان در آید.

۴- حضور محصولات خوردگی یا رسوبات دیگری که می‌تواند در جریان آرام اغتشاش و تلاطم ایجاد کند.

شکل (۱۲-۲۷) فلانچی^۳ از جنس مس را نشان می‌دهد که به دلیل جاسازی نامناسب واشر^۴ دچار خوردگی سایشی شده است.

شکل (۱۲-۲۸) مغزی شیر^۵ یک سیستم هیدرولیک را نشان می‌دهد که باید به‌طور کامل بسته یا باز باشد. این شیر کمی باز بوده و فشار حاصل از جریان سبب تلاطم و خوردگی سایشی آن شده است. خسارت نشان داده شده در ۴۸ ساعت روی داده است.

^۱ . Impingement.

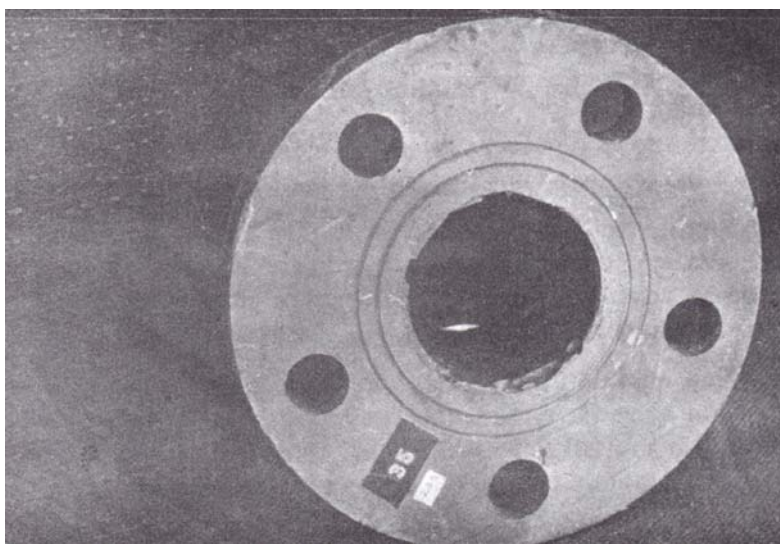
^۲ . System geometry.

^۳ . Flange.

^۴ . Gasket.

^۵ . Valve spindle.

معمولاً اغتشاش (تلاطم) اجتناب ناپذیر است، زیرا سیال از ناحیه‌ای نامحدود (آزاد) به سمت یک سوراخ کوچک و یا فضاهای محدود دیگر در جریان می‌باشد. در نتیجه، اغلب خوردگی سایشی در ورودی‌های کندانسورها و مبدل‌های حرارتی^۱ به‌وقوع می‌پیوندد. این نوع خوردگی به دلیل اینکه می‌تواند آثار زیبا و عجیبی را به وجود آورد به سهولت قابل تشخیص بوده و غالباً توسط شیارها^۲، حفره‌های دایره‌ای^۳ شکل یا مجراهایی^۴ مشخص می‌گردد.



شکل ۲۷-۱۲: فلانچی از جنس آلیاژ مس که به دلیل جاسازی نامناسب و اشتر،

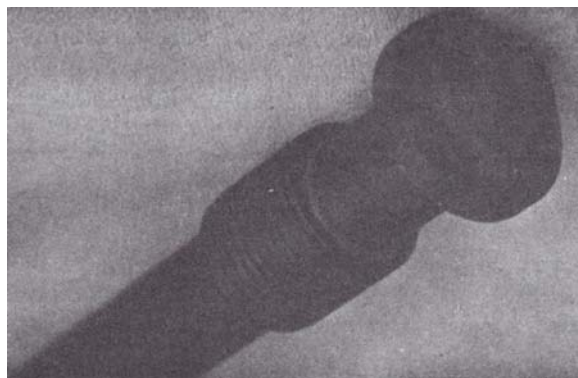
دچار خوردگی سایشی شده است.

^۱ . Heat exchangers.

^۲ . Grooves.

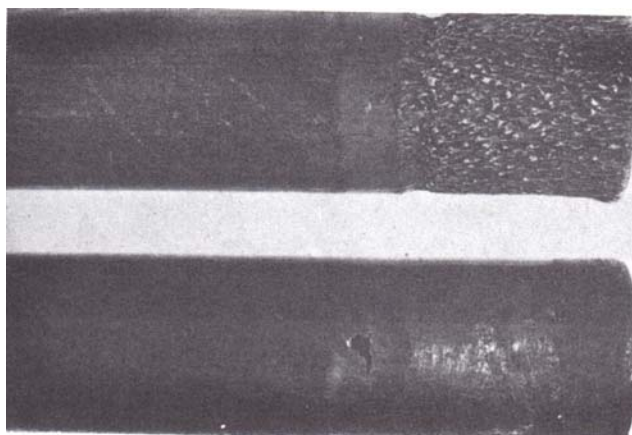
^۳ . Rounded holes.

^۴ . Gullies.



شکل ۲۸-۱۲: مغزی یک شیر که دچار خوردگی سایشی شده است.

نمونه بالایی در شکل (۲۹-۱۲) مثالی از خوردگی سایشی است که در انتهای لوله برنجی کندانسور به وجود آمده است. بخار مرطوب^۱ خروجی از توربین به دلیل سرعت و رطوبت بالا سبب زوال لوله‌های کندانسور شده است (نمونه پایینی).



شکل ۲۹-۱۲: نمونه بالایی: لوله کندانسور از جنس برنج آلمیرالتی که در اثر سایش سطح آن

زبر و خشن شده است.

نمونه پایینی: لوله کندانسور از جنس برنج آلمیرالتی که به دلیل تماس با بخار سوراخ شده است.

^۱ . Wet steam.

اثرات ویژه‌ای که توسط خوردگی سایشی ایجاد می‌شود تابع زمان است؛ البته زمان نیز خود به سرعت سایش وابسته است. در سطوح صاف و صیقلی، میزان سایش کم است، اما با زبرشدن سطح، سرعت و میزان سایش افزایش می‌یابد. هنگامی که زبری سطح به عمق مشخصی می‌رسد، لایه‌ای از آب به سطح می‌چسبد یا درون حفره‌ها محبوس می‌شود و اثرات سایشی جریان سیال را کاهش می‌دهد. در نتیجه، دیده شده است که سرعت سایش پس از رسیدن به یک سرعت حداکثر کاهش می‌یابد [۳۸].

خوردگی برخوردی در زانوها و قسمتی از یک سیستم آبی که به‌طور ناگهانی تغییر جهت می‌دهد، در پره‌های توربین بخار و در سطوح لوله‌هایی که در آنها مواد زاید یا محصولات خوردگی تجمع می‌کنند، به‌وجود می‌آید.

پدیده برخورد سبب مشکلات جدی و فراوان در بسیاری از کاربردهای مهم می‌شود. هنگامی که اولین جنگنده جت مافوق صوت ساخته شد، آثار مخرب برخورد قطرات باران که با سرعت بالا به پوسته‌های هواپیما می‌رسید، سبب مسائل و مشکلات قابل توجه و فراوانی گشت [۳۹]. آزمایش‌های زیادی برای ارزیابی مقاومت به سایش مواد جدید موجود در توربین‌های سرعت بالا^۱ در برابر ضربات بخار که با سرعت‌های بالا به آنها برخورد می‌نماید، لازم و ضروری است [۴۰]. خوردگی برخوردی که از تغییر جهت مایعات

^۱ . High – speed turbine generators

به وجود می‌آید، می‌تواند کاملاً متفاوت با آثار زیبای ایجاد شده توسط خوردگی سایش باشد.

نمونه‌ی پایینی شکل (۱۲-۲۹) یک لوله کندانسور از جنس برنج آدمیرالتی^۱ را نشان می‌دهد که به دلیل برخورد مستقیم بخار تر به سطوح خارجی فلز سوراخ شده است.

۲-۵-۱۲- خوردگی حبابی^۲ (حفره‌سازی، خلاءزایی):

خوردگی حبابی نوعی از خوردگی سایشی است که در اثر تشکیل و ترکیدن حباب‌های بخار بر روی سطح فلز ایجاد می‌شود. این نوع خوردگی بیشتر در قطعاتی که با سرعت زیاد در یک سیال حرکت می‌کنند، رخ می‌دهد و در لوله‌ها و مخازنی که در آنها سیال بر روی سطح ساکنی از فلز در جریان است، کمتر به وجود می‌آید. بنابراین پروانه‌ها^۳، پره‌ها و چرخ‌دنده‌های توربین‌های هیدرولیک^۴ از عمومی‌ترین مواردی است که در آنها این پدیده قابل مشاهده است.

شکل (۱۲-۳۰) نوعی از خوردگی حبابی است که در امتداد لبه‌های یک تیغه پروانه به وجود آمده است (سوراخ‌های بزرگی که در شکل دیده می‌شود، برای آنالیز جدا شده است).

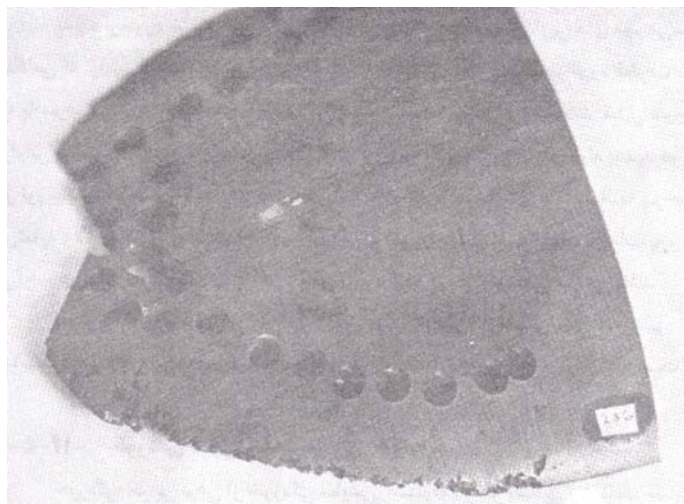
^۱ . Admiralty brass

^۲ . Cavitation Corrosion

^۳ . Propellers.

^۴ . Impellers and hydraulic turbine gear.

مشخصه‌ی این نوع خوردگی این است که سطح ابتدا زبر شده و در ادامه، حفره ایجاد می‌گردد.



شکل ۳۰-۱۲: خسارت ناشی از خوردگی حبابی روی یک تیغه پروانه از جنس آلیاژ مس

هنگامی که جریان سیال روی سطح فلز به اندازه کافی زیاد شود، کاهش موضعی فشار هیدرودینامیک در مکان‌های مختلف سبب تبخیر سیال و جوانه‌زنی حباب‌ها بر روی سطح فلز می‌شود. همان اثر مکانیکی که باعث کاهش فشار می‌شود، سبب افزایش فشار و ترکیدن حباب‌ها شده و نیروی قابل ملاحظه‌ای ایجاد می‌گردد. اگر این نیرو از حد الاستیک فلز بیشتر شود، سطح فلز دچار تغییر شکل^۱ می‌گردد. همچنین لایه‌های محافظ^۲ شکسته شده و خوردگی روی می‌دهد. ایجاد محصولات خوردگی باعث خشن شدن سطح فلز می‌شود. این

^۱ . Deformation.

^۲ . Protective films.

سطوح خشن^۱، به نوبه‌ی خود، محل‌های مناسبی برای جوانه‌زنی حباب‌های جدید بوده و فرآیند خوردگی را تشدید می‌کند.

خوردگی حبابی در پوسته‌ی^۲ خنک‌کن موتورهای دیزلی نیز دیده شده است، لرزش حاصل از حرکت پیستون عامل اولیه‌ی تغییرات فشار سیال خنک‌کننده می‌باشد [۴۱]. شکل (۳۱-۱۲) نمونه‌ای از این مورد است. آسیب‌های ناشی از خوردگی حبابی به راحتی در قسمت‌های فوقانی و تحتانی نمونه قابل مشاهده است. قسمت میانی پوسته (مخصوصاً جایی که آب از درون منافذ ماشین‌کاری پمپ می‌شود) نیز دچار خوردگی سایشی شده است. همچنین خوردگی شکافی در اطراف محل قرار گرفتن نازل^۳ ورود سوخت در مرکز شکل مشخص است.

روش عمده برای کنترل خوردگی حبابی استفاده از اجزای بسیار صاف و هموار و قطعاتی که به خوبی ماشینکاری شده‌اند، می‌باشد.

این مسأله موجب می‌شود که مکان‌های کمتری جهت جوانه‌زنی حباب‌ها به وجود آید. گاهی اوقات، با استفاده از موافقی که بر روی سطح فلز قرار می‌دهند (مخصوصاً استفاده از انواع پوشش‌های لاستیکی^۴ که شوک ناشی از امواج ایجاد شده را جذب می‌کنند) مقاومت به

^۱ . Surface roughening.

^۲ . Liner.

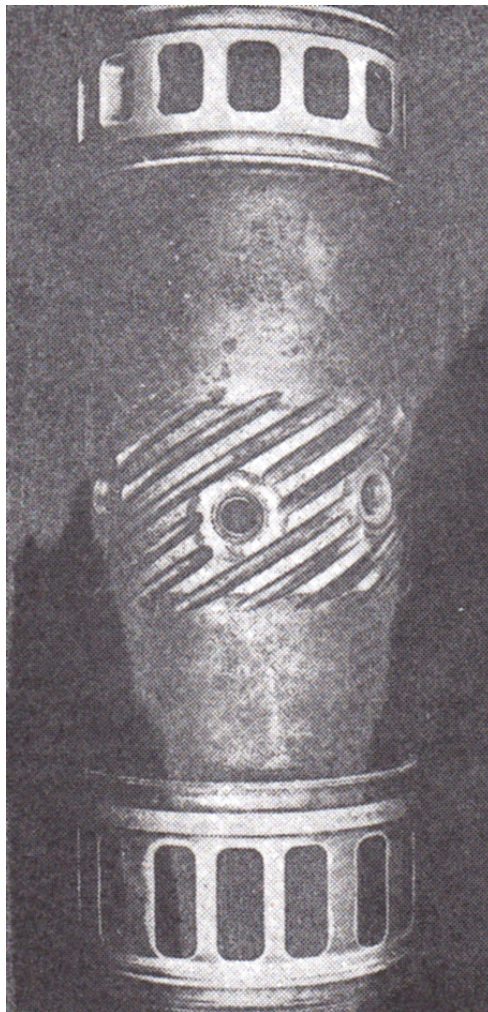
^۳ . Enjector.

^۴ . Rubber coatings.

خوردگی حبابی را افزایش می‌دهند. این پوشش‌ها در برخی از محیط‌ها اثر کمی دارند.

حفاظت کاتدی نیز می‌تواند مفید باشد، زیرا تصاعد هیدروژن می‌تواند بالشتک^۱ محافظی در

برابر نیروهای تخریب‌کننده سطح فلز ایجاد نماید [۴۲].



شکل ۳۱-۱۲: پوسته‌ی یک موتور دیزلی: خوردگی حبابی به دلیل ارتعاشات موتور در بالا و پایین ایجاد شده است.

خوردگی سایشی در شیارهای وسط پوسته به‌وجود آمده است. خوردگی شیاری (شکافی) نیز

اطراف تزریق‌کننده سوخت در مرکز سوراخ به‌وجود آمده است.

^۱ . Cushion.

با وجود این، جریان های بالایی لازم است تا هیدروژن کافی برای حفاظت ایجاد شود و بنابراین، این روش برای کنترل خوردگی حبابی چندان مؤثر نیست. البته خطر تردی هیدروژنی^۱ را نیز نمی توان نادیده گرفت. انتخاب صحیح مواد اهمیت زیادی در کنترل خسارت ناشی از خوردگی حبابی دارد. فولاد زنگ نزن به به عنوان مقاوم ترین ماده در برابر خوردگی حبابی مطرح می باشد. اگر چه گزارش شده است استلایت^۲ که آلیاژی از Co/Cr/W/Fe/C می باشد، در بسیاری از محیط ها دارای عمر بیشتری نسبت به فولاد زنگ نزن نوع ۳۰۴ است [۴۱].

۶-۱۲- خوردگی تنشی شکافی^۳

سازه های مهندسی غالباً می بایست در برابر اعمال نیرو مقاوم بوده و تغییر شکل ندهند. زمانی که این گونه سازه ها در محیطی که می تواند سبب خوردگی آنها گردد، به کار می رود، نوع جدیدی از خوردگی که تحت عنوان ترک برداشتن محیطی شناخته شده، در آنها قابل مشاهده است. پیش از تشریح ماهیت فرآیندهای این نوع خوردگی، ضروری است که تأثیرات نیرو بر روی این گونه مواد در غیاب محیط خورنده، بررسی شود.

^۱ . Hydrogen embrittlement.

^۲ . Stellite.

^۳ . Stress corrosion cracking.

۱-۶-۱۲-الاستیسیته - تنش^۱ و کرنش^۲

روبرت هوک^۳ کشف کرد که خواص الاستیک مواد می‌تواند در رابطه‌ی ساده (مقدار ثابت = مقدار تغییر طول / نیرو) خلاصه شود؛ مطابق با قانون هوک، اگر باری نه چندان زیاد به قطعه‌ای اعمال شود، قطعه به‌طور یکنواخت در جهت بارکشیده یا فشرده می‌شود. اگر چنین رفتاری خطی و برگشت‌پذیر باشد، به آن، رفتار الاستیک گویند. برای اینکه اثر نیروها بر روی مواد بررسی شود، می‌بایست پارامترهایی تعریف شوند.

وقتی که نیرویی بر روی ماده‌ای اعمال شود باعث به‌وجود آمدن تنش در ماده می‌شود.

تنش برابر است با نسبت نیرو به سطح مقطعی که نیرو بر آن سطح وارد می‌شود؛ یعنی

$$\text{تنش} = \frac{\text{نیرو}}{\text{سطح مقطع اعمال نیرو}} \quad (۱۲-۱۴)$$

اگر چه به‌نظر می‌رسد واحد اندازه‌گیری تنش، $\text{Nm}^{-۲}$ باشد، اما در سیستم SI، واحد تنش

پاسکال^۴ (pa) نامیده می‌شود، به‌طوری که $۱ \text{ Pa} = ۱ \text{ Nm}^{-۲}$.

وقتی که ماده‌ای تحت تنش تغییر شکل می‌دهد، کرنشی در آن بوجود می‌آید که به‌صورت

زیر تعریف می‌شود:

$$\text{کرنش} = \frac{\text{مقدار تغییر طول}}{\text{طول اولیه}}$$

^۱ . Stress.

^۲ . Strain.

^۳ . Robert Hooke

^۴ . Pascal.

(۱۲-۱۵)

کرنش یک کمیت بدون واحد بوده، و اغلب به صورت درصدی از طول اولیه بیان می شود. تعریفی که از تنش و کرنش ارائه گردید، در حالت کلی می باشد. تنش و کرنش خود به دو صورت مهندسی و حقیقی تقسیم بندی می شود که هر کدام تعریف جداگانه ای دارد. برای اطلاعات بیشتر می توانید به کتاب های متالورژی مکانیکی مراجعه کنید.

تغییر شکلی که در اثر اعمال تنش به وجود می آید به چگونگی تنش اعمالی بستگی دارد. در شکل (a) (۱۲-۳۲) نیروی p به ماده ای با سطح مقطع A اعمال می شود. ماده ای مذکور در فضا به واسطه نیرویی معادل ولی در خلاف جهت و در راستای نیروی p ، یعنی R ، تثبیت می شود بنابراین تنش، σ ، به صورت زیر تعریف می گردد:

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad (12-16)$$

این نوع تنش تحت عنوان تنش کششی^۱، تک محوری^۲ شناخته می شود؛ زیرا صرفاً در امتداد یکی از محورهای اصلی اعمال می شود. کرنش کششی^۳ در جهت تنش اعمالی یکنواخت بوده و معمولاً به صورت زیر بیان می شود:

$$\varepsilon = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) \quad (12-17)$$

^۱ . Tensile stress.

^۲ . Uniaxial

^۳ . Tensile strain.

این مسأله نیز حائز اهمیت است که اگر چه ماده به صورت الاستیک در طول و در جهت نیروی اعمالی کشیده شده، ولی در عرض و ضخامت نیز منقبض و فشرده می‌شود (در شکل (a) (۱۲-۳۲) نشان داده شده است). با تقریب خوبی می‌توان در نظر گرفت که حجم ماده ثابت باقی می‌ماند. کاهش عرض (پهنا) و ضخامت منجر به کاهش مساحت سطح مقطع شده و اگر چه نیرو ممکن است ثابت باقی بماند، اما تنش حقیقی^۱ افزایش می‌یابد. معمولاً در چنین موقعیتی، تنشی که در معادله (۱۶-۱۲) تعریف می‌شود، تنش مهندسی^۲ است که می‌بایست از تنش حقیقی متمایز شود. به طور مشابه، کرنش کششی محاسبه شده براساس معادله (۱۷-۲) بهتر است که کرنش کششی مهندسی^۳ نامیده شود.

شکل (b) (۱۲-۳۲) حالتی از تنش را نشان می‌دهد که به تنش برشی^۴ معروف است. ماده در فضا از قسمت تحتانی خود ثابت می‌شود و نیرویی به موازات وجه بالایی بر آن اعمال می‌شود. نیروی متقابل، نیرویی است معادل، خلاف جهت ولی نه در یک امتداد با نیروی اعمالی، کرنش برشی در جهت تنش برشی، τ ، یکنواخت نمی‌باشد. کرنش برشی بر حسب زاویه تغییر شکل، θ بر حسب رادیان، اندازه‌گیری می‌شود، به طوری که برای زوایای کوچک خواهیم داشت:

^۱ . True stress.

^۲ . Engineering stress.

^۳ . Engineering tensile strain.

^۴ . Shear stress.

$$\theta \text{ (radins)} \cong \tan \theta = \frac{x}{y} \quad (12-18)$$

متداولترین مورد در شکل ((c) ۱۲-۳۲) نشان داده شده است؛ در این شکل یک جزء کوچک

از ماده در معرض تنش سه بعدی (سه محوری) قرار گرفته است. در شکل، σ_x ، σ_y و σ_z

تنش های اصلی هستند که اگر آنها یکسان باشند و به جای حالت کششی به صورت فشاری

عمل کنند، شرایطی است که برای اجسام غوطه ور در مایعات (سیالات) به وجود می آید. این

حالت را تنش هیدرواستاتیک^۱ می نامند.

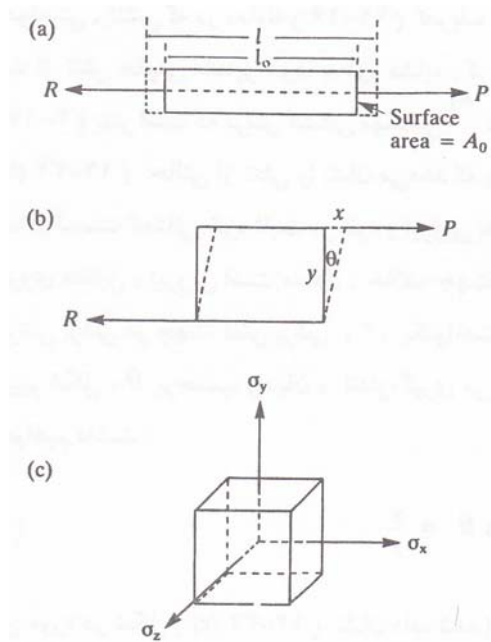
اگر یکی از تنش های اصلی صفر باشد، حالت تنش صفحه ای^۲ به وجود می آید. این شرایط در

بارگذاری صفحات نازک (به صورتی که تنش کششی در امتداد ضخامت وجود ندارد) دیده

می شود.

^۱ . Hydrostatic stress.

^۲ . plane stress.



شکل ۱۲-۳۲: سه نوع ساده تنش:

(a) تنش کششی (تک محوری)

(b) تنش برشی

(c) تنش سه محوری^۱

وقتی ماده‌ای در معرض تنش کششی تک‌محوری قرار گیرد (که مقدار آن از صفر شروع

می‌شود) کرنش کششی به‌طور یکنواخت افزایش می‌یابد و ماده در ابتدا رفتاری الاستیک

نشان می‌دهد. برای اکثر مواد رابطه‌ی زیر می‌تواند وجود داشته باشد:

$$\text{مقدار ثابت} = \text{کرنش} / \text{تنش} \quad (۱۲-۱۹)$$

^۱ . Triaxial stress.

برا تنش و کرنش کششی، مقدار ثابت، مدول یانگ^۱ می باشد که با نماد E نشان داده می شود. به دلیل اینکه کرنش کمیتی بدون بعد (واحد) می باشد، واحدهای E همان واحدهای تنش است. مدول یانگ یک خاصیت مهم مواد است که در طراحی مهندسی از آن استفاده می شود.

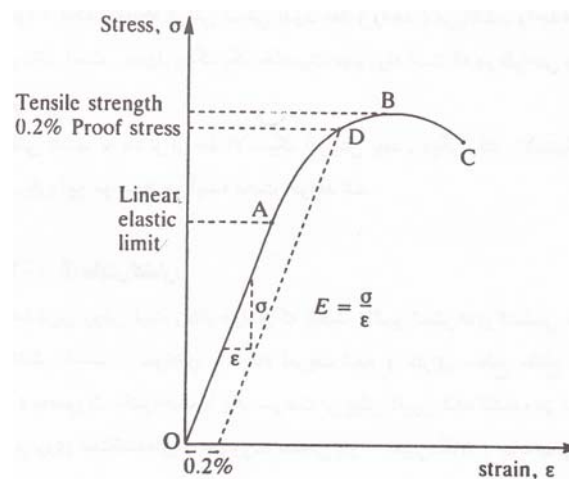
وقتی تنش ها به بالاتر از حد الاستیک افزایش می یابد، دیگر رفتار الاستیک نخواهیم داشت. درباره این موضوع در آینده بحث خواهد شد.

۲-۶-۱۲- آزمایش کشش

مفیدترین روش ثبت رفتار موادی که تحت تأثیر تنش های کششی قرار دارند، آزمایش کشش است. نمونه ای با ابعاد تعریف شده (دارای سطح مقطع استوانه ای یا مستطیلی) به صورت یکنواخت با یک سرعت از پیش تعیین شده کشیده می شود. معمولاً اطلاعات بر روی ثبت کننده ای و به صورت منحنی نیرو - تغییر مکان (جابه جایی) نشان داده می شود. با وجود این، منحنی به صورت تنش مهندسی برحسب کرنش مهندسی در نظر گرفته می شود؛ هیچگونه تفاوتی در منحنی ها دیده نمی شود و صرفاً محورها تغییر می کنند. بار به کمیت ثابتی (مساحت سطح مقطع اولیه) تقسیم می شود، در حالی که تغییر طول با معادله ۱۲-۱۷ به کرنش تبدیل می شود.

^۱ . Young's Modulus.

شماتیکی از منحنی مذکور به همراه خصوصیات مهمی که از آزمایش کشش به دست می‌آید در شکل (۱۲-۳۳) نشان داده شده است. در طی اولین مرحله، رابطه‌ی بین تنش و کرنش خطی است (معادله ۱۹-۱۲)، یعنی اگر آزمایش در این مرحله متوقف شود و بار برداشته شود، ماده به ابعاد اولیه‌اش برمی‌گردد. ماده در نقطه A به آخرین نقطه رفتار خطی خود می‌رسد. با افزایش میزان کشش نمونه بالاتر از نقطه A، مقدار بار نیز افزایش جزیی می‌یابد. این شرایط تا نقطه B، جایی که ماده به‌طور قابل ملاحظه‌ای در یک نقطه شروع به باریک شدن در امتداد طولش می‌کند (به جای اینکه در امتداد طولش به‌طور یکنواخت باریک شود) ادامه می‌یابد. این پدیده را گلوئی شدن^۱ می‌نامند. تنش موجود بر روی نمونه در نقطه گلوئی شدن (B) استحکام کششی^۲ نامیده می‌شود.

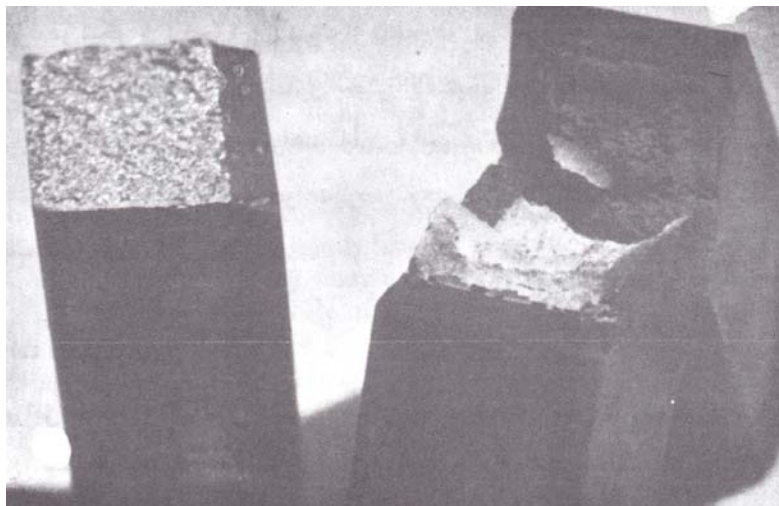


شکل ۱۲-۳۳: منحنی تنش-کرنش برای نمونه‌ای که تحت آزمایش کشش قرار گرفته است.

^۱. Necking.

^۲. Tensile strength.

کرنش بیشتر، منجر به کاهش تنش مهندسی می‌گردد تا اینکه در نقطه C نمونه می‌شکند. دو قسمت شکسته شده به منظور تعیین میزان افزایش طول نمونه می‌تواند در نقطه شکست به همدیگر متصل شود. با زیاد شدن میزان افزایش طول، خاصیتی به نام انعطاف‌پذیری^۱ نیز افزایش می‌یابد. اگر سطوح شکست یک نمونه انعطاف‌پذیر بررسی شود، بیشتر حالت پارگی^۲ دارد. شکست چنین ماده‌ای را شکست انعطاف‌پذیر یا شکست نرم می‌نامند. نمونه سمت راست شکل شماره (۱۲-۳۴) نمونه‌ای از همین مورد را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲-۳۴: سطوح شکست ترد (سمت چپ) و سطوح شکست نرم (سمت راست)

در برخی موارد، تغییر شکل دائمی بسیار جزئی یا هیچگونه تغییر شکلی در ماده قبل از وقوع شکست رخ نمی‌دهد. سطوح شکست اینگونه مواد روشن و براق می‌باشد و اثری از

^۱. ductility.

^۲. Tearing.

مشخصات یک شکست نرم را نشان نمی‌دهد. نمونه سمت چپ شکل (۱۲-۳۴) همین مورد را نشان می‌دهد که تحت عنوان شکست ترد^۱ نامگذاری می‌شود. شکست ترد به دلیل اینکه به طور ناگهانی و بدون هیچگونه آگاهی و اثری سبب شکست سازه‌ها و قطعات می‌گردد، معضلی برای مهندسين است.

اغلب تعیین نقطه‌ای که تغییر شکل مومسان یا پلاستیک^۲ در آن نقطه شروع می‌شود مشکل است (نقطه حرکت نابجایی‌ها که البته از ابتدای اعمال بار نیز به مقادیر بسیار جزئی رخ دهد). بنابراین مهندسين پارامتر دیگری به نام تنش تسلیم قراردادی^۳ تعریف کرده‌اند. به عنوان نمونه، ۰/۲ درصد (تنش تسلیم قراردادی) تنشی است که از تغییر شکل دائمی ۰/۲ درصد به دست می‌آید.

اگر، در شکل (۱۲-۳۳)، نمونه از نقطه O به نقطه D کشیده شود و سپس تنش برداشته شود، نمونه به منظور آزادسازی بخش الاستیک خود منقبض خواهد شد، اما ۰/۲ درصد افزایش طول دائمی باقی خواهد ماند. به جهت وضوح بیشتر، منحنی مذکور بزرگ شده است، منحنی واقعی متفاوت خواهد بود، به عنوان نمونه، نقطه D بسیار نزدیکتر به A و دارای شیب تیزتری خواهد بود (E).

^۱ . Brittle fracture.

^۲ . Plastic deformation.

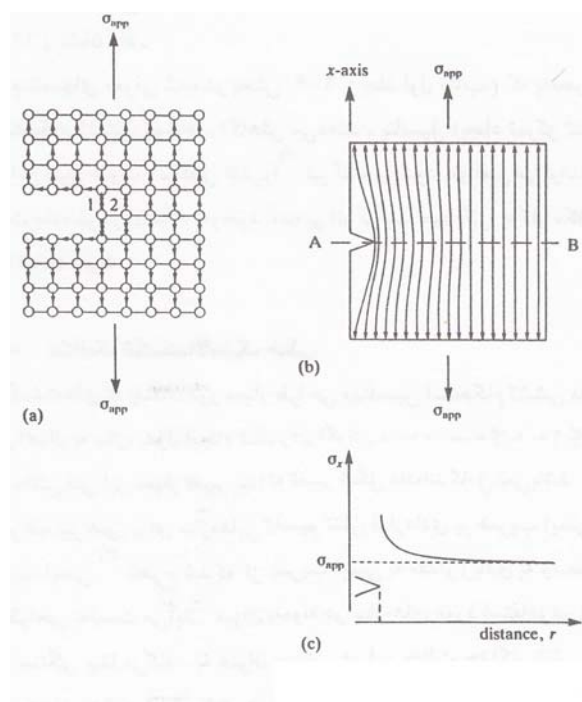
^۳ . Proof Stress.

۳-۶-۱۲- تمرکز تنش^۱

در این قسمت تأثیر تنش کششی اعمالی بر پیوندهای اتمی فلزات مورد بحث قرار می‌گیرد. در ساختار یک شبکه (بلور) کامل و بدون عیب، تنش اعمالی بصورت یکنواخت بین پیوندها توزیع می‌شود؛ در چنین حالتی وجود یک نقص در شبکه (ساختار) می‌تواند یکنواختی تنش را تحت تأثیر قرار داده و آن را برهم بزند. در این حالت میزان تنش اعمالی به برخی از پیوندها بیشتر از بقیه پیوندها می‌باشد. غیریکنواختی توزیع تنش در شکل ((a) ۳۵-۱۲) نشان داده شده است. در این شکل برای بیان ساده‌تر موضوع از سیستم مکعبی استفاده شده است. وقتی تنش کششی σ_{app} به فلز اعمال می‌شود، تنش در پیوندهای مجاور نقص، متمرکز می‌گردد. از این جهت پیوندهای ۱ و ۲ تحت تأثیر تنش‌های بیشتر از تنش اعمالی قرار می‌گیرند. با دور شدن از محل نقص به سمت داخل قطعه، تنش اعمالی به پیوندها رفته رفته کمتر شده تا اینکه به یک حد متوسطی که برابر تنش اعمالی (خارجی) است، برسد. در تنش‌های پایین‌تر از σ_{app} پیوندها صرفاً کشیده شده، در صورتی که در تنش‌های بالاتر از σ_{app} که در پیوند ۱ ایجاد شود. در این حالت پس از شکسته شدن پیوند ۱ تأثیر تمرکز تنش بطور کامل به پیوند ۲ منتقل می‌شود و از طرفی تمرکز تنش بیشتر شده و در نتیجه پیوند ۲ نیز شکسته می‌شود. این مسأله (انتقال تمرکز تنش) به همین صورت به پیوندهای بعدی

^۱ . Stress Concentration.

منتقل شده و در هر انتقال مقدار تمرکز تنش از حالت قبل بیشتر شده و بدین نحو قطعه شکسته می‌شود.



شکل ۳۵-۱۲: (a) اثر تنش اعمالی (σ_{app}) بر پیوندهای اتمی یک شبکه کریستالی ترک‌دار

(b) تمرکز تنش در نوک ترک

(c) تغییرات تنش مؤثر در جهت محور x (σ_x) برحسب فاصله r از نوک ترک^۱

نحوه عملکرد تنش و تمرکز آن بر روی پیوندهای فلزی داخل ماده با بکارگرفتن مدلی شبیه به مدل خطوط مغناطیسی در شکل (b) (۳۵-۱۲) دیده می‌شود. در این شکل مشخص می‌شود که تمرکز تنش در نوک ترک بیشتر از بقیه نقاط است. با در نظر گرفتن خط AB

^۱ . Crack tip.

که از میان قطعه گذشته و تعریف محور X در راستای تنش اعمالی، با یک تقریب نسبتاً مناسب، می‌توان توزیع تنش مؤثر در جهت محور X در امتداد خط AB را در شک (c) ۳۵- (۱۲) نشان داد.

تمام نقص های معرفی شده در بخش ۶-۲ (جلد اول کتاب) که به نحوی به صورت موضعی استحکام کششی پیوندها را کاهش می‌دهند، پتانسیل ایجاد تمرکز تنش را نیز دارا هستند. به این قبیل عیوب، نواقص تنش‌زا^۱ نیز گفته می‌شود. نواقص می‌توانند در اثر نوع و نحوه ساخت ماده در درون ماده به وجود آمده بر اثر فرآیند خوردگی یا کار مکانیکی بر روی سطح قطعه ایجاد شوند.

۴-۶-۱۲- مکانیک شکست الاستیک خطی

در گذشته‌های نه چندان دور معیار طراحی مهندسين استحکام کششی ماده (بیشترین نیروی قابل اعمال به سازه بدون ایجاد شکست ناگهانی) بود (رجوع کنید به شکل ۳۳-۱۲). با پیشرفت دانش فنی این معیار تغییر پیدا کرد و خاصیت «حد الاستیک» جایگزین آن شد. ولی این تعریف نیز هنوز برای سازه‌هایی که تغییر شکل داده‌اند کامل نمی‌باشد. در این زمان بود که ضریب ایمنی^۲ مطرح شد که از تقسیم تنش قراردادی بر ضریب ایمنی مقدار تنش لازم برای طراحی به دست می‌آید. میزان ضریب ایمنی به مقدار زیادی به وسعت

^۱ . Stress raisers.

^۲ . Safety factor.

فاجعه پس از شکست بستگی پیدا می‌کند. به عنوان نمونه در سازه‌های مورد استفاده در زندگی انسان‌ها این ضریب به حد ۱۰ و شاید بیشتر هم برسد. در این حالت حداکثر تنش که یک طراح می‌تواند در سازه به کار برد یک دهم تنش است که موجب شکست می‌شود. با توجه به نیاز داشتن یک روش تئوری جهت پیش‌بینی شکست سازه‌ها تئوری مکانیک شکست الاستیک خطی^۱ و یا به طور خلاصه مکانیک شکست مطرح شد.

شکست بخشی از سازه‌های مهندسی در اثر وجود عیب در آن سازه ایجاد می‌شود (خواه این عیب در حین فرآیند ساخت در داخل قطعه ایجاد شود و یا در زمان کارکرد قطعه ایجاد گردد). با افزایش اندازه عیوب، احتمال وقوع شکست‌های ناگهانی بیشتر می‌شود. به‌طور کلی مکانیک شکست پیش‌بینی می‌کند که آیا عیب با اندازه معین قادر به ایجاد شکست در قطعه می‌باشد یا خیر؟ در فصل ۲ (جلد اول کتاب) عیوب مختلفی معرفی شدند که هر کدام از آنها ممکن است به نحوی باعث ایجاد شکست در قطعه شوند. در اینجا برای ساده‌تر بیان شدن مطلب یک ترک به عنوان نقص در نظر گرفته شده است. در یک فرآیند شکست، دو مرحله مجزا می‌توان در نظر گرفت:

مرحله اول: جوانه‌زنی ترک؛ مرحله دوم: رشد ترک می‌باشد. ترک می‌تواند در حین فرآیند ساخت در داخل قطعه یا بر اثر فرآیند خوردگی یا کار مکانیکی در سطح قطعه ایجاد شود.

^۱ . Linear elastic fracture mechanics.

ترک ایجاد شده در مرحله اول بر اثر وجود نیروهای مکانیکی و یا فرآیند خوردگی در مرحله دوم رشد و پیشرفت کرده و در نهایت موجب شکست قطعه می‌گردد. در این کتاب در رابطه با مسائل خوردگی بحث می‌شود، ولی به دلیل اهمیت جنبه‌های مکانیکی مؤثر بر فرآیند خوردگی بر این مسأله نیز تأکید شده است.

یکی از خواص بسیار مهم مواد در روابط با مکانیک شکست «چقرمگی شکست»^۱ می‌باشد. این خاصیت میزان مقاومت ماده در برابر رشد ترک را مشخص می‌کند. اگر ماده‌ای توانایی تحمل وجود ترک را داشته باشد و حتی در صورت وجود عوامل لازم جهت رشد، ترک در آن به آهستگی پیشرفت کند، این ماده احتمالاً خواص مهندسی مطلوبی را دارا می‌باشد.

برعکس این مواد، مقاومت مواد ترد^۲ به رشد ترک کم می‌باشد (در صورتی که تنش در حد بحرانی اعمال شود). در بالای تنش بحرانی ترک به سرعت رشد کرده و منجر به شکستهای ناگهانی^۳ می‌شود. برخی از مواد ترد نظیر بتن‌ها^۴ به دلیل دارا بودن مقاومت بسیار پایین در برابر تنش کششی صرفاً در حالت فشاری^۵ مورد استفاده قرار می‌گیرند.

اکثر مواد با بالا رفتن استحکام، میزان تردی بیشتری از خود نشان می‌دهند که این مسأله برخلاف خواسته طراحان می‌باشد. لذا مهندسانی که به دنبال استفاده از مستحکم‌ترین مواد

^۱ . Fracture toughness.

^۲ . Brittle materials.

^۳ . Catastrophic failure.

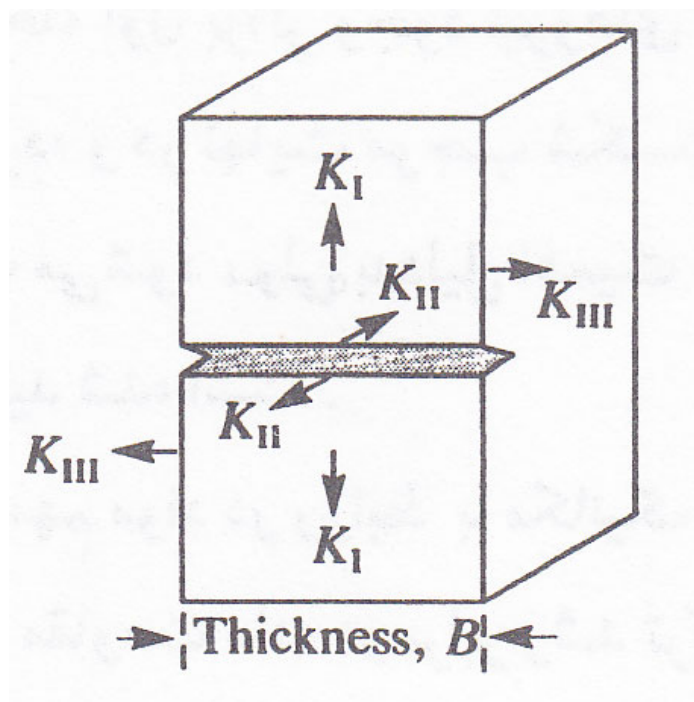
^۴ . Concrete.

^۵ . Compression.

می‌باشند، می‌بایست اطلاعات و توانایی پیش‌بینی بسیار خوبی درباره سرعت های رشد ترک در بارهای متفاوت داشته باشند.

چنین اطلاعاتی از مکانیک شکست به دست خواهد آمد. به عنوان نمونه تعیین چقرمگی شکست می‌تواند در پیش‌بینی مقاومت ماده بسیار مؤثر باشد.

شکل (۱۲-۳۶) سه حالت ممکن جهت رشد ترک را نشان می‌دهد. در اینجا ترک به وسیله شکاف نوک تیزی که در نمونه ایجاد شده است، شبیه‌سازی می‌شود.



شکل ۱۲-۳۶: سه حالت رشد ترک

I - حالت باز شدن ترک،

II - حالت لغزش درون صفحه‌ای،

III - حالت لغزش در صفحات متقابل

حالت I: این حالت از مخرب‌ترین حالات می‌باشد، لذا درباره آن بحث‌های زیادی شده است.

مقادیر چقرمگی شکست در این حالت از محافظه‌کارانه‌ترین مقادیر است. در

اینجا سطوح ترک به صورت مستقیم حرکت می‌کنند، لذا این حالت در

مواقعی که تنش اعمالی از نوع کششی است، عمل می‌کند. این حالت را، حالت

باز شدن ترک^۱ می‌گویند.

حالت II: در اینجا سطوح ترک بر روی یکدیگر و در جهت عمود بر لبه جلویی ترک

می‌لغزند. این حالت به لغزیدن درون صفحه‌ای معروف^۲ می‌باشد.

حالت III: پارگی و گسستگی بر اثر لغزش صفحات ترک بر روی هم در جهتی موازی با

لبه جلویی ترک که در این حالت به برش خوردن در صفحات متقابل^۳

معروف می‌باشد.

حالت‌های II و III آثار مخرب کمتری داشته و لذا بحث بیشتری نیز از آن‌ها نمی‌شود. از این

پس تمامی واژه‌هایی که با زیر نویس I مشخص می‌شوند مربوط به حالت I یعنی باز شدن

ترک می‌باشد.

^۱ . Crack opening mode.

^۲ . Plane Sliding mode.

^۳ . Anti Plane Sliding mode.

نمونه‌ای شبیه به آنچه در شکل (۱۲-۳۶) وجود دارد، در نظر گرفته و آن را تحت تنش کششی حالت I قرار می‌دهیم (σ_{app}) می‌خواهیم اثر افزایش اندازه عیوب (شیار ماشینکاری شده) را بر تنشی که در نوک ترک ایجاد می‌شود، بررسی کنیم. در ابتدا میزان تنش برای رشد ترک‌های ریز کافی نمی‌باشد. با افزایش طول ترک، تمرکز تنش در نوک ترک افزایش می‌یابد، تا اینکه تنش به یک تنش مؤثر برسد و در این سطح تنش است که ترک با سرعت بسیار بالایی رشد کرده و باعث شکست قطعه می‌گردد. می‌توان یک طول بحرانی ترک^۱ تعریف کرد که در پایین‌تر از این مقدار ماده پایدار خواهد ماند. بنابراین، صرفاً با یک آزمایش ساده کشتش امکان یافتن استحکام کششی و چقرمگی شکست ماده در حالت I (بازشدن ترک) وجود دارد.

در شکل (۱۲-۳۶)، ضخامت ماده با B نمایش داده می‌شود و ترک در کل ضخامت^۲ گسترش می‌یابد. با استفاده از نمودار شماتیکی شکل ((c) ۱۲-۳۵) که تغییرات تنش مؤثر را برحسب فاصله در یک جسم نامحدودی (که شامل ترکی به طول a ۲ در امتداد ضخامت می‌باشد) بیان می‌کند، می‌توان گفت تنش مؤثر در فاصله r از نوک ترک (وقتی که r بسیار کوچک باشد) مطابق رابطه زیر است:

^۱ . Critical Crack length.

^۲ . Trough – thickness crack.

$$\sigma = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \quad (12-20)$$

K فاکتور تمرکز تنش^۱ می باشد که مقدار آن برابر است با:

$$K = \sigma_{app} \sqrt{(\pi a)} \quad (12-21)$$

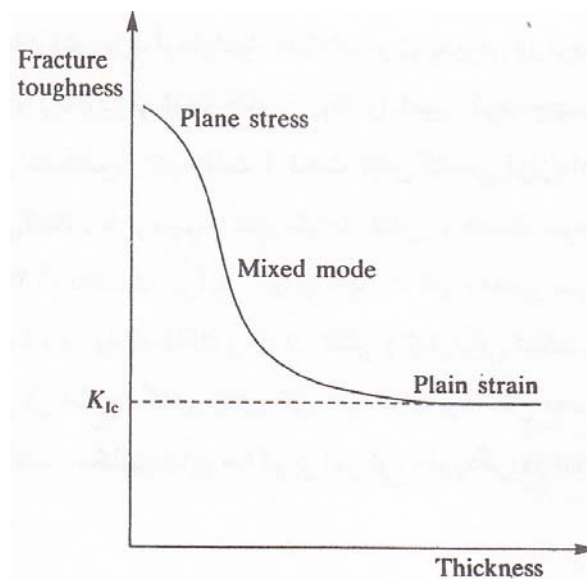
برای حالت I (باز شدن ترک) K به صورت K_I نشان داده می شود. وقتی که اندازه ترک به حد بحرانی برسد، به صورتی که شکست رخ دهد، K_I کمترین مقدار خود را داشته و به عنوان خاصیت مفیدی از ماده به نام چقرمگی شکست مطرح می شود که با علامت K_{IC} نشان داده می شود و داریم:

$$K_{IC} = \sigma_{app} \sqrt{(\pi a_{crit})} \quad (12-22)$$

به نظر می رسد که به دست آوردن چقرمگی شکست با یک آزمایش ساده امکان پذیر می باشد، ولی این مسأله آنقدر هم ساده نمی باشد، زیرا دیده می شود که در آزمایش های مختلفی که با مواد یکسان ولی با ابعاد متفاوت صورت می پذیرد، جواب های مختلفی به دست آمده است. این اختلاف به این خاطر است که تمرکز تنش تا حد زیادی به ابعاد نمونه به ویژه ضخامت آن بستگی دارد. در نمونه های با ضخامت کم (B) دیده می شود که ماده به اندازه کافی چقرمه می باشد. چنین شرایطی ممکن است مطلوب به نظر آید، با وجود این اگر نمونه ها ضخیم تر انتخاب شوند، مقدار فاکتور شدت تنش بحرانی (K_{IC}) به دست

^۱ . Stress intensity factor.

آمده، بسیار کوچکتر خواهد بود. یک مهندس باید حداقل مقدار ممکن K_{IC} یک ماده را برای طراحی و اجتناب از شکست ناگهانی بداند. شکل (۱۲-۳۷) منحنی تغییرات فاکتور شدت تنش بحرانی را بر حسب ضخامت نمونه نشان می‌دهد. حداقل مقدار K_{IC} ، پارامتر اصلی طراحی می‌باشد. این کمترین مقدار را چقرمگی شکست، K_{IC} می‌نامند.



شکل ۱۲-۳۷: تغییرات چقرمگی شکست بر حسب ضخامت نمونه.

سطوح شکست در نمونه‌های مختلف نماینده رفتار شکست آنها می‌باشد. اگر بر روی سطح شکست نمونه‌ای، لبه‌های برشی^۱ دیده شود، (آلومینیوم نشان داده شده در قسمت تحتانی شکل (۱۲-۳۸)) معمولاً به انعطاف‌پذیری و مقادیر نسبتاً بالای چقرمگی مربوط می‌شود. در نمونه‌هایی که به اندازه کافی ضخیم نیست نمی‌توان مقدار صحیح K_{IC} را اندازه گرفت. در

^۱. Shear Lips.

نمونه‌هایی که دارای ضخامت مناسبی برای اندازه‌گیری K_{IC} می‌باشد، دیده شده است که لبه‌های برشی تقریباً ناپدید شده و از بین می‌روند. این حالت را می‌توان برای آلیاژهای تیتانیومی نشان داده شده در قسمت فوقانی شکل (۱۲-۳۸) مشاهده نمود. در مورد نمونه‌های با ضخامت کم که در سطوح شکست آنها لبه‌های برشی دیده می‌شود، شرایط تنش صفحه‌ای^۱ برقرار می‌باشد، در این حالت شرایطی که منجر به شکست ترد در نمونه‌های ضخیم‌تر می‌گردد کرنش صفحه‌ای^۲ نامیده می‌شود. حالت‌های واسطه‌ای که در آن وجود دارد، تحت عنوان حالت شکست مختلط^۳ نامگذاری می‌شود.

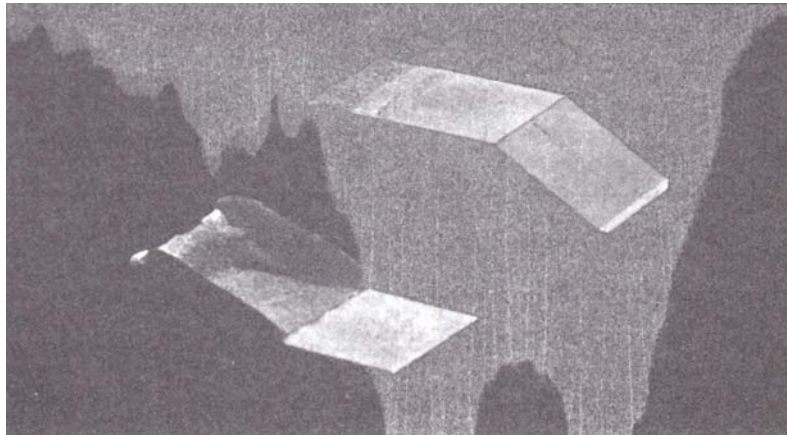
روش اجرای آزمایش‌های مکانیکی در مراجع ۴۳ و ۴ آمده است که برای بدست آوردن اطلاعات کافی و با ارزش باید آزمایش‌ها به دقت صورت پذیرد. در آزمایشگاه با انجام یک سری آزمایش‌های دقیق و زمان‌بر می‌توان مقادیر K_{IC} را تعیین کرد. جهت انجام آزمایش تعدادی نمونه شکافدار و مشخص را در حالت I تحت تنش کششی قرار داده و سرعت رشد ترک در آنها را محاسبه می‌کنند. با ترسیم فاکتور شدت تنش بر حسب سرعت رشد ترک، نموداری شبیه شکل (۱۲-۳۹) به دست می‌آید. برای سهولت کار، محور سرعت رشد ترک به صورت لگاریتمی رسم می‌شود. واحد فاکتور شدت تنش (چقرمگی شکست) $MPa\sqrt{m}$ می‌باشد. چنین نمودارهایی در آنالیز مکانیزم‌های خوردگی

^۱ . Plane Stress.

^۲ . Plane Strain.

^۳ . Mixed mode fracture.

ترک برداشتن محیطی (S.C.C) بسیار حائز اهمیت می باشد. مکانیزم های حاکم بر این نوع خوردگی در ادامه این فصل بطور مفصل بررسی خواهد شد.

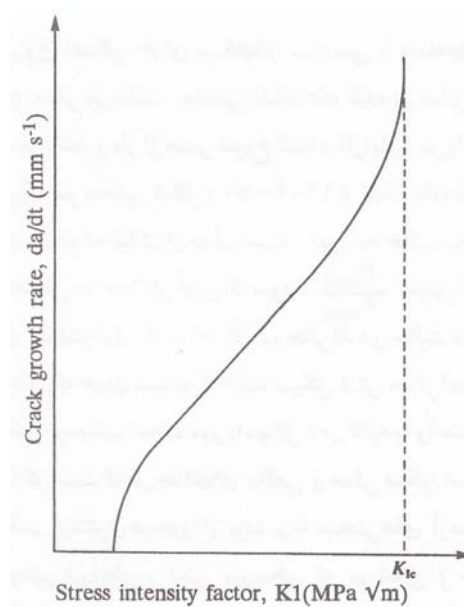


شکل ۳۸-۱۲: نمایی از سطوح شکست

شکل بالا، نمونه تیتانیومی که تقریباً اثری از لبه های برشی در آن دیده نمی شود. (شکست در حالت

کرنش صفحه ای).

شکل پایین، نمونه آلومینیومی که دارای لبه های برشی است. (شکست در حالت تنش صفحه ای)



شکل ۳۹-۱۲: تغییرات سرعت رشد ترک برحسب فاکتور شدت تنش

۵-۶-۱۲- خستگی

در بحث گذشته تنش اعمالی از لحاظ اندازه و جهت ثابت در نظر گرفته شده بود، ولی در عمل این چنین نیست. سازه‌های مهندسی و اجزاء آنها در حالت‌های دینامیکی تحت تأثیر تنش‌هایی که متناوباً اندازه و جهت آنها تغییر می‌کند قرار می‌گیرند. شکست فلزات در چنین شرایطی را شکست ناشی از خستگی^۱ می‌نامند. مسأله خستگی زمانی مطرح گشت که یک مهندس انگلیسی مشاهده کرد که یک شاه‌تیر فولادی که تحت تنش ثابتی حدود ۱۲ تن قرار گرفته بود مقاومت زیادی از خود نشان می‌دهد. ولی در شرایطی که بارهای متناوبی حدود ۳ تن بر آن اعمال می‌شد پس از تکرار ۳ میلیون دفعه، تیر مذکور شکسته شد.

خستگی توسط تنشهای دوره‌ای^۲ ایجاد می‌شود، در این فرآیند متغیرهای جدیدی که در حالت ایستا موجود نبود، مطرح می‌شود. شکل (۴۰-۱۲) سه نوع مختلف بارهای سیکلی که ممکن است مواد و سازه‌ها را تحت تأثیر خود قرار دهند نشان می‌دهد. در شکل (a) ۴۰-۱۲ نیروی اعمالی دارای سیکل‌های سینوسی با دامنه‌های یکسانی حول محور تنش متوسط (بار) صفر می‌باشد. منحنی نشان داده شده در شکل (b) ۴۰-۱۲ صرفاً دارای بخش مثبتی می‌باشد و بار از صفر شروع شده و افزایش می‌یابد و به صفر برمی‌گردد، در حالی که سیکلی که در منحنی شکل (c) ۴۰-۱۲ نشان داده شده است در تمام اوقات بار

^۱ . Fatigue failure.

^۲ . Stress cycling.

مثبتی را مشخص کرده که بیشتر از صفر است. این سه حالت را می‌توان با در نظر گرفتن

نسبت حداقل بار اعمالی به حداکثر آن بیان نمود. $\frac{P_{min}}{P_{max}}$ نسبتی است که با R مشخص

می‌شود. بنابراین در حالت اول $R = -1$ ، درحالی که در حالت دوم $R = 0$ و در حالت سوم

$R > 0$ می‌باشد. به همان نسبت که دامنه سیکل تنش حائز اهمیت است، فرکانس نیز مهم

می‌باشد (فرکانس برحسب تعداد دور (سیکل) در ثانیه با واحد Hz مشخص می‌شود). البته

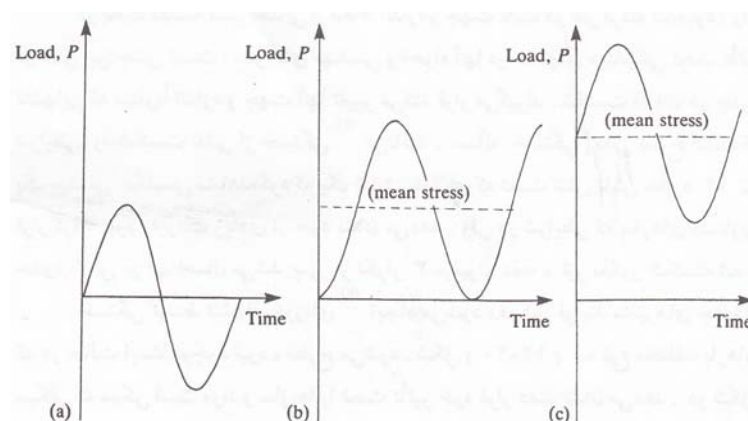
این نکته قابل ذکر است که در حالت های واقعی و عملی ممکن است الگوهای باری بحث

شده در بالا از بی‌نظمی بیشتری برخوردار بوده و با منحنی‌های آزمایشگاهی شباهت

زیادی نداشته باشد. در چنین شرایطی، تنش متوسطی که در شکل (۴۰-۱۲) نشان داده

شده است پارامتر مفیدی محسوب می‌شود. پارامترهای تشریح شده در بالا باید به دقت و

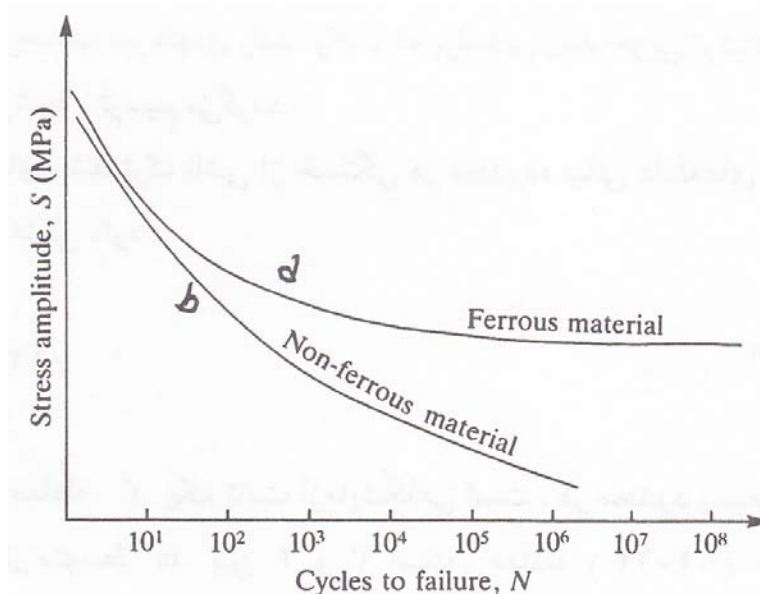
برای تمامی آزمایش های خستگی حساب شوند.



شکل ۴۰-۱۲: سه نوع مرسوم از سیکل های بار اعمالی

(a) $R = -1$ ، (b) $R = 0$ و (c) $R > 0$

یکی از روش های معمول برای آزمایش خستگی به کارگیری سیکل تنش ویژه ای برای مواد و مشاهده تعداد سیکل های اعمالی است که منجر به شکست ماده می شود. اطلاعات حاصله در یک منحنی و به صورت دامنه تنش (S) برحسب لگاریتم (برمنبای ۱۰) سیکل های شکست (N) ترسیم می شود. چنین نمودارهایی را منحنی های $S-N$ می نامند. نمونه ای از چنین منحنی هایی در شکل (۴۱-۱۲) نشان داده شده است.



شکل ۴۱-۱۲: منحنی های $S-N$ برای آزمایش خستگی در هوا

(a) آلیاژ آهنی، (b) آلیاژ غیرآهنی

منحنی بالایی سطح تنشی را نشان می دهد که در زیر این حد، هرگز ماده به وسیله خستگی نمی شکند. چنین رفتاری در آهن و آلیاژهای آهنی مشاهده می شود، اما اکثر آلیاژهای غیرآهنی چنین خاصیتی را نشان نمی دهند (منحنی پایینی)؛ در طراحی سازه هایی که از چنین فلزاتی ساخته می شوند می بایست پدیده خستگی را مورد توجه قرار داد.

پیشرفت و توسعه روش های تحلیلی و پیش بینی شکست در مکانیک شکست باعث پیشرفت مطالعات خستگی شده است. تئوری گفته شده در بخش های قبلی را با انجام یک سری اصلاحات در روش های آزمایشگاهی (جهت تنش سیکلی) برای تست های خستگی هم می توان به کار برد. اطلاعات به دست آمده از آزمایش خستگی می تواند بر روی نموداری شبیه به آنچه که در شکل ۱۲-۳۹ نشان داده شده است، ترسیم شود. با این تفاوت که اختلاف بین حد پایین و بالایی شدت تنش در هر سیکل جایگزین فاکتور شدت تنش می شود، یعنی:

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (12-23)$$

$$\frac{da}{dN} \Delta K \text{ بر حسب سرعت های رشد ترک، که بر اساس رشد جزیی ترک در هر سیکل}$$

اندازه گیری می شود، ترسیم می گردد.

سرعت های رشد ترک ناشی از خستگی در محدوده میانی دامنه های تنش، اغلب با معادله زیر هماهنگی دارد:

$$\frac{da}{dN} = C \Delta K^m \quad (12-24)$$

در این معادله C یک ثابت آزمایشگاهی است. در محدوده وسیعی از مواد، دیده می‌شود که مقدار متوسط m بین ۲ و ۳ است. معادله (۱۲-۲۴) غالباً با نام قانون پاریس^۱ شناخته می‌شود.

۶-۱۲- خوردگی خستگی:

تشابه زیادی بین خوردگی خستگی و SCC (ترک خوردن ناشی از محیط) وجود دارد، اما مهمترین تفاوت آن‌ها این است که خوردگی خستگی نامشخص است (یا خوردگی خستگی به‌طور کامل شناخته شده نیست). خستگی مکانیکی تمام فلزات را تحت تأثیر قرار داده و سبب شکست آن‌ها در تنش‌هایی کمتر از تنش‌های استاتیکی^۲ می‌گردد. در محیط‌های آبی، غالباً مقاومت خستگی فلزات کاهش می‌یابد. این مسأله عموماً سبب بروز نوع خطرناکی از خوردگی به نام خوردگی خستگی می‌گردد.

مراحل پیشرفت ترک‌های حاصل از خستگی به قرار زیر است:

الف - تشکیل نوارهای لغزش^۳ که منجر به فرورفتگی^۴ یا برآمدگی^۵ ماده می‌گردد.

ب - جوانه‌زنی ترک اولیه‌ای به طول تقریبی $10\mu\text{m}$.

ج - رشد جوانه ترک در امتداد جهات دلخواه.

^۱ . Paris Law.

^۲ . Static Stress.

^۳ . Slip bands.

^۴ . Intrusions.

^۵ . Extrusions.

د - پیشرفت و رشد ماکروسکوپی ترک ($1-10 \text{ mm}$) در جهتی عمود بر جهت تنش اصلی حداکثر و در نهایت شکست ماده.

با توجه به نمونه‌هایی از وقوع خوردگی خستگی، می‌توان اینگونه بیان نمود که این نوع خوردگی در یکی از سه شرایط زیر رخ می‌دهد:

۱- حالت فعال^۱، زمانی که فلزات آزادانه و به راحتی خورده می‌شوند؛ فولاد کربنی در آب دریا این رفتار را دارد.

۲- حالت مصون^۲: در این حالت، فلز یا به صورت کاتدی یا با استفاده از پوشش محافظت می‌گردد.

۳- حالت رویین^۳: در این حالت فلز از طریق فیلم سطحی حاصل شده از خوردگی (معمولاً یک اکسید) محافظت می‌شود.

بحثی که در زیر آورده می‌شود به شرایط وقوع این نوع خوردگی و چگونگی رشد ترک (که در بالا توضیح داده شد) مرتبط است.

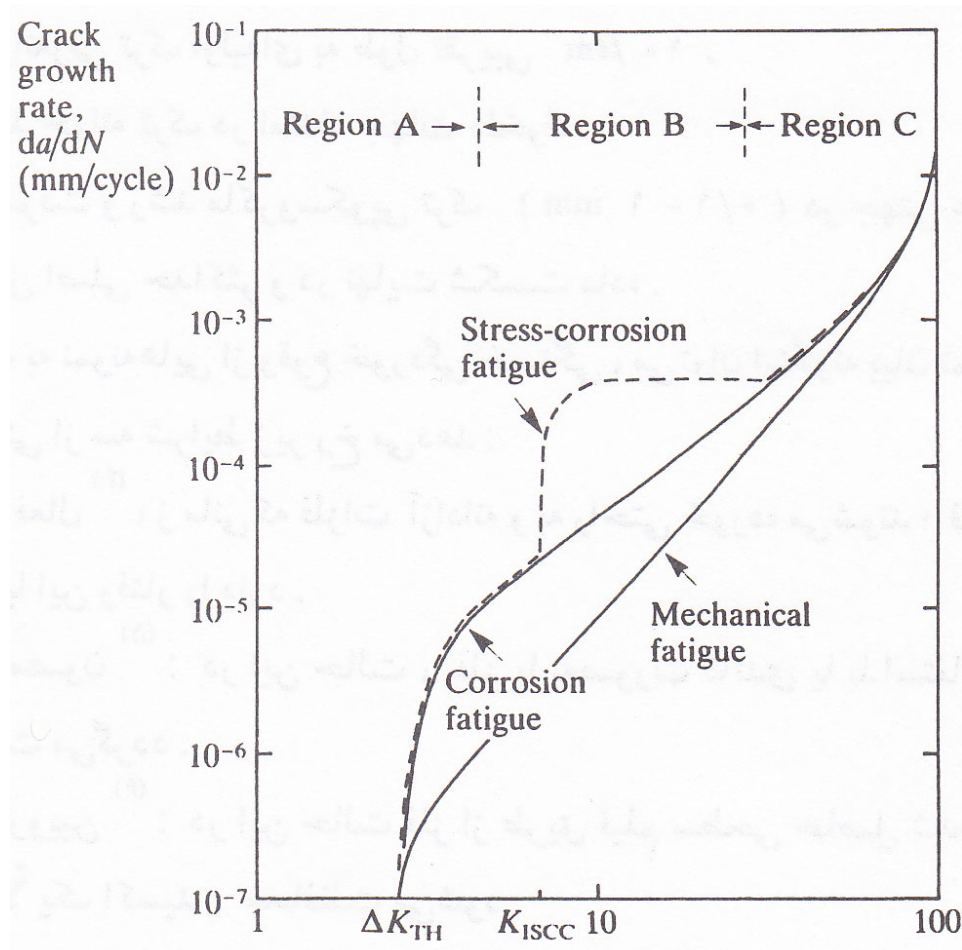
در شرایط خوردگی خستگی، سطوح تنش متوسطی که منجر به سرعت رشد ترک مشابه و یکسانی (نسبت به SCC) می‌شود، باز هم کاهش می‌یابد. شکل (۴۲-۱۲) مشخصات خستگی و خوردگی خستگی نوعی فولاد کم آلیاژ را در محیط‌های خنثی و محلول حاوی کلرید

^۱ . Active.

^۲ . Immune.

^۳ . Passive.

سدیم نشان می‌دهد. رفتار فولاد در محیط‌های خنثی در بخش قبل بحث شده است. واضح است که در محیط‌های آبی، در تنش‌های کم (سطوح تنش پایین) اثر خوردگی بیشتر بوده و در سطوح تنش بالا رفتار آلیاژ بسیار مشابه به مکانیزم رشد ترک در شکست‌های کاملاً مکانیکی است. منحنی خوردگی خستگی را می‌توان به سه ناحیه تقسیم نمود: ناحیه A: مرحله شروع، B: مرحله رشد و پیشرفت و C: مرحله شکست.



شکل ۴۲-۱۲: مشخصات کلی و عمومی منحنی‌های خوردگی خستگی

مقدار تنش آستانه‌ای^۱ برای SCC در شکل (۱۲-۴۲) نشان داده شده است. به وسیله این مقدار می‌توان قضاوت کرد که خوردگی خستگی در سطوح تنش بسیار پایین‌تری نسبت به SCC رخ می‌دهد. در حالی که سرعت‌های رشد ترک SCC در ناحیه B معمولاً مستقل از فاکتور شدت تنش (موازی با محور X) است، اما این حالت در مورد خوردگی خستگی صادق نیست، رفتار منحنی معمولاً مطابق قانون پاریس^۲ است که در معادله (۱۲-۴۲) بیان شده است (به استثناء زمانی که SCC با خوردگی خستگی توأم بشود).

در این حالت نموداری مشابه خط‌چین شکل (۱۲-۴۲) به‌وجود می‌آید. نقطه آغازین SCC در سطوح تنشی معادل با سطح تنش بحرانی رخ داده و منجر به افزایش سرعت رشد ترک می‌گردد. مشاهده یک منطقه افقی در منحنی، حاکی از نوع مکانیزم دوتایی است که غالباً بصورت ترکیبی از خوردگی تنشی و خستگی بیان می‌شود؛ این مکانیزم به مکانیزم تردی هیدروژنی نسبت داده می‌شود. نمونه‌ای از این حالت را می‌توان در رفتار خوردگی خستگی فولادهای ساختمانی مورد استفاده در سکوهای دریایی مشاهده نمود [۴۸]. استفاده از حفاظت کاتدی در چنین ساختمان‌هایی (سازه‌هایی) تمایل به خوردگی خستگی را افزایش می‌دهد. با اعمال پتانسیل، فلز در شرایط مصونیت^۳ قرار می‌گیرد؛ این شرایط بیشتر در اثر

^۱ . Threshold.

^۲ . Paris Law.

^۳ . Immune.

تشکیل رسوبات آهکی^۱ که منجر به کورشدن و بسته شدن ترک های اولیه می گردد، حاصل می شود. هیچگونه مدرکی دال بر کاهش رشد ترک بحرانی یافت نمی شود، اما ناحیه افقی در نمودار به دلیل تأثیر خوردگی خستگی بر رشد ترک بوده که نظیر شروع افزایش سرعت پیشرفت ترک توسط تردی هیدروژنی است. اگر چه نظر کلی طراحان این است که در عمل سکوهای دریایی مقاومت خوبی نسبت به خوردگی خستگی از خود نشان داده اند، اما اعتماد و اطمینان به حفاظت در شرایطی که تنش های پیچیده می تواند سبب شکست لایه رسوبی آهکی شود یا محافظت بیش از اندازه و غیرمنتظره باعث تصاعد گاز هیدروژن^۲ شود، منطقی و عاقلانه به نظر نمی رسد [۵۵].

مشاهده سطوح آستانه ای برای خوردگی خستگی قابل اعتماد و صد درصد مطمئن نمی باشد. در برخی از سیستم ها، امکان تعریف چنین تنش آستانه ای که به عنوان پارامتر طراحی به کار رود، وجود ندارد. در اکثر سازه های فلزی این پارامتر حتی در هوا می تواند کمتر از $2\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ باشد [۵۵]. عاملی که بیشترین تأثیر را بر تنش آستانه ای دارد، این است که آیا محیط موجب بروز و شروع ترک می گردد یا خیر؟ به نظر می رسد که در فولادهای جوشکاری شده همواره نقایص کافی برای شروع فرآیند خوردگی خستگی و پیشرفت ترک وجود دارد.

^۱ . Calcareous deposits.

^۲ . Hydrogen evolution.

در نمونه‌های یکنواخت و هموار^۱، رفتاری کاملاً متفاوت دیده می‌شود. گواه این ادعا اختلاف رفتاری است که نمونه‌های هموار و نمونه‌های شیاردار^۲ در آزمایش‌های خوردگی خستگی (منحنی‌های S-N) از خود نشان می‌دهند. زمانی که نمونه‌های صاف و هموار از یک فولاد کم آلیاژ در هوا و محلول‌های حاوی کلرید سدیم آزمایش شوند، کاهش محسوس و شدیدی در مقاومت خستگی نمونه‌های موجود در محلول آبی در مقایسه با هوا مشاهده می‌گردد (شکل (a) ۴۳-۱۲). از مباحث بالا می‌توان چنین نتیجه گرفت که اثر اصلی محیط در نمونه‌های هموار معادل همان اثر تمرکز تنش در نمونه‌های شیاردار است. این نتایج بیان‌کننده این است که برای کاهش حساسیت مواد به خوردگی خستگی باید سطوح مواد به خوبی پرداخت شوند و در مقابل خوردگی نیز به خوبی محافظت شوند.

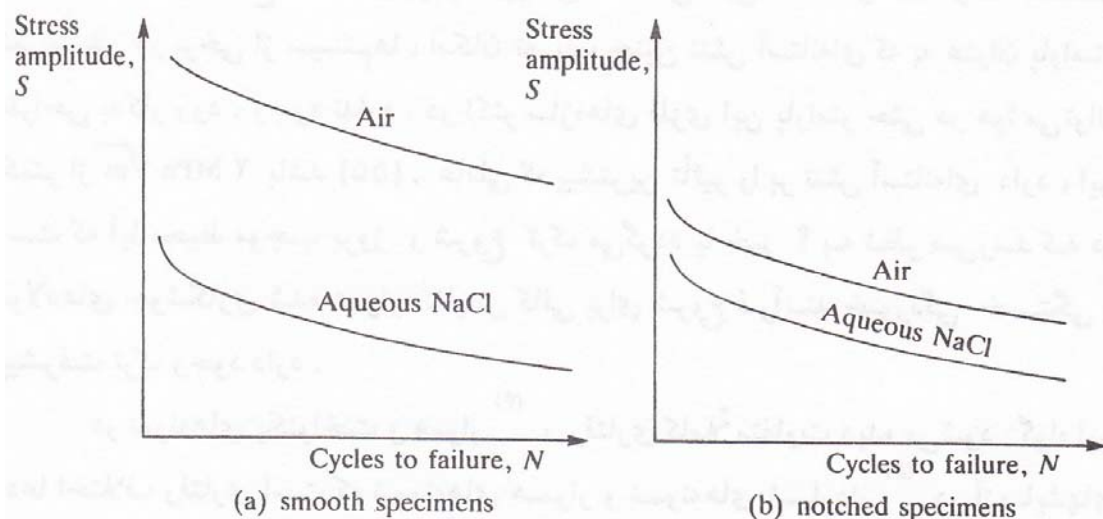
پیچیدگی خوردگی خستگی به واسطه تنش‌های دوره‌ای (سیکلی) سبب می‌شود که مطالعات رفتار خوردگی خستگی بسیار مشکل‌تر از آنالیز و بررسی مقاومت به SCC باشد. به طور کلی امکان بررسی اثر دو عامل بر خوردگی خستگی وجود دارد. این دو عامل عبارتند از: فرکانس دوره‌ای^۳ (سیکلی) و تنش متوسط^۴.

^۱ . Smooth specimens.

^۲ . Smooth and notched specimens.

^۳ . Frequency of the cycling.

^۴ . Mean stress.



شکل ۴۳-۱۲: منحنی های خوردگی خستگی برای فولاد کم آلیاژی در هوا و محلول حاوی کلرید سدیم

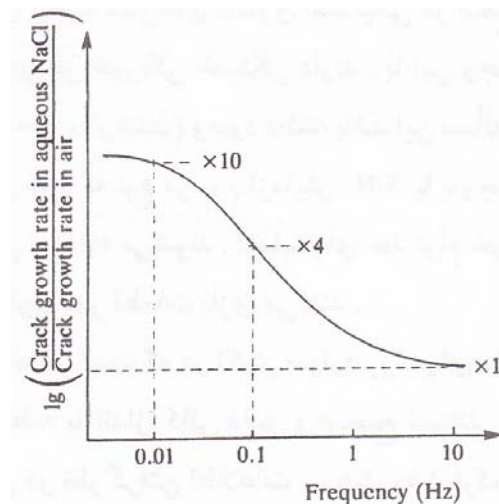
(a) نمونه های هموار

(b) نمونه های شیاردار

در شکل (۴۴-۱۲) اثر فرکانس بر سرعت رشد ترک در یک سازه فولادی موجود در آب دریا نشان داده شده است. در فرکانس 10 Hz هیچ گونه تأثیر خاصی به واسطه عوامل محیطی مشاهده نمی شود و رشد ترک صرفاً جنبه مکانیکی دارد تا خوردگی خستگی. در یک شدت تنش یکسان، رشد ترک در فرکانسی حدود $10/0 \text{ Hz}$ ، با سرعتی 10 برابر سرعت آن در هوا رشد می کند. این مسأله به سادگی قابل توضیح است که در فرکانس های پایین، محیط خورنده مدت زمان بیشتری در تماس با سازه است (یا در فرکانس های پایین زمان تأثیر محیط خورنده بر سازه افزایش می یابد). بنابراین واضح است که انجام آزمایش ها در فرکانسی صحیح و معین بسیار حائز اهمیت است. فرکانس امواج آب دریا که با هر برخورد

به سازه دریایی تنش را نیز بر آن اعمال می‌کند در محدوده $0.1 - 0.01$ Hz (نه 10 Hz) می‌باشد.

بنابراین، واضح است برای اینکه محیط نقش اساسی و مهم خود را بر فرآیند خستگی داشته باشد، می‌بایست مدت زمان کافی جهت وقوع فرآیندهای خوردگی به آن داده شود.



شکل ۴۴-۱۲: رابطه سرعت رشد ترک و فرکانس

خطرات ناشی از این مسأله نیز با مطالعه مثال زیر روشن می‌شود؛ یک آزمایش ساده خستگی در فرکانس 25 Hz که تحت یک میلیون دوره (سیکل) قرار می‌گیرد (عددی طبیعی برای چنین آزمایش هایی) 11 ساعت به طول خواهد انجامید. همان آزمایش در فرکانس 0.01 Hz متجاوز از سه سال به طول خواهد انجامید. به کارگیری و استفاده از آزمایش های تسریع شده و برون‌یابی داده‌های آزمایشگاهی حاصله در مدت زمان کوتاه آزمایش، برای پیش‌بینی طول عمر طراحی نیازمند دقت فراوانی است.

تنش متوسط مهم ترین متغیر است، زیرا مقادیر مختلفی را می توان به ثابت ΔK نسبت داد. همان گونه که نشان داده شده است، اگر فرکانس در محدوده ای قرار گیرد که حداکثر اثر را داشته باشد، تنش های کششی متوسط تعیین کننده مقاومت به خوردگی خستگی خواهند بود.

با افزایش تنش متوسط در یک ΔK ثابت (یعنی R به سمت مقادیر مثبت تر افزایش یابد)، سرعت رشد ترک نیز افزایش می یابد. نشان داده شده است که تنش های فشاری متوسط در فولادهای کربنی اثر مطلوبی داشته و مفید می باشند [۶۱]. در فرکانس پایین، مقاومت به خوردگی خستگی هم در هوا و هم در اسیدهایروکلریک با اعمال یک تنش فشاری متوسط^۱ افزایش می یابد. این اثر مطلوب را می توان با ساچمه کوبی^۲ ایجاد نمود. اعمال این فرآیند به سطح مواد سبب خواهد شد تا $50-75 \mu m$ از زیر سطح تحت تنش فشاری قرار گیرد. روش های دیگری نیز برای ایجاد تنش های فشاری استاتیکی در سطح سازه ها وجود دارد که اثر محافظت کنندگی خوبی بر خوردگی خستگی دارند. با این وجود در محیطی که امکان وقوع خوردگی حفره ای (حفره دار شدن) وجود داشته باشد این مسأله کمک چندانی نمی کند.

^۱ . Compressive mean stress.

^۲ . Shot peening.

نمی‌بایست تصور شود که نوع مرسوم آزمایش S-N با به‌وجود آمدن روش‌های جدید مکانیک شکست غیرقابل استفاده می‌شوند. آزمایش‌های حد توأم خوردگی خستگی هنوز هم نقش مهمی را در تعیین طول عمر قطعات بازی می‌کنند.

این مسأله بدین خاطر است که در اکثر موارد روش‌های مکانیک شکست جهت توصیف رفتار شکست قطعه به اندازه کافی دقیق و صحیح نیستند. اسکات^۱ در تشریح تئوری خوردگی خستگی در نظر گرفتن اطلاعات سرعت رشد ترک و آزمایش حد تحمل خستگی را مفید می‌داند [۵۵]. با فرض این که سرعت‌های رشد ترک مطابق با قانون پاریس باشد، داریم.

$$\frac{da}{dN} = C \Delta K^m \quad (12-24)$$

که در آن m و C به صورت آزمایشگاهی به دست می‌آید، حد تحمل خستگی، برای ترک‌هایی با طول اولیه و نهایی متفاوت (به ترتیب a_i و a_f) قابل محاسبه است. این عمل براساس شدت تنش بحرانی با مقدار کم‌نظیر $2\text{MPa}\sqrt{m}$ برای پیشرفت ترک انجام می‌گیرد. با رابطه:

$$N = \frac{1}{C} \int_{a_i}^{a_f} \frac{da}{\Delta K^m} \quad (12-25)$$

^۱ . Scott.

که:

$$\Delta K = \Delta \sigma \sqrt{(\pi a).f(a/w)} \quad (12-26)$$

مقدار حد خستگی محاسبه شده و بر روی منحنی S-N عملی پیاده و با استفاده از آن می‌توان یک حد پایین برای مطالعه رفتار خوردگی خستگی به دست آورد (شکل ۴۵-۱۲). با چنین آنالیزی امکان برآورد خطاهای موجود در شکست مکانیکی که به دلیل اتخاذ نادرست تابع $f(a/w)$ (یا خطا در توصیف رشد ترک‌های کوتاهی که ایجاد می‌شود) وجود دارد. منحنی‌هایی که برای طراحی به‌کار می‌رود، می‌تواند با ضریب اطمینانی برای موارد خاص نیز استفاده شود [۶۲]. به عنوان نمونه، برای مخزن هسته‌ای تحت فشار ضریب ایمنی^۱ تنش برابر ۲ و در حالت تنش سیکلی برابر ۲۰ (پایین‌تر و کمتر از داده‌های آزمایشگاهی) می‌باشد. اسکات نشان داد که بدترین نوع خوردگی زمانی رخ می‌دهد که طول عمر قطعه (به لحاظ عمر خستگی) براساس رشد ماکروسکوپی ترک کنترل گردد.

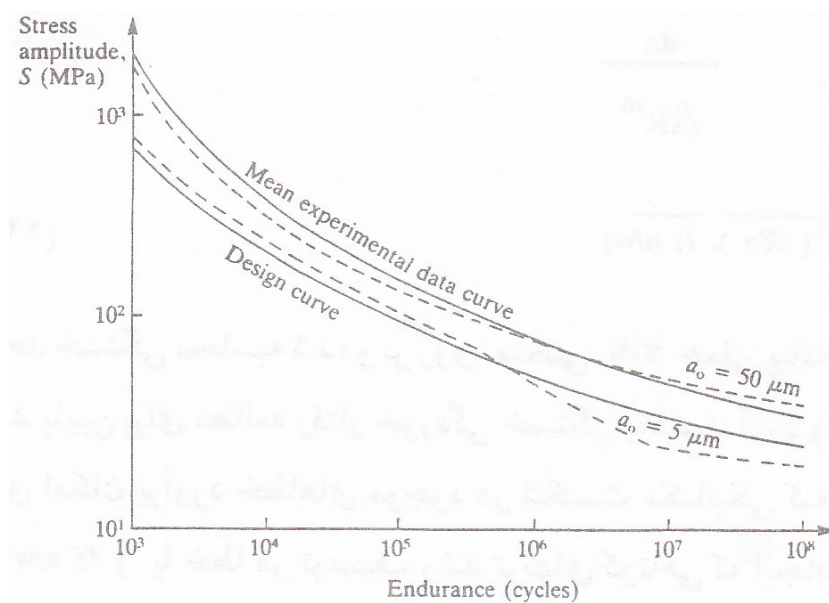
باوجود پیشرفت‌های فراوانی که در درک و فهم خوردگی خستگی صورت پذیرفته است، باز هم از پیچیده‌ترین نوع خوردگی در بین انواع دیگر خوردگی شمرده می‌شود. تحقیقات زیادی [۴۸] درباره خوردگی خستگی در صنایع نفت، گاز، هسته‌ای، ژئوترمال^۲ و

^۱ . Safety factor.

^۲ . Geothermal.

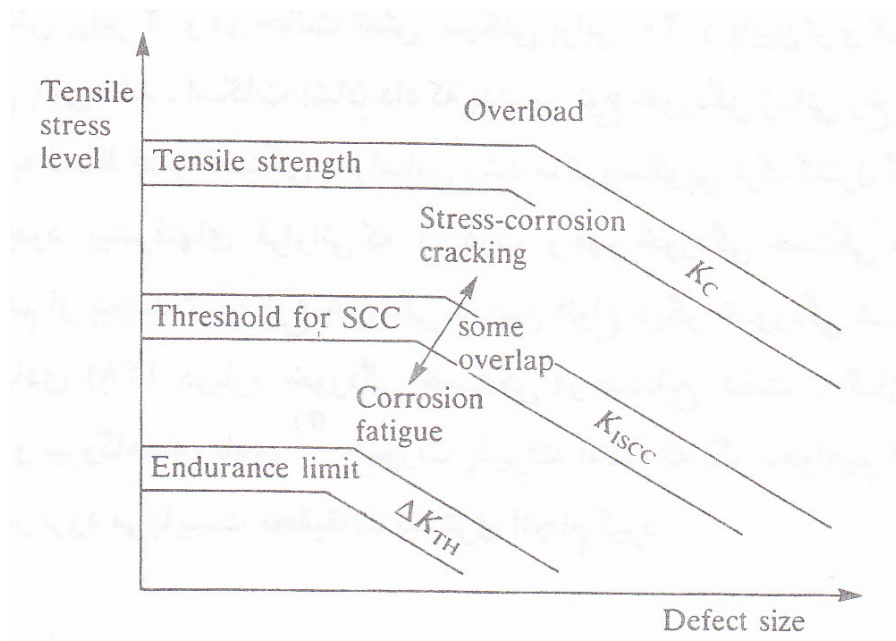
نیروگاه‌های بادی^۱ صورت پذیرفته است که اگر بخواهیم این سرمایه‌های حیاتی به هدر نرود می‌بایست تحقیقات بیشتری انجام گیرد.

شکل (۱۲-۴۶) نمودار شماتیکی از اثر تنش بر اندازه ترک را به‌طور خلاصه بیان می‌کند. باید به خاطر داشت که SCC و خوردگی خستگی ممکن است اشتراکات بسیاری با یکدیگر داشته باشند و همدیگر را پوشش دهند؛ شکل (۱۲-۴۶) اثر محیط‌هایی که باعث حساسیت به ترک خوردن می‌شوند را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲-۴۵: مقایسه منحنی‌های رشد ترک با حد تحمل خوردگی خستگی

^۱ . Wind Power industries.



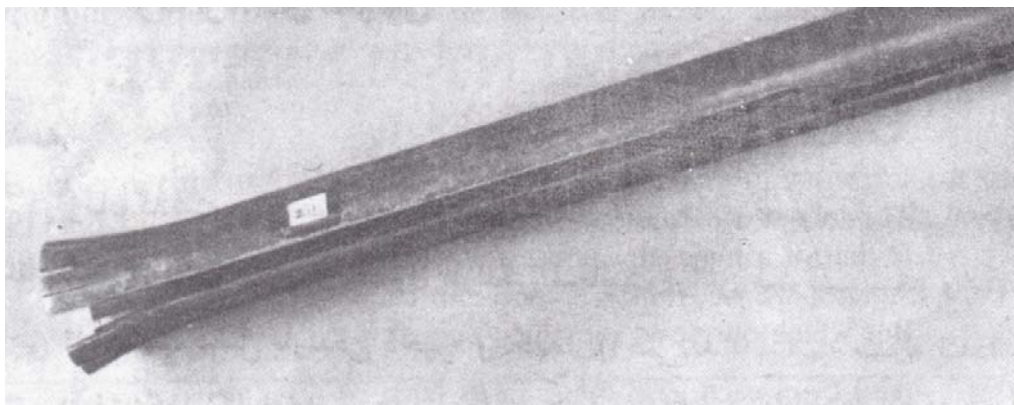
شکل ۴۶-۱۲: نمودار شماتیکی از شکست مکانیکی،

خوردگی تنش‌ی شکافی و خوردگی خستگی با افزایش اندازه نقص.

۷-۶-۱۲- ترک برداشتن محیطی

— مقدمه

در زمان گذشته برای سالیان زیادی ارتشهای کشورها در فصول بارندگی دچار مشکل می‌شدند به نحوی که در ماههای فصول بارندگی فعالیت ارتش متوقف شده و مهمات در جایگاهی تا گذشت فصل بارندگی ذخیره و نگهداری می‌شدند. این مسأله به دلیل بروز مشکلاتی در فشنگها و گلوله‌های برنجی به‌وجود می‌آید؛ اکثر آنها به دلیل ترک برداشتن قابل ملاحظه غیرقابل استفاده شده بودند. تا سال ۱۹۲۱ علت این مسأله به خوبی شناخته



شکل ۴۷-۱۲ : خوردگی تنش‌ی شکافی برنج ۷۰/۳۰

(a) لوله کشش سرد شده ای که به عنوان فلز قفسه (پایه) در آزمایشگاه شیمی به مدت شش ماه قرارداده شده است. آمونیاک موجود در فضای آزمایشگاه به همراه تنش های باقی مانده در لوله منجر به ترک برداشتن آن شده است .

(b) درپوش بطری حاوی هوای با فشار بالا که پس از مدت زمانی که در محیط حاوی عوامل خوردنده نامشخص قرارداده شده است، ترک برداشته است. به کارگیری عملیات حرارتی به منظور تنش زدایی، در ایجاد نمونه های بدون ترک می تواند مفید واقع شود.

مورد ۱۵-۱۲

شکل (b) (۴۷-۱۲) در پوش برنجی (۷۰/۳۰) یک بطری حاوی هوای پرفشار را نشان می‌دهد. وقتی پس از مدت زمان زیادی در پوش برداشته می‌شود بر روی سطح ترک‌هایی مشاهده می‌شود. بازرسی‌های بیشتر (Stock) نشان می‌دهد که ۸۰ درصد سطح در پوش دچار ترک شده است. منشأ عوامل خوردنده این نوع خوردگی دقیقاً مشخص نشده است، اما احتمالاً به دلیل بخارات آمونیاکی ناشی از هوا می‌باشد. ۲۰ درصد باقیمانده تحت عملیات حرارتی تنش‌زدایی قرار گرفت و از این پس در آن قسمت ترکی مشاهده نشد.

در طی مدت زمان طولانی که از مشاهده تا آزمایش‌های ترک برداشتن فصلی سپری شد، مشکل جدید و در ظاهر نامربوط به این موضوع در دیگ‌های بخار پرچ شده به وقوع پیوست. انفجار دیگ‌های بخار که اکثر آنها ناشی از پدیده خوردگی بود، بسیار متداول بود. حقیقتاً در ۲۰ سال پایانی قرن نوزدهم، فقط در انگلستان ۶۰۰ نفر در اثر انفجار دیگ‌های بخار به‌وجود آمد، ولی هنوز کافی نبود. علت این مسأله به حضور سود (قلیا)^۱ (معمولاً در شکاف‌های اطراف پرچها^۲) به همراه تنش‌های قابل ملاحظه اطراف سوراخ‌های پرچ و در

^۱ . Alkalies.

^۲ . Rivets.

نتیجه ترک برداشتن پوسته‌های فولادی دیگ بخار و صفحات لوله‌ها^۱ و متعاقباً شکست ناگهانی آنها بر می‌گردد [۴۶].

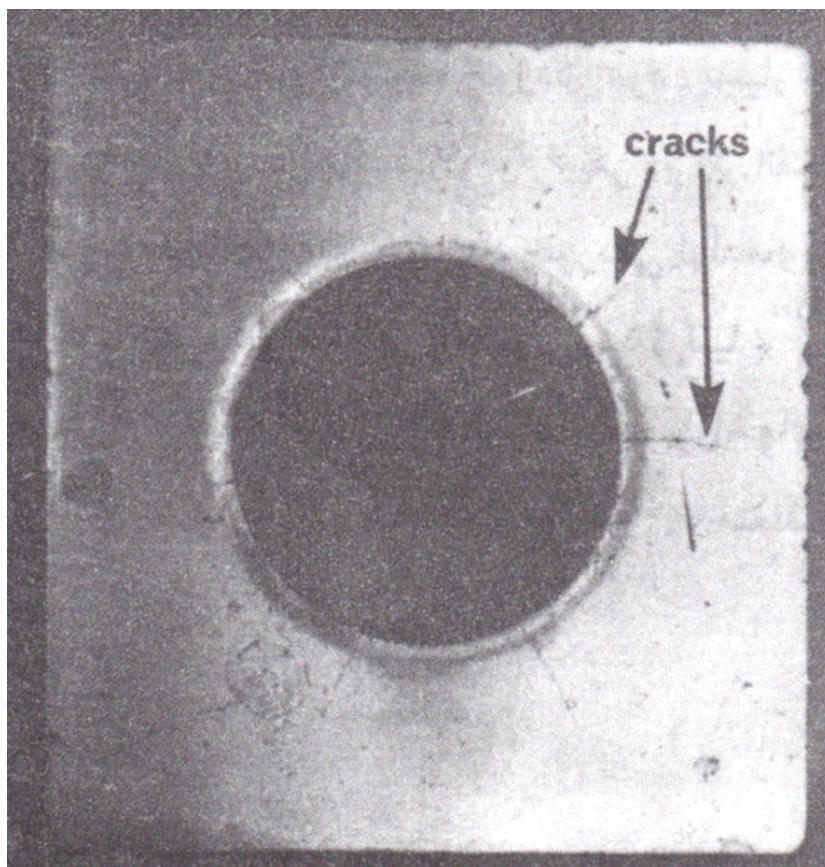
مورد ۱۶-۱۲

شکل (۴۸-۱۲) نمونه‌ای از صفحه فولادی پرچ شده دیگ بخاری را نشان می‌دهد که دچار «تردی قلیایی»^۲ شده است. تجمع رسوبات سود در زیر پرچ محیطی با $PH = 11-12$ رابه وجود می‌آورد که به همراه تنشهای باقیمانده در اطراف سوراخ مته‌کاری شده شرایط لازم را برای ترک برداشتن قلیایی فراهم می‌کند.

تردی قلیایی (تردی ناشی از سود) دیگ بخار و ترک خوردن فصلی برنج به واسطه وجود ترکیبی خطرناک از فلز مشخص و محیط سازگار با آن در حضور تنش کششی رخ می‌دهد. در اواخر سالهای ۱۹۰۰، افرادی پی بردند که فولاد معمولی در نیترات همانند سود ترک برمی‌دارد، در حالی که آلیاژهای آلومینیوم به سادگی در اتمسفرهای مرطوب این رفتار را از خودشان نشان می‌دهند. در سالهای ۱۹۳۰، در پی بررسی آلیاژهای منیزیم مشخص شد که آنها نیز در اتمسفر مرطوب مستعد به ترک برداشتن می‌باشند و فولادهای زنگ‌زن نیز در محیطهای حاوی کلر (یون کلر) و هوادهی شده شدیداً دچار ترک برداشتن می‌گردند.

^۱ . Tube plates.

^۲ . Caustic embrittlement.



شکل ۱۲-۴۸: نمونه‌ای از صفحه دیگ بخار پرچ شده‌ای از جنس فولاد معمولی را نشان می‌دهد که دچار تردی قلیایی

شده است. تنشهای باقیمانده اطراف سوراخ مته‌کاری شده به همراه رسوبات قلیایی زیر پرچ، شرایط

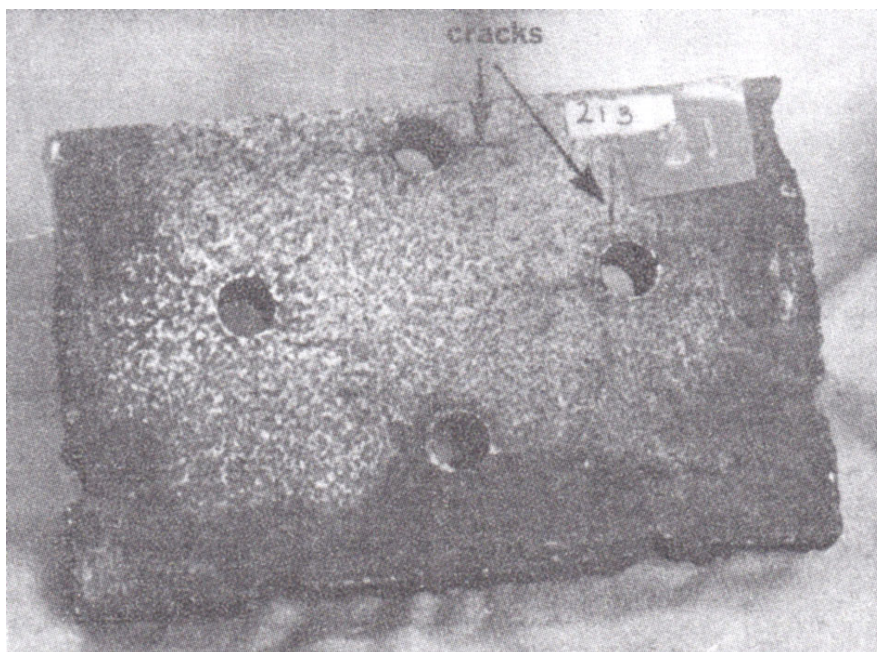
مناسبی را برای ترک‌دار شدن فراهم کرده است.

مورد ۱۷-۱۲

شکل (۱۲-۴۹) قطعه‌ای از جنس فولاد زنگ‌نزن آستنیتی را نشان می‌دهد. تنش ایجاد شده از

عملیات مته‌کاری سوراخها به همراه یونهای کلر موجود در سیال قطعه را دچار خوردگی

تنشی کرده است. ترکهایی که از سوراخها نشأت گرفته‌اند در شکل مشخص شده است.



شکل ۴۹-۱۲: نمونه‌ای از فولاد زنگ‌نزن آستنیتی که خوردگی تنش شکافی در آن به‌وجود آمده است. ترکیبی از تنش باقیمانده اطراف سوراخهای مته‌کاری شده و یونهای کلر موجود در محیط مورد استفاده باعث خوردگی تنش شکافی شده است.

در طی سالهای ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ به این مسأله پی برده شد که فولادهای مارتنزیتی^۱ در کاربردهای فضایی دچار خوردگی تنش شکافی می‌شوند و حتی آلیاژهای تیتانیومی که مقاومت بسیار بالایی در مقابل خوردگی دارند در محیط‌های حاوی متانول ترک برمی‌دارند. یک بررسی دقیق در سال ۱۹۷۵ نشان داد که بیشتر از یک سوم شکستهای ناشی از خوردگی در صنایع شیمیایی، به دلیل ترک برداشتن محیطی رخ داده است [۴۷].

^۱ . Martensitic steels.

در این بخش اصطلاح ترک خوردن محیطی به تمام شکستهایی که در آنها تنش به همراه فلز مشخص و الکترولیت سازگار نقش دارند، اطلاق می‌شود. تنشهایی که باعث این نوع خوردگی می‌شود، عموماً از نوع تنشهای کششی می‌باشد. تنشهای دوره‌ای (متناوب) نوعی خوردگی به نام خوردگی خستگی ایجاد می‌کنند.

۱-۷-۶-۱۲- خوردگی تنشی شکافی (SCC)^۱

خوردگی تنشی شکافی واژه‌ای است که به ترک برداشتن بین‌دانه‌ای^۲ یا درون دانه‌ای^۳ اطلاق می‌شود که تحت تأثیر هم‌زمان تنش کششی استاتیکی (ایستا) و محیط خوردنده مشخص قرار گرفته باشد. این نوع خوردگی در تمام صنایع بسیار مرسوم و متداول می‌باشد؛ در نتیجه تحقیقات زیادی در مورد این موضوع صورت گرفته است. با وجود اینکه افراد زیادی برای درک و فهمیدن این نوع خوردگی فعالیتهایی را شروع کردند، ولی غالباً در کنترل این نوع خوردگی موفق نبودند.

در راکتورهای جوشاندن آب^۴، مشکل اصلی خوردگی، SCC بین دانه‌ای لوله‌هایی از جنس فولادهای زنگ‌نزن (نوع ۳۰۴) می‌باشد، در حالی که در راکتورهای متراکم‌کننده آب^۵ خطوط لوله حامل اسیدبوریک و سوخت که از جنس همان فولادهای زنگ‌نزن (نوع ۳۰۴) می‌باشند

^۱ . Stress – Corrosion Cracking.

^۲ . Intergranular Cracking.

^۳ - Trans granular cracking

^۴ . boiling water reactor.

^۵ . Pressurised water reactor.

نیز دچار ترک ناشی از خوردگی می‌شوند. شکست‌هایی ناشی از خوردگی تنش‌ی در پره‌های توربین ساخته شده از جنس فولاد زنگ‌نزن (نوع ۳۰۴) گزارش شده است [۴۸]. در صنایع شیمیایی، SCC فولادهای زنگ‌نزن بدلیل وجود یون کلر حاصل از عایق‌های حرارتی در عملیات تصفیه یا شستشو هنوز هم مشکل‌ساز می‌باشد. در سال ۱۹۷۳، صرفاً یک نمونه تخریب قطعه‌ای از جنس فولاد زنگ‌نزن منجر به از دست دادن یک میلیون دلار شده است [۴۹]. مشابه این مسایل مرتباً در صنعت نفت جایی که لوله‌هایی از جنس فولادهای با استحکام بالا (مستعد به SCC) در چاه‌های عمیق و پرفشار در حضور سولفید هیدروژن به کار می‌روند، به وقوع می‌پیوندد.

یک مشخصه خوردگی تنش‌ی شکافی، غیرمنتظره بودن آن می‌باشد. اغلب ماده‌ای که به دلیل مقاومت به خوردگی بالای آن در محیط مشخصی انتخاب می‌شود، در سطوح تنش‌ی پایین‌تر از تنش شکست عادی خود می‌شکند. به ندرت شواهد و مدارکی دال بر آغاز ترک می‌توان به‌دست آورد و حتی این پدیده در برخی از قطعاتی که به ظاهر بدون تنش می‌باشند نیز رخ می‌دهد؛ این مسأله هنگامی بیشتر غیرمنتظره جلوه می‌کند که قطعات و اجزاء مورد نظر دارای نقصی در درون خود بوده و معیوب باشند.

مورد ۱۸-۱۲

لوله‌هایی از جنس فولاد زنگ‌نزن برای ساخت سازه‌ای در مجاورت دریا نگهداری و ذخیره شده بود. درجه حرارت بالای روز و دمای پایین شب، به همراه محیط نمکی موجود سبب به وجود آمدن لایه‌های نمکی حجیمی شد که باعث گردید حتی قبل از اینکه این لوله‌ها در تأسیسات مورد نظر نصب گردند، دچار SCC شوند [۵۱].

به دلیل تنش‌های محیطی نشأت گرفته از فرآیندهای ساخت لوله‌ها، این مواد عموماً مشکلاتی از این قبیل را به وجود می‌آورند. عملیات حرارتی به منظور تنش‌زدایی آنها بخش حیاتی و مهمی از کنترل SCC را تشکیل می‌دهد. در فصل سوم (در جلد اول کتاب) آزمایش ۱۶-۳ نشان داد که چگونه تنش‌های باقیمانده در لوله برنجی کشش سرد شده به همراه یونهای خورنده جیوه (I) سبب تخریب لوله می‌گردد؛ در صورتی که لوله آنیل شده، سالم باقی ماند و تحت تأثیر قرار نگرفت. چنین آزمایشی غالباً به منظور نشان دادن وجود تنش باقیمانده در قطعات (اجزاء) فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد: این آزمایش میزان استعداد مواد را نسبت به خوردگی تنشی شکافی بررسی نمی‌کند هرچند که به عنوان یک آزمایش سریع و ساده برای تأیید یا رد مستعد بودن فلزات به این نوع خوردگی ایده‌آل است.

به طور کلی اعتقاد بر این است که یک مکانیزم مشخصی برای خوردگی تنشی شکافی وجود ندارد [۵۲]. ترکیبی از عوامل مختلف می‌تواند باعث شکست ناشی از SCC شود. در جدول

(۱۲-۲) فهرستی از ترکیب آلیاژها همراه با محیط ایجادکننده خوردگی SCC آورده شده

است [۵۳].

جدول شماره ۱۲-۲: طیف خوردگی تنش [۵۳]

Corrosion dominated (solution requirements highly specific)	INTERGRANULAR CORROSION	
	Carbon – steels in NO_3^- solns	Intergranular fracture along pre-existing paths
	Al – Zn – Mg alloys in Cl^- solns	
	Cu – Zn – alloys in NH_4^+ solns	
	Fe – Cr – Ni steels in Cl^- solns	Transgranular fracture along strain-generated paths
Stress dominated (solution requirements less specific)	Mg – Al alloys in $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ solns	
	Cu – Zn alloys in NH_4^+ solns	Mixed crack paths by adsorption, decohesion or fracture of brittle phase
	Ti alloy in methanol	
	High strength steels in Cl^- solns	
	BRITTLE FRACTURE	

مشخصه‌های اصلی خوردگی تنش شکافی که توسط فردی به نام براون^۱ [۵۴] فهرست

شده است عبارتند از:

^۱ . Brown.

- الف - تنش کششی. ترک برداشتن محیطی ناشی از آثار هم زمان و تقویتی تنش و خوردگی می باشد: در غیاب یکی از آنها مشکل مرتفع می شود. تنش مذکور می تواند در حین کار مستقیماً به قطعه مورد نظر اعمال شود یا اینکه در نتیجه فرآیند ساخت یا نصب در قطعه به وجود آید.
- ب - به طور کلی آلیاژها مستعدتر از فلزات خالص می باشند؛ اگر چه استثنائاتی نیز نظیر مس وجود دارد.
- ج - پدیده ترک دار شدن برخی از فلزات صرفاً با وجود مقادیر نسبتاً جزئی از عوامل شیمیایی مضر در محیط رخ می دهد و نیازی به غلظت های بالای آنها وجود ندارد. از جمله این عوامل می توان به وجود یون کلر اشاره کرد.
- د - معمولاً آلیاژی که در یک محیط معین به همراه تنش دچار ترک خوردن می گردد، در همان محیط و در غیاب تنش مصون است.
- ه - حتی در مواد انعطاف پذیر، شکست های ناشی از خوردگی تنشی ظاهری شبیه به سطوح شکست ترد را دارا می باشد.
- و - معمولاً امکان تعیین تنش آستانه ای^۱ وجود دارد که در پایین تر از این مقدار SCC رخ نمی دهد.

^۱ . Threshold stress.

علاوه بر مشخصه‌هایی که توسط براون فهرست شده‌اند، در حال حاضر محدوده مشخصی از پتانسیل وجود دارد که در آن SCC می‌تواند رخ دهد؛ به عبارت دیگر پتانسیل خوردگی عامل مهمی در تشخیص و تخمین SCC محسوب می‌شود.

۲-۷-۶-۱۲- مکانیزم‌های ترک برداشتن محیطی

شکست قطعات فلزی در دو مرحله رخ می‌دهد: مرحله اول جوانه‌زنی است که در طی این مرحله مکان‌های تنش‌زا و پرتنش باعث بوجود آمدن ترک‌های اولیه‌ای می‌گردند که اگر رشدشان متوقف نشوند نمی‌توانند باعث شکست قطعه گردند و در مرحله دوم ترک رشد و پیشرفت کرده تا اینکه به شکست قطعه می‌انجامد. به دلیل خوردگی تنش‌ی شکافی در فلزات و محیط‌های خاصی مشاهده شده و در غیاب تنش، خوردگی مشکل جدی محسوب نمی‌شود، سؤال اولی که می‌بایست به آن پاسخ داده شود اینست که چگونه تنش باعث شروع SCC می‌گردد؟

در لحظه اول، نوعی یورش بسیار موضعی در مناطق آندی سطح فلز می‌بایست رخ دهد که نتیجه آن حفره بر روی سطح فلز می‌باشد. تنش‌های کششی بر روی مواد می‌تواند آثار زیادی داشته باشد که به برخی از آنها در مباحث قبل اشاره شد. با اعمال تنش کششی به شبکه کریستالی که در وضعیت تعادل قرار دارد، انرژی ترمودینامیکی پیوندهای اتمی

افزایش می‌یابد. اگر این پدیده در سطح فلز متمرکز شود، و حتی اگر ماده تحت تنش در حد الاستیک خود قرار داشته باشد، آندهای موضعی بر روی سطح تشکیل می‌شوند. چنین استدلالی صرفاً در مواردی از SCC می‌تواند معتبر باشد که تنش‌های بکاررفته کاملاً پایین‌تر از استحکام تسلیم ماده بوده و اثری از عیوب مهم ساختاری در ماده اولیه وجود نداشته باشد. همانگونه که در آینده خواهیم دید این مسأله غیرممکن است.

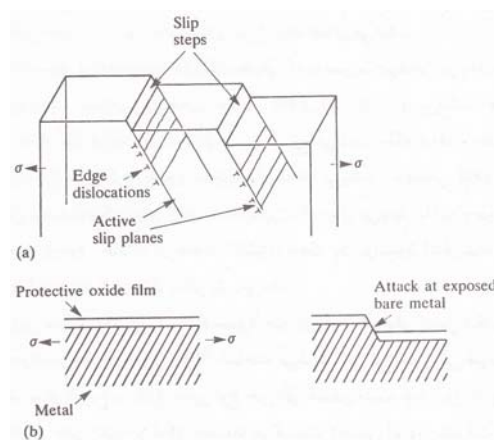
به محض اینکه تنش اعمالی از تنش تسلیم^۱ ماده تجاوز کرد، تغییر شکل دائم رخ می‌دهد. یعنی پیوندهای شبکه کریستالی شکسته شده و شکل ماده به‌طور دائمی تغییر می‌کند. مکانیزم این مسأله در مقالات متالورژیکی به‌طور کامل مستند شده و به‌طور ساده و مختصر می‌توان بیان داشت که این پدیده تغییر شکل در اثر ایجاد و حرکت عیوب (معمولاً نابجایی‌ها^۲) از درون شبکه کریستالی به‌وقوع می‌پیوندد. حرکت نابجاییها به محض رسیدن به سطح فلز یا به مرزخانه‌ها متوقف می‌شود. توقف حرکت نابجاییها صرفاً به دلیل این دو موضوع نیست، بلکه راه‌های دیگری نیز وجود دارد، اما این دو روش در مکانیزمهای خوردگی تنشی بسیار مهمی می‌باشند. تجمع نابجایی‌ها در مرزخانه‌ها به دلیل افزایش بی‌نظمی در شبکه کریستالی باعث پلاریزاسیون آندی این مناطق می‌شود. این مسأله اثری بر مرحله اولیه در (جوانه‌زنی) ندارد و بیشتر در مرحله دوم (رشد) مؤثر است. بر روی

^۱ . Yield stress.

^۲ . Dislocations.

سطوح نرم نوعی تخریب موضعی دیده می‌شود که تحت عنوان پله لغزش^۱ شناخته می‌شود. در این‌گونه پله‌های لغزش ماده نسبت به یورش اولیه خوردگی بسیار آسیب‌پذیر می‌باشد.

آلیاژهایی که لایه‌های اکسیدی یا مواد دیگر موجود بر روی سطح آنها نقش حفاظت از خوردگی را برای آنها انجام می‌دهند بسیار آسیب‌پذیر می‌باشند؛ زیرا پله‌های لغزش موجود بر روی سطح در مقیاس میکروسکوپی پوشش سطح فلز را از بین برده و یک منطقه‌ای را که نسبت به سطوح اطراف آن بشدت آندی است، بوجود می‌آورد. چنین فرایندی در شکل ۵۰-۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۵۰-۱۲: نقش پله‌های لغزش در ترک برداشتن محیطی.

(a) تشکیل پله‌ها لغزش بر روی سطح فلزات به وسیله حرکت نابجایی‌ها در امتداد صفحات فعال لغزش در اثر اعمال تنش کششی.

^۱ . Slip step.

(b) پله لغزش موجود بر روی سطح فلزی رویین شده است، مکان فعالی را جهت شروع SCC یا تشکیل حفره بوجود می‌آورد.

اگر فلز قادر باشد به سرعت خود را مجدداً رویین نماید، خطر کمتری وجود دارد، ولی اگر زمان رویین شدن به اندازه طولانی باشد که خوردگی در مناطقی که در معرض محیط قرار گرفته‌اند روی دهد و حفره تشکیل گردد، شرایط SCC به‌طور کامل فراهم شده است. حتی در فلزاتی که رویین نمی‌شود، تشکیل پله‌های لغزش بر روی سطح منجر به ناپیوستگی شبکه کریستالی و ایجاد آندهای موضعی شده و نهایتاً خوردگی رخ می‌دهد. براون معتقد است مناطقی از حفره بیشتر حائز اهمیت می‌باشد که محصولات گنبدی شکل و متخلخلی تشکیل داده و منجر به ایجاد پیل‌های بسیار ریز غلظتی گردد. عوامل خورنده در درون محدوده پیل متمرکز شده و بصورت موضعی تشکیل محیطی بسیار خورنده‌تر از محیط اولیه می‌دهد [۵۵]. به دلیل تغییر انرژی بوجود آمده از فرآیند انحلال فلز لخت، فرآیند نفوذی در امتداد گرادیان غلظتی رخ می‌دهد. مباحثی که در بخش قبل درمورد مکانیزم تشکیل حفره ذکر شد، همگی در این شرایط صدق می‌کند.

شواهد بسیار زیادی وجود دارد که محیطی که به صورت موضعی در حفره‌ها و ترکها ایجاد می‌شود بسیار اسیدی (در بعضی اوقات PH کمتر از ۲) می‌باشد. همین مسأله

عاملی است که نه فقط فرآیندهای انحلال^۱ را تسریع می‌کند، بلکه شاهد و مدرکی دال بر تأثیر هیدروژن در اکثر (اگر نه همه) مکانیزمهای SCC می‌باشد. با کاهش PH، در پتانسیل ثابت، تمایل ترمودینامیکی برای آزاد شدن هیدروژن افزایش می‌یابد. با این وجود، پتانسیل ثابت نمی‌باشد. وجود اختلاف در غلظت اکسیژن باعث پلاریزاسیون آندی شده، که به نوبه خود تمایل به آزاد شدن هیدروژن را افزایش می‌دهد.

بنابراین تشکیل یک حفره، خود معمولاً خبر از وقوع خوردگی تنش‌ی شکافی در قطعه می‌باشد و بعنوان مرحله جوانه‌زنی SCC شناخته می‌شود. این نوع خوردگی غیر منتظره‌ترین نوع می‌باشد. برای شروع و وقوع چنین نوع خوردگی ممکن است چند روز تا چندین سال زمان لازم باشد. حتی اندازه و شکل حفره‌ها در قسمت تحتانی آن در پیشرفت ترک مؤثر است. با وجود این، به محض اینکه حفره‌ای با شرایط ایده‌ال و مطلوب ایجاد شود، رشد ترک شروع شده و مرحله پیشرفت ترک شکل می‌گیرد. در این مرحله به لحاظ اینکه فرآیند حالت کمی بیشتری به خود می‌گیرد، از مفاهیم مکانیک شکست استفاده شده که در بحث آینده می‌آید.

معمولاً در مواد معمولی مهندسی به اندازه کافی عیب و بی‌نظمی‌های سطحی به‌دلیل فرآیند ساخت آنها وجود دارد که مکانهای جوانه‌زنی را فراهم می‌کنند. در فولادها، نوعاً اندازه

^۱ . Dissolution processes.

عیب موجود در یک جوش $500-1000\mu\text{m}$ می باشد، در صورتی که اندازه طول بحرانی ترک

برای SCC فولاد معمولی در محلولهای قلیایی حدود $1\mu\text{m}$ می باشد. [۵۵]

برای SCC فولادهای زنگ‌نزن در محلولهای کلریدی، اندازه (طول) بحرانی^۱ ترک $180\mu\text{m}$

می باشد [۵۶]. در چنین مواردی رفتار ترک برداشتن محیطی صرفاً محدود به مرحله

پیشرفت می شود و در واقع زمان لازم برای جوانه زنی در حدود صفر می باشد.

نمونه های فراوانی از SCC دیده شده است که مرحله جوانه زنی آنها از حفره ها نبوده است؛

به عنوان نمونه، فولادهای معمولی در نیتراتها، هیدرواکسیدها و بی کربناتها دچار SCC

شده اند، عامل اصلی شروع SCC در این موارد ترکهایی هستند که در مرزدانه ها متمرکز

شده اند. در تمامی این محیطها، مرزدانه ها به دلیل ناهمگنی شیمیایی شان (حتی در غیاب

تنش) مورد یورش قرار گرفته و خورده می شوند.

همیشه اسیدی شدن^۲ در نواحی مستعد جوانه زنی SCC به وجود نمی آید. بنابراین، ترکهای

ناشی از خوردگی تنشی در فولادهای معمولی وقتی در معرض محیطهای حاوی

هیدرواکسید یا بی کربناتها قرار می گیرد تفاوتی با قسمت بیرونی ترکها ندارد، زیرا این گونه

محلولها خاصیت بافری (تامپونی) داشته و حلالیت آهن در آنها بسیار پایین می باشد.

اسیدی شدن صرفاً هنگامی روی می دهد که هیدرولیز صورت پذیرد (هیدرولیز کلریدها).

^۱ . Critical crack size.

^۲ . Acidification.

۳-۷-۶-۱۲- مرحله پیشرفت ترکهای به وجود آمده

مکانیزمهای بسیاری برای چگونگی رشد ترکها در ترک برداشتن محیطی ارایه شده است، ولی بطور کلی سه تئوری قابل قبول و کاربردی وجود دارد که در زیر به آن اشاره شده است:

۱- وجود مسیرهای فعالی که از پیش به وجود آمده.

۲- ایجاد مسیرهای فعال به واسطه وجود کرنش در قطعه.

۳- مکانیزمهای مرتبط با جذب^۱.

مجدداً یادآور می‌شویم که یک مکانیزم مشخصی که جوابگوی مشاهدات ما در آزمایشهای SCC باشد، وجود نخواهد داشت؛ معمولاً بیش از یک مکانیزم وجود دارد و البته در شرایط مختلف به نظر می‌آید که هر کدام به گونه‌ای ظاهر شوند و مورد استفاده قرار گیرند.

۱-۳-۷-۶-۱۲- مکانیزم وجود مسیرهای فعال از پیش به وجود آمده

در این مکانیزم عقیده بر این است که ترک ترجیحاً در امتداد مرزدانه‌های فعال رشد می‌کند. مکانیزم اساساً شبیه خوردگی بین‌دانه‌ای^۱ است. مرزدانه‌ها به دلایل متالورژیکی نظیر

^۱ . Adsorption.

جدایش^۲ یا تخلیه عناصر آلیاژی به صورت آندی پلاریزه می‌شوند. امکان اینکه تجمع نابجاییها همین اثر را داشته باشد نیز وجود دارد. اگر چه احتمال اینکه این مسأله در جایی که SCC در سطوح تنش پائین رخ می‌دهد، مؤثر باشد کمتر است. در این مکانیزم نقش تنش کششی به‌طور ساده می‌تواند باز کردن دهانه ترک باشد تا اینکه الکترولیت به راحتی در دسترس نوک ترک قرار گیرد. در این مکانیزم نقش ملاحظات الکتروشیمیایی یا متالورژیکی بیشتر از تأثیر تنش می‌باشد. جدول ۲-۱۲ سیستمهایی که به نظر می‌رسد با این مکانیزم سازگاری داشته باشند را دسته‌بندی و ارایه کرده است.

مدارک و شواهدی که این مکانیزم را تأیید می‌کنند، بسیار گسترده می‌باشد [۵۷]. اکثر سیستمهای آلیاژی که در مرزدانه‌های آنها رسوباتی وجود دارد، در اثر ترک برداشتن بین‌دانه‌ای تخریب می‌شوند. با قرار دادن یک فولاد معمولی بدون تنش در محلول جوشان نیترات و با اعمال یک جریان آندی مسیر فعالی جهت ایجاد ترک به وجود می‌آید. مشابه این حالت در حین عملیات حرارتی، برای آلیاژهایی نظیر آلومینیوم - مس و آلومینیوم - منیزیم، سبب حساس شدن به ترک در مرزدانه‌ها می‌گردد.

۲-۳-۷-۶-۱۲- مکانیزم ایجاد مسیرهای فعال به واسطه وجود کرنش در قطعه

۱

^۱ . Intergranular corrosion.

^۲ . Segregation.

برخلاف مواردی از ترک‌دار شدن که به واسطه خوردگی به وجود می‌آید، نمونه‌هایی وجود دارد که کرنش عامل مؤثر به شمار می‌آید (برخی از آنها در انتهای جدول ۲-۱۲ آورده شده است). چنین مواردی (نمونه‌هایی) منجر به ارائه مکانیزم ایجاد مسیرهای فعال به واسطه وجود کرنش در قطعه شد. یکی از مشخصه‌های SCC این بود که در غیاب تنش معمولاً آلیاژ مورد نظر نسبت به ترک‌دار شدن حساس نمی‌باشد. علت این مسأله را به وجود لایه سطحی محافظ ربط می‌دهند. اگر پیشرفت ترک توسط انحلال^۱ رخ دهد، در این صورت سرعت رشد ترک می‌بایست در نوک آن، جایی که انحلال آندی روی می‌دهد، بیشترین مقدار باشد (نسبت به دیواره‌های جانبی ترک که به دلیل در معرض قرار گرفتن محیط برای مدت زمان طولانی‌تر رویین شده است). بنابراین این مکانیزم در ارتباط تنگاتنگ با رفتار فعال – غیرفعال بوده که بنوبه خود به رفتارهای الکتروشیمیایی بستگی دارد.

این مکانیزم براساس پارگی لایه اکسید در اثر کرنش و متعاقباً انحلال فلزی است که در قسمت شکسته شده روی می‌دهد. سرعت پیشرفت ترک توسط عوامل زیر کنترل می‌شود:

۱- سرعت پارگی فیلم^۲ (لایه). این عامل به وسیله سرعت کرنش اعمالی یا در حالت بارگذاری استاتیکی توسط سرعت خزش^۳ اندازه‌گیری و تعیین می‌شود.

^۱ . Dissolution.

^۲ . Rate of film rupture.

^۳ . Film rupture.

۲- سرعتهای تماس و عدم تماس محلول در نوک ترک. این عامل توسط فرآیند نفوذ و

میزان دسترسی عوامل خورنده به نوک ترک کنترل می‌شود.

۳- سرعت رویین‌شدن. اگر سرعت رویین‌شدن مجدد (تشکیل مجدد لایه رویین)

بسیار آهسته باشد، انحلال بسیار زیادی از فلز موجود در نوک ترک و دیواره‌های جانبی

آن رخ می‌دهد. نوک ترک به‌طور قابل ملاحظه‌ای پهن شده و کور می‌شود و در نتیجه رشد

ترک متوقف می‌شود. بنابراین در آلیاژهایی که رفتار رویین‌شدن ضعیفی از خود نشان

می‌دهند، انتظار می‌رود که خوردگی عمومی به‌جای ترک‌دار شدن رخ دهد. برعکس در

مواردی که رویین‌شدن مجدد بسیار سریع اتفاق افتد سرعت پیشرفت ترک کم می‌باشد، در

حالی‌که در سرعتهای متوسط تشکیل مجدد لایه رویین بیشترین تخریب را به‌دنبال خواهد

داشت.

این موضوع بیان می‌کند، آلیاژهایی که رفتاری فعال - غیرفعال از خود نشان می‌دهند،

محتمل‌ترین حالت ترک‌دار شدن می‌باشد که از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی^۱،

این موضوع را می‌توان دریافت. شکل (۵۱-۱۲) دو نمونه از چنین منحنیها را نشان می‌دهد،

یکی برای ماده‌ای که رفتار رویین‌شدن ضعیفی از خود نشان می‌دهد و دیگری ماده‌ای که

^۱ . Potentiodynamic polarisation curve.

رفتار روپین شدن قوی از خود بروز می دهد. (برای هر دو حالت در پتانسیلهای منفی تر از

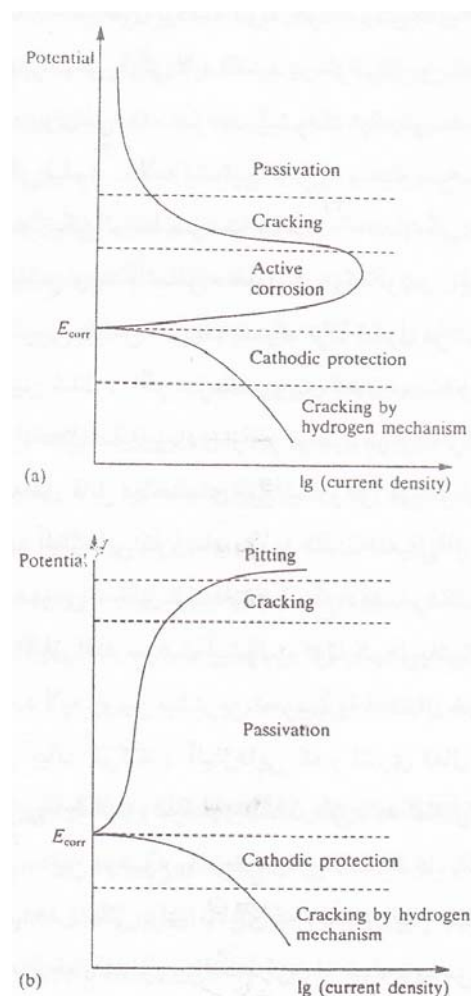
پتانسیل آزاد خوردگی، فلز نسبت به ترک دار شدن حساس نمی باشد).

بنا به همین دلیل برای کنترل SCC معمولاً از حفاظت کاتدی استفاده می شود. با این وجود،

در پتانسیلهای بسیار منفی تر ممکن است آزاد شدن هیدروژن سبب ترک دار شدن فلز گردد.

این موضوع به خصوص برای آلیاژهای با استحکام بالا همراه با وجود تنش خطرناک

می باشد.



شکل ۵۱-۱۲: رابطه بین تمایل به ترکدار شدن یک ماده با منحنی‌های پلاریزاسیون حاصله از دستگاه پتانسیودینامیک:

(a) فلزی که رفتار رویین شدن ضعیفی از خود نشان دهد.

(b) فلزی که رفتار رویین شدن قوی از خود نشان دهد.

۳-۷-۶-۱۲- مکانیزمهای مرتبط با جذب

وقتی فلزی با قدرت و توان رویین شدن ضعیف در پتانسیلهای مثبت‌تر از E_{Corr} قرار گیرد، خوردگی عمومی^۱ را نشان می‌دهد. ناحیه‌ای که فوراً پس از پتانسیل رویین شدن وجود دارد و دارای سرعت رویین شدن متوسطی نیز می‌باشد؛ محتمل‌ترین حالت برای وقوع پدیده ترکدار شدن می‌باشد.

با وجود این، فلزی با توانایی رویین شدن قوی، رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد. رویین شدن در پتانسیلهای مثبت‌تر از E_{Corr} روی داده و تا وقتی که لایه پایداری خود را از دست نداده ادامه دارد؛ ناحیه ماوراء رویین^۲ معمولاً به خوردگی حفره‌ای مربوط می‌شود؛ در ناحیه مجاور ترانس پاسیو (ماوراء رویین) ترکدار شدن نیز روی می‌دهد.

در گذشته تصور می‌شد که تردی هیدروژنی می‌تواند از SCC خالص متمایز شود، زیرا صرفاً اگر نمونه به صورت کاتدی پلاریزه شود؛ اثر هیدروژن نمایان می‌گردد. اخیراً، شواهدی یافت شده است که ترکیب شیمیایی محلول در محدوده ترک نسبت به درون

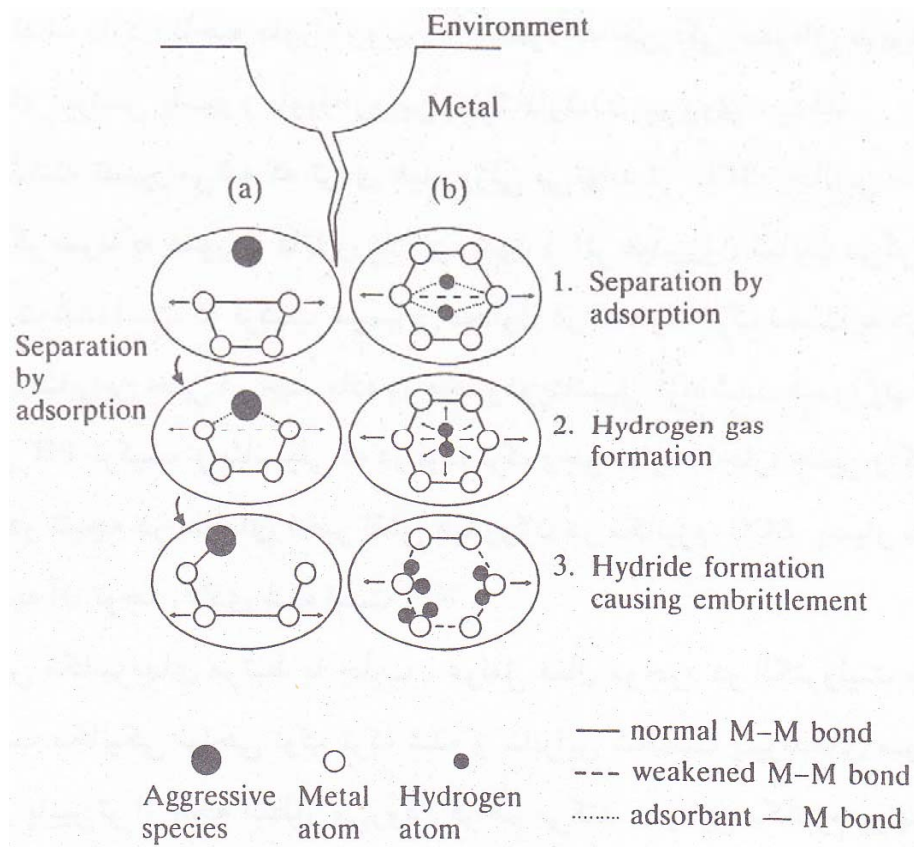
^۱ . General corrosion

^۲ . Transpassive

محلول تفاوت دارد. بنابراین حتی هر چند ماده در محدوده پتانسیل آزاد شدن هیدروژن قرار ندارد، با وجود این PH ترکیب و پتانسیلی که در نوک ترک وجود دارد، اجازه چنین واکنش کاتدی را می‌دهد. در نتیجه در سالهای اخیر نقش هیدروژن در مکانیزم SCC بسیار مشهود و در تفسیر نتایج به آن توجه زیادی شده است.

اساس مکانیزمهای مرتبط با جذب، عوامل فعال موجود در الکترولیت می‌باشد که باعث تخریب مکانیکی نواحی نوک ترک شده و بنابراین شکست پیوندهای موجود را در انرژی بسیار پایین‌تر از آنچه انتظار می‌رود، فراهم می‌کند. در این مکانیزم یونهای خورنده موجود در محلول با یک پروسه جذب و تشکیل محصولات از فلز و عوامل خورنده باعث کاهش استحکام پیوندهای اتمهای فلزی موجود در نوک ترک می‌شود. انرژی به کار رفته در اتصال عوامل خورنده با اتمهای فلزی مقدار انرژی پیوندی فلز - فلز را کاهش داده و باعث می‌شود تا جدایش مکانیکی به سهولت بیشتری صورت پذیرد. به دلیل افزایش انرژی ترمودینامیکی پیوند فلز - فلز در نتیجه اعمال تنش کششی، ممکن است یون مشخصی که معمولاً نسبت به فلز رفتار غیر فعالی نشان می‌دهد، فعالیت بیشتری یابد. شکل (a) (۵۲-۱۲) به صورت شماتیکی مکانیزم مذکور را توضیح می‌دهد.

اساس دومین مکانیزم مرتبط با جذب تشکیل اتم‌های هیدروژن در اثر احیای^۱ یونهای هیدروژن موجود در درون ترک می‌باشد. اتمهای هیدروژن جذب شده توسط فلز باعث تضعیف یا تردی باندهای فلز - فلز موجود در سطح نوک ترک می‌شود. مراحل که ممکن است به واسطه این عمل رخ دهد در شکل (b) ۵۲-۱۲ نشان داده شده است.



شکل (۵۲-۱۲): مکانیزمهای رشد ترک:

(a) جذب عوامل خوردنده در نوک ترک و تضعیف استحکام پیوند فلز - فلز.

(b) جدایشی که به واسطه جذب موضعی هیدروژن در نوک ترک رخ می‌دهد؛

^۱ - reduction

(۲) تشکیل گاز هیدروژن در نواحی کوچک یا در امتداد صفحات لغزش. فشار گاز هیدروژن به پارگی

پیوندهای فلز - فلز کمک می‌کند.

(۳) تشکیل هیدریدهای فلزی و تضعیف استحکام پیوند فلز - فلز و تردی نواحی نوک ترک.

یکی از عوامل تردی می‌تواند تشکیل هیدریدهای فلزی (عوامل شیمیایی مجزا) باشد. در

گذشته، تشکیل هیدرید^۱ شاید برای تشریح پدیده تردی هیدروژنی قویترین مکانیزم به شمار

می‌رفت، اگر چه مکانیزمهای دیگری نیز ارایه شده بود.

به عنوان نمونه شبیه آنچه که در مورد یونها گفته شد، این مسأله نیز در اینجا با یک فرآیند

جذب سبب کاهش استحکام پیوندی می‌گردد.

مکانیزم سومی که ممکن است رخ دهد تشکیل مقدار کمی گاز هیدروژن می‌باشد، تمایل

ترمودینامیکی این عمل بسیار زیاد است. نشان داده شده است که هیدروژن اتمی به درون

فولاد نفوذ می‌کند، ولی در حفره‌ها با همدیگر ترکیب شده و گاز هیدروژن تولید می‌کنند.

هیدروژن مولکولی قادر به نفوذ در درون شبکه فلزی نبوده و باعث افزایش فشار درون

حفره‌ها می‌گردد. فشار حاصله می‌تواند باعث پارگی و تخریب اکثر مواد گردد. فولادها

قادرند در محدوده فشار ۳۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ اتمسفر (۲-۳ GPa) مقاومت کنند [۵۵]. فشار

هیدروژن در یک نقص می‌تواند بیشتر از این مقدار باشد، ولی با این حال انتظار می‌رود

پیشرفت و رشد ترک پیش از آنکه فشار به این مقدار برسد، رخ دهد. هرگونه افزایش

^۱ . Hydride.

فشاری که بواسطه گاز هیدروژن در ناحیه کوچک مذکور رخ دهد، باعث تقویت تنش کششی موجود شده و در پیشرفت ترک نقش به سزایی دارد. بیشتر احتمال می رود که مکانیزم جذب و شکست ترد^۱ در اثر فشارهای هیدرواستاتیکی^۲ ناشی از تجمع گاز هیدروژن بوقوع بپیوندد. نقش دقیق هیدروژن در تردی فلزات (نوک ترک) هنوز هم نیاز به تفکر و بررسیهای بیشتری دارد.

۴-۷-۶-۱۲- جنبه های عملی ترک برداشتن محیطی

خوردگی تنشی شکافی یک پدیده پیچیده ای است. برای اینکه استعداد ماده ای نسبت به چنین پدیده ای بررسی شود نیاز به آگاهی از تمامی عوامل درگیر و مؤثر دارد. روشهای زیادی در دسترس می باشند که در مقالات و کتب دیگر به طور مفصل به آن پرداخته شده است [۵۹]. در اینجا صرفاً از دو روش مهم بحث می شود.

آزمایشهای مکانیکی در خوردگی تنشی شکافی در برگیرنده هر دو نوع ساده و ترک دار می باشد. روشهای ارایه شده توسط پارکینگ^۳ [۶۰ و ۵۹] در برگیرنده اعمال کرنشی آهسته و با یک سرعت ثابت و از پیش تعیین شده بر روی نمونه های هموار و صاف (ساده) می باشد. نمونه های آزمایش کشش، ضمن اینکه در الکترولیت مورد نظر غوطه ور

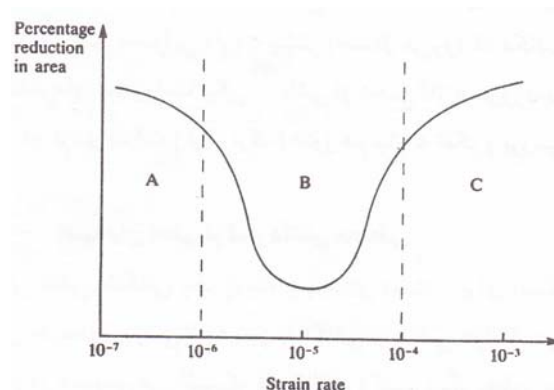
^۱ . Brittle failure.

^۲ . Hydrostatic pressures.

^۳ . Parking.

می‌باشند تحت تأثیر سرعت‌های کرنش ثابت و متفاوت قرار گرفته و پس از شکستن نمونه‌ها، درصد کاهش سطح مقطع تعیین می‌شود. به دلیل اینکه نمونه‌ای که با کاهش بیشتری در سطحش می‌شکند انعطاف پذیرتر از نمونه‌ای است که کاهش کمتری در سطحش وارد می‌شود، این آزمایش می‌تواند جهت تعیین میزان تمایل نمونه‌ها به ترک‌دار شدن به‌کار رود. مجموعه‌ای از نمونه‌ها ممکن است نموداری شبیه به آنچه در شکل (۵۳-۱۲) نشان داده شده است، ایجاد نماید.

در سرعت‌های کرنش کم^۱ تشکیل مجدد لایه رویین به اندازه کافی سریع بوده و در نتیجه اثر کمی بر نمونه‌ها دارد. در سرعت‌های کرنش بالا، اثر مکانیکی بیشتر از فرآیند خوردگی می‌باشد، به این صورت که مدت زمان تماس محیط (محلول) به اندازه کافی نبوده و وقوع شکست صرفاً پدیده مکانیکی می‌باشد. در سرعت‌های کرنش متوسط، معمولاً حدود 10^{-4} تا 10^{-6} (Sec⁻¹) محلول بیشترین اثر را خواهد داشت.



^۱ - Low strain rates

شکل ۵۳-۱۲: ارزیابی استعداد مواد به خوردگی تنش شکافی در سرعت‌های کرنش متفاوت. میزان کاهش در سطح مقطع نمونه‌های کششی که به صورت استاتیکی در هوا و در یک محیط خورنده آزمایش شده‌اند، تغییر قابل ملاحظه‌ای در ناحیه B از خود نشان می‌دهد. کاهشی در میزان انعطاف‌پذیری مواد در سرعت‌های کرنش مناسب منجر به SCC می‌گردد.

معمولاً روش آزمایش، سرعت کرنشی کم می‌باشد و آزمایش در سرعت‌های کرنش پایین انجام می‌گیرد، زیرا سطوح شکستی را ایجاد می‌کند که می‌توان آنها را توسط شکست شناسی^۱ مورد بررسی قرارداد: آزمایش‌های دیگری که بر روی نمونه‌های هموار صورت می‌پذیرد و شکستی رخ نمی‌دهد کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگرچه زمان آزمایش معمولاً کوتاه می‌باشد، ولیکن عیب اصلی این روش این است که روشی کاملاً کیفی است.

در پیشرفت‌های اخیر، از آزمایش‌های جدید و کمی در مکانیک شکست استفاده می‌کنند تا بتوانند سرعت‌های رشد ترک را در نمونه‌های شیاردار به صورت کمی اندازه‌گیری نمایند.

در بخش قبل، مشخص شد که چگونه از نمودار شدت تنش بر حسب سرعت رشد ترک جهت تعیین یک خاصیت ماده نظیر چقرمگی شکست استفاده می‌شود.

اگر یک سری از سنجش‌های رشد ترک در هردو شرایط (وجود محیط خورنده و عدم آن) جهت دستیابی به SCC انجام گیرد و اطلاعات حاصل در مختصات رسم شود، نموداری شبیه به آنچه که در شکل (۵۴-۱۲) نشان داده شده است حاصل می‌شود.

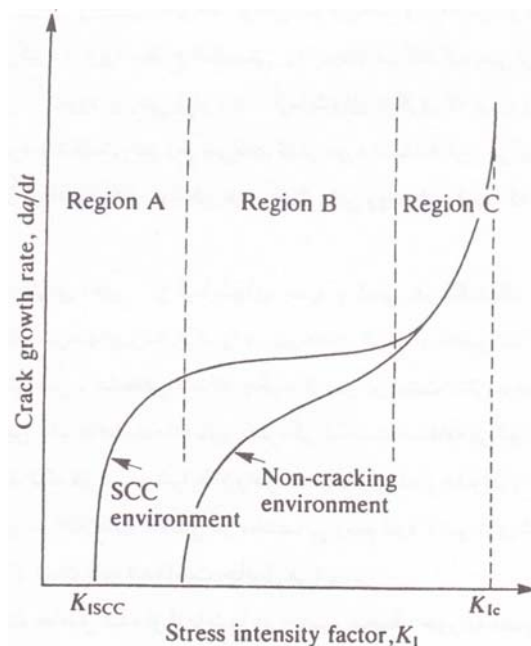
^۱ - Fractography

اطلاعات حاصل شده از آزمایش‌ها در حضور محیط خورنده معمولاً به سه ناحیه تقسیم‌بندی میشود :

ناحیه A: رشد ترک وابستگی شدیدی به شدت تنش داشته، اما سریعاً افت خواهد کرد و به لحاظ تئوری به صفر می‌رسد، برون یابی نشان از وجود یک شدت تنش آستانه‌ای (مرزی)^۱ می‌دهد که در پائین تر از آن رشد ترک متوقف می‌شود.

ناحیه B: در این ناحیه رشد ترک وابستگی بسیار کمی به شدت تنش دارد. رشد ترک تقریباً در سرعت ثابت، سریع‌تر از حالتی است که تحت کنترل محیط می‌باشد، به وقوع می‌پیوندد.

ناحیه C: این ناحیه شدیداً تحت تاثیر عوامل مکانیکی بوده و محیط اثر کمی بر آن دارد. شکست نمونه، وابستگی زیادی به شدت تنش دارد.



^۱ - Threshold stress

شکل ۵۴-۱۲ آزمایش تعیین میزان تمایل مواد به SCC به وسیله اندازه‌گیری سرعت رشد ترک ، سرعت رشد ترک برحسب فاکتور شدت تنش در هوا و محیط‌های خورنده.

ناحیه A: درمقادیر کم K_I سرعت شدیداً به K_I بستگی دارد. برون یابی سطح آستانه‌ای را مشخص می‌کند. (K_{ISCC})

ناحیه B: رشد ترک تقریباً مستقل از فاکتور شدت تنش بوده و بوسیله فرآیندهای خوردگی کنترل می‌شود.

ناحیه C: رشد ترک مطابق با مکانیزم مکانیکی رخ می‌دهد و به چقرمگی شکست (K_{IC}) نزدیک می‌شود .

با توجه به شکل (۵۴-۱۲) رفتار متفاوتی که نمونه در محیط مشخص از خود نشان می‌دهد کاملاً روشن است. برای یک ماده مستعد، سرعت‌های رشد ترک نسبت به یک ماده خنثی در یک شدت تنش کمتر بالاتر می‌باشد. با وجود این، هرچه مقدار فاکتور شدت تنش افزایش یابد. انحراف دو منحنی کمتر شده و هر دو رفتاری شبیه به رفتار شکست مکانیکی خالص از خود نشان می‌دهند.

تنش آستانه‌ای نشان دهنده این مطلب است که برای کنترل SCC باید مقدار تنش تا پایین‌تر از حد آن کاهش یابد.

این خاصیت مهم ماده (که صرفاً به محیطی مشخص مربوط می شود) با نماد K_{ISCC} نشان

داده می شود و تنش آستانه ای مرتبط با آن با نماد σ_{TH} مشخص می گردد.

مزیت عمده تعیین تنش آستانه ای ، محاسبه حداکثر اندازه عیبی است که می تواند در ماده و

محیط مشخصی وجود داشته باشد. مکانیک شکست، محاسبه استحکام کششی را برای

موادی که عیبی به اندازه a ، دارا می باشند در رابطه ای که براون ارائه کرده است، به صورت

زیر نشان می دهد [۶۱] :

$$a = 0.2 \left(\frac{K_{ISCC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (12-27)$$

شکل (۱۲-۵۵) رابطه بین استحکام کششی ماده و اندازه بحرانی ترک را به صورت

شماتیکی نشان می دهد. مطابق این نمودار تنش آستانه ای (σ_{TH}) و حداکثر تنش طراحی

(σ_{max}) ارزیابی شده و براساس آن اندازه بحرانی ترک پیدا می شود.

اگرچه کوچکترین ترکی (عیبی) که می تواند توسط روش NDE (تست غیرمخرب)^۱ اندازه

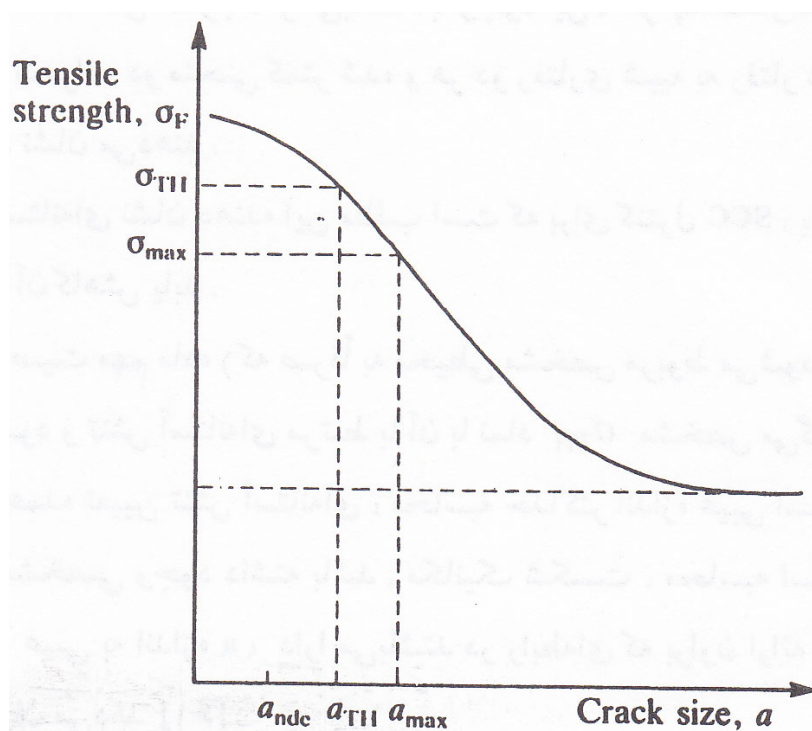
گیری شود، برای a_{nde} فرض شود، همچنین $a_{max} > a_{nde}$ باشد، نتیجه گرفته می شود که

ترکی وجود دارد که می تواند باعث شکست ماده گردد و بنابراین قبل از اینکه شکستی رخ

دهد، می توان چاره جویی کرد.

^۱ - Non – destructive examination (nde)

آزمایش‌هایی که بر روی فولاد در آب دریا انجام گرفته است، نشان می‌دهد که K_{ISCC} با افزایش تنش تسلیم کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که SCC مشکلات فراوانی را برای فولادهای با استحکام بالا به وجود می‌آورد.



شکل ۵۵-۱۲: اثر اندازه بحرانی ترک بر استحکام کششی

مراجع فصل دوازدهم:

١. Chapin G ١٩٨٤ Long-term deterioration requires statue of Liberty rework, Machine Design ٥٦(٢): ٧٢-٧٣
٢. McKenney C R, Banker J G ١٩٧١ Explosion-bonded metals for marine structural applications, Marine Technology July: ٢٨٥-٩٢.
٣. Jefferson T B ١٩٧٧ Welding aluminium to steel, Welding Design and Fabrication 'May.
٤. Pask R, Mohammed S ١٩٨٥ An evaluation of explosively bonded transition joints in the fabrication of aluminium superstructures for ships. MESDOC report, Royal Naval Engineering College, Manadon,plymouth.
٥. LaQue F L ١٩٧٥ Marine corrosion. John W Hey, p. ١٧٩.
٦. Chamberlain J ١٩٨٥ Cell reversal of the zinc/iron system in sodium bicarbonate and sodium nitrate solutions, Surface Technology ٢٥: ٢٢٩-٥٧.
٧. Shreir L L ١٩٧٩ Corrosion in aqueous systems, in Shreir L L (ed.), Corrosion (Vol. ١). Newnes-BuUerwoths, p ١: ٩٨
٨. Fontana M G, Greene N D ١٩٧٨ Corrosion engineering. McGraw-Hill, pp ٣٣٥

and ٣٤١.

٩. Stern M, Wissenberg H ١٩٥٩ Journal of the Electrochem Society ١٠٦: ٧٥٩.

١٠. MacDonald D D, Begley J A, Bockris J O'M, Kruger J, Mansfeld F B, Rhodes

P R, Staehle R W ١٩٨١ Aqueous corrosion problems in energy systems, \ Materials Science and Engineering ٥٠: ١٩٠٤٢.

١١. Hatfield W H ١٩٣٣ Journal of the Iron and Steel Institute ١٢٧: ٣٨٠-٨٣.

١٢. Streicher M A ١٩٧٨ Theory and application of evaluation tests for detecting

susceptibility to intergranular attack in stainless steels and related alloys-

) problems and opportunities, in Steigerwald R F (ed.), Intergranular corrosion ~ stainless alloys. ASTM STP ٦٥٦, pp ٣٠٨٤.

١٣. Heidersbach R H ١٩٦٨ Clarification of the mechanism of the dealloying

phenomenon, Corrosion, quarterly report, Feb: ٣٨-٤٣.

١٤. Rogers T H ١٩٦٨ Marine Corrosion. Newnes, p. ١٢٠.

١٥. PiU C D, Trethewey K R ١٩٨٢ Report on a dezincified brass bolt showing an

unusual handed structure. Engineering Materials Section research report REP

EMS-٨٢٧-U-CP, Royal Navel Engineering College, Manadon, Plymouth.

16. Tigwell N K 1983 Aspects of the corrosion of naval brass. Third year project report, Royal Naval Engineering College, Manadon, Plymouth.
17. Verink E D Jr, Heidersbach R H 1972 Evaluation of the tendency for dealloying in metal systems, in Localized corrosion - cause of metal failure. ASTM STP 516, pp 303-32.
18. Pinwill I, Trethewey K R 1980 An investigation into the mechanism of penetration of the dezincification of leaded brass. Engineering Materials research report. Royal Naval Engineering College.
Trethewey K R, Pinwill I 1987 The dezincification of free-machining brasses in sea water, Surface Technology, 30(3): 289-307.
Trethewey K R 1986 New' aspects of the dezincification of brasses, in proceedings of UK Corrosion 86, Institution of Corrosion Science and Technology.
19. MacDonald D D, Begley J A, Bockris J O'M, Kruger J, Mansfeld F B, Rhodes P R, Staehle R W 1981 Aqueous corrosion problems in energy systems, Materials Science and Engineering 5: 19-22.
20. Trethewey K R, Pinwill I 1987 The dezincification of free-machining brasses in sea water, Surface Technology, 30(3): 289-307.
21. Trethewey K R 1986 New' aspects of the dezincification of brasses, in proceedings of UK Corrosion 86, Institution of Corrosion Science and Technology.
22. Corrosion Basic, NACE, Houston, 1984.

23. Shreir L L 1976 Localised corrosion, in Shreir L L (ed.), Corrosion (Vol. 1).

Newnes-Butterworths, p1: 144.

24. Fontana M G, Greene N D 1978 Corrosion engineering. McGraw-Hill pp 41-4.

25. Peterson M H, Lennox T J, Groover R E 1970 Materials Protection Jan: 23.

26. Greiss J C Jr 1968 Corrosion, SBIA 22: 96.

27. Korovin Y M, Ulanovskii I B 1966 Corrosion, SBIA 22: 16.

28. Wilde B E 1974 On pitting and protection potentials: their use and possible misuses for predicting localised corrosion resistance of stainless alloys in halide media, in Localised corrosion. NACE, pp 342-52.

29. Evans U R 1961 The corrosion and oxidation of metals. Edward Arnold, p. 127.

30. Cohen M 1979 Dissolution of iron, in Brubaker, G R, Phipps, P B (eds.) Corrosion Chemistry ACS Symposium Series, No. 89, pp. 126-52.

31. Wranglen G 1974 Corrosion Science 14: 331.

32. Shreir L L 1976 Localised corrosion, in Shreir L L (ed.), Corrosion (Vol. 1).

Newnes Butterworths, pp: 108-72

33. Greene N D 1962 Corrosion 18(4): 136-42.

٣٤. Pourbaix M, Klimzack-Mathieu L, Merterns Ch, Meunier J, Vanleugen-Haghe Cl, de Munck L, Laureys J, Neelemans L, Warzee M ١٩٦٣ Corrosion Science ٣: ٢٣٩-٥٩.
٣٥. Fontana M G, Greene N D ١٩٧٨ Corrosion engineering. McGraw-Hill, p. ٢٦٩.
٣٦. France W D ١٩٧٢ Crevice corrosion of metals, in Localized corrosion - cause of metal failure. ASTM-STP ٥١٦, pp ١٦٤-٢٠٠.
٣٧. Sedriks A J ١٩٧٩ Corrosion of stainless steels. John Wiley, p. ٩٣.
٣١١. Hymann F J ١٩٦٧ On the time dependence of the rate of corrosion due to impingement or cavitation, in Erosion by cavitation or impingement. ASTM STP-٤٠٨, pp ٧٠-١١٠.
٣٩. Holt G, Langbein G, Rieger H ١٩٦٧ Material destruction due to liquid impact, in Erosion by cavitation or impingement. ASTM STP-٤٠١, pp ٤٢-٦٩.
٤٠. Smith A, Kent R P, Armstrong R L ١٩٦٧ Erosion of steam turbine shield materials, in Erosion by cavitation or impingement. ASTM STP-٤٠١, pp. ١٢٥-٥١١.
٤١. Godfrey D J ١٩٧٦ Cavitation damage, in Shreir L L (ed.), Corrosion (Vol. ١). Newnes-Butterworths, pp ١١: ١٢٤-٣٢.
٤٢. Fontana M G, Greene N D ١٩٧١ Corrosion engineering, McGraw-Hill, p. ٨٥.

43. British Standards Institution 1977 Methods of test for plane strain fracture toughness K_{Ic} of metallic materials. BS 5901.
44. ASTM 1960 Fracture toughness testing and its application. STP 311.
45. Moore J., Beckinsale S, Mallinson C E 1971 Transition cracking of brass and other copper alloys, Journal of the Institute of Metals 70(1): 30-102.
46. Parr S W, Straub F J 1927 The cause and prevention of the embrittlement of boiler plate, The Engineer 117: 496.
47. Spahn H, Wagner G H 1976 Corrosion fatigue of steels, in Bruchuntersuchungen und schadensforschung, problem bei eisenwerkstoffen. Allianz Versicherungs-AG, Munich, pp 9-14 (in English).
48. MacDonald D D, Begley J A, Bockris J O'M, Kruger J, Mansfeld F B, Rhodes P R, Staehle R W 1981 Aqueous corrosion problems in energy systems Materials Science and Engineering 20: 19-42.
49. Collins J A, Monack M L 1973, Materials Protection May: 22.
50. McReynolds R F, Vennett R M 1970. Materials Performance 14(1): 23.
51. Seibert J 1983 Classic blunders in corrosion protection revisited, Materials Performance 22(10): 9-12.
52. Ford F P 1984 Current understanding of the mechanisms of stresscorrosion and corrosion fatigue, in Dean S W, Pugh E N, Ugiansky G M (eds), Environment sensitive fracture. ASTM-STP 821, pp 22-51.

๑๓. Parkins R N ๑๙๗๖ Mechanisms of stress-corrosion cracking, in Shreir L L (ed.), Corrosion (๒nd edn, Vol. ๑). Newnes-Butterworths, p ๙:๒๕.
๑๔. Brown B F ๑๙๗๒ A preface to the problem of stress corrosion cracking, in craig H L Jr (ed.) Stress-corrosion cracking of metals - a state of the art. ASTM: STP ๑๑๙, pp ๓-๑๑.
๑๑. Scott P M ๑๙๙๓ Design and inspection related applications of corrosion fatigue data, in Memoires et etudes scientifiques, Revue de metallurgie, pp ๖๑๑-๖๑.
๑๖. West J M ๑๙๙๑ Basic corrosion and oxidation. Ellis Horwood p. ๑๑๙.
๑๗. Doig P • Edington J W ๑๙๗๕ British Corrosion Journal ๙: ๙๙.
๑๘. West J M ๑๙๙๑ Basic corrosion and oxidation. Ellis Horwood p. ๑๑๑.
๑๙. Parkins R N ๑๙๗๖ Mechanisms of stress-corrosion cracking, in Shreir L L(ed.), Corrosion (๒nd edn, Vol. ๑). Newnes-Butterworths, pp ๙: ๑๓๙-๖๑.
๖๑. Parkins R N ๑๙๗๙ Dvelopment of strain rate testing and its implication, in Ugiansky G M, Payer J H (eds), Stress corrosion cracking: the slow strain rate technique. ASTM-STP ๖๖๑, pp ๑-๒๑.
๖๑. Endo K, Komai K ๑๙๗๓ Metalloberflache, Angewandte Elektrochemie ๒๗: ๓๗๙-๙๒.
๖๒. Scott P M, Tomkins B, Foreman A J E ๑๙๙๓ Development of engineering codes of practice for corrosion fatigue, Journal of Pressure Vessel Technology ๑๑๑, Aug: ๑๑๑-๒๖๒.

فصل سیزدهم

خوردگی در درجه حرارت بالا

۱-۱۳ مقدمه

مبحث اکسیداسیون و خوردگی در دمای بالا ممکن است در سه محدوده دمایی مطرح شود.

به بیان دیگر اصطلاح دمای بالا شامل سه ناحیه دمایی، به شرح زیر است:

۱. دمای پایین: دمای کمتر از 180°C که موجب خوردگی داغ در مسیر خروجی از دیگ بخار

می شود.

۲. دمای متوسط: دمای حدود $500-600^{\circ}\text{C}$ که دمای گازهای محفظه احتراق است و سبب

خوردگی لوله های سوپرهیتر دیگ های بخار در سمت آتش می شود.

۳. دمای بالا: دمای حدود 1200°C که سبب خوردگی سوپرآلیاژ ها در پره های توربین

گازی می گردد. خوردگی و اکسیداسیون در دمای بالا شامل سه محدوده دمایی ذکر شده

به ترتیب در بخش های (۱۱-۱۳)، (۱۲-۱۳)، (۱۳-۱۳) به طور مشروح بیان خواهد شد.

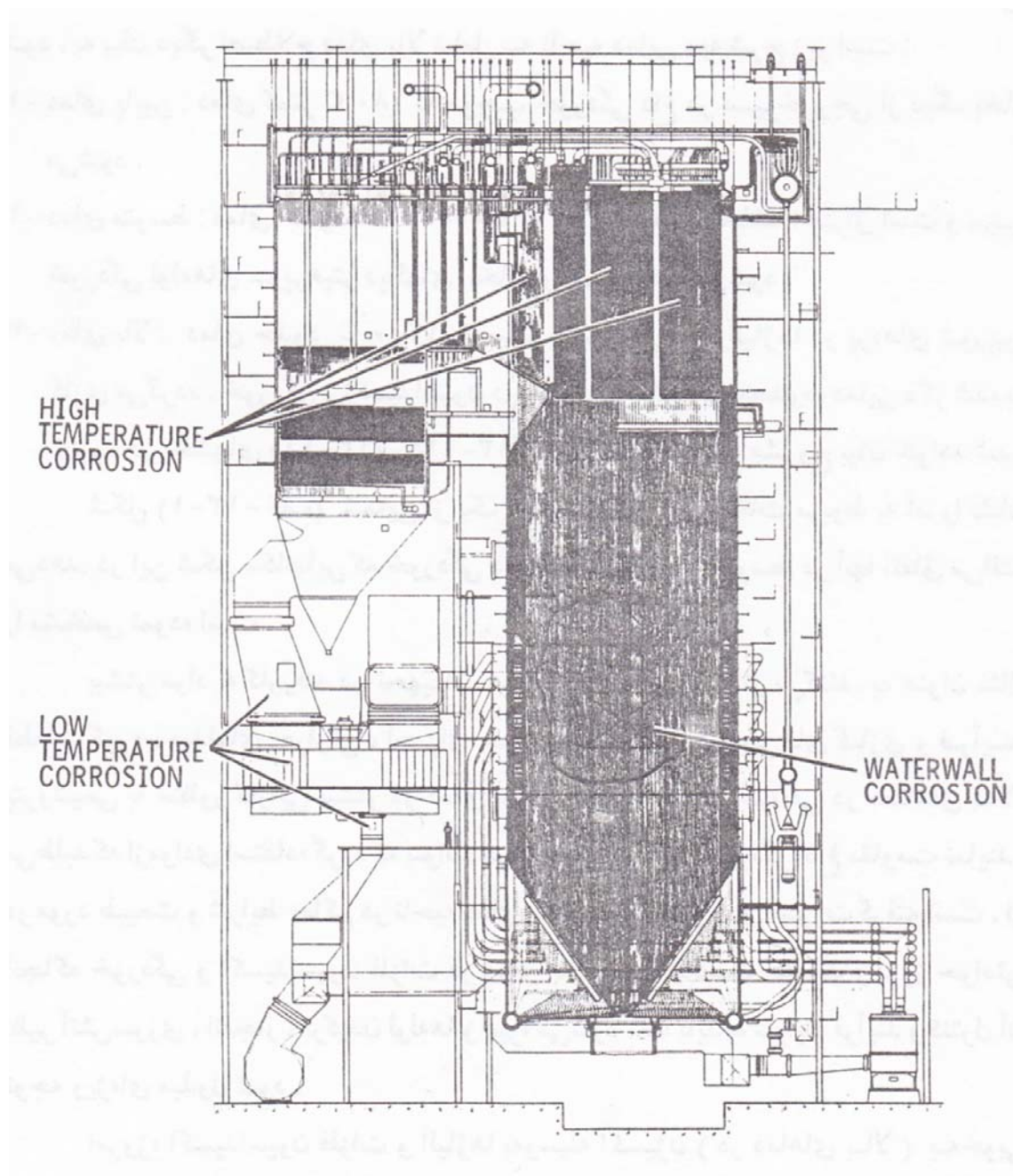
شکل (۱-۱۳-الف) شمایی از یک دیگ حرارتی و متعلقات مربوط به آن را نشان می دهد. در این شکل مکان‌هایی که خوردگی دمای پایین و دمای متوسط در آنها اتفاق می افتد را مشخص نموده است.

بیشتر موارد به کار رفته در تجهیزات صنعتی در دمای بالا کار می کنند. به عنوان مثال قطعات کوره، مبدل‌های حرارتی، اجزای موتورهای جت، توربین‌های گازی و فرآیند پتروشیمی به منظور کارایی بیشتر در دمای بالا طراحی می شود. طراحی در دماهای بالا، می طلبد که از موادی استفاده گردد که بتوانند در آن دماها در برابر خوردگی داغ مقاومت نمایند.

درمورد طبیعت و شرایط حاکم در ناحیه دمای بالا، تحقیقات زیادی صورت گرفته است. از آنجا که خوردگی و اکسیداسیون فلزات در دمای بالا سبب شکست قطعات و بروز حوادثی نظیر آتش سوزی، انفجار، ترکیدن لوله‌ها و .. می شود، لذا باید به شرایط فرآیند و کنترل آن توجه ویژه‌ای مبذول شود.

امروزه اکسیداسیون فلزات و آلیاژها به وسیله اکسیژن (در دماهای بالا) به خوبی شناخته شده و مقالات مفیدی در این زمینه به رشته تحریر درآمده است. در این مقالات پیشرفت‌های موفقی در رابطه با انتخابات آلیاژها در مقابل صدمات محیطی در دماهای بالا مورد بررسی قرار گرفته است. مقاومت در برابر اکسیداسیون اینگونه مواد به واسطه

وجود عناصر فعال آلیاژی مانند کرم، آلومینیوم و سیلیسیم زیاد می‌باشد. این عناصر قادرند روی سطح اجزاء پوسته‌های اکسیدی محافظ تشکیل داده و از خوردگی بیشتر جلوگیری نمایند.



شکل ۱۳-۱ الف: شمایی از یک دیگ بخار و متعلقات مربوط به آن. در این شکل مکانهایی که خوردگی دمایی پایین و دمایی بالا در آن رخ می‌دهد، مشخص شده است.

در شرایط واقعی صنعتی، پیچیده و مختلف بوده و ممکن است سیکل‌های حرارتی و نیروهای آن نیز از شرایط آزمایشگاهی بسیار دور باشد. در صنعت همچنین این امکان وجود دارد که علاوه بر اکسیژن، ذرات اکسیدکننده دیگر نیز در محیط وجود داشته باشد. به عنوان مثال منابع انرژی و مواد خام برای صنایع شیمیایی، متالورژیکی و تولید برق، شامل سوخت‌های هیدروکربنی نظیر نفت خام، گاز و ذغال سنگ هستند که دارای ناخالصی‌هایی همچون گوگرد یا کلر می‌باشد. میزان این ناخالصی‌ها به ماده اولیه و نحوه تولید آن بستگی دارد. این ناخالصی‌ها می‌توانند باعث به وجود آمدن گازها و اجزاء خوردنده شوند.

به همین دلیل اتمسفرهای گازی در این صنایع می‌توانند شامل مخلوط HCl , Cl , S_2 به همین دلیل اتمسفرهای گازی در این صنایع می‌توانند شامل مخلوط HCl , Cl , S_2 ، NH_3 , SO_2 , SO_3 , CH_4 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , N_2 , O_2 و ... در محدوده گسترده‌ای از غلظت و فشار باشند. انهدام فلزات توسط محیط‌های گازی ممکن است به چند طریق صورت پذیرد.

اکسیداسیون^۱، کربوریزاسیون^۲، سولفیداسیون^۳، کلریداسیون^۴، نیتريداسیون^۵، همگی پدیده‌هایی هستند که سبب تخریب و انهدام فلزات می‌شوند. همچنین ایجاد محصولات مذاب

^۱ - Oxidation
^۲ - Carburization
^۳ - Sulphidation
^۴ - Chloridation
^۵ - Nitridation

و یا رسوبات ناشی از سوخت می‌تواند منجر به خوردگی داغ^۱ یا خوردگی خاکستر سوخت^۲ شود. به عنوان مثال ذغال سنگ‌ها تمایل به تولید حجم زیادی خاکستر دارند که ناشی از درصد بالای (بالای ۲۵ درصد) آلومینا و سیلیکاتها در ماده خام است. سوختهای نفتی هنگام احتراق، حجم کمتری خاکستر (۲۰-۲ درصد آلومینا و سیلیکات) تولید می‌کنند ولی این، سوختها می‌توانند دارای مقادیر نسبتاً بالایی از فلزات قلیایی (Na, K) گوگرد و وانادیم باشند که قادرند ترکیباتی با نقطه ذوب پایین ایجاد کنند.

این مسئله باعث مشکلات ناشی از خوردگی داغ می‌شود. در شرایط ویژه ای که محیط گازی با درجه حرارت بالا و با سرعت بالا در حال حرکت است (مثل فرآیندهای تبدیل ذغال) ذرات جامد موجود در جریان گاز می‌توانند سبب ایجاد سایش یا خوردگی فرسایشی^۳ در دمای بالا شوند. در جدول (۱-۱۳) انواع مختلف خوردگی در دمای بالا برای برخی واحدهای صنعتی از جمله پتروشیمی، پالایشگاه که در دمایی بالاتر از ۶۰۰ °C کار می‌کنند فهرست شده است. [۱]

۲-۱۳- اکسیداسیون در دمای بالا

در قسمتهای زیر به اصول اکسیداسیون فلزات خالص و آلیاژها در دمای بالا پرداخته

^۱ - Hot Corrosion

^۲ - Oil ash corrosion

^۳ - Erosion – Corrosion

می‌شود.

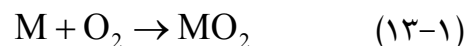
۱-۲-۱۳- واکنشهای اکسیداسیون

فرض کنید فلز M با اکسیژن یا گازهای دیگر در دمای بالا واکنش دهد، مکانیزم این واکنش به این صورت است که ابتدا جذب اولیه اکسیژن صورت گرفته و جوانه‌های اکسید ایجاد می‌شود و به دنبال آن رشد افقی این جوانه‌ها به صورت یک لایه پیوسته ادامه می‌یابد.

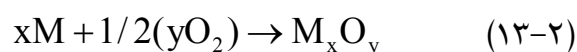
این لایه می‌تواند فلز زیرین را حفاظت کند. این لایه ممکن است به صورت لایه‌ای ضخیم و نیز می‌تواند شامل عیوب مختلفی مثل حفره‌ها^۱، ترکهای ریز^۲ و تخلخل^۳ باشد. این لایه در

شکل (۱-۱۳-ب) نشان داده شده است. [۲]

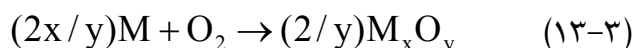
اکسیداسیون در هوا و توسط اکسیژن مطابق واکنش زیر انجام می‌شود:



و به طور کلی:



براساس واکنش فوق یک مول از O_2 به صورت زیر واکنش می‌دهد. (مثل واکنش ۱۳-۲):



^۱ - Cavities

^۲ - Microcracks

^۳ - Porosity

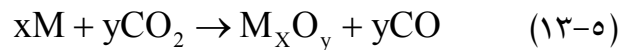
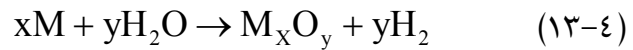
جدول ۱-۱۳- انواع مختلف خوردگی در دمای بالا برای برخی واحدهای صنعتی

Process/Application	Temperature Range	Type of Corrosion
Nitric acid production (NH ₃ oxidation) reactor and catalytic supports	Up to 950°C	nitriding/oxidation
Ammonia synthesis: converter internals hot NH ₃ piping H-P steam generator	Up to 550°C	nitriding hydrogen embrittlement
Styrene production steam superheaters	Up to 900°C	steam/oxidation
Melamine production from urea: reactor and internals	Up to 500°C	nitriding
Vinyl chloride production (ethylene dichloride crackertubes)	Up to 650°C	halogen gases
High temp. Chlorination: reactors	Up to 550°C	Chlorine
Aluminium melting	~550°C	Chlorine
Reprocessing of fuel elements hydrofluorination	650°C	Molten fluorides HF
Uranium refining: hydrofluorinator fluorinator (reactors/kilns)	600°C	HF fluorine
Titanium oxide production heater tubes + TiCl ₄	900°C +	oxidation chlorine
glass making recuperators	600-950°C	fluorides chlorides (sulphides)

Process/Application	Temperature Range	Type of Corrosion
waste incineration	various	oxidation halogens sulphur carburization
fluidised bed converters	900 + °C	sulphidation carburization
Boiler tubes superheaters	Up to 900/950°C	Fuel ash corrosion chlorides, sulphates
Gas turbine application: blades combustion chamber	Up to 950°C	Sulphate/Chloride attack 'hot corrosion' vanadic attack (heavy oils) "lead" contribution (contaminants)
Flare attack tips	Up to 950°C	Oxidation Oxidation/sulphidation
Hydrogen production: reformer catalyst tubes	Up to 1000°C	Oxidation/flue gas (combustion) attack
Hydro cracking: hydrodesulphurisation: reactor tubes internals of reactor	Up to 550°C	H ₂ S/H ₂
Carbon disulphide: production: reaction tubes (furnace)	Up to 850°C	H ₂ S sulphidation carburization
Ethylene production steam craker furnace tubes	Up to 1100°C	carburization oxidation
Synthesis gas production (NH ₃ , methanol, H ₂ production): reformer catalyst tubes	Up to 1000°C	carburization/ oxidation

همچنین فلز M می‌تواند به طور مشابه توسط بخار آب یا دی‌اکسید کربن طبق واکنش‌های

زیر اکسید شود:

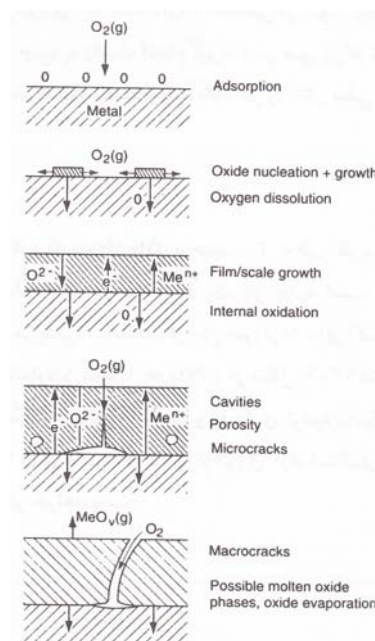


اکسید M_xO_y که در شکل (۱-۱۳-ب) بر روی سطح فلز تشکیل شده است به صورت یک

مانع بین فلز و محیط اکسیدکننده عمل می‌کند. خواص شیمیایی و فیزیکی لایه اکسید عامل

مهمی در تعیین سرعت اکسیداسیون است، همچنین این خواص در تعیین عمر تجهیزاتی که

در معرض محیط‌های اکسید کننده و در دمای بالا قرار دارند بسیار موثر است.



شکل ۱-۱۳-ب: تشکیل پوسته و لایه اکسیدی در حین اکسیداسیون فلز در دمای بالا

ترمودینامیک اکسیداسیون (که در قسمت ۲-۲-۱۳ بحث خواهد شد) امکان انجام واکنشهای

(۱۳-۲)، (۱۳-۳)، (۱۳-۴) و (۱۳-۵) را در شرایط معین مشخص می‌کند.

بنابراین این امکان را می‌دهد که تنظیم شرایط به گونه‌ای صورت پذیرد که مانع از

اکسیداسیون فلز در هنگام آنیل کردن^۱، عملیات حرارتی و دیگر فرایندهای دمای بالا شود.

بخشی از این فصل به ساختار لایه اکسید، شکل شناسی^۲ و عواملی که سبب ایجاد خاصیت

محافظتی در لایه‌های اکسیدی می‌گردند، اختصاص داده شده است که البته این موارد روی

سرعت اکسیداسیون در دمای بالا موثر است.

۲-۲-۱۳- ترمودینامیک^۳ اکسیداسیون

وضعیت هر یک از واکنشهای (۱۳-۲)، (۱۳-۳)، (۱۳-۴) و (۱۳-۵) برای فلزات مختلف، به

وسیله تغییر انرژی آزاد استاندارد، مشخص می‌شود. برای اینکه واکنشهای فوق به طور

خودبخودی و از چپ به راست انجام گیرند. (در صورتی که تمام واکنش‌دهنده‌ها^۴ و

محصولات^۵ در حالت استاندارد باشند) باید ΔG^0 هر واکنش منفی باشد. با توجه به فرمول:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (13-6)$$

^۱ - Annealing

^۲ - Morphology

^۳ - Thermodynamics

^۴ - Reactants

^۵ - Products

می‌توان چنین استنباط کرد که نمودار ΔG^0 برحسب T به طور تقریب یک خط خواهد شد.

تغییر شیب این خط نشان‌دهنده وجود آمدن یک فاز جدید است. تغییر شیب در دماهای

ذوب یا جوش صورت می‌پذیرد. ($PO_2 = 1 \text{ atm}$) در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است.

این نمودارها به دیاگرام الینگهام^۱ معروف بوده و پایداری ترمودینامیکی اکسیدهای

مشخص شده را نشان می‌دهد [۳]. در پایین این دیاگرام انرژی آزاد استاندارد تشکیل اکسید

منفی‌تر بوده و لذا اکسید پایدارتر خواهد بود.

باید توجه داشت که در واکنش (۳-۱۳) انحراف از شرایط استاندارد برای واکنش‌دهنده یا

محصولات، منجر به ایجاد تغییر انرژی آزاد جدید $\Delta G_{O_2/MO}$ می‌شود:

$$\Delta G_{O_2/MO} = \Delta G^0_{O_2/MO} + RT \ln \frac{a_{MxOy}^{2/y}}{(a_M^{2x/y})(a_{O_2,MO})} \quad (13-7)$$

در رابطه فوق R ثابت گازها و T دمای مطلق می‌باشد. از آنجایی که اکتیویته مواد جامد

خالص در تمام دماها و فشارها به صورت واحد تعریف می‌شود، بنابراین در حالت تعادل

($\Delta G_{O_2/MO} = 0$) و براساس جایگزینی $P_{O_2,MO}$ به جای $a_{O_2,MO}$ رابطه (۷-۱۳) به رابطه

زیرتبدیل می‌شود:

$$\Delta G^0_{O_2/MO} = RT \ln P_{O_2,MO} \quad (13-8)$$

^۱ - Ellingham

رابطه (۸-۱۳) ارتباط بین تغییر انرژی آزاد استاندارد $\Delta G_{O_2/MO}^0$ تشکیل اکسید خالص (MO) بر روی فلز پایه (M) و فشار اکسیژن تعادلی $P_{O_2/MO}$ جهت تجزیه اکسید را در هر دمایی (T) مشخص می‌کند.

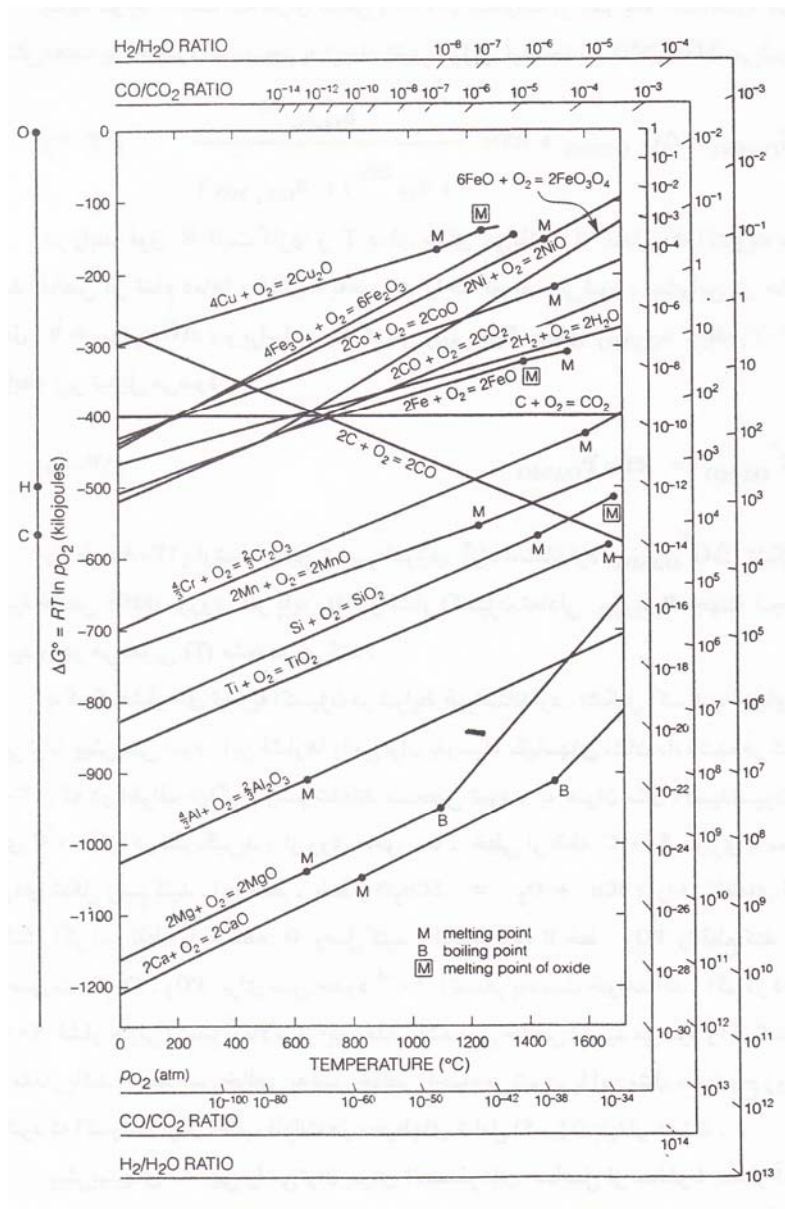
به کمک فشارهای تجزیه اکسیژن در شرایط غیراستاندارد، تشکیل اکسید یا احیای آن را می‌توان پیش‌بینی نمود. این فشارها را می‌توان به وسیله مقیاس‌های نشان داده شده در شکل (۲-۱۳) که در اطراف دیاگرام رسم شده‌اند مشخص نمود. به عنوان مثال اکسیداسیون در دمای 900°C را در نظر بگیرید. از روی محور دما، خطی از نقطه‌ی 900°C موازی با محور عمودی شکل رسم کنید.

این خط، خط $(\text{Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{Cu}_2\text{O})$ را در نقطه‌ای قطع می‌کند. اگر این نقطه را به نقطه O وصل کنید و امتداد داده تا خط PO_2 را قطع کند، در این صورت Cu_2O ، PO_2 برای مس حدود 10^{-8} اتمسفر به دست خواهد آمد. اگر در دمای 900°C فشار جزئی اکسیژن بالاتر از این مقدار باشد مس خالص اکسید می‌شود و اگر کمتر از این مقدار باشد اکسید مس خالص به مس خالص احیاء می‌شود. با این مثال به وضوح روشن می‌شود که اکسیدها برای اغلب فلزات در محیط‌های شامل اکسیژن پایدار هستند.

پیش بینی های مشابهی را می توان برای اتمسفرهای حاصل از مخلوط بخار آب ، هیدروژن

و منواکسیدکربن- دی اکسید کربن با توجه به شکل (۲-۱۳) انجام داد. مجدداً مثال مس

خالص در دمای 900°C را در نظر بگیرید.



شکل ۲-۱۳: دیاگرام الینگهام- انرژی آزاد بر حسب دما برای اکسیداسیون فلزات مختلف

امتداد یک خط از نقطه H روی مقیاس سمت چپ دیاگرام و اتصال آن به نقطه‌ای از خط انرژی آزاد مس که در دمای 900°C واقع است و امتداد این خط تا مقیاس $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ یک نسبت تعادلی 10^{-4} از هیدروژن به بخار آب را نشان می‌دهد. در نسبت‌های بیشتر از این مقدار در دمای 900°C ، اکسید مس به مس خالص احیا می‌شود و در نسبت‌های کمتر از این مقدار، مس اکسید می‌شود. امتداد یک خط از C و عبور آن از همین نقطه داخل خط انرژی آزاد و وصل کردن آن به مقیاس نشان داده شده با نسبت $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ ، مجدداً یک نسبت تعادلی 10^{-4} از منواکسید کربن به دی اکسید کربن را در 900°C نشان می‌دهد. مجدداً می‌توان بیان نمود که در نسبت‌های بیشتر از این مقدار، اکسید مس به مس احیاء شده و برای نسبت‌های کمتر از این مقدار، مس اکسید می‌شود.

دیاگرام‌های الینگهام (شکل ۲-۱۳) و پوربه^۱ یک نقص مشترک دارند و آن این است که این نمودارها نمی‌توانند سرعت خوردگی را پیش بینی کنند. ولی به هر حال دیاگرام الینگهام در دمای بالا (که سرعت واکنش‌ها خیلی زیاد است) نسبت به دیاگرام پوربه (قابل کاربرد در دمای اتاق که تعادل خیلی آهسته صورت می‌گیرد) کاربرد بیشتری دارد.

^۱ - Pourbaix Diagram

۳-۱۳ ساختار اکسید^۱

اکسیدها در اثر واکنش فلز با اکسیژن روی سطح فلزات تشکیل می‌شوند. بعضی از این اکسیدها ساختارشان منحصر به فرد بوده و رفتار اکسیداسیون را مشخص می‌کند. از این رو در این بخش بحث مختصری درمورد ساختار اکسیدها، جهت درک بهتر فرآیند اکسیداسیون لازم به نظر می‌رسد.

اکسیدهای فلز به ندرت کاملاً استوکیومتری^۲ هستند. آنها معمولاً دارای کاتیون مازاد و یا کمبودهای کاتیونهای فلز، به ترتیب معادل کمبود یا مازاد یونهای اکسیژن در اکسید است.

۱-۳-۱۳- اکسید با کمبود کاتیون فلزی

مثالی از این نوع اکسید در شکل (۱۳-۳a-) نشان داده شده است. [۴]. این نوع اکسید شامل جاهای خالی کاتیونی M^{+2} است. به عنوان مثال NiO از این نوع می‌باشد. کمبود یک کاتیون M^{+2} باعث ایجاد یک جای خالی^۳ با بار ۲- می‌شود. نفوذ کاتیونها در شبکه به وسیله جابجایی آنها با جاهای خالی کاتیونی انجام می‌شود. هرجای خالی از لحاظ الکتریکی به وسیله یک جفت حفره الکترونی^۴ (عدم وجود الکترون) خنثی می‌شود. این حفره‌های الکترونی معادل با کاتیونهای M^{+3} است. حفره الکترونی یک کاتیون دارای دو بار مثبت

^۱ -Oxide Structure

^۲ - Stoichiometric

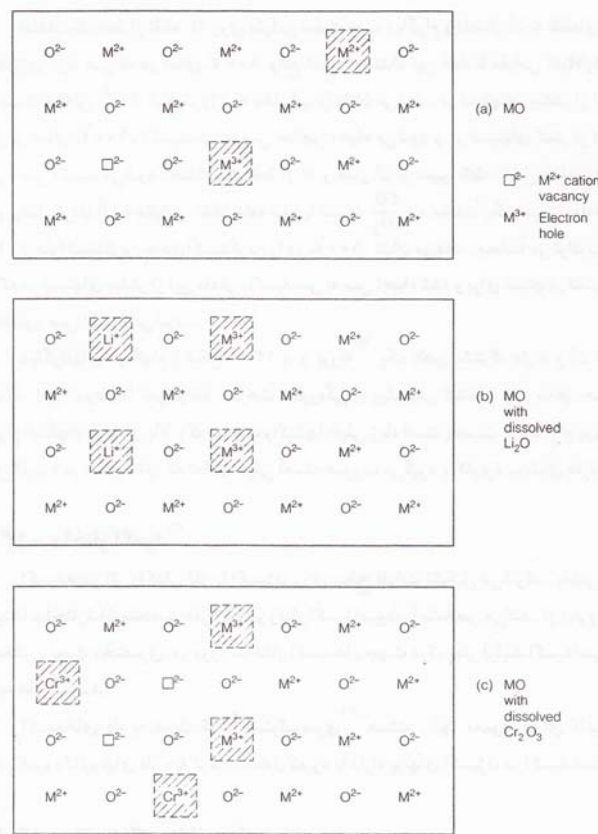
^۳ - Vacancy

^۴ - Electron holes

است که یک الکترون کم دارد. از آنجایی که جریان به وسیله این حفره‌های الکترونی با بار

مثبت حمل می‌شود، لذا این اکسیدها (که کمبود کاتیون فلزی دارند) را نیمه‌هادی

نوع P^۱ می‌نامند.



شکل ۳-۱۳: دیاگرامهای شماتیکی برای

a : اکسید Mo با کمبود کاتیون فلزی (نیمه هادی نوع p با جاهای خالی کاتیونی)

b : کاهش غلظت جاهای خالی کاتیونی در اثر اضافه شدن Li

c : افزایش جاهای خالی کاتیونی در اثر اضافه شدن Cr , LiO مثالی از این نوع اکسید می باشد.

^۱ - P- type semiconductor

۲-۳-۱۳- اکسید دارای مازاد کاتیون فلزی

اکسیدی است که شامل کاتیونهای بین نشینی^۱ مازاد و یا جاهای خالی آنیون اکسیژن^۲ می باشد. کاتیونهای بین نشین به گونه ایی که در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است، جهت قرار گرفتن در داخل فضاهای بین نشین شبکه اکسید به اندازه کافی کوچک هستند[۴]. در اینجا عمل نفوذ به وسیله پرش از یک موقعیت بین نشین به موقعیت دیگر انجام می شود. مثالی از این نوع اکسید ZnO می باشد. اکسیدهایی با کاتیونهایی خیلی زیاد یا بار زیاد جهت پذیرفتن یک موقعیت بین نشین برای تشکیل ساختار اکسید دارای مازاد کاتیون فلزی نیازمند جاهای خالی آنیون می باشد. در این حالت در شکل (۵-۱۳) نشان داده شده است. [۴] برای مثال در ZrO_2 انتقال آنیونهای اکسیژن با بار ۲- در شبکه اکسیدی به وسیله جابجایی آنها با جاهای خالی آنیونی صورت می گیرد. در این حالت، الکترونهای منفی مازاد جهت موازنه بار لازم است. این الکترونها عامل هدایت الکتریکی هستند، از این رو هر دو نوع این اکسیدهای دارای مازاد کاتیون فلزی را نیمه هادی نوع n^۳ می نامند.

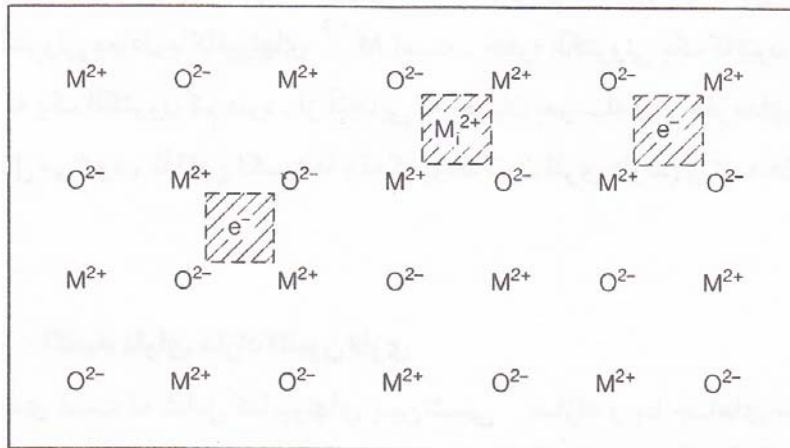
اضافه کردن عناصر آلیاژی اثر مثبتی روی اکسیدهای دارای مازاد کاتیون فلزی، همانند اکسیدهای کمبود فلز دارد. اضافه کردن عناصر آلیاژی با ظرفیت پایین تر غلظت کاتیونهای

^۱ - Interstitial

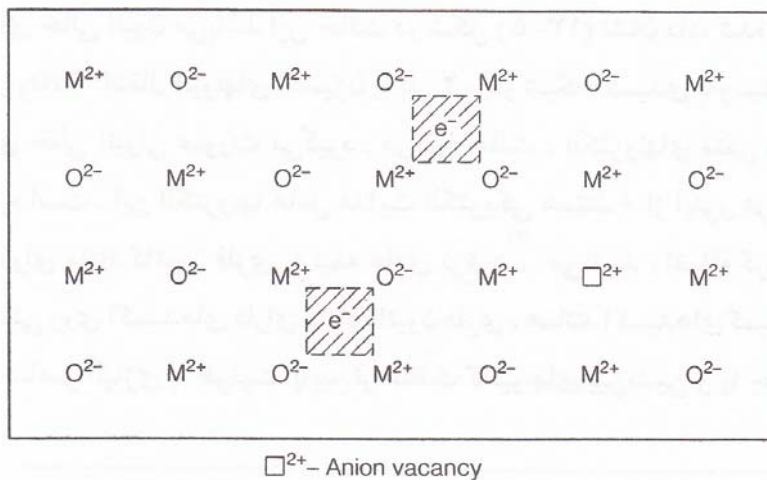
^۲ - Oxygen anion vacancies

^۳ - N- type semiconductors

بین نشین و یا جاهای خالی آنیون را افزایش می‌دهد از این رو نفوذ آنیون‌ها افزایش می‌یابد. اضافه کردن عناصر آلیاژی با ظرفیت بالا بوسیله یک مکانیزم مشابه موجب کاهش نفوذ آنیونها می‌شود.

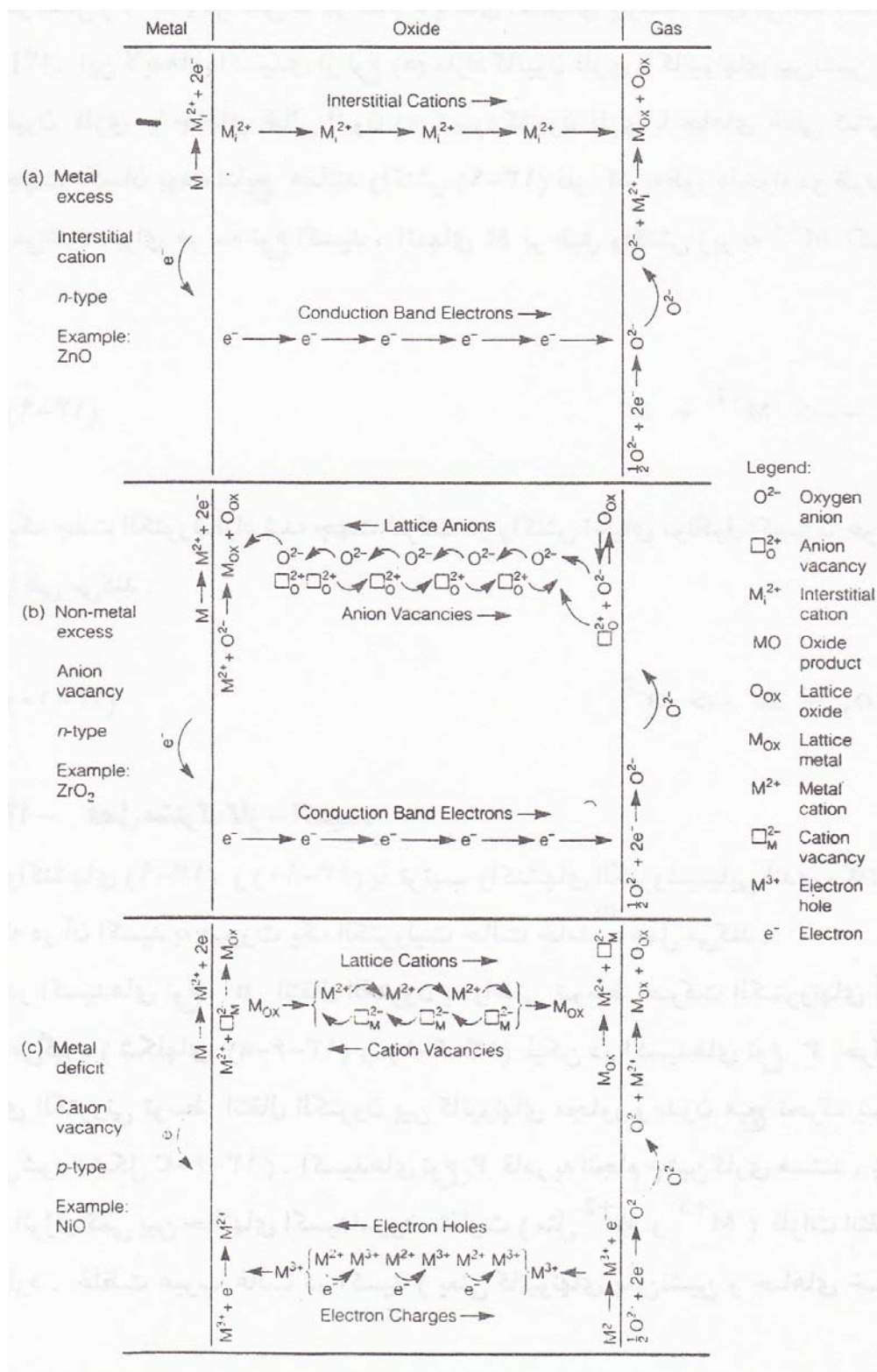


شکل ۴-۱۳: اکسید نوع n که دارای کاتیونهای بین نشینی اضافی Mi^{+2} و الکترونهای آزاد e^- می‌باشد. ZnO یک نمونه از این نوع اکسید می‌باشد.



شکل ۵-۱۳: اکسید نوع n که دارای جاهای خالی آنیون (M^{+2}) و الکترونهای آزاد e^- می‌باشد. ZrO_2 یک نمونه از این نوع اکسید است.

الکترونی توسط انتقال الکترون بین کاتیونهای مجاور و بدون هیچ تحرک یونی انجام می‌شود (شکل C-۶-۱۳). اکسیدهای نوع P قادر به انجام چنین کاری هستند، زیرا اختلاف انرژی کمی بین حالت‌های اکسیداسیون متفاوت (مثل M^{+2} , M^{+3}) فلزات انتقالی وجود دارد. غلظت عیوب غالب در اکسید (یعنی کاتیونهای بین نشین و جاهای خالی آنیون) نفوذ و سرعت واکنش اکسیداسیون را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در این نوع اکسیدها، الکترون‌ها و حفره‌های الکترونی خیلی سریعتر از عیوب یونی دیگر حرکت می‌کنند.



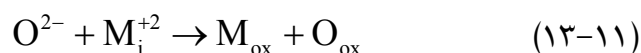
شکل ۶-۱۳: مراحل که در سه نوع اکسید سطحی در حین اکسیداسیون دمای بالا اتفاق می افتد.

۲-۴-۱۳- اکسیدهای نوع N

چگونگی رشد اکسید نوع n که دارای کاتیونهای بین نشین می باشد در شکل (۱۳-۶-a) به خوبی نشان داده شده است.

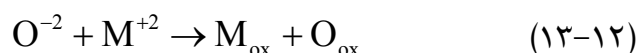
در این اکسید عیوب غالب کاتیونهای بین نشین M_i^{+2} است که بوسیله واکنش آندی (۱۳-۹) در فصل مشترک فلز / اکسید ایجاد شده و آنگاه به وسیله پرشهای پی در پی به موقعیت‌های بین نشین مجاور به سمت فصل مشترک اکسید / گاز حرکت می کند.

واکنش (۱۳-۹) الکترونی را ایجاد می کند که داخل اکسید بوده و به صورت الکترونیهای آزاد به سمت فصل مشترک اکسید / گاز حرکت می کنند. این الکترونها در واکنش (۱۳-۱۰) شرکت کرده و O^{2-} به وجود می آید. این آنیون با کاتیون انتقال یافته به سطح طبق واکنش ذیل تشکیل اکسید می دهد.



M_{ox} , O_{ox} به ترتیب نشان دهنده فلز و اکسیژن موجود در داخل شبکه اکسید است.

شکل (۱۳-۶-b) چگونگی رشد لایه اکسید در اکسید نوع n با جاهای خالی آنیون رانشان می دهد. آنیونهای O^{2-} تشکیل شده در سطح از داخل شبکه اکسید به وسیله جابجایی با جاهای خالی آنیون به سمت فصل مشترک اکسید و فلز حرکت کرده و در واکنش زیر جهت تشکیل اکسید شرکت می کنند.



واکنش (۱۳-۱۲) از نظر شیمیایی همانند و اکشن (۱۳-۱۱) است. البته واکنش (۱۳-۱۲) در فصل مشترک اکسید / فلز انجام می‌شود. در حالی که واکنش (۱۳-۱۱) در فصل مشترک اکسید/گاز صورت می‌گیرد. همچنین حرکت O^{-2} جهت شرکت در واکنش (۱۳-۱۲) به وسیله جابجایی جاهای خالی انجام می‌شود. در صورتی که حرکت M_i^{+2} جهت شرکت در واکنش (۱۳-۱۱) به وسیله پرش به مکانهایی بین نشین مجاور انجام می‌شود.

جاهای خالی آنیون که در این نوع اکسید عیوب غالب می‌باشند قادرند آنیون O^{-2} را در شبکه اکسید (از نوع کمبود اکسیژن) حرکت دهند. حرکت آنیونهای شبکه در خلاف جهت حرکت جاهای خالی آنیون صورت می‌گیرد به گونه‌ای که جاهای آنها با یکدیگر عوض می‌شود.

واکنش آندی (۱۳-۹) M^{+2} را در فصل مشترک اکسید/فلز برای شرکت در واکنش (۱۳-۱۲) ایجاد می‌کند، همچنین الکترونهای آزاد شده از این واکنش جهت شرکت در واکنش احیاء به سمت فصل مشترک اکسید/گاز حرکت می‌کنند، این پدیده در شکل (a-۱۳-۶) برای اکسید نوع n با کاتیونهای بین نشین قابل مشاهده است.

آنیون O^{-2} به وسیله واکنش (۱۳-۱۰) تشکیل می‌شود و با ترکیب شدن با یک جای خالی آنیون به صورت O_{ox} درآمده و جذب شبکه اکسید خواهد شد.

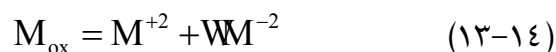


جابجایی بین جاهای خالی آنیون و آنیون‌های اکسیژن این اجازه را به O^{-2} می‌دهد تا به سمت فصل مشترک اکسید / فلز حرکت کند، این امر اساس واکنش اکسیداسیون (واکنش ۱۳-۱۲) محسوب می‌شود.

فقدان آنیون اکسیژن (O^{-2}) باعث ایجاد یک بار $+2$ روی جای خالی آنیون، یعنی W^{+2} می‌شود هرچند که بار $+2$ ممکن است یک یا دو الکترون جذب کرده و به ترتیب جای خالی با یک بار مثبت WO^{+} و یا بدون بار WO^{\cdot} را ایجاد کند. وجود این عیوب ممکن است به وسیله آثار فشار اکسیژن بر هدایت الکتریکی و سرعت اکسیداسیون تشخیص داده شود.

۳-۴-۱۳- اکسیدهای نوع P:

چگونگی رشد این نوع اکسید در شکل (۱۳-۶-۷) نشان داده شده است. کاتیونهای M^{+2} بوسیله واکنش (۱۳-۹) در فصل مشترک اکسید / فلز تولید می‌شود و به سمت فصل مشترک اکسید / گاز به وسیله جابجایی عیب غالب در اکسید که جاهای خالی کاتیون M^{-2} می‌باشد حرکت می‌کنند. تبدیل فلز M_{ox} داخل شبکه به جاهای خالی کاتیون و کاتیونها که بوسیله واکنش (۱۳-۱۴) انجام می‌شود، در فصل مشترک اکسید / گاز نشان داده شده است.



کاتیونهای M^{+2} تولید شده به وسیله واکنش (۱۱-۱۳) اکسید ($M_{ox}+O_{ox}$) را تشکیل می‌دهند.

حرکت حفره‌های الکترونی M^{+3} از فصل مشترک اکسید / گاز به سمت فصل مشترک

اکسید / فلز به وسیله گرفتن الکترون‌ها از کاتیون‌های M^{+2} مجاور انجام می‌شود.



برای حرکت حفره الکترونی تنها انتقال الکترون (بدون هیچ حرکت یونی) نیاز است. وقتی

حفره‌های الکترونی به فصل مشترک اسید / فلز می‌رسند با پذیرفتن الکترون‌های تولید شده

توسط واکنش آندی (۹-۱۳) به کاتیون‌های M^{+2} تبدیل می‌شود. بارالکتریکی از فصل مشترک

اکسید / فلز به فصل مشترک اکسید / گاز بدون تحرک یونی در جهت مخالف حرکت

حفره‌های الکترونی انتقال می‌یابد.

عدم وجود کاتیون باعث ایجاد یک جای خالی کاتیون با بار ۲- می‌شود. ممکن است یک یا

دو حفره الکترونی جذب جای خالی کاتیون با بار ۲- شود و به ترتیب یک جای خالی با بار

۱- و یا بدون بار را ایجاد کند.

وجود این عیوب نیز در اکسید ممکن است به وسیله آثار فشار اکسیژن بر روی هدایت

الکتریکی و سرعت اکسیداسیون تشخیص داده شود زیرا که فشار اکسیژن خود تابع وجود

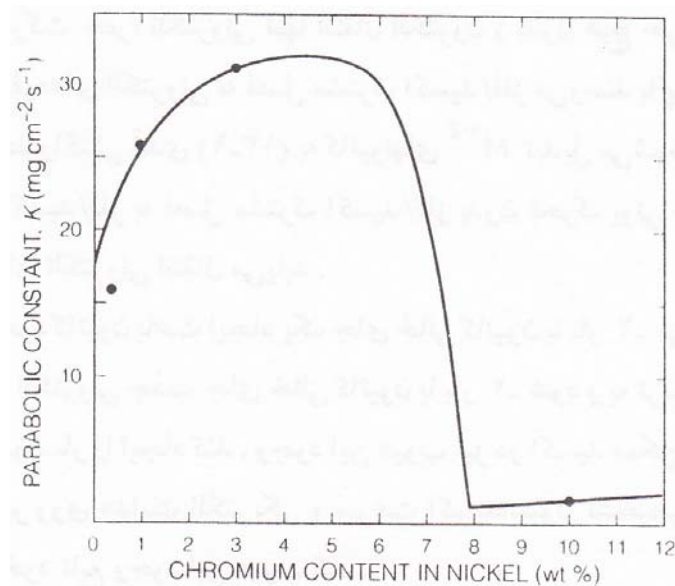
این عیوب است.

۴-۴-۱۳- اثرات عناصر آلیاژی

افزودن Li^+ به اکسید نوع P غلظت جای خالی کاتیون را کاهش داده (شکل b-۳-۱۳) و لذا باعث کاهش سرعت اکسیداسیون نیکل می‌شود. افزودن Cr^{+3} تا حدود ۵ درصد مطابق شکل (۷-۱۳) باعث افزایش سرعت اکسیداسیون می‌شود، زیرا این امر غلظت جاهای خالی کاتیون را افزایش می‌دهد[۵]. از طرف دیگر افزودن کرم بالای ۵ درصد باعث تشکیل اکسید کرم محافظ روی سطح آلیاژ شده و لذا سرعت اکسیداسیون را کاهش می‌دهد.

اضافه کردن عناصر فوق به یک اکسید نوع n با جای خالی آنیون اثرات معکوسی برجای می‌گذارد. زیرا Li^+ غلظت عیوب آنیونی را افزایش داده در صورتی که Cr^{+3} این غلظت را کاهش می‌دهد. اثرات عناصر آلیاژی اساساً برای درک مراحل که در داخل لایه اکسید در حین اکسیداسیون اتفاق می‌افتد مفید می‌باشد اما این اثرات نمی‌تواند مبنای خوبی برای پیش‌بینی مقاومت اکسیداسیون آلیاژها باشد. از لحاظ عملی، عناصر آلیاژی مثل آلومینیوم و کرم را به قدر کافی به آلیاژهای مقاوم به خوردگی جهت تشکیل اکسیدهای محافظ^۱ اضافه می‌کنند.

^۱ - Protective oxides



شکل ۷-۱۳: اثر کرم روی ثابت سرعت سهمی^۱ که متناسب با سرعت اکسیداسیون است.

۵-۱۳- خواص اکسید

سرعت اکسیداسیون یک آلیاژ می‌تواند به حداقل برسد به شرط آنکه لایه اکسید دارای

خواص مطلوب زیر باشد:

۱. لایه اکسید باید چسبندگی خوبی به فلز داشته باشد (جهت جلوگیری از پوسته‌ای و ورق

ورق شدن^۲).

۲. اکسید نقطه ذوب بالایی داشته باشد.

۳. اکسید فشار بخار پایینی داشته باشد.

^۱ - Parabolic rate constant

^۲ - Flaking and Spalling

۴. ضرایب انبساط حرارتی لایه اکسید و فلز بایستی نزدیک به هم باشد.

۵. لایه اکسید باید در درجه حرارت‌های بالا از پلاستیسیته خوبی^۱ برخوردار باشند.

۶. همچنین باید دارای هدایت الکتریکی کم و ضریب نفوذ پایین برای یونهای فلز و اکسیژن باشد.

پیش بینی خواص نسبی لایه‌های اکسیدی نازک مشکل است. بنابراین این خواص باید به صورت کیفی بررسی شود. رفتار حقیقی فلزات و آلیاژها را در محیط‌های اکسید کننده و در دمای بالا باید به طور تجربی تعیین نمود و نمی‌توان آن را از روی خواص اکسید پیش‌بینی کرد. درحقیقت تنها اثر اضافه کردن عناصر آلیاژی آلومینیوم، کرم و سیلیسیم را در تشکیل اکسیدهای محافظ می‌توان فهمید. در هر صورت اطلاع از این عوامل درک بهتری از مراحل مورد بحث در اکسیداسیون در دمای بالا ایجاد می‌کند .

۶-۱۳- نسبت پیلینگ- بدورث^۲

پوسته‌های اکسیدی شبیه اغلب ترکیبات شیمیایی که دارای پیوندهای یونی و کووالانسی هستند ، در مقابل فشار (نسبت به کشش) مقاومتر هستند. اگر حجم مخصوص اکسید بیشتر از فلز باشد و همچنین رشد اکسید در فصل مشترک اکسید / فلز صورت گیرد، تشکیل اکسید با تنشهای فشاری همراه بوده و به احتمال زیاد می‌تواند محافظ باشد.

^۱ - High Temperature plasticity

^۲ - Pilling – Bedworth ratio

پیلینگ و بدورث اولین افرادی بودند که نسبت حجم اکسید به حجم فلز را به عنوان معیاری برای پیش‌بینی محافظ بودن اکسید بیان نمودند [۶]. رابطه این نسبت به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\text{نسبت PB} = \frac{\text{حجم اکسید تولید شده}}{\text{حجم فلز مصرف شده}} = \frac{W_d}{nDw} \quad (۱۶-۱۳)$$

در این رابطه W وزن مولکولی اکسید، w وزن اتمی فلز، D ، d به ترتیب دانسیته اکسید و فلز می‌باشد. n تعداد اتمهای فلز در مولکول اکسید است. برای مثال مقدار n برای Al_2O_3 برابر ۲ است. به منظور کم بودن تنشهای فشاری در اکسید و همچنین چسبندگی آن به فلز باید نسبت PB کمی از ۱ بالاتر باشد. نسبت‌های خیلی بزرگتر از ۱ باعث طبله شدن^۱، ترک خوردن و در نتیجه از بین رفتن چسبندگی اکسید می‌شود.

نسبت‌های PB برای بعضی اکسیدها در جدول (۲-۱۳) آورده شده است. [۴].

همانطور که دیده می‌شود اغلب آنها بزرگتر از ۱ می‌باشد، ولی برخلاف تئوری پیلینگ - بدورث اغلب اکسیدهای آورده شده با نسبت‌های نزدیک و یا خیلی بزرگتر از ۱ محافظ نیستند.

^۱ - Bucle

برای اکسیدهایی که به وسیله تحرک اکسیژن و واکنش در فصل مشترک اکسید / فلز رشد می‌کنند، به ناچار تنشهای فشاری در اکسید ایجاد شده که این مساله تئوری پیلینگ بدورث را رد می‌کند. همچنین شکل هندسی نمونه بر پیشرفت تنشهای فشاری اثر دارد.

علاوه براین، حتی فلزاتی با یک نسبت PB کمتر از ۱، تقریباً نقطه ذوب فلز، دارای لایه‌های اکسید پیوسته‌ای هستند [۷]. بنابراین خواص دیگری نیز وجود دارد (بعضی از آنها در قسمت ۵-۱۳ ذکر شده است) که نقش مهمی را در اکثر حالات ایفاء می‌کند علاوه براین لایه‌های اکسیدی ممکن است دارای پلاستیسیته بالا بوده و قابل تغییر شکل در درجه حرارت بالا باشند، از این رو در این حالت تخلخل‌هایی^۱ که بواسطه نسبت پیلینگ بدورث کوچکتر از یک ایجاد شده اند به هم جوش^۲ می‌خورند. همچنین ترکها^۳ و ترک‌های سطحی^۴ ممکن است به وسیله اکسیداسیون مستقیم فلز به طور کلی پر شوند.

اکثر اکسیدها با افزایش دما پایداریشان کمتر شده و بعضی از آنها تبخیر می‌شوند.

برای مثال، WO_2 دارای یک نسبت PB بزرگتر از ۱ می‌باشد، ولیکن تنها تا دمای $800^{\circ}C$ به عنوان یک اکسید محافظ عمل کرده و در بالای این دما تبخیر می‌شود.

^۱ - Porosity

^۲ - Healing

^۳ - Cracks

^۴ - Fissures

جدول ۲-۱۳: خواص اکسیدهای فلزات

Metal	Oxide	PB Ratio	Protectiveness	Oxide type
Aluminum	Al_2O_3	۱,۲۸	P	n
Calcium	CaO	۰,۶۴	NP	n
Cadmium	CdO		NP	n
Cobalt	Co_3O_4	۱,۴۲	P	p
Copper	Cu_2O	۲,۴۰	P	p
Chromium	Cr_2O_3	۱,۶۷	P	p
Iron	FeO	۲,۰۲	P?	n
Magnesium	MgO	۱,۷۸	NP	n
Manganese	MnO_2	۰,۸۱	P	p
Molybdenum	MoO_3	۲,۳۷	NP	p
Nickel	NiO	۳,۲۷	NP	n
Lead	PbO	۱,۷۰	NP	n/p
Silicon	SiO_2	۱,۲۸	NP	p
Tantalum	Ta_2O_5	۱,۲۸	NP	n
Titanium	Ti_2O_3	۲,۱۵	NP	n
Uranium	UO_2	۲,۴۷	P	n
Tungsten	WO_3	۱,۷۶		
Zinc				
Zirconium				

	ZnO	۱,۹۷		
	ZrO _۲	۱,۸۷?		
		۱,۵۸		
		۱,۵۷		

P: محافظ، NP: غیرمحافظ.

n: نیمه هادی نوع n، اکسید با کاتیون فلزی.

P: نیمه هادی نوع P، اکسید با کمبود کاتیون فلزی.

۷-۱۳- سرعت اکسیداسیون

سه قانون سینتیکی سهمی^۱، خطی^۲ و لگاریتمی^۳ سرعت اکسیداسیون را برای بسیاری از

آلیاژها و فلزات معمولی تشریح می‌کند. شکل (۸-۱۳) افزایش وزن فلز را برحسب زمان

برای سه قانون فوق‌الذکر نشان می‌دهد. [۴]

درمورد این سه قانون قسمتهای بعد، بطور جداگانه بحث خواهد شد. افزایش وزن در هنگام

اکسیداسیون در هر زمان t با ضخامت اکسید (x) متناسب است و عموماً به وسیله یک

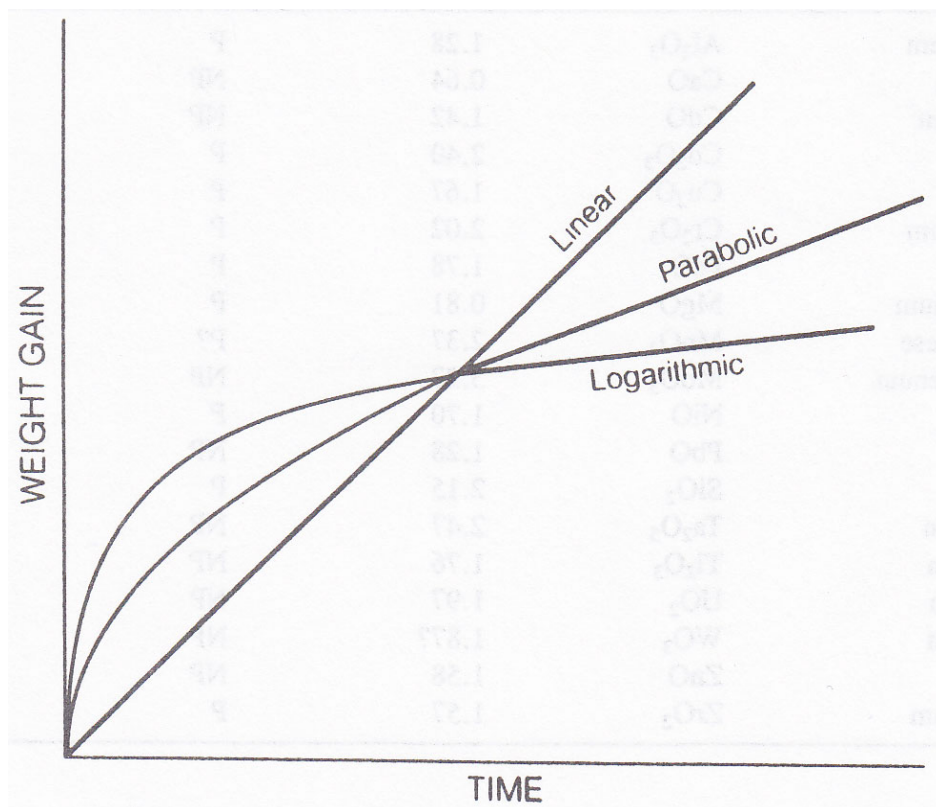
ترازوی اتوماتیک اندازه‌گیری می‌شود. این سیستم اندازه‌گیری در شکل (۹-۱۳) نشان داده

شده است.

^۱ - Parabolic

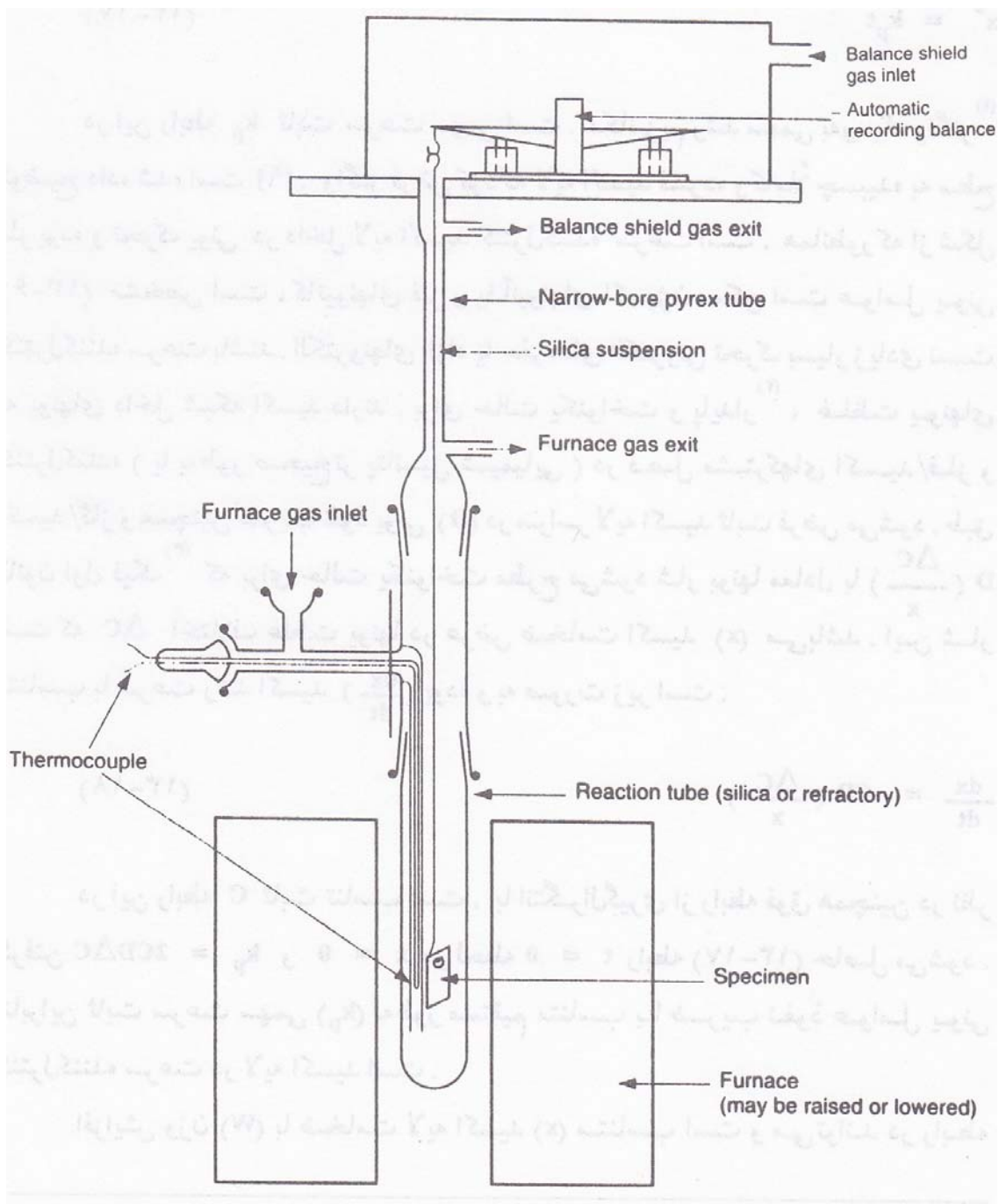
^۲ - Linear

^۳ - Logarithmic



شکل ۸-۱۳: افزایش وزن برحسب زمان، برای قانونهای سینتیکی اکسیداسیون فلز

در هنگام اکسیداسیون، اگر اکسیدها تبخیر شوند یا پوسته‌های غیرچسبنده‌ای تشکیل دهند که از سطح کنده شود، در این صورت اندازه‌گیری افزایش وزن نیاز به گزارش دقیقی دارد. فلزات مشخصی مثل تنگستن، تانتالم، مولیبدن و کرم، دارای نقطه ذوب بالا و نیز استحکام خوبی در درجه حرارت‌های بالا می‌باشند، ولی به منظور حفاظت از خوردگی در هوا باید پوشش داده شوند زیرا اکسیدهای آنها غیرچسبنده و غیرمحافظ می‌باشد (جدول ۲-۱۳) در غیر این صورت سرعت اکسیداسیون فلزات فوق بالا بوده و در مقابل خوردگی مصون نمی‌باشند.



شکل ۹-۱۳ شماتیک دستگاه ترازوی حساس جهت ثبت پیوسته افزایش وزن در هنگام اکسیداسیون در دمای بالا

۱-۷-۱۳- قانون سرعت سهمی

سرعت اکسیداسیون بسیاری از فلزات در دمای بالا اغلب از قانون سهمی پیروی می‌کند و

لازمه آن متناسب بودن مربع ضخامت لایه اکسید (x) با زمان (t) به صورت زیر است:

$$x^2 = k_p^t \quad (13-17)$$

در این رابطه k_p ثابت سرعت سهمی است. مکانیزم رشد سهمی به وسیله واگنر^۱ توضیح

داده شده است. [۹] واگنر فرض کرد که لایه اکسید فشرده و کاملاً چسبیده به سطح فلز

بوده و تحرک یونی در داخل لایه اکسید کنترل کننده سرعت است. همانطور که از شکل (۶)-

(۱۳) مشخص است، کاتیونهای فلز و یا آنیونهای اکسیژن ممکن است عوامل یونی کنترل

کننده سرعت باشند. الکترونهای آزاد یا حفره‌های الکترونی تحرک بسیار زیادی نسبت به

یونهای داخل شبکه اکسید دارند.

برای حالت یکنواخت و پایدار^۲، غلظت یونهای کنترل کننده (یا به طور صحیح‌تر پتانسیل

شیمیایی) در فصل مشترک‌های اکسید/فلز و اکسید/گاز و همچنین ضریب نفوذ یونی (D)

در سراسر لایه اکسید ثابت فرض می‌شود. طبق قانون اول فیک^۳ که برای حالت یکنواخت

مطرح می‌شود شار یونها معادل با $D\left(\frac{\Delta c}{x}\right)$ است که Δc اختلاف غلظت یونها در عرض

^۱ - Wagner

^۲ - Steady – state

^۳ - Ficks first law

ضخامت اکسید (x) می‌باشد. این شار متناسب با سرعت رشد اکسید ($\frac{dx}{dt}$) بوده و به

صورت زیر است :

$$\frac{dx}{dt} = CD\left(\frac{\Delta c}{x}\right) \quad (13-18)$$

در این رابطه C ثابت تناسب است . با انتگرال گیری از رابطه فوق همچنین در نظر گرفتن

$x=0, k_p = 2CD\Delta c$ در لحظه $t=0$ رابطه (13-17) حاصل می‌شود. بنابراین ثابت سرعت

سهمی (k_p) به طور مستقیم متناسب با ضریب نفوذ عوامل یونی کنترل کننده سرعت در

لایه اکسید است.

افزایش وزن (w) با ضخامت لایه اکسید (x) متناسب است و می‌تواند در رابطه (13-17) با

تغییراتی در مقدار ثابت‌های k_p , C جانشین x شود، بنابراین دیاگرام x^2 (یا w^2) برحسب

زمان (t) چنانچه قانون سرعت سهمی حاکم باشد، خطی خواهد شد. مثالی برای کبالت

خالص در فشار اکسیژن پایین، بطوریکه تنها فاز اکسیدی CoO می‌باشد در شکل (13-10)

نشان داده شده است. [10].

قانون سرعت سهمی معیاری برای بررسی سینتیکی نوعی از اکسیداسیون در دمای بالا

است که در این نوع اکسیداسیون نفوذ در داخل لایه‌های اکسیدی نسبتاً ضخیم کننده

سرعت واکنش است. این قانون در مراحل اولیه اکسیداسیون قبل از تشکیل یک لایه پیوسته و ضخیم معتبر نمی‌باشد.

فازهای چندگانه اکسیدی روی بعضی از فلزات، بررسی سینتیک اکسیداسیون را دشوار می‌سازد. در این مورد، می‌توان فازهای چندگانه اکسیدی روی آهن را نام برد. همانطور که در شکل (۱۱-۱۳) مشاهده می‌شود به علت چند ظرفیتی بودن آهن اکسیدهای مختلفی روی آن تشکیل می‌شود [۱۱]. پیشرفت اکسید از فلز به سمت اکسیژن زیاد صورت می‌گیرد.

بدین صورت که از Fe^{+2} در وستیت^۱ (FeO) در فصل مشترک فلز / اکسید به یک مخلوطی از Fe^{+2} ، Fe^{+3} در لایه میانی مگنتیت^۲ ($FeO \cdot Fe_2O_3$) و نهایتاً به Fe^{+3} در هماتیت^۳ (Fe_2O_3) که در سطح خارجی و در معرض محیط اکسیدکننده می‌باشد تغییر می‌یابد.

حفره‌های متعدد و شکافهای ظاهر شده در فازهای اکسید شکل (۱۱-۱۳)، در لایه‌های اکسیدی اغلب فلزات دیگر نیز مشاهده می‌شود. وجود این شکافها، اغلب به تجمع و به هم پیوستن جاهای خالی کاتیون (شکل C-۶-۱۳) نسبت داده می‌شود که تحرکشان در اکسیدهای P از سطح خارجی اکسید به سمت فصل مشترک اکسید / فلز است. این مسیرهای کوتاه برای نفوذ (مثل مرزدانه‌های اکسید^۴، حفره‌ها^۵، ترک‌های سطحی^۱،

^۱ - Wustite

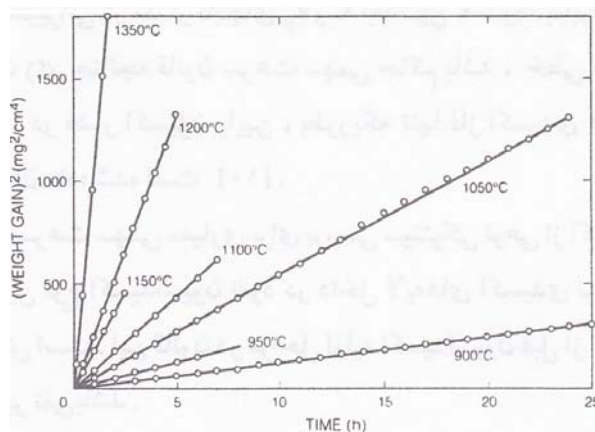
^۲ - Magnetite

^۳ - Hematite

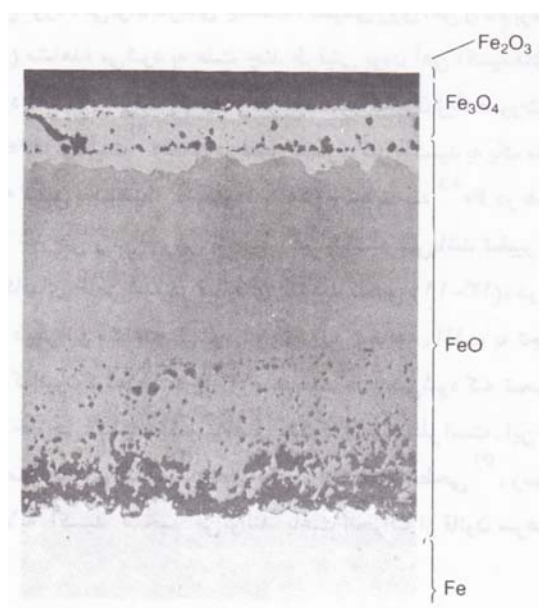
^۴ - Oxide Grain Boundaries

^۵ - Voids

رسوبات^۲ و ترکهای ترد^۳ در لایه اکسید ضخیم می‌توانند باعث انحراف از قانون سرعت سهمی شوند.



شکل ۱۰-۱۳: رسم مربع افزایش وزن بر حسب زمان برای اکسیداسیون کبالت در دمای ۹۰۰-۱۳۵۰°C



شکل ۱۱-۱۳: ساختار میکروسکوپی^۴ اکسیدهای آهن تشکیل شده روی آهن در اثر اکسیداسیون دمای بالا در هوا

۱

-
- ^۱ - Fissures
 - ^۲ - Precipitate
 - ^۳ - Brittle Cracks
 - ^۴ - Microstructure

اکسیداسیون سهمی معمولاً طبق رابطه آرنیوس به صورت زیر با دما بستگی دارد.

$$K_p = K_0 e^{-Q/RT} \quad (۱۳-۱۹)$$

در این رابطه K ثابت آرنیوس، Q انرژی فعال سازی، R ثابت گازها و T دمای مطلق

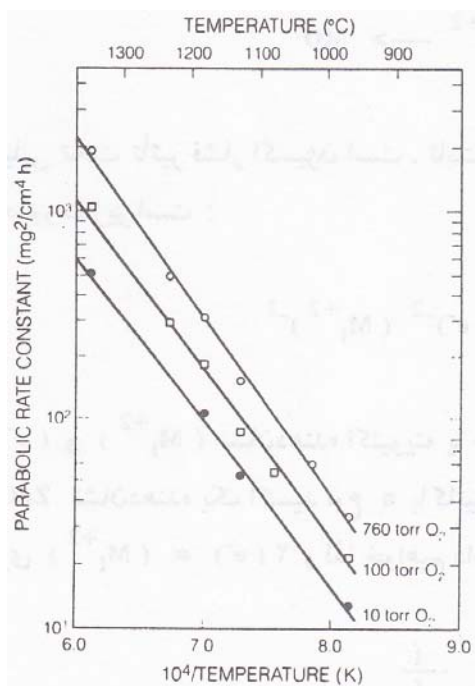
می باشد، با توجه به رابطه فوق دیاگرام لگاریتم K_p برحسب $\frac{1}{T}$ به صورتی که در شکل

(۱۳-۱۲) مشاهده می شود خطی خواهد بود [۱۰].

فشار جزئی اکسیژن اثر بسیار زیادی روی ثابت سرعت دارد، در صورتی که انرژی

فعالسازی تنها اثر کمی خواهد داشت. اثر فشار اکسیژن به صورت دقیق تر در قسمت (۱-۱-۱)

(۱۳-۷) با استفاده از تئوری اکسیداسیون واکنر بحث خواهد شد.



شکل ۱۳-۱۲: دیاگرام آرنیوسی ثابتهای سرعت سهمی برای اکسیداسیون کبالت

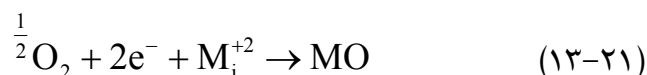
۱-۱-۷-۱۳- اثر فشار اکسیژن روی اکسیداسیون سهمی

ثابت سرعت سهمی (K_p) معمولاً طبق رابطه زیر با تغییر فشار جزئی اکسیژن تحت تاثیر قرار می‌گیرد:

$$K_p = C(PO_2)^{\frac{1}{n}} \quad (13-20)$$

در این رابطه C ثابت تناسب است. اکسیداسیون کبالت از این رابطه پیروی می‌کند که مقدار n برابر $3/1$ (شکل ۱۳-۱۳) می‌باشد.

تئوری واگنر، اثر فشار جزئی اکسیژن بر ثابت سرعت (K_p) را مشخص می‌کند. برای اکسیدهای بین نشین نوع n (شکل ۱۳-۶a) خلاصه واکنشهای (۱۳-۱۰) و (۱۳-۱۱) به صورت زیر می‌باشد:



این واکنش احیایی تحت تاثیر فشار اکسیژن است. ثابت تعادل (K_{Zno}) برای واکنش (۲۱-۱۳) به صورت زیر است:

$$(K_{Zno}) = PO_2^{\frac{1}{2}} (e^-)^{-2} (M_i^{+2})^{-1} \quad (13-22)$$

در این رابطه (e^-) و (M_i^{+2}) نشان دهنده اکتیویته یا غلظت گونه‌های فوق در محلول جامد

رقیق و ZnO نشان دهنده یک اکسید نوع n با کاتیون‌های بین نشین است. به دلیل قوانین

استیوکیومتری $(e^-) = (M_i^{+2})$ و لذا خواهیم داشت:

$$(M_i^{+2}) = K'_{Zno} (P_{O_2})^{-\frac{1}{6}} \quad (13-23)$$

رابطه (13-23) اثر فشار اکسیژن (PO_2) را بر غلظت عیوب حاکم در اکسیدهای نوع n با

کاتیونهای بین نشین، مشخص می‌کند. چنانچه یک الکترون با یک کاتیون بین نشین ترکیب

شود، یک کاتیون بین نشین تک ظرفیتی (M_i^+) حاصل می‌شود و لذا واکنش (13-21) به

صورت زیر اصلاح می‌شود:



بنابراین معادله (13-23) به صورت زیر در می‌آید:

$$(M_i^+) = k'_{Zno} P_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (13-25)$$

بنابراین بررسی اثر فشار اکسیژن روی سینتیک اکسیداسیون سهمی به صورت زیر دنبال

می‌شود با استفاده از رابطه (13-18) خواهیم داشت:

$$Kp = D_{Mi} [(M_i)_{M/ox} - (M_i)_{ox/g}] \quad (13-26)$$

در این رابطه D_{Mi} ضریب نفوذ کاتیونهای بین نشین در شبکه است. اندیسهای Ox/g ،

M/Ox به ترتیب شاخصی برای غلظتهای کاتیون بین نشین در فصل مشترکهای اکسید/

فلز و اکسید / گاز هستند. با قراردادن معادله (۱۳-۲۳) در معادله (۱۳-۲۶) خواهیم داشت:

$$K_p = \frac{D_{Mi}[(P_{O_2,M/Ox})^{\frac{1}{4}} - (P_{O_2,Ox/g})^{\frac{1}{4}}]}{X} \quad (۱۳-۲۷)$$

با قراردادن معادله (۱۳-۲۴) در معادله (۱۳-۲۵) نتیجه مشابهی به دست می آید:

$$K_p = \frac{D_{Mi}[(P_{O_2,M/Ox})^{\frac{1}{4}} - (P_{O_2,Ox/g})^{\frac{1}{4}}]}{X} \quad (۱۳-۲۸)$$

فشار اکسیژن در فصل مشترک اکسید / گاز بسیار بیشتر از فشار اکسیژن در فصل مشترک

اکسید / فلز است. لذا تغییرات $P_{O_2,Ox/g}$ در معادله (۱۳-۲۷) و یا (۱۳-۲۸) اثر کمی روی K_p

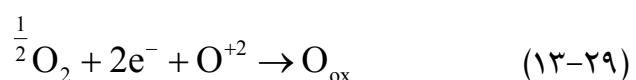
دارد. پس صرفنظر از این که کاتیونهای بین نشین تک ظرفیتی باشند یا دو ظرفیتی ، فشار

اکسیژن محیط اثری روی K_p ندارد.

برای اکسید نوع n با جاهای خالی کاتیون (شکل a-۶-۱۳) از جمع معادله های (۱۰-۱۳) و

(۱۳-۱۳) معادله زیر نتیجه می شود که واکنش احیای نهایی است که در آن اکسیژن احیاء

می شود.



ثابت تعادل K_{ZrO_2} برای واکنش عبارت است از :

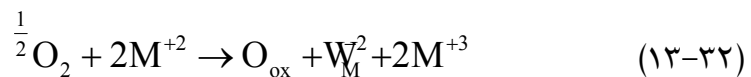
$$K_{ZrO_2} = P_{O_2}^{\frac{1}{2}} (e^-)^{-2} (O_0^{+2})^{-1} \quad (13-30)$$

اندیس ZrO_2 نشان‌دهنده هر اکسید نوع n با جای خالی آنیون است. به طریق مشابه آنچه قبلاً در مورد گونه دیگر اکسیدهای نوع n بحث شد، اثر اکسیژن روی غلظت عیب غالب اکسید بود که عبارتست از :

$$(O_0^{+2}) = K'_{ZnO_2} P_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (13-31)$$

که تقریباً با معادله [۱۳-۲۳] یکسان است. اثر فشار اکسیژن روی غلظت غالب اکسید برای هر دو نوع اکسید نوع n یکسان است. لذا طبق معادله (۱۳-۲۸) در مورد هر دو نوع اکسید نوع n چه جای خالی آنیون داشته باشد و چه کاتیون بین نشین داشته باشد، فشار اکسیژن روی K_p بی اثر بوده و یا اثر ناچیزی دارد.

برای اکسید نوع P با جای خالی کاتیون (شکل ۱۳-۶-c) از مجموع واکنش‌های (۱۳-۱۰)، (۱۳-۱۲)، (۱۳-۱۴) و (۱۳-۱۵) نتیجه می‌شود :



که واکنش نهایی در فصل مشترک اکسید/ گاز بوده و تحت تاثیر فشار جزئی اکسیژن قرار دارد. ثابت تعادل (K_{NiO}) برای واکنش (۱۳-۳۲) عبارت است از:

$$K_{NiO} = (W_M^2) (M^{+3})^2 P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (13-33)$$

اندیس NiO نشان دهنده هر اکسید نوع P با جای خالی کاتیون است. اکتیویته‌های O_{ox} ,

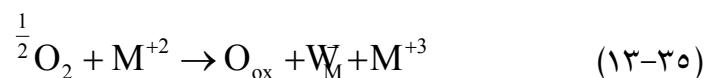
M^{+2} در اکسید، واحد در نظر گرفته شده و نقشی در معادله (۱۳-۳۳) ندارد. بنابراین، غلظت

عیب غالب اکسید به صورت زیر تحت تاثیر فشار اکسیژن است.

$$(W_M^2) = K'_{NiO} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (13-34)$$

چنانچه یک حفره الکترونی به خودی خود با یک جای خالی کاتیون دو ظرفیتی ترکیب شود،

واکنش (۱۳-۳۲) به صورت زیر در می‌آید:



و معادله (۱۳-۳۴) برای جای خالی کاتیون تک ظرفیتی به صورت زیر در می‌آید:

$$(W_M) = K''_{NiO} P_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (13-36)$$

چنانچه یک جفت حفره الکترونی با یک جای خالی کاتیون دو ظرفیتی ترکیب شود واکنش

(۱۳-۳۲) به صورت زیر در می‌آید:



و معادله (۱۳-۳۴) برای جای خالی بدون بار خنثی (W_M) به صورت زیر در می‌آید:

$$(W_M) = K''_{NiO} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (13-38)$$

اطلاعات مربوط به اکسیداسیون کبالت (شکل ۱۲-۱۳) با $n = 3/1$ در معادله (۲۰-۱۳) نشان

می‌دهد که عیوب اکسیدی عمدتاً جاهای خالی کاتیون تک بار^۱ (W_M^-) همراه با یک کسر قابل

ملاحظه‌ای از جاهای خالی کاتیون خنثی^۲ می‌باشد.

ساختمان عیب برای اکسید روی (شکل a-۶-۱۳) به صورت تجربی، به راحتی قابل اثبات

نیست، اگرچه مدرک قابل قبولی برای کاتیونهای بین نشین روی در دسترس است، ولی

جزئیاتی درمورد تعداد نسبی، و بارهای آنها، به دست نیامده است [۸]. به طور مشابه

تجزیه تکمیلی سینتیک اکسیداسیون فلزاتی که دارای اکسیدهای نوع n با جای خالی آنیون

(شکل b-۶-۱۳) هستند، به علت قابل حل بودن اکسیژن در این گونه فلزات (مثل زیرکونیم)

دشواری است.

۲-۷-۱۳- قانون سرعت خطی^۳

رابطه قانون سرعت خطی همانطور که در شکل (۸-۱۳) نیز مشخص است به صورت زیر

بیان می‌شود:

$$x = K_L^t \quad (۳۹-۱۳)$$

در این رابطه x ضخامت لایه اکسید، K_L ثابت سرعت خطی و t زمان می‌باشد.

^۱ - Singly – charged cation vacancies

^۲ - Neutral cation vacancies

^۳ - Linear rate law

اکسیداسیون خطی مختص فلزاتی است که پوسته اکسیدی متخلخل و ترک دار روی آنها به وجود می‌آید، به طوری که پوسته حاصل به عنوان مانع نفوذی بین دو عامل شرکت کننده در واکنش عمل نمی‌کند. بنابراین هر لایه سطحی یا پوسته‌ایی که ممکن است ایجاد شود محافظ نمی‌باشد.

شرایط اکسیدکننده قوی معمولاً باعث تشکیل پوسته‌های ضخیم و چسبیده می‌شود به گونه‌ایی که یک سینتیک سهمی شکل را ایجاد می‌کند. ولی سینتیک خطی زمانی مشاهده می‌شود که قدرت اکسیدکنندگی محیط نسبتاً پایین باشد. به عنوان مثال برای فشارهای اکسیژن کم در یک خلاء جزئی یا فشارهای جزئی اکسیژن رقیق شده با گاز خنثی و یا محیط‌هایی شامل مخلوط‌هایی از CO، CO₂ و واکنشهای اکسیداسیون در فصل مشترک فلز / پوسته کنترل کننده سینتیک هستند. [۸]

سدیم و پتاسیم به طور خطی اکسید می‌شوند و دارای نسبت حجمی اکسید به فلز کمتر از یک می‌باشند. تانتالم و کلومبیم (نیوبیم) نیز به صورت خطی اکسید می‌شوند و دارای نسبت حجمی اکسید به فلز حدود ۲/۵ می‌باشند. [۱۱].

۳-۷-۱۳- قانون سرعت لگاریتمی^۱

در درجه حرارت‌های پایین، غالباً سرعت اکسیداسیون به طور معکوس با زمان (t) متناسب است:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_e}{t} \quad (۱۳-۴۰)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه فوق قانون سرعت لگاریتمی اکسیداسیون به صورت زیر به دست می‌آید:

$$x = K_e \log(at + 1) \quad (۱۳-۴۱)$$

در این رابطه K_e و a ثابت‌های معادله هستند. رفتار اکسیداسیون لگاریتمی معمولاً در مورد اکسیدهای نازک در درجه حرارت‌های پایین مشاهده می‌گردد.

در اکسیدهای ضخیم‌تر و دماهای بالاتر، سینتیک سهمی صادق است. ضخامت لایه اکسید به کمک بررسی رفتار افزایش وزن برحسب زمان به صورتی که در شکل (۸-۱۳) نشان داده شده است، اندازه‌گیری می‌شود.

در اینجا ضخامت لایه اکسید با زمان رابطه معینی دارد. لایه‌های نازک که قانون سرعت لگاریتمی در آنها صادق است به ندرت جهت انتخاب مواد مقاوم به خوردگی مورد توجه قرار می‌گیرند، در این بخش این موضوع به طور خلاصه بحث خواهد شد.

^۱ - Logarithmic rate law

طبق رابطه (۴۱-۱۳) چنانچه قانون لگاریتمی حاکم باشد، منحنی ضخامت لایه اکسید برحسب لگاریتم زمان باید خطی شود. مثالی برای نیکل در دماهای نسبتاً پایین در شکل (۱۳-۱۳) نشان داده شده است. [۱۲]

در اینجا از میزان جذب اکسیژن به عنوان یک اندازه‌گیرنده حساس ضخامت لایه نازک استفاده شده است. سینتیک لگاریتمی^۱ در 200°C کاملاً حاکم است، ولی یک انتقال به سینتیک سهمی^۲ در 340°C و در محدوده جذب اکسیژن، بالای $0.5\mu\text{g}/\text{Cm}^2$ اتفاق می‌افتد.

مطابق با این مقدار جذب اکسیژن، ضخامت لایه اکسید در حدود 30°A می‌باشد. این مثال براین موضوع تاکید دارد که قانون لگاریتمی معمولاً تنها برای لایه‌های اکسیدی بسیار نازک و در دماهای پایین حاکم است.

مکانیزم دقیق این نوع اکسیداسیون کاملاً روشن نشده است، اما عقیده کلی براین است که اکسیداسیون لگاریتمی در اثر میدانهای الکتریکی است که در لایه‌های نازک اکسیدی وجود دارند و به انتقال یونی درپوسته کمک می‌کنند.

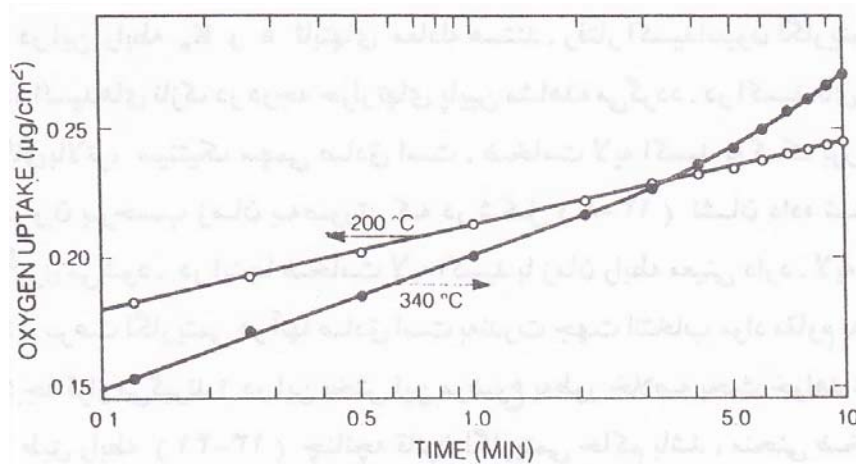
وجود چنین میدان‌هایی امکان پذیر است، زیرا هدایت الکترونیکی اکسید در دماهای پایین‌تر بسیار کمتر است. در واقع عقیده براین است که فرایندهای کنترل کننده سرعت

^۱ - Logarithmic kinetic

^۲ - Parabolic kinetic

اکسیداسیون شامل: حرکت کاتیونها^۱ درمیدانهای تولید شده داخل لایه، تونل زنی مکانیکی

الکترونها^۲ و تشعشع حرارتی الکترونها^۳ از فصل مشترک اکسید / فلز می باشد.



شکل ۱۳-۱۳: اکسیداسیون لگاریتمی نیکل

۸-۱۳- خصوصیات پوشش‌های اکسیدی

اساساً تشکیل پوسته‌های اکسیدی وقتی مفید است که به سرعت تشکیل شده و محافظ و

بدون عیب باقی بماند.

اغلب آلیاژهای مقاوم به اکسیداسیون دارای چنین اکسیدهایی هستند، اما روی بسیاری از

آلیاژها پوسته‌هایی تشکیل می‌شود که تنها برای زمان کوتاهی محافظ بوده و به مرور

زمان حفاظت آنها از بین می‌رود.

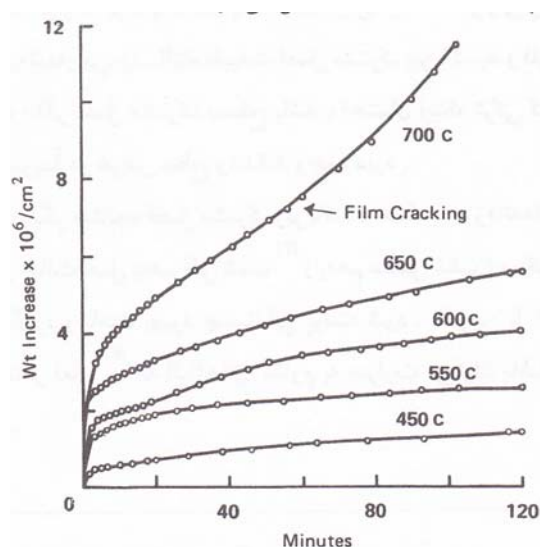
^۱ - Migration of cations

^۲ - Mechanical tunneling of electrons

^۳ - Thermal emission of electrons

ضخامت لایه اکسیدی ممکن است عامل مهمی باشد. در مراحل اولیه رشد اکسید، پوسته نازک بوده و الاستیسیته مطلوبی دارد، همچنین استحکام آن کم بوده و به صورت محکم و چسبنده روی فلز اصلی باقی می ماند. همچنان که این پوسته ضخیم می شود ممکن است خواص نامطلوب آن آشکار شود. در هر حال پوسته های ضخیم تمایل به ترد شدن و در نتیجه شکسته شدن و جدا شدن از سطح فلز را دارند.

شکل (۱۴-۱۳) به بررسی رفتار فولاد زنگ نزن می پردازد [۱۳]. در درجه حرارت های پایین پوسته اکسیدی به طور آهسته رشد کرده و از قانون سرعت سهمی پیروی می کند. در درجه حرارت های بالاتر، در ابتدا همچنان سرعت رشد اکسید سهمی بوده لیکن پوسته در بعضی نقاط به طور موضعی شکسته شده و سرعت رشد اکسید در این نقاط سریعاً افزایش یافته و یک پوسته محافظ جدید تشکیل می شود.



تشکل ۱۴-۱۳: اکسیداسیون فولاد زنگ نزن در دماهای مختلف، فشار اکسیژن ۱atm

حجم پوسته تشکل شده متناسب با حجم فلز مصرف شده است و اغلب به عنوان عامل اصلی کنترل کننده پیوستگی پوسته به شمار می‌رود. به منظور ایجاد حداکثر پیوستگی، به عنوان یک اصل پذیرفته شده است که حجم پوسته باید بیشتر از حجم فلز مصرف شده باشد. در این حالت، سطح اکسید تحت تنشهای فشاری قرار می‌گیرد که برای مواد ترد مطلوب بوده و تمایل به ترک خوردن آنها را حداقل می‌کند.

به طور یقین اگر حجم پوسته به طور قابل ملاحظه‌ای کم شود و تنشهای کششی در آن موجود باشد، احتمال ترک خوردن و شکسته شدن پوسته خیلی بیشتر می‌شود. شکل (۱۵-۱۳) به طور شماتیک بعضی روشهای شکسته شدن پوسته ها را نشان می‌دهد. [۱۴].

به طوری که در شکل (۱۵-۱۳) دیده می‌شود، مساله چسبندگی پوسته به فلز پایه اهمیت زیادی دارد، بخصوص اگر تغییرات درجه حرارت اتفاق بیفتد احتمال جدایش موضعی پوسته با چسبندگی ضعیف وجود دارد. این پدیده بعضی اوقات تاول زدن^۱ نامیده میشود و علت آن کم بودن استحکام کششی است.

در این حالت نهایتاً پوسته شکسته شده و از سطح فلز جدا می‌شود. همچنین هنگامی که درجه حرارت نوسان داشته باشد رابطه بین انبساط حرارتی پوسته و فلز به عنوان یک عامل موثر به شمار می‌رود. البته طبیعت فصل مشترک بین اکسید و فلز از اهمیت بیشتری

^۱ - Blistering

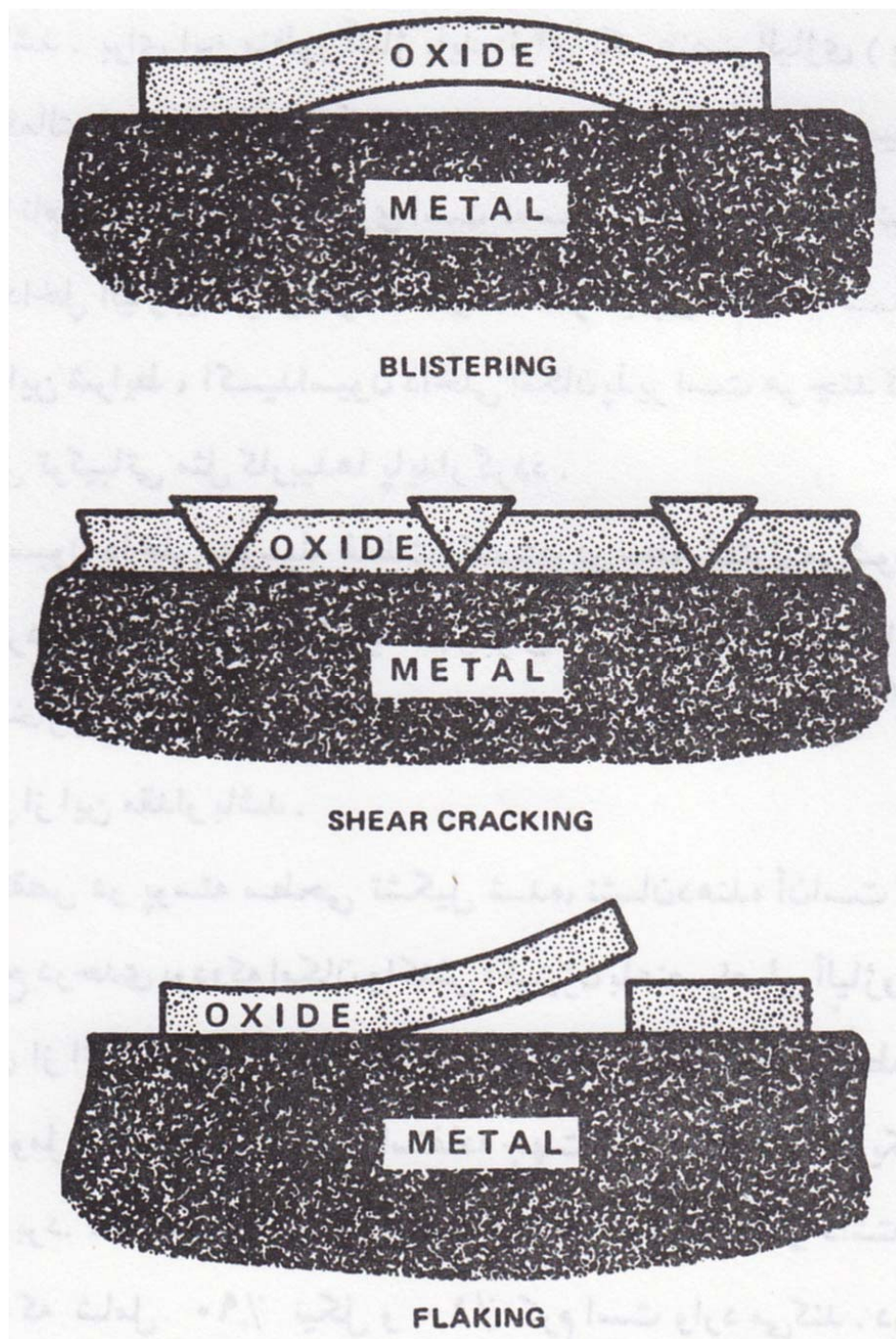
برخوردار است. اگر فصل مشترک مسطح باشد، احتمال اینکه ترکی که در فصل مشترک شروع می‌شود سریعاً در عرض سطح رشد کند وجود دارد.

از طرف دیگر چنانچه فصل مشترک زبر باشد، حمله به مرزدانه‌ها در زیر پوسته اتفاق می‌افتد. در این حالت عمل به هم قفل شدن^۱ (به هم متصل شدن) ممکن است جلوی رشد سریع ترک را بگیرد و باعث بهبود چسبندگی پوسته شود. بنابراین با اضافه کردن بعضی عناصر خاکی نادر فعال^۲ به آلیاژهای مقاوم به حرارت می‌توان باعث بهبود چسبندگی پوسته آنها شد.

این عناصر به داخل اکسید نرفته و لذا باعث کاهش سرعت نفوذ نمی‌شوند ولی در مرزدانه‌ها تجمع کرده و آنها را در برابر حملات محافظت می‌کنند. به چنین عملی به هم قفل شدن گفته می‌شود.

^۱ - Keying action

^۲ - Reactive rate earth additions



شکل ۱۵-۱۳: شماتیک بعضی از روش های فرضی تخریب پوسته های اکسیدی

۹-۱۳- اکسیداسیون داخلی^۱

اساساً تشکیل و توسعه پوسته‌های روی سطح فلز که فلز را حفاظت می‌کند مطلوب و مفید است. این امر تحت شرایطی می‌تواند امکان‌پذیر باشد، نوع دیگری از اکسیداسیون می‌تواند اتفاق بیفتد که در این نوع اکسیداسیون، اکسید شدن بدون تشکیل پوسته خارجی می‌باشد. جهت انجام اکسیداسیون بدون تشکیل یک پوسته خارجی باید شرایط معینی وجود داشته باشد. برای این منظور آلیاژ باید دارای یک عنصر آلیاژی (با مقدار کم) باشد که این عنصر فعالیت از عنصر اصلی آلیاژ است. به عنوان مثال می‌توان سیلیسیم در مس و یا کرم در نیکل را نام برد.

همچنین ضروری است که سرعت نفوذ اکسیژن، نیتروژن، سولفور و ... به سمت داخل آلیاژ بیشتر از سرعت نفوذ عنصر آلیاژی کم^۲ به سمت سطح باشد. در صورت وجود این شرایط، اکسیداسیون داخلی امکان‌پذیر است، هرچند که آن عنصر آلیاژی به وسیله تشکیل ترکیباتی مثل کاربیدها پایدار گردد.

اکسیداسیون داخلی به وسیله غلظت اکسیژن در سطح کنترل می‌شود. غلظت اکسیژن جهت اکسید کردن عنصر اصلی آلیاژ باید کم و برای اکسید کردن عنصر آلیاژی فعال باید کافی

^۱ - Internal oxidation

^۲ - Minor element

باشد. پوسته خارجی تنها زمانی تشکیل می‌شود که فشار موثر اکسیژن^۱ در فصل مشترک فلز/ گاز بیشتر از این مقدار باشد.

وجود نقص در پوسته سطحی تشکیل شده، نشان‌دهنده آن است که فشار جزئی اکسیژن در سطح در حدی بوده که امکان واکنش اکسیژن با عنصر اصلی آلیاژ وجود نداشته است. نمونه‌ای از اثر تخریبی اکسیداسیون داخلی، می‌توان انهدام قطعه‌های کرومل در ترموکوپل‌های آلومل- کرومل^۲ مورد استفاده جهت اندازه‌گیری دمای یک گاز غنی شده از هیدروژن را نام برد. گاز هیدروژن توانایی نفوذ به داخل لوله محافظ را داشته و اتمسفری را در داخل آلیاژ لوله که شامل ۹۰ درصد نیکل و ۱۰ درصد کرم است وارد می‌کند.

در این حالت نیکل احیاء و کرم اکسید می‌شود.

در ضمن هیچ پوسته سطحی نیز تشکیل نمی‌شود. در اینجا سطوح شکست نشان‌دهنده اکسید کرم می‌باشد که دارای مشخصه رنگ سبز است. یک روش بهتر، استفاده از ترموکوپلهایی شامل گاز زدهای اکسیژن مثل نوار تیتانیم می‌باشد، در این حالت با زدودن اکسیژن، اتمسفری ایجاد می‌شود که هر دو جزء آلیاژ را احیاء می‌کند.

^۱ - Effective pressure of oxygen

^۲ - Chromel – alumel thermocouples

۱۰-۱۳- خوردگی در هوا

متداولترین محیط در بین محیط‌های گازی دمای بالا، بدون شک هوا می‌باشد. بنابراین در اینجا در حد امکان به بررسی آن پرداخته می‌شود. اگرچه در نظر همگان، هوا تقریباً شامل ۸۰ درصد نیتروژن (N_2) و ۲۰ درصد اکسیژن (O_2) است، ولی باید توجه داشت که شامل مقادیر کمی و حتی در بعضی مواقع مقادیر زیادی بخار آب (H_2O)، دی‌اکسید کربن (CO_2)، منواکسید کربن (CO)، دی‌اکسید سولفور (SO_2)، سولفید هیدروژن (H_2S)، بخارات شیمیایی و گازهای نادر است.

شایان ذکر است که بحث خوردگی در هوا به آلیاژهای آهن، مخصوصاً آلیاژهای شامل کرم و نیکل (فولادهای زنگ نزن و آلیاژهای مقاوم به حرارت) محدود می‌شود.

لازمه مقاومت خوردگی کافی آلیاژها (به خوردگی هوا) در دماهای بالا (بالاتر از $650^\circ C$) استفاده از عناصر آلیاژی مناسب است. این عناصر معمولاً شامل کرم می‌باشد. البته آلیاژ ممکن است شامل یک یا چند عنصر آلیاژی مفید دیگر مثل نیکل، سیلیسیم، آلومینیوم و احتمالاً تیتانیم نیز باشد.

مقالات زیادی در مورد اثرات آلیاژ سازی با این عناصر و دیگر عناصر کاهش‌دهنده‌ی خوردگی نوشته شده است که در ادامه این فصل به طور خلاصه به آن پرداخته می‌شود.

مقادیر نسبی عناصر آلیاژی معمولاً به وسیله عواملی نظیر: ترکیب آلیاژ، درجه حرارت و محیط‌هایی که آلیاژ در آن قرار می‌گیرد، میزان مقاومت خوردگی مورد نیاز، عمر پیش‌بینی شده آلیاژ و همچنین خصوصیات فیزیکی و مکانیکی موردنیاز تعیین می‌شود.

به هر حال بحث ذیل به آثار افزودن عناصر آلیاژی مختلف برروی مقاومت خوردگی می‌پردازد.

۱۱-۱۳- اثر افزودن عناصر آلیاژی^۱

اثرافزودن عناصر آلیاژی برروی مقاومت خوردگی به شدت به ترکیب اولیه فلز بستگی دارد به گونه‌ای که اثر یک عنصر آلیاژی مشخص برروی فولاد کم کربن در مقایسه با فولاد آلیاژی می‌تواند متفاوت باشد. به هر حال در بحث زیر به مشخصات خوردگی ذاتی یک آلیاژ شامل عناصر مورد نظر پرداخته می‌شود.

نیکل و کرم دو عنصر آلیاژی اصلی درآلیاژهای مقاوم به حرارت می‌باشند. از این رو درمورد این عناصر به طور دقیق‌تر بحث خواهد شد. سیلیسیم و آلومینیم نیز ازجمله عناصر آلیاژی مفید محسوب می‌شوند، ولی در استفاده از آنها باید دقت کرد. زیرا می‌توانند اثر مضر روی خواص مکانیکی و دیگر مشخصات آلیاژ داشته باشد. با وجود آن، برخی

^۱ - Alloy additions

مواقع عناصر دیگری به آلیاژهای پایه آهن - نیکل - کرم ، به منظور ایجاد مشخصات خاص در ساخت یا عملکرد آنها اضافه میشود.

۱-۱۱-۱۳- اثرات کرم

کرم (Cr) اغلب به عنوان یک عنصر آلیاژی بسیار مناسب، برای فولادهای مقاوم به حرارت در نظر گرفته می شود. علاوه بر توانایی آن در ایجاد مقاومت خوردگی بالا، توانایی زیاد آن در بهبود خواص مکانیکی در دمای بالا می باشد.

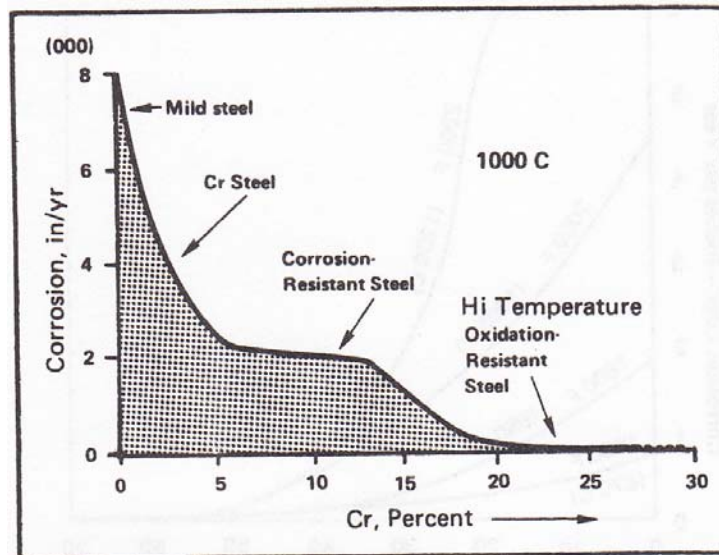
اگرچه در این مبحث اضافه شدن کرم به آهن بحث می شود، ولی منطقی به نظر می رسد که اضافه کردن کرم به دیگر فلزات نیز اثر مفید و مشابهی داشته باشد. اثر کرم تشکیل یک لایه نازک اکسید غنی از کرم روی سطح فلز است که مقاومت به خوردگی را افزایش می دهد.

شکل (۱۶-۱۳) یک کاهش سریع در خوردگی آهن، در هوا و در دمای 1000°C را به واسطه اضافه شدن کرم، نشان می دهد [۱۳].

باید توجه داشت که اضافه کردن کرم به مقدار بیش از ۲۰ درصد (مخصوصاً در دماهای پایین تر) اثر مفید کمتری دارد. این آلیاژها (آلیاژ آهن - کرم) ساختارشان فریتی^۱ است. (دارای ساختمان مکعبی مرکزدار^۱) به طوری که استحکام ضعیفی در دمای بالا دارند.

^۱ - Ferritic

افزودن نیکل به آلیاژهای آهن - کرم نه تنها باعث بهبود مقاومت خوردگی در هوا می‌شود.
(به صورتی که در بخش بعدی بحث خواهد شد) بلکه استحکام مکانیکی را نیز بهتر می‌کند.



شکل (۱۶-۱۳): اثر کرم روی کاهش خوردگی آلیاژهای Fe-Cr در دمای 1000°C (1830°F)

۲-۱۱-۱۳- اثرات نیکل

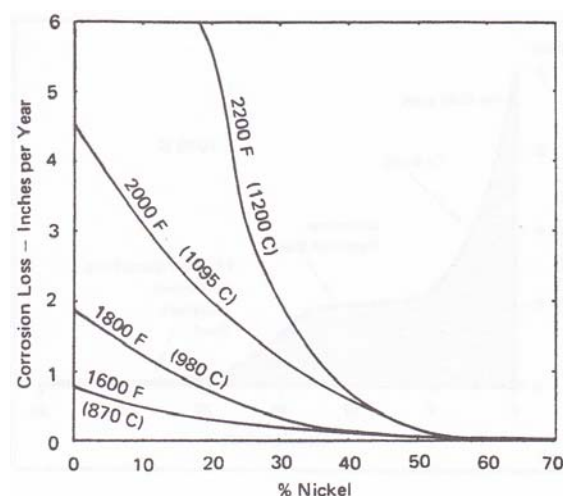
به منظور بهبود خواص خوردگی آهن معمولی در دمای بالا، آهن به تنهایی با نیکل (Ni) آلیاژ نمی‌شود. نیکل عنصر موثری در بهبود خواص خوردگی است. اما همانطور که در

شکل ۱۷-۱۳ مشخص است، در آلیاژهای حاوی حداقل ۱۱ درصد کرم، موثر است [۱۳].

اثرات مفید آن شبیه کرم بوده و بعد از رسیدن به مقدار مشخصی بی اثر می‌شود. با این حال مقدار نیکل مورد نیاز جهت رسیدن به یک سرعت خوردگی پایین بیشتر از کرم بوده و در دماهای بالاتر، این مقدار افزایش می‌یابد.

بنابراین از نظر خوردگی، نیکل تا حدود ۲۰ درصد در دمای 870°C (1600°F) تا حدود ۳۰ درصد در دمای 980°C (1800°F) و تا حدود ۵۰ درصد در دمای 1095°C (2000°F) و تا حدود ۹۸۰ $^{\circ}\text{C}$ (1800°F) و تا حدود ۵۰ درصد در دمای 1200°C (2200°F) موثر می باشد.

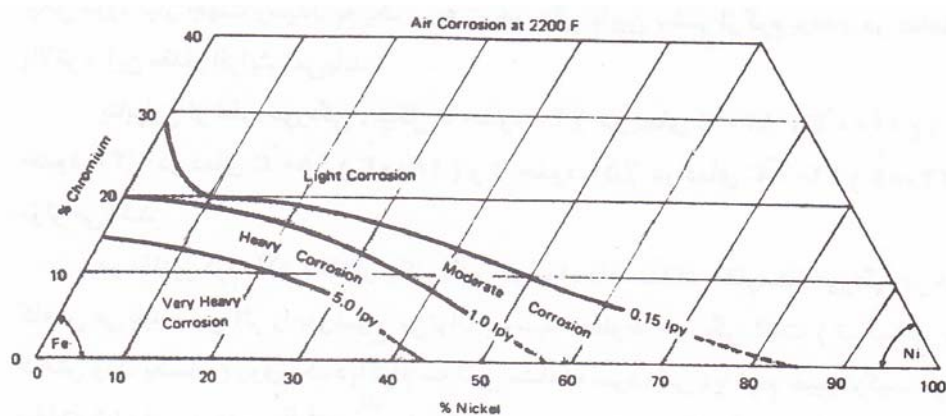
در مقادیر کرم بالاتر، مقدار نیکل لازم جهت ایجاد حداکثر مقاومت خوردگی در هوا کاهش می یابد. این اثر را به وضوح می توان به وسیله خطوط خوردگی ثابت (ترکیباتی با کاهش وزن یکسان) روی یک دیاگرام سه تایی مشاهده نمود، این دیاگرام تغییر ترکیب آلیاژ ساخته شده از سه عنصر آلیاژی^۱ را نشان می دهد. در این حالت آهن، نیکل و کرم سه عنصر آلیاژ ساز هستند.



شکل ۱۷-۱۳: اثر اضافه کردن نیکل به آلیاژ Fe-Cr در دماهای 870°C - 980°C - 1095°C و 1200°C

^۱ - Alloying elements

شکل (۱۸-۱۳) مقادیر نسبی نیکل و کرم مورد نیاز ، جهت افزودن به آهن و به منظور کاهش خوردگی آن را نشان می‌دهد [۱۵]. در 1200°C در هوا اضافه کردن حدود ۲۸ درصد کرم تقریباً معادل با اضافه کردن ترکیبی حدود ۵۰ درصد نیکل با ۱۰ درصد کرم می‌باشد. این امر به این دلیل است که همه ترکیبات روی یک خط خوردگی مشخص سرعت خوردگی یکسانی دارند.



شکل ۱۸-۱۳: دیاگرام سه تایی نشان‌دهنده ترکیب آلیاژ در نواحی خوردگی نسبتاً زیاد و کم در هوا

و در دمای 1200°C (2200°F).

اثر اضافه کردن Ni , Cr به آهن (جهت کاهش خوردگی آن در هوا) در 1800°F در

دیاگرام سه بعدی در شکل (۱۹-۱۳) به طور واضح‌تری نشان داده شده است [۱۳].

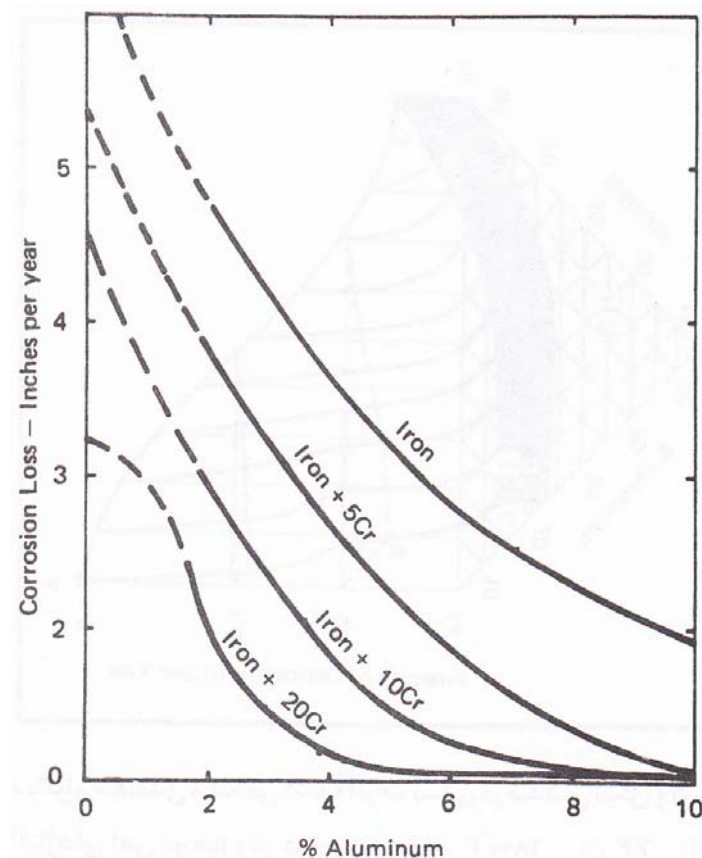
این دیاگرام به وسیله تحقیقات گسترده‌ای در مطالعات خوردگی ، در موسسه باتل

مموریال^۱ رسم شده است.

^۱ - Battelle memorial institute

ملاحظه‌ای در خوردگی دمای بالای آن حاصل می‌شود، ولی خواص مکانیکی آلیاژ به شدت کاهش می‌یابد. از این رو استفاده از این عنصر برای بالابردن مقاومت خوردگی کمتر مورد توجه قرار می‌گیرد.

در شکل (۲۰-۱۳) به وضوح اثرات مفید و قابل ملاحظه افزودن آلومینیوم دیده می‌شود [۱۳]. می‌توان گفت در جایی که خواص مکانیکی پایین قابل تحمل است، استفاده از مقادیر آلومینیوم باید در نظر گرفته شود.



شکل ۲۰-۱۳: اثر اضافه کردن آلومینیوم به آهن و آلیاژهای Fe – Cr بر روی خوردگی آنها

در هوا در دمای 1095°C (2000°F)

یک روش برای استفاده از آلومینیوم با اثر نسبتاً کم بر روی خواص مکانیکی، تزریق آلومینیوم به سطح فلز یا آلومینیوم کاری^۱ است. این فرآیند نفوذی در دمای بالا شامل نفوذ دادن آلومینیوم به داخل آهن بوده و سالهای زیادی است که در آلیاژهای آهن برای ایجاد یک سطح مقاوم جهت قرار گرفتن در هوا یا گازهای دی اکسید گوگرد در دماهای حدود 1095°C (2000°F) به کار برده می‌شود.

فرآیند تجاری آلومینیوم پوشی^۲ بیش از ۶۰ سال است که مورد استفاده قرار می‌گیرد و مزایای خاصی برای کاربردهای دمای بالا دارد [۱۶].

۴-۱۱-۱۳- اثرات سیلیسیم

اگر چه اضافه کردن سیسیلیم (Si) به فولاد در دماهای بالا و معمولی مفید می‌باشد، ولی استفاده از آن محدود است، زیرا هنگامی که مقدار این عنصر به بیش از ۲ تا ۳ درصد برسد آلیاژ به طور محسوسی ترد می‌شود و بنابراین استفاده از سیلیسیم معمولاً به حدود ۲٪ محدود می‌شود.

هنگامی که سیلیسیم به طور ترکیبی با عناصر آلیاژی مفید دیگر استفاده شود می‌تواند کاملاً موثر باشد. این موضوع در شکل (۲۱-۱۳) روشن شده است [۱۳]. مقاومت خوردگی فولاد تجاری که شامل ۵٪ کرم و ۰/۵٪ مولیبدن است، با افزودن ۰/۲٪ تا حدود ۱٪ سیلیسیم

^۱ - Aluminizing

^۲ - Calorizing

به آن، افزایش می‌یابد. همچنانکه در شکل مشخص شده است افزودن سیلیسیم به بیش از ۱٪ سیلیسیم به آن، افزایش می‌یابد. همچنانکه در شکل مشخص است افزودن سیلیسیم به بیش از ۱٪، اثر چندانی بر مقاومت خوردگی آن در هوا در دمای ۸۱۵ °C ندارد. به عنوان مثال: آزمایشی بر روی یک نوع فولاد در دو حالت صورت گرفته است، این فولاد در یک حالت شامل ۰٪ کرم بوده و فاقد دیگر عناصر آلیاژی چون Si, Al است و در حالت دیگر حاوی عناصر آلیاژی سیلیسیم و آلومینیوم می‌باشد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۳) آورده شده است.

این آزمایش در زمان یک روز در هوا و در دماهای ۷۳۲ °C (۱۳۵۰°F) و ۱۰۲۴ °C (۱۸۷۵°F) انجام شده است. [۱۵]

۵-۱۱-۱۳- اثرات عناصر آلیاژی دیگر

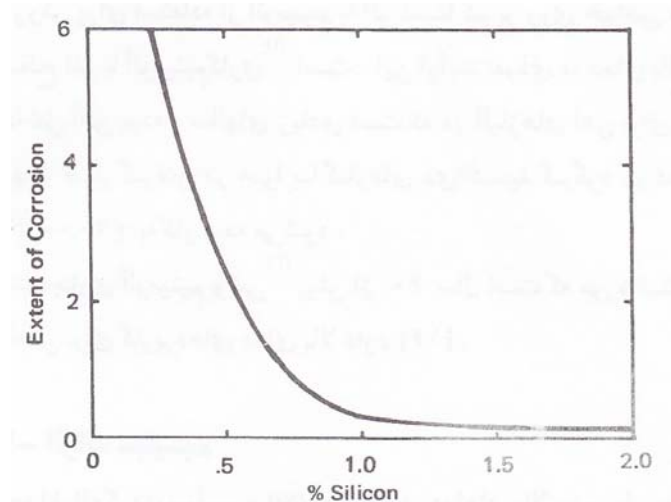
یک نظریه کلی و عمومی را درباره اثرات عناصر آلیاژی مختلف روی خوردگی در دمای بالا نمی‌توان بیان کرد، این اثرات بستگی به: ترکیب شیمیایی فلز اصلی^۱، درجه حرارت کاری^۲ و طبیعت محیط خورنده^۳ دارد. زمانی که تاثیر گذاری عناصر آلیاژی بسیار شدید باشد، (مانند تاثیر کرم، نیکل و آلومینیوم و سیلیسیم که قبلاً ذکر شد) نظریه‌های مشخص را

^۱ - Base metal composition

^۲ - Temperature of an exposure

^۳ - Nature of corrosive environment

می‌توان بیان کرد، ولی اگر افزودن عناصر آلیاژی تاثیر ضعیف‌تری برخوردارگی فلز پایه داشته باشند توصیف آنها مشکل است. با این وجود و با توجه به دقت پایین این نظریه‌ها، برخی از آن‌ها در این قسمت مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۲۱-۱۳: اثر اضافه کردن سیلیسیم به فولاد ۰/۵ درصد Mo، ۰/۵ درصد Cr بر روی

مقاومت خوردگی آن در هوا در دمای 815°C (1500°F)

جدول ۳-۱۳: اثرات سیلیسیم و آلومینیوم روی عملکرد یک فولاد حاوی ۵ درصد Cr در هوا

و دمای 732°C و 1024°C .

Percent Alloys	Wt Loss mg/sq cm	
	1350 F (732 C)	1875 F (1024 C)
5 Cr (plain)	56.0	164.1
+ 2 Al	23.2	146.1
+ 2 Si	0.4	68.1
+ 2 Si + 2 Al	0.2	4.0

منگنز(Mn): اضافه کردن مقدار کمی منگنز به فلز، اثر خیلی کمی بر سرعت خوردگی آن دارد. با توجه به این که اطلاعات کمی در مورد تاثیر این عنصر در دسترس است، از این رو اثر مشخص منگنز روی سرعت خوردگی دمای بالا شناخته نشده است، شایان ذکر است در چندین آزمایش واقعی اثر مضر کمی مشاهده شده است[۱۶].

کبالت (Co): عنصر آلیاژی کبالت اثر خیلی کمی داشته و اثر آن در مقادیر بیش از ۵۰ درصد و دمای ۸۵۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد ظاهر می شود. همچنین کبالت بر روی آلیاژهای حاوی ۲۲ تا ۲۹ درصد Cr در هوا یا اتمسفر گازهای سوختی اثر قابل ملاحظه ای ندارد. مولیبدن (Mo): عنصر آلیاژی مولیبدن معمولاً به عنوان عنصر مضر در نظر گرفته می شود. اگرچه اضافه کردن مولیبدن به فولادهای زنگ نزن ممکن است برای آزمایشهای خوردگی دمای اتاق و در محیطهای خاص مفید باشد، ولی استفاده از آن در دماهای بالا نامطلوب است. مقادیر کم مولیبدن (کمتر از ۰٫۰۱ درصد) ممکن است اثر کمی روی مواد پرآلیاژ داشته باشد.

اضافه کردن مقادیر بیشتر به فولادهای پرآلیاژ و یا مقادیر کمتر به فولادهایی که عناصر آلیاژی کمتری دارند می تواند باعث خوردگی ناگهانی^۱ شود.

^۱ - Catastrophic corrosion

مس (Cu): عنصر آلیاژی مس تا اندازه‌ایی می‌تواند مضر باشد. معمولاً مس به آلیاژهای مورد استفاده در دمای بالا اضافه نمی‌شود، هرچند که بعضی مواقع استفاده از آن در فولادهای زنگ نزن مقاوم به حمله شیمیایی مفید است. به هر حال استفاده از مس در دماهای بالا مضر است. همچنانکه در جدول (۴-۱۳) دیده می‌شود، دو آلیاژ مقاوم به حرارت باهم مقایسه شده اند: یکی بدون مس و دیگری حاوی ۳۸ درصد مس می‌باشد (هر دو آلیاژ حاوی ۰/۴۵٪ C، ۱۵/۳٪ Cr، ۳۵٪ Ni هستند) با مقایسه سرعت‌های خوردگی (برحسب میل در سال) در محیط‌های نشان داده شده، مشخص می‌شود که وجود مس در آلیاژهای مقاوم به حرارت مضر است [۱۳].

millimeter per year or mm/α				
Cu, %	Air Corrosion		Reducing Flue Gas at 1800 F	
	1800 F	2000 F	Low Sulfur	High Sulfur
0.00	0.46	1.22	0.46	1.30
1.38	0.99	1.37	1.09	6.9

جدول ۴-۱۳: اثر مس بر روی میزان خوردگی آلیاژهای ۳۵٪ Ni، ۱۵/۳٪ Cr، ۰/۴۵٪ C.

آرسنیک (As): اضافه کردن آرسنیک اثر خیلی کمی دارد. مدارکی وجود دارد که نشان می‌دهد وجود آرسنیک در فولاد معمولی جهت افزایش مقاومت خوردگی اتمسفری آن مفید

بوده ، ولی این اثر در دماهای بالا پدیدار نمی‌شود. نتایج خوردگی (برحسب میل در سال) در محیط‌های مختلف برای دو آلیاژ $30\text{Ni}-10\text{Cr}$ در جدول (۵-۱۳) مورد مقایسه قرار گرفته است. این دو آلیاژ یکی بدون آرسنیک و دیگری حاوی ۰/۰۸۶ درصد آرسنیک می‌باشد. [۱۳]

با مقایسه داده‌های موجود در جدول زیر می‌توان چنین نتیجه گرفت که وجود این مقدار از آرسنیک در آلیاژ $30\text{Ni}-10\text{Cr}$ نه مفید است و نه مضر.

(milimeter per year)				
As, %	Air Corrosion		Sulfur-Containing Flue Gas	
	1800 F	2000 F	Oxidizing-1800 F	Reducing-2000 F
0.00	0.28	0.79	0.18	0.43
0.086	0.28	0.99	0.28	0.30

جدول ۵-۱۳: اثر آرسنیک بر روی میزان خوردگی آلیاژهای $30\text{Ni}-10\text{Cr}$

وانادیم (۷): اضافه کردن وانادیم اثر مضر دارد. همه شواهد دلالت بر این دارند که وانادیم یک عنصر آلیاژی خیلی مضر برای آلیاژهای مقاوم به حرارت است. این موضوع به نقطه ذوب خیلی پایین اکسید آن (V_2O_5) نسبت داده می‌شود که باعث تسریع خوردگی، حتی به اندازه سرعت خوردگی ناگهانی می‌شود.

کربن(C): اضافه کردن کربن معمولاً اندکی مضر است، اثر مضر کربن در پدیده‌های حساس‌سازی^۱، پوسیدگی جوش^۲ و شکلهای دیگر خوردگی دمای پایین کاملاً مشخص است. لذا نمی‌توان اظهار داشت که کربن برای کاربردهای دمای بالا عنصر مطلوبی دارد.

وجود کربن در فولادهای حاوی Cr ۱۲٪ و فولادهای زنگ نزن ۸Ni-۱۸Cr به شدت نامطلوب شناخته شده است. هنگامی که مقدار کربن در فولادها بیش از ۱ درصد باشد، مقدار قابل توجهی کاربید تشکیل می‌شود. زمانی که فلز در شرایط حساس شدن یا پیرشدن^۳ قرار داشته باشد، تشکیل کاربید محتمل تر است.

فولادهای مقاوم به حرارت همیشه در این شرایط قرار دارند، زیرا کاربرد آنها معمولاً در دماهای بالاست. در تشکیل کاربید، مقداری از کرم‌هایی که معمولاً در زمینه فلز وجود دارند با ذرات کربن ترکیب شده و تشکیل کاربید کرم را می‌دهند. از این رو زمینه فلز از کرم خالی شده و فولاد حاصله خصوصیات خوردگی یک فولاد فقیر از کرم را پیدا می‌کند.

با توجه به این که فرمول شیمیایی تقریبی کاربید کرم Cr_3C_2 بوده و وزن اتمی کرم و کربن به ترتیب ۵۲/۰۱ و ۱۲ می‌باشد، می‌توان محاسبه کرد که برای هر واحد وزنی کربن چند واحد وزنی کرم جهت تشکیل کاربید مورد نیاز است، بنابراین می‌توان نوشت:

^۱ - Sensitization

^۲ - Weld decay

^۳ - Aged condition

$$\frac{4Cr}{C} = \frac{4 \times 52/01}{12} = \frac{208/04}{12} = 17/3 \quad (13-42)$$

از آنجایی که مقداری از کربن در زمینه فلز قابل حل می‌باشد، لذا نسبت ۱:۱۶ مناسبتر

است. بنابراین در محاسبه مقدار تقریبی کرم در آلیاژ ۲۰Ni - ۲۵Cr حاوی کربن کم

(۰/۳ % C) و زیاد (۱/۰۱ %) نشان داده شده در شکل (۲۲-۱۳) اطلاعات زیرقابل حصول

است [۱۳].

$$16c - Cr = Cr \text{ مقدار کل } Cr \text{ زمینه} \quad (13-43)$$

برای آلیاژ حاوی ۰/۳ درصد کربن خواهیم داشت:

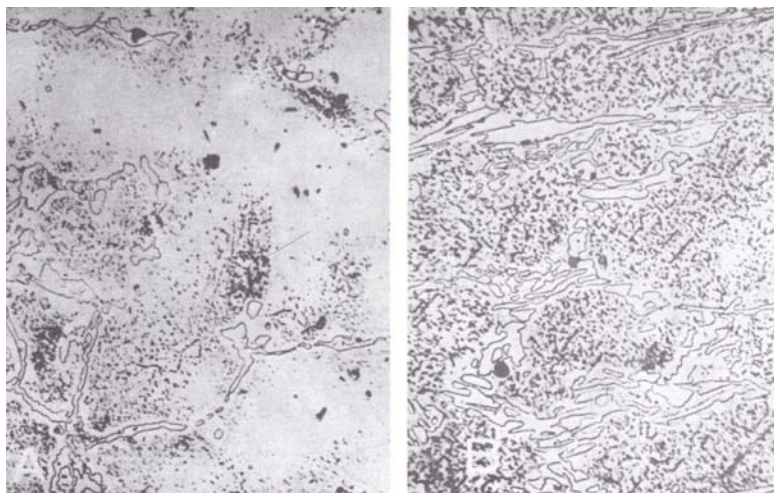
$$Cr = 26 - 16 (0/3) \text{ زمینه}$$

$$= 21/2 \% Cr$$

و برای آلیاژ حاوی ۱/۰۱c خواهیم داشت:

$$Cr = 26 - 16 (1/01) \text{ زمینه}$$

$$= 9/6 \% Cr$$



شکل ۲۲-۱۳: ساختار میکروسکوپی آلیاژهای Cr-۲۰Ni-۲۵ کم کربن (C ۰/۳٪ - A) و پرکربن

(C ۱/۰۱٪ - B) در بزرگ‌نمایی ۲۵۰

به نظر می‌رسد که موضوع فوق اشاره به حساسیت قابل ملاحظه آلیاژهای پرکربن به پدیده خوردگی دارد. آزمایشهای خوردگی دمای بالا در هوا بر روی این آلیاژها، نشان می‌دهد که کرم جهت ایجاد حفاظت از خوردگی به داخل لایه‌ی اکسید می‌رود. همچنین حفاظت ایجاد شده با کرمی که از فاز کاربید به داخل اکسید می‌رود یا از فاز زمینه انتقال می‌یابد تقریباً یکسان است.

یکی از دلایلی که سبب می‌شود کربن به صورت یک عنصر نامطلوب عمل کند تشکیل یک شبکه پیوسته از کاربیدهای درون شاخه‌ای^۱ (این کاربیدها به کاربیدهای اولیه یا یوتکتیک^۲ نیز معروفند) در آلیاژهای ریخته شده است، این کاربیدها اغلب بسیار مستعد به خوردگی

^۱ - Interdendritic carbides

^۲ - Primary or eutectic Carbides

هستند. این پدیده یک مشکل بسیار جدی در زمینه خوردگی مذاب محسوب می شود که البته درحوزه خوردگی گازهای داغ به میزان کمتری ایجاد مشکل می کند.

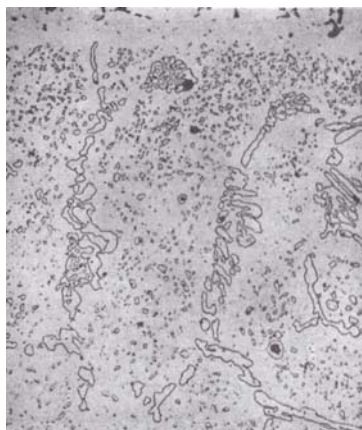
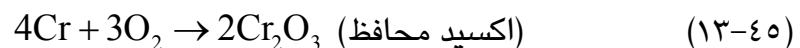
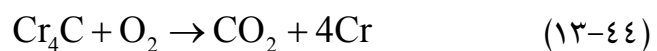
عناصر تشکیل دهنده کاربید ، مانند تیتانیم و کلمبیم اغلب به آلیاژها اضافه می شوند (مخصوصاً به آلیاژ نوع ۸Ni-۱۸Cr). این عناصر به صورت پایدار کننده های کاربید^۱ عمل می کنند. این عناصر نسبت به کرم میل ترکیبی بیشتری با کربن دارند و در نتیجه تشکیل کاربید داده و تمام کرم به صورت یک زمینه پیوسته باقی می ماند. کاربیدهای تشکیل شده به وسیله عناصر پایدار کننده به صورت ذرات بسیار کوچک و پراکنده یافت می شود (پراکندگی آنها در سراسر زمینه دانه نسبت به مرزدانه بیشتر است)، از این رو به موجب آن گسترش خوردگی بین دانه ای، کاهش قابل ملاحظه ای می یابد.

تاثیرتغییرات کربن در محدوده متوسط (۰/۳۲٪C) روی مقاومت خوردگی در دمای بالا برای آلیاژهایی که شامل مقادیر عمده ای از عناصر آلیاژی هستند بسیار ناچیز است. اگرچه از دست دادن حدود ۵٪ کرم زمینه در یک فولاد حاوی ۱۲٪ کرم یا یک فولاد ۸Ni-۱۸Cr ممکن است خطرناک باشد، ولی با غنی تر شدن آلیاژ مثلاً نوع ۲۰Ni-۲۵Cr این اثر تقریباً قابل صرف نظر است. علاوه براین ، آنچه که اهمیت دارد این است که ترکیب لایه های اکسید می تواند از ترکیب زمینه فلز باشد. به بیان دیگر، در هنگام خوردگی در دمای بالا باید

^۱ - Carbide stabilizers

به این موضوع توجه کرد که کرم می‌تواند از فلز زمینه یا از یک کاربید به داخل لایه اکسید محافظ پرکرم آمده باشد.

به احتمال قوی، چون معمولاً کربن‌زدایی^۱ در سطح فلز قبل از تشکیل اکسید اتفاق می‌افتد شکل (۲۳-۱۳)، لذا این عمل کرم را به زمینه بر می‌گرداند [۱۳]. بنابراین کاربید کرم در آلیاژهای پرکربن و کم کربن در دماهای بالا به یک اندازه مفید است. به وجود آمدن لایه محافظ Cr_2O_3 می‌تواند طبق واکنشهای زیر باشد:



شکل ۲۳-۱۳: شکل میکروسکوپی از مقطع عرضی آلیاژ مقاوم به حرارت بعد از وقوع خوردگی. اگرچه کاربیدهای اولیه و ثانویه در سرتاسر مقطع ظاهر شده‌اند، ولی آنها به دلیل کربن‌زدایی نمی‌توانند در سطح ظاهر شوند.

^۱ - Decarburization

رفتار نمونه‌هایی از نوع فولاد ۳۵Ni-۱۵Cr حاوی ۲ و ۴ درصد از عناصر آلیاژی مختلف

در هوا و در دمای (۲۰۰۰ °F) ۱۰۹۵°C در جدول (۱۳-۶) باهم مقایسه شده‌اند [۱۳].

این عناصر آلیاژی شامل تنگستن (W)، کلومبیم (Cb)، تانتال (Ta)، تیتانیوم (Ti)،

زیرکونیم (Zr)، بریلیم (Be)، وانادیم (V) و مولیبدن (Mo) هستند.

جدول ۱۳-۶: اثر عناصر آلیاژی مختلف روی خوردگی آلیاژ ۳۵Ni-۱۵Cr در هوا و در دمای (۲۰۰۰ °F) ۱۰۹۵°C

Behavior	% Alloy Additions 35Ni15Cr	Corrosion Rate Influence
Slightly Beneficial	2 and 4 Mo, 2 and 4 Zr, 2 and 4 Be, 2 W	Reduces Corr.
Slightly Harmful	4 W, 2 Ti	~ 1.5X
Harmful	4 Ti, 2 and 4 Cb, 2 and 4 Ta	2X or 3X
Extremely Harmful	2 and 4 V	~ 20X
[SOURCE: Brasunas, A. deS., Unpublished research.]		

شایان ذکر است که این نمونه‌ها در دوره‌های زمانی ۲۴ ساعته و به مدت ۱۰۰۰ ساعت

(۴۲ روز)، در معرض هوا و در دمای ۱۰۹۵°C (۲۰۰۰ °F) قرار گرفتند و سپس سرد شده و

توزین شدند.

۶-۱۱-۱۳- خلاصه

مقاومت خوردگی فلزات در هوا و در دماهای بالا به شدت تحت تاثیر توانایی آنها در تشکیل یک پوسته‌ی محافظ می‌باشد. مقدار حفاظت ایجاد شده به وسیله پوسته، بستگی به ترکیب پوسته و خصوصیات آن دارد. فاکتورهای زیرتعیین کننده‌ی طبیعت پوسته اکسیدی می‌باشد:

۱. ترکیب فلز

۲. ترکیب محیط اطراف

۳. دما

۴. زمان

خصوصیات زمان لایه اکسیدی از جمله: چسبندگی، انبساط حرارتی، مقاومت نفوذی، تبخیر شوندگی و غیره، ... به وسیله چهارعامل بالا تعیین می‌شود. عوامل دیگری مانند تغییرات ترکیب اتمسفر، نوسانات دما، حضور مقادیر کمی از عناصر آلیاژی، آلوده خوردگی اثرات مهمی داشته باشند.

غالباً تأثیرات این عوامل گزارش نشده و یا حتی شناخته شده نیستند و به نظرمی‌رسد که داده‌های آزمایش اشتباه بوده، و یا حتی باهم در تضادند.

هنگامی می‌توان رفتار این آلیاژ را بررسی کرد که همه عوامل فوق شناخته شوند، اما از آنجایی که معمولاً این کار امکان‌پذیر نیست، لذا باید آزمایشگاه اضافی انجام شود. هنگامی که نمونه‌های زیادی در یک بررسی خوردگی قرار بگیرند، اعتبار نتایج آزمایش افزایش می‌یابد.

چنین کاری برای آلیاژهای آهن - نیکل - کرم انجام شده است که حاصل آن نمودار^۱ داده‌های سه‌تایی است که خوردگی هوا را در چندین دما خلاصه می‌کند.

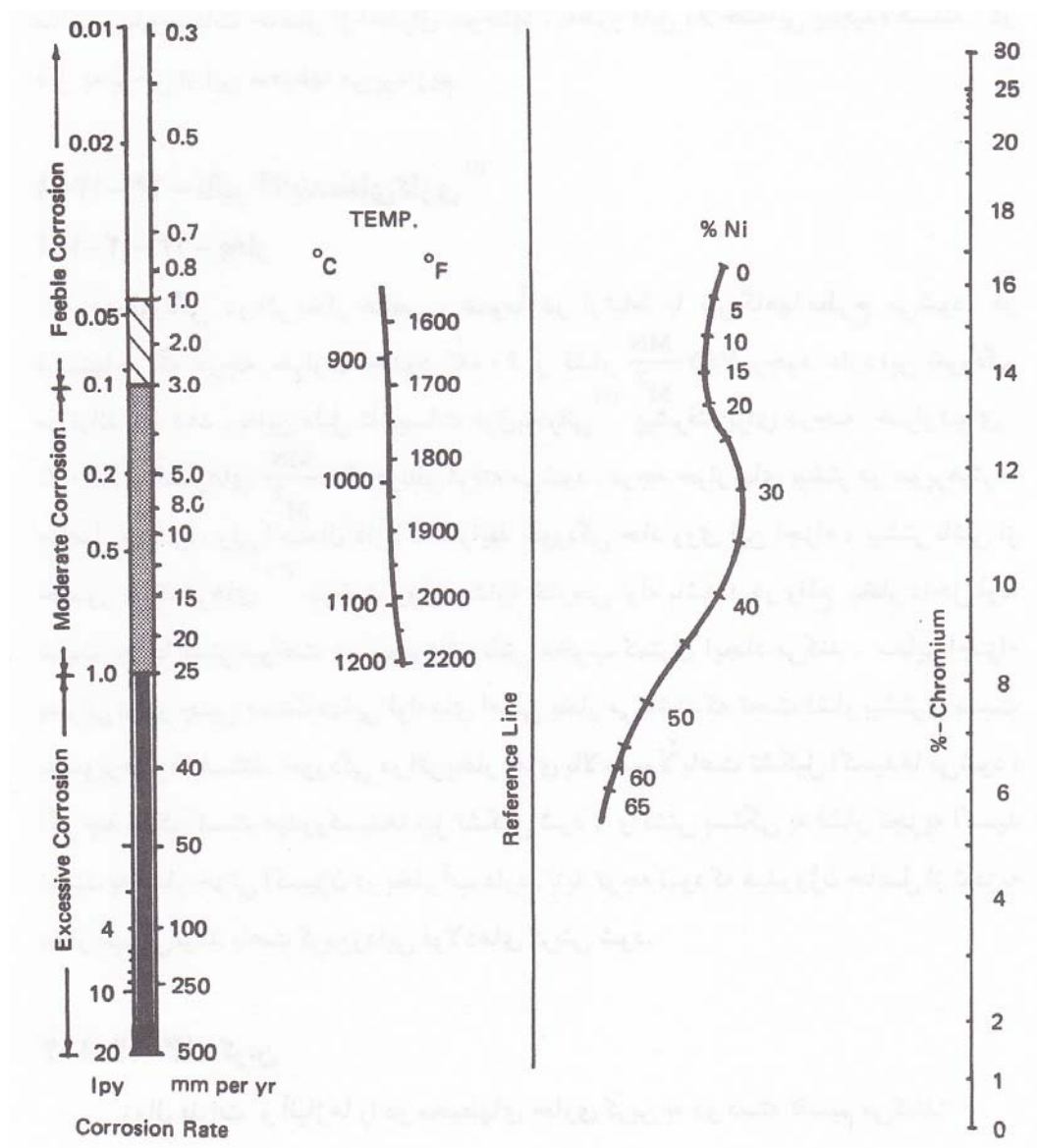
حتی نمودار فشرده‌تری نیز می‌توان رسم کرد که این مطالعات پژوهشی را در یک هموگراف خلاصه کند. به طور خلاصه شکل (۲۴-۱۳) سرعت خوردگی آلیاژهای آهن - نیکل - کرم را در هوا در محدوده وسیعی از دما، به طور خلاصه نشان می‌دهد [۱۳].

به وسیله این هموگراف می‌توان سرعت خوردگی احتمالی در درجه حرارت‌های مختلف و همچنین در محدوده وسیعی از ترکیب شیمیایی بدست آورد. به عنوان مثال از روی این شکل می‌توان پی برد که خوردگی احتمالی یک آلیاژ شامل ۱۴٪ Cr و ۳۰٪ Ni (و بقیه آهن)

^۱ - Chart

که به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا و در دمای 1900°F قرار گرفته است تقریباً ۰/۱ اینچ در

سال می باشد.



شکل ۲۴-۱۳: هموگراف مشخص کننده سرعت خوردگی آلیاژهای Fe-Ni-Cr در هوا. این نمودار براساس

آزمایشهای ۱۰۰۰ ساعته بدست آمده است.

۱۲-۱۳- خوردگی دمای بالا در محیط های کاری

در عمل محیط های کاری با حضور همزمان چند فاز گازی و احتمال وجود محصولات مذاب و یا رسوبات حاصل از احتراق سوختها به طور قابل ملاحظه ای پیچیده هستند. در

ذیل به برخی از این محیط ها می پردازیم:

۱-۱۲-۱۳- تاثیر آلاینده های گازی^۱

۱-۱-۱۲-۱۳- بخار

خوردگی در اثر بخار خالص، عموماً در ارتباط با نیروگاه ها مطرح می شود. در قسمت هایی

که درجه حرارت حدود 600°C و فشار $\frac{MN}{M^2}$ $7/5$ وجود دارد این خوردگی می تواند رخ

دهد. به این دلیل تاسیسات فوق بحرانی^۲ پیشرفته برای درجه حرارت های 650°C و فشارهای

$40 \cdot \frac{MN}{M^2}$ در نظر گرفته می شود.

درجه حرارت های بیشتر در سوپرهیترها حاصل می شود، ولی احتمال دارد که شرایط

خوردگی حاد روی این اجزاء بیشتر ناشی از حضور خاکسترهای^۳ سوخت روی جداره ی

^۱ - Gaseous pollutants

^۲ - Super – critical installations

^۳ - Fuel ashes

خارجی لوله باشد، در واقع بخار داخل لوله نسبت به خاکستر سوخت در سوپرهیتر نقش مخرب کمتری ایجاد می‌کند. سایر اجزاء بحرانی تر در چنین دستگاه‌هایی لوله‌های اصلی بخار می‌باشند که تحت فشار بیشتری نسبت به سوپرهیترها هستند. خوردگی در اثر بخار دمای بالا معمولاً باعث تشکیل اکسیدها می‌شود.

اگرچه ممکن است هیدروکسیدها نیز تشکیل شوند. واکنش بستگی به فشار تجزیه اکسید نسبت به فشار جزئی اکسیژن در بخار آب دارد. باید توجه نمود که هیدروژن حاصل از تجزیه بخار آب می‌تواند باعث کربن زدایی فولادهایی کربنی می‌شود.

۲-۱-۱۲-۱۳- کربن

زوال فلزات و آلیاژها را در محیط‌های حاوی کربن به دو دسته تقسیم می‌کنند:

۱- پودر شدن فلز^۱

پودر شدن فلزات به تخریب شدید فلز اطلاق می‌شود که بیشتر بر روی آلیاژهای پایه‌ی آهن، نیکل و کبالت در گازهای کربوره کننده (CO , CH_4) در دماهایی بین ۴۲۵ تا ۸۰۰

^۱ - Metal dusting

درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. در نتیجه این تخریب موضعی حفره‌هایی^۱ ایجاد که اغلب

توسط پودرگرافیت، فلز و کاربیدهای فلزی پر شده است.

علت اصلی پودر شدن فلز، غلظت زیاد CO یا هیدروکربنها در محیط است که باعث اکتیویته

بالای کربن به صورت موضعی در نزدیک سطوح فلز می‌شود. این حمله در حضور عناصر

W, Cr, CO, Ni, Mo, Fe در آلیاژ تسریع می‌شود.

این عناصر، کاربیدهای ناپایداری تشکیل داده و به طور پیوسته در حین فرآیند تجزیه

می‌شوند. با تشکیل این کاربیدهای داخلی افزایش حجم زیادی در شبکه ایجاد می‌شود که

باعث ایجاد تنشهای داخلی شده و موجب شکستگی و کندگی سطح فلز کربوره شده

می‌گردد.

سرعتهای زیاد افزایش کربن به محیط، پتانسیل‌های زیاد کربوره شدن در گاز و چغرمگی

پایین فلز از جمله عواملی هستند که موجب تشدید این پدیده می‌شود.

تحت برخی شرایط، به وسیله تزریق NH_3 ، بخار آب یا H_2S به محیط، می‌توان پودر شدن

فلز را کاهش داد. این عمل تا اندازه‌ایی به وسیله مسموم کردن مکانهای جذب CO در روی

سطح فلز، یا به وسیله اضافه کردن گوگرد یا نیتروژن در شبکه (باعث پایدار شدن

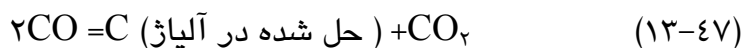
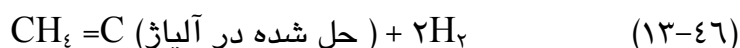
^۱ - Pits

کاربیده‌امی‌شود) یا به وسیله تشکیل لایه اکسید محافظ در روی سطح فلز(برای بخار آب) کاهش می‌یابد.

۲- کربوره شدن^۱ (کربن دهی - سمانتاسیون)

کربوره شدن یا عمل جذب کردن غالباً در دمای $800-1200^{\circ}\text{C}$ اتفاق می‌افتد. در این فرآیند، کربن به داخل آلیاژ نفوذ کرده و باعث کاهش خواص مکانیکی آن می‌شود. کربن با کاربید سازهای قوی مثل Ti , W , Cr و .. ترکیب شده و موجب رسوب کاربید و ایجاد تنشهای داخلی می‌شود.

در این حالت لایه‌های سطحی ترد ایجاد شده و تغییرات حجم همراه با بالارفتن غلظت کربن و اختلاف در ضرایب انبساط حرارتی بین نواحی کربوره و غیرکربوره شده می‌تواند تنش کششی خیلی زیادی را اعمال کند که باعث شکاف در لایه‌ی کربوره شده می‌شود. این فرآیند می‌تواند به وسیله واکنشهای زیرانجام شود :



^۱ - Carburization

هنگامی که غلظت کربن در آلیاژ از حد اشباع بیشتر شود، انواع مختلف کاربید رسوب

می‌کند، به عنوان مثال می‌توان به کاربیدهای زیر اشاره کرد:

M_2C - سمانتیت حاوی حداکثر ۱۵ درصد

M_7C_3 - کاربید کرم با شبکه تری گونال^۱ حاوی حداکثر ۵۵ درصد

$M_{23}C_6$ - کاربید کرم با شبکه مکعبی^۲ حاوی حداکثر ۳۰ درصد

M_3C_2 - کاربید کرم با شبکه ارترومبیک^۳ حاوی حداکثر ۲۰ درصد

در اینجا کاربید پایداری از نیکل وجود ندارد. به دلیل حلالیت بالای کربن در زمینه و

همچنین پایداری نسبتاً کم کاربیدها، آنها در سطح تشکیل نمی‌شوند. بنابراین سینتیکهای

کربوره شدن در ارتباط با نفوذ کربن به داخل آلیاژ است که معمولاً کنترل کننده سرعت

می‌باشد، اگر چه بعضی اوقات نفوذ کربن در فاز گازی کنترل کننده است.

استفاده از آلیاژهای پرنیکل در چنین محیط‌هایی دارای مزایایی است به عنوان مثال

استفاده از اینکونل یا آلیاژهای حاوی Si, Cr, Ni بالا. حضور عناصر آلیاژی که میل

ترکیبی زیادی با اکسیژن دارند، مثل سیلیسیم و آلومینیوم نیز می‌تواند مفید باشد، این

^۱ - Trigonal

^۲ - Cubic

^۳ - Orthorombic

عناصر قادر به تشکیل اکسیدهای محافظ حتی در محیط‌هایی با اکتیویته اکسیژن پایین هستند.

کربوره شدن باعث کاهش خواص مکانیکی یا زوال فلز به واسطه ترک خوردن سطح می‌شود. همچنین کربوره شدن می‌تواند موجب کاهش مقاومت اکسیداسیون شود، این مساله به ویژه در جایی که آلیاژ در معرض شرایط تناوبی اکسیداسیون و کربوره شدن قرارداد بیشتر مطرح می‌شود. به عنوان مثال، «پوسیدگی سبز»^۱ آلیاژهای Ni-Cr ۲۰٪ مقاوم به حرارت را می‌توان نام برد، در اینجا تشکیل کاربیدهای کرم مانع از تشکیل پوسته محافظ Cr_2O_3 می‌شود.

از طرف دیگر، اکسیژن به سرعت به داخل شبکه‌های کاربید نفوذ کرده و تشکیل لایه Cr_2O_3 را می‌دهد که به تدریج جانشین کاربید خواهد شد و باعث ایجاد سطح شکست سبز رنگ می‌شود.

^۱ - Green rot

۳-۱-۱۲-۱۳- سولفور

سولفیداسیون^۱ آلیاژها در دمای بالا که عموماً حفاظت آنها به وسیله لایه‌های اکسیدی SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 ایجاد می‌شود. خیلی سریعتر از اکسیداسیون اتفاق می‌افتد و این امر به خاطر طبیعت ناقص سولفیدهای تشکیل شده و نسبتهای حجمی نسبتاً بزرگ آنها و نقطه ذوب پایین و بالاخره توانایی آنها در تشکیل ترکیبات مختلط می‌باشد.

شدت حمله سولفیداسیون را می‌توان با ملاحظه سرعتهای خوردگی گزارش شده در جدول (۷-۱۳) مشاهده نمود [۱] سرعتهای خوردگی به خصوص هنگامی که ترکیبی از سولفیداسیون و اکسیداسیون وجود دارد بسیار سریع است.

بعضی از فرآیندهای شامل سولفور، به تنهایی و یا در ترکیب با گازهای دیگر (مثل H_2O , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, SO_2 و غیره) انجام میشود. در بعضی حالات که پتانسیل اکسیژن خیلی پایین است، ممکن است اکسیدهای محافظ قادر به تشکیل نباشند و سولفیدهایی با خاصیت محافظت‌کنندگی کم تشکیل شوند.

^۱ - Sulphidation

حتی اگر پتانسیل اکسیژن جهت تشکیل اکسید محافظ به قدر کافی زیاد باشد، ممکن است

نفوذ سولفور به داخل پوسته برای تشکیل سولفیدها در فصل مشترک اکسید / فلز کافی

باشد، که این امر باعث تجزیه و شکست پوسته اکسیدی می‌شود.

سولفور به راحتی به داخل پوسته‌های Cr_2O_3 که در محیط‌های حاوی سولفور قرار دارند

نفوذ می‌کند. مدارکی وجود دارد که نشان می‌دهد پوسته‌های اکسیدی Al_2O_3 به صورت

موانع خیلی بهتری در مقابل نفوذ سولفور عمل می‌کنند (پیش اکسیداسیون آلیاژهای

آلومینیوم دار جهت تشکیل Al_2O_3 می‌تواند مقاومت به سولفیداسیون را افزایش دهد).

جدول ۷-۱۳: ثابتهای سرعت سهمی ($\text{mg}^2\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) برای سولفیداسیون و اکسیداسیون فلزات و آلیاژها

(در دمای 800°C و $\text{PO}_2 = \text{PS}_2 = 1\text{atm}$)

Material	Sulphidation	Oxidation	Sulphidation Oxidation
Nickel	1.6 (650°C)	5.6×10^{-5}	2.9×10^4
Cobalt	8.9×10^{-1} (750°C)	4.5×10^{-4}	1.9×10^3
Chromium	2.5×10^{-1} ($\text{PS}_2 = 0.8\text{torr}$)	1.0×10^{-7}	2.5×10^6
Nickel-20/22 Chromium	9.1×10^{-2}	1.0×10^{-6} ($\text{PO}_2 = 0.1\text{ atm.}$)	9.1×10^4
Cobalt-20/25 Chromium	7.5×10^2 (35 Pct. H_2 / 65 Pct. H_2S)	1.4×10^{-7}	5.3×10^5

یک عیب بزرگ آلیاژهای مورد استفاده در دمای بالا این است که آنها جهت تشکیل اکسیدهای محافظ طراحی شده‌اند نه سولفیدهای غیرمحافظ، اکثر سولفیدهای فلزی در چنین آلیاژهایی دارای نقاط ذوب پایین بوده و قادر به تشکیل یوتکتیک‌هایی با نقاط ذوب خیلی پایین هستند، به عنوان مثال:

Ni_3S_2 - Ni با نقطه ذوب 645°C

FeS - Fe با نقطه ذوب 985°C

Co_3S_4 - Co با نقطه ذوب 880°C

CrS -Cr با نقطه ذوب تقریبی 1350°C

سولفید Al با نقطه ذوب تقریبی 1070°C

تشکیل سولفیدهای مذاب می‌تواند پوسته محافظ را به طور موضعی تخریب کرده و نهایتاً به داخل آلیاژ به صورت بین دانه‌ای نفوذ کند. حتی اگر سولفید ذوب نشود، می‌تواند نفوذ یونهای فلزی در عرض پوسه را زیاد کرده و در نتیجه باعث سرعت‌های زیاد و غیرقابل قبول رشد پوسته می‌شود.

نقطه ذوب خیلی پایین سولفید نیکل نشان می‌دهد که آلیاژهای پرنیکل در محیط‌های حاوی سولفور در معرض حمله خیلی سریع قراردارند. از این رو ممکن است انتخاب آلیاژهای پایه آهن بهتر باشد، زیرا اقتصادی تر بوده و تا اندازه‌ای مقاومت آنها در برابر سولفیداسیون بهتر است.

در مورد توسعه آلیاژهای مقاوم به سولفور تحقیقات کمتری صورت گرفته است، چنین آلیاژی باید پوسته‌ای محافظ تشکیل دهد، یعنی پوسته‌ای که پیوستگی و چسبندگی لازم را به آلیاژ دارا باشد و در حین کار ترک نخورد و در محیط نسبتاً آهسته رشد کند) بدون تبخیر اضافی. فلزات دیرگداز شبیه W, Nb, Ta, Mo مقاومت مناسبی در گازهای محتوی سولفور دارند، به طوری که آنها پوسته‌های سولفیدی نسبتاً محافظی تشکیل می‌دهند، اما این فلزات دارای معایبی نیز هستند از جمله: قیمت بالا، خواص مکانیکی نامطلوب و مستعد به اکسیداسیون ناگهانی در محیط‌های حاوی اکسیژن زیاد. اضافه شدن چنین فلزاتی به آلیاژهای آهن - نیکل یا پایه کبالت می‌تواند به توسعه مواد مقاوم به سولفیداسیون کمک کند.

۴-۱-۱۲-۱۳- هیدروژن

حمله به فلزات توسط هیدروژن به ندرت در اثر تشکیل لایه‌های سطحی است، چون گازها معمولاً در فلزات با یک سرعت نسبتاً بالایی قابل حل بوده و چنانچه هیدریدها نیز تشکیل شوند ناپایداری می‌باشند. اثر هیدروژن معمولاً تابع خاصیت احیایی آن روی عناصر مشخصی در آلیاژ است.

شاید مثالهای متداول برای این حمله کربن زدایی شده فولادها از طریق تبدیل کاربیدها به هیدروکربنهای فرار و همچنین تردی مس صنعتی^۱ به وسیله احیای اکسید بین دانه‌ای می‌باشند.

هیدروژن یک جزء بسیار مهم در اتمسفر کوره های مورد استفاده برای آنیلینگ براق یا برای لحیم کاری سخت بوده و در چنین حالت‌هایی دمای کاری ممکن است به 1200°C برسد. در محدوده علم مهندسی شیمی و متالورژی بسیاری از فرآیندهای هیدروژن دهی یا ترکیب مواد با هیدروژن با اتمسفرهایی غنی از هیدروژن در دماهایی حدود 600°C در فشارهایی حدود 1000 atm انجام می‌شود. از این رو بسیاری از مفاهیم حمله به فولادها توسط هیدروژن از تحقیق بر روی مشکلات رخ داده در صنعت شیمی حاصل می‌شود.

^۱ - Tough – Pitch Copper

۵-۱-۱۲-۱۳- نیتروژن

نیتروژن به تنهایی، معمولاً باعث ایجاد مشکلات جدی نمی‌شود (به عنوان مثال در هوا تشکیل اکسیدها غالب است هرچند که یک لایه داخلی از Cr_2N در زیر پوسته Cr_2O_3 مشاهده شده است). لیکن محیط‌های صنعتی (مثل $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$) می‌توانند موجب خوردگی جدی در دمای بالا شوند مخصوصاً اگر غلظت آمونیاک در محیط زیاد باشد. بعضی از فولادهای زنگ نزن مقاومت مناسبی به خوردگی در محیط‌های فوق دارند، ولی غالباً ضروری است از آلیاژهای پایه Ni-Cr برای محیط‌های حاوی آمونیاک زیاد در دماهای بیشتر از 500°C استفاده شود .

۶-۱-۱۲-۱۳- محیط‌های حاوی گازهای مختلط

همچنانکه قبلاً نشان داده شده، بسیاری از محیط‌های صنعتی شامل مخلوط پیچیده‌ای از گازها در دمای بالا می‌باشد و ممکن است پیشگویی مقاومت قطعات در چنین محیط‌هایی مشکل باشد. سه نوع کلی محیط‌های پیچیده ممکن است شناخته شود این سه محیط عبارت است از :

۱. مخلوطهایی شامل غلظت‌های نسبتاً زیاد هیدروکربنها، CO ، H_2 ، CO_2 ، H_2O . این

محیط‌ها، محیط‌های کربوره‌کننده هستند. این محیط‌ها موجب کاهش اغلب اجزاء فلز شده و

بنابراین اکسیدهایی به عنوان محصولات خوردگی تشکیل نمی‌شود. این اتمسفرها در صنعت

پتروشیمی ایجاد می‌شوند (به عنوان مثال در کوره‌های تجزیه اتیلن) اتمسفرهای ایجاد

شده در فرآیند تصفیه هیدروکربن‌ها احتمالاً شبیه این محیط‌هاست. همچنین ممکن است در

اینجا اکتیویته اکسیژن جهت اکسیداسیون همزمان آلیاژ بقدر کافی بالا باشد.

۲- اتمسفرهای غنی از اکسیژن مانند محصولات ایجاد شده در اثر سوختن هیدروکربن با

هوای اضافی. در اینجا محصولات اصلی خوردگی، اکسیدها هستند که می‌توانند فلز را

حفاظت کنند. اگرچه، مقادیر کم اما کافی ترکیبات سولفور، کربن و کلر که معمولاً به صورت

SO_2 ، CO_2 ، HCl ، H_2O بوده می‌تواند مهم باشند. H_2O می‌تواند سینتیک رشد پوسته

رابهبود بخشد، CO_2 می‌تواند سینتیک رشد را بهبود داده و در بعضی حالات باعث تشکیل

کاربید شود، HCl می‌تواند پوسته‌های اکسیدی را خراب کند، SO_2 می‌تواند تشکیل اکسید

مختلط و پوسته‌های سولفیدی دهد و همچنین سولفیداسیون داخلی را تشدید کند.

۳- اتمسفرهایی که ممکن است به طور همزمان کربوره کننده، اکسید کننده، سولفید کننده و

کلرایزینگ باشند. چنین محیط‌هایی به وسیله پتانسیل‌های نسبتاً پایین و اکسیژن و

پتانسیل‌های نسبتاً زیاد کربن، سولفور و کلر مشخص می‌شوند، برای مثال فرآیندهای تبدیل

ذغال، احتراق بستر سیال ذغال^۱ و ... را می‌توان نام برد.

شایان ذکر است که اطلاعات کمی در مورد رفتار مواد در چنین محیط‌هایی وجود دارد،

ولی در این زمینه تحقیقات گسترده‌ای در حال انجام است.

۷-۱-۱۲-۱۳- محصولات احتراق

مخلوط گازهای مختلف ناشی از احتراق سوختها، اتمسفرهایی ایجاد می‌کند که باعث

خوردگی داغ^۲ فلزات می‌شود. تقریباً همه سوخت‌های طبیعی و مصنوعی شامل هیدروکربن‌ها،

کربوهیدرات‌ها و یا ترکیبات پیچیده‌تر کربن هستند. بنابراین اجزاء اصلی محصولات

احتراق، اکسیدهای کربن و بخار آب همراه با نیتروژن باقیمانده از هوا می‌باشد. در شرایط

^۱ - Fluidized Bed Coal

^۲ - Hot Corrosion

احتراق ناقص، گازهای حاصل از احتراق ممکن است شامل هیدروژن ، هیدروکربنها و

مونواکسیدکربن (در نسبتهای محسوس) همراه با مقدار کمی اکسیژن باشد.

در صورتی که احتراق کامل باشد این گازهای احیا کننده کاهش یافته ، ولی مقدار زیادی

اکسیژن در گاز باقی می ماند. محدوده ترکیبات گازهای حاصل از احتراق برای سوختهای

مختلف در جدول (۸-۱۳) آورده شده است. [۱۷ و ۱۸].

در اغلب سوختها بعضی از ترکیبات سولفوری وجود دارد. بنابراین گازهای حاصل از

احتراق شامل دی اکسید سولفور، تری اکسید سولفور و در بعضی مواقع سولفید هیدروژن

است. بدیهی است که تحت شرایط کاری معمولی، برای تجهیزات، اتمسفرهایی که ترکیب

آنها با زمان تغییر می کند مطلوب نبوده و این عاملی است که می تواند باعث تشدید سرعت

خوردگی شود.

هنگامی که اتمسفر از حالت اکسیدکنندگی به احیاکنندگی تغییر کند، ساختار پوسته تشکیل

شده روی یک آلیاژ تغییر کرده و در نتیجه باعث ایجاد ترک و حفره در لایه می شود، در

نتیجه این لایه اکسیدی مانند یک پوسته چسبنده نمی تواند فلز را حفاظت کند.

یک نوع خاص خوردگی روی آلیاژهای نیکل - کرم و نیکل - آهن - کرم در اتمسفرهای

حاوی کربن که هم کربوره کننده و هم اکسید کننده می باشد در دماهایی حدود 1000°C

مشاهده شده است. این حمله به علت رنگ سطوح شکست، پوسیدگی سبز نامیده می شود.

این حمله مخصوصاً در اتمسفرهای آنیلینگ براق هنگامی که آنها به گازهای حاوی کربن یا

بخارها آلوده شوند رخ می دهد، این پدیده همچنین می تواند در اثر سوخت ناقص سوختهای

هیدروکربنی ایجاد شود. تحقیقات نشان می دهد که این نوع حمله به وسیله تغییرات دوره های

اتمسفر از حالت اکسیدکنندگی به احیاکنندگی به طور قابل ملاحظه ایی تشدید می شود [۱۹].

جدول ۸-۱۳: ترکیب گازهای حاصل از احتراق بعد از احتراق کامل سوختها

<i>Fuel</i>	<i>Waste gases (% by vol.)</i>		
	CO_2	H_2O	N_2
Bituminous coal	17-19	4-9	73-77
Anthracite	18-19	3-4	77-78
Lignite, peat, wood	17-18	10-16	66-72
Coke, charcoal	19-20	1-4	77-78
Petroleum products	13-14	11-14	73-75
Coal gas	8-11	20-22	69-71
Blast-furnace gas	22-25	0-2	74-77
Coke-oven gas	8-10	20-22	70-72
Producer gas	14-19	6-14	72-76
Water gas	13-16	15-18	67-71
Oil gas	9-11	18-22	68-72

۸-۱-۱۲-۱۳- خاکسترها

یکی از عوامل تخریب و ایجاد کننده خوردگی، محصولات حاصل از احتراق سوختها (از رسوب خاکسترها روی سطوح فلزات) است. خاکسترها معمولاً از مخلوط‌هایی پیچیده یا ترکیبات اکسیدی تشکیل شده اند و تغییر ترکیبات خیلی وسیع بوده به نحوی که ترکیب ثابت و مشخصی ندارند.

دامنه ترکیبات خاکستر سوخت‌های مختلف در سه دسته کلی در جدول (۹-۱۳) نشان داده شده است. [۲۰-۲۱-۲۲] حمله خوردگی به وسیله خاکستر به طور شدیدی بستگی به دما دارد، هنگامی که دما از نقطه ذوب یک جزء اصلی خاکستر بیشتر شود حمله به شدت تشدید می‌شود. این موضوع مخصوصاً در مورد خاکسترهای حاوی وانادیم حاصل از نفت‌های خام صادق می‌باشد. این نوع خاکستر برای آلیاژهای مقاوم به حرارت، در محدوده دمایی بالاتر از 650°C (نقطه ذوب پنتواکسید وانادیم V_2O_5) به شدت مضر می‌باشد.

سرعت حمله تابع سرعت حل شدن لایه اکسیدی محافظ در نمک مذاب بوده و حمله به فلز زیرین ممکن است بیشتر به شکل اکسیداسیون یا حمله توسط ترکیبات سولفور یا اجزاء فعال دیگر خاکستر باشد.

رسوبات تشکیل شده در ماشین‌های احتراق به وسیله بنزینهای با درصد اکتان بالا

$(C_8H_{18})^1$ ممکن است در دسته خاکسترها قرارگیرد، آنها متشکل از مخلوطهای اکسیدهای

سرب، برمورها و سولفاتهای مشتق شده از اضافه شونده‌های ضد انفجار^۲ هستند. بدیهی

است استفاده از این مواد علت اصلی خوردگی روی قسمت‌های بکار رفته در دمای بالاست.

خوردگی روی سوپاپهای تخلیه و شمع‌ها^۳ از این نوع می‌باشد.

تشکیل یک خاکستر همیشه مفید نیست، چرا که ممکن است یک لایه از مواد غیرفعال تشکیل

داده و از تماس عوامل فعال‌تر موجود در خود خاکستر یا اتمسفر محیط با فلز جلوگیری

کند. عمل سایش خاکستر نیز می‌تواند به عنوان یک عامل مخرب در نظر گرفته شود.

در جریانهای گازی با سرعت بالا (مانند توربین‌های گازی) سایش عامل مهمی در نظر گرفته

می‌شود.

جدول ۹-۱۳: ترکیب خاکسترهای سوخت

Ash composition (%)	Fuel		
	British coals *	Peat	Fuel oil
SiO ₂	25-50	20-50	2-20
Al ₂ O ₃	20-40	7-15	2-20
Fe ₂ O ₃	0-30	0-20	1-60
TiO ₂	0-3	—	—
CaO	1-10	5-30	0-10
MgO	0.5-5	5-25	—
Na ₂ O	1-6	0-6	1-30
V ₂ O ₅	—	—	5-60
SO ₃	1-12	5-20	7-30
Cl ₂	—	0-1	—
P ₂ O ₅	—	1-3	—

^۱ - High – Octane Petrols

^۲ - Anti – Knock Additives

^۳ - Sparking – Plug electrodes

۹-۱-۱۲-۱۳- هالوژنها و ترکیبات هالوژنی

هالوژنها مخصوصاً در محیط‌های دمای بالا مهم هستند، چرا که بسیاری از هالیدهای فلزی، فشار بخار نسبتاً پایینی دارند، بنابراین محصولات خوردگی بجای تشکیل لایه‌های سطحی محافظ تبخیر می‌شوند. این موضع مخصوصاً در حالتی که کرم و آلومینیوم هر دو یک جزء مهم آلیاژهای مقاوم به حرارت باشند صادق است. حمله اساساً روی فلزات صورت می‌گیرد تا روی اکسیدها. بنابراین لایه اکسیدی که در ابتدا تشکیل شده محافظت محسوسی را می‌تواند ایجاد کند. همچنین فعالیت هالوژنها در اتمسفرهای اسیدی مثل اسیدکلریدریک به طور قابل ملاحظه‌ایی می‌تواند سرعت اکسیداسیون در هوا را تشدید کند، این موضوع به خصوص در مورد آلیاژهای پایه مس صادق است.

۱۰-۱-۱۲-۱۳- کلر

کلر یک آلاینده بسیار مهم در ذغال‌سنگ‌ها ($0/7$ تا 2 درصد) محسوب می‌شود و گونه‌های گازی محتوی کلر می‌تواند در گازهای حاصل از احتراق وجود داشته باشد ($0/1$ درصد کلر در ذغال سنگ می‌تواند باعث ایجاد تقریباً 100 ppm HCl در گاز حاصل از احتراق شود). در چنین محیط‌هایی تخریب فلز با سرعت‌های سریع می‌تواند رخ دهد. سرعت تخریب فلز با

افزایش غلظت HCl افزایش پیدا می‌کند. اثرات مخرب این آلاینده کاملاً شناخته شده نیست، اما به نظر می‌رسد که این آلاینده در تشکیل گونه‌های فرار (مثل FeCl_2) دخالت داشته باشد. این امر ممکن است باعث افزایش تلفات فلز به واسطه یک مکانیزم انتقال فاز بخار یا به واسطه‌ی تکرار شکست پوسته‌ها (پوسته‌هایی که شامل تخلخل‌های ناشی از تشکیل گونه‌های فرار هستند) شود.

۲-۱۲-۱۳- تأثیر آلاینده‌های مذاب (خوردگی داغ)

واژه خوردگی داغ به اکسیداسیون تسریع شده آلیاژهای پایه آهن، نیکل و کبالت توسط نمک‌های مذاب اطلاق می‌شود. این خوردگی می‌تواند در گازهای احتراقی شامل مقادیر کمی از ناخالصی‌های نامشخص مانند سدیم، سولفور و وانادیم اتفاق بیفتد. شباهت‌هایی بین خوردگی نمک مذاب و خوردگی به وسیله محیط‌های گازی بیش از یک عامل اکسید کننده وجود دارد. اما تفاوت‌هایی نیز بین این دو نوع خوردگی وجود دارد، به عنوان مثال نمک‌های مذاب ممکن است به طور مستقیم با پوسته‌های محافظ واکنش دهند .

بنابراین رسوبات نمک زمانی در شتاب دادن به حمله موثرند که به صورت یک لایه مذاب روی فلز وجود داشته باشند (اگرچه رسوبات جامد نیز می‌توانند به وسیله فراهم نمودن پتانسیلهای عوامل اکسید کننده در فصل مشترک رسوب/ فلز روی خوردگی تاثیر گذارند).

طبیعت رسوب بستگی به سیستم دارد مثلاً در موتورهای توربین گازی هواپیما، آلاینده‌ی اصلی نمک سولفات سدیم (Na_2SO_4) است که به واسطه واکنش سولفور موجود در سوخت با هوای نفوذی^۱ تولید می‌شود.

در توربین‌های گازی که در کنار دریا استفاده می‌شود، رسوبها ممکن است شامل مقادیر بیشتری از کلرید سدیم (NaCl) و سولفات سدیم (Na_2SO_4) باشند. سوخته‌های مایع با کیفیت پایین می‌توانند شامل مقادیر کافی وانادیم باشند که نتیجتاً باعث ایجاد خاکسترهایی با نقطه ذوب پایین می‌شوند. این سوخته همچنین ممکن است روی پره‌های توربین و غیره رسوب کنند. در سیستم های احتراقی ذغال سنگ، رسوبات نمک، سرعت خوردگی را افزایش می‌دهند. (مثلاً در لوله‌های سوپرهیتر و رفورمر). چنین جهتی آشنایی با نمک‌ها، انواع ترکیبات نمک به همراه نقطه ذوبشان در جدول (۱۰-۱۳) آورده شده است [۱].

^۱ - Intake air

جدول ۱۰-۱۳: انواع ترکیبات نمک به همراه نقطه ذوب آنها

Consituent	m.p., °C	Consituent	m.p., °C
NaCl	800	FeO-FeS eutectic	940
KCl	776	Fe-FeS eutectic	965
Al ₂ (SO ₄) ₃	770	V ₂ O ₄	>1750
CaCl ₂	772	V ₂ O ₃	690
CrVO ₄	810	Na ₂ O.V ₂ O ₃	630
FeCl ₂	282	Na ₂ O.3V ₂ O ₃	621
FeVO ₄	816	2Na ₂ O.3V ₂ O ₃	620
Na ₂ SO ₄	884	2Na ₂ O.V ₂ O ₃	640
K ₂ SO ₄	1076	3Na ₂ O.V ₂ O ₃	850
MgSO ₄ decomp.	1124	10Na ₂ O.7V ₂ O ₅	573
NaVO ₂	630	Na ₂ O.V ₂ O ₄ .5V ₂ O ₃	625
Na ₂ SO ₄ - NaCl eutectic	625	5Na ₂ O.V ₂ O ₄ .11V ₂ O ₃	535
Na ₂ S ₂ O ₇	400	2MgO.V ₂ O ₃	835
K ₂ S ₂ O ₇	335	3MgO.V ₂ O ₃	1190
3K ₂ S ₂ O ₇ .Na ₂ S ₂ O ₇	280	Al ₂ (SO ₄) ₃ decomp.	770 → Al ₂ O ₃
Na ₂ Fe(SO ₄) ₃	624	CaSO ₄	1450
K ₂ Fe(SO ₄) ₂	618	Fe ₂ (SO ₄) ₃ decomp.	480 → Fe ₂ O ₃
Na ₂ Fe(SO ₄) ₂ .K ₂ Fe(SO ₄) ₃	552	NiSO ₄ decomp.	783 → NiO
Na ₂ Al(SO ₄) ₃	646	NaHSO ₄ decomp.	250 → Na ₂ S ₂ O ₇ + H ₂ O
K ₂ Al(SO ₄) ₃	695	CaV ₂ O ₄	778
ZnSO ₄ decomp.	740	Co ₂ V ₂ O ₇	820
Na ₂ S ₂ O ₇ decomp.	460	Ni ₂ V ₂ O ₇	820
MgV ₂ O ₆	700		
CoV ₂ O ₆	705		
NiV ₂ O ₆	720		

۱-۲-۱۲-۱۳- نمکهای وانادیم

اکثر سوختهای مایع ناخالص ، دارای وانادیم هستند که به آنها سوختهای درجه پایین^۱ گفته می‌شود. این سوختها دارای غلظت بالایی از وانادیم، گوگرد و سدیم می‌باشند. سوختهای درجه بالا^۲ دارای غلظت خیلی کمتری از این ناخالصی‌ها هستند. چنانچه از سوختهای درجه پایین برای احتراق در صنعت استفاده شود پدیده‌ی خوردگی ناشی از نمک‌های وانادیم اتفاق می‌افتد.

وانادیم یک گونه مخرب بوده و می‌تواند ترکیباتی با نقطه ذوب پایین تشکیل دهد که باعث زوال فلز و حل شدن لایه‌ی محافظ شود. تخریب‌های بیشتر در حضور واناداتهای وانادیل فلزات قلیایی^۳ اتفاق می‌افتد.

دراثر احتراق سوخت سریعاً ترکیبی (V_2O_5) با نقطه ذوب پایین تشکیل می‌شود ، بخارات این ترکیب با سولفات فلزات قلیایی ترکیبات کمپلکس را تشکیل می‌دهد و در نقاط سردتر روی لایه محافظ رسوب می‌کند.

^۱ - Low grade Fuels

^۲ - High grade Fuels

^۳ - Alkali metals Vanadyl Vanadates

به علت پایین بودن نقطه ذوب (رجوع به جدول ۱۰-۱۳) این ترکیبات به راحتی لایه‌های محافظ اکسیدی را درخود حل می‌کنند و منجر به خوردگی‌های بعدی می‌شوند. همچنین این مذابها باعث انتقال سریع گونه‌های مخرب گوگرد و اکسیژن به فلز زیرین شده و اجزایی که روی آنها تشکیل می‌شوند را مستعد خزش می‌کنند.

این مشکلات را می‌توان به کمک روشهای زیر کاهش داد:

۱. استفاده از سوخته‌های خالص‌تر
۲. اضافه کردن مواد نسوز (مثل BaO , CaO , MgO) به سوخت جهت تشکیل ترکیباتی با نقطه ذوب بالا.
۳. کنترل میزان هوای ورودی به سیستم برای احتراق ، به طوری که تشکیل اکسیدهای درجه پایین وانادیم ترغیب شود، یعنی به جای V_2O_5 , V_2O_3 و یا V_2O_4 تشکیل شود.
۴. تغییر در طراحی به صورتی که تشکیل رسوب کمتر شود.
۵. استفاده از آلیاژهای پرکرم (مثلاً اینکول ۶۷۱، Cr ۵۰ درصد - Ni).

محققین زیادی سرعت حمله خاکستر حقیقی و مصنوعی را بر روی آلیاژهای مختلف، باهم مقایسه کرده‌اند، ایوانز^۱ بیان کرده است که آلیاژهای کم نیکل یا آلیاژهای پایه نیکل (بدون آهن)^۲ نسبت به آلیاژهای پایه نیکل یا پایه کبالت مقاومت بیشتری به خوردگی وانادیم در دمای ۷۳۲°C دارند. [۲۳] هریس^۳ و دستیارانش نتیجه گرفتند که آلیاژهای نوع دوم چنانچه حاوی کمتر از ۳۰ درصد آهن، کمتر از ۲۰ درصد وانادیم و بیشتر از ۱۶ درصد کرم باشند مقاومت مطلوبی دارند. [۲۴].

همچنین ساچس و لويس^۴ دریافتند که آلیاژهای نیکل - کرم نسبت به فولادهای آستنیتی مقاومت بسیار بیشتری در برابر حمله وانادیم دارند. [۲۵].

۲-۲-۱۲-۱۳- سولفات فلزات قلیایی

در اینجا فرآیند خوردگی شامل یک مرحله اولیه نسبتاً بی خطر یا مرحله نهفتگی^۵ (آماده سازی) و به دنبال آن خوردگی ناگهانی^۶ می باشد. به محض از بین رفتن سطح محافظ این خوردگی به وسیله اثرات مکانیکی یا حرارتی اتفاق می افتد.

^۱ - Evans

^۲ - Nickel – Free iron – base alloys

^۳ - Harris

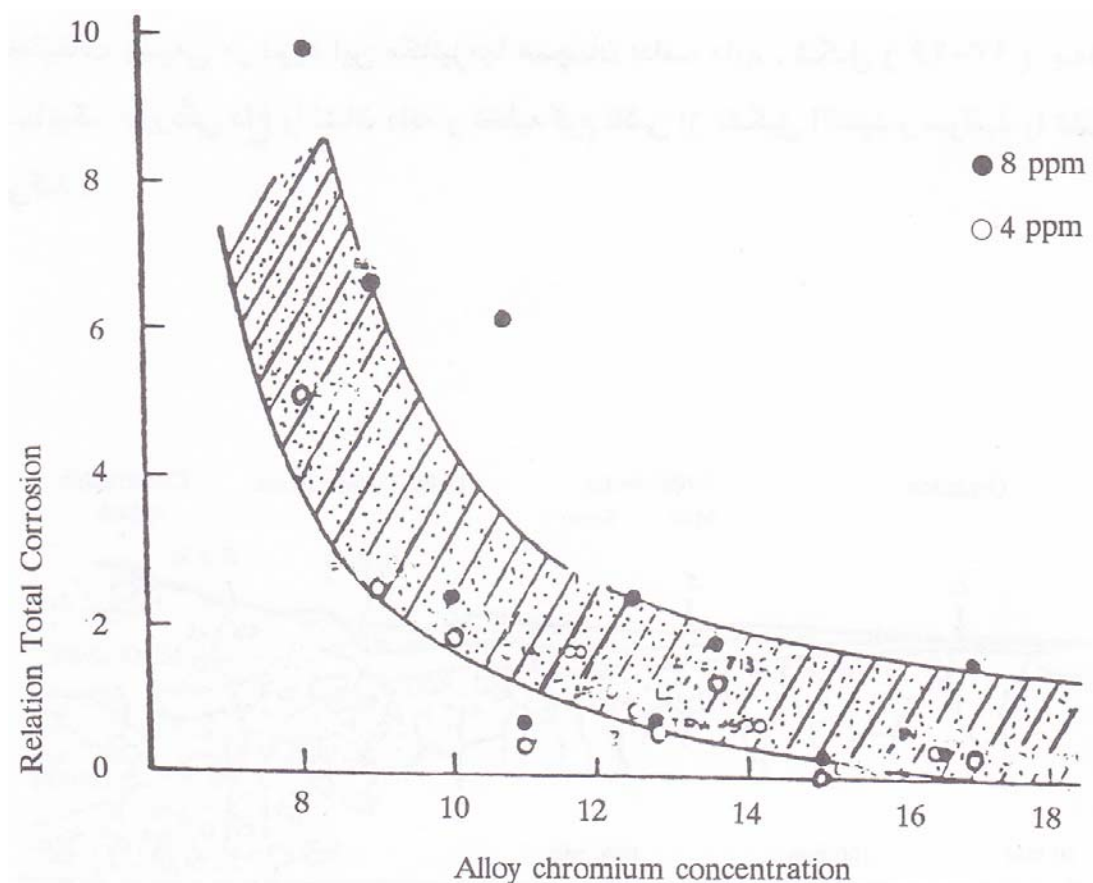
^۴ - Sachs and lewis

^۵ - Incubation – stage

^۶ - Catastrophic Corrosion

معمولاً آلیاژهای تشکیل دهنده اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) نسبت به آلیاژهای تشکیل دهنده اکسید کرم (Cr_2O_3) به خوردگی ناگهانی حساسیت بیشتری دارند. افزایش غلظت کرم در آلیاژهای نوع دوم مشاهده می‌شود. شکل (۲۵-۱۳) میزان خوردگی این آلیاژها را برحسب غلظت کرم نشان می‌دهد. [۱]. وجود مولیبدن در این آلیاژها موجب افزایش حساسیت به حمله می‌شود. در این رابطه آلیاژهای پایه کبالت معمولاً مقاومت بیشتری نسبت به آلیاژهای پایه نیکل دارند.

در خوردگی ناگهانی، درجه حرارت اثر پیچیده‌ای دارد. در درجه حرارت‌های پایین ($450^{\circ}C$) هنگامی که رسوب جامد است، سرعت حمله کم است. در دماهای متوسط، خوردگی زیاد است و بالاخره در درجه حرارت‌های بالا ($>980^{\circ}C$) که بالای نقطه شبنم سولفات سدیم (Na_2SO_4) است سرعت خوردگی مجدداً کاهش می‌یابد. حمله ناگهانی در دماهایی حدود نقطه ذوب نمک (یا مخلوط نمک‌ها) شروع می‌شود و سرعت حمله با افزایش دما افزایش یافته و به مقدار ماکزیمم خود در نقطه شبنم می‌رسد، سپس سرعت خوردگی سریعاً کاهش می‌یابد. در این حالت منحنی سرعت خوردگی برحسب دما زنگی شکل می‌باشد.



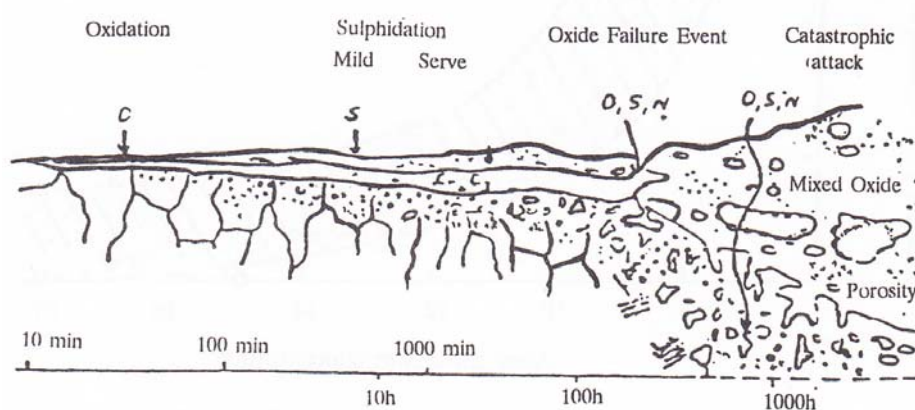
شکل ۲۵-۱۳: نمودار میزان خوردگی برحسب غلظت کرم آلیاژ

مکانیزمهای این نوع خوردگی پیچیده هستند. شروع خوردگی ناگهانی در ارتباط با شکست پوسته اکسیدی است، که به وسیله شکست مکانیکی لایه محافظ یا به وسیله روان شدن نمک انجام و معمولاً به صورت موضعی صورت می‌پذیرد. مرحله ناگهانی شامل فرآیند روان شدن نمک (اسیدی یا بازی) یا تاثیر گوگرد روی فرآیند خوردگی است.

تحقیقات وسیعی در مورد این مکانیزمها همچنان ادامه دارد. شکل (۲۶-۱۳) به طور

شماتیک خوردگی داغ رانشان داده و تخلیه کرم ناشی از تشکیل اکسید و سولفید را تشریح

می‌کند.



شکل ۲۶-۱۳: دیاگرام شماتیکی خوردگی داغ به صورت یک تابعی از زمان

۳-۲-۱۲-۱۳- خوردگی سمت آتش

این نوع خوردگی در لوله‌هایی که در معرض مستقیم شعله هستند، کوره‌ها و غیره دیده

می‌شود. این خوردگی به واسطه احتراق سوختهای فسیلی (ذغال سنگ- نفت و غیره که

منجر به ایجاد رسوب می‌شوند) رخ می‌دهد. ترکیب چنین رسوباتی بسیارمتغیر بوده و

بستگی به سوخت مصرفی تاسیسات دارد.

این خوردگی همان خوردگی داغ بوده که در این قسمت‌ها خوردگی سمت آتش نامیده می‌شود. ذغال سنگ تمایل به تولید مقادیر زیادی خاکستر دارد که ناشی از وجود درصد بالایی (تا ۲۵ درصد) از آلومینوسیلیکات‌ها^۱ در مواد خام است. سوخت‌های نفت در اثر احتراق، خاکستر کمتری تولید می‌کنند (این سوخت‌ها شامل تنها ۰/۲ درصد آلومینوسیلیکات‌ها هستند) ولی می‌توانند شامل درصدهای نسبتاً بالایی از فلز قلیایی، سولفور و وانادیم باشند. در جدول (۹-۱۳) انواع خاکسترهای سوخت حاصل از احتراق آورده شده است.

۳-۱۲-۱۳- حمام‌های نمک مذاب

از انواع حمام‌های نمک مذاب در صنعت استفاده می‌شود. بین نمک مذاب و اجزاء فلزی داخل حمام و یا ظرف‌های نگهدارنده حمام واکنش‌های زیادی انجام می‌گیرد. حمام‌ها شامل مخلوطی از نیترات‌ها، کربنات‌ها یا هالیدهای فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی هستند. این ترکیبات معمولاً قابلیت حل کردن اکسیدها یا فلزات را دارند.

بنابراین اگر چه حمام‌های نمک ممکن است به قدر کافی جهت تشکیل یک لایه اکسید روی سطح آلیاژ، اکسید کننده باشند، ولی این پوسته اکسیدی در نمک مذاب حل شده و نمی‌توانند

^۱ - Alumino – Silicates

به عنوان یک لایه محافظ عمل کند ، بنابراین خوردگی به طور یکنواخت و پیوسته پیشرفت خواهد کرد.

در برخی حالات ممکن است اجزاء نمک در داخل آلیاژ جذب شوند که می تواند نتایج ناگوار و در برخی حالات نتایج مفیدی را ایجاد کند. در حمامهای حاوی بوراتها ممکن است احیای اکسید بور توسط اجزاء فعالی مثل آلومینیوم انجام شود و در نتیجه بور به داخل آلیاژ نفوذ کند . در آلیاژهای پایه نیکل، نفوذ بور به داخل آلیاژ ممکن است باعث ایجاد یک یوتکتیک با نقطه ذوب پایین شود که موجب افت خواص آلیاژ می گردد. از طرف دیگر حمامهای سیانید قلیایی جهت عملیات حرارتی قطعات فولادی استفاده می شوند، در این حمامها کربن و نیتروژن در فولاد نفوذ کرده ، ایجاد یک سطح سخت می کند، به دلیل مذاب بودن نمک سیانید، آسیبهای جدی به ظرف حامل نمک وارد می شود.

۴-۱۲-۱۳- فلزات مذاب

اگر یک آلیاژ جامد در تماس با یک آلیاژ مذاب قرار بگیرد. بطور شدیدی در آن حل می شود. بدون تشکیل ترکیبات پایدار، پیشرفت حمله به وسیله حل شدن در آلیاژ مذاب انجام می شود . حال اگر یک ترکیب بین فلزی پایدار تشکیل شود این ترکیب دارای نقطه ذوبی بالاتر

از دمای ذوب آلیاژ خواهد بود و لذا یک لایه‌ای از این ترکیبات روی فصل مشترک تشکیل خواهد شد. بنابراین سرعت حمله کاهش یافته و به وسیله نفوذ در حالت جامد کنترل می‌شود.

در این صورت حمله‌ایی به مراتب خطرناکتر می‌تواند در حضور تنش اتفاق بیفتد، چرا که ممکن است آلیاژ مذاب یا محصولی از آن (ناشی از واکنش آن با آلیاژ جامد) در طول مرزدانه‌ها نفوذ کرده و در نتیجه باعث تردی و کاهش استحکام آلیاژ شود.

۵-۱۲-۱۳- تاثیر جامدات

ذرات جامد که با سرعت زیاد حرکت می‌کنند می‌توانند سبب سایش یا خوردگی سایشی گردند. عمل سایش^۱ توسط ذرات جامدی ایجاد می‌شود که درون محیط سیال به طور آزادانه در یک زاویه‌ای نسبت به جهت جریان سیال حرکت می‌کنند و دائماً قسمتهایی از محیط انتقال دهنده سیال را جدا می‌کنند. این پدیده در بسیاری از فرآیندهای صنعتی نظیر: بویلرهای ذغال سنگ^۲، گازی‌کننده‌های ذغال سنگ^۳، محفظه‌های احتراق با بستر سیال^۱ و توربین‌های گازی^۲ اتفاق می‌افتد.

^۱ - Wear

^۲ - Coal Fire Boilers

^۳ - Coal – gasification

سایش فلزات پدیده‌ی پیچیده‌ای است . در حالت‌هایی که خواص ساختاری مواد در سطح در

اثر واکنشهای شیمیایی با محیط به طور پیوسته تغییر می‌کند، پدیده مزبور بسیار پیچیده

بوده و پیش‌بینی‌ها مشکل می‌باشد. واکنشهای شیمیایی می‌توانند سطح را بسته به نوع

آلیاژ و ماهیت واکنشها تضعیف و یا تقویت کنند.

همچنین پدیده سایش از طریق شکسته شدن و از بین رفتن اکسیدهای سطحی به وسیله

ذرات ساینده پیچیده‌تر می‌شود، زیرا که در این حالت دسترسی محیط خورنده به سطح فلز

فراهم می‌شود. هم اکنون تحقیقات زیادی در زمینه مطالعه اثر متقابل سایش/ خوردگی در

دمای بالا در حال انجام است. نتایج در مراحل اولیه می‌باشد و هنوز گسترش نیافته است.

نرخ کاهش وزن فلز در این فرآیند عموماً بیشتر از نرخ مورد انتظار در پدیده سایش یا

خوردگی به تنهایی است. عموماً در این فرآیند یک سرعت حدی وجود دارد که در زیر آن،

سرعت سایش مسئله ساز نیست، هرچند هنوز روشن نیست که این حد مربوط به سرعت

، اندازه حرکت و یا نیروی ذرات برخورد کننده است.

۱۳-۱۳- خوردگی داغ در مسیر دود خروجی از دیگهای بخار و نحوه کنترل آن

همچنان که ذکر شد، در دیگهای بخار زمانی که از سوختهای سنگین نظیر مازوت استفاده شود، گوگرد و ترکیبات گوگردی موجود در سوخت در محفظه احتراق با اکسیژن ترکیب شده و دی اکسید گوگرد تشکیل می شود که این ماده در اثر اکسید شدن به تری اکسید گوگرد تبدیل می شود.

گاز تری اکسید گوگرد با بخار آب موجود در منطقه دودکش تشکیل اسید سولفوریک می دهد. [۳۶].

پدیده خوردگی ناشی از اسید سولفوریک ممکن است در مناطقی نظیر: اکونومایزر، پری هیتراهای هوا، دودکش و مسیرهای دود خروجی واقع شود. این خوردگی مخصوصاً در مقاطع انتهایی پری هیترها، جایی که درجه حرارت دود خروجی کاهش می یابد، قابل توجه است. از مهمترین روشهای کنترل خوردگی ناشی از اسید سولفوریک، بالا نگهداشتن درجه حرارت دود خروجی می باشد. غالباً این درجه حرارت نبایستی از 150°C کمتر شود.

همچنین از راه‌های کاهش خوردگی در درجه حرارت پایین، می‌توان به احتراق با هوای اضافی کم^۱ اشاره کرد.

احتراق با هوای اضافی کم در جلوگیری از تشکیل تری اکسید گوگرد در گاز خروجی و کاهش خوردگی در قسمت های کم حرارت بسیار موثر بوده و در اکثر نیروگاه‌ها به کار می‌رود.

ضمناً استفاده از ترکیبات منیزیم که غالباً برای کنترل خوردگی در درجه حرارت بالا (لوله‌های سوپرهیتر) مورد استفاده قرار می‌گیرد، نیز برای کاهش اثرات تبدیل دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد موثر می‌باشد [۲۷].

ضمناً به جز موارد فوق، استفاده از عناصر مقاوم در برابر خوردگی اسید سولفوریک ، مانند اعمال پوشش‌های مناسب نظیر برخی لعابها^۲ در داکت‌های (مسیرهای) دود خروجی برای این منظور مناسب می باشد [۲۷] .

لازم به ذکر است که خوردگی نقطه شبنم اسیدی و روش های دیدبانی این خوردگی در فصل ۱۵ مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

^۱ - Low excess air

^۲ - Enameled

۱۴-۱۳- خوردگی لوله‌های سوپرهیت‌ر دیگهای بخار (سمت آتش) و نحوه کنترل آن

۱-۱۴-۱۳- مقدمه

از شروع دهه پنجاه، در دیگهای بخار^۱ نفت کوره به دلایل اقتصادی جایگزین ذغال سنگ گردید. این جایگزینی سبب تشدید مشکلات خوردگی در سمت آتش^۲ این واحدها شد. این مشکلات ناشی از وجود عناصر خوردنده‌ای همچون وانادیم، سدیم و گوگرد در این نوع سوخت می‌باشد، عناصر مذکور منجر به خوردگی و گرم شدن بیش از حد^۳ جداره‌های فلزی در بخشهای مختلف دیگ بخار می‌گردند. همچنین استفاده از نفت کوره سبب نشر دوده‌های اسیدی در نیروگاه و پدید آمدن خوردگی‌های متعاقب آن می‌شود [۲۸].

خوردگی ناشی از این نوع سوخت اولین بار در شمال آمریکا و در سال ۱۹۵۰ به عنوان یک مشکل جدی مطرح شد. به دلایل خسارتهایی که نفت کوره برواحدهای مختلف نیروگاه تحمیل می‌کرد، از همان ابتدا محققین در صدد رفع این مشکلات برآمدند و راه‌حل‌های مختلفی ارائه نمودند. در این بخش مکانیزم خوردگی ناشی از سوزاندن نفت کوره (خوردگی خاکستر سوخت) و راه‌حل‌های پیشنهاد شده برای کاهش آن بررسی می‌شود.

^۱ - Boilers

^۲ - Fireside

^۳ - Overheating

همچنین روشی عملی و اقتصادی برای کاهش ضایعات دیگ بخار ارائه می‌گردد. به طور کلی عوامل موثر بر خوردگی خاکستر سوخت عبارتند از: کیفیت سوخت، عملکرد دیگ بخار و طراحی آن [۲۸].

در زمینه طراحی دیگهای بخار باید توجه داشت که پوششها و آلیاژهای پرکرم، لایه‌های محافظ پایداری را در سطح لوله‌ها ایجاد می‌کنند که در کاهش میزان خوردگی خاکستر سوخت موثر است با این وجود هیچ ماده‌ای وجود ندارد که به طور کامل در برابر خوردگی خاکستر سوخت مقاوم باشد. تحقیقات پیرامون طراحی و عملکرد بهتر دیگهای بخاری که از جیوه برای انتقال حرارت سیال در قسمت‌هایی از مدار لوله‌ها استفاده می‌شود، ضایعات ناشی از این نوع خوردگی مشهود است. افزایش دمای لوله‌های فلزی به بالاتر از ۱۲۲۵ درجه سانتیگراد که ناشی از فشار استاتیک جیوه حاصل از فشار بخار اشباع می‌باشد، سبب ذوب شدن خاکستر سوخت می‌شود. رسوبات خاکستر سوخت ذوب شده به عنوان عامل خورنده قوی شناخته شده‌اند. [۲۹].

به طور کلی خوردگی خاکستر سوخت^۱ هنگامی روی می‌دهد که لایه‌های اکسید آهن محافظ که بطور طبیعی در طی عملکرد دیگ بخار در روی سطح لوله‌ها تشکیل می‌شوند توسط ترکیبات وانادات مذاب حل شوند. ترکیبات وانادات کاتالیزورهای اکسیداسیون خوبی می‌باشند و به اکسیژن و سایر گازها اجازه می‌دهند که به طور سریع در سطح فلزات نفوذ نمایند. به محض اکسیداسیون فلز، این سیکل مجدداً تکرار می‌شود و سبب افزایش میزان خوردگی می‌گردد [۲۹].

در قرن اخیر، دیگهای بخار با بکار بردن دما و فشار بخار بالاتر، روند روبه رشد را می‌گذرانند، اما زمانی که دمای بخار افزایش می‌یابد، دمای لوله‌های فلزی نیز بالا می‌رود و رسوبات خاکستر سوخت ذوب شده و خوردگی بیشتر روی می‌دهد. براین اساس پس از سال ۱۹۶۵ میلادی اکثر واحدهای نیروگاهی، جهت اجتناب از خوردگی خاکستر سوخت دمای بخار موجود را حداکثر تا 540°C طراحی کردند.

خوردگی خاکستر سوخت در واحدهای جدید در بخش‌های لوله‌های سوپرهیتر و ری‌هیتر رخ می‌دهد. این لوله‌ها، باید بالاترین دمای بخار را تحمل کنند. این لوله‌ها در مسیر انتهایی گردش دیگ بخار قرار دارند. که در آنجا بخارها جمع شده و به طور مستقیم به توربین

^۱ - Oil ash corrosion

وارد می‌شود از آنجایی که این لوله‌ها بیشترین دما را تحمل می‌کنند، لذا جهت خوردگی خاکستر سوخت بسیار مناسب و آماده می‌باشند. مفاهیم بنیادی و پایه مربوط به خوردگی خاکستر سوخت و محاسبات محافظتی آن که از سال ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۵ صورت گرفته است تاکنون بدون تغییر باقی مانده است. با وجود دانسته‌های جدید درباره‌ی این مشکل و تجربیات بسیار زیاد، هنوز تحقیقات پیرامون آسیب‌های خوردگی خاکستر سوخت ادامه دارد [۲۹].

روش متداول و اقتصادی برای کنترل خوردگی‌های ناشی از سوزاندن نفت سنگین (نفت کوره) افزودن سوسپانسیون اکسید منیزیم به سوخت سنگین نیروگاه‌ها می‌باشد. اکسید منیزیم طی واکنش‌هایی که با ترکیبات خورنده خاکستر نفت کوره می‌دهد منجر به افزایش نقطه ذوب آنها می‌شود. با افزایش نقطه ذوب محصولات به وجود آمده بر روی لوله‌های ری هیتر و سوپرهیتر، خوردگی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، اکسید منیزیم با ممانعت از تشکیل تری اکسید گوگرد (SO_3) در درجه حرارت بالا و نیز پائین آوردن نقطه شبنم اسیدی، از به وجود آمدن اسید سولفوریک متراکم شده بر روی تجهیزات بخش‌های درجه حرارت پائین شامل (اکونومایزر مسیر عبور گاز، گرمکن هوا و فن‌ها) جلوگیری کرده، خوردگی آنها را به نحو مؤثری کاهش می‌دهد. همچنین اکسید منیزیم به مقدار زیادی انتشار دوده‌های اسیدی را در اتمسفر کاهش می‌دهد. افزودن سوسپانسیون اکسید منیزیم

به سوخت نیروگاه‌ها علاوه بر رفع مشکلات فوق ، از لحاظ اقتصادی نیز برای نیروگاه‌ها سودمند بوده ، مقدار زیادی محصول ثانویه و انادیم به وجود می‌آورد [۳۰] .

در طی دهه‌های گذشته به منظور پائین آوردن هزینه تولید برق ، استفاده از نفت کوره در نیروگاه‌های کشورهای صنعتی به طور مداوم در حال افزایش است ؛ ولی استفاده از این نوع سوخت مشکلات و محدودیت‌هایی نیز به دنبال دارد. عملاً در طی مسیر انتقال دود خروجی از اکونامایزر تا دودکش ، احتمال بروز مشکل وجود دارد، البته ایجاد مشکلات با افزایش گوگرد موجود در مازوت افزایش می‌یابد . ایجاد لجن و خوردگی در مخازن ذخیره سوخت ، گرفتگی فیلترهای مسیر انتقال سوخت ، ایجاد رسوب در قسمت گرمکن سوخت ، گرفتگی و سائیدگی در مشعل‌ها ، خوردگی در محفظه‌ی احتراق و کوره ، ایجاد دوده و تجمع آن در پیش گرمکن‌های هوا ، تشکیل رسوب بر روی لوله‌ها و ایجاد خوردگی از اهم این مشکلات می‌باشد [۳۰] .

۲-۱۴-۱۳- مکانیزم خوردگی ناشی از سوزاندن نفت کوره

به منظور بررسی مکانیزم این نوع خوردگی ، مشکلات خوردگی ناشی از سوزاندن نفت کوره به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شود:

الف) خوردگی و آلودگی^۱ در درجه حرارت بالا و حرارت دیدن بیش از حد^۲

^۱ - Fouling

^۲ - Overheating

تجهیزات :

با افزایش درجه حرارت، فلزات با اکسیژن اتمسفر وارد واکنش می‌شود و تولید اکسیدهای فلزی می‌کنند. لایه‌های اکسید تولید شده به جداره فلز می‌چسبند؛ گاهی چسبندگی و مقاومت لایه‌های اکسیدی به جداره‌های فلز بسیار زیاد است، به نحوی که از تماس اکسیژن با فلز جلوگیری به عمل می‌آورند. این عمل فلز را محافظت نموده و از اکسید شدن بیشتر آن ممانعت به عمل می‌آورد [۳۱].

در مورد دیگ‌های بخار نیز این مسأله صادق است. به دلیل وجود عناصر خورنده‌ای مانند وانادیم، گوگرد و سدیم مشکلاتی به وجود می‌آید؛ در اثر احتراق سوخت، وانادیم به پنتواکسید وانادیم و سدیم به اکسید سدیم تبدیل می‌شود. این امر منجر به تشکیل ترکیبات یوتکتیک با نقطه ذوب پائین، در مناطق درجه حرارت بالا می‌شود. این ترکیبات از سولفات‌ها و واناداتهای کمپلکس تشکیل شده و دارای نقطه ذوبی در محدوده‌ی $540-880^{\circ}\text{C}$ هستند ذوب شدن این ترکیبات باعث خوردگی شدید تجهیزاتی می‌شود که در تماس با این مذاب قرار گرفته‌اند [۳۱].

ب) آلودگی و مسدود شدن تجهیزات در درجه حرارت بالا در اثر ایجاد محصولات چسبناک و خورنده.

ج) مشکلات ناشی از تری‌اکسید گوگرد (SO_3)

بخش عمده گوگرد موجود در نفت، عمدتاً به دی‌اکسید گوگرد (SO_2) تبدیل می‌شود.

این تبدیل براساس واکنش زیر صورت می‌گیرد:



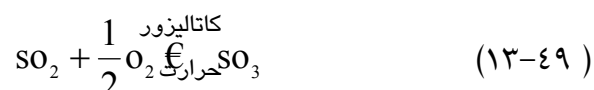
درصد کمی از این گوگرد به تری اکسید گوگرد اکسید می شود . تشکیل تری اکسید گوگرد در دیگ های بخار فرایند پیچیده ای است که مکانیزم های زیر برای آن ارائه شده است:

(۱) اکسیداسیون دی اکسید گوگرد توسط اکسیژن مولکولی

(۲) اکسیداسیون دی اکسید گوگرد در شعله توسط اکسیژن اتمی .

(۳) اکسیداسیون کاتالیزوری روی دی اکسید گوگرد.

آزمایش های زیادی ، اکسیداسیون کاتالیزوری را بزرگترین منبع تولید تری اکسید گوگرد می دانند [۳۱] .



فعالترین کاتالیزورهای موجود در رسوبات نفت سنگین عبارتند از:

پنتااکسید وانادیم (V_2O_5) و اکسید آهن (Fe_2O_3) . تبدیل دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد توسط این کاتالیزورها به درجه حرارت و میزان هوای اضافی ارتباط مستقیم دارد ، این تبدیل در محدوده درجه حرارت $550 - 900^\circ C$ صورت می گیرد. دی اکسید گوگرد و تری اکسید گوگرد در درجه حرارت های بالا با فلزات و اکسیدهای آنها وارد واکنش شده ، سولفات ها و سولفیدها را به وجود می آورند . تبدیل کاتالیزوری تری اکسید گوگرد منجر به افزایش آلودگی در دیگ بخار می شود. از طرفی دیگر با افزایش این رسوبات شرایط مناسب تری برای واکنش تولید دی اکسید گوگرد ایجاد می شود [۳۲] .

د) خوردگی درجه حرارت پائین در اکونومایزر (پیش گرمکن هوا)^۱، گرمکن هوا، لوله‌های

آب، فن‌ها و غبارگیری‌های هوا توسط اسید سولفوریک کندانس شده در جریان گازی.

ه) آلودگی تجهیزات در درجه حرارت پائین:

تری اکسید گوگرد تشکیل شده با بخار آب حاصل از احتراق، ترکیب شده و تولید اسید

سولفوریک می‌نماید.



مقدار اسید سولفوریک به وجود آمده با تغییرات درجه حرارت ارتباط دارد؛ با کاهش

درجه حرارت میزان این تبدیل افزایش می‌یابد. اسید سولفوریک تولید شده به صورت بخار

بوده و در صورتی که درجه حرارت فلز زیر نقطه شبنم اسیدی باشد، اسید سولفوریک

روی فلز کندانس شده، و خوردگی بر روی آن اتفاق می‌افتد [۳۲].

ازطرف دیگر غلظت اسید سولفوریک کندانس شده بر روی سطوح فلز ارتباط مستقیم با

درجه حرارت دارد. یعنی با کاهش درجه حرارت غلظت اسید سولفوریک کندانس شده نیز

کاهش می‌یابد. در غلظتهای بالای اسید سولفوریک (۸۰-۱۰۰ درصد) به دلیل پلاریزاسیون

غلظتی^۲ کمترین میزان خوردگی روی فلز صورت می‌گیرد و در غلظتهای کمتر اسید

سولفوریک (تا حدود ۶۰ درصد) خوردگی افزایش می‌یابد.

^۱ - Economizer

^۲ - Concentration Polarization

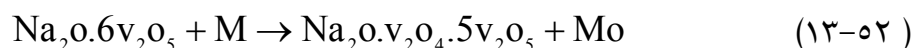
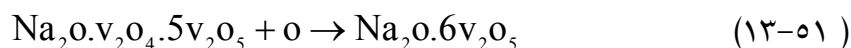
و) تولید دوده‌های اسیدی قابل رؤیت و انتشار آن در محیط زیست از طریق دودکش دی اکسید گوگرد در طی عبور از محفظه احتراق به دودکش و قبل از انتشار به اتمسفر، روی ذرات کربن جامد حامل از احتراق به شکل سولفات‌های فلزی و اسید سولفوریک کندانسه می‌نشینند و با رسیدن اندازه ذرات 0.4 تا 0.7 میکرون تشکیل لوله‌های اسیدی قابل رؤیت می‌دهد، این دوده‌ها علاوه بر آلودگی محیط زیست روی تجهیزات فلزی نیروگاه نشست، با خوردگی آنها می‌شود [۳۳].

به طور کلی جهت تعیین مکانیزم خوردگی خاکستر سوخت آزمایش‌های مختلفی انجام شده است که مهمترین آنها، آزمایش‌های لوئیس^۱، لئوناردی^۲، می‌باشد آنها نمونه‌هایی از آلیاژ نمونیک V_6 را در خاکستر مصنوعی در دمای $800^\circ C$ غوطه‌ور کردند و گازهای مختلفی از محیط عمل عبور دادند و مشاهده کردند که خوردگی زمانی بیشترین مقدار است که خاکستر تشکیل شده $5V_2O_5$ ، $4V_2O_5$ ، Na_2O را داشته باشد. یعنی زمانی که نسبت $\frac{V}{Na}$ برابر $\frac{6}{1}$ باشد. ولی در صورتی که در محیط عمل هیچگونه اکسیژن (اتمی، مولکولی، SO_2 و ...) وجود نداشته باشد خوردگی مشاهده نمی‌شود. آنها همچنین دریافته‌اند که دی اکسید گوگرد در حضور هوا باعث تشدید خوردگی می‌شود، ولی در حضور نیتروژن خالص هیچگونه خوردگی اتفاق نمی‌افتد این بدان علت است که دی اکسید گوگرد در حضور هوا می‌تواند تبدیل به تری اکسید گوگرد شود به خصوص اکسیدهای وانادیم که می‌توانند

^۱ - Louis

^۲ - Leonardi

به عنوان کاتالیزور این واکنش عمل کنند. لئوناردی مکانیزم کلی زیر را جهت خوردگی خاکستر پیشنهاد کردند [۳۳].



بدین ترتیب اکسیژن جذب شده بر روی خاکستر مذاب به صورت اتمی درآمده و از طریق مذاب به سطح فلز نفوذ کرده و فلز را اکسید می‌کند. ترکیب $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ بیشترین ظرفیت جذب اکسیژن را دارد و خورنده‌ترین عضو خانواده واناداتها محسوب می‌شود.

حتی اگر این ترکیب هم نباشد باز هم باعث خوردگی می‌شود که در این مورد هم مکانیزم خوردگی بر پایه آزاد شدن اکسیژن از کمپلکس وانادات می‌باشد که به این نوع اکسیژن، اکسیژن زیررسوبی می‌گویند [۳۳].

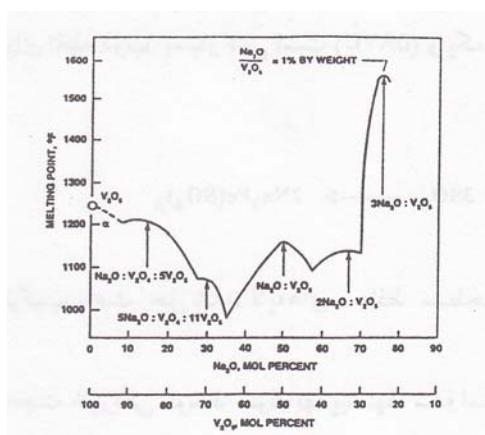
۳-۱۴-۱۳ تأثیر ناخالصی‌های سوخت بر خوردگی ناشی از سوزاندن نفت کوره:

ناخالصیهایی که بیشترین تأثیر را بر خوردگی دارند عبارت‌اند از: وانادیم، سدیم، گوگرد و کلر به طور خلاصه به اثر هر یک از این عناصر می‌پردازیم:

وانادیم: مؤثرترین جزء در خوردگی است با اجزاء دیگر مخلوط شده و با ترکیباتی با نقطه ذوب پایین ایجاد می‌کند به صورت یک لایه روانساز، لایه‌های اکسیدی محافظ را از روی جدار لوله می‌زداید و خوردگی شدیدی را به وجود می‌آورد [۳۴].

همچنان که در شکل (۲۷-۱۳) نشان داده شده است زمانی که ترکیبات وانادیم ذوب می‌شوند یک جریان گداخته‌ای را به وجود می‌آورند که این جریان لایه‌های اکسید محافظ را از سطح لوله‌ها برداشته و سبب تسهیل روند خوردگی می‌شود.

لازم به ذکر است که میزان وانادیم در سوخت نسبتاً کم و به طور عمده کمتر از ۳۰۰ ppm می‌باشد.

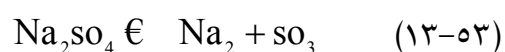


شکل ۲۷-۱۳: نقطه ذوب ترکیبات اکسیدی سدیم - وانادیم

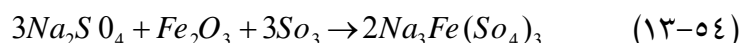
سدیم : سدیم همراه با ایجاد ترکیباتی با نقطه ذوب پائین می‌کند سدیم در نفت به صورت کلرید یا سولفات وجود دارد. این عنصر در محیط احتراق بسیار پیچیده عمل می‌کند. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار سدیم در نسبت $\frac{v}{Na}$ استحکام و چسبندگی این رسوبات افزایش می‌یابد. همچنین کثیفی دیگ بخار و آلودگی آن با افزایش مقدار سدیم زیاد خواهد شد [۳۴].

گوگرد: خوردگی در اثر خاکستر نفت در حضور گوگرد تسریع می‌شود. گوگرد در اثر احتراق تولید دی اکسید گوگرد می‌کند که مقداری از این دی اکسید گوگرد در نقاط خیلی

داغ شعله و همچنین در مجاورت اکسیدهای وانادیم و آهن تبدیل به تری اکسید گوگرد می‌شوند. تری اکسید گوگرد به همراه دی اکسید سدیم (Na_2O) می‌تواند به صورت سولفات سدیم (Na_2SO_4) بر روی سطح رسوب کند و باعث کاهش نقطه ذوب پنتوکسید وانادیم (V_2O_5) شود. از طرفی سولفات سدیم (Na_2SO_4) در خاکستر مذاب به صورت زیر در تعادل با تری اکسید گوگرد می‌باشد. [۳۴].

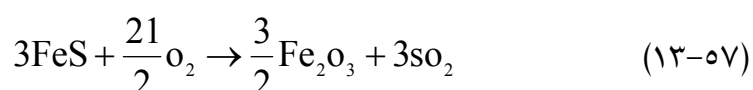
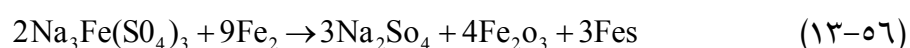
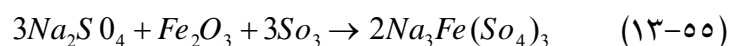


تری اکسید گوگرد پایدار کننده سولفات‌ها می‌باشد، بنابراین اکسیدهای محافظ سطحی را به صورت سولفات‌های کمپلکس آهن، کروم و نیکل حل می‌کند، به خصوص ترکیب $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ که دارای نقطه ذوب بسیار کمی است (587°C) و یک ترکیب شدیداً خورنده می‌باشد.

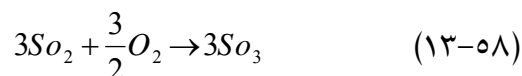


تشکیل این ترکیب باعث حل شدن لایه‌های محافظ سطحی و کاهش ضخامت لوله‌ها می‌شود.

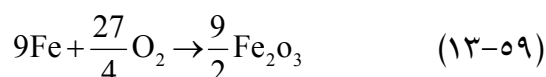
مکانیزم زیر جهت خوردگی توسط سولفات‌ها پیشنهاد شده است:



که دی اکسید گوگرد مجدداً در درون مذاب تبدیل به تری اکسید گوگرد می شود:



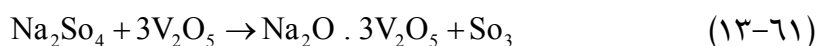
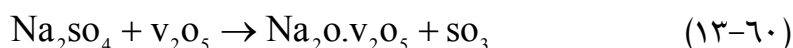
در مجموع واکنش کلی خوردگی به صورت زیر خواهد بود:



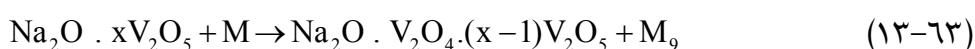
بررسی های انجام شده نشان می دهد که سولفات سدیم در حضور پنتواکسیدوانادیم

(V_2O_5) مطابق واکنش های زیر تولید ترکیبات وانادات واسطه ای مختلفی می کند که نقطه

نوب پایین دارند. [۳۵]

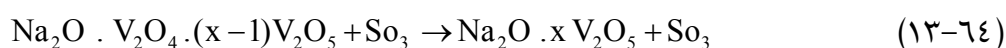


این ترکیبات واسطه ای مطابق واکنش زیر باعث اکسیداسیون فلز می شوند:



وانادات تولید شده در تماس با تری اکسید گوگرد مجدداً تبدیل به وانادات های اولیه

می شود. [۳۵]



در واقع نقش تری اکسید گوگرد در خوردگی ، تسريع انتقال اکسیژن به ترکیب وانادیل

وانادات سدیم و جبران کمبود اکسیژن موجود در سطح فلز می باشد. در صورتی که درجه

حرارت سطح فلز کمتر از $620^\circ C$ باشد مقدار گوگرد تأثیر چندانی بر سرعت خوردگی

خاکستر ندارد ولی در دماهای بالاتر از این، وجود تری اکسید گوگرد می تواند سرعت خوردگی را تا دو برابر افزایش دهد. [۳۵]

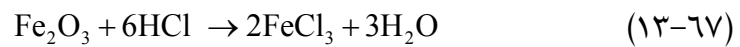
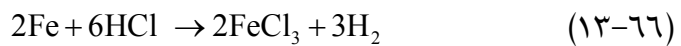
در شکل (۲۸-۱۳) نشان داده شده است که سدیم و گوگرد در رسوبات خاکستری حاوی وانادیم سبب افزایش خوردگی می شود.

کلر: کلر نیز می تواند تا غلظت بالای ۱۰۰ ppm در سوخت وجود داشته باشد این ناخالصی معمولاً به صورت کلرید سدیم (NaCl) است و در کنار پنتوکسید وانادیم (V_2O_5) باعث تشدید سرعت خوردگی می شود. [۳۵]

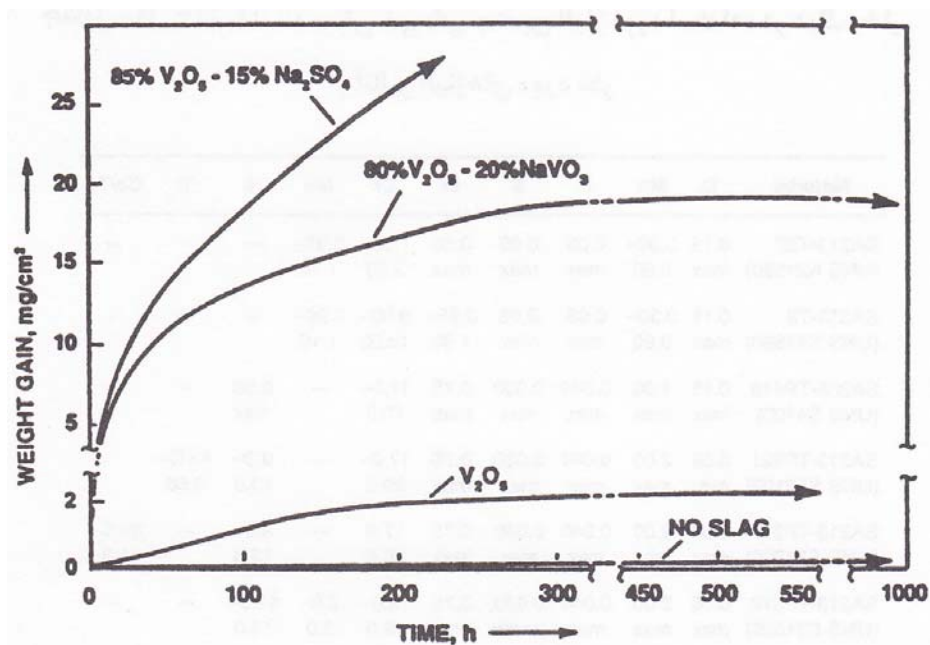
احتمالاً کلر سدیم همانند روش مشابه با سولفات سدیم عمل می کند باید توجه داشت که وجود اسید کلریدریک (HCL) در گاز، هیچگونه اثری در تخریب لوله ها و خوردگی خاکستر سوخت ندارد. بنابراین جهت کنترل خوردگی در لوله های سوپرهیتر و اثر مخرب کلر تنها باید به وجود کلرید سدیم در رسوب توجه نمود.

وجود کلر در سطح لوله ها به یکی از سه طریق زیر ممکن است باعث خوردگی و زوال آنها شود:





کلرید فریک نقطه ذوب بسیار کمی (280°C) دارد، بنابراین هنگامی که وارد رسوب خاکستر می شود می تواند نقطه ذوب خاکستر رسوب شده را کاهش دهد، که این امر باعث تشدید خوردگی خاکستر سوخت می شود. همچنین کلرید فریک مذاب می تواند به عنوان یک روانساز عمل کند و لایه های اکسیدی موجود در سطح لوله ها را در خود حل کند و بدین ترتیب فلز لخت و بدون پوشش محافظ در معرض اکسیداسیون مجدد واقع می شود. [۳۴ و ۳۵]



شکل (۱۳-۲۸) خوردگی (افزایش وزن برحسب زمان در چندین مخلوط خاکستر مصنوعی تحت هوای خشک و در درجه حرارت 750°C همه مخلوط ها در این درجه حرارت مذاب هستند. ترکیب سدیم با وانادیم باعث افزایش خوردگی می شود، اما افزایش خوردگی بیشتر زمانی است که سولفور هم اضافه شود.

۴-۱۴-۱۳- مواد و پوشش های مقاوم به خوردگی خاکستر سوخت:

در درجه حرارت های بالا که نگهدارنده های لوله ها خنک نمی شود کاربرد مواد مقاوم ضروری است در بعضی مواقع به کاربردن موادی شامل کروم یا نیکل (بیش از ۵۰٪) کاملاً ضروری به نظر می رسد. در این موارد ، پوشش هایی مثل سیلیس نیز مناسب می باشد.

مطالعات تجربی نشان می دهد کاربرد آلیاژ ۵۰٪ کروم و ۵۰٪ نیکل در جداره های موضعی لوله های سوپرهیتر موفقیت آمیز است . این آلیاژ پس از مدت زمان ۲۰۰۰ ساعت تخریب کمی در آن رخ داد . اغلب لایه های پوشیده شده با کروم بالا در برابر خوردگی خاکستر سوخت از خود مقاومت نشان می دهد.

آلیاژهای SA 268-T 9, SA 213-T 9 به عنوان آلیاژهای مقاوم به خوردگی خاکسترسوخت انتخاب شده اند.[۳۶]

جداول (۱۱-۱۳) به بررسی و مقایسه آلیاژهای مختلف در زمینه خوردگی خاکستر سوخت می پردازد.[۳۶] :

جدول ۱۱-۱۳: مقایسه میزان خوردگی چندین آلیاژ مورد استفاده در دیگ بخار و آنالیز آلیاژهای مورد نظر

Material	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Ni	Ti	Cb/Ta
SA213-T22 (UNS K21590)	0.15 max	0.30- 0.60	0.03 max	0.03 max	0.50 max	1.90- 2.60	0.87- 1.13	—	—	—
SA213-T9 (UNS K81590)	0.15 max	0.30- 0.60	0.03 max	0.03 max	0.25- 1.00	8.00- 10.00	0.90- 1.10	—	—	—
SA268-TP410 (UNS S4100)	0.15 max	1.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	11.5- 13.5	—	0.50 max	—	—
SA213-TP321 (UNS S32100)	0.08 max	2.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	17.0- 20.0	—	9.0- 13.0	4×C- 0.60	—
SA213-TP347 (UNS S34700)	0.08 max	2.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	17.0 20.0	—	9.0- 13.0	—	8×C- 1.0
SA213-TP316 (UNS S31600)	0.08 max	2.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	16.0- 18.0	2.0- 3.0	11.0- 14.0	—	—
SA213-TP310 (UNS S31000)	0.15 max	2.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	24.0- 26.0	—	19.0- 22.0	—	—

Alloy	Pre-exponential Factor, A	Activation Energy, Q (cal/mol)	No. of Data Points	Corrosion at 593°C (mpy)	References	Correlation Coefficient R	Temperature Range °C (°F)
SA213-T22 (UNS K21590)	5.252	-14,030	10	51.6 ± 6.3	9, 21, 32, 54, 55	-0.772	538-849 (1000-1560)
SA213-T9 (UNS K81590)	2.989	- 6,602	11	21.0 ± 3.6	21, 38	-0.309	543-691 (1010-1275)
SA268-TP410 (UNS S41000)	7.126	-33,554	21	9.3 ± 4.7	13, 25, 38	-0.805	577-849 (1070-1560)
SA213-TP321 (UNS S32100)	7.126	-21,943	33	39.0 ± 6.4	7, 8, 9, 13, 25, B&W data	-0.695	577-849 (1070-1560)
SA213-TP347 (UNS S34700)	3.933	- 9,680	39	31.0 ± 4.6	7, 13, 15, 50, 25	-0.448	571-850 (1060-1562)
SA213-TP316 (UNS S31600)	6.800	-19,905	37	60.1 ± 3.5	13, 25, 38, B&W data	-0.729	558-788 (1037-1450)
SA213-TP310 (UNS S31000)	4.344	-11,463	34	28.3 ± 12.5	8, 15, 52, B&W data	-0.300	571-850 (1060-1562)
SA213-T22 (UNS K21590)	8.636	-30,295	47	9.8 ± 3.9	Long-term operating experience, B&W data	-0.622	539-629 (1002-1164)

۵-۴-۱۳- عوامل مؤثر در خوردگی خاکستر

شرایط کاری دیگ های بخار که می تواند بر روی خوردگی ناشی از سوزاندن نفت کوره مؤثر باشد عبارت از : درجه حرارت فلز، درجه حرارت گازها ، مقدار هوای اضافی، ممانعت کننده ها^۱ و افزودنی ها^۲. در اینجا به بررسی هریک از این عوامل می پردازیم. [۳۷] :

۱- درجه حرارت فلز:

افزایش درجه حرارت فلز سرعت خوردگی لوله ها را زیاد خواهد کرد. درجه حرارت بالا احتمال ذوب رسوبات را بالا می برد. از طرف دیگر اکسید شدن و خوردگی ناشی از نفت با حرارت بیشتر ، فعالتر می شود. بنابراین لازم است که درجه حرارت دیگ بخار کاهش یابد. همچنین در صورتی که دمای تجهیزات پایین و زیر نقطه شبنم اسیدی باشد امکان خوردگی ناشی از اسید کندانسه شده وجود خواهد داشت. با این توضیح بهترین روش برای کاهش خوردگی ، پایین نگه داشتن نقطه شبنم اسیدی است. بدین ترتیب ، اسیدسولفوریک نمی تواند بر روی سطح فلز در درجه حرارت های عملیات کندانس شود [۳۷] .

۲- درجه حرارت گاز:

خوردگی خاکستر نفت کوره در درجه حرارت های بالاتر تشدید خواهد شد. درجه حرارت گاز و همچنین سرعت آن، در ایجاد رسوبات ناخواسته ترکیبات سدیم و وانادیم مؤثر است. اصولاً رسوب کردن ترکیبات سدیم و وانادیم در اثر کندانسه شدن بخار گازی صورت

^۱ - Inhibitor

^۲ - Additive

می پذیرد. درجه حرارت های بالاتر منجر به افزایش سرعت رسوب نمودن ذرات پنتکسیدوانادیم و سولفات سدیم می شود؛ جریان گازها در منطقه درجه حرارت پایین نیز همواره باید در بالای نقطه شبنم اسیدی قرار داشته باشد تا اسیدسولفوریک امکان کندانس شدن بر روی ذرات خاکستر معلق را نداشته باشد. واز نشردوده های اسیدی جلوگیری شود. بهترین شیوه جهت کنترل خوردگی بخش هایی با درجه حرارت پایین و جلوگیری از نشر دوده های اسیدی دیگ های بخار گرم شونده با سوخت نفت کوره ، ممانعت از تشکیل تری اکسید گوگرد در خود کوره است [۳۷].

۳- هوای اضافی^۱:

کاهش هوای اضافی به کار رفته در احتراق سوخت نفتی می تواند سرعت های تخریب کمتری را در لوله های ری هیترو سوپرهیتر به دنبال داشته باشد. یک فشار جزئی بحرانی برای اکسیژن وجود دارد که کمتر از آن فشار، خوردگی خاکستر نفت اتفاق نمی افتد [۳۷]. کم کردن هوای اضافی از اکسیدشدن تترااکسید وانادیم (V_2O_5) به پنتواکسید وانادیم (V_2O_5) جلوگیری می کند. پنتواکسید وانادیم شکل خورنده وانادیم است. از طرف دیگر از تشکیل (V_2O_5) جلوگیری می کند. از طرف دیگر موجب کاهش تبدیل دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد در جریان گازی شده و این موضوع خود موجب کاهش شبنم اسیدی می شود و به دنبال آن خوردگی قسمت های با درجه حرارت پایین و انتهای سرد دیگ بخار کم شده و نشر دوده های اسیدی نیز کاهش می یابد. باید متذکر شد که کاهش

^۱ - Exess air

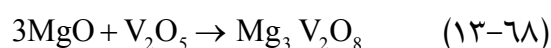
خوردگی دمای بالا و پایین و جلوگیری از نشر دوده های اسیدی ، از طریق کاهش هوای اضافی احتراق همیشه موفقیت آمیز است [۳۷ و ۳۸] .

۴- ممانعت کننده و افزودنی ها:

کاربرد افزودنی ها برای کنترل خوردگی، بزرگترین موفقیت در دیگ های بخار سوزاننده نفت سنگین می باشد، هر کدام از ممانعت کننده ها و افزودنی ها به میزان متفاوتی در حفاظت لوله از خوردگی خاکستر نفت موفق بوده اند. به دلیل آثار مؤثر ، مثبت و قیمت نسبتاً پایین افزودنی های سوختی برپایه اکسیدمنیزیم (MgO) ، این مواد متداولترین افزودنی ها می باشند، در این ممانعت کننده ها منیزیم با وانادیم موجود در سوخت، واکنش داده و ترکیباتی با نقطه ذوب بالاتر از حداکثر درجه حرارت جداره فلز به وجود می آورند. اکسید منیزیم از طریق واکنش دادن با گوگرد یا اکسیدهای آن در فاز گازی منجر به خنثی سازی اسیدسولفوریک حاصل از فرآیند و کاهش نقطه شبنم اسیدی می شود. نتیجه این واکنش کاهش خوردگی درجه حرارت پایین و انتهای سرد دیگ بخار و جلوگیری از نشر دوده های اسیدی به مقدار قابل توجهی می باشد.

مکانیزم ممانعت کنندگی اکسیدمنیزیم: هرگاه مقدار زیادی وانادیم و گوگرد در سوخت نفت کوره وجود داشته باشد، می توان با اکسید منیزیم به مقابله با مشکلات ناشی از سوختن آنها پرداخت. افزودن ترکیبات منیزیم باعث تشکیل کمپلکس وانادات منیزیم $3MgO \cdot V_2O_5$ می شود. این ترکیب نقطه ذوب بالاتری نسبت به درجه حرارت های عملیاتی دیگ بخار

داشته و بنابراین از تشکیل فاز مایع بر روی لوله های ری هیتر و سوپرهیتر ممانعت به عمل می آورد . برای اینکه اکسیدمنیزیم نقش خود را به خوبی انجام دهد نسبت اکسید منیزیم به پنتواکسیدوانادیم باید ۳ به ۱ باشد [۳۸] .



نقاط ذوب : $۱۱۲۴^{\circ}C$ $۶۷۵^{\circ}C$ $۲۶۹۵^{\circ}C$

در اغلب سوخت های آلوده به وانادیم مقداری گوگرد هم یافت می شود؛ وجود گوگرد در اتمسفر احتراق تولید تری اکسید گوگرد نموده و میزان خوردگی زیاد می شود. تأثیر اکسید منیزیم (MgO) بر مشکلات حاصل از تری اکسید گوگرد با دو طریق است:

اولاً در ناحیه درجه حرارت بالا از واکنش کاتالیزوری تبدیل دی اکسید گوگرد به تری اکسید (که در مجاورت پنتواکسید وانادیم و تری اکسید آهن تسریع می شود) یا تشکیل سولفات وانادات های منیزیم (که دارای نقطه ذوب بالا می باشند) جلوگیری می کند. ثانیاً اکسید منیزیم ، اسید سولفوریک تشکیل شده و بخش های درجه حرارت پایین را خنثی نموده و بدین وسیله خوردگی و مسدود شدن لوله ها در اثر دوده های اسیدی کمتر خواهد شد. در انتهای سرد دیگ بخار واکنشی که بین فاز گازی و مایه انجام می شود بستگی به

بار دیگ بخار ، نسبت مولی اسید سولفوریک و اندازه ذرات اکسید منیزیم دارد.
اکسید منیزیم

به دلیل واکنش ترجیحی اکسید منیزیم با دی اکسید گوگرد یا تری اکسید گوگرد تأثیر افزودنی بر روی خوردگی ناشی از وانادیم کاهش خواهد یافت. به عبارت دیگر در واکنش زیر :



سولفات تشکیل شده در آب محلول بوده و درانتهای دیگ بخار به آسانی بازیابی می شود. در درجه حرارت های مختلف برای نسبت های متفاوت $\frac{\text{سدیم}}{\text{وانادیم}}$ ، مقدار اکسید منیزیم انتخابی متفاوت خواهد بود [۳۸] .

به طور کلی چنانچه از فرآیند افزودن اکسید منیزیم جهت کاهش خوردگی خاکستر نفت استفاده نمائیم ، رسوبات تشکیل شده و نرم متخلخل بوده و براحتی از جداره لوله های ری هیتر و سوپرهیتر کننده می شود؛ بقیه رسوبات را نیز می توان براحتی توسط دمیدن هوا از روی سطوح تمیز نموده و از خوردگی زیر رسوبی^۱ جلوگیری نمود [۳۸] .

بنابراین با افزودن اکسید منیزیم، درجه حرارت تف جوشی و مذاب وانادات های سدیم افزایش یافته، تشکیل سولفات سدیم به حداقل می رسد . و در نتیجه دیگ بخار می تواند با مقادیر پایین تر اکسیژن اضافی عمل کند؛ کاهش هوای اضافی نیز در کاهش خوردگی می تواند مؤثر باشد.

^۱ - Under deposit corrosion

در این آزمایش معیارهای اندازه گیری به قرار زیر بود:

۱- اندازه گیری هوای اضافی

۲- اندازه گیری نقطه شبنم

۳- اندازه گیری مقدارتری اکسید گوگرد

۴- اندازه گیری PH

۵- بررسی راندمان حرارتی دیگ بخار

۶- درجه حرارت گاز خروجی

۷- تجزیه رسوب خاکستر

۸- بازرسی دیگ بخار

نتایج آزمایش نهایی: مقدار تری اکسیدگوگرد و نقطه شبنم اسیدی: رفتار مقدار تری

اکسید گوگرد و نقطه شبنم در بخار گاز خروجی اکونومایزر و خروجی فن با تغییر مقدار

اکسیژن در شکل های (۱۳-۲۲۹) و (۱۳-۳۰) نشان داده شده است.

شکلهای مذکور واکنش افزودنی را در نواحی دمای بالای دیگ بخار نشان می دهد؛ در همه

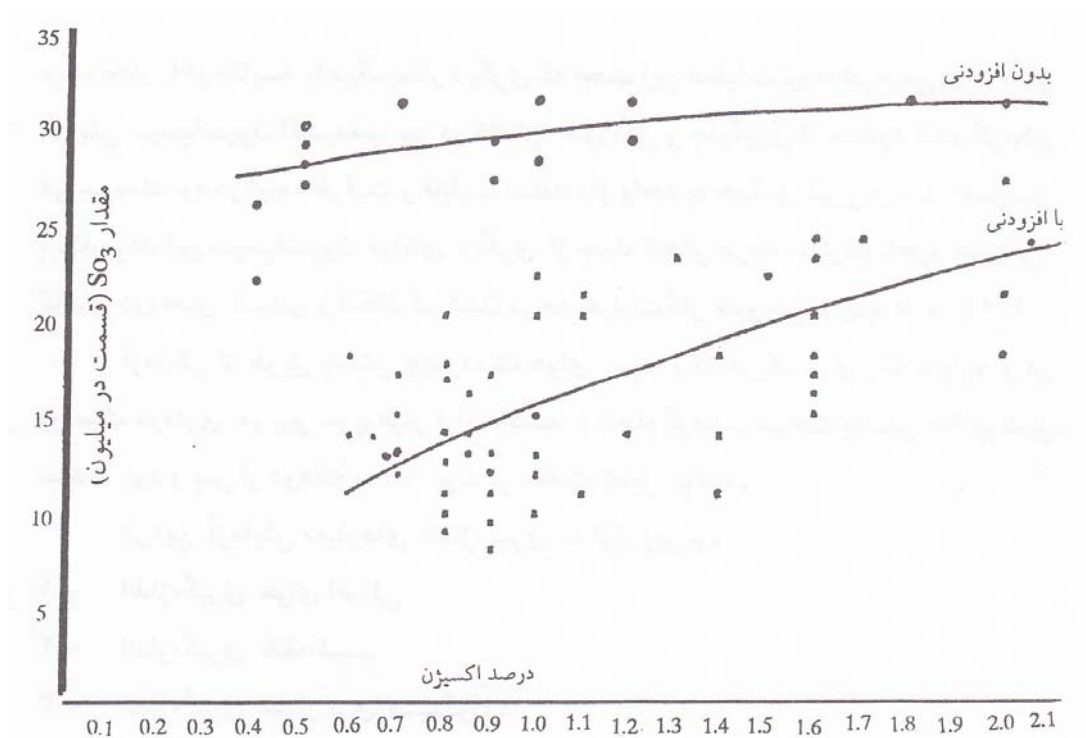
محدوده هایی که بار و هوای اضافی وجود داشته است از تبدیل کاتالیزوری دی اکسید

گوگرد به تری اکسید گوگرد در حضور ترکیبات آهن و وانادیم ممانعت شده است. زیرا

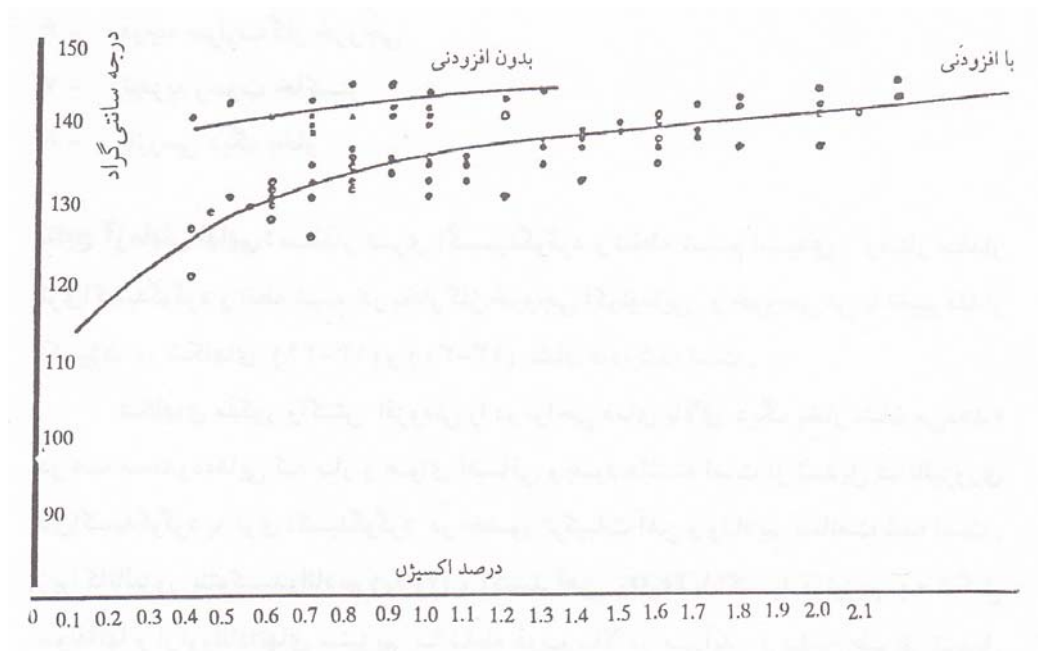
کاتالیزور و پنتواکسید وانادیم (V_2O_5) و اکسید آهن Fe_2O_3 با اکسید منیزیم به شکل

سولفاتها و ارتواناداتهای منیزیم با نقطه ذوب بالا درمی آید و بدین طریق تبدیل

کاتالیزوری را کاهش می دهند. [۳۹].



شکل ۲۹-۱۳: رابطه مقدار SO_3 با اکسیژن دود خروجی اکونومایزر با اضافه کردن یا نکردن افزودنی



شکل ۳۰-۱۳: رابطه تغییرات نقطه شبنم با اکسیژن اکونومایزر با اضافه کردن یا نکردن افزودنی

PH خاکستر

در دیگ بخار تمیز به PH بالاتری می توان رسید و هرگاه پاشش افزودنی به هردلیل روی دیگ تمیز متوقف شود تغییرات PH پس از ۱۲ ساعت قابل اندازه گیری خواهد بود. وقتی که PH افزایش یابد درجه حرارت های گاز خروجی به حداقل مقدار خود کاهش می یابد. راندمان حرارتی در دیگ بخار ، مقدار افت مکش اکونومایزر، سنجشی برای تخمین خسارت در دیگ بخار محسوب می شود. آلودگی ابتدایی در لوله ها و سوپرهیترها مشاهده می شود. وضعیتی که باعث مسدود شدن لوله ها می شود وقتی است که رسوبات به وجود آمده رسوباتی چسبنده با نقطه ذوب پایین باشد. اضافه کردن اکسید منیزیم باعث جلوگیری از مسدود شدن لوله های دیگ بخار می شود. پس از آخرین عملیات تمیزکاری، دیگ بخار به مدت ۲۵۰۰ ساعت و با قدرتی به اندازه ۲۶۴ مگاوات کارکرد. این عملیات تمیزکاری باعث گردید علاوه بر کم شدن خوردگی، فن ها و گرمکن های هوا^۱ نیز در وضعیت مطلوبی قرار گیرند [۳۹].

کنترل درجه حرارت بخار:

قبل از اضافه کردن ممانعت کننده اکسید منیزیم با وجود کاربردهای گردش کار امکان رسیدن به درجه حرارت 540°C در ری هیتر وجود نداشت با اضافه کردن اکسید منیزیم

^۱ - Airpreheater

رسیدن به دمای 540°C در دیگ بخار به راحتی امکان پذیر شد. این موضوع ناشی از بهتر شدن انتقال حرارت به لوله های دیگ بخار می باشد [۳۹].

منافع اقتصادی: مزایای اکسیدمنیزیم افزودنی روی دیگ های بخار عبارتست از:

- ۱- افزایش قابل توجه ظرفیت تولید بخار دیگ بخار و نهایتاً تولید برق آن
- ۲- اضافه کردن افزودنیها باعث به وجود آمدن رسوبات نرم و ترد و غیر خورنده می شود این رسوبات به آسانی از روی سطوح کنده می شود.
- ۳- کاهش پتانسیل خوردگی های بالا.
- ۴- کاهش خوردگی و جلوگیری از مسدود شدن فن ها و گرمکن های هوا، اضافه کردن افزودنی باعث گردید هیچگونه عملیات شستشویی برای گرمکن های هوا لازم نباشد.
- ۵- بهبود شرایط کاری نگهداری دیگ بخار
- ۶- استفاده بهتر از حرارت در نتیجه کاهش دمای گاز خروجی و به حداقل رسیدن اتلاف حرارت.
- ۷- پتانسیل استفاده از نفت کوره با خلوص پایین تر
- ۸- کاهش ۲۰٪ در توان مصرفی فن از طریق گردش هوا
- ۹- کاهش توان مصرفی فن به دلیل کاهش مقاومت سمت گاز دیگ بخار
- ۱۰- کاهش مقدار تری اکسید گوگرد و به دنبال آن کم شدن انتشار دوده های اسیدی به اتمسفر هوا.

در صورت به کار بردن اکسیدمنیزیم، آگاهی مداوم از شرایط سمت شعله دیگ بخار و تجهیزات پاشش حائز اهمیت است این موضوع وقتی اهمیت بیشتری دارد که عملیات در درجه حرارت‌های گاز خروجی پایین انجام شود. همچنین در صورت به کار بردن اکسیدمنیزیم باید توجه داشت که لایه های اکسیدمنیزیم ترد بوده و ممکن است از روی سطح کنده شوند و در مسیر لوله ها انسداد (گرفتگی) ایجاد کنند، البته این مشکل با فیلتراسیون مناسب حل می شود.

کاربرد افزودنیها برای کنترل خوردگی ری هیترها و سوپرهیترها بزرگترین موفقیت در دیگهای بخار سوزاننده نفت سنگین می باشد هر یک از ممانعت کننده ها و افزودنیها به میزان متفاوتی در حفاظت لوله از خوردگی موفق بوده اند بعضی از آنها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و می توانند کاهش شدیدی در مشکلات نفت به وجود آورند. به دلیل آثار خوب و قیمت نسبتاً پایین افزودنیهای سوختی برپایه اکسیدمنیزیم ، این افزودنیها از متداولترین نوع می باشند[۳۹].

کاهش هوای اضافی احتراق و اضافه نمودن اکسید منیزیم با ابعاد زیر به عنوان موفق ترین روش مقابله با مشکلات سوختهای سنگین شناخته شده است از لحاظ اقتصادی نیز این عملیات برای واحدهای نیروگاهی بسیار سودمند است.

نه تنها استفاده از فرآیند اصلاحی فوق مشکلات ناشی از خوردگی را به طور مؤثری کاهش داد بلکه یک سود اضافی نیز در تولید خاکستر و انادیم با خلوص بالا به عنوان محصول فرعی قابل عرضه در بازارهای تجاری نصیب نیروگاهها می کند.

به عنوان مثال در سال ۱۹۷۶ شرکت آمریکایی LILCO حدود ۱۴۲۰ تن خاکستر وناادیم با خلوص بالا حاصل از مواد باطله و همچنین ۱۳۱۰ تن خاکستر معلق وناادیم با خلوص پایین به بازار عرضه کرد؛ کل درآمد این شرکت از چنین محصولات ثانویه ای به بیش از یک میلیون رسید؛ کل درآمد حاصله از محصول ثانویه وناادیم برابر قیمت سوخت نفتی (باتوجه به قیمت بالای نفت در سال ۱۹۷۷) در آن سال بود. از این طریق این شرکت علاوه برکاستن قیمت نفت. از ورود مقادیر زیادی آلودگی ناشی از خاکستر به محیط زیست جلوگیری کرد [۴۰].

جهت افزایش خلوص خاکستر وناادیم با خلوص پایین سه راه حل پیشنهاد شده است:

۱- طبق نتایج ارائه شده توسط O'Neal خاکستر معلق وناادیم با خلوص پایین پس از شستشو حاوی رطوبت، کربن و سولفات می باشد راهی برای جداکردن سولفات از خاکستر معلق شسته شده وجود دارد. بعد از جداکردن سولفات فقط کربن در رطوبت باقی می ماند و اگر درجه حرارت به خوبی کنترل شود رطوبت خارج شده و کربن سوخته می شود و باقیمانده این خاکستر ، وناادیم غنی شده می باشد.

۲- تحقیقات انجام شده پس از شستشوی خاکستر نشان می دهد این خاکستر شامل موادی است که در جدول (۱۲-۱۳) جمع آوری شده است. با خنثی سازی آب می توان آهن وناادیم، نیکل و مس را به شکل هیدروکسید رسوب داد؛ مایع جدا شده پس از بازیابی شامل کمتر از ۰/۵ میلی گرم برلیتر وناادیم و به مقدار کمی بیشتر نیکل ، خواهد بود [۴۰].

جدول ۱۲-۱۳: مقدار مواد موجود در خاکستر شسته شده بر حسب گرم در لیتر

لیتر / گرم	آنالیز خاکستر شسته شده
۰/۵	H_2SO_4
۴/۰	Fe
۰/۵	V_2O_5
۰/۱	Ni
۰/۰۵	Cu
۱۳/۰	SO_4

۳- مقدار سولفات موجود در لجن، مانعی در کاربرد آن در متالورژی است. این شکل باعث گردید روش دیگری را برای بازیابی خاکستر ابداع کنند. در این روش آب شستشو در یک محفظه جمع آوری می شود. در این محفظه به کمک یک عامل اکسیدان آهن دوظرفیتی را به آهن سه ظرفیتی اکسید می کنند و بعد برای آوردن PH محلول به محدوده ۴/۵-۴/۷ یک باز (آمونیاک یا سود) اضافه می شود. هیدروکسید سه ظرفیتی آهن رسوب می کند و عملاً تمامی وانادیم نیز به آرامی جدا می شود. مقدار ماده اکسیدان نباید بیشتر از آهن سه ظرفیتی باشد چون باعث کاهش مقدار وانادیم در رسوب می شود؛ بدین ترتیب یک رسوب غنی شده از وانادیم در محفظه خنثی سازی به وجود می آید [۴۰].

افزودنیهای فوق معمولاً حاوی عناصری فعال چون منیزیم، کلسیم، آلومینیوم، منگنز و باریم حل شده یا معلق در زمینه های نفتی هستند که به طور کلی می توان آنها را به سه بخش تقسیم بندی کرد [۴۰].

الف) افزودنیهای حاوی عناصر آلی-فلزی حل شده در نفت. غلظت آن ۱۰-۵٪ می باشد.

ب) افزودنیهای حاوی اکسیدهای معدنی ریز معلق شده در سیال تقطیر شده سبک: حداکثر غلظت عناصر فعال در نفت ۳۰٪ می باشد.

ج) افزودنیهای حاوی عناصر فعال حل شده در آب (به صورت سولفات یا هیدروکسید) و امولسیون آنها در نفت به منظور ساده کردن معلق شدن آنها در سوخت با غلظت بین ۲۰-۱۰ درصد.

افزودنیهای قابل حل در نفت (نوع الف) بیشترین قیمت را داشته و قادرند با نفت سوختی مخلوط شده یا بایک پمپ پاشیده شوند. افزودنیهای نوع ب و ج به منظور جلوگیری از ته نشینی در مخزن نسبت به مقدار مصرفشان در سوخت اضافه می شوند.

باتوجه به مقایسه فوق مشخص می شود که می توان با رساندن ۹۰٪ ذرات کانه اکسید منیزیم در اندازه ۲/۵-۲ میکرون و داخل نمودن آنها در یک نفت سبک با مشخصات یاد شده سوسپانسیون اکسید منیزیم معلق در نفت را برای مصارف افزودنی نیروگاهها تولید نمود [۴۱].

همچنان که ذکر شده امروزه استفاده از ممانعت کننده های شیمیایی برپایه منیزیم جهت کنترل خوردگی ناشی از سوزاندن نفت در دیگ های بخار و همچنین حفاظت پره های

توربین های گاز می توانند در بخش بعدی ملاحظه نمائید. مؤلف باتوجه به امکانات موجود درکشور برای تهیه افزودنی اکسیدمنیزیم (اکسیدمنیزیم تولیدی معادن ایران) استفاده از آنها را مخصوصاً در دیگهای بخارنیروگاهی که از سوخ مازوت استفاده می نمایند، را قویاً تأکید می نماید.

۱۵-۱۳- خوردگی پره های توربین گازی و نحوه کنترل آن

۱-۱۵-۱۳- مقدمه

خوردگی پره های توربین گازی یکی از معضلاتی است که صنعت از دیرباز با آن مواجه بوده است. برخورد منطقی درجهت رفع این مشکل، مرهون بررسی دقیق پدیده و عوامل مؤثر برآن می باشد. توربین های گازی باتوجه به شرایط محیط کاری به دودسته تقسیم می شوند:

(۱) توربین های صنایع برق^۱

(۲) توربین های هوایی یا هواپیما^۲

پدیده خوردگی به دلیل استفاده از سوخت های سنگین که حاوی عناصر خورنده می باشد اتفاق می افتد. این عناصر خورنده در سوخت ترکیبات سولفور، وانادیم و سدیم

^۱ - Gas turbines

^۲ - Aircraft gas turbines

می باشد به دلیل گرانبها بودن پرده های توربین^۱، غالباً ترجیح داده می شود تا از سوختهای سبک که حاوی مقادیر کمتری از عناصر خورنده می باشند استفاده شود [۴۲].

بیشتر نفتهای خام و سنگین^۲ حاوی مقادیر زیادی ناخالصی سدیم و وانادیم هستند. مقدار سدیم در آنها معمولاً بیش از ۰/۵ppm می باشد. پدیده خوردگی معمولاً بر اثر واکنش بین اکسیدهای سطح پره و مواد مذاب حاصل از گازهای احتراق رخ می دهد و سرعت خوردگی به دلیل شکست و از بین رفتن لایه اکسیدی محافظ تسریع می شود. این پدیده به طور مداوم ادامه می یابد تا اینکه به زوال و شکست قطعه پره منجر می شود. غالباً حضور سدیم در سوخت سبب خوردگی بین دانه ای می شود و بنابر این ماده زمینه از بین رفته و به دنبال آن مقاومت گرمایی آلیاژ کاهش می یابد. این زوال بدلیل وجود تنش های مکانیکی و حرارتی تشدید می شود. شکل (۳۱-۱۳) تخریب یک قطعه توربین را نشان می دهد که بوسیله وجود عناصر خورنده در سوخت و هم چنین آلودگی آب دریا به وقوع پیوسته است. [۴۲].

آلیاژهای نیکل و کبالت بدلیل مقاومت خوب آنها در دماهای بالاتر از نظر فنی و اقتصادی مورد توجه می باشند. روشهای کاهش یا جلوگیری از خوردگی این پره ها در درجه حرارت بالا به صورت فهرست وار عبارتند از [۴۲]:

۱- استفاده نمودن از ترکیبات بازدارنده در سوخت به منظور کاهش پدیده خوردگی

^۱ - Turbine

^۲ - Heavy fuels

۲- حذف و کاهش سدیم از سوخت به کمک شستشوی سوخت^۱

۳- استفاده از پوششهای مقاوم در برابر خوردگی بر روی پره های توربین گاز

۴- طراحی مناسب پره از لحاظ جنس و شکل آن

۵- تنظیم نسبت سوخت به هوا جهت جلوگیری از تشکیل ذرات سخت کربن

۶- کنترل درجه حرارت سطح فلز

۷- فیلتراسیون هوای ورودی بمنظور جلوگیری از ورود ذرات موجود در هوا

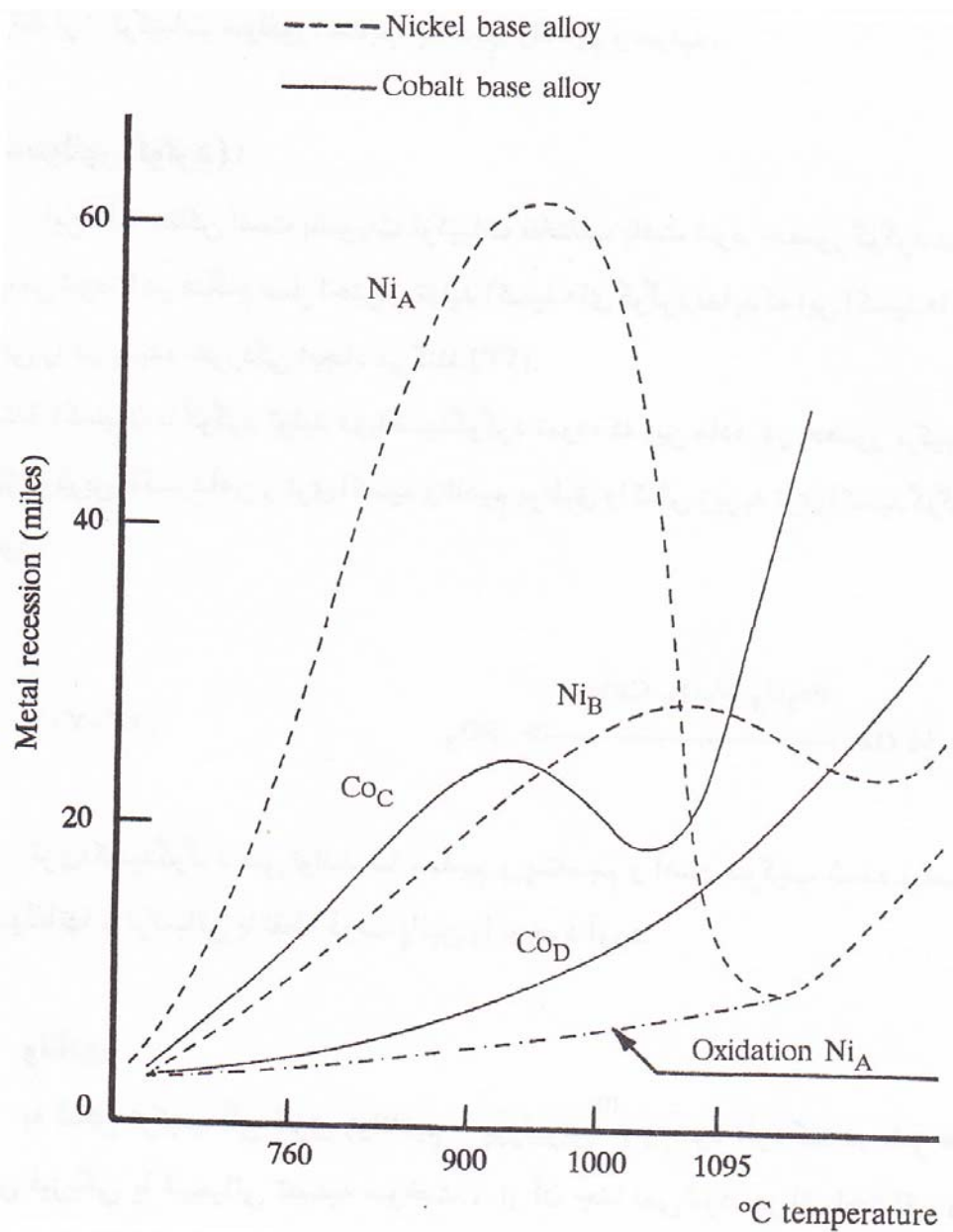
۸- انتخاب سوخت مناسب با کمترین ناخالصی

در این بخش به مکانیزم پدیده خوردگی که بوسیله عناصر خورنده در سوخت به وقوع می پیوندد اشاره می شود.

۲-۱۵-۱۳- سوختها و عناصر خورنده در آن

نفت خام مخلوط ناهمگنی از هیدروکربنها است که شامل اتمهای کربن و هیدروژن می باشد و نفت خام دارای ناخالصی هایی نظیر گوگرد، اکسیژن، هیدروژن، عناصر فلزی نظیر، نیکل، وانادیم، سدیم، پتاسیم، کلسیم و غیره می باشد. عمده ترین ترکیبات خورنده در سوخت عبارتند از: ترکیبات سولفور، سدیم، پتاسیم، وانادیم و سرب.

^۱ - Fuel washing



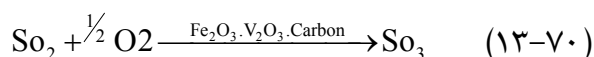
شکل ۳۱-۱۳: اثر درصد کروم روی مقاومت به خوردگی آزمایش Burner-rig حاوی سدیم با مقدار ppm

Ni_A – Nickel base alloy	(12, 5%cr – 6, 1%Al)
Ni_B – Nickel base alloy	(19%cr – 30%Al)
Co_C – Cobalt base alloy	(21%cr – 0%Al)
Co_D – Cobalt base alloy	(30%cr – 0, 15%Y – 0%Al)

الف- سولفور(گوگرد):

این ماده ممکن است بصورت ترکیبات مختلف یافت شود. حضورگوگرد در سوخت سبب می شود تا در هنگام عمل احتراق تولیداکسیدهای گوگرد نماید که این اکسیدها مشکلات فراوانی را در پدیده خوردگی ایجاد می کنند[۴۳].

درابتدا اکسیژن باگوگرد تولید دی اکسیدگوگرد نموده که این ماده در حضورترکیباتی نظیر اکسیژن، کربن، اکسیدآهن و تری اکسید وانادیم برطبق واکنش زیر به تری اکسید گوگرد تبدیل می شود.



تری اکسیدگوگرد می تواند با سدیم و پتاسیم و آهن ترکیب شده و سولفاتها، پیروسولفاتها و ترکیباتی با نقطه ذوب پایین را بوجود آورد.

ب- وانادیم

به شکل ترکیب آلی فلزی (وانادیم -پورفیرین^۱) وجود داردکه در اثر عملیات معمولی فیزیکی یا شیمیایی تصفیه سوخت، از آن جدا نمی شود. در اثر احتراق، وانادیم تشکیل پنتوکسید وانادیم می دهدکه این ترکیب در دما C ° ۶۹۰ ذوب می شود. البته از اثرات زیان

بار آن می توان با اضافه کردن نمک های منیزیم به نسبت $\frac{Mg}{V} = \frac{3}{1}$ جلوگیری کرد[۴۴].

^۱ - Vanadium – Porphyrin

مقدار وانادیم موجود در نفت خام بستگی به نوع نفت خام دارد، ضمن آنکه غلظت این عنصر در سوخت مازوت (سوخت سنگین) غالباً به دو برابر مقدار آن در نفت خام افزایش می یابد. در سوخته های سنگین که از نفت خام آفریقا گرفته می شوند مقدار وانادیم غالباً در حد (۳ppm) و مقدار سولفور در حد (۱ppm+۰/۳) می باشد. در حالیکه در سوخته های سنگین پایه خاورمیانه مقادیر وانادیم و گوگرد بترتیب برابر $V=50+100 \text{ ppm}$ و $S=2+4 \text{ ppm}$ و برای نفت خام ونزوئلا برابر $V=200+500 \text{ ppm}$ و $S=2+4 \text{ ppm}$ می باشد.

ج- سدیم و پتاسیم

غالباً در تمام سوخته ها میزان این دو عنصر پایین است. وجود این عناصر در سوخت ها می تواند ناشی از آلودگی میدین نفتی به آب نمک و یا اضافه نمودن سود به هنگام خنثی سازی اسیدیته در جریان پالایش نفت خام و یا آلودگی نفت در حین حمل و نقل دریائی باشد.

بایستی توجه نمود که یک لیتر آب دریا قادر است تا مقدار (سدیم + پتاسیم) موجود در یک تن سوخت را بمیزان ۱۱ppm افزایش دهد. مهمترین اجزاء مخرب در آب دریا عبارتند از $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}, \text{NaCl}$.

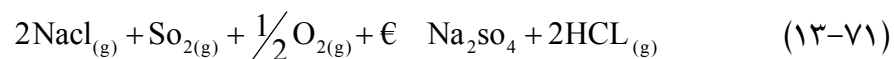
سدیم و پتاسیم می توانند در سوخت بصورت های زیر وجود داشته باشند [۴۴]:

(۱) بصورت یونی در آب همراه سوخت پراکنده اند.

(۲) بصورت یونی و بصورت مستقیم در نفت حضور دارند.

۳) بصورت ترکیب تفکیک ناپذیر^۱ در سیلیکاتها و آلومیناتها و در حالت سوسپانسیون حضور دارند.

۳) بصورت ترکیب تفکیک ناپذیر در میکرو کریستال های سولفات سدیم و کلرید سدیم. همچنانکه پیش از این اشاره شد، از واکنش تری اکسید گوگرد با سدیم ترکیبات سولفات، پیروسولفات و کلاً ترکیباتی با نقطه ذوب پایین تشکیل می شود. واکنش زیر برای تشکیل سولفات سدیم در توربین های گازی پیشنهاد شده است.



البته سولفات سدیم بصورت نمک های کریستالیزه نیز در نمک دریا وجود دارد. در عمل به علت سرعت بالای گازهای احتراق و فاصله کم بین محفظه احتراق و پره های ثابت توربین ، زمان کل قابل دسترسی برای واکنش عنوان شده کم است و لذا کلرید سدیم کاملاً به سولفات سدیم تبدیل نمی شود. از این رو بخار سولفات سدیم با بخارات کلرید سدیم همراه است. با عبور گازهای احتراق در مجاورت پره های توربین گازی که درجه حرارت کمتری نسبت به گاز عبورکننده دارند، سولفات سدیم در اثر میعان بر روی پره ها رسوب می کند. عوامل مؤثر در ایجاد رسوب سولفات عبارتند از: مقدار و غلظت سولفات سدیم در فاز بخار، درجه حرارت گاز، اختلاف درجه حرارت بین سطح فلز و گاز.

و نادیم به شکل ترکیبات آرگونومتالیک^۱ در سوخت ها وجود دارد. در هنگام احتراق و نادیم سوخته و به علت تشکیل فازهایی با نقطه ذوب پایین، رسوبات چسبنده ای بر روی

^۱ - Undissociated

پره ها تشکیل می شود. ترکیبی که عمدتاً تشکیل می شود، پنتواکسیدوانادیم با نقطه ذوب 673°C است. با حضور سولفات سدیم (با نقطه ذوب 880°C) نقطه ذوب پنتواکسیدوانادیم به علت تشکیل ترکیبات یوتکتیک^۲ کاهش می یابد.

با روش های مختلفی می توان مقدار سدیم در سوخت را کاهش داد [۴۵].

سرب:

حضور سرب در سوخت سبب تشدید خوردگی سوخت می شود. ضمن آنکه حضور این عنصر سبب می شود تا راندمان و عملکرد بازدارنده های منیزیم که برای کاهش خوردگی وانادیم به بکار می رود، تقلیل یابد. مقدار سرب موجود در نفت خام غالباً در حد پایینی می باشد، مقدار بالای آن در فرآورده های نفتی آلودگی در حین فرآیند و یا حمل و نقل را در بردارد. به عنوان مثال افزایش سرب در بنزین به منظور بالا بردن راندمان حرارتی صورت می گیرد [۴۵].

کلسیم:

از نقطه نظر خوردگی مضر نیست برعکس به عنوان ممانعت کننده در حضور وانادیم می تواند به کار رود. اما از سوی دیگر، کلسیم می تواند رسوبات سختی روی پره های توربین تشکیل دهد که زدودن آنها کار بسیار دشواری است. در اثر شستشوی سوخت

۱

^۱ - Organometallic

^۲ - Eutectic compound

میزان کلسیم موجود در آن کاهش می یابد اما ذرات آب در سوخت می توانند پراکنده شوند[۴۶].

نیکل:

نیکل بصورت ترکیب آلی فلزی در سوخت وجود دارد و می تواند واکنش خوردگی وانادیم را کاهش دهد. مکانیزم عمل غالباً توسط تشکیل نمک های کمپلکس با نقطه ذوب بالا می باشد. به جزء عناصر خورنده موجود در سوخت ، نقطه ذوب خاکستر سوخت از عوامل مهم خوردگی سوخت می باشد. البته نقطه ذوب خاکستر بستگی به نوع نفت خام و عناصر موجود در خاکستر نظیر کلسیم ، سدیم، منیزیم، سیلیسیم و آهن دارد. این عامل مخصوصاً به مقدار وانادیم و سدیم آن وابستگی بیشتری دارد. در نفت خام حاصل از منطقه آفریقا میزان وانادیم کم بوده و نقطه ذوب اولیه آن بالا می باشد. در حالیکه در نفت خام استخراج شده از ونزوئلا مقدار وانادیم بالا بوده و در نتیجه نقطه ذوب اولیه آن پایین می باشد[۴۶]. نقطه ذوب اولیه را به صورت زیر تعریف نمود:

پایین ترین دمایی که خاکسترها ذوب شده و به سطح فلزی می چسبند ، عموماً 20°C پایین تر از نقطه ذوب می باشد. افزودنی های پایه سیلیکون چسبندگی خاکستر را کاهش می دهند.

اثرات سدیم موجود در هوا:

هوایی که توسط کمپرسور به داخل سیستم کشیده می شود شامل اکسیژن ، نیتروژن و ذراتی مانند ماسه ،گردو غبار و نمک دریا می باشد. مخصوصاً زمانی که نیروگاه های گازی در کنار دریا قرار دارند. یون سدیم می تواند به صورت محلول در آب یافت شوند و یا به صورت میکروکریستال^۱ (NaCl) باشد.

فیلترهای بهم پیوسته^۲ می توانند ذرات معلق میکروسکوپی موجود در هوا را در خود نگه دارند، با استفاده از این نوع فیلترها می توان میزان سدیم را در هوای ورودی به مقدار قابل توجهی کاهش دهد. لازم به ذکر است سوخت مصرفی در موتورهای هواپیما تا حد بالایی تصفیه می شود و لذا در این نوع توربین ها عمده ناخالصی ها ، از هوای ورودی به وجود می آید [۴۷].

۳-۱۵-۱۳- پدیده خوردگی در پره های توربین گازی

۳-۱-۱۵-۱۳- انتخاب مواد

ساخت آلیاژهای فلزی برای پره های توربین گازی که در دمای بالا در برابر خوردگی مقاوم باشند به اواخر سال ۱۹۵۰ برمی گردد.

ترکیب شیمیایی مواد ذکر شده را می توانید در جدول شماره (۱۴-۱۳) مشاهده نمائید. بطور قطعی معلوم شده است که کروم مناسب ترین عنصر آلیاژی در برابر خوردگی

^۱ - Micro crystalline

^۲ - Coalescence filters

در دمای بالاست. کروم معادل بر طبق فرمول اشمیت و لکسیس از رابطه زیر قابل محاسبه است [۴۷].

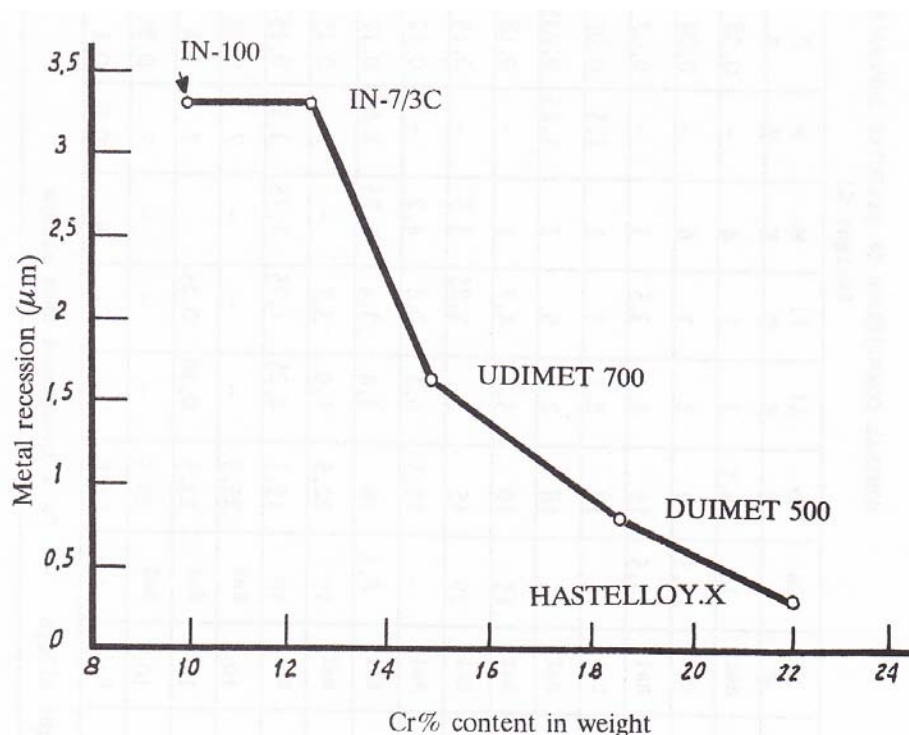
$$Cr_{equiv} = Cr\% + 0.7\%Al + 1.1(Ti + Nb\%) \quad (۷۲-۱۳)$$

که این فرمول می تواند به عنوان معیاری برای مقاومت خوردگی یک آلیاژ مطرح شود. در شکل (۳۱-۱۳) نشان داده شده که در آلیاژهای پایه کبالت و نیکل افزایش درصد کروم خاصیت ضد خوردگی ماده را تقویت می کند. حداکثر خوردگی این آلیاژ در ۹۵۰ °C به وقوع می پیوندد. بالاتر از این دمای خوردگی کاهش می یابد تا آن که به یک اکسیداسیون عادی خود برسد.

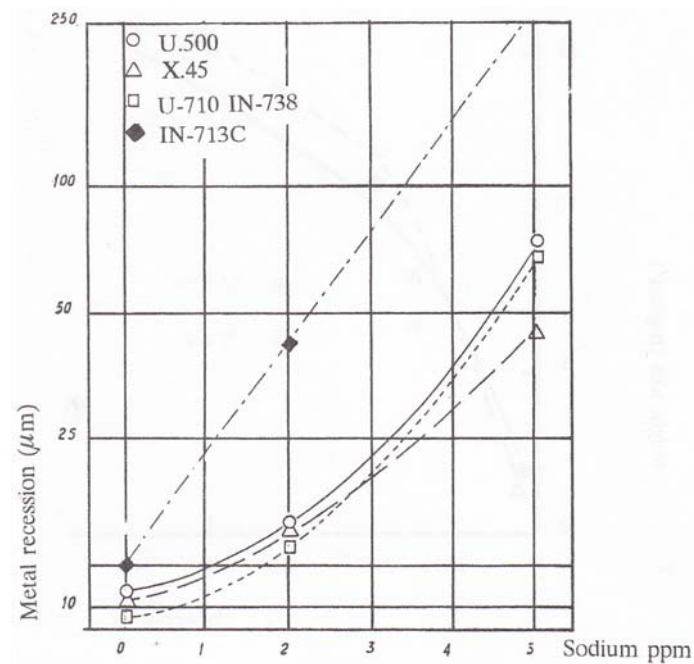
جدول ۱۴-۱۳: ترکیب شیمیایی عناصر فلزی مورد استفاده در ساخت پره های توربین گاز (سوپرآلیاژها)

NOMINAL COMPOSITION OF SELECTED SUPERALLOYS (Weight %)													
Alloy Designation	Ni %	Co %	Cr %	Al %	Ti %	Mo %	W %	C %	Nb %	B %	Zr %	Other %	State
UDIMET 500	Bal	18	18,5	3	3	4	-	0,08	-	0,005	-	-	γs
UDIMET 520	Bal	12,5	19	2	3	6	-	0,05	-	0,007	-	-	Fcn
UDIMET 700	Bal	18,5	15	4,4	3,5	5	-	0,07	-	0,025	-	-	Fcn
UDIMET 710	Bal	15	18	2,5	5	3	1,5	0,07	-	0,02	-	-	Fcn
UDIMET 720	Bal	15	18	2,5	5	3	1,25	0,035	-	0,035	0,03	-	Fcn
IN 100	Bal	15	10	5,5	4,7	3	-	0,18	-	0,014	0,06	1 V	Fs
INCONEL 700	Bal	29	15	3	2,25	3,5	-	0,15	-	0,05	0,12	-	Fcn
IN 713 C	Bal	-	12,5	6,1	0,8	4,2	-	0,12	2	0,012	0,1	-	Fs
IN 738	Bal	8,5	16	3,4	3,4	1,75	2,6	0,17	0,9	0,01	0,1	1,75 Ta	Fs
IN 939	Bal	19	22,5	1,9	3,7	-	2	0,15	1	0,01	0,1	1,4 Ta	Fs
MAR M 421	Bal	10	15,5	4,25	1,75	1,75	3,5	0,15	1,75	0,015	0,05	-	Fs
X 45	10,5	Bal	25,5	-	-	-	7	0,25	-	0,01	-	2 Fe	Fs
ECY 768	10	Bal	23,5	0,20	0,25	-	7	0,6	-	0,01	0,03	3,5 Ta	Fs
FSX 414	10,5	Bal	29,5	-	-	-	7	0,25	-	0,012	-	-	Fs
HASTELLOY X	Bal	1,5	21,8	-	-	9	0,6	0,1	-	-	-	18,5 Fe	Fcn
Fcn = Wrought alloys - Fs = Investment cast alloys													

شکل (۳۲-۱۳) اثر افزایش کروم را در تقلیل میزان خوردگی نشان می دهد. آزمون آزمایشگاهی در شکل (۳۳-۱۳) نشان داده شده است که آلیاژهایی نظیر IN۷۱۳C و IN۱۰۰ و همچنین U۷۰۰ که مقدار کمی کروم دارند ، مقاومت کمتری در برابر خوردگی نسبت به آلیاژهایی که مقدار کروم زیادتری دارند از خود نشان می دهد. ساخت آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی اخیراً پیشرفت زیادی کرده است. یکی از این آلیاژها، آلیاژ نیکل با طرح IN۹۳۹ است که دارای ۲۲/۵٪ کروم بوده و مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان داده است. مطالعات زیادی بر روی این آلیاژ در حال انجام می باشد تا پایداری میکرو ساختاری و خواص مکانیکی آن مورد بررسی قرار گیرد [۴۷].



شکل ۳۲-۱۳: اثر کروم روی مقاومت به خوردگی داغ در آلیاژ پایه نیکل



شکل ۳۳-۱۳: اثر سدیم بر روی مقاومت به خوردگی آلیاژهای با درصد کروم متغیر درجه حرارت

آزمایش °C ۸۱۵ (۴atm) - زمان آزمایش : ۱۵۰ ساعت

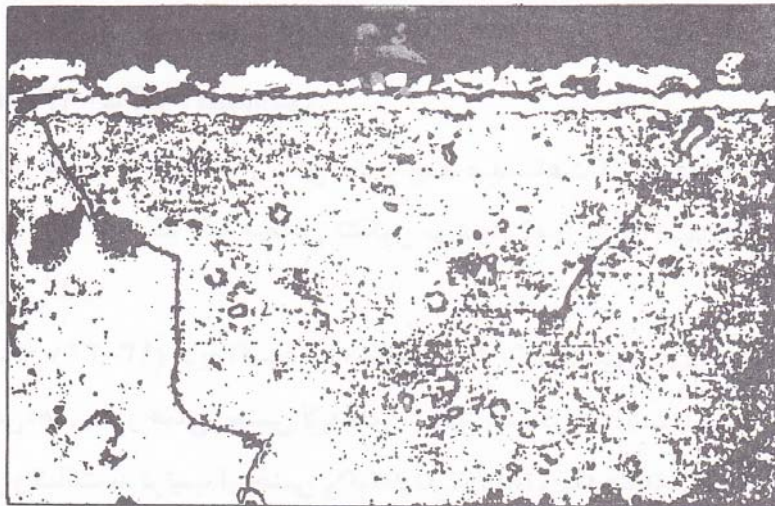
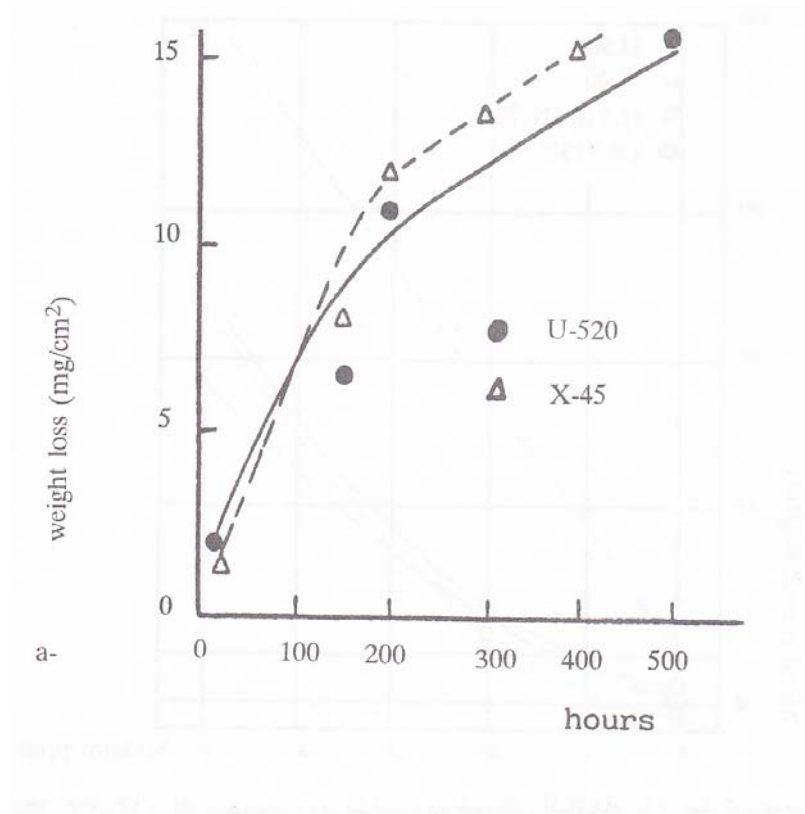
۲-۳-۱۵-۱۳-فرآیند اکسیداسیون

آلیاژهای برپایه کبالت و نیکل بعد از چند صد ساعت کار در دمای بالا و حضور اکسیژن بر روی آنها یک لایه سطحی تشکیل می شوند که از نفوذ اکسیژن در فلز زمینه^(۱) جلوگیری می کند.

شکل (۳۴-۱۳) لایه اکسید شده سطحی و اثر اکسیداسیون روی مواد X۴۵ و U۵۲۰ را نشان می دهد. به طور عملی ، جنس لایه های تشکیل شده در اثر اکسیداسیون روی آلیاژهای پایه نیکل و کبالت به ترتیب از جنس $\text{NiO} / \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{CoO} / \text{Cr}_2\text{O}_3$ است [۴۸].

نوع لایه اکسیدی تشکیل شده در روی پره ها بستگی نوع آلیاژ مصرفی (عناصر بکار رفته)

دارد و به شرح زیر است:



شکل ۳۴-۱۳: a) اثر اکسیداسیون در 870°C (۳ اتمسفر).

b) لایه اکسید شده بعد از ۵۰۰ ساعت آزمایش.

آلیاژهای برپایه نیکل:

الف) با مقدار کم کروم و AL-NiO. لایه اکسیدی بیرونی Cr_2O_3 و اکسید داخلی Al_2O_3 می باشد.

ب) با مقدار بیش از ۱۵٪ کروم و کمتر از ۳ درصد آلومینیوم. لایه بیرونی Cr_2O_3 و اکسید داخلی Al_2O_3 می باشد.

ج) با مقدار بیش از ۱۵٪ و بیش از ۳٪ آلومینیوم. لایه اکسیدی شامل Al_2O_3 می باشد [۴۸].

آلیاژهای برپایه کبالت:

الف) با مقدار کروم بیش از ۱۵٪. لایه اکسیدی CoO به همراه $CoCr_2O_4$ است.

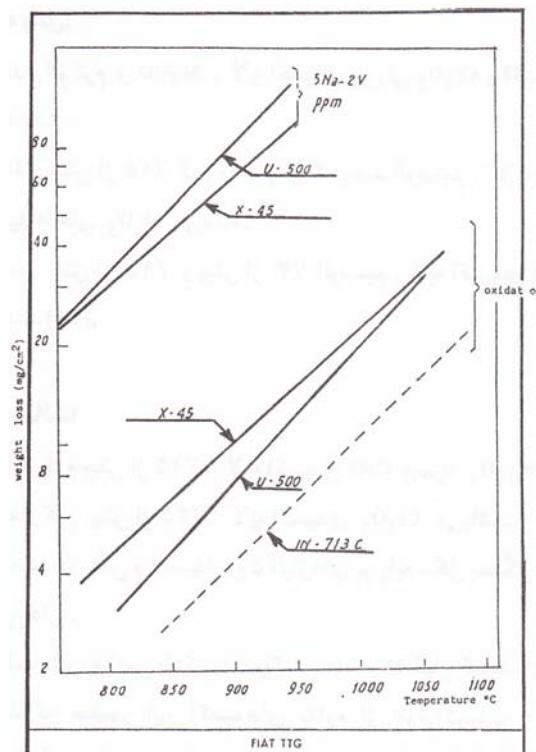
ب) با مقدار کروم بیش از ۲۵٪ لایه اکسیدی Cr_2O_3 می باشد.

مقاومت خوردگی و اکسیداسیون آلیاژهای برپایه نیکل بستگی به مقدار آلومینیوم به کروم دارد.

در حقیقت این عناصر با اکسیژن واکنش داده و تشکیل اکسیدهای مقاوم Al_2O_3 , Cr_2O_3 را می دهند که حضور این اکسیدهای مقاوم از نفوذ اکسیژن به داخل زمینه فلز جلوگیری به عمل می آورد آلیاژهایی که حاوی بیش از ۱۵٪ کروم و بیش از ۳٪ آلومینیوم هستند مقاومت خوبی به اکسیداسیون از خود نشان می دهند (نظیر IN۷۱۳C). به هر حال چون

آلومینیوم نسبت به گوگرد فعال است این آلیاژ در برابر سولفات سدیم مقاومت کمتری به خوردگی دارد [۴۹].

رفتار اکسیداسیون و خوردگی آلیاژهای به کار برده شده برای پره های توربین گازی در شکل (۳۵-۱۳) نشان داده شده است. به طور کلی مقاومت به اکسیداسیون آلیاژهای تشکیل دهنده Al_2O_3 نسبت به آلیاژهای تشکیل دهنده Cr_2O_3 بالاتر است. لازم به ذکر است که آلیاژهای تجارتي با آلومینیوم بالا، میزان کروم پایینی دارند در حالی که آلیاژهایی با آلومینیوم پایین میزان کروم بالاتری دارند، لذا اغلب از نسبت $\frac{Cr}{Al}$ برای توضیح مقاومت به اکسیداسیون سوپرآلیاژها استفاده می شود.



شکل ۳۵-۱۳: مقایسه اکسیداسیون / خوردگی

۳-۳-۱۵-۱۳- فرآیند خوردگی داغ^۱

خوردگی در دمای بالا زمانی اتفاق می افتد که عناصر خورنده نظیر وانادیم ، سرب ، پتاسیم و سدیم روی سطح ماده جمع شده و یا راسب شوند.

ایجاد خوردگی وابسته است به [۵۰]:

(۱) غلظت و ترکیب مواد آلوده کننده محیطی

(۲) خواص ضد خوردگی ماده

(۳) فشار و دما در سطح فلز

زمانی که سوپرآلیاژ در محیط توربین گازی در درجه حرارت بالا در معرض گاز قرار گیرد ، سطح آلیاژ توسط رسوبات سولفات سدیم ، کلرید سدیم ، پنتوکسید وانادیم و غیره پوشیده می شود و پس از ایجاد رسوب، خوردگی داغ طی دو مرحله برروی آلیاژ اثر می گذارد:

الف) مرحله جوانه زنی^۲

ب) مرحله رشد^۳

رسوب ایجاد شده از تماس آلیاژ با محیط گازی جلوگیری می کند. این امر سبب می شود که فعالیت (اکتیویته)^۴ اکسیژن روی سطح آلیاژ نسبت به زمانی که رسوب وجود نداشت ، پایین تر باشد. یک چنین شرایطی انجام اکسیداسیون انتخابی را مشکل تر می سازد اما با

^۱ - Hot corrosion

^۲ - nucleation

^۳ - growth

^۴ - Activity

این وجود ، سد اکسیدی محافظ بر روی آلیاژ (به واسطه اکسیژن حل شده در رسوب یا اکسیژن حاصله از تجزیه سولفات) در زیررسوب تشکیل می شوند. بنابراین ، جوانه زنی ، نخست آن حالتی که از واکنش آلیاژ- گاز حاصل می شود را نشان می دهد و سپس وارد مرحله رشد می شود. در بعضی موارد آلیاژ بدون مرحله جوانه زنی و به محض تماس بارسوب مذاب وارد مرحله رشد می شود. با ادامه فرآیند خوردگی داغ ، رسوب نمک بر سد اکسیدی محافظ اثر گذاشته و بدین ترتیب اکسید سطحی محافظت خود را به شیوه های مختلف از دست می دهد و فرآیند خوردگی داغ وارد مرحله رشد می شود. علاوه بر اکسید سطحی ، بسته به شیوه رشد امکان تشکیل فازهای سولفیدی در زیر پوسته اکسیدی وجود دارد. در حقیقت همه آلیاژهای مقاوم به خوردگی از طریق یک چنین فرآیندی تخریب می شوند و لذا طولانی کردن جوانه زنی ، بهترین وسیله برای جلوگیری یا به حداقل رساندن حمله خوردگی داغ است. در صورت ورود به مرحله رشد، سرعت تخریب به شدت افزایش می یابد به طوری که سوپرآلیاژها باید تعویض یا ترمیم شود [۵۰].

یکی از مشخصه های مهم خوردگی داغ آن است که بواسطه ایجاد رسوب بر روی آلیاژ ، فعالیت اکسیژن بر روی آلیاژ کاهش می یابد، زیرا رسوب به عنوان مانعی در جهت نفوذ اکسیژن عمل می کند. به علت این مشکل ، شرایط برای واکنش اجزاء رسوب (مثل گوگرد و کلر) با عناصر موجود در آلیاژ فراهم می شود.

۱-۳-۳-۱۵-۱۳- انواع خوردگی داغ

خوردگی داغ در اثر دو نوع واکنش انجام می شود: اولی تحت عنوان سولفیداسیون^۱ (سولفات سدیم) شناخته شده است و دیگری در اثر پنتوکسید وانادیم ایجاد می شود.

الف) سولفیداسیون

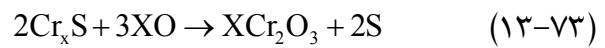
سولفیداسیون و معمولاً در حضور سدیم و سولفور ایجاد می شود. این عناصر در دمای بالا ترکیب شده و تشکیل سولفات سدیم (Na_2SO_4) را می دهند. مکانیزم حمله این ترکیب پیچیده بوده و می تواند بر طبق شکل (۳۶-۱۳) انجام شود [۵۱-۵۲]

در مرحله اول، نخست اکسیژن هوا در حضور سدیم و گوگرد یک لایه محافظ را روی سطح فلز تشکیل می دهد. تمایل کروم برای ترکیب با اکسیژن بیشتر از گوگرد می باشد. تشکیل نمک سولفات سدیم (Na_2SO_4) روی لایه محافظ سبب می شود تا نفوذ اکسیژن و گوگرد به فلز پایه بیشتر شود. سپس ترسیب بیشتر این نمک سبب تهی شدن کروم در آن منطقه شده که نهایتاً ایجاد لایه محافظ اکسید کروم (Cr_2O_3) را بیشتر می نماید.

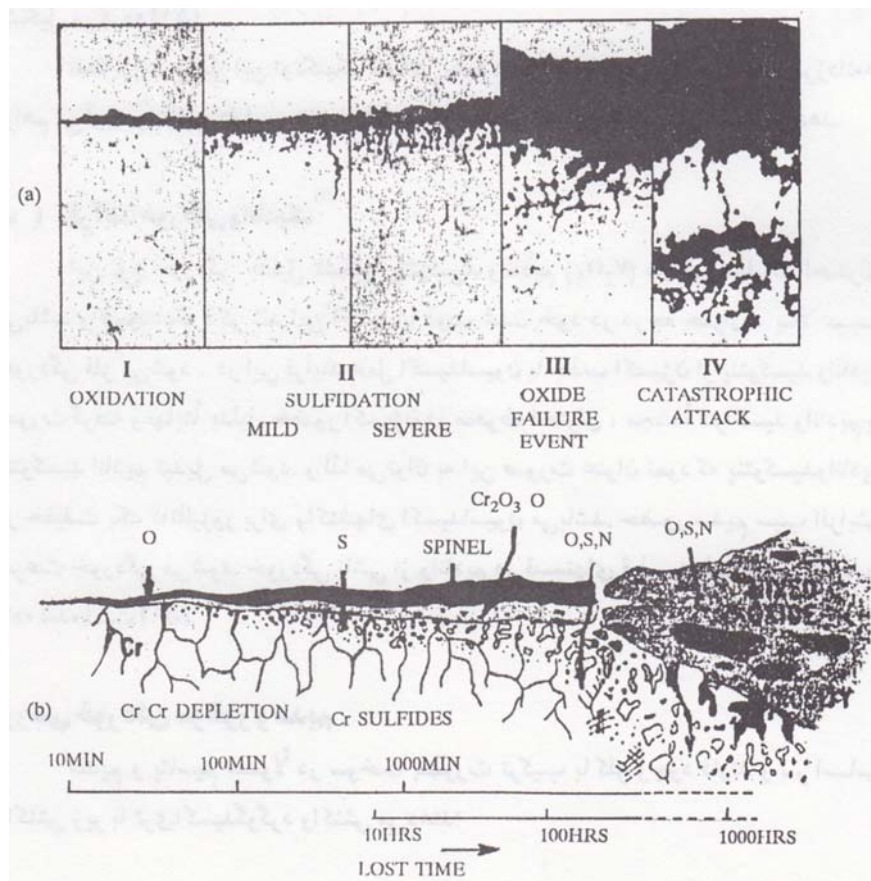
در مرحله دوم واکنش شیمیایی بین سولفات سدیم (Na_2SO_4) و اکسید کروم (Cr_2O_3) اتفاق می افتد که منجر به تشکیل (Na_2CrO_4) می شود. سپس گوگرد آزاد به داخل ماده پایه نفوذ می کند و رسوبات Cr_xS را تشکیل می دهد و بنابراین باعث افزایش غنی سازی کروم و می گردد. نفوذ بیشتر اکسیژن سبب تسریع در تشکیل لایه های NiO و (Cr_2O_3) می شود.

بر طبق واکنش:

^۱ - Sulphidation



گوگرد آزاد می تواند بیشتر به داخل فلز نفوذ کند Cr_xS در قسمت عمیق تر آلیاژ رسوب می کند [۵۱].



شکل ۳۶-۱۳: دیاگرام شماتیکی برای آلیاژ پایه نیکل با درصد کروم بالا، در نشان دادن پیشرفت از

اکسیداسیون ساده (I) تا خوردگی داغ شدید (IV).

در مرحله سوم، شکست لایه محافظ بر اثر مکانیک حرارتی اجازه می دهد که مایع خورنده از پوسته اکسیدی نفوذ کند و بطور مستقیم به فلز پایه برسد و در اثر کم شدن کروم تشکیل لایه Cr_2O_3 صورت نگیرد.

در مرحله چهارم، پوسته خارجی که شامل مخلوط متخلخلی از اکسیدها است تشکیل می گردد. در اثر خوردگی های متوالی در کناره های زمینه فلز یک لایه ای از اوتکتیک $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ تشکیل می گردد [۵۱].

نقطه ذوب پایین این اوتکتیک نفوذش را به داخل ماده پایه بویژه در امتداد مرزدانه ها فراهم می آورد و به این دلیل، بعد از استفاده مکرر، قطعه کارآیی خود را از دست می دهد.

ب) فرآیند خوردگی وانادیک^۱

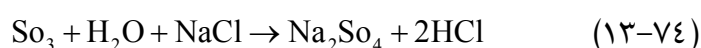
این نوع خوردگی بدلیل شکست پنتوکسید وانادیوم (V_2O_5) در طی عملیات احتراق می باشد و همچنانکه ذکر شد این اکسید با ذوب شدن خود در درجه حرارت بالا سبب خوردگی فلز می شود. در این فرآیند عمل اکسیداسیون با جذب اکسیژن از پنتوکسید وانادیم صورت گرفته و نهایتاً بدلیل حضور اکسیژن در محوطه احتراق، مجدداً تتراکسید وانادیم به پنتوکسید وانادیم تبدیل می شود. و لذا می توان به این صورت عنوان نمود که پنتوکسید وانادیم در یک حقیقت یک کاتالیزور برای واکنشهای اکسیداسیون می باشد. حضور سدیم سبب افزایش سرعت خوردگی می شود. خوردگی ناشی از وانادیوم در قسمت های قبلی به طور مفصل توضیح داده شده است [۵۱].

^۱ - Vanadic Corrosion

بررسی خوردگی سولفور و سدیم

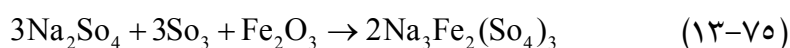
سدیم و پتاسیم معمولاً در سوخت بصورت ترکیب با کلر وجود دارند و براساس واکنش

زیر با تری اکسیدگوگرد واکنش می دهند:



نقطه ذوب سولفات سدیم حدود 880°C است. در دمای پائین تر از دمای نقطه ذوب،

سولفات سدیم برطبق معادله زیر واکنش می دهد:



نقطه ذوب محصول واکنش فوق حدوداً 700°C است.

این محصول با لایه سطحی اکسید شده ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) واکنش می دهد تا ترکیبات

سولفور را تشکیل دهد. سپس سولفیدهای اوتکتیک کروی با نقطه ذوب پائین

($\text{Ni}_3\text{S}_2, \text{Cr}_3\text{S}_2$) به داخل زمینه نفوذ می کنند تا باعث اکسیداسیون بیشتر و تشکیل سولفور

گردند. بتدریج عمل تخریب لایه سطحی صورت می گیرد و به همراه تهی سازی سطح از

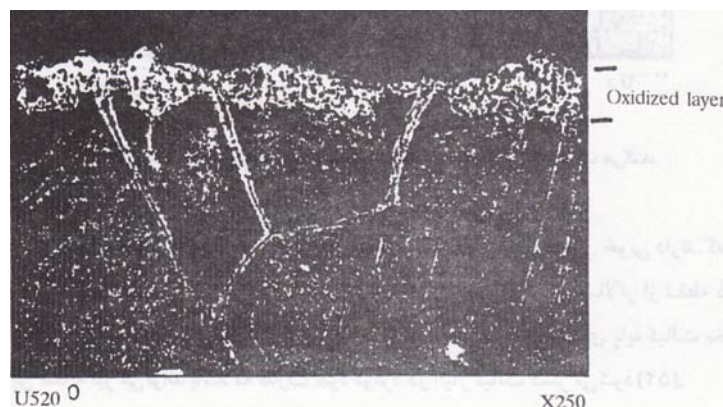
کروم مقاومت خوردگی کاهش می یابد [52].

فرآیند سولفیداسیون یک واکنش خود کاتالیزوری است. حضور احتمالی کلریدها از آب

دریا باعث افزایش خوردگی می گردد.

شکل (13-37) یک مثالی از سولفیداسیون را نشان می دهد. به حضور سولفیدهای کروم و

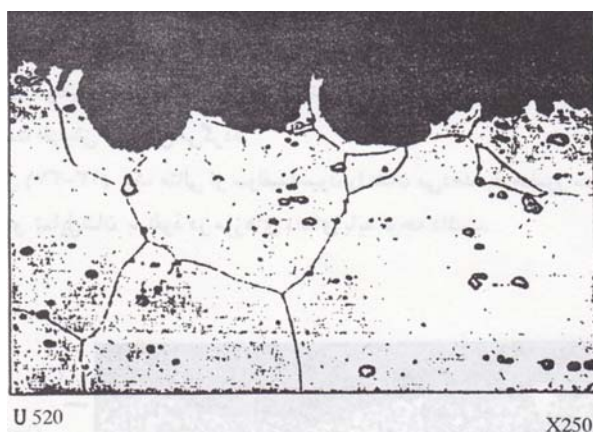
نیکل و تمایل شان به نفوذ درمرزهای دانه ای باید توجه داشت.



شکل ۳۷-۱۳: پدیده سولفیداسیون روی آلیاژ پایه نیکل. به نفوذ سولفیدهای کروم درمرزدانه

توجه شود(درجه حرارت تقریباً 800°C).

دردمای پائین تر از 700°C ، سولفاتهای قلیایی به عنوان حد واسطه های خوردگی عمل می کنند تا خوردگی را بدون نفوذ درون دانه ای و تشکیل سولفیدها افزایش دهند که در این عمل فقط سولفاتهای با نقطه ذوب پائین تشکیل می شوند که در شکل (۳۸-۱۳) نشان داده شده است.[۵۲].



شکل ۳۸-۱۳: سولفات با نقطه ذوب کم که به خوردگی لایه ای کمک می کند.

آلیاژهای برپایه کبالت نسبت به آلیاژهای نیکل مقاومت خوردگی خوبی دارند. که این خاصیت به نقطه ذوب اوتکتیک ($Co-Co_3S_2$ ($877^{\circ}C$) برمی گردد که بالاتر از نقطه ذوب اوتکتیک ($Ni-Ni_3S_2$ ($645^{\circ}C$) است و همچنین مقاومت بیشتر آلیاژهای پایه کبالت بخاطر این مسأله نیز می تواند باشد که قدرت نفوذ گوگرد در آلیاژکبالت کمتر می شود [۵۲].

برعکس مقاومت اکسیداسیون آلیاژهای کبالت رضایت بخش نیست. یک مثال از حمله سولفات سدیم Na_2SO_4 برروی تیغه V_{520} برروی توربینی که نزدیک دریا قرار دارد و حدوداً ۲۷۰۰۰ ساعت کارکرده گزارش شده است. توربین با گاز طبیعی که دارای ۰/۲٪ گوگرد است به کار برده می شود. بررسی متالوگرافی، خوردگی به عمق ۰/۲mm را مشخص می نماید.

تصاویر اشعه ایکس که از این نواحی گرفته شده نشان داده است که برطبق این شواهد :

- ۱) نواحی مرزهای دانه ای تهی از نیکل است.
 - ۲) افزایش کروم در بیرونی ترین قسمت لایه اکسید شده دیده می شود.
 - ۳) افزایش تیتانیوم در مرزهای دانه ای قابل مشاهده است.
 - ۴) تشکیل ترکیبات آلومینیوم صورت می گیرد.
 - ۵) نفوذ گوگرد در بیرونی ترین قسمت لایه اکسیدی صورت می گیرد.
- بنابراین لایه اکسید شده تشکیل می شود از [۵۲]:

۱) یک لایه خارجی که از جنس اکسیدهای نیکل و کروم است.

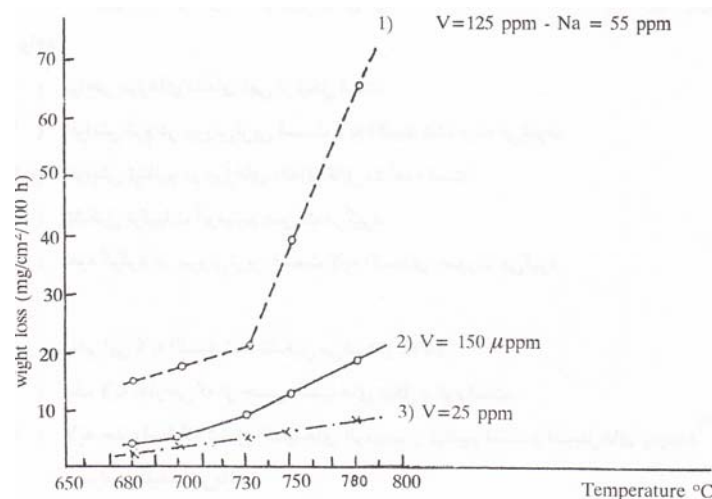
۲) لایه حدواسط که شامل اکسیدهای آلومینیوم و تیتانیوم است و اسپینل های پیچیده^۱ به همراه سولفیدها می باشد.

۳) یک لایه داخلی تر که به صورت غیر یکنواخت ترکیبات گوگرد در آن پراکنده اند.

حضور سدیم و وانادیم در خوردگی گوگرد

حضور همزمان سدیم ، وانادیم و گوگرد بالاترین سرعت خوردگی را موجب می شود. این نکته در شکل (۱۳-۳۹) مشهود است.

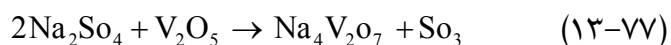
حقیقت مسأله این است در اثر واکنش بین پنتوکسیدوانادیم V_2O_5 و سولفات سدیم Na_2SO_4 ترکیبات اوتکتیک با نقطه ذوب پائین تشکیل می شوند که واکنش آن به صورت زیر است:



شکل ۱۳-۳۹: اثر وانادیم و وانادیم + سدیم روی خوردگی داغ. آلیاژ INV۰۰

^۱ - Complex spinel

نقطه ذوب سدیم متاوانادات حدود 630°C است.



نقطه ذوب پیرووانادات سدیم حدود 640°C است.

در حالی که نقطه ذوب وانادات وانیدیل سدیم ($\text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 5\text{V}_2\text{O}_6$) 625°C و نقطه

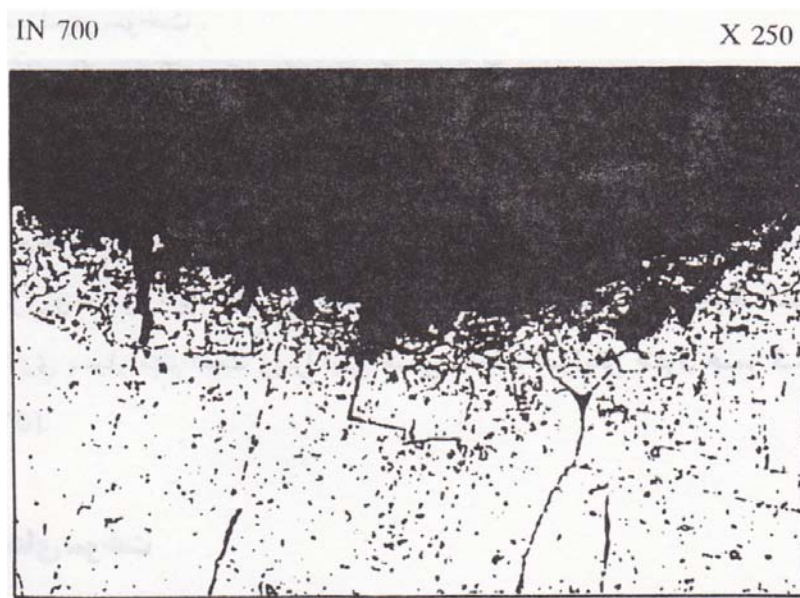
ذوب ($\text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 11\text{V}_2\text{O}_6$) حدود 530°C است.

این ترکیبات فعالیت بالایی دارند و تحت فرآیندهای اکسیداسیون و سولفیداسیون قرار می

گیرند. شکل (۱۳-۴۰) یک لایه فلزی اکسید شده اولیه به همراه نفوذ سولفید کروی را نشان

می دهد که در لایه دوم آن اکسیدهای وانادیم و در لایه سوم که خارجی ترین لایه است

محصولات خوردگی به همراه ترکیبات گازی دیده می شود [۵۳].



شکل ۱۳-۴۰: پدیده خوردگی به واسطه حضور سدیم + وانادیم

تأثیر سدیم روی خوردگی بیشتر از وانادیم است به طوریکه تأثیر سدیم نسبت به وانادیم در همان اندازه ، روی خوردگی زیادتر است.

۲-۳-۱۵-۱۳- جلوگیری از خوردگی داغ

آزمون های آزمایشگاهی تأکید کرده اند که غلظت انواع عناصر خورنده سدیم ، پتاسیم و وانادیم دارای محدوده مشخصی است و شروع خوردگی آنها از ۰/۵ ppm است . برای جلوگیری از خوردگی وانادیم می توان از افزودنی های برپایه منیزیم استفاده نمود. در حضور سدیم ، وانادیم اثر خوردگی زیادی از خود نشان نمی دهد[۵۴].

روشهای زیادی به منظور جلوگیری از افزایش پدیده خوردگی داغ در توربین های گازی مدرن صورت گرفته است که به چند نمونه از آنها اشاره می شود:

(۱) کنترل عملیات سطحی فلزی

(۲) کاربرد ممانعت کننده ها^۱

(۳) شستشوی سوخت

(۴) کاربرد پوششهای مقاوم خوردگی در قسمت های داغ

دمای سطحی فلزی

آزمونهای آزمایشگاهی اثبات کرده است که خوردگی قسمت های داغ وابسته به عملیات سطحی فلزی و به طور غیرمستقیم به دمای احتراق گازها وابسته است. خنک کنندگی از

^۱ - Inhibitor

نقطه نظر ساختاری بسیار مهم است زیرا این عمل باعث افزایش طول عمر قسمتهای داغ می شود [۵۴].

افزودنی های سوخت

افزودن ممانعت کننده های شیمیایی خوردگی به سوخته های نفتی یکی از اولین روشهایی است که برای جلوگیری از خوردگی توربین های گازی مورد استفاده قرار گرفته است. این افزودنی ها باعث افزایش نقطه ذوب خاکسترهای سوخت نفتی تشکیل شده می شود. افزودنی ها عموماً شامل عناصر فعالی نظیر منیزیم، سیلیکون، آلومینیوم، منگنز، و باریم هستند که در زمینه اولئوز^۱ حل شده یا بصورت پراکنده قرار می گیرند و می توان آنها را به ۳ دسته تقسیم بندی نمود [۵۴]:

الف) افزودنی های شامل عناصر آلی فلزی حل شده در نفت که بطور کامل در سوخت نفتی حل می شود، غلظت عناصر فعال ۱۰+۵٪ است.

ب) افزودنی های شامل اکسیدهای معدنی ریز که بطور معلق در سیال تقطیر شده سبک قرار می گیرند. حداکثر غلظت عناصر فعال ۳۰٪ است.

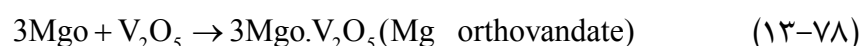
ج) افزودنی های شامل عناصر فعال حل شده در آب (نظیر سولفات ها یا هیدروکسیدها) و امولسیونه در نفت. غلظت عناصر فعال حدود ۲۰-۱۰٪ است.

افزودنی های محلول در نفت (نوع الف) خیلی باارزش هستند و می توانند با نفت سوختنی کاملاً مخلوط شوند یا با یک پمپ قابل تنظیم کننده به خط تزریق شوند. افزودنی های نوع

^۱ - Oleous

ب و ج عموماً به یک بهم زدن نیاز دارند و باید در لحظه مصرفشان به سوخت اضافه شوند و تا حد ممکن باید از ذخیره سازی آنها جلوگیری نمود.

در زمانی که خوردگی از نوع وانادیک است از افزودنی های منیزیم استفاده می شود. و واکنشی که در دمای بالا انجام می شود



نقطه ذوب ماده حاصله تقریباً 1200°C است. که این محصول بصورت رسوب سخت و چسبنده روی سطح ماده تشکیل می گردد.

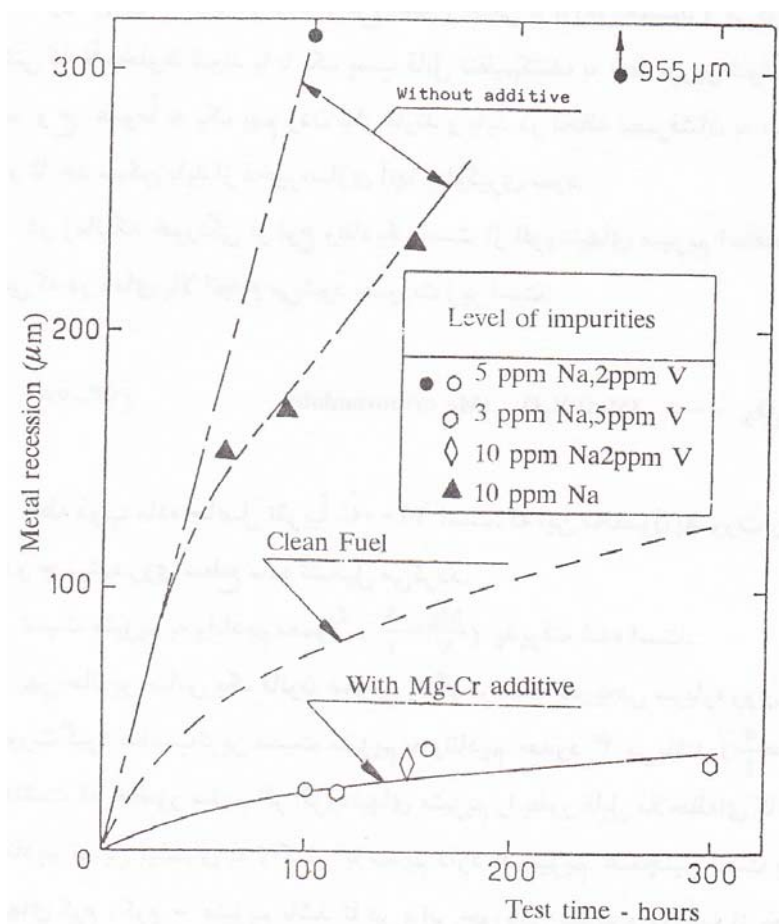
نسبت منیزیم به وانادیم معمولاً $(\frac{\text{Mg}}{\text{V}} = \frac{3}{1})$ پذیرفته شده است.

به هر حال براساس یک قانون عمومی ، اگر ترسیب تدریجی سرباره روی قسمت های داغ صورت گیرد مناسب ترین نسبت منیزیم به وانادیم حدود ۴ می باشد $(\frac{\text{Mg}}{\text{V}} = \frac{4}{1})$. باید توجه داشت که حضور سدیم اثر افزودنی های منیزیم را به طور قابل ملاحظه ای کاهش می دهد زیرا وانادیم تمایل بیشتری به واکنش با سدیم دارد تا منیزیم. همچنین نفت باید شامل افزودنیهای کرم، کرم - منیزیم باشد تا در برابر خوردگی سدیم و وانادیم از خود مقاومت نشان دهد [۵۵].

الف) اگر نسبت افزودنی کرم به نسبت سدیم سوخت ۴/۵ باشد $(\frac{\text{Cr}}{\text{Na}} = 4.5)$ منجر به نتایج خوبی در غلظت ۱۰ ppm از سدیم و پتاسیم (Na+k) می شود.

ب) اگر غلظت مجموع سدیم و پتاسیم بالاتر از ۱۰ ppm باشد در این حالت برای جلوگیری از خوردگی حاصل از سوخت از افزودنی کرم-منیزیم استفاده می شود.

نتایج حاصل از آزمونهای آزمایشگاهی که در یک فشار ϵ^{atm} در یک burned rig و در دمای $900^{\circ}C$ انجام شده در شکل (۴۱-۱۳) نشان داده شده است. مشاهده می شود که در اثر به کار بردن افزودنی برای آلیاژهای نیکل همانند آلیاژهای کبالت، خوردگی کاهش می یابد.



شکل ۴۱-۱۳: اثر مواد افزودنی Mg-cr روی آلیاژهای پایه نیکل $900^{\circ}C$ و در فشار ϵ^{atm}

دریک تحت فشار burned rig

افزودن سیلیکون به همراه افزایش کرم و منیزیم باعث می شود که رسوبات به آسانی از قسمت های گرم زده شوند. اثر سیلیکون بر رسوبات احتراق وابسته به ترکیب شیمیایی رسوب و دمای گاز است. به نظر می رسد که یک افزودنی شامل منیزیم و سیلیسیوم ($Mg-Si$) اثر ضد خوردگی خوبی حتی برای سرب داشته باشد و علت این مسأله به این دلیل است که در اثر افزایش سیلیسیوم - منیزیم نقطه ذوب خاکسترها افزایش می یابد [۵۵].

شستشوی توربین:

برای جلوگیری از خوردگی وانادیم می توان از افزودنی های شامل منیزیم بهره جست. کاربرد این افزودنی ها مقدار رسوبات را روی تیغه های پره توربین افزایش می دهد. و این عمل از تخریب توربین جلوگیری می کند. مقدار این رسوبات به مقدار وانادیم حاضر در سوخت وابسته است. خواص فیزیکی این رسوبات نیز به شرایط دمایی و فشاری و به نوع افزودنی بکار برده شده وابسته است (نظیر سیلیکون). برای زدودن رسوبات از روی تیغه های پره توربین از شستشو بوسیله آب تازه استفاده می شود [۵۶].

شستشوی سوخت

برای جدا سازی سدیم از سوخت از شستشوی سوخت با استفاده از آب استفاده می کنند و اضافه کردن آب طی دو مرحله انجام می شود که:

مرحله اول: افزودن و مخلوط کردن آب با سوخت به همراه افزودن یک غیر امولسیون کننده^۱.

مرحله دوم: جدا سازی آب از نفت

رفتار سدیم در طول مخلوط کردن و شستشوی با آب وابسته به حالت آن در سوخت است. در حالی که سدیم به صورت یونی در محلول باشد در اثر افزودن آب تمام سدیم در آب حل خواهد شد و وارد فاز آبی می شود.

اما در حالی که سدیم به صورت یونی در محلول نفت باشد چون حلالیت سدیم در آب بیشتر از نفت است بنابراین قسمتی از فاز نفتی وارد فاز آبی می شود تا موقعی که سیستم به حال تعادل برسد. هدف از افزودن غیر امولسیون کننده افزایش کشش سطحی بین آب و نفت در امولسیون است که در ضمن این عمل از تشکیل امولسیون پراکنده جلوگیری بعمل می آید. سرعت ترسیب (جدا سازی آب / نفت) بر طبق قانون استوک^۲ انجام می شود که متناسب با وزن و مربع شعاع قطرات آب پراکنده در سوخت می باشد [۵۶].

اساساً روش بکار برده شده برای شستشوی سیستم از نظر سرعت جدا سازی آب و نفت متفاوت است. این روش ها عبارتند از:

(۱) جدا سازی سانتریفوژ

(۲) جدا سازی الکتریکی^۳

^۱ - Demulsifier

^۲ - Stokes's law

^۳ - Electro-Coalescence

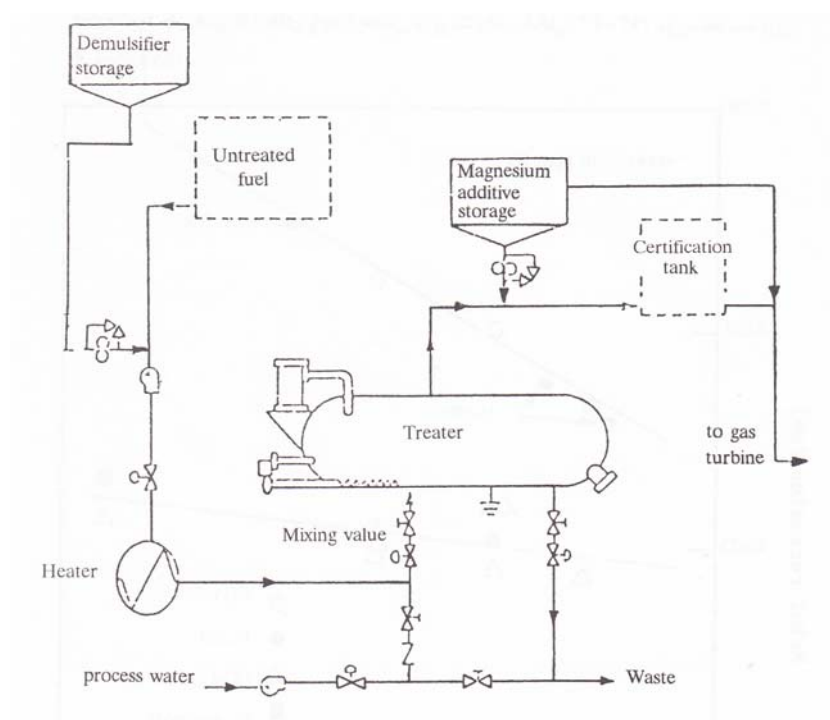
در روش اول سرعت ترسیب با افزایش نیروی سانتریفوژ به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. بنابراین در محفظه داخلی دستگاه سانتریفوز با توجه به اختلاف دانسیته آب و نفت، آب تمایل دارد تا قسمت بیرونی تر محفظه را به صورت یک حلقه مایع اشغال کند. در دستگاه الکترو استاتیک یک میدان الکترو استاتیک با ولتاژ بالا برای افزایش سرعت ترسیب مورد استفاده قرار می گیرد. میدان الکترواستاتیک باعث می شود تا قطرات در سوخت پراکنده شوند و نیروی جاذبه بین قطرات بیشتر گردد. در حقیقت وقتی ذره در میدان الکترو استاتیک قرار می گیرد تشکیل یک ممان دو قطبی^۱ را می دهد. این عمل قطره، کشش سطحی بین آب/نفت را کاهش می دهد در حالی که جاذبه قوی بین خود قطرات ایجاد می کند که منجر به توزیع بار الکتریکی می گردد[۵۶].

نتایج نشان می دهد که افزایش عمل متقابل^۲ در قطرات باعث ترسیب قطرات می گردد که برطبق قانون استوک قابل بررسی است. چون جداسازی سدیم به طور طبیعی بین ۹۰ تا ۹۵٪، هم به طریق سانتریفوژ و هم به طریق الکترواستاتیک انجام می شود در نتیجه سوختی با کمتر ۰/۵ppm سدیم بدست می آید بنابراین در حالی که غلظت سدیم بیشتر از ۱۰ppm باشد عمل جداسازی آن باید در طی دو مرحله یا بیشتر صورت گیرد. باید به خاطر داشت که سوخت هایی که دارای دانسیته بالایی هستند عمل نمک گیری در آنها یک مرحله بیشتر صورت می گیرد. آب مورد استفاده در واحد شستشو حداکثر ۱۰٪ مقدار سوخت می باشد و محتوای سدیم در آن کمتر از ۵۰٪ خواهد بود. در آب خروجی مقدار

^۱ - Dipole

^۲ - Interaction

بسیار کمی نفت وجود دارد که می توان این مقدار نفت را با استفاده از فیلترهای جداسازی نفت از آب جدا کرد. سوخت تحت عملیات قرار گرفته در یک تانک ذخیره می شود و قبل از کاربردش در توربین مورد تجزیه قرار می گیرد. طرح یک واحد الکترواستاتیک در شکل (۴۲-۱۳) نشان داده شده است [۵۶].

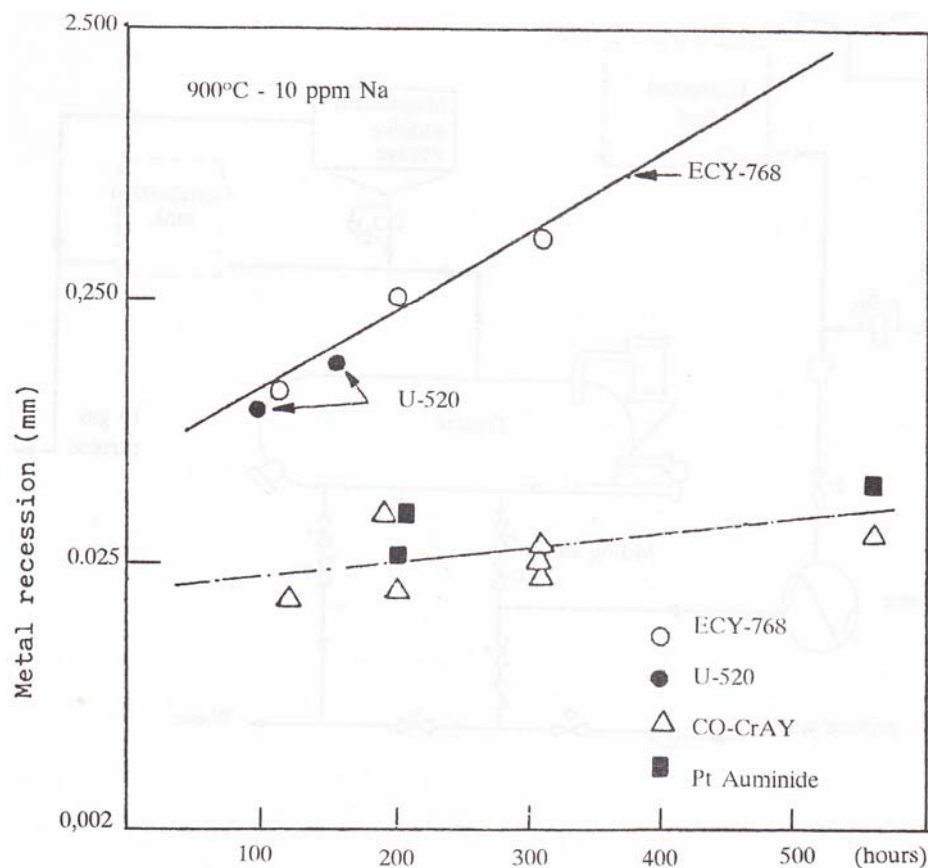


شکل ۴۲-۱۳: شماتیکی از دیگرام یک سیستم نمک زدایی الکترواستاتیک

پوششهای مقاوم در برابر خوردگی:

پوششهای سطحی در آلیاژهای نیکل و کبالت مورد مطالعه قرار گرفته اند تا مقاومت این آلیاژها را در برابر خوردگی داغ بهبود بخشند. این پوشش ها روی قسمت های داغ که عمل خوردگی در آنها رخ می دهد قرار داده می شود. عناصر ، اکسیدهای محافظ از قبیل Cr_2O_3 - Al_2O_3 را روی سطح تشکیل می دهند. تا از رسیدن عوامل خورنده به آلیاژ

جلوگیری کنند. مقاومت به خوردگی لایه محافظ وابسته به مقاومت به خوردگی درونی آلیاژ پایه است. مقاومت به خوردگی آلیاژهای پایه با بعضی از پوشش ها در شکل (۴۳-۱۳) مورد مقایسه قرار گرفته اند [۵۷].



شکل ۴۳-۱۳: مقایسه مقاومت به خوردگی آلیاژهای پایه و پوشش ها

به طور عمومی ، پوشش ها باید خواص زیر را داشته باشند:

- (۱) دمای ذوب و نرم شدن بالایی داشته باشند.
- (۲) در برابر اکسیداسیون پایدار و مقاوم باشند یا در برابر خوردگی حتی در دمای بالاتر از 800°C مقاومت از خود نشان دهند.

۳) در برابر خستگی مکانیکی و حرارتی مقاومت از خود نشان دهند.

۴) چسبندگی خوبی روی ماده زمینه داشته باشند.

علاوه بر شرایط فوق باید بهبود خواص مکانیکی فلز پایه نیز به آنها اضافه شود [۵۷].

در اینجا به تمام روشهای پوشش دهی قطعه اشاره شده است:

۳-۳-۱۵-۱۳- روش های پوشش دهی

۱- فرآیند اندود خلل و فرج^۱

در این فرآیند فلزات به طریق نفوذ در فاز جامد رسوب داده می شود. نمونه به صورت داغ در پودر ماده ای که باید روی آن قرار گیرد. به صورت غوطه ور قرار داده می شود. آلومینیوم، کرم و سیلیسیوم عناصری می باشند که معمولاً به این منظور استفاده می شوند. این عناصر موجب تشکیل ترکیبات آلومینیومی، کرومیدی و سیلیسیدی بر روی آلیاژمربوطه می شوند. با قرار گرفتن پوشش در درجه حرارت بالا، اکسیدهای SiO_2 ، Cr_2O_3 ، Al_2O_3 بر روی آن تشکیل می شود که در برابر نفوذ اکسیژن و خوردگی به عنوان یک سد عمل می کند [۵۸].

۲- فرآیند دوغاب^۲

این فرآیند در دو مرحله انجام می شود:

۱- ایجاد پوشش بر روی قطعه توسط سوسپانسیونی از پودر فلز یا آلیاژ آن.

^۱ - Pack Cementation process

^۲ - Slurry process

۲- عملیات حرارتی نمونه پوشش دار در محدوده درجه حرارتی $^{\circ}\text{C}$ ۸۷۰-۱۰۹.

در مرحله اول ، این پوشش از طریق اسپری کردن یارنگ زدن و یا غوطه ورسازی ایجاد می شود. عملیات حرارتی نیز سبب می شود که این پوشش نفوذی برروی سطح تشکیل شود[۵۸].

۳- فرآیند اسپری پلاسما^۱

در این فرآیند قطرات ریز ماده ذوب شده روی قطعه پوشش داده می شود. یک شعله پلاسما از میان یک جرقه الکتریکی تولید می شود و یا فرکانس های رادیویی به صورت منبع گرمایی به کار برده می شوند. ماده مورد استفاده برای پوشش به صورت پودر است. در عمل برای حذف کامل فرآیندهای نفوذ به عملیات حرارتی بیشتر نیاز می باشد.

۴- فرآیند آبکاری یونی^۱

این فرآیند اخیراً شناخته شده و در حال پیشرفت و توسعه می باشد. در این فرآیند قطعه کار به عنوان کاتد قرار داده می شود در حالی که آند شامل بخارات فلز می باشد[۵۸].

عملیات در فشار حدود 10^{-2} میلیمتر جیوه و در ولتاژ ۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰ در یک از اتمسفری از آرگون قرار می گیرد. ابتدا نمونه تحت بمباران یون های آرگون قرار می گیرد تا تمیز گردد

^۱ - Ion plating process

سپس ماده افزوده شده تبخیر می گردد. جالب توجه آنکه در نواحی که حتی شکل هندسی پیچیده دارند ضخامت یکنواختی به دست می آید.

۵- فرآیند PVD:^۱

در این سری فرآیندها، بواسطه حرارت دادن منبع ماده پوشش یا بمباران کردن توسط یون ها در محفظه ای با فشار پایین، ماده پوشش از منبع جدا شده و به صورت فیزیک و بدون نیاز به واکنش های شیمیایی بر روی نمونه رسوب می کند. حرارت دادن منبع توسط سیستم های مقاومتی، القایی و یا با استفاده از اشعه الکتریکی انجام می شود. فشار محفظه بسته به نوع فرآیند بین 10^{-1} torr تا 10^{-6} تغییر می کند. درجه حرارت رسوب معمولاً پایین تر از 500°C است چسبندگی رسوب نیز به تمیزی سطح و انرژی سینتیک ماده رسوب کننده بستگی دارد.

۶- فرآیند CVD:

CVD مخفف Chemical Vapor Deposition یا رسوب شیمیایی بخار می باشد که روشی برای رسوب مواد حاصل از واکنش چند گاز روی سطحی است که تا درجه حرارت معینی گرم شده است [۵۸].

^۱ - physical vapor deposition

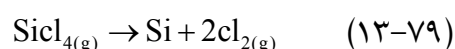
تاریخچه این روش به سال ۱۸۸۰ میلادی برمی گردد هنگامی که برای پوشش فیلامنتهای لامپ های روشنایی به وسیله کربن استفاده گردید [۵۹].

این فرآیند به دو طریق انجام می شود:

۱- تجزیه حرارتی

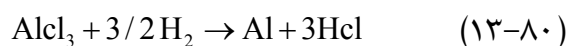
۲- احیاء

در روش تجزیه حرارتی یک گازفعال به محفظه واکنش وارد می شود و در سطح قطعه تجزیه می شود، به طوری که ماده ای جهت جذب بر روی قطعه آزاد می نماید و قسمت دوم گاز از محفظه خارج می شود. در پوشش دادن سیلیسیوم از واکنش زیر استفاده می شود:



در روش احیاء ، گاز فعال توسط یک عامل احیاء کننده وارد محفظه می شود و توسط همان عامل ماده مورد نظر روی قطعه احیاء می گردد.

در پوشش دادن آلومینیوم از روش زیر استفاده می شود:



در روش احیائی ، به دلیل وجود گاز احیاء کننده دمای واکنش به مقدار زیادی کاهش می یابد.

و این افت دما مطلوب است. معمولاً روش CVD در دمای بالاتر از 1000°C صورت می گیرد به عنوان مثال برای سیلیکونه کردن سوپراآلیاژهای نیکل باید محدوده دمایی

°C ۹۰۰-۱۲۰۰ ایجاد شود. در سیلیکونه کردن باید دقت شود که از تشکیل فاز بین فلزی

Nasi جلوگیری شود، زیرا فاز بسیار تردی است.

از معایب پوششهای سیلیسی می توان به نفوذ سیلیسیوم به درون آلیاژ اشاره کرد که خواص مکانیکی آلیاژ را تغییر می دهد. اگر آلیاژ پایه حاوی کرم باشد این امر سبب می شود که منطقه غنی از کرم بین پوشش و آلیاژ ایجاد می شود که این منطقه به عنوان سد نفوذی عمل می کند و از نفوذ سیلیسیوم به آلیاژ ممانعت به عمل می آورد.

از مزایای روش CVD می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- بهترین روش برای ایجاد رسوب در فرورفتگی ها و حفرات است.

۲- نسبت به سایر روش های پوشش دهی ، این روش از لحاظ تغییر ترکیب انعطاف پذیر است.

۳- در CVD ، امکان کنترل اندازه دانه های پوشش و جهت دادن به آن دانه ها وجود دارد.

۴- سرعت رسوب، میکرومتر بر دقیقه است.

از معایب این روش: قیمت بالای برخی واکنش دهنده ها ، نیاز به یک سیستم بسته به علت مشخصات خورنده اکثر واکنش دهنده ها ، نیاز به دمای بالا برای فرآیند می باشند.

جدول زیر مقایسه پارامترهای لایه نشانی در روش های PVD و CVD را نشان می

دهد [۶۰-۵۸].

پارامترهای فیزیکی	PVD	CVD
دمای زیر لایه	۲۰۰-۶۰۰ °C	۸۰۰-۱۲۰۰ °C
فشار محیط	$> 10^{-7}$ torr	$> 10^{-3} + 10^{+3}$ torr
نرخ لایه گذاری	۴۰-۶۳ m/hr	۱-۲۳ m/hr
اندازه دانه ها	ریزتر	درشتتر
سطح قابل پوشش	بزرگتر	کوچکتر

انواع پوشش

دو نوع پوشش در حال حاضر تولید می شوند:

(۱) پوششهای نفوذی

(۲) پوششهای پرداختی^۱

پوششهای نفوذی

در این پوششها ، چند عنصر (معمولاً یک یا دو عنصر) به سطح فلز افزوده می شوند و به داخل فلز (آلیاز) نفوذ پیدا می کنند. آلومینیوم و کرم دو عنصری هستند که بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند. در طول عملیات حرارتی نفوذ، بعضی از عناصر که برپایه ماده یا آلیاژ هستند (Co-Cr-Ni) از فلز پایه به داخل لایه سطحی نفوذ می کنند. در نتیجه یک

^۱ - Overlay coating

پوشش پیچیده به وسیله آلومینیدها با نقطه ذوب بالا تشکیل می شود که به صورت یک مانع در برابر نفوذ اکسیژن عمل می کند.

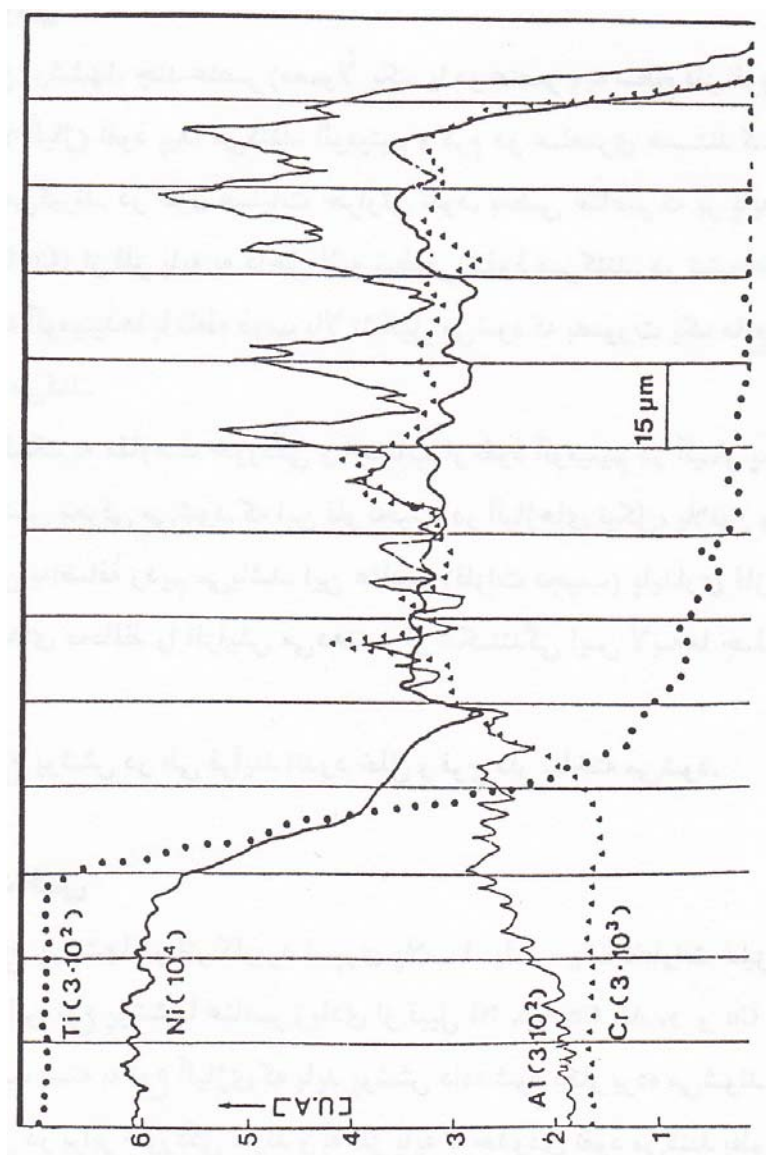
برای کمک به مقاومت خوردگی و اجتناب از نفوذ آلومینیوم در آلیاژ پایه ، یک فلز نجیب در پوشش معرفی می شود که این فلز نجیب در آلیاژهای نیکل ، پلاتین و در آلیاژهای کبالت ، پلاتین به اضافه ردیم می باشد. این عناصر (فلزات نجیب) پایداری فازهای آلومینید شده و اکسیدهای محافظ را افزایش می دهند. از شکنندگی این لایه ها جلوگیری به عمل می آورند.

این نوع پوشش در طی فرآیند اندود خلل و فرج دار ساخته می شود.

پوششهای پرداختی

این نوع پوشش ها در اثر کاربرد اسپری پلاسما یا ترسیب بخارات فیزیکی به دست می آیند که در این نوع پوششها عناصری زیادی از قبیل y, Al, Cr, Co, Ni و y, Al, Cr, Co با ترکیب مناسب ، بسته به نوع آلیاژی که باید پوشش داده شوند این پوششها مقاومت خوبی در برابر خوردگی دارند و به فلز پایه تا حدودی نفوذ می کنند به طوری که می توان از پیوند یافتن آنها مطمئن بود. ساختار ریز پوشش پرداختی y, Al, Cr, Co, Ni و پروفیل مناسب غلظتی عناصر در شکل (۴۴-۱۳) نشان داده شده است.

کاربرد این روش ها جهت حصول یک رسوب یکنواخت روی شکل های پیچیده نظیر قسمت های پره مشکل است.



شکل ۴۴-۱۳: پروفیل غلظتی عناصر در لایه پوشش، بعد از دیفوزیون، در اثر عملیات حرارتی

پوشش های بکاربرده شده به وسیله FIAT TTG

FIAT TTG پوشش نفوذی خلل و فرج دار (PACK) را همراه آلومینیدهای فلز نجیب برای تیغه های ثابت و متحرک مورد استفاده قرار می دهد. این پوشش می تواند به طریق شیمیایی از پره ها جدا شده و مورد تعمیر قرار گیرد. البته پوشش دادن محفظه هایی

احتراق به همراه یک پوشش مانع در برابر حرارت بوسیله اسپری پلاسما در حال مطالعه است.

بیشترین حد آلودگی در سوختهای مایع گازی که توسط FIAT TTG مورد پذیرش واقع شده است. کاربرد سوختهایی با آلودگی های بیشتر باید در هر زمانی براساس خواص فیزیک و شیمیایی سوخت مورد توجه قرار گیرد.

معمولاً این سوختها کاربرد دارند. بکاربردن افزودنیها برای جلوگیری از خوردگی وانادیک لازم است همچنین شستشوی سوخت جهت حذف سدیم و پتاسیم تا رسیدن به یک حد مطلوب ضروری است. درحالی که عناصر خورنده (K+Na,V) متجاوز از ۱۰ppm نباشد می توان از ممانعت کننده استفاده کرد، اگر سدیم و پتاسیم در سوخت متمرکز باشند شستشوی آن ترجیح داده می شود.

۱۴-۱۵-۱۳- اکسیداسیون سایشی پره های توربین در دمای بالا:

سایش ناشی از برخورد سطح پره با ذراتی است که در جریان گاز با سرعت زیاد در حال حرکتند. این ذرات با توجه به منبع ورود آنها عبارتند از :

۱- ذرات کربن که در هنگام احتراق ناقص سوخت تشکیل می شوند [۶۱].

۲- ذرات ریز و جامد خاکسترسوخت.

۳- ذرات گرد و غبار و ماسه و نمک دریا ناشی از هوای ورودی .

در دمای بالا، دلیل اثر توأم سایش و اکسیداسیون تخریب بیشتری روی پره ها صورت می گیرد پوسته اکسیدی در اثر فرآیند سایش ترک خورده یا جدا می شود و اکسیداسیون با

سرعت بیشتری ادامه می یابد. در مورد فرآیندهای سایش - خوردگی داغ اندرکنش به گونه ای است که سرعت تخریب بیشتر از هنگامی است که سایش یا خوردگی داغ به تنهایی رخ می دهند.

زیرا ذرات ساینده ، در پوسته اکسید خارجی ، تخلل ایجاد کرده و رسوب مذاب راحت تر سطح آلیاژ را می پوشاند و به داخل آن نفوذ می کند [۶۱] .

عوامل مؤثر بر اکسیداسیون سایش عبارتند از: اندازه و شکل ذره ، سرعت ذره ، غلظت ذره ، زاویه برخورد ذره با سطح ، درجه حرارت قطعه و جنس آلیاژ.

در شرایطی که ترکیبی از اکسیداسیون و سایش حاکم است آلیاژهای تشکیل دهنده Al_2O_3 ارجعیت دارند. [۶۱] .

مراجع فصل سیزدهم:

۱. Modern Power Station Practice " Chemistry and Metallurgy " No. ۵
CEGB, England. ۱۹۸۱.
۲. P. Kofstad, High Temperature Corrosion. R H. Rapp, ed., NACE,
Houston, P./۲۳، ۱۹۸۳.
۳. D. R Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, ۲nded.,
McGraw - Hill , P. ۲۸۷ , ۱۹۸۳ .
۴. D. A. Jones, Principles and Prevention of corrosion, Macmillan, p. ۴۰۷-
۴۲۹, ۱۹۹۲.
۵. C. Wagnel and K.E.Zimens, Acta chem, scand., VOL. ۱, p, ۵۴۷, ۱۹۴۷.
۶. N. B. pilling and RE. Bedworth, .J. Inst. Met., Vol. ۲۹, P. ۵۲۹, ۱۹۲۳.
۷. .J. E. Castle, corrosion, Vol. ۱, ۲nd ed., L. L. shreir, ed., Newnes-
Butterworths, sevenoaks, kent, England, P. ۲۴۱, ۱۹۷۶.
۸. N. Birks and G. H. Meier, Introduction to High Temperature oxidation
of
Metals, Arnold, London, P. ۶, ۱۹۱۱۳.
۹. C. Wagner, Z, Physik. Chem, Vol. B۲۱, P.۲۵, ۱۹۳۳.
۱۰. F. R Billman, Electrochem. Soc., vol. ۱۱۹, P. ۱۱۹۱۱, ۱۹۷۲.
۱۱. M. G. Fontana, Corrosion Engineering, ۳rd ed., McGraw - Hill, New
York, P. ۵۰۹. ۱۹۱۱۶.
۱۲. M. j. Graham and M. Cohen, .I. Electrochem. Soc., Vol. ۱۱۹, PJn^۹,
۱۹۷۲.
۱۳. BETZ " Handbook of industrial water Conditining ۸th, ED (۱۹۸۰)
۱۴. Evans, U. R., Trans. Electrochem. Soc., Vol. ۹۱, ۱۹۷۴.

١٥. Brasunas, A. des., Gow, J. T, and Harder, O. E, Proceedings of ASTM, Vol, ٤٦, P.١٢٨, ١٩٤٦.
١٦. Ruder, W. E., Calorizing Metales, Trans. Electrochem. Soc. Vol. ٢٧, P. ٢٥٣, ١٩١٥.
١٧. Spiers, H. M. Technical Data on Fuel, Publn. Brit. Natt. Ctee. world Power Con f., ١٩٦٢.
١٨. Efficient use of Fuel, H. M. S. ., Lon don, ١٩٤٤.
١٩. L. L. Shreir, R. A. jarman, G. T. Burstein, Eds, " Corrosion ", Vol. ١, ١٩٩٥.
٢٠. Crossley, H. E., External Boiler Deposits, Inst. of Fuel special study of the Ash and clinker industry, paper No.٤, ١٩٥٩.
٢١. Waddams, .I. A. and wright , j. C., Inst. Fuel, P. ٣٢,٢٤, ١٩٥٩.
٢٢. Sykes, C. and shirley, H. T., Tron and steel Inst.
٢٣. Evans, C. T., Amer. Soc. Test. Mat., Sp. Techn. Publ., No. ١٠٨, P. ٥٩-١٠٥, ١٩٥١.
٢٤. Harris, G. T., Child, H. C. and Kerr, j. A., j. Iron sted Inst., P. ١٧٢,٢٤١, ١٩٥٥.
٢٥. Betteridge, W., Sachs, K. and Lewis, H., ,J. Inst. Petrol, P. ٤١,١٧٠, ١٩٥٥.
٢٦. j. T. Reese, J. jonakin, and V. z. Caracristi, " Prevention of Residual Oil Combustion Problems hy Use of Low Excess Air and Magnesium Additive ", journal of Engineering for Power, Transactions of the ASME, April, ١٩٦٥.
٢٧. j. Bellan and S.Elghobashi, " Impact of fuel Composition on Deposits and on High Temperature Corrosion in Industrial/Commercial Boilers and furnaces: A syntesis ", Paper No. ٨٣-٤١, Presented at the Fall

- Meeting of the Western States Section/The Combustion Institute, Las Angeles, Ca., October, 1983.
28. F. C. Monkman and N. j. Grant, " An Investigation of Accelerated Oxidation of Heat resistant Metals due to Vanadium ", Corrosion, Vol. 9, December, 1953.
 29. D. A. Pantony and K. I. Vasu, " Studies in the corrosion of Metals Under Melts II", j. Inorg. Nuc. Chem., Vol 30, 1968.
 30. D. A. Pan tony and K. I. Vasu," Studies in the corrosion of Metals Under Melts III", j. Inorg. Nuc. Chem., Vol 30, 1968.
 31. P. F. Drake and C. G. Harnett, " Yhe Effect of Gas Borne Carbon, Excess Oxygen and Fuel Sodium Content on Fuel Oil Ash Corrosion of Superheaters", journal of the Institute of Fuel, September, 1969.
 32. N. H. Holland and D. F. Rosborough, High Temperature Corrosion Yrials at Marchwood Power Station - Effect of Low Excess Air and Magnesium Hydroxide", journal of the Institute of Fuel, june, 1971.
 33. M. Fichera, R. Leonardi, C. A. Farina. " Fuel Ash Corrosion and Its Prevention With Mgo Addition", Electrochemica Acta, Vol. 32, No.6, PP 900- 960, 1987.
 34. Y. T. Swain, "Water Based Fuel Additives A Versatile Alternative ", Plant Energy Management, March, 1982.
 35. P. Hancock & Sanders " Vanadic and Choride Attack of Superalloys", Materials Science and Technology, Vol. 3, july, 1987.
 36. W. F. Cantieri and R. E. Chappell, " Sourry Spraying for the Control of Corrosion and Deposits in Oil Fired Boilers", Paper No. 60-WA-288, ASME,

૩૧. W. D. Halstead, " Progress Review No. ૧૦: Some Chemical Aspects of Fireside Corrosion in Oil Fired Boilers", journal of the Institute of Fuel, july, ૧૧૧૦.
૩૨. S. H. Stoldt, R. P. Bennett, and D. C. Meier, " Chemical Control of Heavy Fuel Oil Ash in a Utility Boiler", Materials Performance, PP ૩૮,૩૯, February, ૧૧૮૦.
૩૩. T. C. Elliott, " Fireside Additives Boost Boiler Efficiency and Reliability", Power, PP ૮૬-૮૭, March, ૧૧૮૨.
૩૪. T. Kawamura and Y. Harada, " Control of Gas Side Corrosion in Oil Fired Boilers", Mitsubishi Technical Bulletin No. ૧૩૧, Mitsbishi Heavy Industries, Ltd., ૧૧૮૦.
૩૫. J. B. Mc Ilror, E. J. Holler and R. B. Lee " The Aplication of Additives to Fuel Oil and Their Use in Steam Generation Units. " ASM : Trans., Vol ૧૧, ૨, ૦૬.
૩૬. R. Jaffer, J. Stringer: " Turbines and industrial application", Source book ૦૦ materials for elevated - Tempe - rature applications, ૧૧૧૧, pp. ૧૧-૩૩.
૩૭. S. M. Meier, D. K. Gupta, K. D. Sheffler : " Ceramic thermal barrier coatings for commercial gas trubine enginges ", JOM, ૧૧૧૧, March, pp. ૦૦-૦૩.
૩૮. W. W. Bathie : " Fundamentals of gas trubines", John Willey & sons, ૧૧૮૬.
૩૯. H. W. Grunling, K. H. Keienburg, K. K. Schweitzer: " The interaction of high temperature corrosion and mechanical properties of aloys", high temperature alloys for gas trubines, D. Reidel publishing company, ૧૧૮૨, pp. ૦૦૧-૦૬૩.

୧୬. G. W. Goward : " Protective coatings for high temperature alloys",
source book on materials for elevated - tempe - rature applications ",
ASM, ୧୯୮୧, pp. ୪୬୧-୪୮୬.
୧୭. W. Endres: " Design principles of gas turbines", High temperature
materials io gas turbines, Elsevier scientific publishing company, ୧୯୮୧,
pp. ୧-୧୧.
୧୮. E. F. Bradley: " Superalloys - A Yechnical guide, ASM International,
୧୯୮୮.
୧୯. J. F. G. Conde, E. Erdos, A. Rahmel : " Mechanisms of hot corrosion ",
High temperature alloys for gas turbines, C. Reidel publishing company,
୧୯୮୪, p ୧୧-୧୧୮.
୨୦. G. H. Meier, F. S.Pettit : " Oxidation and hot corrosion of superalloys ",
superalloy ୧୯୮୧, The metallurgical society of AIME, pp. ୬୦୧ - ୬୮୮.
୨୧. FIAT TIG : " Corrosion phenomena on gas turbine blading and the
inhibition.
୨୨. F. S. Pettit, G. W. Goward : " High temperature corrosion and use of
coating for protection", superalloy source book, ASM, ୧୯୮୧, pp. ୧୮୦-୧୮୬.
୨୩. G. W. Goward : "Recent development in high temperature coatings for
gas turbine airfoils ", High temperature corrosion, NACE, ୧୯୮୩, pp. ୨୨୩-
୨୬୦.
୨୪. S. A. Bradford : " Fundamentals of corrosion in gases", Metals
HandBook, ASM, ୧th Ed., Vol. ୧୩, pp. ୬୧-୮୬.
୨୫. M. G. Fontana, N. D. Greene: " Corrosion engineering, McGraw - Hill,
୧୯୮୧.

٥٦. R. H. Cook, R. P. Skelton : " Environment - Dependence of the mechanical properties of metal at high temperature ", source book on materials of elevated temperature applications, ASM, ١٩٧٩, pp. ٦٨-٩١.
٥٧. j, H. Davidson : " High temperature requirements of the metallurgical industries ", source book on materials for elevated temperature applications", ASM, ١٩٧٩, pp. ٤٦-٥٤.
٥٨. K. N. Strafford, P. j. Hunt: " Infouence of zirconium on an alloying assition on the corrosion behaviour of a Ni/١٥Cr alloy in an oxygen/sulfur deoxide atmosphere of ٨٥٠ C", materials and coatings to resist high temperature corrosion, Appliedscience publishers, ١٩٧٨, pp. ٣٩-٥٤.
٥٩. K. N. Stratford : " The corrosion behaviour of alloys in high temperature gaseous environments " High temperature alloys, Elsevier Applied science, ١٩٨٧, pp. ٢٩٣-٣٢٦.
٦٠. j. Stringer, D. P. Whittle : " High temperature corrosion and coating of superalloy", High temperature materials in gas turbines, Elsevier Scientific publishing company, ١٩٧٤, pp. ٢٨٣-٣١٤.
٦١. j. L. Smialek, G. H. Meier: " High temperature oxidation", Superalloy II, john Wiely & Sons, ١٩٨٧, pp. ١٩٣-٣٢٦.

فصل چهاردهم

۱۴-روئین شدن و حفاظت آندی^۱

۱۴-۱-مقدمه

از جمله روشهای کنترل و کاهش سرعت خوردگی فلزات و آلیاژها حفاظت آندی است که با اعمال پدیده رویین کنندگی بر روی سطح فلز صورت می پذیرد. این روش صرفاً برای فلزات و آلیاژهایی به کار می روند که وقتی در تماس با الکترولیت مناسب قرار می گیرند، حالت روئین از خود نشان می دهند. در سال ۱۹۵۴، فردی به نام ادلان^۲ امکان بکارگیری روش حفاظت آندی را در عمل ثابت کرد و این روش بر روی بویلرهای از جنس فولاد زنگ نزن در مقیاس کوچک جهت استفاده در محلولهای اسید سولفوریک بکار برد.

اگر چه کارهای آزمایشگاه دیگر در نقاط دیگر صورت پذیرفت، با این حال این عمل احتمالاً اولین کاربرد صنعتی حفاظت آندی به حساب می آمد

حفاظت آندی به صورت وسیعی جهت کنترل خوردگی مخازن حمل و نقل اسید سولفوریک به کار می رود، حفاظت مبدل‌های حرارتی به این روش از لحاظ اقتصادی به صرفه می باشد. از مهمترین کاربردهای دیگر این روش، حفاظت تجهیزات کارخانه های کاغذ سازی و مخازن حمل کننده کودهای نیتراتی و نیز حفاظت وانهایی از جنس فولاد زنگ نزن می باشد که حاوی محلولها آبکاری شیمیای (بدون جریان)^۳ است [۵ و ۴]

^۱-Anodic Protection

^۲- Edeleanu

^۳-Electroless plating

۲-۱۴- اصول حفاظت آندی

پیش از اینکه این روش تشریح گردد، مناسب است تا مقایسه ای بین حفاظت آندی و حفاظت کاتدی صورت پذیرد. با توجه به دیا گرامهای پتانسیل -PH و مقدار و جهت تغییر پتانسیل به منظور قرار گرفتن فلز در یکی از دو ناحیه رویین یا مصون^۱ مشخص می شود که در ناحیه رویین، پایداری فلز به تشکیل لایه محافظ اکسید فلز (پاسیواسیون) بستگی پیدا کرده، در حالی که در حالت مصون، فلز به لحاظ ترمودینامیکی پایدار بوده و از ورود یونهای فلز به درون محلول جلوگیری می شود. اساس حفاظت آندی بر مبنای قرار گرفتن فلز در ناحیه رویین است، در حالی که در حفاظت کاتدی فلز در ناحیه مصون واقع می شود.

علاوه بر این، در حفاظت آندی سرعت خوردگی همیشه دارای مقدار مشخص و ثابتی می باشد. در حالی که در فلزی که کاملاً به صورت کاتدی محافظت می شود، هرگز خوردگی رخ نمی دهد. با افزایش پتانسیل فلزی که به صورت آندی حفاظت می شود، اگر فلز مورد نظر رفتار ماوراء رویین (ترانس پسیو)^۲ از خود نشان دهد، سرعت خوردگی ابتدا افزایش و سپس با قرار گرفتن پتانسیل در منطقه روئین کاهش می یابد. در صورتی که در روش حفاظت کاتدی با کاهش پتانسیل و نگهداری آن در محدوده پتانسیل حفاظت^۳، خوردگی فلز مورد نظر کاهش می یابد.

^۱ Immune-
^۲ Traspassivity-
^۳ Protective Pottential-

باید توجه داشت که در حفاظت ی نگهداشتن پتانسیل فلزات در پتانسیل های منفی بیشتر از حد متعارف می تواند خطر ساز باشد [۶].

لازم است اشاره شود که جهت ایجاد رویین کنندگی دو عامل زیر کافی می باشد:

(الف) دانسیته جریان از دانسیته جریان بحرانی^۱ تجاوز نماید.

(ب) پتانسیل ماده می بایست در ناحیه رویین نگهداری شود و به منطقه فعال کاهش نیابد و یا به ناحیه ماوراء رویین (ترانس پسیو) افزایش نیابد.

اگرچه دانسیته جریان بالایی جهت ایجاد رویین شدن ($i_{(crit)}$) مورد نیاز می باشد، با این وجود، صرفاً دانسیته جریان کمی جهت نگهداری لایه رویین لازم است و در ناحیه رویین سرعت خوردگی مطابق با دانسیته جریان پاسیو^۲ (i_{pass}) می باشد.

همانگونه که بیان شد با اعمال یک جریان خارجی، پتانسیل فلز به منطقه رویین منحنی پلاریزاسیون برده می شود، تا حفاظت آندی صورت پذیرد. این روش براساس اصول سینتیک الکترودها پی ریزی شده است و به طور کلی براساس تشکیل یک لایه فیلم محافظ بر روی فلزات به وسیله اعمال جریانهای آندی خارجی انجام می گیرد. در نتیجه فلزاتی می توانند حفاظت آندی شوند که در محیط شیمیایی رفتار پلاریزاسیون آندی داشته باشد و نمودار تغییرات پتانسیل بر حسب جریان آنها شبیه به S (یا S گونه) باشد. در حالی که حفاظت کاتدی برای تمام فلزات قابلیت کاربرد دارد.

^۱ - Critical current density

^۲ - Passive current density

حفاظت آندی معمولاً در محیطهای ضعیف تا خیلی خورنده می تواند مورد استفاده قرار گیرد، در حالی که حفاظت کاتدی به محیطهای متوسط از نظر خوردگی می باشد، زیرا با اضافه شدن خوردگی محیط جریان الکتریکی بیشتری لازم است. بنابراین حفاظت کاتدی فلزات در محیطهای بسیار خورنده عملی نیست. برعکس در حفاظت آندی جریانهای بسیار کمی بکار می رود، لذا در محیطهای بسیار خورنده می تواند مورد استفاده قرار گیرد. از لحاظ مقایسه اقتصادی این دو روش باید توجه داشت مخارج سیستم حفاظت کاتدی چندان گران نیست، زیرا اجزاء مورد استفاده در حفاظت کاتدی ساده بوده و به سهولت نصب می گردند، اما حفاظت آندی نیاز به تجهیزات پیچیده ای شامل پتانسیواستات، الکتروود مقایسه داشته و مخارج نصب آن نیز بالاتر است. همچنین مخارج بهره برداری از این دو روش نیز به خاطر اختلاف جریان الکتریکی مورد ، نیاز با یکدیگر متفاوت است [۱۲].

منطقه مورد حفاظت یا قدرت پرتاب^۱ حفاظت کاتدی کم می باشد، بنابراین برای برقراری جریان یکنواخت نیاز به الکتروودهای متعدد در فواصل نزدیک به یکدیگر است. در در حالی که سیستم های حفاظت آندی دارای قدرت پرتاب بالایی هستند، لذا با یک الکتروود کمکی به تنهایی می توان یک خط لوله طویل را محافظت کرد. حفاظت آندی دارای ویژگی منحصر بفرد است. جریان الکتریکی اعمال شده در این روش معمولاً با مقدار خوردگی سیستم تحت حفاظت برابر است. لذا حفاظت آندی نه تنها یک روش حفاظت است، بلکه یک روش اندازه گیری سرعت لحظه ای خوردگی نیز می باشد. همچنین شرایط لازم برای حفاظت آندی را

^۱ - Throwing power

بارسم منحنی پلاریزاسیون در آزمایشگاه بدقت می توان تعیین نمود. در حالی که شرایط عمل برای حفاظت کاتدی معمولاً با آزمایشات متعدد به روش سعی و خطا تعیین می گردد.[۱۲].

در جدول زیر مقایسه ای بین حفاظت کاتدی و حفاظت آندی صورت گرفته است[۱۲]

حفاظت کاتدی	حفاظت آندی	
تمام فلزات	فقط فلزات فعال- غیر فعال	قابلیت کاربرد
ضعیف تا متوسط	ضعیف تا خورنده	محیط خورنده
پایین	بالا	مخارج نسبی نصب
متوسط تا بالا	خیلی کم	مخارج نسبی بهره برداری

۳-۱۴- روییدن شدن^۱ فلزات:

پیش از آنکه دیدگاه عملی حفاظت آندی بیان شود، ضروری است به دلیل اهمیت پدیده روییدن شدن در حفاظت آندی ، ابتدا به بررسی آن بپردازیم.

تعریف دقیقی از روییدن شدن که مورد پذیرش همگان باشد، هنوز ارائه نشده است. برخی اصطلاح روییدن شدن را به منظور دربرگیری هر گونه رفتار پلاریزاسون آندی که در اثر

^۱-Transpassivity

نجیب کردن پتانسیل ، منجر به کاهش در چگالی جریان (هر چند کم) می شود، به کار می برند. شاید اصطلاح دیگری لازم است که پدیده عمومی تشکیل فیلم اکسیدرا توصیف کند و اصطلاح رویین شدن باید برای وقوع انحلال فیلم تشکیل یافته در سرعتی پایین تر از یک حد مشخص و معینی به کار گرفته شود. در این کتاب اصطلاح رویین شدن (پاسیونه) عموماً برای توصیف حالت انحلال فیلمی در سرعت های پایین به کار می رود. در کتابهای دیگر باید دقت کرد که از این اصطلاح برای چه مفهومی استفاده شده است [۱۳]. با این وجود، به طور کلی حالت رویین یک فلز یا آلیاژ نشان دهنده وضعیتی است که مقاومت آن فلز یا آلیاژ در برابر خوردگی بیشتر از وضعیت آن در جدول نیروی محرکه الکتریکی است [۱۳].

البته تشخیص بین حالت رویین شیمیایی یا حقیقی و حالت رویین فیزیکی آسان می باشد. رویین شدن حقیقی معمولاً ناشی از قرار گرفتن فلز در معرض اکسیژن و هوا یا محلولهای اکسیداسیون می باشد [۱۴].

پدیده رویین شدن را در حضور آنیونهای مهاجمی نظیر Cl^- به دشواری می توان برقرار و پایدار نگهداشت. هر قدر که غلظت این قبیل آنیونها افزایش یابد، چگالی جریان بحرانی نیز افزایش خواهد یافت. از سوی دیگر پتانسیل رویین شدن اولیه نیز بالا رفته و تحت این شرایط چگالی جریان نیز افزایش می یابد و بالاخره حد فاصل پتانسیل رویین شدن کاهش خواهد یافت [۱۳].

باید تاکید کرد که رویین شدن می تواند در نواحی خارج از آنچه که در نمودارهای پوربه^۱ مشاهده می شود، به وقوع بپیوندد، زیرا در این گونه موارد فیلم رویین تنها از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است [۱۳].

آهن شبیه دیگر فلزات واسطه در حضور اسیدها با وجود اکسی آنیونهای نظیر $SO_4^{=}$, NO_3^- , $CrO_4^{=}$ و $TeO_4^{=}$ و غیره از خود حالت رویین شدن نشان می دهد. مدتهاست که علت وقوع رویین شدن به عنوان یک موضوع پراهمیت مطرح بوده و مورد بررسی دقیق قرار گرفته است. به عنوان مثال، پیشنهاد شده است که یک لایه جذب سطحی از اتمهای اکسیژن که می توان آن را جذب شیمیای سطحی به حساب آورد، تمامی منطقه انحلال فعال را بی اثر می کند. در نتیجه، براساس این پیشنهاد، رشد فیلم یک پدیده ثانویه محسوب شده و علت اصلی رویین شدن نخواهد بود. ماهیت فرآیند جذب سطحی تا کنون به طور همه جانبه ای روشن شده است. ولی به نظر می رسد ظرفیتهای لایه d اربیتالی در این امر نقش حائز اهمیتی داشته باشند. به این دلیل است که می توان پیش گویی کرد که فلزات واسطه بیشتر، از خود حالت رویین شدن نشان می دهند. وجود یک لایه از اتمهای اکسیژن با بار الکتریکی بالا ممکن است سبب مهاجرت کاتیونها به داخل لایه فوق شود و لذا آن لایه از دو جزء جداگانه تشکیل می شود.

نتایج تحقیقات اخیر نشان می دهد که جذب سطحی و رشد فیلم هر دو پر اهمیت بوده و باهم به وقوع می پیوندند. لازم است در اینجا تاکید کرد که رویین شدن تلویحاً نشان دهنده

^۱- Pourbaix diagram

ایجاد فیلم نازکی از اکسید (تقریباً 100 \AA (10 nm)) با حلالیت کم است. این قبیل فیلم ها از لحاظ ضخامت به حدی می رسد که تحت همه شرایط یکسان و مشابه نیست. رویین شدن در حد فاصل معینی از پتانسیل به وجود می آید و منحنی پلاریزاسیون آندی تمامی الکترودهای که از خود حالت رویین نشان می دهند ((S)) گونه است که در ابتدا افت سریع مربوط به پتانسیل برحسب چگالی جریان مشاهده می شود. بسیاری از فلزات با محیطهای خود مستقیماً وارد فعل و انفعال شیمیایی می شوند که به پتانسیل بستگی نداشته و فیلمهای غیرقابل انحلالی به وجود می آورند. این قبیل فیلم ها نباید با آن دسته از فیلم هایی که از خود رویین شدن نشان می دهند، اشتباه گردد. به عنوان مثال، سرب در اسید سولفوریک مقاوم است، زیرا یک لایه سولفاتی با قابلیت انحلال ناچیز تشکیل می دهد که از واکنشهای بعدی بین سرب و اسید سولفوریک جلوگیری می کند. این واکنش به پتانسیل بستگی نداشته و لذا منحنی پلاریزاسیون آندی آن نیز کاهش سریعی در چگالی جریان از خود نشان نخواهد داد. بنابراین، سرب را نمی توان به عنوان یک فلز رویین در این محیط، به شمار آورد [۱۵].

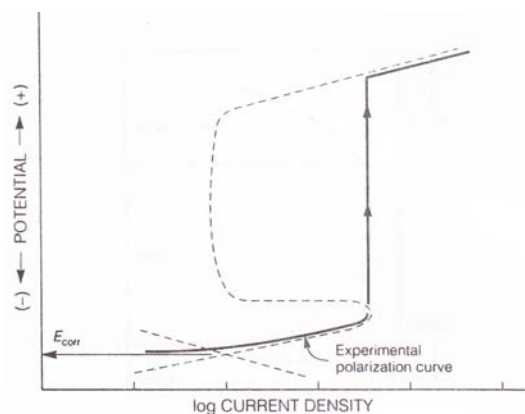
رشد یا ضخیم تر شدن این قبیل فیلم ها بر روی فلزات و در محیط های اکسیدان مناسب می تواند به وسیله اعمال یک جریان آندی انجام گیرد. این عملیات شامل پلاریزاسیون آندی است که می توان با اعمال یک جریان آندی خارجی و با استفاده از روش پتانسیواستاتیک^۱ یا روش گالوانواستاتیک^۱ انجام داد. در روش گالوانواستاتیک مطابق شکل (۱-۱۴) از یک

^۱ - Potentiostatic

جریان آندی استفاده نموده و تغییرات پتانسیل مربوطه را مشاهده و بررسی می نمایند.

منطقه شروع منحني مطابق با انحلال آندی فلز همراه با افزایش نسبتاً کم پتانسیل آن است.

هنگامی که جریان به مقدار معینی می رسد که آن را شدت جریان بحرانی می نامند پتانسیل سریعاً جهش پیدا می کند تا به یک حالت رویین برسد که این حالت مربوط به تشکیل یک فیلم اکسید در سطح فلز است به این ترتیب تغییرات پتانسیل از نقطه B تا نقطه D را نمی توان به آسانی توسط روش گالوانو استاتیک اندازه گیری نمود، در حالی که به وسیله روش پلاریزاسیون پتانسیو استاتیک که در آن از اعمال یک پیش پتانسیل^۲ بر روی فلز استفاده می شود می توان آن را به آسانی اندازه گیری کرد (شکل ۲-۱۴) که، در آن نقطه A نشان دهنده پتانسیل مدار باز نمونه (M). E است که قبل از پلاریزاسیون آندی دارای شدت جریان تبدیل (M). I می باشد. محل تقاطع خط AB با خط چین نشان دهنده پلاریزاسیون



شکل ۱-۱۴: پلاریزاسیون آندی فلز به روش گالوانواستات-نمایش تغییر حالت‌های فعال و رویین^۳ فلز

۱

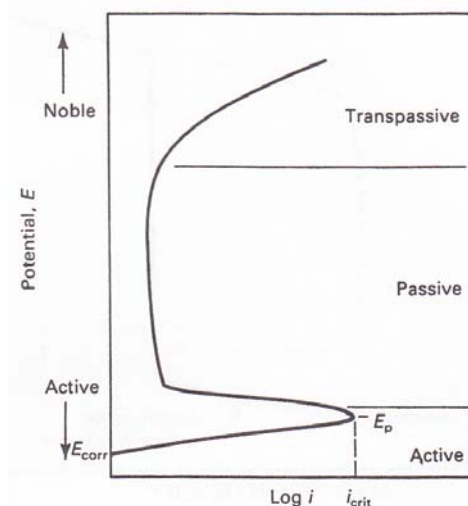
^۱ - Galvanostatic
^۲ - Prefixed Potential
^۳ - Active – passive

کاتدی نمونه از پتانسیل مدار باز $E_{(C)}$ ^۱ است که تولید جریان خوردگی i_{corr} را می نماید. منحنی AB عبارت از انحلال نمونه تا رسیدن به پتانسیل پاسیواسیون E_p و E_f عبارت است از پتانسیل غیرفعال شدن^۲ (پتانسیل فیلد) و $EM_{(MxO)}$ عبارت است از پتانسیل فلز-اکسید فلز و i_{crit} حداکثر شدت جریان لازم برای رویین شدن می باشد. i_p عبارت است از حداقل شدت جریان محافظت کننده که می تواند حالت رویین را نگهداری کند. در یک پتانسیل مطابق با نقطه D حالت انتقالی رویین شروع می شود یعنی ممکن است فلز شروع به انحلال نماید [۱۴].

هنگامی که پتانسیل به E_p می رسد شدت جریان حداکثر مقدار را به خود می گیرد، که نشان دهنده رویین نمونه است، به طوری که شدت جریان به طور سریع و ناگهانی کاهش پیدا می کند تا اینکه به یک مقدار بسیار کمی می رسد (i_p). افزایش بعدی پتانسیل در روی شدت جریان موثر نبوده، ولی همراه با افزایش ضخامت فیلم اکسید می باشد که معمولاً ناشی

^۱ - Open – circuit potential

^۲ - Flade potential



شکل ۲-۱۴: پلاریزاسیون آندی به روش پتانسیو استات یک فلز و نمایش تغییر حالات فعال و روئین فلز

از حرکت ظاهری کاتیونها و واکنش آن با یونهای O^- یا OH^- است در پتانسیل های بالاتر (بیشتر از پتانسیل نقطه D) ممکن است اکسیژن متصاعد گردد(و این در صورتی است که فیلم دارای خاصیت هدایت الکترونی باشد) و در این ناحیه مرحله انتقالی آغاز می شود به طوری که قسمتی از فیلم اکسید مجدداً حل شده و در نتیجه میزان خوردگی افزایش می یابد.

مشابه این حالت در فولادهای زنگ نزن کرم دار صورت می گیرد ، به طوری که منجر به اکسید شدن اکسید کرم تا کرم شش ظرفیتی و تولید کرومات CrO_4^{2-} می شود. اگر جریان حفاظت کننده یا روئین شدن i_p نتوان نگهداری نمود در این صورت فیلم روئین بتدریج نازکتر شده و از بین خواهد رفت و به این ترتیب این امر منجر به فعال شدن فلز خواهد شد.

پتانسیلی که در آن انحلال فیلم اکسید شروع شده و سطح فلز به حالت فعال در می آید»
 پتانسیل فلید^۱ نامیده می شود. در این حالت هرچه شدت جریان بحرانی پلاریزاسیون
 آندی^۲ کمتر بوده ، و هر چه پتانسیل فلید که در آن فلز به حالت رویین می رسد کمتر باشد،
 حدود تغییرات « خوردگی - مقاومت» فلز وسعت بیشتری خواهد داشت.

تمایل نسبی رویین شدن به فلز و الکترولیت بستگی دارد . توانایی حفظ رویین شدن با
 کاهش دانسیته جریان رویین شدن (i_{pass}) و افزایش مقاومت کل فیلد محافظ افزایش می
 یابد و هرچه پتانسیلی که در آن فلز رویین ، فعال می شود کمتر باشد (پتانسیل فلید شدن
 کمتر) ، پایداری رویین شدن بیشتر می باشد. مقادیر $E_f (V)$ برخی از فلزات به صورت
 زیر است : تیتانیم ۰/۲۴- ، کرم ۰/۲۲- ، فولاد ۰/۱- ، نیکل ۰/۳۶+ و آهن ۰/۵۸+ این مقادیر
 صرفاً تقریبی است [۸] ، زیرا به شرایط آزمایشگاهی نظیر PH محلول بستگی دارد [۹] :

$$E_F = E_F^0 - n 0.059 \quad PH$$

که در آن :

E_F^0 : پتانسیل استاندارد غیر فعال شدن در $PH=0$

n: عددی بین ۱ و ۲ که بستگی به فلز و شرایط آن دارد

^۱ - Flade potential

^۲ - Anodic polarization

صرفاً فلزاتی که دارای پتانسیل فلید کمتر از پتانسیل برگشت پذیر ئیدروژن^۱ ($E = 0.0VOLT$ در $a_{H^+} = 1$) هستند می توانند توسط اسیدهای غیر اکسیدان رویین گردند.

یعنی تیتانیم توسط یونهای ئیروژن رویین می شود.

معمولاً افزودن فلزی با قدرت رویین شدن بیشتر به فلزی با قدرت رویین شدن کمتر سبب سهولت وقوع رویین شدن و کاهش پتانسیل فلید می گردد نظیر آلیاژ سازی آهن و کروم در اسید سولفوریک 10Wt% (جدول ۲-۱۴) [۸].

به دلیل اینکه ممکن است استثنائاتی وجود داشته باشد. باید هر سیستم به طور جداگانه بررسی شود. این مساله از این حقیقت ناشی شده است که افزودن نیکل به کرم و همچنین کرم به نیکل در مخلوطی از اسید سولفوریک $0/5 k_2SO_4$ نرمال ، دانسیته جریان بحرانی را کاهش می دهد (جدول شماره ۳-۱۴) [۱۰].

چنین پارامترها به ترکیب شیمیایی ، غلظت ، خلوص ، درجه حرارت و میزان بهم زدن الکترولیت^۲ بستگی دارد دانستنیهای جریان لازم برای ایجاد رویین شدن (i_{crit}) و حفظ رویین شدن و (i_{pass}) برای فولاد زنگ نزن نوع ۳۰۴ در الکترولیت های مختلف در جدول شماره (۴-۱۴) آورده شده است [۷]. برای فولاد زنگ نزن از نوع ۳۱۶ در اسید سولفوریک، اگر سرعت خوردگی در غلظتی در حدود ۵۵٪ حداکثر مقدار خود را دارا می باشد، اما با افزایش غلظت اسید ، دانسیته جریان بحرانی کاهش می یابد (جدول ۵-۱۴) [۱۱].

^۱ - Reversible hydrogen potential

^۲ - Agitation of the electrolyte

جدول ۲-۱۴: اثر مقدار کرم بر دانسیته جریان بحرانی و پتانسیل غیر فعال شدن برای

آلیاژهای آهن-کروم در اسید سولفوریک 10Wt% [۸].

<i>Chromium</i> (%)	<i>Critical current density</i> ($i_{crit.}$, Am^{-2})	<i>Flade potential</i> (E_F , V)
0	1.0×10^4	+0.58
2.8	3.6×10^3	+0.58
6.7	3.4×10^3	+0.35
9.5	2.7×10^2	+0.15
14.0	1.9×10^2	-0.03

جدول ۳-۱۴: اثر نیکل و دانسیته جریان بحرانی و دانسیته جریان پتانسیل روپین شدن در اسید سولفوریک ۱ نرمال

و ۱۰ نرمال که حاوی $0/5 K_2SO_4$ نرمال می باشد [۱۰].

<i>Nickel</i> (%)	<i>Critical current density</i> ($i_{crit.}$, Am^{-2})		<i>Passivation potential</i> (E_{pp} , V)	
	1N acid	10N acid	1N acid	10N acid
100	1.0×10^3	2.3×10^2	+0.36	+0.47
91	9.5	3.9×10	+0.06	+0.14
77	1.1	8.2	+0.07	+0.08
49	2×10^{-1}	2.0	+0.03	+0.06
27	1.2×10^{-1}	4.1×10^{-1}	+0.02	+0.05
10	1.3×10^{-2}	1.1×10^{-1}	+0.04	+0.08
1	1.0×10	5.0×10	-0.32	-0.20
0	1.5×10	8.0×10	-0.30	-0.20

جدول ۴-۱۴: دانسیته جریان بحرانی و دانسیته جریان مورد نیاز برای حفظ رویین شدن فولاد زنگ نزن (Ni ۱۲)

تا ۸ Cr-۲۰ تا Fe-۱۸ در الکترولیت‌های مختلف [۷].

<i>Electrolyte</i>	<i>Critical current density</i> ($i_{crit.}, \text{Am}^{-2}$)	<i>Current density to maintain passivity</i> ($i_{pass.}, \text{Am}^{-2}$)
20% sodium hydroxide	4.65×10	9.9×10^{-2}
67% sulphuric acid (24°C)	5.1	9.3×10^{-4}
Lithium hydroxide (pH = 9.5)	8.0×10^{-1}	2.2×10^{-4}
80% nitric acid (24°C)	2.5×10^{-2}	3.1×10^{-4}
115% phosphoric acid (24°C)	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-6}

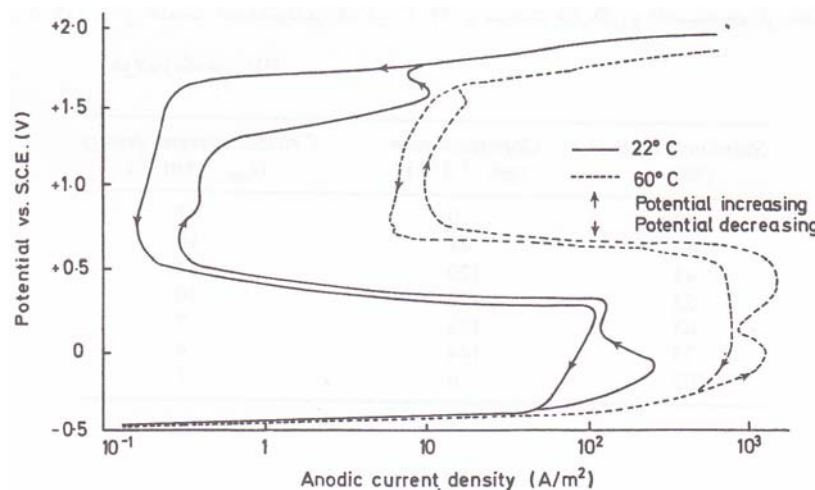
جدول ۵-۱۴: اثر غلظت اسید سولفوریک در ۲۴°C بر سرعت خوردگی و دانسیته جریان بحرانی فولاد زنگ نزن [۱۱]

<i>Sulphuric acid</i> (%)	<i>Corrosion rate</i> ($\text{gm}^{-2} \text{d}^{-1}$)	<i>Critical current density</i> ($i_{crit.}, \text{Am}^{-2}$)
0	0	47
40	48	16
45	120	14
55	192	10
65	168	7
75	144	4
105	0	1

حضور یونهای ناخالص و بخصوص یونهای هالوژن سبب کاهش قدرت تشکیل لایه رویین می گردد. لذا، وجود چنین یونهایی در ایجاد رویین شدن زیان آور می باشد. افزایش درجه حرارت یک الکترولیت می تواند اثرات مختلفی را در برداشته باشد افزایش دمای الکترولیت دمای ایجاد رویین شدن را مشکل تر کرده، محدوده پتانسیلی که فلز در آن، در حالت

رویین قرار می گیرد را کاهش داده و دانسیته جریان یا سرعت خوردگی^۱ را در حین رویین شدن افزایش می دهد. این مساله برای فولاد نرم^۲ در الکتrolیت 10% H_2SO_4 در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. جدول (۶-۱۴) چنین اثراتی را برای چندین فولاد دیگر در اسیدهای مختلف مشخص می کند [۱۶].

این مساله قابل ذکر است که دانسیته جریان بحرانی برای فولاد ۳۱۶ با افزایش درجه حرارت اسید سولفوریک افزایش می یابد، در حالی که در مورد فولاد ۳۰۴ اثر معکوسی مشاهده می شود. در هنگام ذخیره سازی اسید، تغییرات درجه حرارت محیط در طی روز و شب یا تابستان و زمستان می تواند سبب دو برابر شدن دانسیته جریان لازم برای حفاظت شود. حتی در حین ساخت یا فرآیند انتقال حرارت دانسیته جریان لازم می تواند از این حد نیز بیشتر شود، در نتیجه چنین تغییراتی باید در طراحی مخزن در نظر گرفته شود.



شکل ۳-۱۴: منحنی های پلاریزاسیون آنودی پتانسیواستاتیکی^۳ برای فولاد نرم در اسید سولفوریک ۱۰٪

^۱ - corrosion rate

^۲ - Mild steel

^۳ - Potentiostatic anodic polarization

جدول ۶-۱۴: اثر درجه حرارت براسیدهای مختلف در شرایط کاری^۱ متغییر برای حفاظت آندی فولادی مختلف [۱۶].

Alloy	Acid concentration	Temp. (°C)	Critical current density ($i_{crit.}, \text{Am}^{-2}$)	Current density to maintain passivity ($i_{pass.}, \text{Am}^{-2}$)	Corrosion rate (mm y^{-1})		Passive potential range (V)
					Unprotected	Anodically protected	
Stainless steel 304 ⁸ (Fe-18 to 20Cr-8 to 12Ni)	Phosphoric, 115%	24	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-6}			
		82	3.1×10^{-4}	1.5×10^{-6}			
		177	6.5×10^{-1}	2.2×10^{-2}			
	Nitric, 80%	24	2.5×10^{-2}	3.1×10^{-4}			
		82	1.2×10^{-1}	1.1×10^{-3}			
	Sulphuric, 67%	24	5.1	9.3×10^{-4}			
Stainless steel 316 (Fe-16 to 18Cr-10 to 14Ni-2 to 3Mo)	Sulphuric, 67%	82	4.6×10^{-2}	2.9×10^{-3}			
		24	5.0	1×10^{-3}			
		66	4.0×10^1	3×10^{-3}			
	Phosphoric, 115%	93	1.1×10^2	9×10^{-3}			
		117					
	Phosphoric, 75-80%	104		9×10^{-2} - 1.4×10^{-1}	1.5	0.12	
Carbon steel ⁵⁷	Sulphuric, 96%	121		1.5×10^{-1} - 3.5×10^{-1}	2.2	0.12	0.26-1.09
		135		3.8×10^{-1} - 4.4×10^{-1}	5.3	0.85	0.27-1.04
				1.1×10^{-2}	0.15	0.01	0.32-0.72
		27		1.16×10^{-1}	0.8	0.11	0.26-1.14
		49					0.26-0.94
		93		1.16	2.8	0.8	

تلاطم و هم زدن الکترولیت در شرایط معین می تواند سرعت خوردگی فلزات غوطه ور شده در الکترولیت را افزایش داده و در نتیجه دانسیته جریان روپین شدن را افزایش دهد (جدول ۷-۱۴).

جدول ۷-۱۴: اثر بهم زدن الکترولیت برروی سرعت خوردگی و دانسیته جریان لازم برای حفظ روپین شدن فولاد

نرم در محلولهای اسیدی و در دمای ۲۷° C

Acid	Condition	Corrosion rate (mm y^{-1})		Current density to maintain passivity ($i_{pass.}, \text{Am}^{-2}$)
		Unprotected	Anodically protected	
Spent alkylation acid (sulphuric acid and organic matter) ²⁷	Stirred quiescent	3.0	0.15	2.48×10^{-1}
		1.4	0.12	3.2×10^{-2}
Sulphuric acid, 93% ²⁸	Stirred quiescent	3.3	0.28	
		0.9	0.07	

فاینلی^۱ و مرس^۲ اخیراً نشان داده اند که هر دو عامل درجه حرارت الکترولیت و کار سرد بر روی فلز دارای تاثیرات عمده ای بر پلاریزاسیون آندی آهن در اسید سولفوریک می باشد.

^۱ - Operating variables

به دلیل اینکه متغیرهای نامبرده اثرات زیادی بردانسیته جریان لازم برای ایجاد و همچنین نگهداری رویین شدن دارند، ضروری است که شرایط کاری الکترولیت قبل از طراحی سیستم حفاظت آندی به دقت شناخته شود.

۴-۱۴- طراحی، طرز کار و راه اندازی سیستمهای حفاظت آندی

در راه اندازی و نصب تاسیسات حفاظت آندی باید دقت فراوانی مبذول داشت. همانگونه که بیان شد این روش حفاظت صرفاً برای فلزاتی قابل استفاده است که دارای رفتار فعال-غیر فعال باشند. عمل حفاظت توسط قطبی شدن آندی خطرناک بوده و ممکن است با یک اشتباه، سرعت خوردگی سازه مورد حفاظت بسیار زیاد گردد.

به هر ترتیب اگر طراحی به دقت صورت پذیرد و به خوبی اجرا گردد، می توان از حفاظت آندی به عنوان یک روش بسیار مفید برای کنترل خوردگی سود جست [۱۷].

۱-۴-۱۴- طراحی و طرز کار سیستم:

اولین سؤال بنیادی که در نصب و راه اندازی سیستم مطرح می باشد این است که آیا سازه مورد نظر ممکن است به طریق آندی حفاظت شود یا خیر؟ این سؤال به راحتی از روی نتایج قابل قبول آزمایشگاهی نظیر منحنی های پلاریزاسیون^۳ و پاسخ داده می شود [۱۸].

۱

^۱ - Finely

^۲ - Myers

^۳ - Polarization curves

فلزات و آلیاژ های مورد آزمایش باید دقیقاً همان فلز یا آلیاژی باشد که تحت حفاظت آندی قرار می گیرد و به لحاظ حصول اطمینان از صحت نتایج آزمایشات تا آنجا که مقدور است سعی می شود محیط و الکترولیت مورد نظر از محلول موجود در درون مخزن انتخاب شده و اگر امکان چنین کاری نباشد محلولی شبیه سازی نموده و از آن برای آزمایش استفاده گردد. در ضمن شرایط حاکم بر درون مخزن نیز باید مورد توجه قرار گیرد.

عامل انتخاب محیط و شرایط محلول برای آزمایش فوق العاده دارای اهمیت می باشد. تجربه نشان می دهد که برای حفاظت مخازن اسید سولفوریک مستعمل ، صرفاً می بایست از محلول درون مخزن برای انجام آزمایش و طراحی سیستم استفاده نمود.

مشکل اصلی در هنگام نصب سیستم حفاظت آندی به وجود می آید. جریان لازم برای حفاظت باید خیلی بیشتر از مقداری باشد که از طریق داده های آزمایشگاهی به دست می آید و همچنین زمانی که اسید به درون مخزن پمپاژ می شود به لحاظ ثابت نگهداشتن جریان حفاظت مخزن با مشکلاتی مواجه هستیم [۱۸].

بنا به دلایلی که گفته شد لازم است محلول آزمایشگاهی انتخاب شده تقریباً همان محلول درون مخزن باشد و باید عواملی نظیر فشار، دما، غلظت و غیره مورد توجه قرار گیرد. در غیر این صورت نتایج آزمایشگاهی حاصله برای استفاده در عمل قابل قبول نخواهند بود. درجه حرارت سیستم، مخصوصاً دمای فلز باید کنترل شود. به طور کلی ، دما پارامتر بسیار مهمی است و یک عامل شتاب دهنده^۱ خوردگی به شمار می آید.

^۱ - Accelerated factor

در مرحله بعد نیاز به دو پارامتر اساساً خواهیم داشت:

۱- محدوده‌های از پتانسیل که فلز در آن حفاظت می‌شود.

۲- جریانهای مورد نیاز

محدوده پتانسیل حفاظت^۱ از روی منحنی پلاریزاسیون مشخص شده و از روی آن

مقادیر بهینه پتانسیل برای حفاظت تعیین می‌شود.

پتانسیل بهینه جهت حفاظت مخازن نقطه ای از منحنی پلاریزاسیون است که در منطقه

رویین بوده و حداقل جریان را نیز دارا باشد. خوشبختانه می‌توان از نتایج

آزمایشگاهی به طور مستقیم در عمل استفاده کرد. در ضمن باید به این موضوع نیز

توجه نمود که ممکن است الکتروود مرجع مورد استفاده در آزمایشگاه و عمل یکسان

نباشد، لذا با مراجعه به جداول معادل سازی موجود این مشکل نیز مرتفع خواهد شد.

از روی منحنی پلاریزاسیون جریان لازم جهت رسیدن به منطقه رویین و جریان لازم

جهت حفظ لایه به سهولت قابل محاسبه می‌باشد. در مورد استفاده عملی از اعداد و

ارقام محاسبه شده جریان، باید احتیاط و دقت نمود. دراکثر موارد مقدار جریان پیش

بینی شده از نتایج آزمایشگاهی برای استفاده در عمل کم(پایین) بوده و باید مقادیر

بیشتری انتخاب شوند. به هر حال لازم است که از یک فاکتور تصحیح (اطمینان)

استفاده نمود[۱۷].

^۱ - Protection potential

به طور خلاصه پارامترهای طراحی (کنترل پتانسیل و جریان لازم) حاصله از نتایج آزمایشگاهی، برای استفاده در سیستم های عملی جواب خوبی می دهند. مقادیر پتانسیل باید با توجه به نوع الکترودهای مرجع تصحیح شوند. جریان مورد نیاز در عمل بیشتر از جریانی است که در آزمایشگاه حاصل شده است. به هر حال اگر بخواهیم در عمل از جریانهای آزمایشگاهی به طور مستقیم بهره بگیریم، باید ضریب اطمینانی اعمال نمائیم.

یک سیستم حفاظت آندی شامل اجزاء زیر می باشد که هر یک از این اجزاء باید مشخصه خاصی را دارا باشند [۱۸]:

(۱) کاتد^۱

(۲) الکترود مرجع^۲

(۳) منبع تغذیه از نوع D.C^۳

عوامل محدود کننده ای که برای انتخاب الکترودهای کاتد و مرجع وجود دارد، سازگاری آنها با محیط و محاسبه شکل و اندازه آنهاست که در زیر در هر مورد توضیحاتی آمده است:

^۱ - Cathode

^۲ - Referner electrode

^۳ - The dc power supply

(۱) کاتدها:

انتخاب جنس کاتد براساس پایداری آن در محیط میباشد. قیمت کاتد عامل مهمی در انتخاب آن به شمار می رود. برق مصرفی سیستم وابسته به سطح کاتد می باشد. چون مقاومت فصل مشترک بین کاتد و محلول در مصرف برق اهمیت زیادی دارد، لذا در عمل متوجه خواهیم شد که داشتن سطح بزرگ کاتد از لحاظ مصرف برق اقتصادی تر خواهد بود.

در ابتدا از کاتد هایی از جنس پلاتین روکش شده^۱ استفاده می شد که پایداری خوبی هم در محیطها داشت. ولی به لحاظ اقتصادی نمی توان از کاتدی با سطح بزرگ و این جنس استفاده نمود. بسیاری از فلزات در محیطهای متفاوت می توانند به جای پلاتین روکش شده به کار روند[۱۸].

نوع کاتد با توجه به نوع محلول متفاوت است.

جدول ۸-۱۴: انواع کاتدهای مورد مصرف در سیستم حفاظت آندی را با توجه به نوع محیط

Metals	Environment
Platinum on brass	Various
Steel	Kraft digester liquid
Illium G	H ₂ SO ₄ (78-105%)
Silicon cast iron	H ₂ SO ₄ (89-105%)
Copper	Hydroxylamine sulfate
Stainless steel	Liquid fertilizers (nitrate solutions)
Nickel-plated steel	Chemical nickel plating solutions
Hastelloy C	Liquid fertilizers (nitrate solutions), H ₂ SO ₄ , Kraft digester liquid

^۱ - Platinume – clad

اندازه و تعداد کاتدها:

اندازه و تعداد آنها براساس مقاومت مدار و توزیع جریان تعیین می شود. در مورد مقاومت اتصالی^۱ کاتدی مربوط به اشکال سیلندری فرمولی توسط استامون^۲ و تونسن^۳ بصورت فرمول زیر ارائه شده است [۱۷]:

$$R_C \rho \left(\frac{\log(r_2 / r_1)}{1097 \pi h} \right)$$

R_C : مقاومت کاتد به محلول (Ω)

ρ : مقاومت محلول ($\Omega \cdot \text{cm}$)

r_1 : شعاع کاتد (cm)

r_2 : فاصله مرکز کاتد تا دیواره مخزن (cm)

h : طول کاتد (cm)

البته همین دو محقق فرمول بالا را به صورت دیاگرام نیز نشان داده اند. موارد عملی نشان می دهد که سیلندرهای طویل مقاومت ناچیزی دارند.

در واقع اندازه الکتروود با توجه به ابعاد هندسی ظرف انتخاب می شود و غالباً به اندازه کافی بزرگ انتخاب می شود. محل نصب کاتد به اندازه سطح آن حساس می باشد. برای تانکهای ذخیره کاتد های موازی بکار برده می شود تا پخش جریان به خوبی انجام شود و مقاومت محلول تقلیل یابد.

^۱ - Contact resistance
^۲ - Stamwen
^۳ - Townsend

۲) الکترودمرجع:

مسئله اساسی و مهم الکترودمرجع در سازگاری آن با محیط است. الکترودمرجع باید در برابر محیط پایداری خود را حفظ کند، و در محیط حل نشود و با تغییر دما و غلظت محیط، از خود تغییراتی نشان ندهد. اندازه الکترودمرجع اهمیت زیادی ندارد. الکترودمرجع باید تحت شرایط محیط از پتانسیل ثابتی نسبت به زمان برخوردار باشد. تعدادی از الکترودهای مرجع که در حفاظت آندی کاربرد دارند در جدول (۹-۱۴) ذکر شده اند [۱۸].

جدول ۹-۱۴: انواع الکترودمرجع مورد مصرف در صنایع با توجه به نوع الکترولیت

Electrode	Solution
Calomel	H ₂ SO ₄
Ag-AgCl	H ₂ SO ₄ , Kraft solutions, fertilizer solutions
Mo-MoO ₃	Sodium carbonate solutions
Bismuth	NH ₄ OH
Type 316 stainless steel ...	Fertilizer solutions, oleum
Hg-HgSO ₄	H ₂ SO ₄ , hydroxylamine sulfate
Pt-PtO	H ₂ SO ₄

۳) منبع تغذیه از نوع D.C.:

پتانسیل دستگاه توسط الکترودمرجع اندازه گیری می شود. مدار کنترل پتانسیل دو مشخصه مهم دارد. ابتدا پتانسیل را اندازه گیری می کند و این پتانسیل را با پتانسیل دلخواه

و مطلوب مقایسه می کند و سپس با ارسال سیگنال مربوطه به منبع تغذیه، جریان لازم میان کاتد و الکترود کاری^۱ یا مخزن تانک را برقرار می کند.

همانند محافظت کاتدی در این سیستم نیز احتیاج به یک دستگاه یکسو کننده^۲ است که بتواند برق A.C را به D.C تبدیل کند. البته باید توجه داشت که برق مورد نیاز در سیستم آندی بسیار کمتر از حفاظت کاتدی است [۱۸].

—محدودیت منبع تغذیه:

انتخاب منبع جریان براساس دارا بودن ظرفیت الکتریکی و جریان کافی و مناسب جهت اندازه گیری سیستم حفاظت آندی می باشد. ممکن است از جریان کمکی نیز برای تثبیت لایه رویین استفاده نمود و با یک سیستم هم زمان^۳ با ظرفیت مشخص این عمل را انجام داد.

ممکن است از ژنراتورهای دستگاه جوشکاری که برق D.C تولید می کند مخازن پر شده را حفاظت کرد و با یک سیستم هم زمان لایه رویین را حتی زمانی که سطح محتوی مخزن پایین می باشد، ثابت نگه داشت. به هر حال منبع تغذیه باید به گونه ای تنظیم شود که مخزن در زمان قابل قبولی رویین شود. چون جریان لازم برای رویین شدن وابستگی زیادی به زمان دارد، با افزایش زمان تا حد ۶۰-۳۰ دقیقه لایه رویین تشکیل می شود و پس از آن جریان شروع به افت (کاهش) می نماید. اگر سرعت خوردگی سیستم حفاظت نشده

^۱ - Working electrode

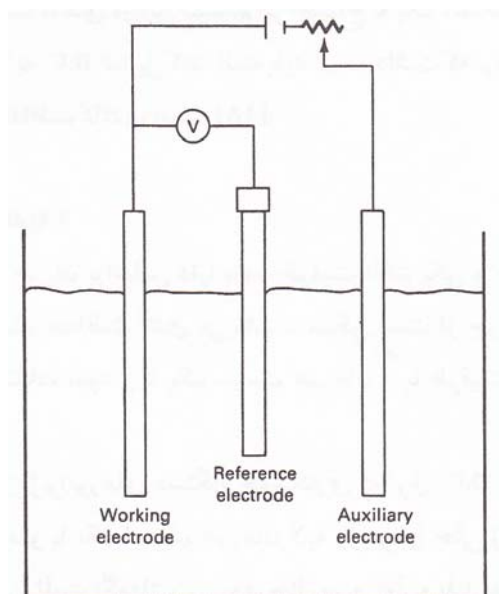
^۲ - Rectifier

^۳ - On- Line

بالا باشد و یا اینکه لازم باشد سیستم مجدداً رویین شود، باید مدت زمان کوتاهی جهت رسیدن به حالت رویین در نظر گرفته شود [۱۷].

دومین عامل پس از جریان خروجی، ولتاژ منبع تغذیه می باشد. این عامل براساس عواملی نظیر، مقاومت مدار شامل سیم، دیواره مخزن، محلول، کاتد و فصل مشترک کاتد محلول تعیین می شود.

مقاومت فصل مشترک کاتد/ محلول یک عامل بحرانی به حساب می آید. منبع های تغذیه در حال حاضر دارای محدوده جریانی ۷۵۰ آمپر و ولتاژ ۲۰-۱۰ یا ضریبی از آن می باشند. شکل (۴-۱۴) تجهیزات عملی بکار رفته برای پلاریزاسیون آندی را نشان می دهد.



شکل ۴-۱۴: تجهیزات بکار رفته برای پلاریزاسیون آندی (حفاظت آندی)

شکل (۵-۱۴) یک سیستم حفاظت آندی را نشان می دهد. این سیستم شامل یک یا چند کاتد، یک الکتروود مرجع مدار کنترل پتانسیل و منبع تغذیه می باشد. جداره مخزن در حکم آند است و جریان بین آند و کاتد برقرار می شود. پتانسیل جداره مخزن با توجه به الکتروود

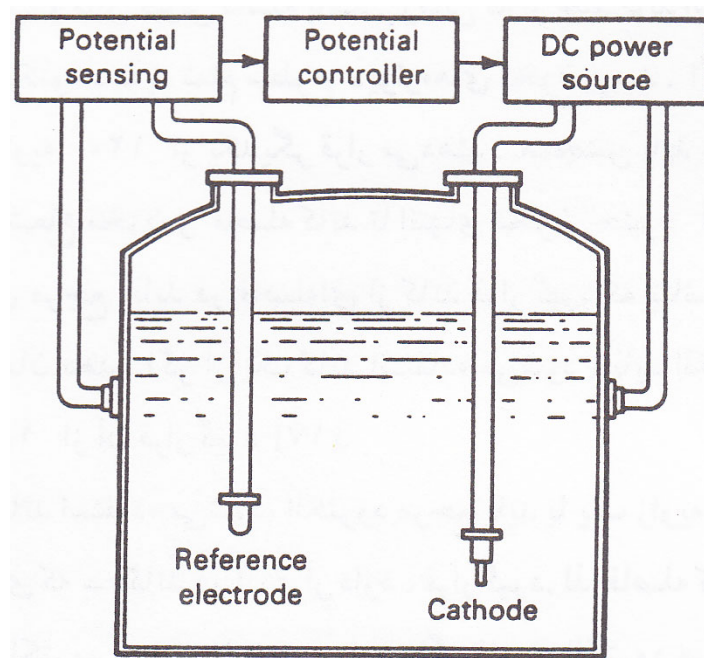
مرجع ، مرتباً کنترل شده و در ناحیه رویین نگهداری می شود. این کار با اعمال جریان صورت می گیرد [۱۸].

به طور کلی طراحی و راه اندازی سیستم حفاظت آندی به سه عامل زیر بستگی دارد:

(۱) فاکتورهای الکترو شیمیایی

(۲) انتخاب الکترودهای مناسب

(۳) دستگاه الکترونیکی



شکل: ۵-۱۴ سیستم حفاظت آندی

یک دستگاه الکترونیکی جهت کنترل پتانسیل و ثابت نگهداشتن آن لازم است. ثابت کننده

پتانسیل^۱، جریان خارجی منبع تغذیه را تنظیم نموده و تا انتها کنترل می کند [۱۷].

^۱ - Potentiostat

۲-۴-۱۴- راه اندازی:

بسته به نوع سیستم های الکترونیکی ، روش مورد استفاده برای نصب سیستم حفاظت آندی متفاوت خواهد بود.

۱-۲-۴-۱۴- حالت های نصب الکتروود:

الکتروودها یا در سقف مخازن و یا در دیواره مخزن تعبیه می شوند. سعی می شود که الکتروودها بر روی سقف مخزن جاسازی و نصب شوند ، زیرا بازرسی ، تعویض و نصب آنها مشکلی نداشته و هنگام تخلیه مخزن و پر کردن آن مشکلی وجود نخواهد داشت لزومی ندارد که کاتد دقیقاً در وسط مخزن باشد، ولی باید به گونه ای تعبیه شود که قدرت پرتاب مناسب و قابل قبولی داشته باشد. زمانی که از چند کاتد استفاده می شود، توزیع جریان باد به طور یکنواخت به تمام سطوح دیواره های مخزن برسد. اگر از سه کاتد استفاده می شود آنها را در زاویه 120° از یکدیگر قرار می دهند. همچنین باید سعی شود فاصله کاتد تا دیواره برابر $\frac{1}{2}$ شعاع مخزن و فاصله کاتد تا انتهای مخزن حدود ۱ft باشد. الکتروودهای مرجع باید در فاصله ای از کاتد قرار گیرد که پتانسیل های متوسطی از سطوح مخزن را نشان دهد. اگر از یک کاتد استفاده می شود، باید الکتروود مرجع نسبت به مرکز مخزن در 180° از آن قرار گیرد.[۱۷].

اگر از سه کاتد استفاده می شود، الکتروود مرجع باید با یک زاویه 60° بین دو الکتروود کاتد و روی دایره ای که سه کاتد در آن قرار دارد، قرار گیرد. لذا فاصله کاتدها تا دیواره همان

فاصله‌ای است که الکتروود مرجع تا دیواره دارد. اگر فاصله الکتروود مرجع تا دیواره کمتر از

فاصله کاتد تادیواره باشد، برای دیواره مخزن پتانسیل متوسط وجود نخواهد داشت.

اگر شکل مخزن پیچیده باشد تعیین محل الکتروودها مشکل خواهد بود. کاتدها باید به

گونه‌ای تعبیه شوند که جریان به طور کامل در تمام سطوح به طور یکسان توزیع شده و از

بوجود آوردن سطح ماوراء روئین^۱ موضعی جلوگیری کند. الکتروودهای مرجع هم

می‌بایست به گونه‌ای تعبیه شود که پتانسیل متوسط و معقولی را مشخص نمایند[۱۷].

۲-۲-۴-۱۴- محدودیت‌های سیم‌های رابط:

سیم‌های بین کاتد و منبع تغذیه باید با کدهای الکتریکی مناسب همخوانی داشته باشد. اندازه

سیم‌ها براساس حداکثر جریانی که هر کاتد طلب می‌کند، طراحی می‌گردد.

سیم‌های اتصال، کل جریان اعمالی بین دیواره مخزن و کاتد را انتقال می‌دهد.

سیم‌های رابط مربوط به الکتروود مرجع:

سیم‌هایی که از الکتروود مرجع به کنترل کننده پتانسیل متصل می‌شود، باید به نحوی عایق

شده و از جریان‌های سرگردان^۲ اطراف مصون بماند، در غیر اینصورت افت پتانسیل به

وجود آمده و به علاوه سیم‌های اتصال بین منبع تغذیه و کنترل کننده^۳ می‌بایست به خوبی

عایق شوند[۱۷].

^۱ - Transpassive

^۲ - Stray current

^۳ - Controller

۳-۲-۴-۱۴- محل منبع تغذیه و دستگاه کنترل کننده :

منبع تغذیه معمولاً در نزدیکی مخزن جهت کاهش مقاومت و هدر رفتن جریان قرار داده می‌شود. در برخی از موارد اتاقکی جهت کنترل کردن پتانسیل در نزدیکی سیستم تعبیه می‌شود. در شرایط کاری منبع تغذیه بر روی سکوی سیمانی قرار گرفته و اجزاء الکتریکی در یک ظرف روغنی برای از بین بردن احتمال جرقه و گرما قرار داده می‌شود. کنترل کننده در اتاقکی همراه با دستگاه دیدبانی^۱ قرار دارد. در برخی مکانها که دارای اتمسفر بسیار خورنده‌ای است (مانند درمجاورت دریا) باید از دستگاه به خوبی محافظت شود.

۴-۲-۴-۱۴- آغاز فرآیند:

با روشن کردن دستگاه و شروع فرآیند، عمل رویین شدن بر روی تجهیزات آغاز می‌گردد. ترجیح داده می‌شود که دستگاه با ظرفیت کافی، سطح مخزن را در زمان قابل قبولی رویین نماید. اگر ظرفیت دستگاه پائین باشد از منبع تغذیه کمکی هم استفاده می‌شود [۱۷]. اگر یکی از شرایط زیر (یا چند مورد) مهیا باشد عمل رویین شدن بسیار سریع‌تر صورت می‌پذیرد:

۱- قسمت (بخش) کوچکی از سطح توسط محلول‌تر شده باشد.

۲- درجه حرارت پائین نگه داشته شود.

^۱ - Monitor

۳- خوردگی محلول تا حدی کاهش داده شود.

اگر ابتدا سطوح داخلی مخزن را با محلول مورد نظر تر کرده و سپس خیلی آرام محلول را به درون مخزن پمپاژ کنیم عمل رویین شدن بسیار سریعتر صورت خواهد پذیرفت. در هر صورت جریان مورد نیاز برای عمل رویین کنندگی تابعی از دما و سطح مخزن می باشد [۱۷].

۵-۲-۴-۱۴- نگهداری:

سیستم حفاظت آندی جهت مراقبت و نگهداری به کارمندیابی نیاز ندارد. برای حفظ و نگهداری و اطمینان از روند کار از یک کارمند در اتاق کنترل استفاده می شود. برای نگه داشتن میزان جریان که معمولاً تابع زمان نیز می باشد. وجود این فرد ضروری است، در غیر اینصورت با ارائه یک برنامه کامپیوتری به دستگاه کامپیوتر از این کارمند هم می توان بی نیاز بود.

واحدهای کنترل مجهز به زنگ خطر می باشند. وقتی پتانسیل به حد معینی برسد، زنگ به صدا درآمده و واحد از کار می افتد و کارمند می فهمد که سیستم دچار اشکال شده است.

۵-۱۴- حفاظت آندی تجهیزات صنعتی

حفاظت آندی برای کنترل خوردگی سیستمی به کار می رود که فلز مورد نظر در محیط مربوطه رفتار پلاریزاسیون آندی داشته و دارای خاصیت فعال-غیرفعال باشد. این سیستم برای مخازن ذخیره، راکتورها، مبدل های حرارتی، مخازن حمل و نقل اسید خصوصاً اسید سولفوریک کاربرد دارد.

در این بخش تعدادی از سیستم‌هایی را که بدین طریق قابل حفاظت می‌باشند مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۵-۱۴- کاربردهای اسید سولفوریک

اسید سولفوریک بزرگترین محصول کارخانجات شیمیایی به حساب می‌آید. در اغلب مواد برای ظروف ساخت، ذخیره‌سازی و حمل و نقل در غلظت‌های بالا (۷۷٪ تا ۱۰۰٪) از فولادهای کربنی و یا فولادهای زنگ نزن استفاده می‌کنند. خوردگی حاصل از اسید سولفوریک دودکننده^۱ یا اللوم^۲ که شامل اسید سولفوریک ۱۰۰٪ همراه با گاز حل شده SO_3 می‌باشد نیز می‌تواند با این روش در محدوده زمانی خاص کنترل گردد [۲۳].

به کارگیری حفاظت آندی برای کنترل خوردگی اسید سولفوریک در بیشتر موارد موفقیت آمیز بوده است.

این قسمت شامل شرح و توضیح به کارگیری این روش سیستم‌های عملی می‌باشد. به خاطر اهمیت این اسید در صنعت ابتدا خلاصه‌ای از مسائل خوردگی مشاهده شده این اسید ذکر شده است [۲۲].

۱-۵-۱-۱- خوردگی اسید سولفوریک

اسید سولفوریک از جمله محصولات شیمیایی است که ساخت و فروش آن در غلظت‌های متفاوتی صورت می‌گیرد.

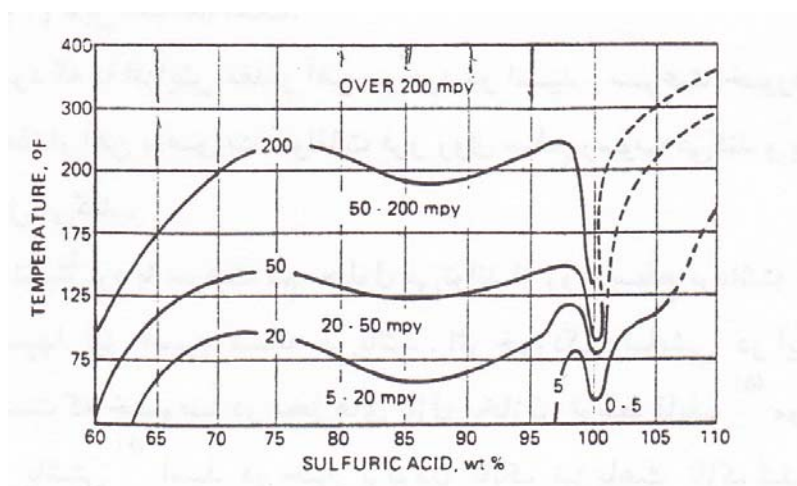
^۱ - Fuming sulfuric acid

^۲ - Oleum

در غلظت ۷۷ تا ۱۰۰٪، برای ذخیره‌سازی و حمل و نقل، بیشتر از مخازن فولاد کربنی استفاده می‌شود. لذا بررسی خوردگی این نوع فولاد حائز اهمیت است. همچنین خوردگی اسید دودکننده و خلاصه‌ای از مسائل موجود در رابطه با استفاده از فولادهای زنگ‌نزن استنیتی نیز مهم می‌باشد.

میزان خوردگی فولادهای کربنی در اسید سولفوریک وابسته به دما، سرعت، غلظت و خلوص اسید و همچنین بعضی از عناصر موجود در فولاد (خصوصاً مس) می‌باشد.

آقای فونتانا^۱ تأثیرات دما و غلظت اسید را روی میزان خوردگی (به صورت عدد) در شکل (۶-۱۴) نشان داده است. [۲۱].



شکل ۶-۱۴: خوردگی فولاد در اسید سولفوریک که خود تابعی از دما است [۱۹].

همچنان که در شکل دیده می‌شد ماکزیمم سرعت خوردگی در غلظت‌های حدود ۸۳٪ می‌باشد [۲۰]. اطلاعات کامل‌تر نشان می‌دهد که این نظریه کاملاً درست نیست. حتی

^۱ - Fontana

فورولیس^۱ پیش بینی می‌کند که بیشترین خوردگی فولاد کربنی در غلظت ۴۰٪ اتفاق می‌افتد [۲۱].

میزان خوردگی فولاد در محدوده ۷۷ تا ۱۰۰٪ در حدود ۴۰-۲۰ mpy ($1016-508 \mu m / y^2$) در دمای ۲۴ °C است. با افزایش دما در غلظت ۱۰۰٪ میزان خوردگی نیز بالا می‌رود. فیشر^۲ و بردی^۳ در دمای ۴۰ °C و غلظت ۱۰۰٪ میزان خوردگی را برای تانک‌های فولادی ۲۷mpy ($686 \mu m / y^2$) گزارش داده‌اند که تقریباً با اطلاعات موجود در منحنی اختلافی ندارد [۲۲].

تعدادی از محققان عقیده دارند که میزان خوردگی فولاد در اسیدهای غلیظ وابسته به غلظت، دما و آهن موجود در محیط می‌باشد. منحنی شکل (۷-۱۴) نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۲۱ °C تا دمای بالاتر سرعت خوردگی افزایش یافته است. بعلاوه منحنی نشان می‌دهد که سرعت خوردگی در غلظت ۹۵٪ نیز تحت تأثیر دما بوده و اثر آن بیشتر از تأثیر غلظت می‌باشد. اثر آهن موجود در محیط نیز روی سرعت خوردگی مشهود است که تغییرات آن در شکل (۸-۱۴) قابل مشاهده است.

دیده می‌شود که با افزایش مقدار آهن موجود در اسید، سرعت خوردگی کاهش می‌یابد، زیرا این مقدار آهنی به صورت سولفات فرو روی سطح رسوب می‌کند و به عنوان یک سد نفوذی^۴ عمل می‌کند.

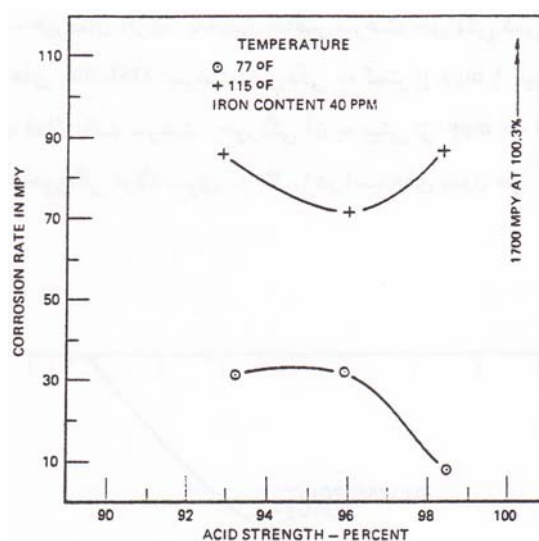
^۱ - Foroulis

^۲ - Fisher

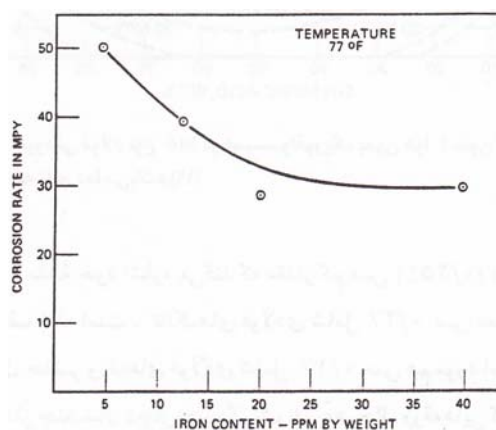
^۳ - Brady

^۴ - Diffusion barrier

این لایه نسبتاً نرم با سرعت کم محلول می‌تواند از روی سطح برداشته شود، علت خوردگی سریع پمپها نیز همین مسأله می‌باشد. اثر خوردگی سایشی در این موارد از جمله مشکلاتی است که خصوصاً در محل‌های نازل مخازن توسط فایف^۱ مورد بررسی قرار گرفته است. پاشش^۲ اسید در حین پرکردن تانک نیز باعث نازک شدن دیواره‌ها می‌شود [۲۳].



شکل ۷-۱۴: سرعت خوردگی فولادکربنی در اسیدسولفوریک تغلیظ شده بعنوان تابعی از غلظت (قدرت) اسید



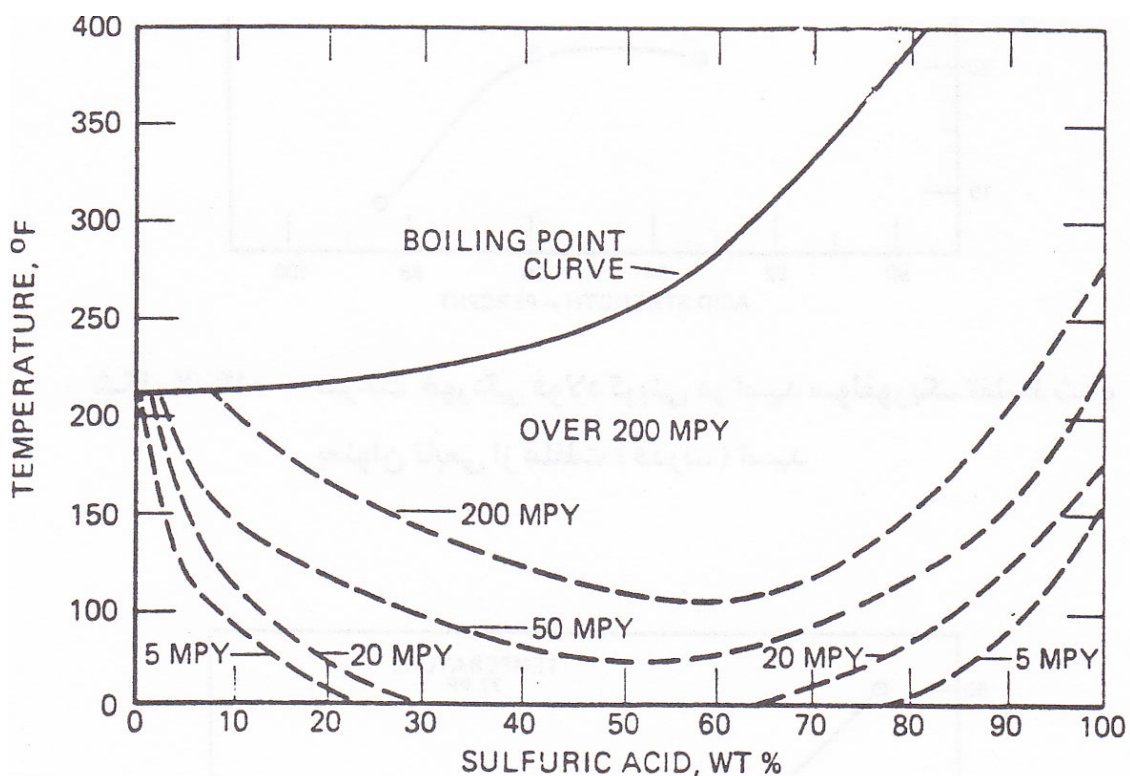
شکل ۸-۱۴: اثر آلودگی آهن در اسیدسولفوریک ۹۳/۵٪ روی خوردگی آن برفولاد کربنی

^۱ - Fyfe

^۲ - Splashing

فولادهای زنگ نزن آستنیتی^۱ از جمله فلزاتی هستند که در اسیدسولفوریک خاصیت فعال - غیرفعال دارند. به همین خاطر سرعت خوردگی کمی دارند. در بسیاری از موارد در سری های AISI-۳۰۰ سرعت خوردگی به کمتر از ۱ mpy نیز رسیده است. اگر این فولاد در حالت فعال باشد سرعت خوردگی آن به بیش از ۱۰۰ mpy نیز می رسد. منحنی شکل (۹-۱۴)

(۱۴) خوردگی فولاد سری ۳۰۰ را در اسیدهایی بدون هوا^۲ نشان می دهند.



شکل ۹-۱۴: خوردگی فولاد نوع ۳۱۶ در اسیدسولفوریک بدون هوا (بدون اکسیژن) که تابع دما می باشد [۱۹].

فایف در مقاله خود اشاره می کند که مقدار کم مس (۰/۲۵٪) در فولاد باعث کاهش خوردگی تا نصف شده است. تانک های فولادی شامل ۰/۴٪ مس معمولاً تا ۲۵ سال عمر می کنند. در حال حاضر ورقه های فولادی شامل ۰/۱٪ مس هم مورد استفاده قرار می گیرد که ممکن

^۱ - Austenitic stainless steels

^۲ - Air - free

است بعد از چند سال دچار خوردگی شوند. به هر حال ورقه‌هایی که جهت ذخیره‌سازی اسیدسولفوریک مورد استفاده قرار می‌گیرند. شامل مقدار کمی مس می‌باشند، خصوصاً در صنعت کودشیمیایی که پیشرفت زیادی دارد. این نوع فولاد کاربرد وسیعی پیدا کرده است [۲۳].

۲-۱-۵-۱۴- حمله هیدروژنی^۱

حمله هیدروژنی که در اثر آزاد شدن هیدروژن بوجود می‌آید معمولاً باعث شیاردار کردن فولاد می‌شود. این نوع خوردگی معمولاً در محل‌هایی که جهت ورود و خروج افراد به مخزن تعبیه شده بوجود می‌آید. بررسی‌هایی آزمایشگاهی نشان می‌دهند که شیارها در اثر عبور و جریان گاز هیدروژن در امتداد خطوط و محل‌هایی از لایه سولفاتی که نرم هستند بوجود می‌آید.

تاول زدن^۲ نیز از جمله مشکلات موجود در مخازن است. تاوها در اثر تجمع هیدروژن در حفره‌های درون فولاد به وجود می‌آید. تجمع گاز هیدروژن در اثر نفوذ هیدروژن اتمی به درون فولاد به وجود می‌آید. این اتم‌ها در محل‌های ناپیوسته به هم رسیده و تشکیل مولکول هیدروژن می‌دهند. این مولکولها چون نمی‌توانند به طور مولکولی از فلز خارج شوند باعث تاو زدن فلز در نقطه تجمع می‌شوند.

ثابت تعادل برای واکنش $2H^+ \rightarrow H_2$ برابر 4×10^{36} این بدان معنی است که تمایل به تشکیل مولکول هیدروژن از دو اتم هیدروژن بسیار زیاد است. بنابراین با نفوذ هیدروژن

^۱ - Hydrogen attack

^۲ - Blistering

اتمی به داخل فلز امکان تشکیل مولکول H_2 زیاد خواهد بود. تشکیل مولکول H_2 باعث ایجاد فشار نسبتاً زیادی می‌شود حتی ذکر شده است که این فشار ممکن است به صدها و یا هزاران اتمسفر برسد. این فشار می‌تواند باعث تغییر شکل فولاد شده و تاول‌هایی در درون ورق به وجود بیاورد [۲۵].

فشار لازم برای به وجود آمدن تاول‌ها در محدوده ۲۴۰ اتمسفر می‌باشد [۲۵].

۳-۱-۵-۱۴- اهمیت خلوص اسید:

توجهات زیادی که به کنترل خوردگی مخازن اسید سولفوریک می‌شود ناشی از نگهداشتن اسید در یک خلوص نسبی است. یعنی سعی می‌شود که خلوص اسید در حد بالایی حفظ شود. چون در پایان واکنش‌های شیمیایی وجود آهن زیاد در اسید ایجاد مشکل می‌کند. اسیدهای گران قیمت دارای کمترین مقدار آهن می‌باشند. به عنوان مثال اسید سولفوریکی که به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود باید بیش از ۵۰ ppm آهن نداشته باشند. اغلب ذخیره‌سازی اسید برای هر زمان دلخواه در یک مخزن بدون حفاظت و با این مقدار آهن تقریباً غیرممکن خواهد بود [۲۶].

۲-۵-۱۴- اهمیت حفاظت آندی برای اسید سولفوریک:

عمده‌ترین کاربرد حفاظت آندی، کنترل خوردگی مخازن از جنس فولاد کربنی که حاوی اسید سولفوریک است می‌باشد، حدود صدها مخزن در امریکا و مکان‌های مختلف دنیا وجود دارد که به این طریق حفاظت می‌شوند. دلایل اقتصادی و ارزان بودن این روش

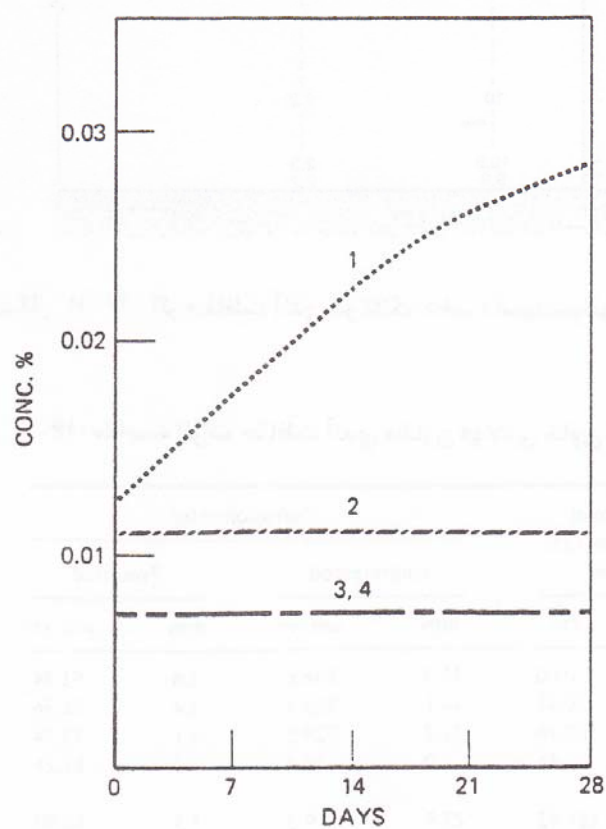
بهترین توجیه استفاده از آن می‌باشد. این بخش در مورد راه‌اندازی سیستم حفاظت و نتیجه‌گیری‌های آنها بحث می‌کند.

جدول (۱۰-۱۴) نشان دهنده مقدار متوسط آهن موجود در مخازن حاوی اسید ۱۰۰٪ قبل و بعد از حفاظت می‌باشد. این اطلاعات در طی یک ماه بدست آمده است. شکل (۱۰-۱۴) میزان آهن موجود در مخزن حاوی اسید ۹۴٪ را در دو حالت بدون حفاظت و با حفاظت نشان می‌دهد. منحنی نیز اشاره می‌کند که در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۰ و پایین‌تر میزان آهن زیاد نیست و عمل حفاظت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۳۰-۴ بطور چشمگیری باعث کاهش مقدار آهن در مقایسه با بدون حفاظت، شده است [۲۲].

علاوه بر گزارشاتی که میزان آهن در اسید را مشخص کرده محققین دیگر گزارشاتی با روشی دیگر ارائه داده‌اند. مثلاً در شکل (۱۱-۱۴) با استفاده از کوپن گذاری در قسمتهای مختلف تانک میزان آهن موجود را محاسبه نموده‌اند. این مخزن ۱۰۰۰۰ تنی حاوی اسید ۹۳٪ تحت حفاظت بوده است. نمونه‌ها بطور منظم پشت سرهم درون مخزن قرار گرفته‌اند. نتایج نشان می‌دهد که حفاظت کاملی در قسمتهای مختلف صورت نگرفته است. جدول (۱۱-۱۴) سرعتهای خوردگی برای مخزنی حاوی اسید ۱۰۰٪ را در مدت ۵۰ روز نشان می‌دهد. کوپنها در فاصله ۳ فوت از هم دیگر قرار دارند و بدون توجه به اتصال الکتریکی دیواره مخزن سرعت خوردگی آنها محاسبه می‌شود.

جدول ۱۰-۱۴: میزان آهن متوسط در مخزن حفاظت شده و بدون حفاظت در مخزن ۱۰۰٪ اسید سولفوریک

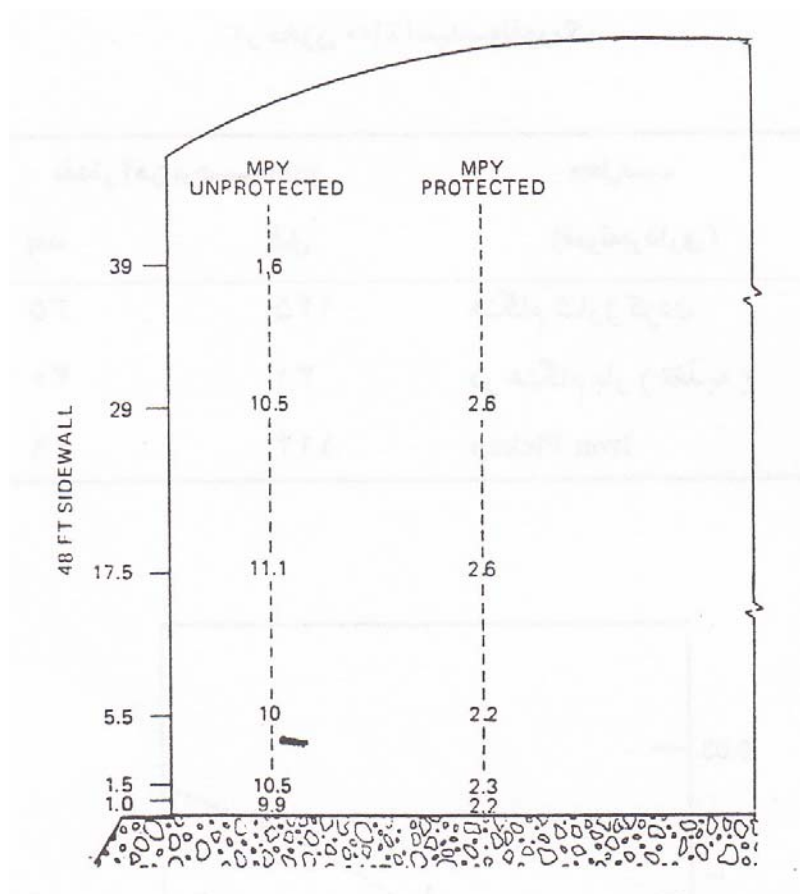
محل تست (نمونه برداری)	مقدار آهن برحسب ppm	
	قبل	بعد
هنگام شارژ کردن	۱۴۵	۳۵
در هنگام بار (تغذیه)	۳۱	۳۶
Iron Pickup	۱۱۴	۹



جدول ۱۰-۱۴: میزان تجمع آهن در اسید

۱) دمای ۴-۳۰ °C بدون حفاظت ، ۲) دمای ۴-۳۰ °C در شرایط حفاظت

۳) زیر ۰ °C در شرایط حفاظت ، ۳) زیر ۰ °C بدون حفاظت



شکل ۱۱-۱۴: اثر حفاظت آندی در تانک ذخیره اسید سولفوریک ۹۳٪

Distance of coupon from tank bottom		Corrosion rates			
		Unprotected		Protected	
feet	cm	mpy	$\mu\text{m}/\text{yr}$	mpy	$\mu\text{m}/\text{yr}$
0	0.00	35.3	896.6	3.6	91.44
1	30.48	34.1	866.1	3.4	86.36
2	60.96	31.2	729.5	3.1	78.74
3	91.44	2.0	50.8	3.2	81.26
4	121.92	29.9	759.5	3.5	88.90
5	152.40	22.1	561.3	5.8	147.3
6	182.88	4.3	109.2	5.4	137.2
7	213.36	6.3	160.0	5.3	134.6
8	243.84	3.8	96.5	4.1	104.11
9	274.32	2.2	55.9	1.4	35.66
10	304.80	0.8	20.3	0.9	22.88
11	335.28	0.8	20.3	0.8	20.33

شکل ۱۱-۱۴: مقایسه اثرات حفاظت آندی مخازن فولادی حاوی اسید سولفوریک

ممکن است کوپنها مقداری حفاظت شوند و اطلاع دقیقی از خوردگی به ما ندهند، ولی بار داشتن یک فاکتور تقریباً برابر می‌توان محاسبات را چک کرد. بررسی‌های به عمل آمده نشان می‌دهد که سرعت خوردگی فولاد حفاظت نشده در اسید ۹۴٪ در دمای 10°C ، ۱۰/۵ برابر بیشتر، نسبت به شرایط مشابه محیطی ولی با حفاظت، بوده است.

اطلاعات ذکر شده در جدول فوق نشان دهنده این موضوع است که حفاظت آندی به طور مؤثر سرعت خوردگی مخازن محتوی اسید سولفوریک را کاهش می‌دهد. حفاظت آندی برای مخازن اسید سولفوریک یک روش معمول و کاملاً جاافتاده به حساب می‌آید.

۱-۲-۵-۱۴- جزئیات عملیات حفاظت در مخازن:

در سیستم حفاظت از دو الکتروود، منبع تغذیه همراه با کنترل‌های جریان، پتانسیل و سیمهای اتصال استفاده می‌شود. قطب منفی منبع تغذیه به کاتد و قطب مثبت به دیواره مخزن متصل می‌باشد و یک جریان کنترل شده‌ای نسبت به الکتروود مرجع بین دیواره مخزن و کاتد وجود مونیتورهای کنترل، پتانسیل بین الکتروود مرجع و تنظیم کننده‌های خروجی برق را به گونه‌ای مشخص می‌کند که در محدوده پتانسیل رویین قرار گیرد.

این امکان وجود دارد که حفاظت تانک‌های ذخیره‌سازی اسید سولفوریک فقط با یک کنترل کننده و یک منبع تغذیه صورت بگیرد. این عمل توسط اعمال جریان بین مخازن در زمانهای مشخص پشت سرهم امکان‌پذیر می‌باشد. این روش در بسیاری از سیستم‌ها امکان پذیر بوده و اولین مرتبه در سال ۱۹۶۲ میلادی انجام گرفته است. البته باید توجه کرد که برای

هر مخزن به طور جداگانه باید تمام الکترودهای مورد نیاز را در نظر گرفت. تا ۴ مخزن را می‌توان از یک کنترل کننده استفاده کرد.

در مورد مجاورت فولاد زنگ نزن با اسیدسولفوریک رقیق دو نکته قابل توجه به دست آمده است. فولاد زنگ نزن ۱۰T ۱۸N ۱Kh (شامل ۱۸٪ Cr ۱۰٪ Ni) در محیط اسید سولفوریک ۵۰٪ با حفاظت آندی سرعت خوردگی آن از $901 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ به $0/003 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ تقلیل پیدا کرده است. نکته دیگر اینکه با استفاده از بازدارنده (کاتاپین A با فرمول $(C_nH_{2n+1}-C_6H_4-N-C_5H_5)$ و اعمال حفاظت آندی در محیط اسید سولفوریک ۶/۴٪، در دمای 10°C برای همان فولاد، میزان خوردگی ۱۹۰۰ برابر کاهش یافته است.

۲-۲-۵-۱۴-اسید سولفوریک مصرف شده:

تعداد زیادی از کمپانی‌ها و شرکت‌های تولیدی و صنعتی از اسید سولفوریک مستعمل در فرآیند تولید خود استفاده می‌نمایند. این اسیدها دارای محدوده وسیعی از غلظت‌های مواد آلی و آب و اجزاء خیلی خورنده می‌باشند.

مشخصات خوردگی بخشی از اسیدهای برگشتی همراه با تأثیرشان روی سیستم حفاظت، به صورت عددی در جدول ارائه شده است.

بخش‌هایی از جدول هم مربوط به اطلاعاتی درباره آزمایشات حفاظت آندی مخازن و تانک‌هایی است که دارای اجزاء خورنده در اسید سولفوریک هستند. ردن^۱ برای کنترل خوردگی تانکهای فولادی در محیط شامل دو نوع اسید مصرف شده که از فرآیندهای قلیایی

^۱ - Redden

کردن به وجود آمده‌اند یک طراحی سیستم حفاظت آندی خوب و قابل قبولی را ارائه داده است [۲۷].

هیز^۱ چند مخزن حاوی اسید مصرف شده ۸۶٪ را به طریقه مکانیزم کلید زنی^۲ (که از یک منبع جریان برای حفاظت استفاده می‌شود) حفاظت آندی کرده است. نتایج منتشر شده نشان می‌دهد که سرعت‌های خوردگی اسید ۹۰٪ در تابستان و اسید ۹۸٪ در زمستان کاهش داشته‌اند. اندازه‌های بدمنابع جریان و اثراتی که توسط سیستم کلیدزنی به وجود می‌آید، عمده مشکلات این سیستم‌ها می‌باشد.

۳-۲-۵-۱۴- مبدل‌های حرارتی^۳ برای اسید سولفوریک:

حفاظت تجهیزات مربوط به مبدل‌های حرارتی یکی از مهمترین کاربردهای حفاظت آندی به شمار می‌رود. نوع فلز بکار رفته در سیستم با درجه خلوص اسید و درجه حرارت بستگی داشته و مطابق با جدول (۱۲-۱۴) می‌باشد.

از تبدیل دی‌اکسید گوگرد به تری‌اکسید گوگرد، در یک مرحله، خودبه خود اسید سولفوریک تهیه می‌شود. تری‌اکسید گوگرد در بیشتر موارد به اسید ۹۸٪ تبدیل می‌شود.

^۱ - Hayes
^۲ - Switching
^۳ - Heat exchangers

جدول ۱۲-۱۴: کاربردهای مبدل حرارتی در اسیدسولفوریک

Concentration (%)	Metal	Temperature (°C)
77	1Kh18N9T	100-120
93, 98	AISI 316	115.6
93	AISI 316L	65.6
98	AISI 316L	110.0
3 + sodium sulfate, hydrogen sulfide	Titanium	<24

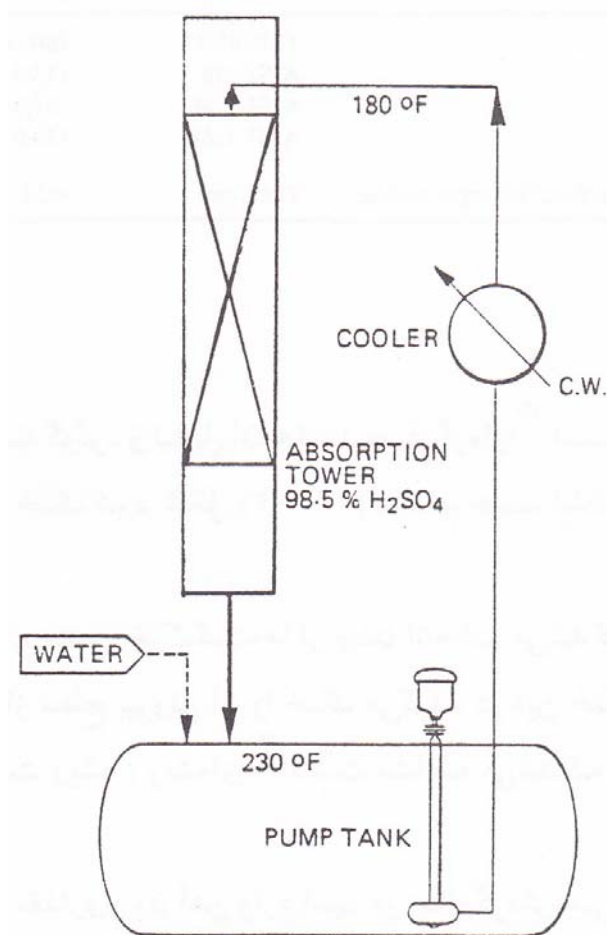
پدیده جذب‌تری اکسیدگوگرد و تبدیل آن به اسید بسیار گرمازا^۱ است و باید اسید تا دماهایی که مورد نیاز می‌باشد خنک شود. شکل (۱۲-۱۴) سیستم جذب شدن - خنک شدن را نشان می‌دهد [۳۱].

تا چندین سال جنس خنک‌کننده‌ها از چدن انتخاب می‌شد که اسید در داخل آن جریان داشته و آب از سطح بیرونی آن را خنک می‌کرد. در این خنک‌کننده‌ها^۲ نوعی از خوردگی که یک حالت ریشه، ریشه‌ای^۳ داشت مشاهده می‌شد که مشکلاتی را به وجود می‌آورد. علاوه بر این مسائل، مقداری یون آهن وارد اسید در حال گردش می‌شد. برای رفع این مشکلات از آلیاژهای بهتری استفاده نمودند. اولین فولادی که به جای چدن مورد استفاده قرار گرفت، فولاد AISI ۳۰۴ بود که در اسید ۹۳٪ و در دمای ۶۶۰ به کار گرفته شد. فولادهای زنگ‌نزن حفاظت شده مقاومت خوبی در برابر اسید خواهند داشت.

عمده‌ترین مشکل خنک‌کن‌های اسید وجود یون کلرید در سیستم می‌باشد که باعث خوردگی تنش‌ی شکافی^۱ اجزاء فولادی آن می‌شود.

^۱ - Exothermic
^۲ - Trombone
^۳ - Stock- Pile

مبدل‌های حرارتی مورد استفاده در کشور لهستان از نوع مارپیچی هستند و جنس فولاد آنها را از نوع زنگ‌نزن $32Cr - 28Ni - 3Mo$ انتخاب می‌کنند. اسید در تماس با این مبدل‌ها ۹۳٪ و در دمای $90^{\circ}C$ می‌باشد و با وجود حفاظت آندی خوردگی خاصی مشاهده نشده است.



شکل ۱۲-۱۴: شماتیک سیستم خنک کننده، برج جذب^۲ و تانکر پمپ

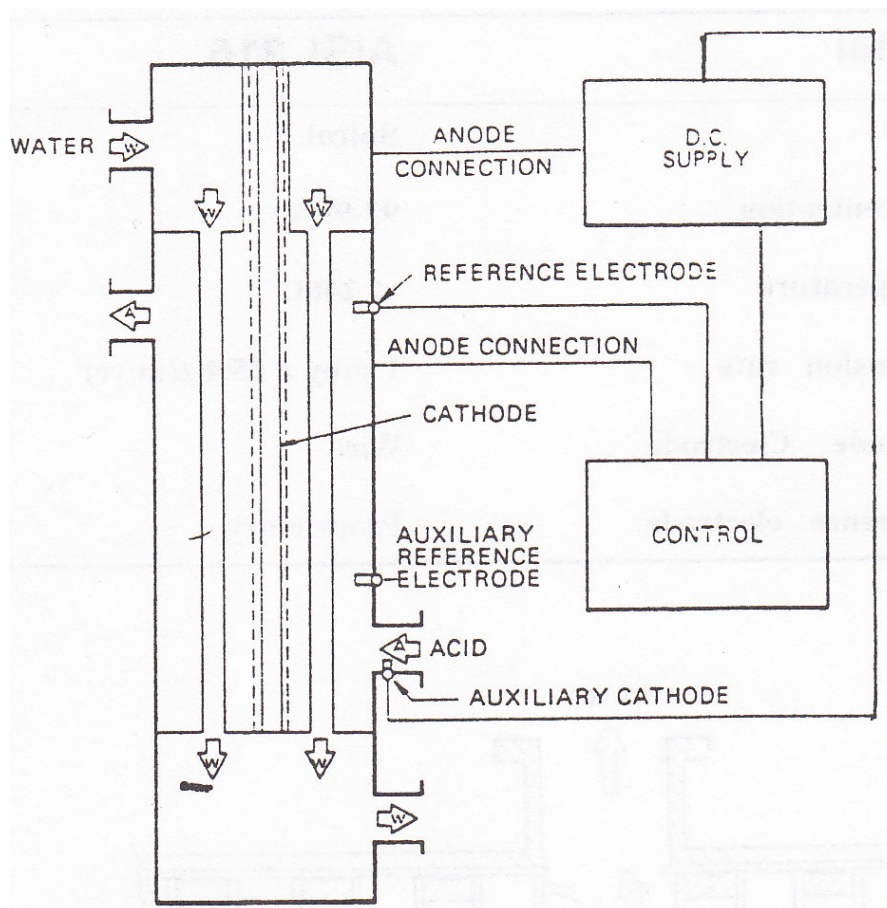
کمپانی بزرگ دیگری که در حفاظت آندی مبدل‌های حرارتی بطور فعال شرکت دارد، طراحی لوله‌ها و صفحات مبدل‌ها و حفاظت آنها را بصورت شکل (۱۳-۱۴) ذکر کرده است. اسید درون صفحه (ورقه) و آب خنک‌کن درون لوله‌ها، در مجاورت آن سیر کوله می‌شوند. بیش

۱

^۱ - Stress corrosion cracking

^۲ - Absorption tower

از ۵۰ مورد از این مبدلها در جهان وجود دارد که با این سیستم کار می‌کنند و سالانه 40×10^6 تن اسید را خنک می‌کنند.



شکل ۱۳-۱۴: حفاظت آندی روی لوله و صفحه مبدل حرارتی برای خنک کردن اسید سولفوریک

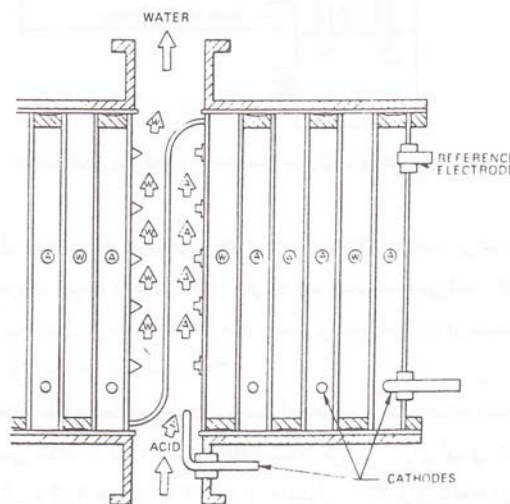
یک مبدل حرارتی نوع مارپیچی^۱ در شکل (۱۴-۱۴) مشاهده می‌شود. لوله‌ها یک در میان شامل جریان اسید و دیگری دارای جریان آب خنک کننده می‌باشد. کاتدهای مورد استفاده به صورت مفتول می‌باشد. پارامترهای عملی و نتایج استفاده از سیستم حفاظت آندی در جدول (۱۳-۱۴) آمده است [۳۰].

^۱ - Spiral

از آلیاژهای مقاوم مختلفی جهت ساخت لوله‌های آب خنک کننده استفاده می‌کنند. اگر آب خیلی شور نباشد از فولاد AISI ۳۱۶ استفاده می‌کنند. برای آبهای شور معمولاً از اینکلو^۱ ۸۲۵، ۹۰۴L و آلیاژ ۳ Cb ۲۰ و هاستولی^۲ C^۲ برای لوله‌ها، ورقهای لوله، خطوط لوله‌ها استفاده می‌کنند. دیواره‌هایی که حاوی اسید هستند معمولاً از جنس ۳۱۶ L و ۳۰۴ L) بسته به قدرت اسیدی) ساخته می‌شوند [۳۱].

جدول ۱۳-۱۴: پارامترهای عملی و نتایج استفاده از حفاظت آندی

Metal	AISI 316
Type	Spiral
Concentration	93-98%
Temperature	< 240°C
Corrosion rate	1 mpy (25.4 $\mu\text{m/yr}$)
Cathode Ciectrode	Wire
Reference electrode	Proprietary



شکل ۱۴-۱۵: مقطعی از مبدل حرارتی مارپیچی با الکترودهای حفاظت آندی نصب شده

^۱ - Incoloy
^۲ - Hastelloy

طراحی مبدلها خیلی دقیق صورت می‌گیرد و نباید کوچکترین مسأله‌ای از لحاظ نشت اسید^۱، اغتشاش^۲ و خوردگی تنش‌ی داشته باشند.

مبدل‌های دولوله‌ای^۳ که از جنس $H\ 18\ N\ 9T$ و $H\ 17\ N\ 13\ M\ 2\ T$ هستند وقتی به صورت آندی در برابر اسید سولفوریک حفاظت می‌شوند نتیجه خوبی به ما می‌دهد. این خنک کننده‌ها حدود ۱۲ سال عمر داشته‌اند.

گزارش دیگری حاکی است که در فرانسه، مبدل‌های حرارتی را از جنس $Zr\ CND\ 17-13$ و $18-12\ CN\ 2$ که فولاد زنگ نزن هستند، می‌سازد.

لوله‌های تیتانیومی که در مبدل‌های حرارتی با غلظت اسید پایین کار می‌کنند نیز می‌تواند به طور آندی محافظت شود. موفقیت این کار حتی برای سیستم‌هایی که در معرض بخار هستند نیز تضمین شده است. محققین حدس زده‌اند که مبدل‌های حرارتی در دمای پایین رویین می‌شوند. بعد از این می‌توان دما را تا $100^{\circ}C$ هم بالا برد و هیچ علامتی از خوردگی را مشاهده نکرد.

اخيراً کاربرد جالب دیگری برای حفاظت آندی پیشنهاد شده است و آن حفاظت کانتینرهایی از جنس چدن است که اسید جوشان در آن نگهداری می‌شود.

این دیگها در دمای $154^{\circ}C$ حاوی اسید ۷۰-۹۵ درصد می‌باشند که سرعت‌های خوردگی تا $35\ mm/yr$ ($0.73\ in/yr$) گزارش شده‌اند. حفاظت آندی این دیگها که در حدود ۲ متر عمق

^۱ - Acid leaks

^۲ - Turbulence

^۳ - Double – pipe heat exchangers

و ۲/۵ متر قطر دارند منجر به کاهش سرعت خوردگی به $2/5 \text{ mm/yr}$ خواهد شد. موقعی که دیگ در معرض اسید ۶۰٪ قرار می‌گیرد رویین می‌شود. نتایج حاصله بسیار جالب و تشویق کننده هستند، ولی تجهیزات عمر کوتاهی دارند.

۴-۲-۵-۱۴- حمل و نقل اسید سولفوریک:

مخازن تانک‌هایی که اسید را از محل تولیدش به محل مصرفش می‌رساند، توسط روش حفاظت آندی محافظت می‌شوند. محققان روی حفاظت تانک‌های که ۹۰٪ را حمل می‌کرده است، صورت گرفته است. این تانکر جهت حفاظت به سیستم برق و منبع تغذیه نیاز دارد. که در هنگام توقف ماشین باید از ایستگاهی برق لازم را گرفت و در غیر اینصورت با مشکل مواجه خواهیم شد. بعد از رویین شدن مخزن (بعد از پر شدن آن) لایه باید در طی مسیر روی مخزن باقی بماند. در این سیستم بعد از راه‌اندازی نیازی به کاربر (اپراتور) ندارد.

یکی از موارد بسیار موفقیت‌آمیز استفاده از مخازن با جنس فولاد زنگ‌نزن برای اسید با غلظت ۹۳ تا ۹۹٪ می‌باشد. حفاظت آندی این سیستم ۸۰ تا ۹۰ درصد از انحلال آهن می‌کاهد و ورود آن به درون اسید را کاهش می‌دهد.

گزارشات مختلفی درباره حفاظت تانک‌های حامل اسید سولفوریک شده است ولی هیچکدام جزئیات و نتایج را بیان نکرده‌اند [۳۳].

۵-۲-۵-۱۴- پیش بینی حفاظت برای کشتی‌ها و قایق‌های حاوی اسید:

یک گزارش درباره حفاظت آندی قایقی که حامل اسید سولفوریک بوده، ارائه شده است. این قایق شامل ۳۰۰ تن (۲۷۲۱/۶) تن اسید ۹۳٪ بوده که در مخازن از نوع فولاد کربنی حمل می‌شد. قبل از نصب سیستم حفاظت آندی، در طی ۸ روز، میزان آهن در آن به ppm ۲۰۰ می‌رسید، ولی بعد از نصب حفاظت میزان آهن به ۸ ppm کاهش یافت و رنگ اسید از حالت شیری به رنگ روشن و زلال‌تری تبدیل شد. این قایق تا دو سال که خالی بوده تمیز نگهداری می‌شد.

۶-۲-۵-۱۴- حفاظت ظروف^۱ حامل کودهای نیتراتی:

افزایش مقدار محصول کشاورزی در امریکا در چندین سال اخیر مرهون افزایش استفاده از کودهای شیمیایی می‌باشد.

به طور وسیعی از کودهای شیمیایی به صورت محلول شامل نیترات آمونیوم و دیگر آمونیاک‌ها و ترکیبات اوره‌ای^۲ استفاده می‌کنند که با اضافه کردن آن به خاک میزان محصول را بالا می‌برند. این محلول‌ها برای فولادهای متوسط^۳ خورنده هستند لذا سعی می‌شود آنها را در ظروف آلومینیمی یا فولادهای کروم-نیکل‌دار خیره کنند [۳۴].

حفاظت آندی برای جلوگیری از خوردگی فولاد در این محلول‌ها بسیار مؤثر می‌باشد. اطلاعات مفید درباره کوپن‌های حفاظت شده و حفاظت نشده در مطالعات آزمایشگاهی

^۱ - Container

^۲ - Ure combination

^۳ - Mild steel

نشان می‌دهد که خوردگی حتی به ۲۰۰-۳۰۰ mpy نیز رسیده است. در جدول (۱۴-۱۴) در بسیاری از این سیستم‌ها به علت اینکه نمونه‌ها تحت پتانسیل ثابت قرار دارند، سرعت خوردگی صفر را نشان می‌دهد (در شرایط مایع). به هر حال با یک انتقال پتانسیل به حالت رویین می‌توان سرعت خوردگی را به شدت کاهش داد. قابل توجه است که فولاد در شرایط ۸۳٪ نیترات آمونیوم در PH=۳ وقتی به طور آندی پلاریزه می‌شود، به شدت خورده می‌شود ولی ترکیبات دیگر به صورت آندی خیلی راحت حفاظت می‌شوند [۳۶].

جدول ۱۴-۱۴: کوپن‌های فولادی (AISI ۱۰۲۰) در محلول‌های کود نیتروژن‌دار (۲۷°C)

Solution components	Wt. %	pH	Liquid phase ^c				Potential ^d (mV)	
			Unprotected		Protected		Unprotected	Protected
			mpy	μm/yr	mpy	μm/yr		
Ammonia	Trace-30.6	7-10	0-230	0-5842	0	0	-180- -1200	-100- -250
Ammonium nitrate	0-69							
Urea	0-43							
Water	6-30							

فولاد یکی از فلزاتی است که رفتار جالبی در محیط آمونیاک مایع از خود نشان می‌دهد. در بسیاری از موارد دمای نگهداری آمونیاک دمای محیط نیست. آلوده شدن آمونیاک توسط اکسید آهن که از محصولات خوردگی است مشکل آفرین خواهد بود. عاملی که باعث حفره‌دار شدن کف تانک می‌شود در اکثر موارد به علت پیل اختلاف دما می‌باشد.

دو گزارش عملی جالب درباره دو مخزن که حفاظت آندی شده‌اند، ارائه گردیده است. یکی از این مخازن در ابعاد ۳۳/۴ m قطر داخلی ۱۲m بلندی شامل آمونیاک مایع ۲۵٪ با ظرفیت تقریباً ۱۰۰۰۰ m^۳ می‌باشد. ابتدا با وارد کردن محلول آمونیاک و چرخاندن آن در مخزن

غلظت را تا ۲۵٪ افزایش داده و حفاظت می‌کنیم. سیستم کنترل شده اعمالی لایه رویین را نگه می‌دارد. ولی در غلظت‌های بالاتر این لایه ناپایدار خواهد بود. با انجام موارد فوق، سرعت خوردگی ۰/۰۰۳۳ درصد نسبت به سیستم حفاظت نشده کاهش می‌یابد.

امروزه با استفاده از کوپل گالوانیکی به جای اعمال جریان نتیجه بهتری را می‌توان گرفت. در یک مخزن ۲۰۰۰۰ گالنی ($75/7 m^3$) شامل آمونیاک ۳۰-۲۸٪، با استفاده از قراضه‌های لوله‌های تیتانیوم (به عنوان کاتد به ته مخزن می‌رسند) که از بالای مخزن به درون محلول فرو رفته، مخزن را حفاظت آندی می‌کنند. ادعا شده که هیچ آلودگی یا تغییر رنگی در محلول دیده نشده است.

۷-۲-۵-۱۴-موارد دیگر حفاظت در برابر کودهای شیمیایی:

استفاده‌های مهم دیگری از حفاظت آندی جهت کنترل خوردگی مخازن حمل و نقل کودهای شیمیایی می‌شود. دو مورد قابل توجه از حفاظت تانکرهای کودهای شیمیایی از نوع نیتروژنی همراه با اسید مالئیک^۱ وجود دارد. در هر دو مورد که در سال ۱۹۹۵ میلادی به کار گرفته شده، سطوح داخلی به طریقه شیمیایی رویین شده‌اند. در حال و لتاژ اعمالی بین آند و کاتد طوری کنترل می‌شود که جریان لازم جهت حفاظت را به ما بدهد اما ارگ پتانسیل کمتر از این مقدار معین شود باعث تجزیه محلول به طریقه الکترو شیمیایی خواهد شد.

برای محلول آمونیوم - نیترات آمونیوم وقتی کاتد از جنس AL باشد ولتاژی حدود ۲/۲ - ۱/۲۵ لازم داریم. اگر از کاتد خنثی و یا از آهن استفاده کنیم، میزان ولتاژ پایین می‌آید

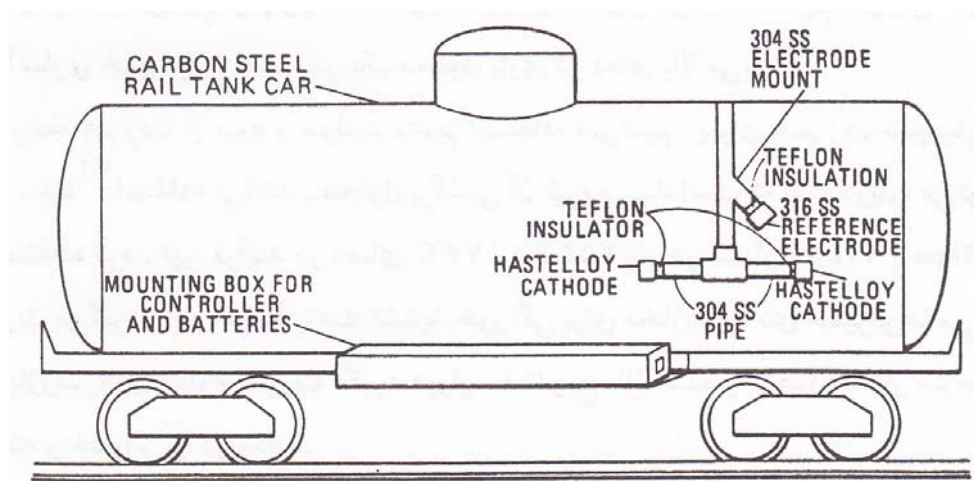
^۱ - Muleic acid

چون تجزیه محلول در ولتاژ پایین‌تری صورت خواهد گرفت، که این خود از اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد به وجود می‌آید. یک آزمایش برای تانکر ماشینی که حاوی ۶۰٪ نیترات آمونیوم، ۲۰٪ آمونیاک و ۲۰٪ آب می‌باشد انجام شده است. این تانکر ۸۵۰ گالنی ($3/22 m^3$) در ابتدا قبل از اینکه بخواند پر شود توسط یک جریان آندی رویین می‌شود و به علت بازسازی^۱ (تشکیل و محکم شدن) لایه پاسیو، جریان تغییر می‌کند. ولی بعد از حدود ۱۰ روز جریان را قطع می‌کنیم. جالب توجه است که این روش در سال ۱۹۴۵ گزارش شده در تاریخچه حفاظت آندی چشم‌پوشی شده است. شاید علت آن بوده که در آن زمان نتوانسته‌اند پتانسیل اعمالی را به خوبی کنترل کنند. یک مهندس باید بداند که حفاظت فولاد در این محیط به راحتی به طریقه آندی امکان پذیر است.

ماشین‌هایی جهت سرویس‌دهی نفت گاز مایع^۲ خصوصاً در ماه‌های زمستان در نظر گرفته می‌شود. که می‌توان از آنها جهت حمل و نقل کودهای شیمیایی نیز بهره جست، چون در بهار و تابستان میزان مصرف نفت، گاز کم می‌شود. این سیستم‌ها همانطور که گفته شد به طریقه آندی محافظت می‌شوند. شکل (۱۵-۱۴) شماتیکی از این سیستم را نشان می‌دهد.

^۱ - Build – up

^۲ - Liquefied – petroleum gas



شکل ۱۵-۱۴: سیستم حفاظت آندی برای ماشین‌های نفت، گاز مایع و کود شیمیایی

از روی میزان یون آهن و سرعت خورده شدن کوپن‌ها پیش‌بینی می‌شود که ۹۳/۵٪ مخازن حفاظت می‌شوند. کوپن‌ها در طی ۱۵۰ روزی که در سیستم قرار دارند هیچ‌گونه تغییری نمی‌کنند، در حالی که در سیستم حفاظت نشده حدود $\frac{1}{2}$ تا $\frac{1}{3}$ وزن خود را از دست می‌دهند [۳۷].

۸-۲-۵-۱۴- کاربرد حفاظت آندی در صنعت کاغذسازی:

یکی از کاربردهای جدید و نسبتاً وسیع حفاظت آندی استفاده آن در صنعت خمیر کاغذ و کاغذسازی می‌باشد. خمیرکن کاغذ در طی سال‌های ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۰ به طریقه آندی حفاظت می‌شد.

مولر^۱ و واتسون^۲ مبحثی تحت عنوان حفاظت آندی خمیرکن‌های کاغذ در سال ۱۹۵۸ را مطرح کردند آنها نصب و راه‌اندازی سیستم حفاظت خمیرکن ۸۸ تنی فولادی را به عهده

^۱ - Mueller

^۲ - Watson

گرفتند. واتسون شرح مختصری از اجزاء سیستم را ارائه داد ولی قبل از بررسی سیستم توضیح مختصری درباره صنعت کاغذسازی آورده شده است [۳۸].

کاغذ از فیبرهای سلولزی که از چوب موجود در طبیعت به دست می‌آیند تهیه می‌شود. قبل از اینکه بخواهیم از چوب کاغذ تهیه کنیم باید سلولز آن را جدا کنیم. اولین مرحله کاغذسازی خمیر کردن چوب در یک محلول بازی در دمای بالا می‌باشد.

در مرحله هم زدن از سود و سولفید سدیم استفاده می‌کنیم. برای هم زدن شیمیایی از مایع سفید^۱ استفاده می‌کنند، محلول برگشتی آن تیره و سیاه است که البته دوباره می‌توان از آن استفاده کرد. این فرآیند در دمای 177°C (350°F) و در فشار 115 psi (792 kpa) صورت می‌گیرد. این شرایط باعث تشدید خوردگی برای مخازن فولادی خمیر کن‌ها می‌شود. اگر بازرسی‌های مداوم صورت نگیرد دیواره به تدریج نازک شده و تحمل فشار موجود را نداشته و خطراتی را دربردارد.

واتسون اشاره می‌کند که خمیر کن‌ها در طی مرحله پخت در نیمه راه به طور طبیعی رویین می‌شوند در حالی که اول خیلی فعال بودند. علت رویین شدن دیواره‌ها اثرات اکسید کننده‌هایی مثل پلی‌سولفید، تیوسولفید و مقداری هم مایع سیاه‌رنگ^۲ می‌باشد. هدف از نصب حفاظت آندی رویین شدن فلز در ابتدای پخت و پایدار ماندن آن تا نیمه فرآیند پخت می‌باشد. روش حفاظت آندی واتسون یک جریان زیاد در حدود 4000 آمپر به مدت 3 دقیقه لازم دارد. بعد از مدت 12 دقیقه جریان به 2700 آمپر افت می‌کند و در پایان یک جریان

^۱ - White Liquor

^۲ - Black Ligour

۶۰۰ آمپری جهت پایداری لایه رویین لازم است [۳۸]. این جریان زیاد به خاطر انجام واکنش احیاء- اکسید در خمیرکن و ایجاد لایه رویین لازم است.

۹-۲-۵-۱۴- کاربردهای دیگر حفاظت آندی:

موارد مختلف دیگری وجود دارد که برای کنترل خوردگی از روش حفاظت آندی استفاده می‌کنیم. که به طور مختصر در زیر آورده می‌شود: در روش آبکاری بدون جریان^۱ نیکل ظرف آبکاری که معمولاً فولاد زنگ‌نزن می‌باشد. به طریقه آندی حفاظت می‌شود. محلول معمولاً مخلوطی از نمک‌های معدنی و آلی است که فلز نیکل به وسیله غوطه‌وری و انجام یک واکنش احیاء پوشش داده می‌شود. مرحله احیاء به وسیله به وجود آمدن هیدروژن آغاز می‌شود. اگر ظرف محلول در ابتدای کار دچار خوردگی شود عمل پوشش روی دیواره‌ها صورت می‌گیرد و به این صورت محلول و حمام پوشش تحلیل رفته و از بین می‌رود و به همین دلیل حفاظت دیواره حمام بسیار حائز اهمیت و قابل توجه می‌باشد. سیستم‌های حفاظت آندی به طور موفقیت آمیزی از پوشش دیواره توسط نیکل جلوگیری می‌کند. به هر حال در این سیستم کاتد بانیکل پوشیده می‌شود. تشکیل هیدروژن در کاتد باعث احیاء از محلول می‌شود. الکترودهای به کار رفته برای سیستم حفاظت باید به طور مرتب تمیز شوند. محققى از یک بستر متخلخل سرامیکی که حاوی Na OH ۱۰٪ است به عنوان کاتد استفاده کرده است و مشکل روسوب شدن نیکل را نیز حل نموده است.

^۱ - Electroless

استفاده از حفاظت آندی برای فولاد زنگ نزن ($10\text{ T } 18\text{ N } 1\text{ Kh}$) در محلول زاج کرومات آمونیوم در مقالات روسی به خوبی به چشم می خورد. برای این کار از الکترودهای کوچک در مخزن $3/7$ گالنی (1416 Cm^2) استفاده شده است.

با این آزمایش مجموع آهن و دیگر ناخالصی های فلزی در محلول کاهش پیدا کرده اند. اطلاعات آزمایشگاهی در این مورد نشانگر این مطلب است که حفاظت فولادهای زنگ نزن در این محیط تا 70°C هیچ مشکلی ندارد و جواب خوبی هم می دهد.

روبینسون^۱ و گولانت^۲ رویین شدن فولاد $2/5\text{ Cu} - 3/5\text{ Mo} - 18\text{ Ni} - 18\text{ Cr}$ را در محلول اسید نیتریک با غلظت کمتر از 10% مورد بررسی قرار داده اند. در این سیستم آمونیاک باعث افزایش رویین شدن می شود ولی اسید فرمیک رویین شدن را کاهش می دهد و دی اکسید گوگرد باعث کاهش محدوده رویین می شود ولی دانسیته جریان رویین را کاهش می دهد. آنها همچنین اشاره کرده اند که تیتانیوم می تواند در اسید نیتریک به راحتی حفاظت شود ولی اگر فلورید آمونیوم به سیستم می زنیم باعث خوردگی ناگهانی سولفوری می شود.

کوزوب^۳ و کاچانو^۴ رویین شدن چند فولاد زنگ نزن را در اسید نیتریک $1/5$ نرمال که حاوی $0.1 - 0.3\text{ M / Liter}$ نمک NaCl بوده، را مورد بررسی قرار داده اند این فولادها عبارتند از $9\text{ T } 18\text{ N } 1\text{ Kh}$ ، 1 Kh ، 17 Kh ، 27 Kh که در محیط $1/5$ نرمال اسید نیتریک همراه

^۱ - Robinson
^۲ - Golant
^۳ - Kuzub
^۴ - Kachanov

با 1 M / Liter نمک به خوبی حفاظت می‌شود و کاهش سرعت خوردگی آن حدود ۲۰۰۰ برابر کمتر خواهد بود.

فولادهای زنگ‌نزن در سولفات هیدرواکسیل آمین به خوبی حفاظت آندی شده و در کاربردهای عملی و صنعتی هم به خوبی جواب می‌دهد.

سولفات هیدروکسیل آمین برای تهیه نایلون به کار می‌رود. کارهای آزمایشگاهی نشان می‌دهد که فولادهای زنگ‌نزن $10\text{ N } 18\text{ kh}$ و $2\text{ T } 6\text{ N } 21\text{ kh}$ و $5\text{ T } 1\text{ N } 21\text{ kh}$ و $3\text{ T } 12\text{ N } 18\text{ kh}$ در این محیط خورنده به خوبی حفاظت می‌شوند. در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰ آلیاژ $5\text{ T } 1\text{ N } 21\text{ kh}$ و $2\text{ T } 6\text{ N } 21\text{ kh}$ O می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد تا دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۶۰ امکان حفاظت دارند.

فولاد ساده کربنی در محیط سولفات هیدروکسیل آمین نیز می‌تواند حفاظت آندی شود. جدول (۱۵-۱۴) چند مورد کاربردهای فلزات خاص در محیط‌های مختلف که به منظور حفاظت آندی در حد آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است را نشان می‌دهد. و در آینده ممکن است در سطح کارخانجات مورد استفاده قرار بگیرند.

جدول ۱۵-۱۴: کاربردهای فلزات خاص در محیط‌های مختلف

Corrosive solution	Metal	References
NH_4HCO_3	OKh23N28M3D3T	68
$\text{NH}_4\text{OH}-\text{SO}_4^{2-}$	OKh23N28M3D3T	69
H_3BO_3 with NH_3 , KOH , LiOH	ST20	70
NaCNS	OKh17N13M3T OKh21N6M2T	71
Formic acid reaction mix	Cr-Ni-Mo alloy	72
$\text{CaCO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$	Carbon steel	73

یک تحقیق جالب آزمایشگاهی درباره استفاده از حفاظت آندی برای جلوگیری از خوردگی خستگی صورت گرفته است این آزمایش از فولاد ۳۰۴ و ۳۱۶ در محیط نیترات آمونیوم و ۱۰٪ اسید سولفوریک در دمای اتاق استفاده شده است. تنش لازم جهت تخریب خوردگی خستگی برای فلزاتی که تحت حفاظت هستند خیلی بیشتر از فلزاتی هستند که تحت حفاظت نیستند در بعضی موارد حتی در هوا نیز از حفاظت آندی استفاده کرده‌اند [۴۱-۳۹].

۶-۱۴- خلاصه: نتیجه‌گیری

در حال حاضر که سعی می‌شود در مواد و انرژی صرفه‌جویی شود و مشکلی از لحاظ زیست محیطی و خطرات جانبی وجود نداشته باشد. استفاده از روش آندی در مقایسه با دیگر راه‌های کنترل خوردگی بسیار قابل توجه می‌باشد. با موفقیت‌هایی که در طی ۲۵ سال اخیر از این طریق به دست آمده هنوز بعضی مهندسين کنترل خوردگی ممکن است آن را شناسند. هر کس که با این روش آشنایی کمی داشته باشد. فقط درک مبهمی از آن در نظر دارد و اغلب آن را با حفاظت کاتدی انجام می‌گیرند.

مراجع فصل چهاردهم:

۱. Fontana, M. G. and Greene N. D. Corrosion Engineering , McGraw-Hill.
NEW York, ۲۱۴ (۱۹۶۷).
۲. Edeleanu, c., Nature, ۱۷۳. ۷۳۹ (۱۹۵۴).
۳. Edeleanu, c., Metallurgia. Manchr., ۵۰, ۱۱۳ (۱۹۵۴).
۴. Cherrova, G. '., Dissertation, akad . Nauk., Miscow iustitute of Physical Chemistry , SSSR (۱۹۵۳).
۵. Novakovskii, V. M. and Levin, A. I., Dokl. Akad. Nauk.. SSSR, ۹۹
No.۱, ۱۲۹ (۱۹۵۴).
۶. Flade, F., Z. phy. chem., ۷۶, ۵۱۳ (۱۹۱۱).
۷. Shock, D. A., Riggs, O. L. and Sudbury, .I. G., Corrosion. ۱۶ No.۲. ۹۹
(۱۹۶۰)
۸. West, J. M., Electrodeposition and Corrosion Processes, Van Nostrand,
New York, ۱۱۱ (۱۹۶۵).
۹. Uhlig, I-I. n., Corrosion and Corrosion Control, Wiley, New York, (, ۱
(۱۹۶۷).
۱۰. Myers, .I. R., Beck, F. H. and Fontana. M. G., Corrosion. ۲۱ No.۹, ۲۷۷
(۱۹۶۵).
۱۱. Sudbury, .I. G., Riggs, O. L. and Shock. D. A., Corrosion ۱۶ No.۲. ۹۱
(I ۹۶۰).
۱۲. Shrier, L. L. Corrosion, Thirder, Newners - Butter worth, London
(۱۹۹۵).
۱۳. Pourbaix, M., Corrosion, ۲۵ No.۶, ۲(,۷ (۱۹۶۹).
۱۴. " Corrosion" Metals Handbook, edi ۹. Vol ۱۳ ASM. ۱۹۱۱۷.

10. Sudbury, J. D., Locke, C. E., Coldiron, D., Chemical Processing, Feb. 11th (1963).
11. C. E. Locke, Status of Anodic Protection Twenty - Five Years Old. in Proceedings Of the International Congress on Metallic Corrosion, Vol 1, National Research Council Of Canada, 1964, P 316-319.
12. V. Kuzub and V. Novitskiy, Anodic Protection and Corrosion Control of Industrial Equipment, in Proceedings of the International Congress on Metallic Corrosion, Vol 1, National Research Council of Canada 1964, P 307-311H.
13. C. E. Locke, Corrosion: Cathodic and Anodic Protection, in Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol 12, Marcel Dekker, 1961, P J 3-59.
14. M. G. Fontana. Ind. Eng. Chem. 43(8). 602(1951).
15. C. E. Locke. W. P. Banks, and E. C. French. Mater. Proto 3(6). 511 (1964).
16. Z. A. Foroulis, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 4 (1), 211 (1965).
17. A. O. Fisher and J. F. Brady, Corrosion 19, 37t (1963).
18. D. Fyfe. R. Vanderland. and J. Rodda, Chem. Eng. Pro/, 3. 73(3). 60(1967).
19. Handbook of Chemistry and Physics. R. C. Weast. ed., Chemical Rubber Cleveland. Ohio 1961.
20. R. L. Schuyler. III. Mater Perform. 18(8). 9-16 (1969).
21. O. L. Riggs . Jr. M. Huichinson, and N. L. Conger. Corrosion 16(2). 47t (1960). 22. J. D. Sudbury. C. E. Locke, and D. Coldiron. Chem.

- Process. 23. February 1963. 2X. Va. M. Lolotykin. et al. Zashch. Met.
 7(6). 722 (1971).
29. J. D. Sudbury, and C. E. Locke. Oil Gas J. 61 (43). 111 (1963).
30. O. L. Riggs, Jr. and C. E. Locke, Anodic Protection: Theory and
 Practice in the
 Prevention of Corrosion, Plenum Press, 1981.
31. C. Edeleanu, Metallurgia, Vol 50, 1954, P 113-116.
32. J. D. Sudbury, O. L. Riggs, and D. A. Shock, Corrosion, Vol 16,
 1961, Sept. 51
33. D. A. Shock. O. L. Riggs, and J. D. Sudbury, Corrosion, Vol 16, 1960.
 Oct. 511
34. O. L. Riggs, M. Hutchison, and N. L. Conger, Corrosion. Vol 16,
 1961, P 511-521
35. C. E. Locke, M. Hutchison, and N. L. Conger, Chem. Eng. Prog., Vol
 56 (No. II). 1960, P 50-55.
36. W. A. Mueller, Can. J. Chem., Vol 38, 1960, P 576-587.
37. T. R. B. Watson, Tappi, Vol 44, 1961, P. 208-211.
38. T. R. B. Watson, Mater. Port., Vol 3 (NII-6). 1960. P. 54.
39. Walker, R. and Ward, A., "The theory and Practice of anodic Protection"
 Metallurgical Reviews, 1969.
40. Riggs, Jr. and Locke, C. E. In: Anodic Protection, Plenum Press, 1981.
41. I-lines, J. G. and Williamson. R. C. "Anodic Behaviour of Mild Steel
 Sulphuric, Corrosion Science Vol 4 .. 1964.

Corrosion Control in industry



Vol. 2

Dr. S. M. Seyed Razi