به نام خدا

انجمن اسلامی دانشجویان

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

پردیس دانشکده های فنی

دانشگاه تهران

الکتروشیمی و خوردگی

Corrosion in Materials Engineering

استاد درس: جناب آقای دکتر محسن صارمی

نویسنده: سرکار خانم فریبا نقدی (۸۱ و ۸۵)

کارشناسی و کارشناسی ارشد

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

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

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

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

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

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

بهتام عادلی

آبان ۱۳۸۸

انجمن اسلامی دانشجویان دانشکده
مهندسی متالورژی و مواد

به نام خدا

درس خوردگی خانم مهربانی شاگرد اول ... ÷ خوردگی و اکسیداسیون ÷

دوره ی ۱۳۸۱

نیمسال اول سال تحصیلی 85-1384

جلسه ی اول ، 1384 . 7 . 6

References :

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

Journals :

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

انجمن ملی مهندسین خوردگی : NACE ← در مجله ی اول

Corrosion Costs : خسارات خوردگی

1- Direct

2- Indirect

- Plant Shutdown — توقف کارخانه و محیط صنعتی
- Loss of efficiency
- Loss of products — از دست رفتن محصولات

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

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

- Over design — طراحی اضافی

صرف هزینه هایی بابت استفاده از جنس مرغوب تر به خاطر خوردگی (مثلاً استفاده از فولاد زنگ نزن به جای فولاد معمولی.)

درنظر گرفتن ضریب اطمینان بالاتر در طراحی لوله‌ها به خاطر خوردگی (مثلاً ضخامت لوله را به جای 5 cm، مجبور می‌شویم 10 cm درنظر بگیریم.)

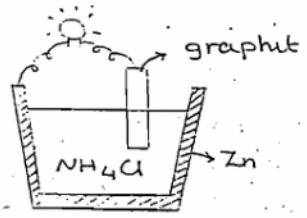
- Fatal accident — حوادث مرگبار

خوردگی :

یک پدیده‌ی الکتروشیمیایی است که از واکنش فلز با محیط اطرافش حاصل می‌شود. این محیط اطراف می‌تواند آب، خاک، آتش، هوا یا مواد شیمیایی باشد.

خوردگی در آتش : مثلاً فولاد در کوره پوسته می‌اندازد.)

جنبه‌های الکتروشیمیایی خوردگی : Electrochemical Aspects of Corrosion



پس از مدتی ظرف سوراخ میشود و لامپ خاموش می‌گردد .

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$$

از روی مقدار الکتریسیته ی عبور کرده ، جرم روی حل شده را می توانیم حساب کنیم .

قانون فارادی : $\frac{M}{m} = \frac{Q}{96500}$

$Q = M$

قانون فارادی رابطه ی جرم و الکتریسیته را بدست می دهد :

جرم از دست رفته : $M = kIt$ → زمان

کمترین تعادل الکترو شیمیایی

شدت جریان

سیستم فوق ، مبنای ساخت پیل است .

جلسه ی دوم ، 1384.7.9 :

[در اثر خوردگی ، ویژگی های مکانیکی و فیزیکی فلزات افت می‌کند . مثلاً هدایت الکتریکی شان کاهش پیدا می‌کند (در سطح نقره سولفید و اکسید نقره تشکیل می‌شود .) جلا و شکل ظاهری فلزات هم از دست می‌رود]

در هر واکنش شیمیایی آند ، کاتد و الکترولیت وجود دارد ولی این سه باید در تماس با هم باشند تا واکنش صورت گیرد . چنانچه تماس کامل و همه جانبه ی این سه حاصل نشود ، واکنشی اتفاق نمی افتد .

آند : اکسیداسیون الکترون می دهد .

کاتد : احیا الکترون را می‌گیرد .

الکترولیت : باید قابلیت هدایت داشته باشد ، یونیزه شود . الکترون را هدایت می کند .

Corrosion Reactions :

Oxidation : $M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$ (1)

(Anodic) $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Cathodic :

- in Asidic Soln. : $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$ Hydrogen Evolution

- in Neutral or Alk :

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$ (2)

Oxygen Reduction

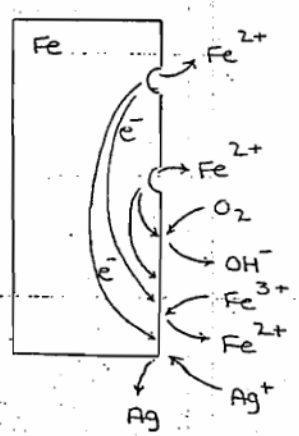
- Metal Reduction : $Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$

- Metal Deposition : $Ag^+ + e \longrightarrow Ag$

- دو واکنش فوق هم ممکن است در محیط روی دهد که به خوردگی کمک می‌کند.

$$1 + 2 \rightarrow \begin{cases} Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \\ O_2 + H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \end{cases}$$

$$\rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 \xrightarrow{+O} Fe(OH)_3 \quad \text{Rust}$$

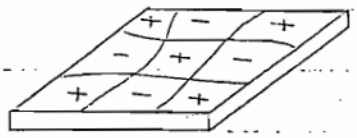


درحضور O_2 ، یون های Ag^+ ، Fe^{3+} ، الکترون‌های بیشتری برای انجام واکنش ها لازم است و این یعنی خوردگی بیشتر .

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

جمع شوند .

Local Action Cells :



سلول های عمل کننده ی موضعی :

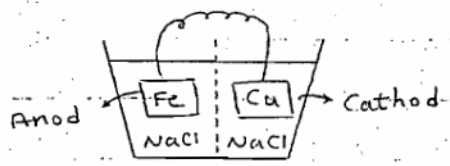
سطح فلز از دانه هایی تشکیل شده است که بارهای مثبت و منفی دارند . واکنش های آندی و کاتدی روی آن ها صورت می گیرد و درنتیجه سطح فلز خورده می شود . برای بررسی نحوه ی عملکرد سل های عمل کننده ی موضعی ، باید نحوه ی عمل سل های گالوانیک را بررسی کنیم .

Galvanic Cells :

1. Dissimilar Cells :

سلول های غیرمشابه :

هردو فلز در یک محلولند ، اما تفاوت ترکیبی دارند .



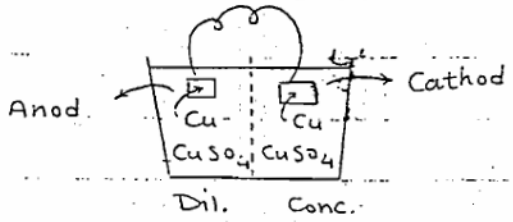
اگر دو فلز غیرهمجنس درمحیط خورنده به هم اتصال پیدا کنند ، فلزی که فعال تر است خورده شده ، فلز دیگر محافظت می شود. در صنعت از این موضوع استفاده می کنند و تمام لوله های زیرزمینی ومخازن زیر زمینی به این طریق محافظت می شود .

پس یک دلیل ایجاد سل های عمل کننده ی موضعی ، اتصال دو ساختار غیرهمجنس است مثلاً قطعه ای که ساختارش شامل فریت و پرلیت است ، اگر درمحیط خورنده قرار بگیرد ، فریت که فعال تر است خورده می شود . ویا درچدن خاکستری ، زمینه ی فریتی سریعاً خورده می شود و می توان گرافیت ها را حتی با انگشت جدا کرد .

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

2. Concentration Cells :

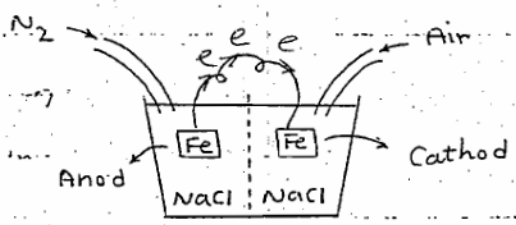
a) Salt Concentration Cell :



[در این حالت غلظت دو محلول فرق می‌کند. فلز داخل محلول رقیق آند و فلز داخل محلول غلیظ، کاتد خواهد بود. فلز آندی حل می‌شود تا جایی که غلظت در محلول یکی شود]

نکته] به همین دلیل قسمت بالای مخزنی که به هر دلیلی محتویاتش رقیق شده است، سریع‌تر خورده می‌شود. غلیظ‌تر سنگین‌تر بوده پایین‌تر از رقیق‌تر که سبک‌تر است قرار می‌گیرد

b) Differential Aeration :



[در این حالت غلظت اکسیژن موجود در محلول‌ها متفاوت است. قسمتی از سل که در آن هوا وارد کردیم، محافظت می‌شود. چون واکنش احیای اکسیژن در آن اتفاق می‌افتد. در قسمتی که غلظت اکسیژن کم است، واکنش آندیک صورت می‌گیرد]

(چون غلظت O_2 بیشتر است بنابراین در قسمت کاتد هیدروژن Fe الکترون به هدر اکسیژن می‌گیرد پس در باره دیا الکترون اضافه می‌شود بنابراین جریان از جایی که اکسیژن کمتر است یعنی آند به قسمتی که هوادار و غلیظ می‌شود جریان خواهد بود)

نکته] به همین دلیل است که در اعماق دم دریا خوردگی کمتر است.

هرچه عمق بیشتر می‌شود ← میزان اکسیژن کمتر خواهد شد.

[دماهای دو قسمت سل هم ممکن است متفاوت باشد. در این حالت، در بخش گرم، واکنش‌های آندی صورت می‌گیرد و در بخش سرد واکنش‌های کاتدی] نکته] در مورد نقره این قاعده برعکس است. بخش گرم کاتد و بخش سرد آند است.

پس Local Action cells هم نوعی سل گالوانیک هستند و نوع فلز، غلظت مواد، غلظت اکسیژن محلول و درجه حرارت، می‌توانند منجر به عمل کردن آن‌ها شوند و فلز خورده شود.

در واقع در Local Action cell ها آند و کاتد و اتصال آن‌ها برقرار است، فقط الکترولیت نداریم که به محض گذاشتن فلز در آب، آن هم فراهم می‌شود و واکنش های الکتروشیمیایی خوردگی آغاز می‌گردد.

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

سل:
- سل الکترولیز: از بیرون به آن انرژی می‌دهیم تا واکنش الکتروشیمیایی صورت گیرد. مثل آبکاری فلزات یا electroplating.
- سل گالوانیک: انرژی لازم برای واکنش را خودش تولید می‌کند و به همین دلیل هم هست که واکنش های خوردگی خود به خود پیش می‌روند.

فرمول نرنست:

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

E_0: پتانسیل استاندارد

[Oxidation]: ماده‌ی در حال اکسیداسیون

[Reduction]: ماده‌ی در حال احیا

نکته: با توجه به پتانسیل های استاندارد فلزات، پتاسیم فعال‌ترین فلز است و طلا ایمن‌ترین فلز از نظر تمایل به واکنش.

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

Salt Conc. :

آند/کاتد $E = E_{\circ\,Cu} + \frac{RT}{2F} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]}$

آند/کاتد $E = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log 10 = 0.37$?

Cu^{++}

کاتد/آند $E = E_{\circ\,Fe/Cu} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu]_{Fe}} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log 100 = 0.4$?

-0.44

Differential Aeration :

کاتد : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$ $E_\circ = 0.8$

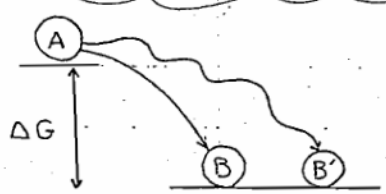
آند : $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $E_\circ = -0.44$

$2Fe + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^-$

$\boxed{E_{cell} = E^\circ_{cath} - E^\circ_{Anod}} = 0.8 - (2)(-0.44) = 1.68 > 0$

Thermodynamic Aspects of Corrosion :

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

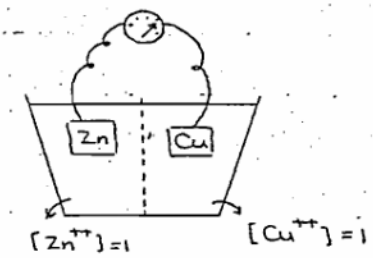


در دوحالت روبرو ، ΔG یکسان است و تفاوت در سینتیک واکنش هاست .

هنگامی که $\Delta G < 0$ ، واکنش خودبه‌خود است و بدون نیاز به انرژی انجام می‌شود .

پس انجام پذیر بودن واکنش های الکتروشیمیایی را می توانیم از رابطه ی انرژی آزاد بررسی کنیم .

Daniel Cell :



$$\begin{cases} Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- & 0.34\,V \\ Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn & -0.76\,V \end{cases}$$

$$Cu + Zn^{2+} \not\rightarrow Cu^{2+} + Zn$$

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

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

پس واکنش فوق از نظر ترمودینامیکی انجام پذیر نیست .

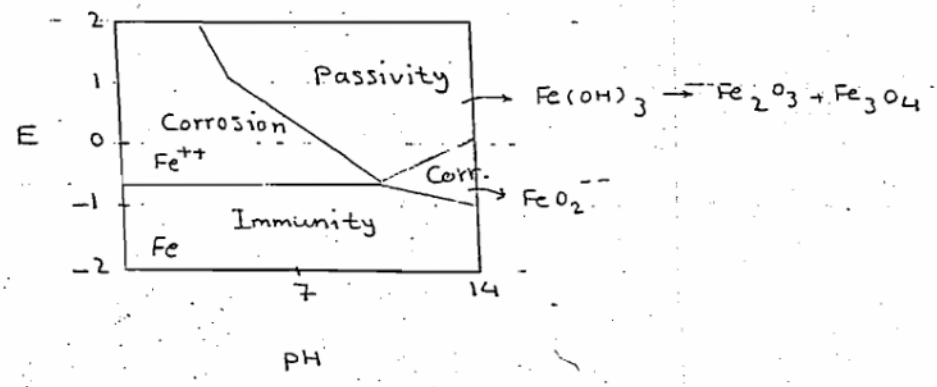
در واکنش های احیای مستقیم ، تغییرات انرژی آزاد به غلظت مواد بستگی دارد . اما در سیستم های خوردگی چون واکنش الکتروشیمیایی است ، غلظت تعیین کننده نیست . بلکه پتانسیل تعیین کننده ی انجام پذیر بودن واکنش است .

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

هم عدد پتانسیل ، هم علامتش .

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

Powrbaix. Diagram : دیاگرام پوربه



$$\begin{cases} 4Au \rightarrow 4Au^{3+} + 12e^- & E_0 = 1.7\ V \\ 3O_2 + 6H_2O + 12e^- \rightarrow 12OH^- & E_0 = 0.8\ V \end{cases}$$

$$4Au + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Au^{3+} + 12OH^- \qquad E =$$

$$\begin{cases} Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- & E_0 = 0.34\ V \\ 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 & E_0 = 0 \end{cases}$$

$$Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2 \qquad E =$$

می‌بینیم که مس با H^+ اکسید نمی‌شود. اما با مقایسه‌ی دو واکنش فوق درمی‌یابیم که با اکسیژن زدن به مس، می‌توان آن را اکسید کرد.

E_{H^+/H_2} E_{O_2}

? ← با توجه به اینکه

$E_{Cu} < E_{O_2}$

$$E_{Cell} = \underbrace{0 + 0.8}_{\text{کاتدها}} - \underbrace{0.34}_{\text{آند}} = 0.46 > 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

چرا پتانسیل H_2 در بخش کاتدها

آیا واکنش

$+2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$

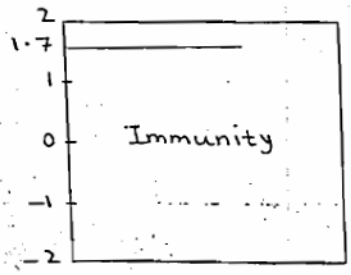
نیست

آیا H^+

هر دو کاتد

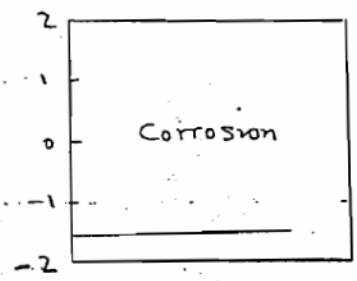
از روی دیاگرام پوربه مشخص است که در پتانسیل های مثبت‌تر و pH اسیدی‌تر فلز خورده می‌شود و همچنین در محیط قلیایی شدید.

در pH قلیایی و E نسبتاً بالا، منطقه‌ی passivity وجود دارد. در این منطقه لایه‌ی مقاوم یا passive بر سطح فلز تشکیل می‌شود که بقیه‌ی آن را از خوردگی محافظت می‌کند.



Au

منطقه‌ی ایمنی بزرگ



Al, Mg, Na

منطقه‌ی خوردگی بزرگ

روش ترسیم دیاگرام پوربه :

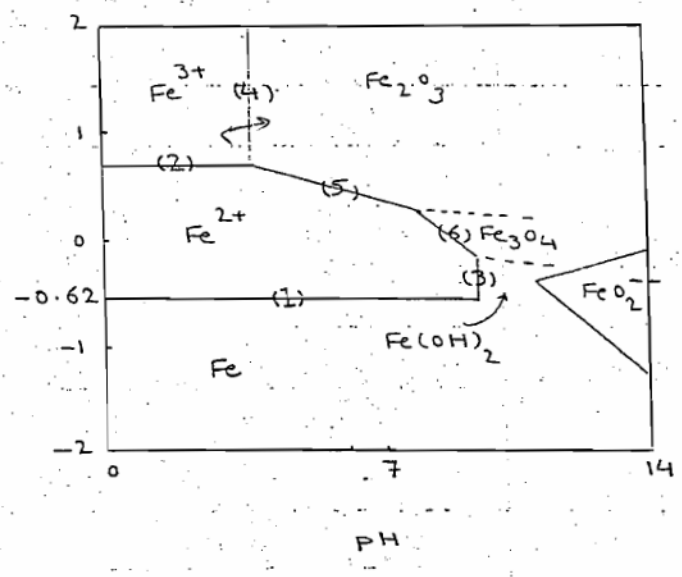
دیاگرام پوربه براساس روابط تعادلی بین فلز و ترکیبات آن درمحیط رسم می‌شود

دیاگرام پوربه‌ی آهن : (درآب) 1. Fe , Fe^{2+}

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad E_0 = -0.44 \ V$$

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

معیار این است که اگر فلزی بیش از 10^{-6} M حل شود ، می‌گوییم حل می‌شود و اگر کمتر از این مقدار حل شود ، گوییم حل نمی‌شود .) $a = 10^{-6}$ M اکتیویته



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

$$E = \underbrace{E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}_{0.77} + \frac{0.059}{1} \log \frac{\overbrace{[Fe^{3+}]}^{10^{-6}}}{\underbrace{[Fe^{2+}]}_{10^{-6}}} \rightarrow \boxed{E = 0.77}$$

3) Fe^{2+} , $Fe(OH)_2$

واکنش این دو یک واکنش بعا

چون ظرفیت آهن در طرفین واکنش تغییری نکرده است

$$Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2OH^-$$

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

$[Fe^{2+}] \rightarrow 10^{-6}$

$$\left.\begin{array}{l} [OH^-] \cdot [H^+] = 10^{-14} \\ -\log [H^+] = pH \end{array}\right\} \rightarrow \boxed{pH = 9.6}$$

4) Fe^{3+} , Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3(OH^-)$$

$$K = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 4 \times 10^{-32} \rightarrow \boxed{pH = 3.5}$$

5) Fe^{2+} , Fe_2O_3

$$2Fe^{2+} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$$

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

$[Fe^{2+}] \rightarrow 10^{-6}$

$$- 0.177\, pH$$

$$\rightarrow \boxed{E = 1.4 - 0.177\, pH}$$

(6) Fe^{2+} , Fe_3O_4

$$3Fe^{2+} + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$$

$$E = 0.98 + \frac{0.059}{2}\log\frac{[H^+]^8}{[Fe^{2+}]} = 0.98 - 0.09\log[Fe^{3+}] - 0.236\,pH$$

$$\boxed{E = 1.1 - 0.236\,pH}$$

در اثر تغییر پتانسیل ، $Fe(OH)_2$ و Fe_2O_3 و Fe_3O_4 به هم تبدیل می‌شوند .

جلسه‌ی سوم ...

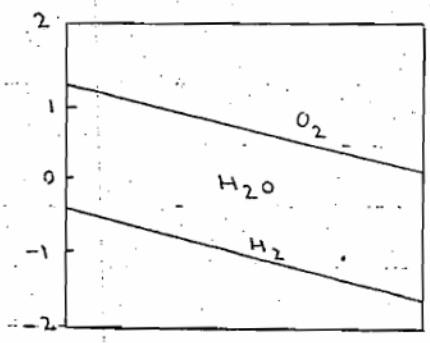
علت اینکه دیاگرام های پوربه را درفاصله‌ی $-2V$ تا $+2V$ رسم می‌کنیم آن است که آب درهمین محدوده‌ی پتانسیل پایدار است . درپتانسیل کمتر از این محدوده ، درمحیط آبی هیدروژن آزاد می‌شود و درپتانسیل بیشتر از این محدوده ، اکسیژن احیا می‌شود .

محدوده‌ی پایداری آب را می‌توانیم دقیقاً بدست آوریم .

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

$$E = 0 + \frac{RT}{nF}\log\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$\boxed{E = -0.059\,pH}$$



خطوط الکترود هیدروژن و اکسیژن

$$O_2 + H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

$$E = 1.23 + \frac{RT}{nF}\log\frac{P_{O_2}}{[OH^-]^4}$$

$$\boxed{E = 1.23 - 0.059\,pH}$$

معایب دیاگرام پوربه :

۱- این دیاگرام بر اساس داده های تعادلی استوار است . درحالی که ممکن است واکنش ها درطبیعت تعادلی نباشند .

2- دیاگرام پوربه سرعت واکنش را مشخص نمی کند . درحالی که گاهی سرعت یک واکنش از انجام پذیر بودن آن مهم تر است .

3- اثر مواد خارجی بر روی این دیاگرام مشخص نیست . مثلاً ممکن است آب یون کلراید داشته باشد که می تواند بر واکنش های آهن درآب موثر باشد . اما این تاثیر در دیاگرام نیامده است .

Kinetic Aspects of Corrosion :

سرعت واکنش خوردگی بر حسب تعداد مول های حل شده در یک واحد زمانی بیان می شود .

Number of Mols / Sec

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

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

پس سرعت خوردگی را می توانیم برحسب آمپر هم بیان کنیم .

1) Exchange Current Density , i_0

شدت جریان تبادلی :

واکنش زیر را درنظر بگیرید :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

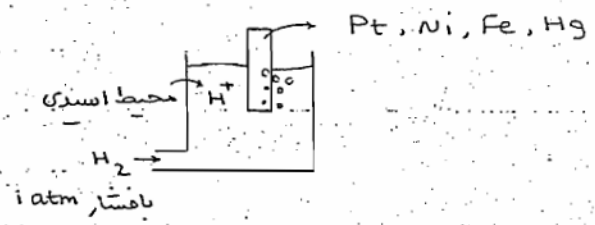
تبدیل H^+ به H_2 یک نیم واکنش است : چراکه هیدروژن دوباره می تواند اکسید شود .

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

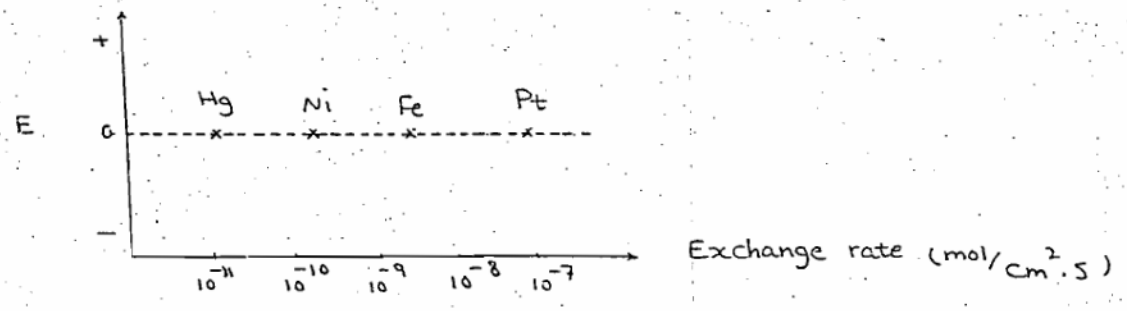
مختلفی داشته باشد . i_0 مربوط به سرعت نیم واکنش درحالت تعادل است . پس شدت جریان هرنیم واکنش درحالت تعادل را شدت جریان تبادلی می‌نامیم .

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

نیم واکنش $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ را روی فلزهای مختلف امتحان می‌کنیم . همه‌ی واکنش‌ها درپتانسیل صفر اتفاق می‌افتند ، ولی با سرعت تبادل متفاوت .



درحضور Hg ، اصلاً حبابی درظرف واکنش نمی‌بینیم . درحالیکه درحضور Pt ، به وضوح شاهد بالا آمدن حباب های هیدروژن هستیم . درکلیه‌ی واکنش‌ها ، پتانسیل صفر است . چون ترمودینامیک آن‌ها تغییری نکرده است . انجام پذیر بودن واکنش‌ها به پتانسیل فلز بستگی دارد و i_0 مربوط به طبیعت خود واکنش است .



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

2) Polarization

Overpotential , η

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

نویسیم :

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

a) Activation Overpotential , η_a

پتانسیل اضافی اکتیواسیون ، مقدار انرژی یا پتانسیلی است که باید بدهیم تا سد انرژی انجام نیم واکنش شکسته شود .

$\underline{H_2}$ ← باید یک پتانسیل منفی به این

$\underline{H^+}$ اعمال کنیم تا هم سطح شوند و واکنش صورت بگیرد .

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

کاتد + آندیک

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

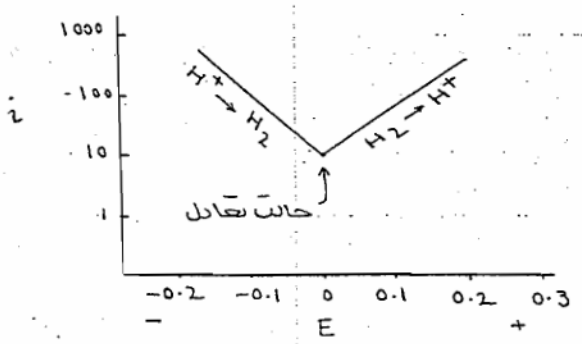
کاتدیک منفی

β تقریباً ثابت است و η به i و i_0 بستگی دارد . یعنی به شدت جریان و طبیعت واکنش .
به طور قرار دادی علامت منفی را در عبارت فوق به واکنش های کاتدیک اختصاص می دهیم و علامت مثبت را به واکنش های آندی .

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

α: acimetry factor

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



$$\begin{cases} 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \\ H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e \end{cases}$$

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

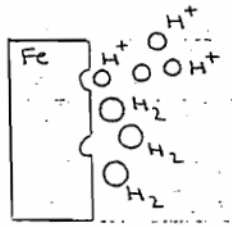
$$\begin{cases} Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^- & E_0 = -0.44\ V \\ O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- & E_0 = 1.2\ V \end{cases}$$

$E - E^\circ = \eta$ $\quad E_{cell} = 1.64 \rightarrow \eta = 0.8 \rightarrow i = \checkmark$

درعمل ، η از این مقدار کمتر است ، به دلیل مقاومت محلول .

b) Concentration Overpotential , η_c

واکنش کاهش H^+ را بر روی آهن درنظر بگیرید .



بالانجام واکنش وافزایش غلظت H_2 ، واکنش کند می‌شود .

چون یون‌های H^+ باید H_2 را پراکنده کنیم .

باید از بین مولکول‌های H_2 نفوذ کنند . به همین دلیل

پراکنده کردن مولکول‌های H_2 به دو طریق صورت می‌گیرد . یا باهم زدن ، یا با اعمال پتانسیل .

مقدار پتانسیل اضافی که می‌دهیم تا جبران این کمبود غلظت را که در نتیجه‌ی انجام واکنش اتفاق افتاده ، بنماید ، پتانسیل اضافی غلظتی نامیم . (η_c)

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

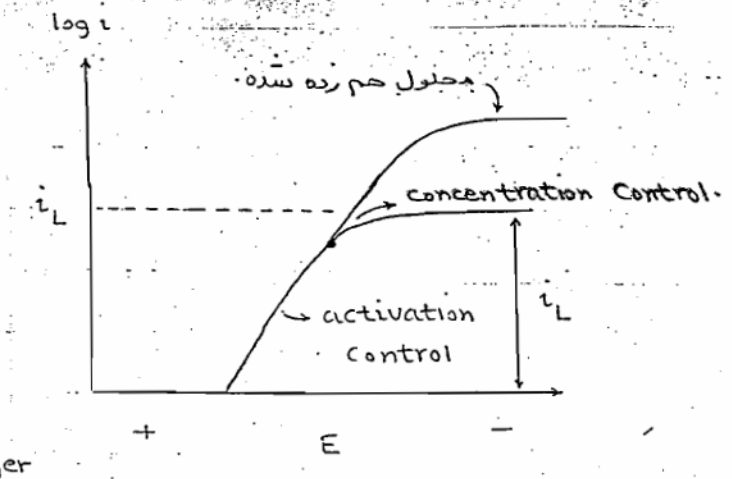
کل واکنش کاتدی

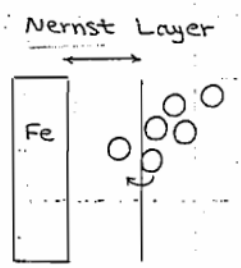
(واکنش باید مقداری پیش برود تا کمبود غلظت واکنش دهنده ها آن را کند کند .)

$$i_L = \frac{nFcD}{x}$$

دارای ضخامت لایه‌ی بزرگست

دارای کم واکنش را افزایش می‌دهند در داخل محیط (نزدیک سطح الکترود)





یون ها برای واکنش با Fe ، باید با آن تماس پیدا کنند.
اما از فاصله‌ای به بعد ، مجبورند یکی یکی به فلز نزدیک شوند. این فاصله، لایه‌ی نرنست است.

هرچه که یون کوچکتر باشد ، حرکت آن از لایه‌ی نرنست سریع‌تر و i_L بزرگتر خواهد بود.
همچنین هرچه D (ضریب نفوذ) و C (غلظت یون‌ها در عمل) بیشتر باشد ، i_L بزرگتر خواهد بود.
با کاهش ضخامت لایه‌ی نرنست هم سرعت عبور یون‌ها و i_L افزایش می‌یابد.
به وسیله‌ی هم زدن محلول ، می‌توانیم تا حدی i_L را زیاد کنیم.

اما در مرحله‌ای ، دیگر هم زدن i_L را افزایش نمی‌دهد ، چون D و C و n را که نمی‌توانیم تغییر دهیم.

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

C) Ohmic Overpotential

علاوه بر موارد ذکر شده ، به دلیل مقاومت محلول در برابر حرکت یون‌ها هم مقداری افت پتانسیل داریم.
پس مجبوریم مقداری پتانسیل اضافی بدهیم ، چون در غیر اینصورت واکنش با سرعت کافی انجام نمی‌شود.

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

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

دو نکته :

- واکنش آندی i_L ندارد . چون این H^+ است که در محلول تمام می‌شود . درحالیکه واکنش آندی به یک منبع بزرگ (مثلاً آهن) وصل است (برای یکبار انرژی واکنش کاتدی نیاز به پتانسیل اضافی داریم)

- i_L معمولاً در واکنش‌های کند اتفاق نمی‌افتد ، بلکه در واکنش‌های تند اتفاق می‌افتد .

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

جلسه‌ی پنجم ، 84 . 7 . 20

→ Mixed potential theory :

In 1938, introduced by Wagner & Traud.

این تئوری بر دو اصل استوار است :

1- Any electrochemical rxn, can be devided in 2 half rxn.

هر واکنش الکتروشیمیایی به دو نیمه واکنش الکتروشیمیایی تقسیم می‌شود .

2- No charge accumulation on the surface.

هیچ بار اضافی روی سطح جمع نمی‌شود . (هر تعداد الکترون آزاد شده در واکنش آندی ، در واکنش کاتدی به مصرف می‌رسد .) اگر قرار باشد الکترون اضافی روی سطح بماند ، سطح را شارژ می‌کند و واکنش‌های خوردگی اصلاً پیش نمی‌روند .

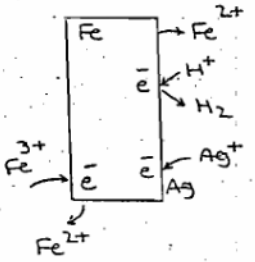
اصل اول :

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

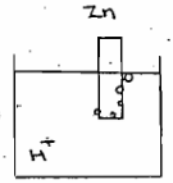
$$\left\{\begin{array}{l} Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \end{array}\right\}$$ دو نیم واکنش الکتروشیمیایی

: Mixed Electrode

الکترود مخلوط، الکترودی است که دو یا بیشتر نیم واکنش الکتروشیمیایی روی آن اتفاق می‌افتد :



فرض کنیم تکه‌ای روی داخل محلول HCl گذاشته‌ایم :

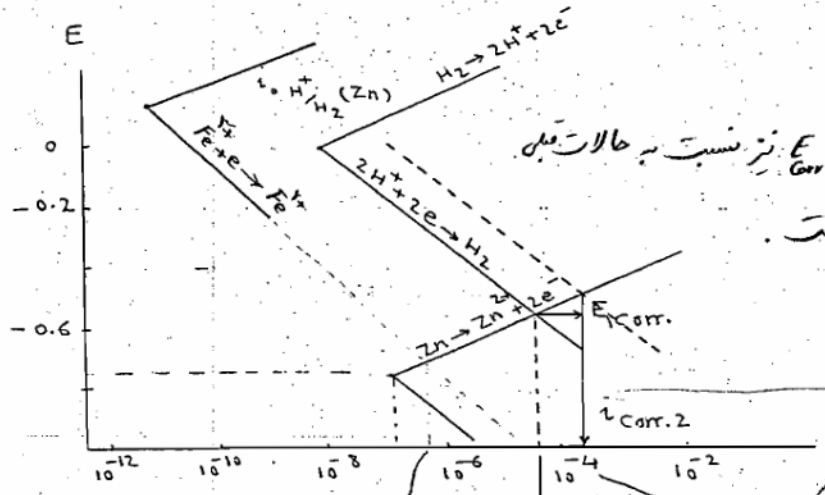


ابتدا واکنش اکسیداسیون صورت می‌گیرد .

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = -0.76\ V$$

$$i_{\circ\, Zn^{++}/Zn} = 10^{-7}\ A/cm^2$$

از پتانسیل E° و شدت جریان $i_\circ$ که مربوط به حالت تعادلی هستند ، شروع می‌کنیم :



(2) همچنین دیده می‌شود که E_{corr} نیز نسبت به حالات قبلی مقدار مثبت‌تری یافته است .

(1) حالا که واکنش های کاتدیک دوتا شده سرعت خوردگی بیشتر از هر دو حالت قبلی شده است !

خطوط : $\eta = \beta \log \frac{i}{i_\circ}$

اگر فقط Fe^{3+}/Fe^{2+} بود سرعت خوردگی اینجا بود

$i_{corr.}$

اگر فقط H^+/H_2 بود سرعت خوردگی اینجا بود

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

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

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

$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$$

درمورد نیم واکنش $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ هم همین کار را می کنیم :

$$E^\circ = 0 \qquad i_{0\, H^+/H_2}(Zn) = 10^{-8}\ A/cm^2$$

جایی که دو نمودار فوق یکدیگر را قطع کنند ، مشخصات خوردگی را به دست می دهد . پتانسیل این نقطه را $E_{corrosion}$ و شدت جریان این نقطه را $i_{corrosion}$ می نامند .

(از آنجا که $E^\circ_{Zn} < E^\circ_{H_2}$ ، خط واکنش آندیک روی ، خط واکنش کاتدیک هیدروژن را قطع خواهد کرد . یعنی چون روی فعال تر از هیدروژن است ، این روی است که اکسید می شود و H^+ ها را احیا می کند .)

از نظر تئوریک ، در سیستم یک net current نداریم که بتوان آن را با آمپرمتر اندازه گیری کرد . چون هرچه الکترون تولید شود ، مصرف می شود . پس به این روش متوسل شده ایم تا بتوانیم سرعت خوردگی را بیابیم .

برای واکنش آندیک و کاتدیک η و β متفاوت است ولی نه یکسان است . (β هم در شرایط پایدار ثابت است)

برای Zn داریم :

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

$$\eta = |-0.76| - |0.25| = 0.5\ V$$

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

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

توجه : i_0 ، i_{corr} هردو متعلق به حالت تعادلی هستند ، اما i_0 مال یک نیم واکنش

است و i مال یک واکنش الکتروشیمیایی .

حال فرض کنیم که واکنش $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ هم انجام شود .

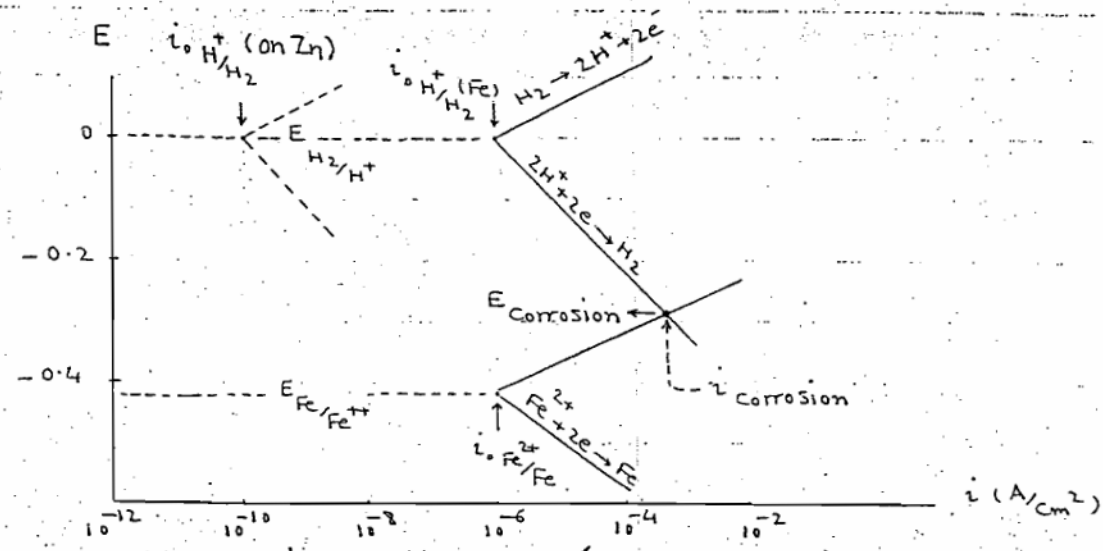
$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.7$$

پتانسیل Cr^{3+} نسبت به حالت قبل به پتانسیل های مثبت تر متمایل شده و واکنش های آندی افزایش می یابند و این یعنی حلالیت بیشتر .

چنانچه پتانسیل یا rate واکنش جانبی کم باشد ، ممکن است اثر چندانی روی واکنش اول نداشته باشد . درعمل هم خیلی ترکیبات ممکن است درمحلول باشند که اثر چندانی بر واکنش اصلی ندارند .

* با افزایش واکنش های کاتدیک سرعت خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) هر دو افزایش می یابد

جلسه ی ششم ، 1384 . 7 . 23



* چون شدت جریان تبادلی H^+/H_2 برای Zn کمتر از شدت جریان تبادلی H^+/H_2 برای Fe است ⇐ سرعت خوردگی آهن بیشتر از سرعت خوردگی روی است.
(i_o) (i_o)

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

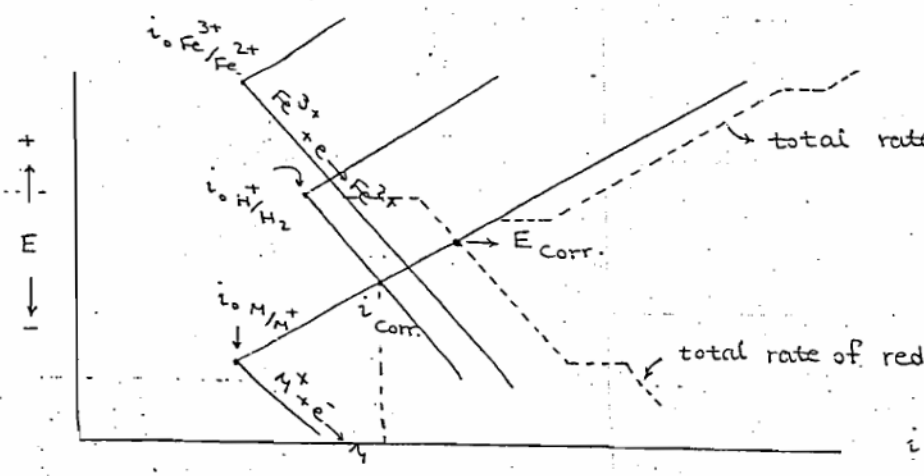
$E^\circ_{Fe} = -0.44\ V$

با اینکه $E^\circ_{Fe} \rightarrow E^\circ_{Zn}$ ، از نمودار مشخص است که $i_{corr.}$ آهن > $i_{corr.}$ روی .

و این هم به این دلیل است که شدت جریان تبادلی نیم واکنش $H^+ \rightarrow H_2$ در روی روی ، خیلی کمتر از $i_o\ H^+/H_2$ روی Fe است .

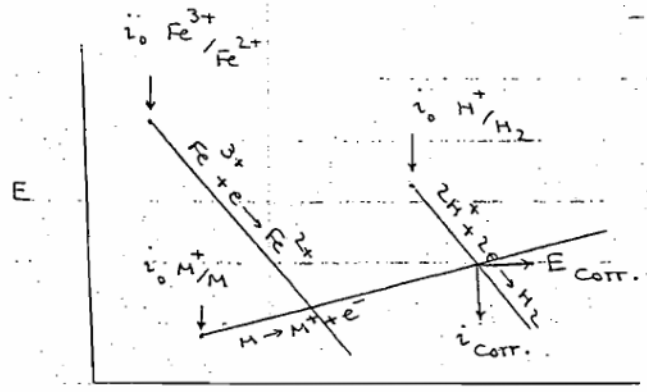
1 ← تناقض اول : با وجودی که Zn فعال تر از Fe می باشد ولی چون شدت جریان تبادلی H^+/H_2 روی Fe بیش از Zn است i_{corr} Fe

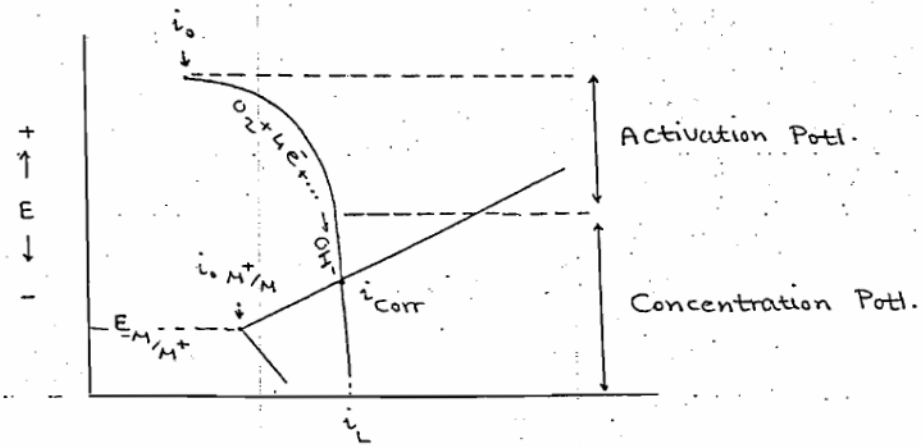
i_o در اینجا عامل مؤثرتری است و اگر تئوری mixed potl. نبود ، به چنین بیش از i_{corr} Zn است بیانی نمی رسیدیم . در واقع اولین اختلاف ترمودینامیک و سینتیک در اینجا مشخص می شود .



می بینیم که حضور یون Fe^{3+} ، خوردگی فلز M را تشدید می‌کند. واکنش های دوم وسوم به شرطی روی واکنش اصلی اثر می‌گذارند که از نظر E و i_0 قابل رقابت با آن باشند.

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





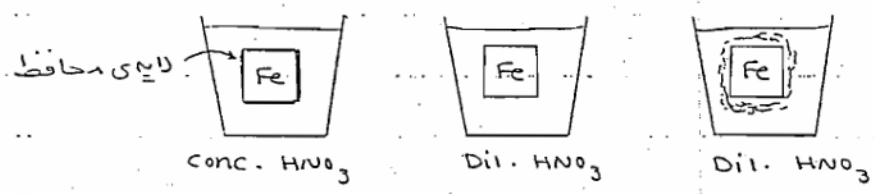
$$i_{corr} = i_L$$

چون غلظت اکسیژن درآب کم است ، پس از انجام واکنش ، کم کم به حد می رسد. اما H^+ درمحلول خیلی زیاد است و به همین دلیل ، هرچه E را بیشتر کاهش دهیم ، i_0

همچنان افزایش می‌یابد و به مقدار حدی نمی رسد.

Passivity :

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



سه ظرف داریم درکنی HNO_3 غلیظ وجود دارد و در دوتا HNO_3 رقیق. در اسید غلیظ ابتدا واکنش صورت می‌گیرد و پس از مدتی خوردگی کاملاً متوقف می‌شود. دراین حالت لایه ی محافظ بر روی آهن تشکیل شده است. در اسید رقیق، آهن خورده می‌شود تاجایی‌که کاملاً ازبین برود. اگر آهن دارای لایه ی محافظ را از اسید غلیظ به اسید رقیق منتقل کنیم، ازهم خورده نمی‌شود. اما اگر با چاقو سطح آن را خراش دهیم، خورده می‌شود تا همه ی آهن تمام شود.

این لایه ی محافظ، لایه ی passive است. درمورد آهن، آنالیز درجا روی نمونه‌ها نشان دادند که لایه ی passive یک ترکیب پلیمری است: $(Fe-O-OH)_n$، نه اکسیدهای آهن. این ترکیب پلیمری اگر از الکترولیت خارج شود، خشک شده، برسطح آهن Fe_2O_3 Fe_3O_4 برجای می‌گذارد.

نمودار mixed pot. یک فلز active-passive :

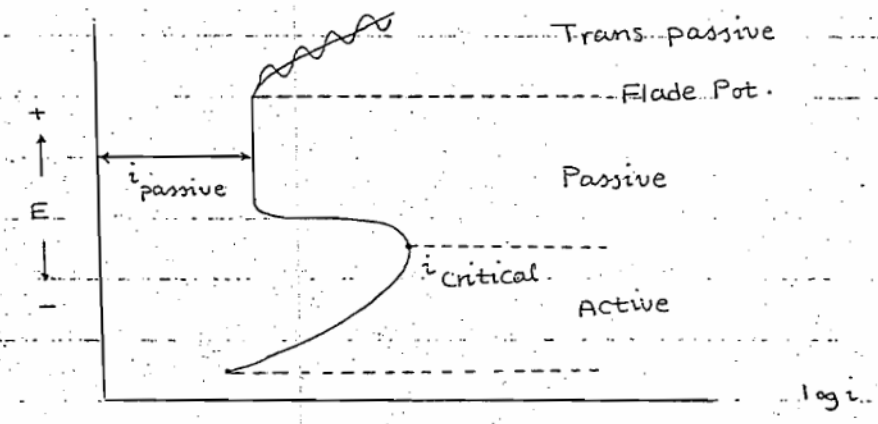
سه منطقه دارد: active، passive و trans passive.

درمنطقه ی active، با افزایش پتانسیل، i افزایش می‌یابد و خوردگی با شدت ی روی می‌دهد تا اینکه دریک نقطه به یک $i_{critical}$ می‌رسد که پس از آن با افزایش

پتانسیل خود به خود passive می‌شود.

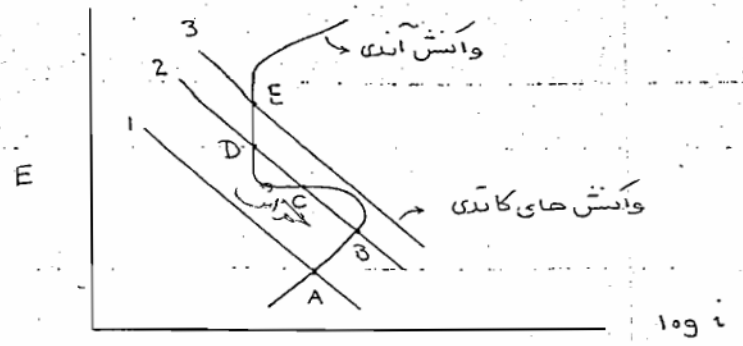
پس از منطقه‌ی passive ، فلز وارد منطقه‌ی سوم می‌شود که trans passive است و فلز در آن به طور موضعی خورده می‌شود. یعنی به صورت پی در پی، پیل و لایه‌ی passive تشکیل می‌شود. و نمودار به صورت زیگزاگ درمی‌آید.

Flade Pot. : پتانسیلی که از آن به بعد فلز به صورت موضعی خورده می‌شود.



! درمنطقه‌ی passive ، $i_{corr.}$ صفر نیست. بلکه فلز با سرعتی متناسب با $i_{passive}$ درحال خورده شدن است. درواقع با توجه به کیفیت لایه، ممکن است یون‌هایی بتوانند از این لایه رد و بدل شوند. این تبادل بار در $i_{passive}$ نشان داده می‌شود.

! mm فاصله‌ی لایه‌ی نزنست (تا حد چند میکرون) را نیروی دافعه‌ی واندروالس بین اتم‌ها معین می‌کند. درحالیکه اندازه‌ی لایه‌ی passive بین e-5 nm است. پس برخی اتم‌ها می‌توانند از لایه‌ی نزنست عبور کنند و به سطح لایه passive بچسبند.



- اگر تقاطع نمودارهای آندی وکاتدی درنمودار mixed pot. ، درمنطقه‌ی active باشد ، passivity نداریم و فلز خورده می‌شود . (واکنش کاتدی 1)

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

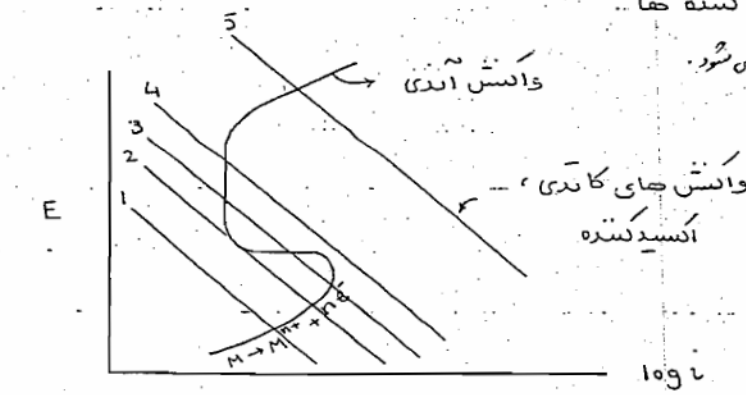
- در واکنش 3 ، محل تقاطع در منطقه‌ی passivity است ویک passivity پایدار داریم که فلز با شدت جریان passive خورده می‌شود .

Mixed pot. theory Applications :

(اثر غلظت)

۱- اثر اکسیدکنندگی اکسیدکننده ها

با افزایش غلظت E زیاد می‌شود.

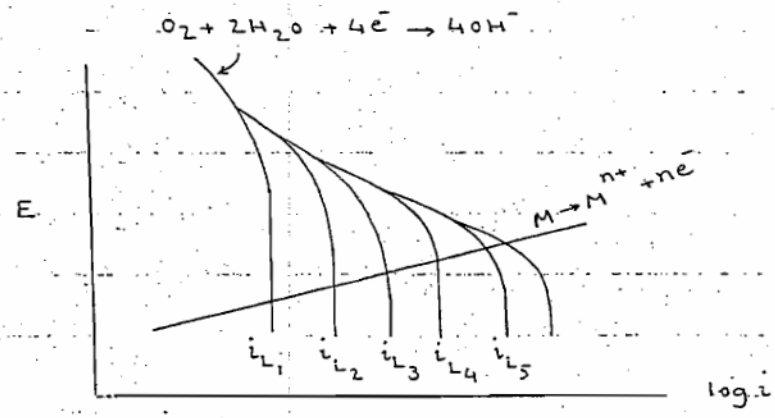


- از نمودار مشخص است که فلز درنمونه با غلظت اکسیدکننده‌ی 1 ، passive نمی‌شود و وضعیت آن نامطلوب است . درغلظت 3 ، passivity ناپایدار داریم و وضعیت آن

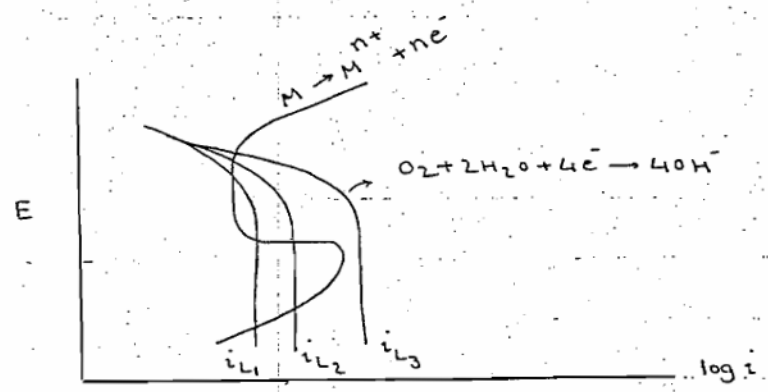
کم و بیش مطلوب است . در نقطه 4 ، passivity کاملاً پایدار است ولذا مطلوب-
ترین وضعیت همین است . در نقطه 5 ، محل تلاقی در ناحیه ی trans passive
است و وضعیت نامطلوب .

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

2 - اثر سرعت Velocity Effect



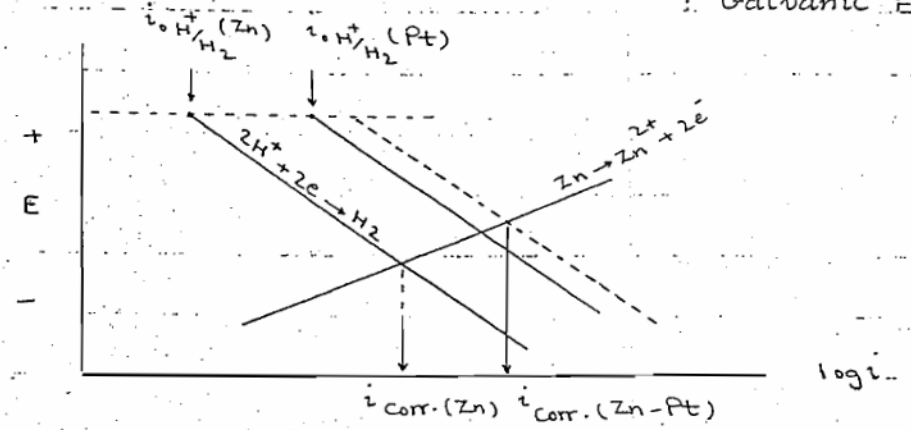
همانطور که مشاهده می شود ، در یک سیستم غیر active-passive ، هرچه سرعت
حرکت محلول را اضافه کنیم (آن را هم بزنیم) ، i_L افزایش یافته ، میزان خوردگی
هم افزایش می یابد .

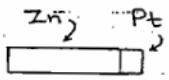


- اما در یک سیستم active-passive ، با افزایش سرعت حرکت محلول ، اگر به شرایط
$i_{L_3} > i_{cr}$ برسیم ، حالت passive خواهیم داشت . مثلاً با هم زدن ، فولاد

رنگ نزن passive می‌شود .

3.) Galvanic Effect :



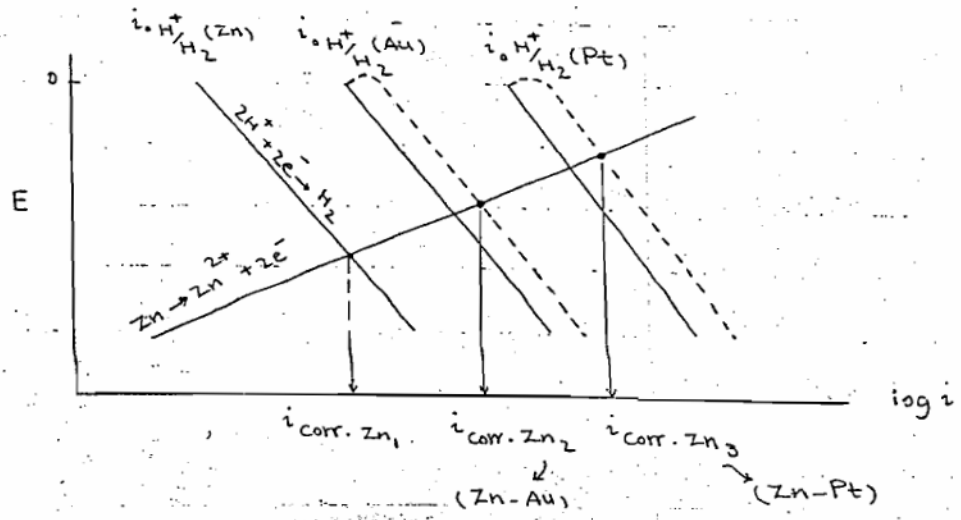


با توجه به نمودار ، اگر Zn را به صورت گالوانیک به تکه‌ای پلاتین وصل کنیم ، و این مجموعه را در محلول اسیدی قرار دهیم ، با سرعت بیشتری خورده می‌شود . چون با وجودی که $E^\circ_{Pt} = 1.7$ و پلاتین اصلاً خورده نمی‌شود ، چون شدت جریان تبادلی $i_{o\,H^+/H_2}$ روی Pt خیلی بیشتر از روی است . و این هم $i_{corr.}$ روی متصل به پلاتین را نسبت به روی تنها ، افزایش می‌دهد .

جلسه‌ی هفتم ، 84 . 7 . 27

- Mixed pot . theory Applications :

Galvanic Coupling :



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

از نظر ترمودینامیکی، چون در جدول پتانسیل های استاندارد، طلا بالاتر از پلاتین قرار دارد، منطقی به نظر می رسد که اتصال روی به طلا، باعث خوردگی بیشتری شود. چون در این حالت اختلاف پتانسیل بیشتر است.

دومین شاخص با ترمودینامیک ← در اتصال گالوانیک روی و طلا اختلاف پتانسیل بیشتر است

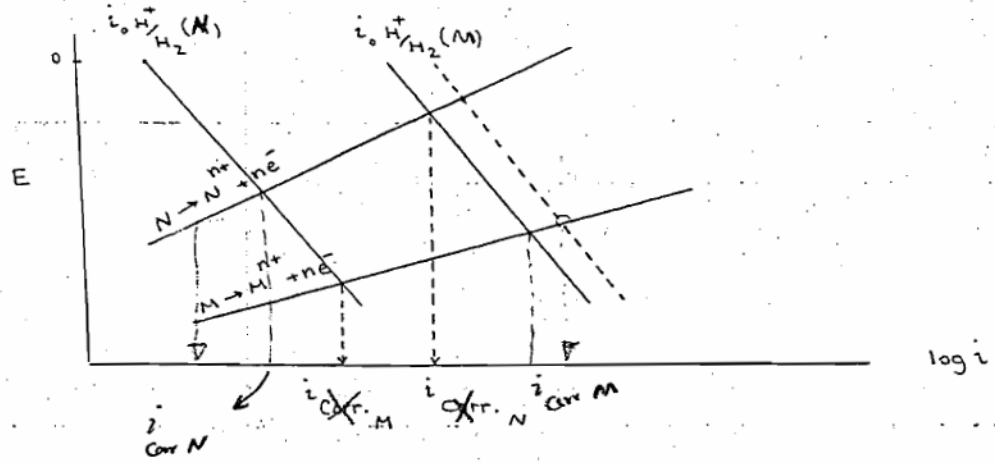
2 از اتصال روی و پلاتین است و ما انتظار داریم خوردگی در حالت اول بیشتر باشد

ولی چون شدت جریان تبادلی H^+/H برای Pt بیش از Au است ← خوردگی حالت ۲ بیشتر است!

اما آنچه در طبیعت رخ می دهد، خلاف این است ۲. و این دومین اختلاف سینتیک و ترمو - دوم دینامیک است. یعنی به دلیل سینتیک واکنش و تولید هیدروژن بیشتر در اتصال Zn-Pt، $i_{corr.}$ در این اتصال بیشتر است.

(چون همه ی الکترون های تولیدی باید مصرف شوند، و در اتصال Zn-Au، مصرف الکترون و تولید H_2 کمتر است، تولید الکترون، یعنی خوردگی Zn هم کمتر خواهد بود.)

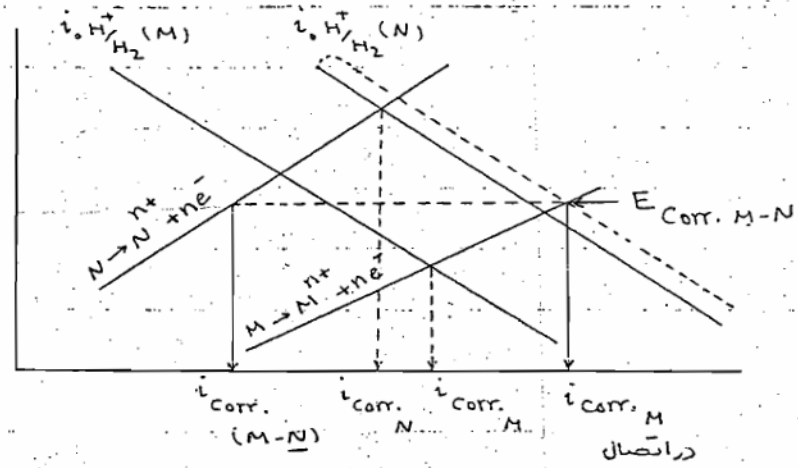
باید تشخیص دهیم که واکنش های مصرف کننده ی الکترون در کدام حالت بیشتر است.



فرض کنیم دو فلز M و N، در محلول اسیدی قرار گرفته اند و هر یک، بطور جداگانه با $i_{corr.}$ مربوط به خودش خورده می شود. با توجه به نمودار $E^\circ_M < E^\circ_N$، M فعال تر از N است و شدیدتر از آن هم خورده می شود.

اگر M و N را به طور گالوانیک به هم متصل کنیم ، مشاهده می‌شود که فلز فعال‌تر ، شدیدتر از قبل از اتصال خورده می‌شود . درحالیکه فلز دیگر با $i_{corr.}$ کمتری نسبت به قبل از اتصال خورده می‌شود و محافظت می‌گردد .

(توجه داشته باشیم که خط مربوط به مجموع واکنش های کاتدی را با خط فلز فعال‌تر قطع می‌دهیم و محل تلاقی ، $E_{corr.}$ مربوط به اتصال M-N را به دست می‌دهد . از تلاقی این خط پتانسیل با خطوط واکنش های آندی ، $i_{corr.}$ هر فلز ، در اتصال بدست می‌آید .)



ورق گالوانیزه . اگر روی خراشیده شود ، Fe همچنان محافظت می‌شود .

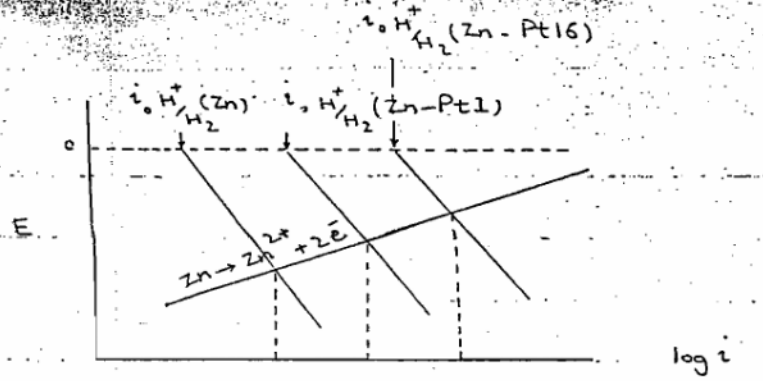
اگر سطح قطعه خراشیده شود ، این آهن است که خورده می‌شود .

اثر سطح :

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

هرچه سطح کاتد بیشتر شود سرعت خوردگی افزایش می‌یابد .

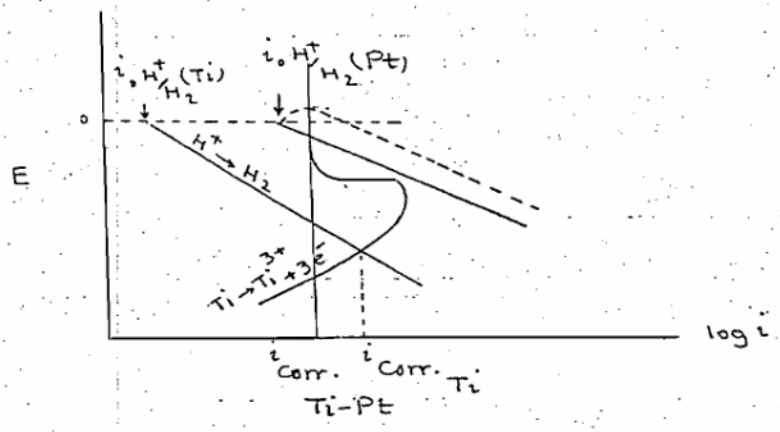
" " آند " " " کاهش "



surfase area effect.

(درست‌تر است که در نمودار فوق ، شدت نیم واکنش $H^+ \rightarrow H_2$ را روی Zn-Pt 1 و Zn-Pt 16 ، از یک نقطه رسم کنیم ولی با شیب‌های متفاوت . چرا که $i_0 H^+/H_2$ روی Zn-Pt ، به مساحت بستگی ندارد .)

در اتصال گالوانیک دو فلز Ti , Cr با پلاتین ، در محیط اسیدی ، سرعت خوردگی آن‌ها کاهش می‌یابد .

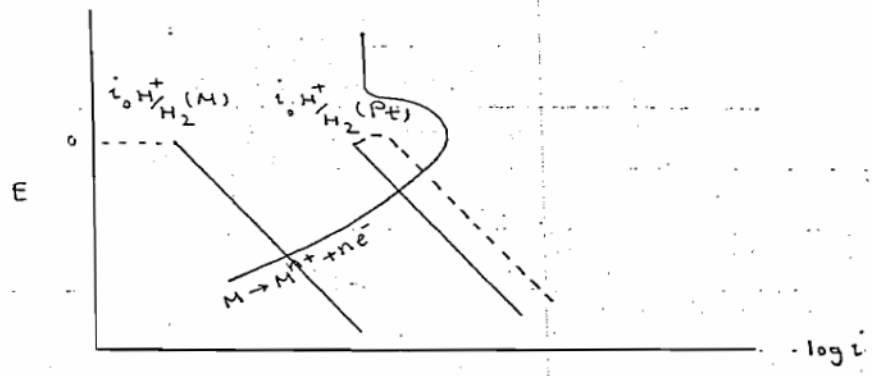


Only Ti and Cr can show this behaviour.

Ti قبل از اتصال به Pt ، در محیط اسیدی passive نمی‌شود . درحالیکه پس از اتصال به Pt ، در محیط اسیدی passive می‌شود و این به خاطر آن است که پتانسیلی که در آن Ti ، passive می‌شود ، کمتر از پتانسیل استاندارد هیدروژن است .

برای فلز آهن

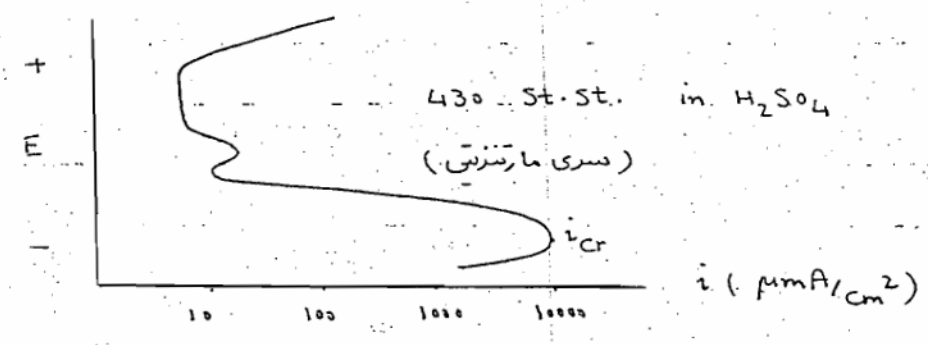
اما در مورد فلزات active-passive دیگر که پتانسیل passive شدنشان مثبت‌تر از پتانسیل استاندارد هیدروژن است، اصلاً امکان passive شدن در اتصال با Pt وجود ندارد.

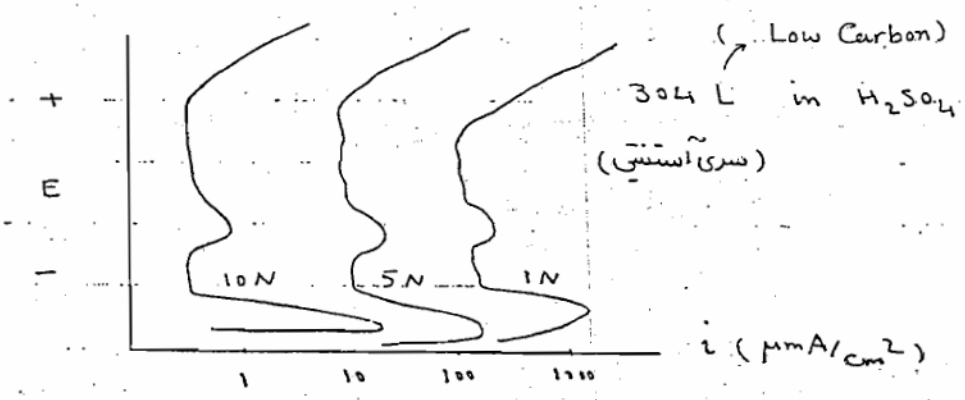


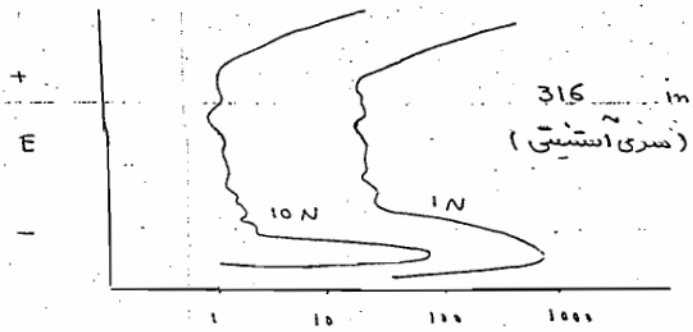
جلسه‌ی هفتم ، 84.7.30

Mixed potential theory :

Alloy Evalution :







ارزیابی آلیاژها :

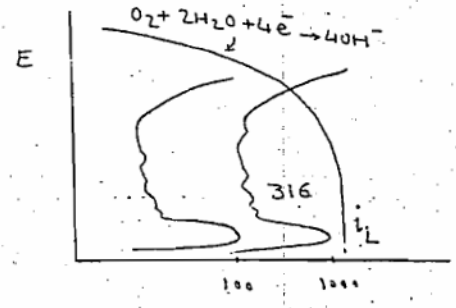
3 آلیاژ صنعتی را درمحلول اسید سولفوریک بررسی می‌کنیم. اسید سولفوریک خاصیت اکسید کنندگی بالایی دارد ولایه‌ی passive فلزات راحت‌تر در آن تشکیل می‌شود و فلزات به آسانی در آن passive می‌شوند. حتی آهن هم در آن passive می‌شود.

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

به طور کلی مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی بالاتر از مارتنزیتی است. در منحنی پولاریزاسیون 304 L می‌بینیم که هرچه غلظت اسید وخاصیت اکسید کنندگی‌اش را افزایش دهیم، i_{cr} کاهش یافته وآلیاژ سریع‌تر passive می‌شود.

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

اگر خط واکنش کاتدیک راهم داشته باشیم، می‌توانیم مشخص کنیم که نمونه می‌تواند در حضور آن passive شود یا نه.

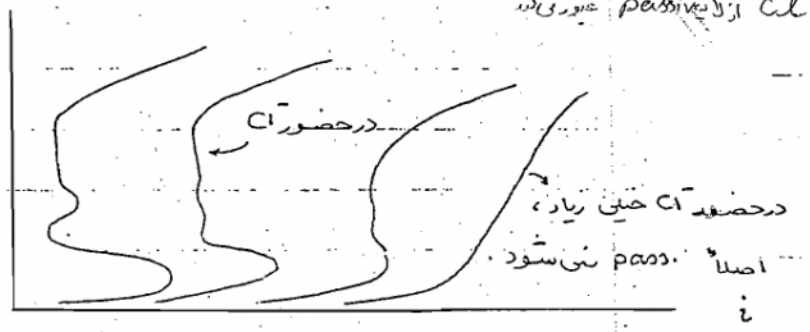


می‌بینیم که درمورد 316، حتی 8 ppm اکسیژن موجود درآب، شرایط i_L > 1000 $\mu mA/cm^2$ را فراهم می‌کند واین فولاد حتی در رطوبت واکسیژن عادی

محیط ، passive می‌شود .

هیچ نمونه‌ی فولاد ضد زنگ ، در اسید کلریدریک passive نمی‌شود . چون حضور یون کلراید ، i_{cr} را افزایش می‌دهد و حتی اگر Cl^- از حدی فراتر رود ، در منحنی پولاریزاسیون ، ناحیه‌ی passivity نخواهیم داشت .

به همین دلیل در آب دریا هرگز فولاد ضد زنگ استفاده نمی‌کنند ، بلکه آلیاژهای مس را به کار می‌گیرند . Cl از passive عبور می‌کند



کلراید نمی‌گذارد هیچ نمونه‌ی فلزی passive شود .

به این ترتیب با استفاده از mixed pot. theory و اثر واکنش‌های آندی و کاتدی و ... می‌توانیم فلز یا آلیاژ مورد نظر را طراحی کنیم .

CRC Handbook : خواص همه‌ی فلزات و آلیاژها را دارد .

« انواع خوردگی »

Various kinds of Corrosion :

(1)

1- Uniform

خوردگی یکنواخت بیشترین نوع خوردگی است ، که همه‌جای فلز به طور یکنواخت خورده می‌شود و می‌توانیم عمر مفید قطعه را پیش‌بینی ، و خوردگی را کنترل نماییم .

بقیه‌ی خوردگی‌ها موضعی هستند . یک قسمت فلز خورده می‌شود ، بقیه‌ی قسمت‌ها مثل کاتد عمل می‌کنند ، آن قسمت به عنوان آند عمل می‌کند و به همین ترتیب خوردگی ادامه می‌یابد .

2- Galvanic

در صنایع امروز، ناگزیر از اتصال گالوانیک فلزات و آلیاژها هستیم. به همین دلیل خوردگی گالوانیک اهمیت فوق العاده ای دارد. در این زمینه، دو جدول در اختیار داریم: EMF Series و Galvanic Series

EMF Series

طلا	Au	+1.5
پلاتین	Pt	1.2
نقره	Ag	0.8
جیوه	Hg	0.7
مس	Cu	0.34
هیدروژن	H	0
سرب	Pb	-0.126
قلع	Sn	-0.136
نیکل	Ni	-0.24
آهن	Fe	-0.44
کروم	Cr	-0.74
روی	Zn	-0.76
آلومینیوم	Al	-1.2
منیزیم	Mg	-2.3
سدیم	Na	
پتاسیم	K	

در جدول Electro Motive Series، فلزات به صورت خالص، بر اساس پتانسیل الکترو شیمیایی شان ردیف شده اند. فلزات بالای هیدروژن غیر فعالند و فلزات زیر آن فعالند. فلزات Mg, Al, Zn، خیلی فعال هستند و از طرفی دانسیته ی کمی هم دارند و اقبال به آن ها زیاد است. بنابراین به روش هایی آن ها را غیر فعال می کنند.

اگر بخواهیم فلزات را اتصال گالوانیک بدهیم، باید از روی جدول، فلزات نزدیک به هم را انتخاب کنیم و بین آن ها اتصال گالوانیک را برقرار کنیم. به این ترتیب اختلاف پتانسیل بین آن ها کمتر و خوردگی هم کمتر خواهد بود.

فولاد ضد زنگ: Ni - Cr - Fe

آلیاژ لحیم: Sn - Pb

Zn - Al

Pt - Au

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

Galvanic Series

Pt

Gold

Ti

Silver

(فعالیت بیشتر)

خانواده‌ی آلیاژهای ...

Ni - Cr - Mo

60 18 15

18-8 St.St passive

Inconel Ni, Cr, Fe

80 13 7

Monel Ni, Cu

70 30

Bronze

Brass

18-8 Active

Cast Iron

Steel

Cd.

Zn.

Mg Alloyes.

می‌بینیم که این جدول اختلاف‌هایی با جدول EMF دارد. Pt قبل از Au است و یا Ti که در EMF در کنار Al بود، پس از Au قرار دارد. (به این دلیل که در سطح آن TiO_2 تشکیل می‌شود که مقاومت به خوردگی آن را افزایش می‌دهد.)

چدن غیرفعال‌تر از فولاد است و ...

اگر بخواهیم از آلیاژها استفاده کنیم، هرچه در یک خانواده باشند و یا در دو خانواده‌ی نزدیک به هم باشند، اتصال آن‌ها کم خطرتر است.

Enviromental effect :

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

تکه ای فولاد و روی را ابتدا جداجدا و سپس در اتصال با هم در محلول های مختلف بررسی می کنیم : تغییر وزن

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

با توجه به تغییر وزن نمونه ها که در جدول محلول ثبت شده است، درمی یابیم که اگر فولاد و روی به هم متصل نباشند، روی مقاومت بهتری به خوردگی نشان می دهد. اما در حالت متصل به هم، به طورکلی خوردگی روی بیشتر شده و فولاد خورده نمی شود، بلکه رسوب می کند. حتی در محلول 0.05 M NaCl، خوردگی روی در اتصال 3 برابر بیشتر از روی تنهاست.

پس در اتصال Zn - Steel روی به عنوان آند فداشونده خورده می شود و فولاد محافظت می شود. و براساس نوع محیط، سرعت خوردگی می تواند متفاوت باشد.

بیشترین خوردگی را در فصل مشترک Zn - St. داریم. چون تکه های حل شده نقل وانتقال یون ها را افزایش می دهند اما در فواصل دورتر افت ولتاژ داریم و خوردگی کاهش می یابد. این مقدار بستگی به مقاومت محلول ما دارد. مثلاً در آب معمولی خوردگی می تواند بیشتر باشد.

اضافه وزن احتمالاً در اثر اکسید شدن اثر اتصال : یونهای موجود در آب است مثلاً MgO

St.	Zn

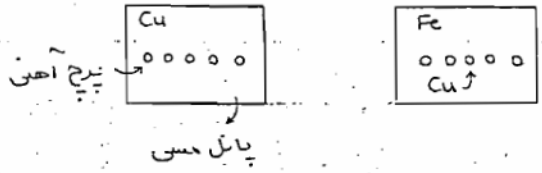
بیشترین خوردگی ⟵ کاهش خوردگی

Area effect :

اثر سطح می تواند اثر اتصال گالوانیک را تشدید کند. همواره آند باید از کاتد بزرگتر باشد. چون جریان خوردگی در سطح بزرگتر آند پخش می شود و دانسیته اش کاهش

anod. » Cathod.

می یابد .



درحالتی که پایل آهنی و پیچها مسی باشند ، میزان خوردگی خیلی کمتر است . چون جریان آندی روی سطح بزرگتری پخش می شود .

②

چطور جلوی Galvanic Corr. را بگیریم ؟

۱- انتخاب ترکیب فلزاتی نزدیک به هم . (در هر دو جدول)

2- بین دو فلز متصل به هم واشر بگذاریم .

3 - پوشش مناسب به کار گیریم . (همیشه فلز غیرفعال را باید رنگ کنیم . به دلیل اثر سطح)

4 - به کارگیری مواد ممانعت کننده

5 - از اتصالات دندانه ای احتراز کنیم . (به دلیل اثر Differential Aeration)

6 - طراحی را به گونه ای انجام دهیم که بتوانیم قسمت های خورده شده را تعویض کنیم .

7 - عنصر سومی کار بگذاریم که در اتصالات ، سرعت خوردگی را کم کند .

جلسه ی هشتم ، 1384 .8. 7

شکست قطعات ، اکثراً ناشی از intensive localized corr. است که بدترین نوع خوردگی است .

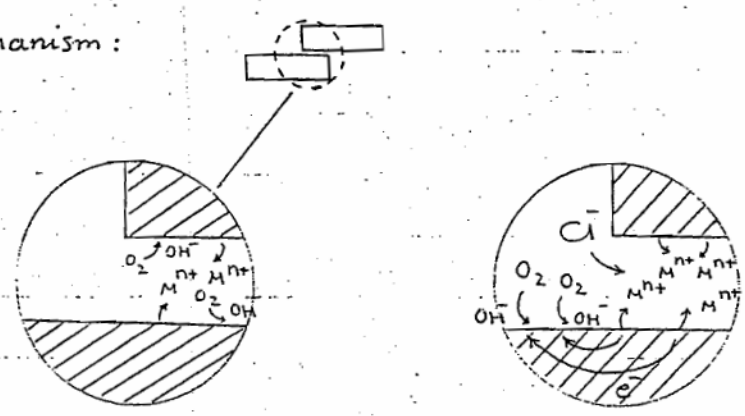
③

Crevice Corrosion :

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

صورت می‌گیرد .

Mechanism :



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

$$M^{n+} + Cl^- \longrightarrow MCl + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{رسوب می‌کند}}{MOH \downarrow} + HCl$$

Prevention : روش های جلوگیری :

1- Use weld — استفاده از جوش به جای پیچ و مهره .

2- Close Crevice. — بستن درزها و از بین بردن تیزی گوشه‌ها.

3- Design — طراحی را طوری صورت دهیم که ماده‌ای در جایی جمع نشود . (مثلاً ته مخزن را تخت نسازیم .)

4- Inspect — بازرسی فنی مرتب

5- Remove solid Mat. — مواد جامد کف مخزن را جمع کنیم .

6- Remove packing — packing ها موادی هستند که در مخزن ها و ... می‌گذارند ، که این مواد جاذب الرطوبت هستند و زیرشان خوردگی صورت می‌گیرد .

- محیط یکنواخت ایجاد کنیم که در آن مواد ساکن باشند . 7 - Uniform Env.

④ Pitting Corrosion : خوردگی حفره‌ای

فولادهای ضد زنگ یا ... ، اگر در محیط دریایی یا در تماس با محیطی که نمک بالا دارد ، قرار گیرند ، حفره های کوچکی در آن ها ایجاد می‌شود که اصطلاحاً می‌گویند فولاد خال زده یا pit زده است . این خوردگی بدترین نوع خوردگی است .

شکل این حفرات به صورت گودال یا مخروطی است ، (ب ۷) که در جهت شعاع رشد می‌کنند .

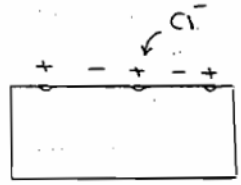
مکانیزم pitting

در سطح فلز پتانسیل همه جا یکسان نیست بلکه پتانسیل های مختلفی داریم که میانگین آن ها پتانسیل فلز را به دست می‌دهد . پس برخی نقاط مثبت ترند و برخی نقاط منفی‌تر . اگر این فلز در محیط دریا یا محیط نمکی که Cl^- دارد قرار گیرد ، Cl^- به سمت قسمت های + تر پیش می‌رود و ترکیب تشکیل می‌دهد . مثلاً $FeCl_2$ که در آب حل می‌شود و حفره ی کوچکی بر سطح فلز به جا می‌گذارد و سپس به صورت اتو کاتالیتیک خوردگی ادامه می‌یابد . پس مکانیزم خوردگی حفره ای به این صورت است :

- incubation : salt islands

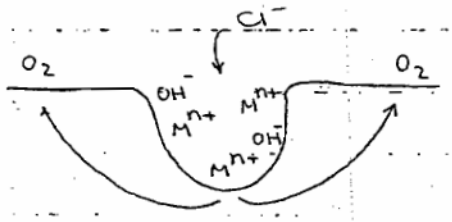
پیش درآمد : تشکیل جزایر نمکی

ایجاد حفره



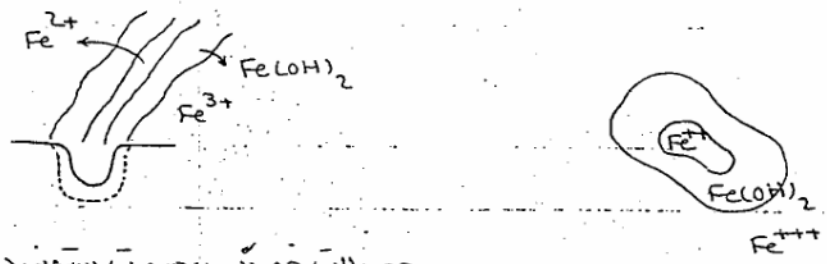
- Growth :

رشد حفره



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

رشد pit ها عمدتاً درجهت ثقل است . اما گاهی (در مواردی که رطوبت منجر به خوردگی می‌شود ، یا آب ساکن عامل خوردگی است) . محصولات خوردگی روی pit جمع می‌شوند و به صورت مخروطی درمی‌آیند که شامل 3 لایه است :



محصولات خوردگی به صورت ستونی در بالای pit

↑ نمای بالای ستون محصولات

عوامل موثر بر pitting corr. :

۱- ترکیب شیمیایی محلول : کلرید Cl^- عامل اصلی pitting corr. است . (و کمی هم سایر هالوژن ها) عوامل اکسیدکننده هم که واکنش آندی را پیش می‌برند . اگر این دو عامل در کنار هم حضور داشته باشد که وضعیت بدتر است . مثلاً $FeCl_3$ یا $CuCl_2$ یا NaCl (کمتر از بقیه مضر است .)

Fe^{3+} - - Cl^-

عامل اکسیدکننده

2 - سرعت محلول :

این نوع خوردگی در محلول‌های متحرک کمتر رخ می‌دهد .

stagnant solutions → more pits

محلول ساکن ← pit بیشتر .

3 - متغیرهای متالورژیکی :

- ترکیب شیمیایی فلز : ترکیب شیمیایی فولاد ضدزنگ . Ni - Cr - Mo است .
در محیط های Cl^- ، Cl^- از لایه ی passive عبور می‌کند و زیر آن

خوردگی را صورت می‌دهد و لایه‌ی passive را می‌شکند. اگر فولاد تحت تنش هم باشد، سریعاً می‌شکند.

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

در آب دریا مقاومت به خوردگی: برنج (آلیاژ پایه Cu) > فولاد معمولی > فولاد زنگ‌نزن

خوردگی یکنواخت — خوردگی موضعی

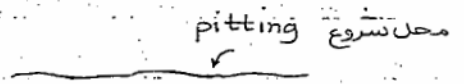
- کارسرد:

← حاوی یون Cl^- و نمک‌ها

کارسرد مواضع فعالی ایجاد می‌کند که pitting corr. را افزایش می‌دهد.

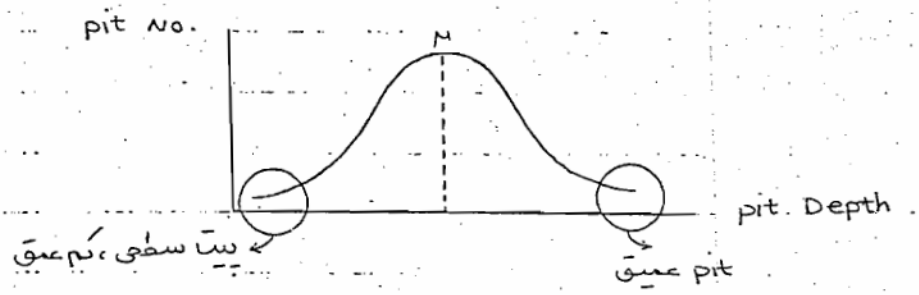
- ماشین‌کاری:

هرچه ماشین‌کاری سطح بهتر باشد، مقاومت در برابر pitting corr. بیشتر است.



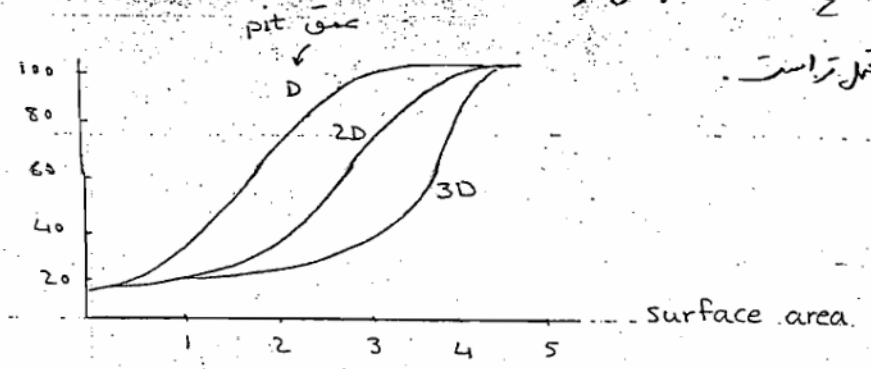
ارزیابی pitting:

همواره به دنبال عمیق‌ترین pit هستیم، چون آن pit است که موجب شکستگی یا سوراخ شدن قطعه می‌شود.



- عمق میانگین هست که تعداد pit های با آن عمق، max است. آنچه مبنای ارزیابی ماست، pit های با عمق زیاد است. البته در سطحی که مورد آماربرداری و ارزیابی قرار داده‌ایم. با افزایش سطح، احتمال مشاهده‌ی عمق بیشتر pit، کاهش می‌یابد.

در سطح مساوی pit با عمق کمتر محتمل تر است.



با افزایش سطح تعداد pit ها می‌شود ولی تعداد pit ها با عمق بیشتر کمتر از تعداد pit ها با عمق کمتر خواهد

مشاهده می‌شود که در یک سطح مشخص، احتمال مشاهده‌ی pit عمیق‌تر، کمتر است.

روش‌های جلوگیری از Crevice corr.، برای pitting corr. هم به کار می‌رود.
برخی عناصر آلیاژی اگر به ساختار اضافه شوند، مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهند.

St 316 $\xrightarrow{+}$ Mo St. St pitting مقاومت به خوردگی

hast alloy

Sol1 ترکیب؟

(5)

Intergranular Corrosion :

Localized attack of grain boundaries.

خوردگی مرز دانه‌ای، در واقع حمله‌ی موضعی به مرز دانه‌هاست. معمولاً در فولادهای ضد زنگ که در معرض عملیات حرارتی یا جوشکاری قرار گرفته باشند و پس از آن زنگ نزنند

در محیط خورنده قرار گیرند ، دیده می‌شود. به این صورت که مرز دانه‌ها شان خورده می‌شود و اگر تحت تنش باشند ، منجر به شکست زودرس می‌شود .

فولاد ضد زنگ آستنیتی ، اگر به مدت طولانی تحت عملیات حرارتی بین 960°F تا 1450°F قرار گیرد ، کروم داخل دانه‌ها در اثر دیفوزیون در این دما به مرز دانه‌ها مهاجرت می‌کند و با کربن تشکیل کاربید کروم می‌دهد . پس منطقه‌ی اطراف مرزها از کروم فقیر می‌شود که اصطلاحاً گویند sensitize یا حساس شده است .

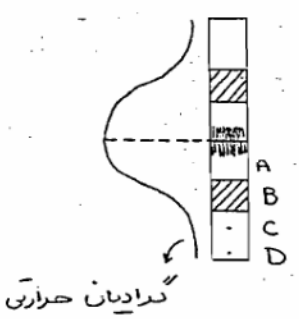
ترکیب کاربید : $Cr_{23}C_6$

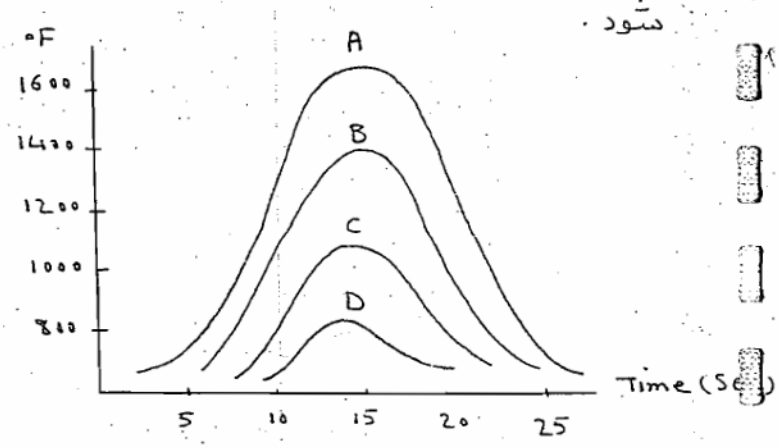
در محیط خورنده ، این منطقه‌ی حساس شده خورده می‌شود . چون بین فولاد ضد زنگ و غیرضد زنگ اتصال گالوانیک به وجود می‌آید . اگر قطعه تحت تنش باشد ، به راحتی دانه‌ها از هم جدا می‌شوند .

این نوع خوردگی به دو شکل در صنعت دیده می‌شود :

- پوسیدگی ناحیه‌ی جوش weld decay
- خوردگی تیغ چاقویی knife line attack

وقتی دو قطعه را به هم جوش می‌دهیم ، در اطراف نقطه‌ی جوش منطقه‌ای یافت می‌شود که در مدت نسبتاً طولانی در محدوده‌ی دمایی ذکر شده قرار می‌گیرد و sensitize می‌شود .





با دور شدن از فصل مشترک (از A تا D) درجه حرارت افت می‌کند .

منطقه‌ی A زمان خیلی کمی در ناحیه‌ی دمایی خاص قرار می‌گیرد . B ، C در این محدوده‌ی دمایی قرار می‌گیرند ، اما منطقه‌ی D که اصلاً به آن دما نمی‌رسد . و این منطقه‌ی B است که در مدت

زمان طولانی در این بازه ی دمایی قرار می‌گیرد ، حساس می‌شود . درمورد قطعات ضخیم که جوشکاری زمان بر است ، حساس‌شدن و این نوع خوردگی حتماً دیده می‌شود . اما درقطعه‌ی باریک شاید دیده نشود .

Control of intergranular corr.

1- Solid solution heat treatment.

قطعه‌ی sensitize شده را به دمایی می‌بریم که کاربید ها حل شوند . (1800°F) و به جای خود برگردند . سپس به‌طور ناگهانی آن را کوئنچ می‌کنیم که Cr ها دوباره فرصت نفوذ به مرزها را پیدا نکنند .

عملیات حرارتی را می‌توان با coil یا عملیات ترموشیمیایی (که گرمای حاصل از یک واکنش شیمیایی عملیات حرارتی را انجام می‌دهد .) انجام داد . این راه چاره ، پس از سفارش قطعه ، قابل انجام است .

2- Low Carbon Steel.

فولاد ضدزنگ کم‌کربن سفارش دهیم که کاربیدها کمتر تشکیل شوند و حساسیت کمتری در اطراف مرزدانه‌ها ایجاد شود .

316 L St.St.
304 L St.St.
↳ Low Carbon

(قبل از سفارش قطعه)

3- Adding stabilizer

استفاده از فولاد ضدزنگ پایدار شده . به این فولادها به هنگام ذوب مقداری Ti یا Cb (کلومبیم) می‌زنند که میل به تشکیل کاربید این عناصر بیشتر از کروم

است . بنابراین دیگر کربن نمی‌ماند تا با کروم وارد ترکیب شود . جوشکاری فولاد پایدار شده مشکل بصورت آزاد کمتری دارد .

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

1- عمل بد اپراتور : مثلاً اپراتور با تمیز کردن محل جوش با دستمال گریسی اش ، ناخواسته کربن منطقه‌ی جوش را افزایش می‌دهد .

2- نوع قالب
- رزینی ← خود قالب کربن دارد که در آن دما می‌سوزد و وارد ترکیب می‌شود .
- سرامیکی ← بهتر است .

3- عملیات تنش گیری : اگر قطعه‌ای را که از فولاد پایدار شده ساخته شده است ، تنش گیری کنیم ، مقداری از کربن ترکیبات Cr-C ، Ti-C ، Cb-C آزاد می‌شود و باز هم در دو ناحیه اطراف جوش حساسیت و خوردگی خواهیم داشت . این خوردگی همان خوردگی تیغ چاقویی یا knife line attack است .

تفاوت پوسیدگی ناحیه‌ی جوش و خوردگی تیغ چاقویی :

1- پوسیدگی ناحیه‌ی جوش بصورت یک باند پهن است درحالیکه خوردگی تیغ چاقویی به صورت دو تیغه‌ی نازک در اطراف محل جوش است .

2- فاصله‌ی ناحیه‌ی خوردگی تیغ چاقویی از محل جوش کمتر از پوسیدگی ناحیه جوش است .

3 - تاریخچه‌ی عملیات حرارتی این دو باهم متفاوت است .

melting p. _____

CbC dissolved (حل شده)

CrC dissolved

2250 °F _____

CbC ppt.. (precipitated . رسوب) ← ایجاد کربن آزاد در سیستم

CrC dissolved

1450 °F _____

CrC ppt.

950 °F _____

No rxn (رسوبی نداریم)

70 °F _____

اگر عملیات حرارتی در منطقه‌ی دمایی 2250°F - M.P. صورت گیرد ، کمی از کاربید کلومبیم حل می‌شود و در جوشکاری بعدی به صورت باند نازک و در نزدیکی جوش قطعه راحساس می‌کند وسبب خوردگی آن می‌شود.

خوردگی مرز دانه‌ای ، در صنعت نفت وگاز و پتروشیمی اهمیت فراوان دارد.

جلسه‌ی نهم : 1384 . 8 . 14

Intergranular Corrosion of other alloys :

گفتیم که فلزات active-passive وبه‌خصوص St St ها اگر در دمای خاصی قرار گیرند ، sensitize می‌شوند . در مورد آلیاژهای دیگر هم چنین پدیده ای دیده می‌شود .

آلیاژهای با استحکام بالا : High strenght al.

اکثراً آلیاژهای Al-Cu هستند. ممکن است به دلیل تغییر در ترکیب مس، به دلیل تشکیل $CuAl_2$ و یا ... مس در برخی مواضع کم شود و این مناطق حساس شوند.

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

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

روش های آزمودن حساسیت فلز :

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

Selective Leaching :

removal of one element from an alloy.

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

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

Zn متمرکز شده ⇐ یکدفعه جدا می‌شود

کل محل تماس آلیاژ و محیط خورنده دچار روی زدایی می‌شود.

روی زدایی به دو شکل صورت می‌گیرد : general و pluge type .

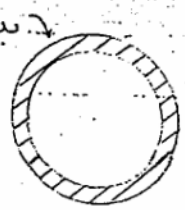
روی کمتر، pH بالا، اندرسی کم، جتی، بزها

برخی درصد روی بالاتر، محیط اسیدی

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

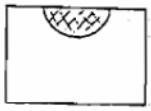
مثلاً در سطح داخلی یک مخزن با جداره ی برنجی که به دلیل روی زدایی و خروج روی،

جداره ی داخلی کاملاً قرمز رنگ می‌شود .



general dezincification

در حالت دوم ، در مکان هایی که تجمع روی داشته باشیم ، روی قلفتی (!) کنده می‌شود .



pluge type dezincification

مثلاً رادیاتور اتومبیل برنجی است . ترکیب ضد یخی که استفاده می‌شود ، اتیلن گلیکول دارد که در اثر کار به آلدهید تبدیل می‌شود . آلدهید اسید گلیکول می‌دهد که سبب خوردگی رادیاتور می‌شود .

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

مکانیزم ها :

ابتدا تصور می‌کردند که ماده ی خورنده به داخل شبکه نفوذ می‌کند و روی ها را خارج می‌کند . ولی متوجه شدند که چنین فرضیه ای درست نیست . چون فاصله ی این دو اتم که ماکزیمم در حد 10 A° است ، آن قدر نیست که محیط خورنده بتواند نفوذ کند . پس مکانیزم دو مرحله‌ای را پیشنهاد دادند :

مکانیزم دو مرحله‌ای : 1) Brass dissolution

2) Copper precipitation

در این مکانیزم ، ابتدا همه ی برنج حل می‌شود . هم مس و هم روی . سپس مس ها رسوب می‌کنند و به شبکه بر می‌گردند .

توجه : مکانیزم فوق ، قرارگیری پوسته‌ها و رسوبات روی سطح ← خوردگی شیاری و باعث در حرارت های بالاتر در تماس کننده های حرارتی گردند (در حالت عایق بودن)

تأثیر پذیری : برنج قرمز (5% روی) < برنج دریایی (35% روی) < مونتز (40% روی)

100% 30% 5% آب استخر

آلومینیوم

راه های پیشگیری از روی زدایی :

۱- کاهش خوردگی محیط

۲- کاهش عنصر آلیاژی . ماکزیمم مقدار روی در ترکیب برنج ، ٪40 است که می توان آن را تا ٪15 هم کاهش داد .

ویا می توانیم به P و آرسنیک ، اتیمون As یا Sn اضافه کنیم که در جلوگیری از روی زدایی موثر هستند .

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

گرافیته شدن :

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

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

گرافیته شدن در چدن خاکستری به وقوع می پیوندد و در چدن دارای گرافیت کروی مشاهده نمی شود . استحکام کم می شود تغییرات ابعادی دیده نمی شود .

جلسه ی دهم ، 84.8.17

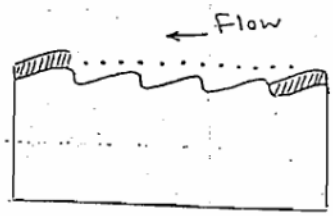
(6)

خوردگی سایشی : Errosion Corrosion

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

Err. Corr. به شکل های مختلف دیده می‌شود : شیار (notch) ، گندگی (gullies) ، امواج (waves) ، حفره های گرد (holes) ، شکاف های ریز (groves) و دره (valleys) .

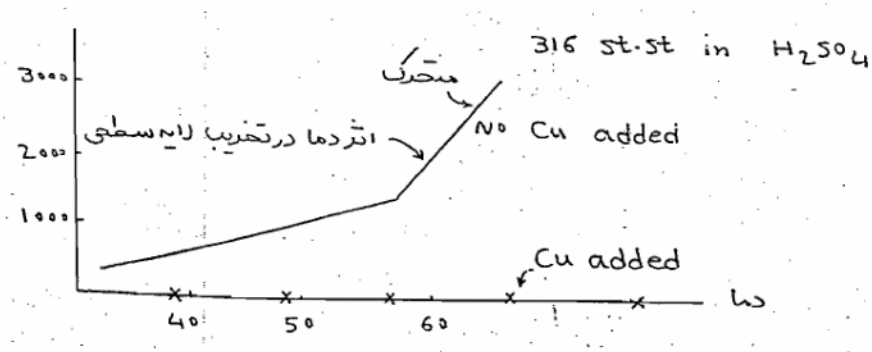
همه‌ی این نشانه ها درجهت خاصی ایجاد می شوند که هم جهت بودن آن ها ایده‌ی خوردگی - سایش را به دست می دهد.



همه‌ی فلزات و آلیاژها نسبت به Err. Corr. حساسند. فولاد ضدزنگ ، Al ، برنج و ... . تعداد زیادی از محیط های خورنده می توانند آن را ایجاد کنند. اکثر تأسیسات صنعتی هم درمعرض این خوردگی هستند. (لوله ها ، پمپ ها ، مخازن ، راکتور و ...)

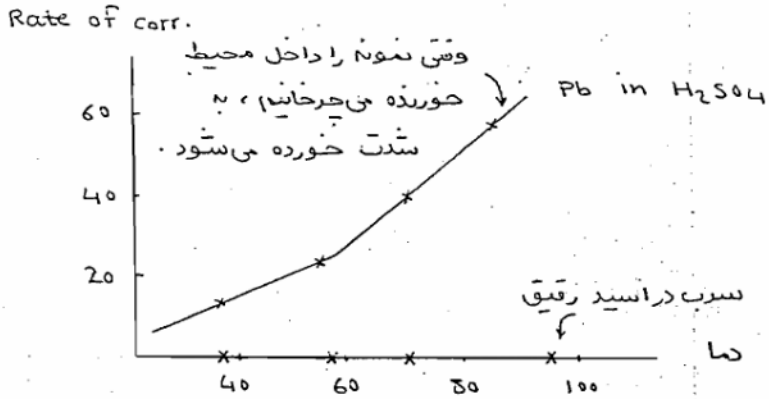
پارامترهای مختلفی هستند که اگر آن ها را کنترل کنیم ، می‌توانیم Err. Corr. را min کنیم :

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

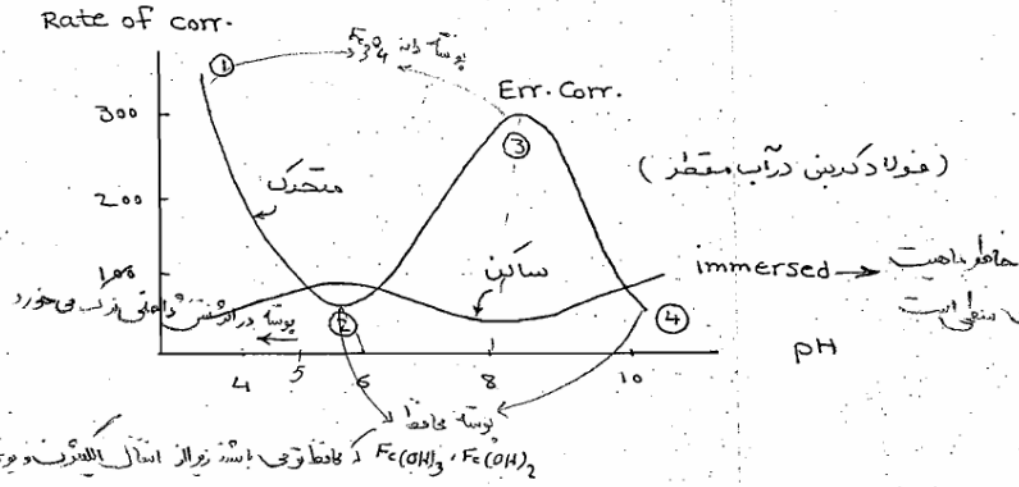


مشاهده می‌شود که با افزایش Cu ، خوردگی کاهش یافته است.

در نمودار 316 St.St کامس ندارد ، از نقطه‌ای به بعد سرعت خوردگی افزایش شدیدی با دما دارد . چون لایه‌ی سطحی از بین رفته است .



سرب در اسید سولفوریک رقیق خورده نمی‌شود . (به دلیل تشکیل لایه‌ی سولفات سرب که در اسید سولفوریک رقیق نامحلول است .)



فولاد کربنی را در pH های مختلف در آب مقطر مشاهده می‌کنیم .

در حالت متحرک ، در نقطه 1 ، در pH اسیدی لایه‌ی محافظ حل شده ، از بین می‌رود و rate خوردگی بالاست . واکنش کاتدی : $H^+ \rightarrow H_2$

در نقطه‌ی 2 ، لایه‌ی طبیعی تخریب نشده است . واکنش کاتدی : $O_2 \rightarrow OH^-$

نزدیک $pH=7$

در نقطه‌ی 3 ، در اثر سایش لایه به تدریج از بین رفته است . و در نقطه‌ی 4 ، در pH قلیایی ، لایه ی هیدروکسید آهن تشکیل می‌شود ($Fe(OH)_3$ یا Fe_3O_4) که سرعت خوردگی را کاهش می‌دهد .

با افزایش سرعت حرکت محلول و ذرات ساینده ، Err. Corr. افزایش می‌یابد . البته میزان خوردگی بستگی به پایداری لایه‌ی سطحی دارد .

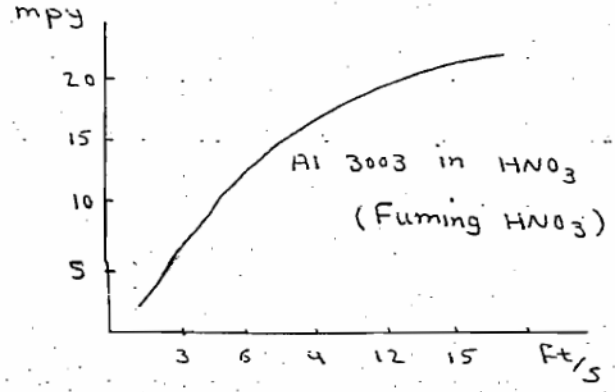
	1 ft/s	4 ft/s	27 ft/s
C. St.	34 mpy	72 mpy	254 mpy
Cu-Sn ← Bronz	45	—	343
Cu-Zn ← Brass	2	20	170
Al Bronz	5	—	236
Cu-Ni	2	—	190
Ti	0	0	0

سرعت بحرانی :

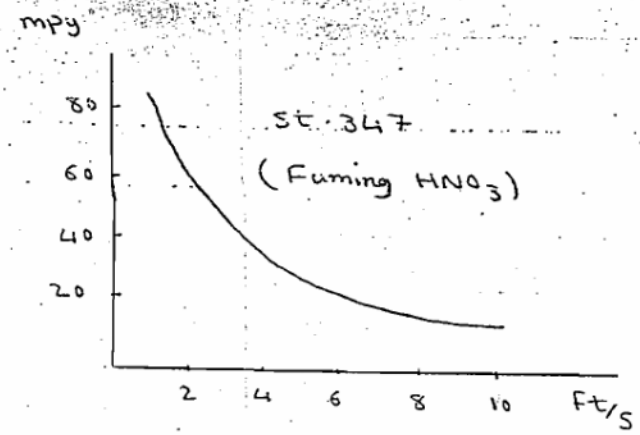
min سرعتی که قبل از آن ، rate خوردگی کم یا متوسط است ، ولی پس از آن به شدت خوردگی افزایش می‌یابد .

آلیاژهایی مثل برنز ، برنج ، Cu-Ni که طبیعت نرم دارند ، به شدت به سرعت بحرانی حساسند . چون یک لایه‌ی سخت اکسید مس درسطح آن‌ها تشکیل می‌شود که پس از رسیدن به سرعت بحرانی ، از بین می‌رود و خوردگی بسیار شدید می‌شود .

اما Ti درهمه‌ی سرعت‌ها یک سرعت خوردگی دارد . چون هم لایه‌ی سطحی آن (TiO_2) خیلی سخت است وهم طبیعت خودش سخت است . به همین دلیل مقاومت بهتری از خود نشان می‌دهد .



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



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

درمورد Al در اسید نیتریک دودکننده ، چون HNO_2 داریم ، درسطح Al ، لایه ی نیترات آلومینیوم تشکیل می‌شود که لایه ی مقاوم است و از خوردگی جلوگیری می‌کند اما این لایه ، لایه ی نرمی است و با افزایش سرعت ، به سرعت از بین می رود و سبب می‌شود نرخ خوردگی افزایش یابد .

درمورد St_347 ، لایه ی محافظ اکسید مضاعف آهن و کروم داریم . اما در محیط اسید نیتریک دودکننده ، اسید نیترو این لایه را احیا می‌کند و لایه از بین می رود و به همین دلیل نرخ خوردگی بالاست . ولی با هم زدن و افزایش سرعت ، اسید نیترو که به شکل گاز است ، از اطراف قطعه دور می‌شود و لایه احیا نمی شود و نرخ خوردگی کاهش می یابد .

پس افزایش سرعت ، اثر خود را در پایداری یا از بین بردن لایه ی سطحی نشان می‌دهد .

سایر عواملی که در Err. Corr. موثر هستند :

3 ـ توربولانس : درحرکت متلاطم ، خطوط جریان درهم هستند . دراین حالت همیشه Err. Corr. افزایش می‌یابد . پس هرجا که لوله خمش دارد ، یا به طریق حرکت متلاطم است ، بیشترین Err. Corr. را خواهیم داشت .

4 ـ برخورد (Impigment) : اگر محلول با ذرات خورنده برخورد کند به علت ،

سبب افزایش Err. Corr. می‌شود. تنش های جزئی انقدر جمع می شوند که در نهایت به تنش شکست یا گسیختگی می انجامد. (اثر حافظه)

جلسه‌ی یازدهم، 21. 8. 1384

پارامترهای موثر در Err. Corr. – ادامه:

- طبیعت فلز یا آلیاژ:

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

80% Ni + 20% Cr > 80% Ni + 20% Fe

مقاومت به خوردگی Cr بیشتر از Fe است. کربن با کروم در سطح تشکیل CrC می‌دهد که سبب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود.

- افزایش عنصر آلیاژی سوم:

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

عنوان سخت نسبت به Err. Corr. مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند. به طرق مختلف می‌توان یک فلز را سخت کرد:

- solid solution hardening: کل قطعه سخت می‌شود. مثلاً با پخش کاربیدها. بنابراین مقاومت به Err. Corr. هم بالا می‌رود.

- Case hardening or Surface hardening: یک لایه‌ی سخت محافظ روی فلز تشکیل می‌شود. این سختکاری خیلی برای

افزایش مقاومت به Err. Corr. خوب نیست . چون با از بین رفتن لایه ی سخت سطحی مقاومت از بین می رود .

پیپ های حمل مایعات خورنده (Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 و Fe) ، کاربید کروم دارند که مقاومت به Err. Corr. را افزایش می دهد .

کنترل Errosion - Corrosion :

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

1- انتخاب مناسب مواد (material selection)

موادی را انتخاب کنیم که مقاومت به خوردگی و سایش بالا دارند . Solid Sol. مها و ...

2 _ طراحی :

اگر طراحی به گونه ای باشد که مسیرهایی برای جریان متلاطم یا برخورد داشته باشیم ، با Err. Corr مواجه خواهیم بود .

3- تغییر محیط (Alteration of env.)

با تغییر محیط ، هم می توانیم Corr. را و هم Err. را کاهش دهیم . مثلاً اگر از آب دریا و رود خانه استفاده می کنیم که حاوی ذرات ریز شن و ماسه است ، باید یک مخزن بزرگ داشته باشیم که ذرات ته نشین شوند . یا می توانیم یک سری مواد کنترل کننده ی خوردگی بیفزاییم که خوردگی هم کاهش یابد . یا به نحوی Flow و یا درجه حرارت را کاهش دهیم و ....

4- پوشش دادن (Coating)

پوشش های سخت که با اسپری پلاسما صورت می گیرد ، مقاومت به سایش را

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

5- C.P. حفاظت کاتدی

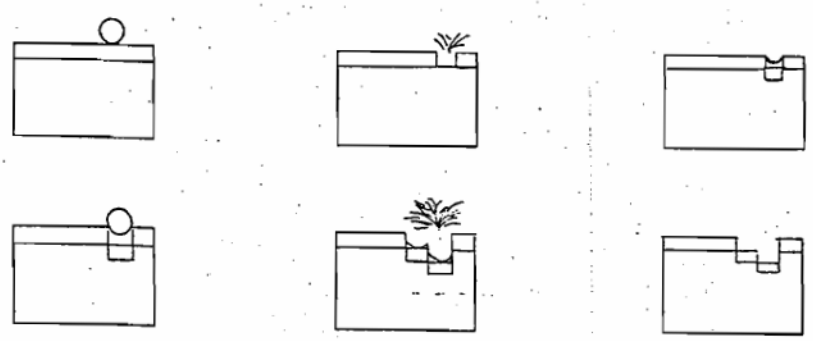
این عامل دقیقاً بر خوردگی موثر است. فلز را به یک ولتاژ منفی وصل می کنیم تا خورده نشود. به این ترتیب Err.Corr. هم کاهش می یابد.

(7)

: Cavitation Damage

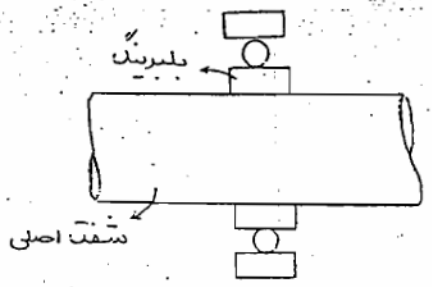
خسارتی است که در اثر آن حفرات مدور داخل فلز ایجاد می شود. اگر فشار داخل یک سیستم تغییر کند به صورتی که ابتدا پایین بیاید و بعد افزایش یابد، در فشار کم، گازهای محلول در سیال خارج شده و ایجاد حباب می کنند. با افزایش فشار، حباب ها می ترکند و در سطح فلز ایجاد حفره می کنند.

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



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

Freting Corrosion :



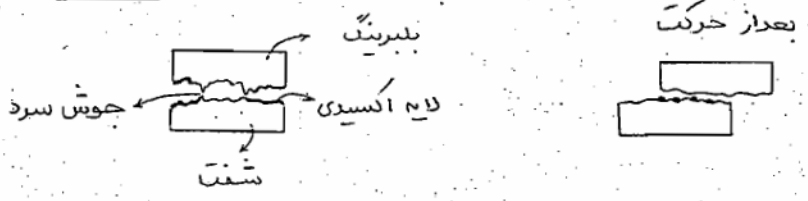
Freting Corr. درمحل اتصال بلبرینگ به شفت دیده می شود . (در اتصالات ریل راه آهن یا دریاشین هایی که چرخ های عقب به شفت وصلند یا ...) به اینصورت که دراثر حرکت نسبی شفت وبلبرینگ ازمحل جوش سرد ذراتی کنده می شوند و بین دو قسمت قرار می گیرند وسبب خوردگی می شوند .

به صورت : ۱- wear oxidation

2- oxidation wear

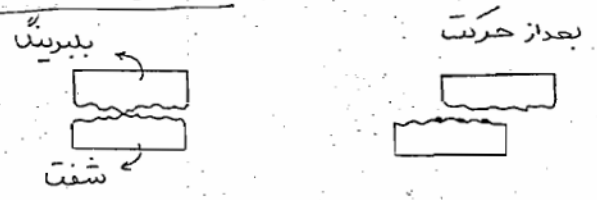
دیده می شود :

oxidation wear :



به دلیل تماس با هوا ، درمناطقی از اتصال که شفت وبلبرینگ به هم متصل نیستند ، لایه ی اکسیدی تشکیل می شود . دراثر سایش ، این ذرات کنده می شوند و بین دو قسمت می افتند وسبب خوردگی می شوند .

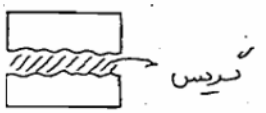
wear oxidation :



به دلیل سایش ، ذراتی ازمحل جوش سرد کنده می شوند و درمیان دوقسمت متصل شده به هم از شفت و بلبرینگ می افتند . این ذرات دراثر تماس با هوا اکسید می شوند وسبب خوردگی می شوند .

روش‌های جلوگیری از Freting Corr. :

۱ - استفاده از Lubricant .



روانکار سبب می‌شود که هوا در میان دو قسمت متصل شده به هم قرار نگیرد . بنابراین لایه ی اکسید سطحی تشکیل نمی شود .

2 - افزایش سختی یکی از قسمت ها یا هردو بخش جوش خورده به هم تا تحت بار به راحتی جوششان کنده نشود .

3 - افزایش اصطکاک بین دو قسمت .

4 - استفاده از واشر برای کم کردن ارتعاشات و حذف هوا .

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

6 - حرکت شفت و بلبرینگ را طوری تغییر دهیم که جفت‌شان با هم حرکت کنند، نه یکی نسبت به دیگری .

(8)

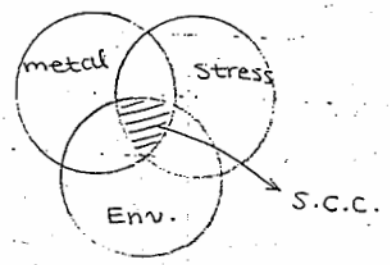
(S.C.C.) Stress Corrosion Cracking

معیار طراحی قطعات و ... ، تا مدت ها تنش تسلیم بود . اما مواردی مشاهده می‌شد که در آن ها قطعه در تنش های خیلی کمتر از تنش تسلیم ، تسلیم می‌شد . مثلاً

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

- Caustic embrittlement : (شکنندگی قلیایی) در دیگ های بخار یا Boiler ها و ... که حاوی مواد قلیایی بودند ، در اثر تنش ترک بر می داشتند و می شکستند .

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



سقوط هواپیماها ، آتشسوزی پالایشگاه ها یا آتش سوزی اتومبیل ها ، معمولاً ناشی از این پدیده اند .

همه‌ی فلزات ، در همه‌ی محیط ها دچار S.C.C. نمی شوند . در محیط های دریایی فولادهای ضد زنگ به شدت به S.C.C حساسند . ولی آلیاژهای مس به راحتی در محیط های دریایی مقاومت می‌کنند . به عکس ، آلیاژهای مس به شدت در محیط های قلیایی آمونیاکی به S.C.C. حساسند . ولی فولادهای ضد زنگ نه .

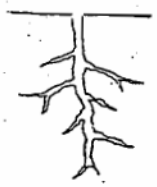
: Crack Morphology

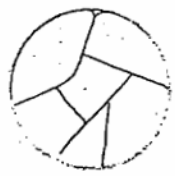
ترک معمولاً یک شاخه‌ی اصلی دارد ، و شاخه های فرعی . جهت رشد شاخه‌ی اصلی ، به جهت مولفه‌ی کششی تنش عمود است .

ترک به دو صورت می تواند رشد کند :

- intergranular مرز دانه‌ای
- transegranular روی دانه‌ای

از یک حفره شروع می شود .

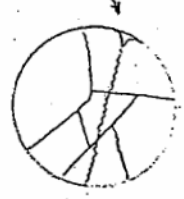




intergranular

Low or medium load

و مرزهای ضعیف (sensitized)



transegranular

High load

حساس نشده است

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

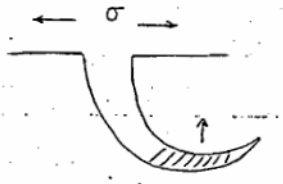
اثر تنش در S.C.C. :

تنش در سیستم به صورت های مختلف ایجاد می شود : - applied (اعمالی)

- Thermal (حرارتی)

- Residual (باقیمانده) ← ناشی از کارسرد، شکل دهی و ...

- Wedging ← محصولات خوردگی (محصولات خوردگی) تنش اعمال کنند.

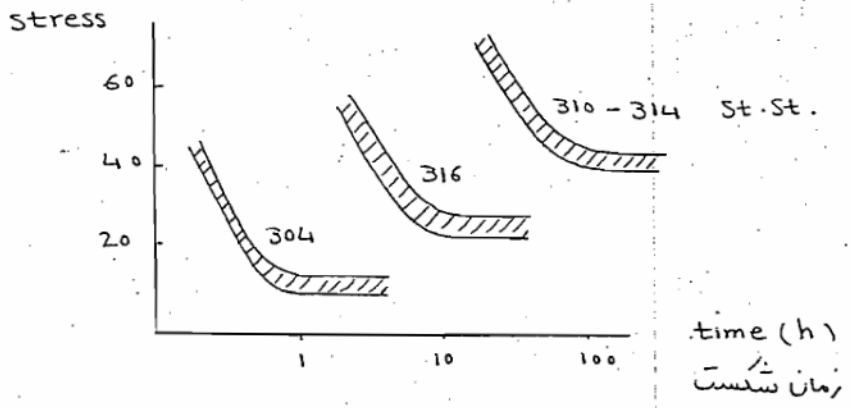


σ ناشی از محصولات خوردگی

(حتی می تواند جهت حرکت ترک را تغییر کند.)

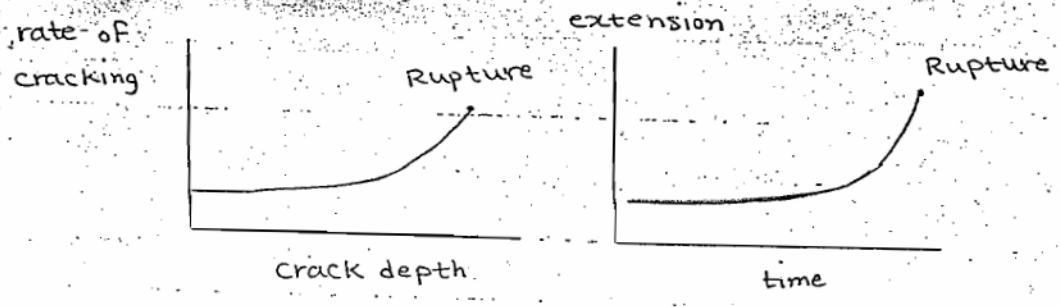
σ_{min} ای هست که اگر ماده تحت آن قرار گیرد، یا نمی شکند یا در زمان طولانی می شکند.

پس با کاهش Load، می توان زمان شکست را طولانی می کنند.



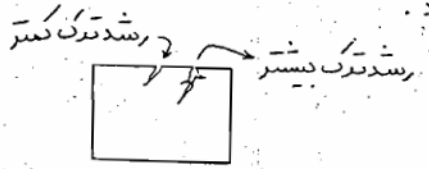
σ_{min} بستگی به ترکیب شیمیایی فلز و مقاومت آن به S.C.C. دارد. آلیاژهای زیرکنیوم در مقابل تنش های تشعشعی بسیار مقاومت می کنند و core های برج های رادیو اکتیو را از این آلیاژ می سازند.

تنش باسطح کنترل برده و از حدی بیشتر باشد
این ترک شروع و عامل جمع تنش



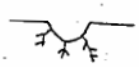
هیچ رابطه‌ی خطی بین شروع ترک و زمان شکست وجود ندارد. با افزایش عمق ترک سرعت رشد ترک هم زیاد می‌شود.

رشد ترک برداری به این صورت است که عمق ترک ابتدا خیلی کم است. ولی وقتی عمق ترک زیاد شد، سریعاً رشد می‌کند تا به شکست بینجامد.

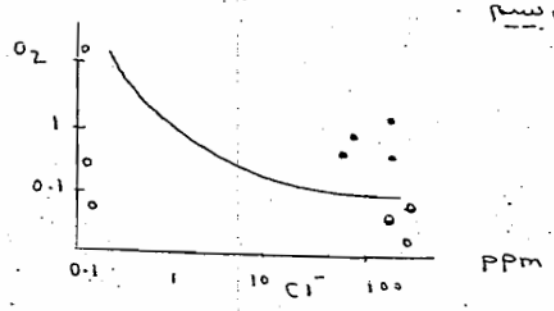


پس به محض ترک خوردن باید Load را کم کنیم. (ممکن است 6 سال طول بکشد تا قطعه ترک بخورد ولی پس از ترک خوردن، قطعه در طول 6 ماه بشکند.)

فاکتورهای محیطی موثر بر S.C.C. :

- اکسیدکننده ها
- کلریدها (ترک ها اکثراً از کف pit ها شروع می‌شوند.) 

وجود اکسیدکننده ها غالباً اثر زیادی در تمایل به ترک خوردن دارد. در محلول زیر اثر Cl^- و اکسیژن حل شده در St.St.304 را می‌بینیم.



• انهدام
○ عدم انهدام

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

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

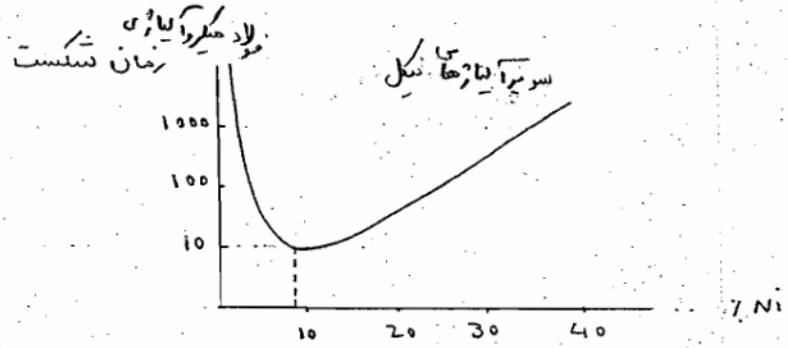
جلسه ی دوازدهم : 84.8.24

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

ادامه ی S.C.C. :

- پارامترهای متالورژیکی در S.C.C. :

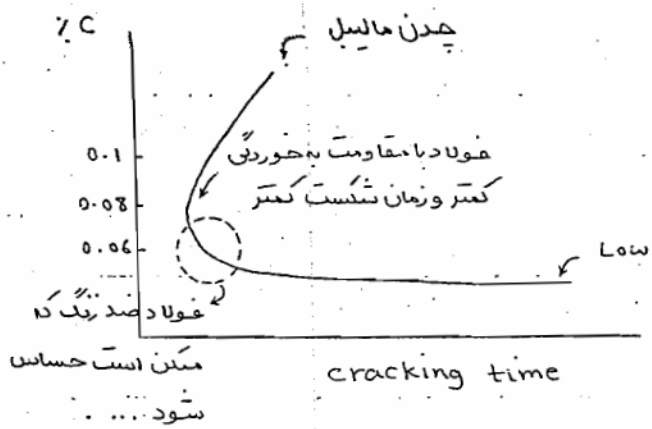
- ترکیب شیمیایی :



در درصدهای کم نیکل (مثلاً فولادهای میکروآلیاژی)، این مقدار کم نیکل، مقاومت خوبی به فولاد می دهد. با افزایش درصد نیکل، زمان شکست کاهش شدید می یابد. در حدود 10% نیکل، به min زمان شکست می رسیم. این محدوده، محدوده ی فولاد ضد زنگ است. و چون احتمال sensitize شدن و pit زدن و ... بالاست، زمان شکست کاهش یافته است.

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

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

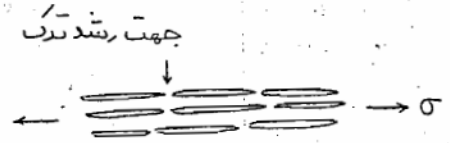


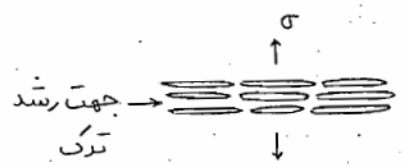
316 L , 304 L

چون کاهش قابلیت Sensitize شدن و intergranular corr. ، مقاومت فولادهای کم کربن را افزایش می دهد .

- شکل و جهت گیری ترجیحی دانه ها

Preferential orientation of grains :





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

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

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

- ترکیب و توزیع رسوبات :

Composition and distribution of ppts .

مثلاً رسوبات کاربید کروم و پخش آن در مرز دانه ها ، مقاومت به S.C.C. را کاهش می دهد . اگر در فولاد ضد زنگ رسوب کاربید منگنز تشکیل شود ، مشکلی نخواهیم داشت .

حتی کاهش نیکل در مرز دانه‌ها هم به اندازه‌ی کروم موثر نیست. (در فولاد ضد زنگ، Cr مقاومت به خوردگی ایجاد می‌کند، اما نیکل آستنیت زاست. (آستنیت فاز مطلوب ماست.))

- واکنش نابجایی‌ها روی هم : Dislocation interaction

نابجایی‌ها می‌توانند درهم قفل شوند یا به نوعی به رشد ترک‌ها کمک کنند.

- استحاله‌ی فازی : Phase transformation

استحاله‌ی فازی به سه صورت می‌تواند ایجاد شود : 1 - عملیات حرارتی

2 - تنش مکانیکی

3 - زمان

وقتی قطعه تحت تنش است، ممکن است استحاله‌ی فازی رخ دهد و مثلاً آستنیت به مارتنزیت یا فریت تبدیل شود. این فازها نسبت به α چقرمگی بیشتری دارند و به رشد ترک کمک می‌کنند. سرعت حرکت ترک در بعضی فازها بیشتر از برخی دیگر است

در نوک ترک، به دلیل اعمال تنش زیاد استحاله‌ی فازی رخ می‌دهد (ساختار شبکه‌ی کریستالی تغییر می‌کند.) و مثلاً α به M تبدیل می‌شود که در محیط خورنده زودتر حل می‌شود و ترک سریع رشد می‌کند.

جلسه‌ی سیزدهم، 84.8.28

مکانیزم های S.C.C. :

هنوز مکانیزم دقیق S.C.C. مشخص نشده است. چون پارامترهای بسیاری در آن موثرند. اما در جایی که سه عامل فلز مستعد، محیط خورنده‌ی ویژه و تنش را همزمان

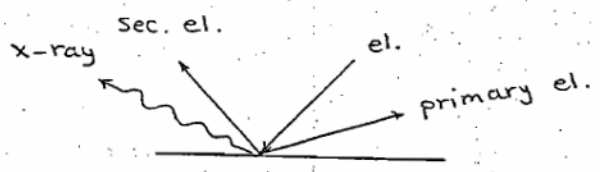
داشته باشیم ، وقوع S.C.C. حتمی است . مکانیزم S.C.C. می‌تواند یکی از چهار عامل زیر باشد :

۱- شکست در اثر پارامترهای متالورژیکی :

۱- هم صفحه بودن نابجایی ها Dislocation coplanerity

اگر نابجایی ها هم صفحه باشند ، ترک راحت‌تر رشد می‌کند . اما اگر در صفحات مختلف باشند ، جلوی رشد ترک را می‌گیرند .

(نابجایی ها را با TEM می‌توان دید . (الکترون از فاصله‌ی اتم ها هم عبور می‌کند.)



SEM : $\lambda = 10$ nm

$M = 300,000$ X

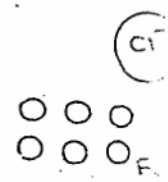
TEM : $\lambda = 0.01$ nm , $E = 1000,000$ eV

$M = 24$ Million X

2- Stress aging & microseggregation

در اثر تنش ، ساختار قطعه تغییر می‌کند و پیر می‌شود . (زمان در این aging خیلی تر نیست .) اتم ها در اثر تنش در نوک ترک از جای خودشان جدا می‌شوند و از سر راه ترک کنار می‌روند . بنابراین ترک به راحتی رشد می‌کند .

3 - adsorbtion (جذب سطحی)



← باند Cl-F سبب سست شدن باند Fe-Fe می‌شود .

... و تنش به راحتی اتم ها را کنار می زند و ترک رشد می کند ...

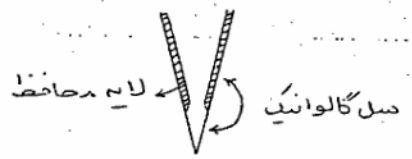
2- عوامل مربوط به حلالیت (Dissolution)

۱- در اثر تنش ، به دلیل تغییر تغییر فاز یا ... ، حلالیت در نوک ترک زیاد است .

مهاجرت یون کلراید

2- Film Formation at cracking walls

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



metal

3- Noble material enrichment

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

4- Film rupture

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

3- هیدروژن :

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

1- Hydride Formation

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

2- Hydrogen embrittlement

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

4- Mechanical

1- Tunnel pitting

Rupture

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

2- Wedging

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

Prevention :

1- Lowering stress : → افزایش زمان شکست

2- از بین بردن محیط بحرانی → آلیاژهای مس در محلول های آمونیاکی خورده می‌شوند و فولادهای ضد زنگ در محلول های حاوی Cl^-.

3- Changing alloy → مثلاً تبدیل آلیاژها به سوپرآلیاژهای مثلاً پایه نیکل، در پره های توربین هواپیما.

4- C.P.

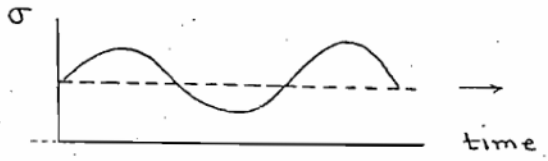
5- Inhibitors

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

7- Shot-pinning → ساچمه پاشی مقداری از تنش های باقیمانده را می‌گیرد و هم با اعمال تنش می‌توانیم دونده ی ترک را هم آوریم.
ترک که بسته شد، رشدش هم متوقف می‌شود.

Corrosion Fatigue:

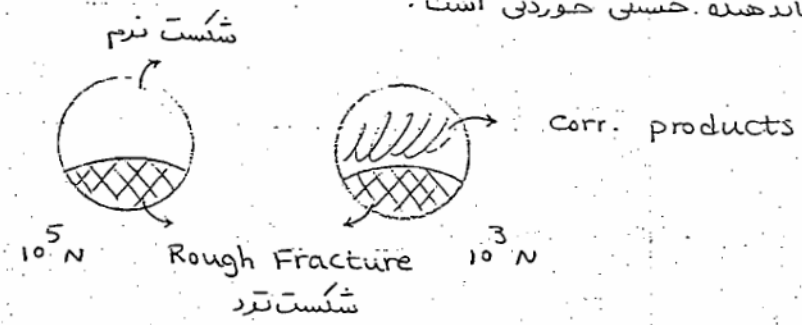
Fracture under repeated cyclic stressing.



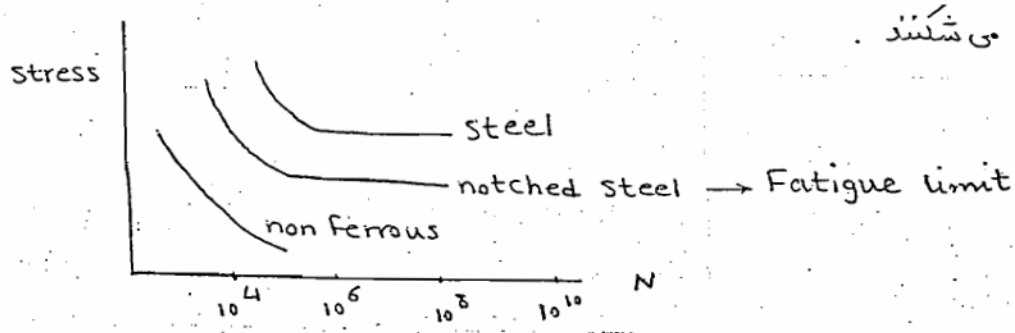
→ تنش تواتری + یک تنش اولیه که اثر همزمان این دو شدیدتر است.

اگر تنش تواتری درمحیط خورنده اعمال شود، قطعه در Fatigue limit های به مراتب پایین تر از حد واقعی‌اش دچار شکست می‌شود.

اگر سطوح شکست را مورد بررسی قرار دهیم، وجود محصولات خوردگی درمحل شکست نرم، نشاندهنده خستگی خوردگی است.



فلزات آهنی معمولاً یک تنش min دارند که اگر تنش سیکلی در آن σ به آن‌ها وارد شود، یا نمی‌شکنند، یا در زمان طولانی می‌شکنند. با notch دارکردن، این σ_{min} کاهش می‌یابد. فلزات غیرآهنی حد خستگی ندارند و هرقدر که تنش را کم کنیم، بازهم می‌شکنند.



روش های جلوگیری از ... Corr. Fatigue مانند S.C.C. است ...

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

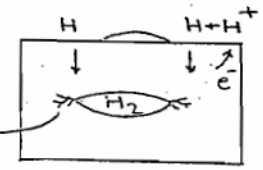
- Low cycle Fatigue : تماس محیط خورنده با قطعه تحت تنش بیشتر است. پس این حالت خطرناک تر است .

جنبه‌های مکانیکی خوردگی :

Hydrogen Damage :

هیدروژن به انواع مختلف می‌تواند سبب انهدام قطعه شود .

- Blistering (تاول زدن)



انبساط هیدروژن در اثر افزایش دما ، سبب ترک خوردن می‌شود .

تاول سطحی هنگام آبکاری فلز ، که فلز را به قطب منفی می‌بندند دیده می‌شود .

- Hydrogen Embrittlement → تولید هیدرید

- Hydrogen Attack

- Decarburization $C + 4H \rightarrow CH_4$ → از دیاد حجم و ترک

فرآیندهای تشکیل دهنده ی هیدروژن :

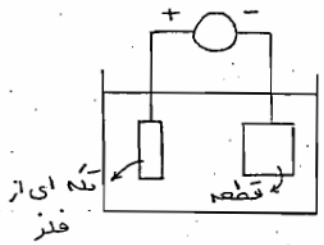
1- corrosion : فرآیند خوردگی ایجاد هیدروژن می‌کند .

2- محیط هایی که گاز H_2S دارند . (محیط های نفتی و گازی)

$H_2S + Fe \rightarrow FeS + H_2 \rightarrow$ H اتمی داخل فلز نفوذ می کند.

3- فرآیند تولید بخار. (در Boiler ها درجه حرارت بخار آب را تا 700°C بالا می برند که پره های توربین ژنراتورها را می چرخاند.)

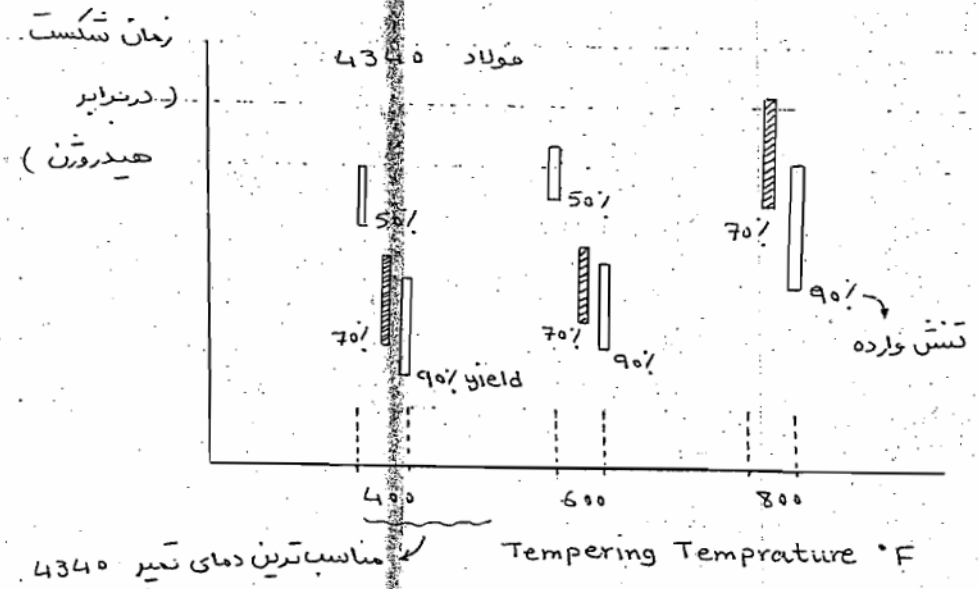
4- آبکاری فلزی electro plating :



$H_2O \rightarrow O_2 + H_2$: در پتانسیل های خیلی منفی

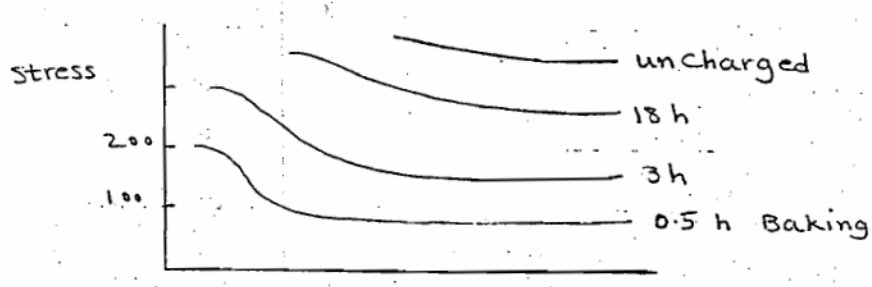
به داخل فلز می رود.

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



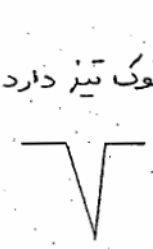
می بینیم که با افزایش استحکام (کاهش دمای تمپر) فلز درمقابل شکست مقاومت کمتری دارد. ودریک استحکام ثابت، با افزایش تنش وارده (50% و 70% و 90% تنش تسلیم) زمان شکست کوتاه تر می شود.

هیدروژن به همان صورت که وارد قطعه می‌شود، می‌توان از آن خارج شود. خطر هیدروژن در محدوده ی دمایی 80–100°C است. در دماهای کمتر از این محدوده سرعت نفوذ کم است و در دماهای بیش از آن، هیدروژن در قطعه نفوذ و از آن خارج می‌شود. پس فلزاتی را که در معرض هیدروژن بوده اند، در دمای 110°C، در یک oven به اصطلاح Bake می‌کنند تا هیدروژن ها خارج شوند.



زمان شکست نمونه‌ای که با هیدروژن شارژ شده است.

قطعه تحت تأثیر تردی هیدروژن، ترک نوک تیز دارد. چون تجمع هیدروژن تنش ایجاد می‌کند که نوک ترک را تیز می‌کند. اما در قطعه تحت S.C.C. به دلیل وجود حلالیت در نوک ترک، نوک ترک مدور است.



شکستگی هیدروژن همواره سطح شکست تردی دارد. اما در S.C.C. در خیلی از مواد حالت intergranular داریم که به راحتی از تردی هیدروژن قابل تشخیص است.

روش‌های کاهش خطر هیدروژن:

1- Using Clean Steel

2- Using Coating

پوشش‌ها:
- پوشش غیرفلزی: تا اندازه ای نفوذ پذیرند.
- پوشش فلزی: مناسبند: 1- پوشش های compact که

نفوذ هیدروژن از میان آن ها سخت است.

2- پوشش از فلزاتی که i_0 بالا دارند و اتم های هیدروژن را تبدیل می کنند به مولکول های هیدروژن. و فرصت نمی دهند که H اتمی در فلز نفوذ کند.

3- Using inhibitors

4- Removing poisons

سولفور آهن (SFe) نفوذ هیدروژن را به داخل فلز افزایش می دهد. As, Tl هم مضرند و تشکیل H_2 را به تأخیر می اندازند.

End of Mid Term

جلسه ی چهاردهم ، 84.9.1

Corrosion Prevention :

1- Material selection — دانسته های علمی + تجربیات

St. Steel	HNO_3 →	St.St. به راحتی در HNO_3، پسیو می شود.
Ni	Caustic →	محیط قلیایی. در صابون سازی و سودو...
Monel	HF	آلیاژهای نیکل بهترین ترکیب هستند.
Hast alloy	Hot HCl	
Pb	Dil H_2SO_4	
Al	atmospheric	
Sn	distilled H_2O	
Ti	Hot oxidizing →	به دلیل تشکیل TiO_2 در سطحش
Ta	Ultimate resistance	
Steel	Concentrated H_2SO_4	

Hast alloy : آلیاژهای پایه نیکل

سوپر

Monel : Ni – Cu

تانتالوم حدنهایی مقاومت به خوردگی را دارد .

2- Metal purification

در فلزات ناخالص ، ناخالصی ها محل های آند و کاتد یا Local action cell ها هستند .

3- Non metals

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

Rubber → مخصوصاً PVC برای HCl و ...

Ceramic → مشکل اصلی شان شکننده بودن آن هاست .

4) Alteration of environments

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

5) Inhibitors

inhibitor ماده ایست که اگر به مقدار کم به محیط خورنده اضافه شود ، یا آنرا کنترل می کند یا سرعت خوردگی را کاهش می دهد. مواد ممانعت کننده یا inhibitor ها بر روی کاتد یا آند یا واکنش آن ها اثر می گذارند .

inhibitor ها سه دسته اند :

- Cathodic
- Anodic
- Film Former

- Cathodic :

بر واکنش کاتدی اثر می‌کنند و با کند کردن احیای اکسیژن و هیدروژن ، خوردگی را کند می‌کنند .

1- Hydrogen Evolution Poison :

مثل Tl و As که سموم خطرناکند و تشکیل H_2 را متوقف یا کند می‌کنند . اما نمی‌توانند تولید اتم هیدروژن را متوقف کنند . خطرناکی هیدروژن به دلیل پایداری H^+

2- Oxygen Scavengers :

(خنثی‌کننده های اکسیژن)

✓- Na_2SO_3

$$Na_2SO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2SO_4$$

این واکنش‌کند است . یک سری نمک های کبالت به آن می‌زنند که سرعت واکنش را زیاد کند . اما این کار سبب افزایش املاح می‌شود .

✓- N_2H_4 هیدرازین

$$N_2H_4 + 2O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

این ترکیب بدون افزایش املاح آب ، O_2 را می‌گیرد و واکنش کاتدی احیای اکسیژن را کند می‌کند . اما ممکن است آمونیاک حاصل شود که آلیاژهای مس به آن حساسند .

✓- Zinc Salts

در نقاط قلیایی حاصل از تشکیل OH^- (که از احیای اکسیژن به وجود آمده اند) روی می‌زنند :

$$2Zn + OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

✓- فسفات ها → در محیط قلیایی رسوب می‌کنند و جلوی خوردگی آهن را می‌گیرند .

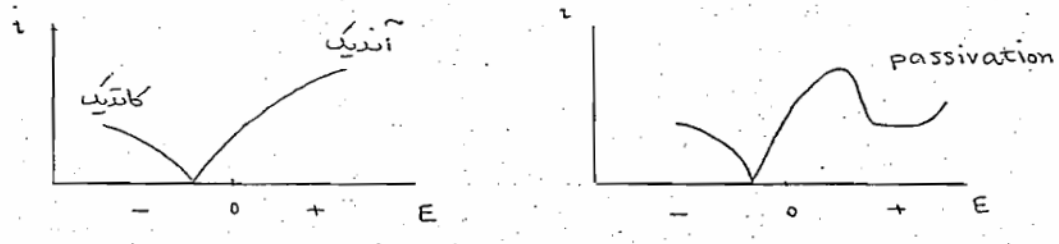
جلسه‌ی پانزدهم ، 1384.9.5

- Anodic Inhibitors :

CrO_4^{2-} ، MoO_4^{2-} (مولیبدات ها) ، تنگستات ها و به طور کلی XO_4^{n-} هایی هستند که واکنش آندی را تحت تاثیر قرار می‌دهند و خوردگی را کنترل می‌کنند . مثلاً آهن را تبدیل به اکسید آهن می‌کنند .

- کرومات پتاسیم (و اصولاً یون Cr^{6+}) بسیار سرطان زاست . ولی هنوز هم استفاده دارد .

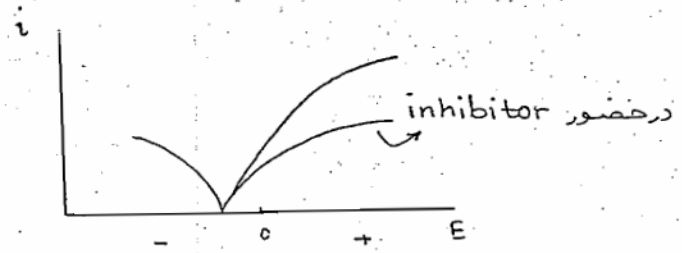
- مولیبدات سدیم : MoO_4Na_2



بدون inhibitor با inhibitor

مولیبدات سدیم نمونه را پسیو می‌کند .

عملی که برخی inh. ها انجام می‌دهند ، passivation نیست . بلکه فقط کاهش i_{corr} است .



مکانیزم عمل inhibitor ها :

فرضیه های مختلفی پیشنهاد شد ، ولی نهایتاً یک مکانیزم مورد تایید قرار گرفت .

در ادامه ، این مکانیزم ها را بررسی خواهیم کرد :

1- Oxidative Property — خاصیت اکسیدکنندگی

این فرضیه درمورد کرومات درست است. اما درمورد مولیبدات نه. چون اصلاً خاصیت اکسیدکنندگی ندارد. MnO_4^- اکسیدکننده ی قوی است. اما اصلاً به عنوان inhibitor عمل نمی کند. آب اکسیژنه هم اکسیدکننده ی خوبی است. اما آن هم inhibitor خوبی نیست. اکسیدکننده سطح هست و فلز را به منطقه pass می برند

2- Buffering Property — خاصیت بافر

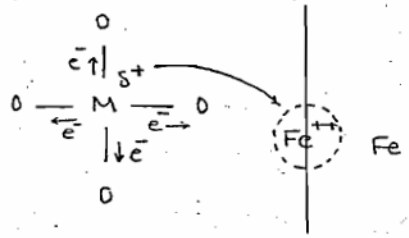
بافر ترکیبی است که pH تغییر نمی کند. این فرضیه هم رد شده است. چون مولیبدات اثر بافر ندارد. ولی inh. است. اما فسفات ها خاصیت بافر دارند، درحالیکه inh. هم هستند. مانع از اکسیدبازی شدن سطح می شوند و خوردگی را تاخیر می اندازند

3- Surface Coverage — پوشاندن سطح

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

4- Electrostatic Effect — اثر الکترواستاتیک

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



اکسیژن به دلیل تمایل به گرفتن الکترون، الکترون های پیوندش با فلز را به سمت خودش می کشد. بنابراین اتم فلز M، جزئی بار مثبت پیدا می کند و به یون Fe^{++} کامی خواهد از سطح کنده شود، نیروی دافعه وارد می کند و مانع حرکت آن می شود.

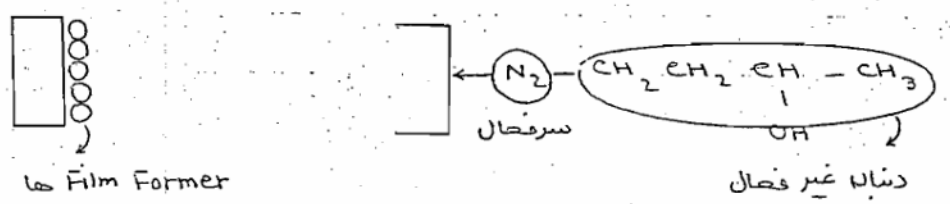
باند فلز - اکسیژن باید اندازه ی خاصی داشته باشد تا اکسیژن بتواند الکترون ها

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

- Film Forming Inhibitors :

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

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



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

Vapor Phase Inhibitors :

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

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

inh. های آندیک — هیدروکربورها Film Former ها — ممانعت کننده فاز بخار

Checking for sensitization (in intergranular corr.)

1) Chemical method :

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

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

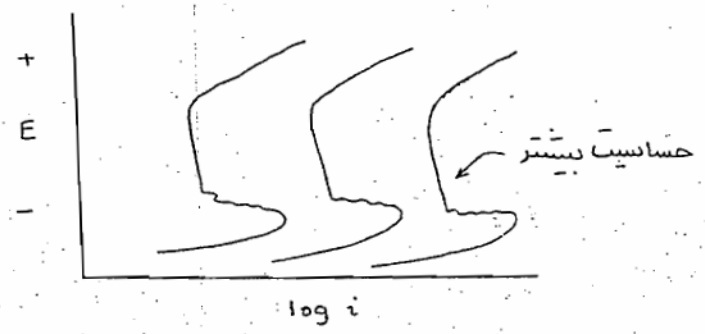
تصاویر متالوگرافی سطح ، امکان ارزیابی حساسیت فولاد را می‌دهد. در سطح نمونه ، 3 حالت ممکن است مشاهده شود :

Step	Dual	Ditch
خوردگی کمی در اطراف مرزها مشاهده می‌شود .	هم مرز خورده شده و هم خود دانه	فواصل بعاری از کروم در مرز دانه کاملاً قابل تشخیص است .

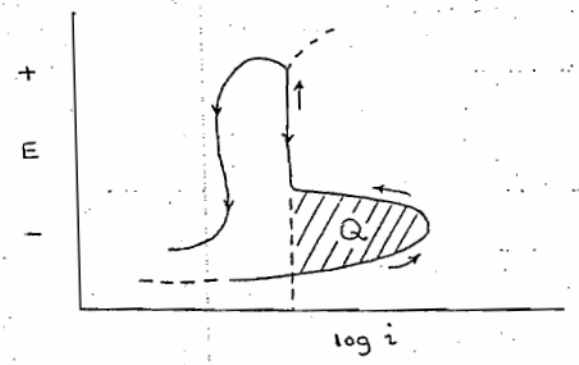
پس با بررسی سطح نمونه می‌توان گفت که قطعه کم، متوسط یا زیاد حساس شده است.

2) Electrochemical Method :

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



effect of sensitization on anodic polarization :



درمنطقه‌ی transe passive ، اگر E را مجدداً کاهش دهیم، ممکن است درمسیر جدید مشخص شده درنمودار (↑) برگردد یا درهمان مسیر قبلی. اگر نمونه حساس شده باشد، درمسیر قبلی بر می‌گردد. چون قسمت‌هایی که به دلیل حساسیت passive نشده اند، دچار خوردگی می‌شوند.

Q مقدار الکتریسیته ای است که برای حلالیت مرز دانه مصرف می‌شود.

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

پارامتر حساسیت

مقدار الکتریسیته در واحد سطح

متوسط مرز دانه

$$GBA = A_S\left(5.09 \times 10^{-3} \exp(0.347\, x)\right)$$

Grain Boundary Average — Surface area — ASTM grain size

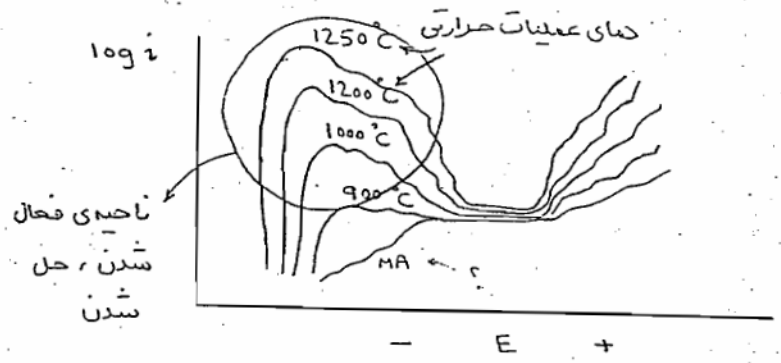
(اندازه دانه در مرز دانه موثر است . در اندازه دانه ی ریزتر ، مرز دانه ی بیشتری داریم و Q بر عدد بزرگتری تقسیم می شود .)

P_a	value
< 2	unsensitized
2-5	slightly sensitized
5-15	sensitized
> 15	Heavily sensitized → هم مرز دانه وهم خود دانه در معرض خوردگی اند .

Q را هم می‌توان به صورت هندسی بدست آورد وهم بصورت آزمایشی .

: Cathodic Polarization

به ست E های منفی پیش می رویم تا حساسیت قطعات مشخص شود .



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

با توجه به منحنی‌های فوق ، قطعه‌ای که در 900°C عملیات حرارتی شده ، اصلاً حساس نشده است .

ادامه ی بحث Corr. Prevention :

6) Design

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

مسائلی که در طراحی مهم است :

1- wall thickness

2- Reliable طراحی قابل اطمینان باشد

3- Effective طراحی موثر باشد .

4- Design rules

۱- استفاده از جوش به جای پرچ .

2- مخازن را برای تخلیه ی کامل طراحی کنیم .

3- سیستم را طوری طراحی کنیم که به راحتی بتوانیم قسمت معیوب را تعویض کنیم .

4- از تمرکز تنش و تنش اضافی در سیستم جلوگیری کنیم .

5- از تماس فلزات غیرهم جنس جلوگیری کنیم .

6- از خمش های شدید پرهیز کنیم .

7- مشخصات (جنس ، ضخامت ، ترکیب و ...) همه ی مواد را داشته باشیم .

8- روش های عملیاتی و بازرسی را رعایت کنیم .

۹- از لرزش جلوگیری کنیم .

۱۰- در نگهداری تأسیسات دقت کنیم . (جداره ها را خشک کنیم بعد هوای خشک داخل تأسیسات پمپ کنیم .)

۱۱- از نقاط داغ (Hot spot) جلوگیری کنیم .

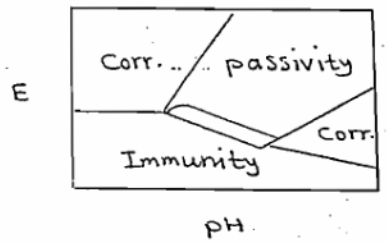
۱۲- از ناهمگنی در سیستم (از نظر غلظت و دما و ...) جلوگیری کنیم .

جلسه‌ی هفدهم ، 13 . 9 . 1384

7) Cathodic Protection (C.P.)

اگر بتوانیم الکترون های حاصل از فلز را به آن برگردانیم ، دیگر خوردگی صورت نمی گیرد .

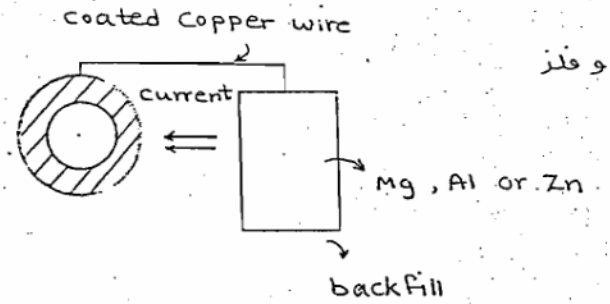
In 1844, Davy used C.P. in British navy.



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

حفاظت کاتدی به دو شکل صورت می‌گیرد :

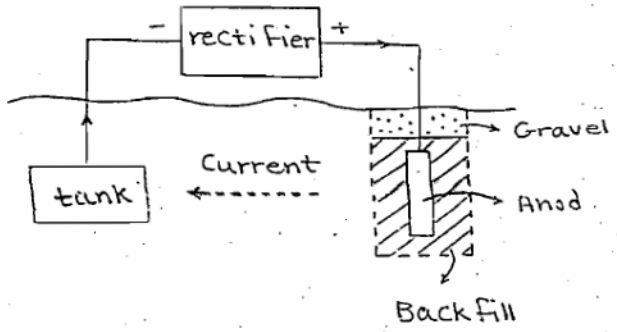
- Sacrificial Anod آند فداشونده



آند فدا شونده به فلز الکترون می دهد و فلز خورده نمی‌شود .

- Impressed Current جریان القایی

جریان را از یک منبع DC به فلز می دهیم .

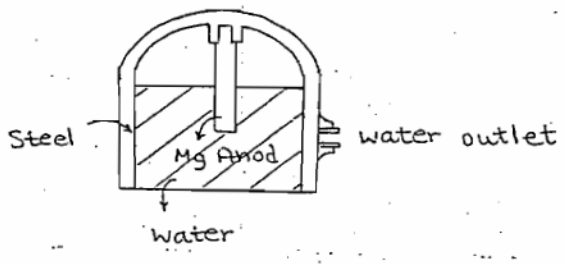


اساس این روش این است که فلز باید در داخل الکترولیت (مثلاً زمین یا ...) غوطه ور باشد.

قطعه ی مورد حفاظت به قطب منفی وصل می شود. آند فقط برای برقراری مدار جریان است و نقش دیگری ندارد.

Backfill : گچ + بنتونیت + کربن (که هدایت داشته باشد). و می تواند به طور یکنواخت الکترون ها را به زمین انتقال دهد.

مثال : مخزن آب گرم کن :



در سیستم ... Impressed ، معیار انتخاب جریانی که باید اعمال کنیم، $i_{corr.}$ است.
و این مقدار جریان به rectifier ، set می شود.

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

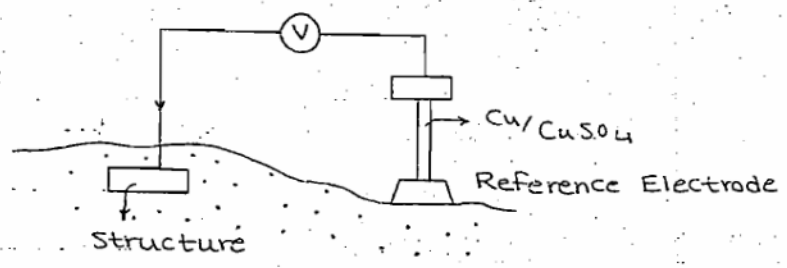
پس دو معیار را باید درنظر بگیریم که برایمان خیلی مهم هستند :

۱- جریان کاهمان i_{corr} درمحیط است .

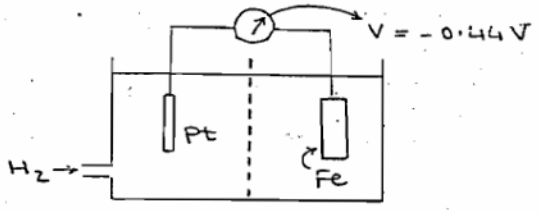
2 - پتانسیل ← باید کمتر از $-0.65\ V$ (خط بین Fe و Fe^{2+} دردیاگرام پوربه در الکترود استاندارد پلاتین ...) باشد . که این برابر $E = -0.85\ V$ در استاندارد $Cu/CuSO_4$ باشد .

درکمتر از این پتانسیل ، فلز حفاظت نمی‌شود و اگر پتانسیل خیلی بیشتر باشد ، چون محیط مرطوب است ، H_2O تجزیه می‌شود به H_2 و O_2 و دراین حالت H_2 وارد قطعه می‌شود و مشکل ساز می‌شود .

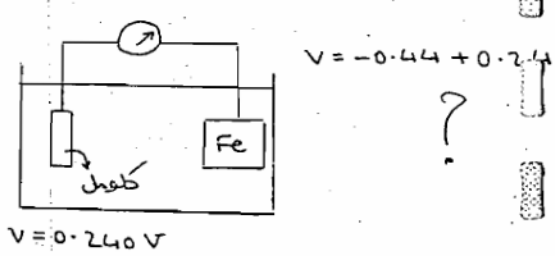
پس پتانسیل حفاظت ، $-0.85\ V$ است ، در الکترود $Cu/CuSO_4$.



$Cu/CuSO_4$ هم یک الکترود استاندارد است ، مثل الکترود پلاتین .



الکترود پلاتین



الکترود $Cu/CuSO_4$

برای تعیین ، برای آند فداشونده ، از جدول زیر استفاده می‌کنیم :

	Mg	Zn	Al-Sn
Theoretical Consumption lb/ampere.year	9	23	6.5
Actual Consumption lb/ampere.year	18	25	16-20
Potential v.s. $Cu/CuSO_4$	-1.7	-1.15	-1.3

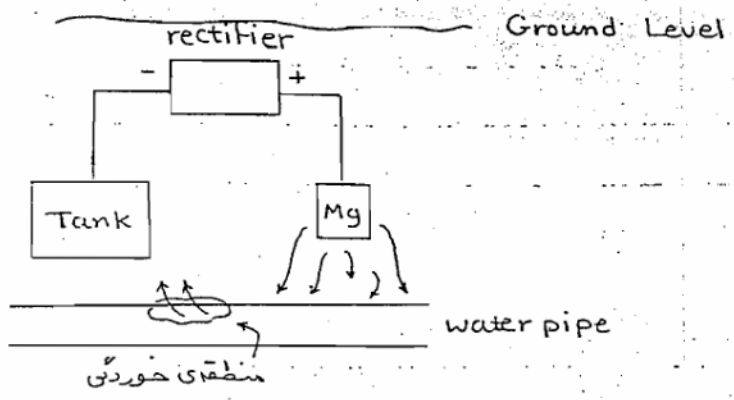
این پتانسیل ها قدرت الکترود را برای رساندن الکترون نشان می دهد.

$E^\circ_{Mg} = -1.9\ V$ $\quad E^\circ_{Zn} = -2.6\ V$ $\quad E^\circ_{Al} = -1.6\ V$

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

که در ... Impressed استفاده می‌کنیم به قطب + وصل است و جریان هم به آن می‌شود . از روی مقدار Loss (از جدول بالا) مقدار ماده ی لازم را پیدا می‌کنیم معمولاً از پلاتین یا تیتانیوم پلاتینی شده استفاده می‌شود .

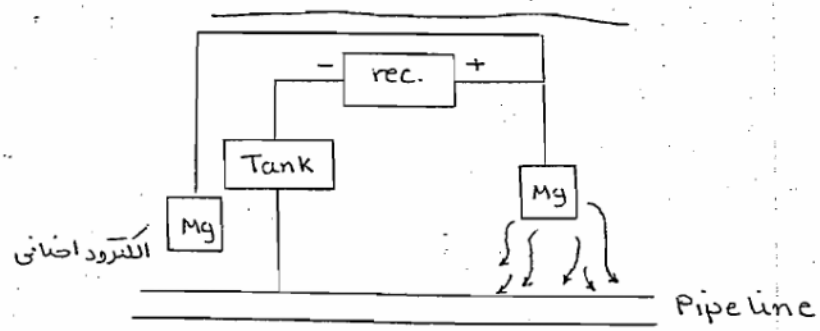
Stray Current : جریان های سرگردان



جریان‌ها وارد خاک شده و از طریق آن به لوله می‌رسد و سبب خوردگی آن می‌شود .

مثلاً می‌بینیم که نزدیک پمپ بنزین (که تانک آن زیر زمین حفاظت می‌شود ،) لوله‌ی آب ترکیده است .یا در ایستگاه های مترو و قطارهای برقی که ولتاژ شدیدی بطور ناگهانی وارد می‌شود ، این ولتاژ به پتانسیل حفاظت لوله‌های اطراف آن اثر می‌گذارد و سبب خوردگی می‌شود .

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



به این ترتیب لوله هم حفاظت می‌شود .

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

جلسه ی هجدهم ، 1384.9.15 -

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

1- محیط :

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

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

2- خورندگی محیط

304 St.St :

	Corr. rate (mpy)	Corr. rate (mpy)
$N\ H_2SO_4 + 10^{-2}\ M\ NaCl$	.14	0.025
		پس از حفاظت
$10\ N\ H_2SO_4 + 10^{-5}\ M\ NaCl$	1930	0.016

3- شرایط محیطی

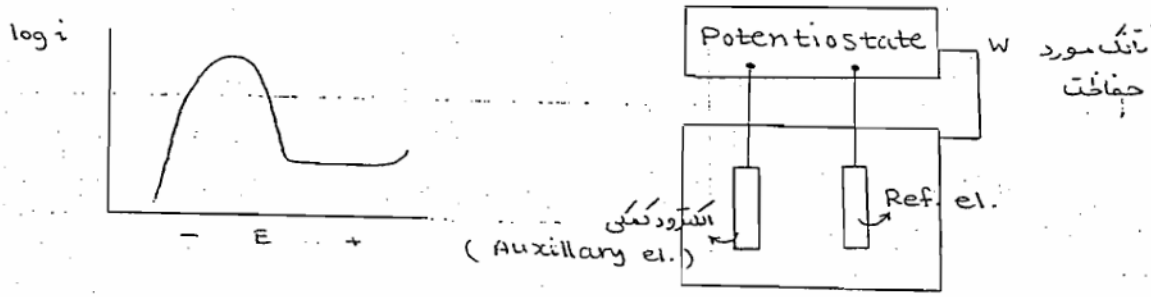
4- قدرت پرتاب و طراحی

در جایی که آنقدر مقاومت بین آند و محیط بالاست که آند نمی تواند با پتانسیل -0.85 V الکترون ها را به محیط بدهد ، باید از فلز قوی تر (Mg) استفاده کنیم که قدرت

پرتاب الکترون را داشته باشد.

8.). Anodic Protection

برخی فلزات active - passive هستند و می‌توانند در یک $i_{pass.}$ خورده شوند. اگر فلز یا سازه را در شرایط passive نگه داریم محافظت می‌شود. در مورد مخزن‌های فولادی حاوی اسید سولفوریک، می‌توانیم از طریق حفاظت آندی کاری کنیم که لایه‌ی داخلی مخزن خورده نشود.



(از پتانسیوستات، سه ترمینال خارج می‌شود، که به الکترود کمکی، الکترود مرجع و سازه‌ی مورد حفاظت اتصال می‌یابد.)

Potentiostate، پتانسیل را به سمت E های مثبت‌تر می‌برد تا به $E_{pass.}$ برسد. سپس پتانسیل را در همان جا نگه می‌دارد. در این حالت سازه با $i_{corr.}$ کمتری خورده می‌شود. پتانسیوستات باید به سیستم جریان دهد. به دو صورت:

۱- i را آنقدر افزایش می‌دهیم تا به $i_{critical}$ برسد و بعد کاهش یابد و سازه با $i_{corr.pass.}$ خورده شود.

۲- 2

Env.	°F		Current Density mA/ft^2 To Passivate	/ To Maintain
H_2SO_4 M	75	316 St.St.	2100	11
15%	"	304	390	67
45%	"	304	165,000	830
93%	"	Mild steel	4400	11
H_3PO_4 75%	"	"	38,000	19,000

می‌توانیم به راحتی انتخاب کنیم.

فولاد معمولی در اسید غلیظ‌تر راحت‌تر پسیو می‌شود. (از بالا به سمت پایین در جدول.)

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

مکانیسم حفاظت کاتدی و آندی :

✓ آندیک برای فلزات active-pass. به کار می‌رود. اما حفاظت کاتدی برای همه‌ی فلزات (از نظر کاربردی).

✓ از نظر خوردگی : حفاظت کاتدی : کم یا متوسط.
حفاظت آندی : متوسط تا شدید.

✓ از نظر هزینه‌ها : هزینه‌ی نصب : در آندی بالاست (پتانسیوستات)
هزینه‌ی عمل و کاربرد : هزینه نگهداری حفاظت آندی کمتر است. در حالیکه در حفاظت کاتدیک، هزینه‌ی عمل بالاست، باید پتانسیل‌ها را بطور مرتب، چک کنیم.

مثبت‌تر از $-0.85\ V$ ← اصلاً حفاظت نمی‌شود.

منفی‌تر شدن از $-0.85\ V$ ← آب که در پوشش‌ها نفوذ می‌کند، تجزیه می‌شود، هیدروژن زیر پوشش جمع می‌شود که این سبب تاول زدن پوشش و شکستگی آن می‌شود.