

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



مهندسی متالورژی و مواد



خوردگی و اکسیداسیون:

Corrosion & Oxidation:

1. Corrosion Engineering , Fontana : مراجع :
2. Corrosion and corrosion control , Uhliy
3. An introduction to metallic corrosion , U Evans
4. Corrosion handbook , Uhliy
5. Corrosion control , Shewier
6. Corrosion and oxidation of metals , Evans

سرفصل مطالب :

1- تعاریف خوردگی

2- اصول خوردگی (اصول الکتروشیمیایی)

3- انواع خوردگی (یکنواخت، حفزهای، تساری و...)

4- روش های کنترل خوردگی (حفاظت کاتدی، ممانعت کننده ها، پوشش ها و...)

5- ترمودینامیک خوردگی (اصول، دیاگرام های پورب)

6- سینتیک خوردگی (پلاریزاسیون و مکانیزم های خوردگی)

7- تئوری های مدرن خوردگی (تئوری پتانسیل یا دانسیته ی جریان مختلط)

8- پدیده های مختلف خوردگی (توجیه توسط پلاریزاسیون)

تعاریف خوردگی:

1- انهدام یا تخریب فلزات یا آلیاژها توسط فعل و انفعالات یا واکنش با محیط

2- از بین رفتن خواص مواد در اثر عوامل غیر مکانیکی مثل عوامل شیمیائی: سختی و استحکام

فلز کاهش می یابد. براق بودن سطح از بین می رود و کلاً خواص اذیت پیدا می کند.

3- فرایند عکس فرایند های استخراج فلزات

* قانون کلی: هیچ فلزی در طبیعت تمایل ندارد بصورت فلز باقی بماند و تمایل به واکنش

دادن دارد اما سرعت این واکنش برای فلزات مختلف فرق دارد بجزایری تمامی فلزات با سرعت

های مختلفی بازگشت می یابند.

تقسیم بندی خوردگی بر اساس رطوبت محیط:

1- خوردگی خشک: اتمسفری
2- خوردگی تر: در محلول ها، آب ها، بازها، اسیدها

خوردگی خشک :

عوامل موجود در اتمسفر : CO - CO_2 - SO_2 - SO_3 - O_2 - گرد و غبار (رسوب)

تشکیل میدهند) - Cl_2 (عامل خورنده قوی، در محیط‌های دریایی) - NO_2 و NH_3 (در

محیط‌های انرژیک)

این عوامل با فلزها واکنش می‌دهند در نتیجه خوردگی آنها ایجاد شده و فلزات را اکسید می‌کنند.

خوردگی تر :

بیشترین محیط خورنده، آب‌ها هستند و به خاطر بسیاری از پارامترهای دیگر از جمله نزدیکی به آب‌های

آزاد، بسیاری از تجهیزات کنار دریاها هستند از جمله پالایشگاه‌ها.

عوارض ناشی از خوردگی فلزات در سازه‌های صنعتی :

1- کاهش راندمان تولید : از کار افتادن یک خط تولید

2- بالا رفتن هزینه‌های تعمیر و نگهداری

3- آلودگی محصولات صنعتی : اگر قوطی کسرو خورده شود، ماده غذایی درون آن ناسد

می‌شود. گاهی اوقات کیفیت خود قطعه نیز کاهش می‌یابد.

4- خطرات فاجعه آمیز : خوردگی لوله های انتقال سوخت در نیروگاه های اتمی

سازه های فولادی عمری بین 50 تا 60 سال دارند و اکثر قطعات نیز فولادی هستند. سعی

ما بر این است که مواد مهندسی به جای فولاد بکار بریم تا خوردگی کمتر اتفاق افتد. مثل بتون

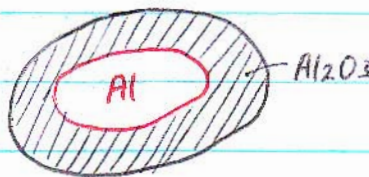
5- آلودگی محیط زیست : هر تخریبی نهایتاً به آلودگی محیط زیست می انجامد.

بهره گیری از واکنش های خوردگی (واکنش های اکسیداسیون - احیاء) :

1- آبخاری یا پوشش دهی

2- آندازینگ Al : برای اینکه سطح آن پایدار شود : سطح آن را اکسید می کنند

(Al_2O_3) که سرامیک پایداری است. در واقع یک پوشش سرامیکی ایجاد کرده ایم.



3- الکتروایج ، الکترو پولیش

4- ماشین کاری الکتروشیمیایی : خالی کردن استوانه توپ در بتظور ساخت لوله های تانک

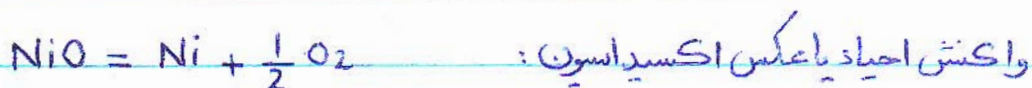
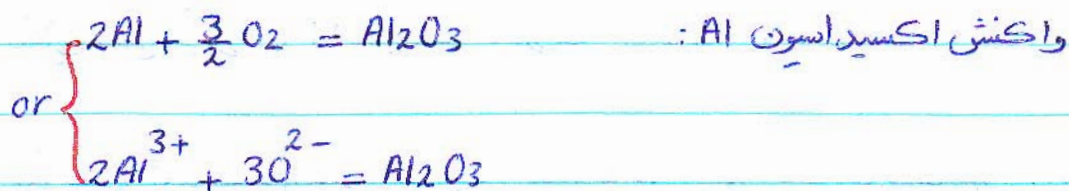
چون جنس لوله قوی العاده سخت و محکم است ، توسط محلول های شیمیایی

6- الکترولیز مس

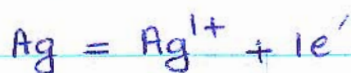
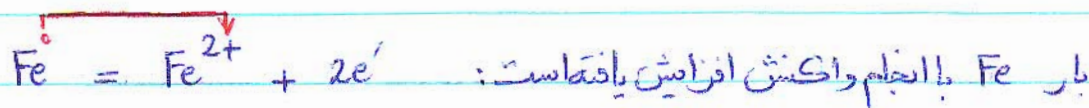
5- باتری ها، پیل ها

مس در معدن را از طریق الکترولیز خالص سازی می کنیم

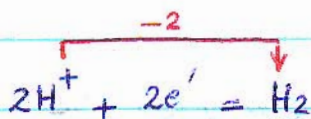
واکنش های اکسیداسیون و احیاء:



* تعریف دیگر واکنش اکسیداسیون:



Cu و Ni دو ظرفیتی هستند اما Ag تک ظرفیتی است



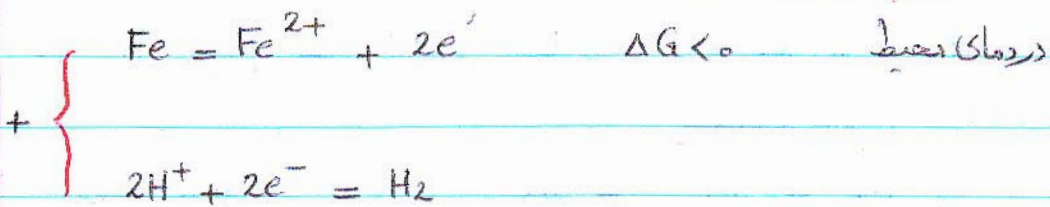
* واکنش های احیاء: (کاهش بار)

واکنش‌های احیاء الکترون مصرف می‌کنند اما واکنش‌های اکسیداسیون الکترون یا جریان تولید می‌کنند.

اصل. واکنش‌های خوردگی همواره حاوی واکنش‌های احیاء و اکسیداسیون هستند و بار نهایی خنثی می‌گردد. (اصل خنثی سازی بار الکترونی)

اما بعضی اوقات خوردمان کاری می‌کنیم که بارها خنثی نشود تا جریان تولید شود: باطری‌ها اما در واکنش‌های طبیعی خوردگی، بار نهایی خنثی می‌شود.

مثال. خوردگی آهن در محیط آبی:



پس Fe^{2+} تولید شده و گاز H_2 بصورت حباب از آب خارج می‌شود.

واکنش اول اکسیداسیون و واکنش دوم، احیاء است.

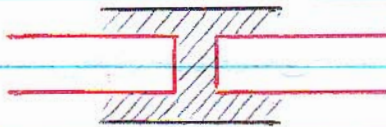
در واکنش خوردگی (نهائی) نباید بار e^- وجود داشته باشد.

انتخاب یک ماده مهندسی:

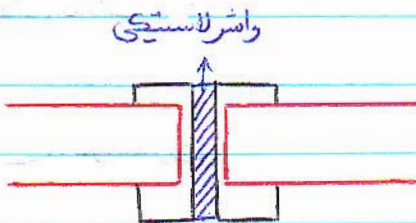
1. خواص مکانیکی: استحکام، سختی، انعطاف پذیری و...

2. قابلیت جوشکاری: ساده ترین روش اتصال فلزات

راه های زیادی برای اتصال وجود دارد مثلاً برای اتصال دولوله:

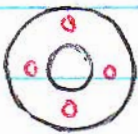


پیچ کردن دولوله:



فلنج کردن:

خورد فلنج ها یا به لوله جوش می خورند یا پیچ و مهره



می شوند، اما فلنج ها با پیچ و مهره به هم وصل میشوند.

4* ارزش یا هزینه های اقتصادی

3. میزان در دسترس بودن

6. سازگاری با محیط زیست یا بازآورد شدن

5. ایمنی محصول

8. مقاومت به خوردگی (بعث این درس)

7. کیفیت سطح

* آلیاژهای Mg خیلی سبک هستند (سبکترین سازه) اما مقاومت به خوردگی ندارند

مبانی خوردگی:

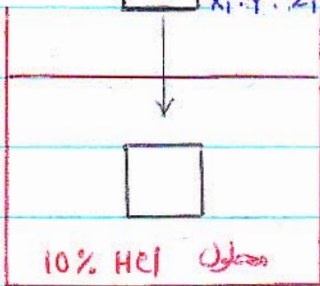
1- الکتروشیمی 2- ترمودینامیک خوردگی 3- سینتیک خوردگی (مهم)

4- متالورژی آلیاژها و محصولات خوردگی 5- بررسی‌های سطح

سرعت خوردگی:

ΔG واکنش‌های خوردگی منفی است بنابراین انجام می‌شود. اما برای مواد مختلف با سرعت‌های مختلف.

وزن اولیه: W_1
 سطح جانبی: A
 W_1
 ابعاد: X_1, Y_1, Z_1



آزمایش غوطه‌وری:

در مدت زمان t داخل محلول است.

مثال: آهن را در محلول 10% HCl به مدت 72 ساعت قرار می‌دهیم. سرعت خوردگی را بدست آوریم.

ابعاد: $1 \times 2 \times 3 \text{ cm}^3$

$$A = (1 \times 2) \times 2 + (1 \times 3) \times 2 + (2 \times 3) \times 2 = 22 \text{ cm}^2$$

وزن نهایی: W_2

$$C.R. (mpy) = \frac{534 \Delta W}{D.A.T}$$

86.7.8 (9)

$$\frac{m}{V} = (\text{gr}/\text{cm}^3) \text{ دانسیته } : D$$

ΔW : کاهش وزن (mgr)

T : زمان (hr)

A : سطح (in^2)

$$\text{mpy} = \frac{\text{mils}}{\text{year}} = \frac{\text{mili Inch}}{\text{year}}$$

$$1 \text{ mils} = 25 \mu\text{m}$$

عدد 534 ضریب تبدیل واحد است.

$$D_{Fe} = 7.8 = \frac{W_1}{1 \times 2 \times 3} \Rightarrow W_1 = 46.8 \text{ gr} = 46.8 \times 10^3 \text{ mgr}$$

$W_2 = 45 \text{ gr}$ (W_2 وزن نهایی) بر وسیله ترازو اندازه گیری می شود.

$$\Delta W = W_1 - W_2 = 1.8 \text{ gr}$$

$$C.R = \frac{534 \times 1.8 \times 10^3 (\text{mgr})}{7.8 \times 22 \times 72 (\text{hr})} = 77.8 \text{ mpy} = 77.8 \frac{\text{mili inch}}{\text{year}}$$

$$= 77.8 \times 25 \frac{\mu\text{m}}{\text{year}} \approx 1.945 \frac{\text{mm}}{\text{year}}$$



یعنی اینکه ضخامت قطعه پس از یک سال 1.945 mm خورده میشود.

$$IP_y \left(\frac{\text{Inch}}{\text{year}} \right)$$

$$IP_y = 10^{-3} \text{ mpy}$$

$$\frac{\mu\text{m}}{\text{year}} = \text{mpy} \times 25$$

$$\frac{\text{mm}}{\text{year}} = 10^{-3} \times 25 \times \text{mpy}$$

موارد بالا برای ضخامت برد یعنی چقدر از ضخامت خورده می شود.

گاهی اوقات خوردگی را بر حسب وزن بیان می کنند :

$$mdd \text{ (mg / dm}^2 \cdot \text{day)} = 696 \times D \times IPy = 696 \times 10^3 D \text{ mpy}$$

در مورد ضخامت خوردگی گاهی "سرعت نفوذ خوردگی" بجای آن استفاده می شود و گاهی

در مورد وزن از "سرعت خوردگی" استفاده می شود. به ترتیب: C.P.R - C.R

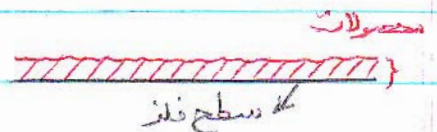
$$\text{corrosion rate (C.R or C.P.R)} \left(\frac{\mu\text{m}}{\text{year}} \right) = \frac{(87600) \Delta W}{D \cdot A \cdot T}$$

\uparrow mgr
 \downarrow gr/cm³ \downarrow cm² \downarrow hr

موارد بالا مربوط به خوردگی تر بود. خوردگی از نظر مورفولوژی دو گونه است:

2- موضعی

1- یکنواخت



نکته. در رابطه $\frac{\Delta W}{D \cdot A \cdot T}$ ، A تغییر می کند اما می توان متوسطی از A را در نظر گرفت

رابطه فوق برای خوردگی یکنواخت است نه موضعی

* برای بیان خوردگی موضعی چند روش وجود دارد:

1- تعداد حفزات در سطح (دانشیه حفزات) } برای وقتی که حفزات نزدیک بهم هستند

www.iran-mavad.com

2- عمیق ترین حفرات که موجب سوراخ شدن قطعه ای شود.

3- فاکتور حفره دار شدن: (pitting factor)

نسبت عمق حفره به دهانه حفره : $P.F = \frac{P}{\Phi}$ بدون ریبانشیون

هرچه P.F بزرگ تر باشد، حفره پر خطر است. زیرا سرعت رشد بالادری دارد یا نفوذش

به داخل فلز خطرناکتر است. P.F در واقع نسبت رشد در عمق به رشد در سطح است.

معیار خوردگی فلزات در محیط های متداول (معمولی):

محیط متداول مثل دریاها، اتمسفر، سردخانه ها و ...

1. $C.R (mpy) < 5 (mpy)$ ← خوردگی کم یا قابل قبول

2. $5 (mpy) < C.R (mpy) < 50 (mpy)$ ← خوردگی متوسط * (حدهایی)

3. $C.R (mpy) > 50 (mpy)$ ← خوردگی زیاد (غیر قابل قبول)

* بسته به نوع کاربرد: برای تانک ذخیره آب مناسب است اما برای سرباره نه.

استانداردهای خوردگی:

BS - DIM - ASM - ASTM - NACE

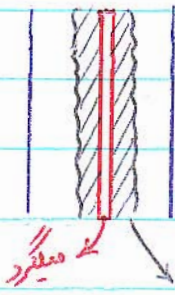
NACE : انجمن مهندسی خوردگی آمریکا

ASTM : انجمن کیمیا مواد

DIN : استاندارد آلمانی

BS : استاندارد بریتانیایی

مثال 1. خوردگی آرماتور در بتن $C.R (mpy) < 1 (mpy)$



محصولات خوردگی موجب افزایش حجم 7 تا 12 برابری

بتن شده \Rightarrow در راستای 45° ترک در بتن بوجود می آید.

(T_{max}) زیرا بتن تنش برشی را نمی تواند تحمل کند.

2. خوردگی مخزن بزرگ آب یانفت $C.R (mpy) < 5 (mpy)$

مخزن های فوق را از فولادهای معمولی می سازند و داخل آن را پوشش PVC میدهند.

3. خوردگی سیم ارتدشنی در دهان $C.R (mpy) < 0.1 (mpy)$

معمولاً از $NiTi$ (نایتانول یا Nitinol) یا $Stainless\ steel$ می سازند.

4. خوردگی ایپلنت داخل بدن $C.R (mpy) < 0.01 (mpy)$

در مورد چهارم حساسیت نسبت به خوردگی بیشتر است زیرا در غیر این صورت کاتد های فلزی وارد بزن شده و صدمه وارد می کنند.

همه استانداردهای فوق سرعت خوردگی مجاز را تعیین می کنند.

هبانی الکتروشیمیایی خوردگی:

الکتروشیمیایی واکنشی است که اولاً شیمیایی بوده ، تماماً تبادل الکترون در آن صورت می گیرد.

اگر واکنش دهنده ی الکترون باشد : اکسیداسیون - آند

اگر واکنش گیرنده ی الکترون باشد : احیاء - کاتد

این واکنش ها در سطحی انجام می شود که قابلیت تبادل الکترون دارند . سطحی که در آن

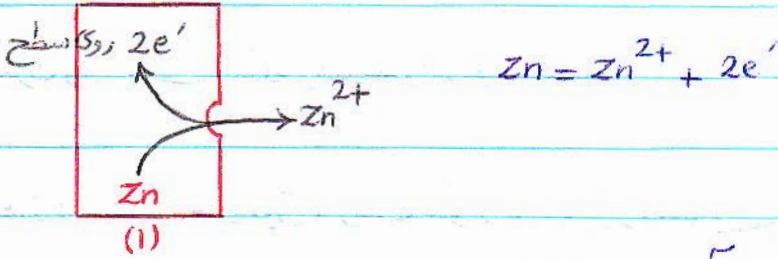
اکسیداسیون انجام می شود یعنی الکترون به سطح داده می شود ، آند می گویند .

سطحی که در آن احیاء انجام می شود یعنی الکترون از سطح می گیرد ، کاتد نام دارد .

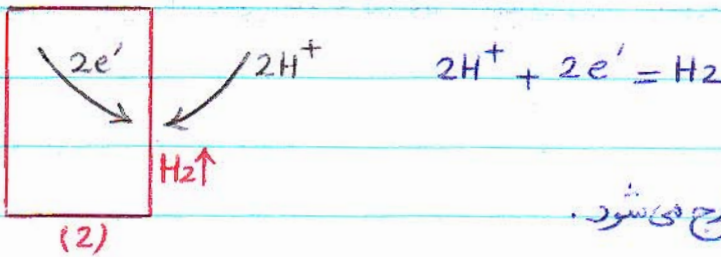
عناقی ها واکنش اکسیداسیون و احیاء ندارند چون تبادل الکترون انجام نمی دهند

در نتیجه مانع خوبی برای خوردگی هستند .

ظرفیت غالب روی (Zn) +2 است ظرفیت های +1 و +4 آن کمتریه بیشتر.

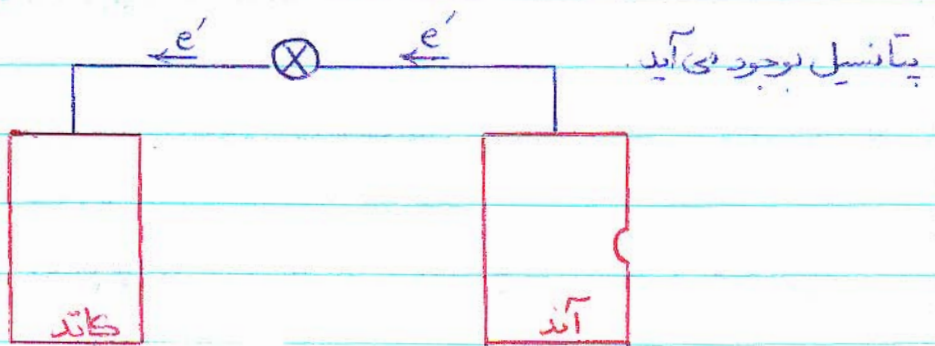


کاتيون‌ها و آنيون‌هاى زير در آب وجود دارند:

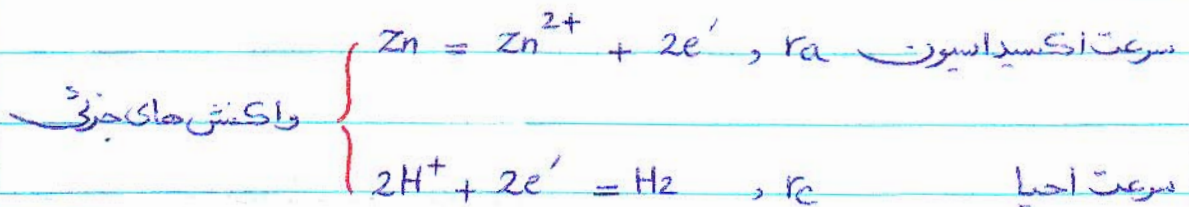


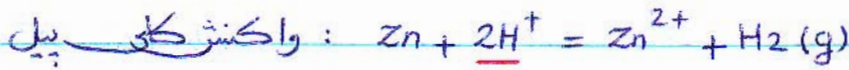
H_2 بصورت حباب از آب خارج می‌شود.

اگر (1) و (2) را به هم وصل کنیم، یک پیل الکتروشیمیایی بوجود می‌آید چون یک



به هر مجموعه‌ای از آند و کاتد که بالانس میشوند، پیل الکتروشیمیایی می‌گویند.





محیط اسیدی

در نتیجه : واکنش آندی : اکسیداسیون

واکنش کاتدی : احیا (Reduction) - کاهش

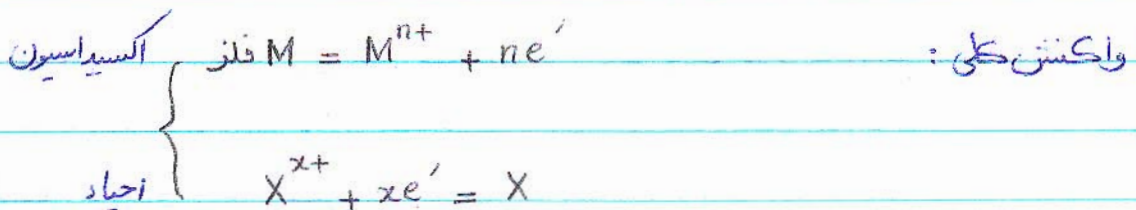
اصل سینتیک : $r_a = r_c$ { تعادل سینتیکی } یعنی :

با همان سرعتی که الکترون تولید می شود ، با همان سرعت هم الکترون مصرف می شود

در واقع اگر پیل به تعادل برسد : باطری تمام می شود . در باطری ها نمی خواهیم ، همدیگر

را خنثی کنند برای همین بین این دو مقاومت قرار می دهیم . اگر بین این دو

سیم بدون مقاومت قرار دهیم دو واکنش به تعادل می رسند .



واکنش کاتدی (احیاء)	واکنش آندی (اکسیداسیون)	مثال
$Fe^{2+} + 2e' = Fe$	$Fe = Fe^{2+} + 2e'$	یونیزاسیون فلز
$Cu^{2+} + e' = Cu^+$ کاهش ظرفیت	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e'$ تبدیل یون به ظرفیت بالاتر	

گازی شدن آنیون $2Cl^- = Cl_2 + 2e'$ | $Cl_2 + 2e' = 2Cl^-$ تبدیل گاز به آنیون



(واکنش‌های حلال آب)

سه واکنش مشخص شده: این‌ها مربوط به آب هستند. در هر محیط آبی این واکنش‌ها دیده می‌شوند.

واکنش‌های (1) و (2) در محیط‌های اسیدی انجام می‌شوند (H^+) اما واکنش (3)

در محیط خنثی یاقلیاتی (OH^-) انجام می‌شود.

* هر یک از این واکنش‌های کاتدی را با واکنش‌های آندی جمع کنیم به معادله

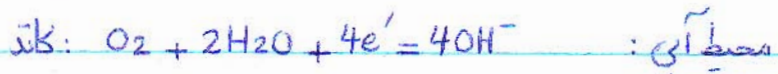
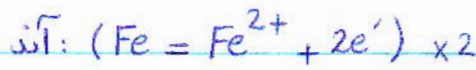
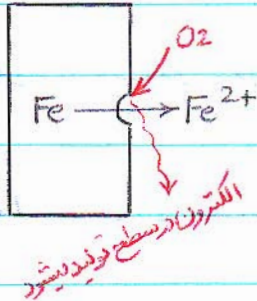
کلی پیل می‌رسیم {واکنش خوردگی}

اصل بنیاد: همه فلزات تمایل به خوردگی دارند {بازریافت نمی‌شوند}

حتی پلیرها هم بازریافت نمی‌شوند اما با سرعت فوق العاده کم.

Pt (پلاتین) هم خورده می‌شود اما در مقایسه با آهن با سرعت خیلی کم.

خوردگی آهن در محیط آبی:



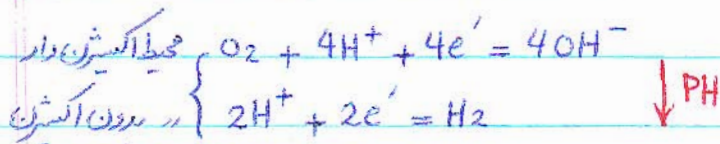
اجزای آب: O_2 , H^+ , OH^- : عامل اکسیدکننده است خوردش ایجاد

شده و Fe را اکسید می کند. چون محیط آبی است پس O_2 زیاد است. اگر اسیدی بود، H^+ زیاد داشتیم.

محیط های آبی خنثی: آب دریاها - آب رودخانه ها - رطوبت کندها شده (سطح را تری کند)

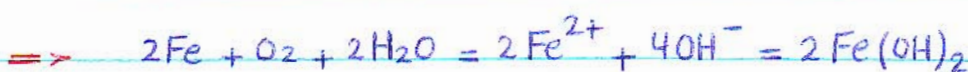
اگر محیط آبی اسیدی بود ($PH < 7$) در چنین محیطی اگر O_2 خواهد ایجاد شود یکی از

واکنش های زیر را داریم:



هرچه PH کمتر باشد واکنش پائینی محتمل تر است چون پتانسیل آن منفی است و عامل H^+

فعال تر بوده و عامل اکسید کننده ندارد.



$Fe(OH)_2$: هیدروکسید فرو

آهن با ظرفیت دو: فرو آهن با ظرفیت سه: فریک

$Fe(OH)_2$ در محیط اکسیدان دار پایدار نبوده و در محیط آبی چون اکسیدان زیاد است پس:



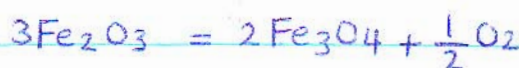
$Fe(OH)_3$: هیدروکسید فریک - زنگ آهن (رنگ: قرمز مایل به قهوه‌ای) در

ضمن اکسید کامل نیست و هیدروکسید است. اگر آن را حرارت دهیم

آب خود را از دست می‌دهد.



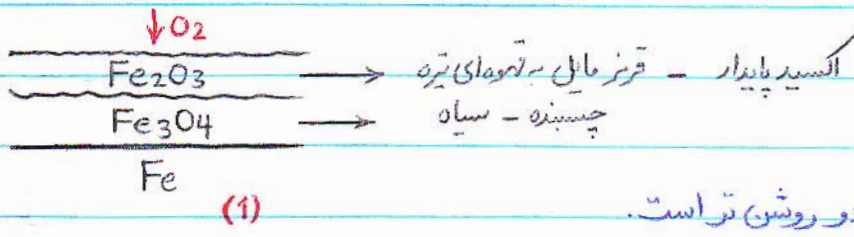
Fe_2O_3 : اکسید آهن (هماتیت) ← قرمز مایل به قهوه‌ای تیره



Fe_3O_4 : مگنتیت (مغناطیسی) . اکسیدان در هماتیت بیشتر است. $(\frac{4}{7} < \frac{3}{5})$

مگنتیت سیاه رنگ است.

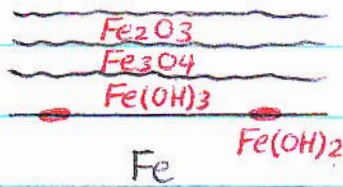
چون میزان O_2 در هماتیت بیشتر است پس باید در تماس با اکسیدان جویاشد:



هیدروکسید ← اکسید آب دار (اکسید پایدار)

اکسید ← هیدروکسید بدون آب (پایدارتر)

اولین ذراتی که روی سطح تشکیل می‌شوند به ترتیب زیر است:



محصولات آهن متخلخل است. به دو علت:

رشد زنگ آهن خود تخلخل ایجاد می‌کند چون

بصورت آبناشته‌ای است. علت مهم‌تر: آهن مرتب دارد آب خود را از دست می‌دهد و

جای آن را تخلخل می‌گیرد. و 7 الی 12 برابر حجم محصولات را افزایش می‌دهد.

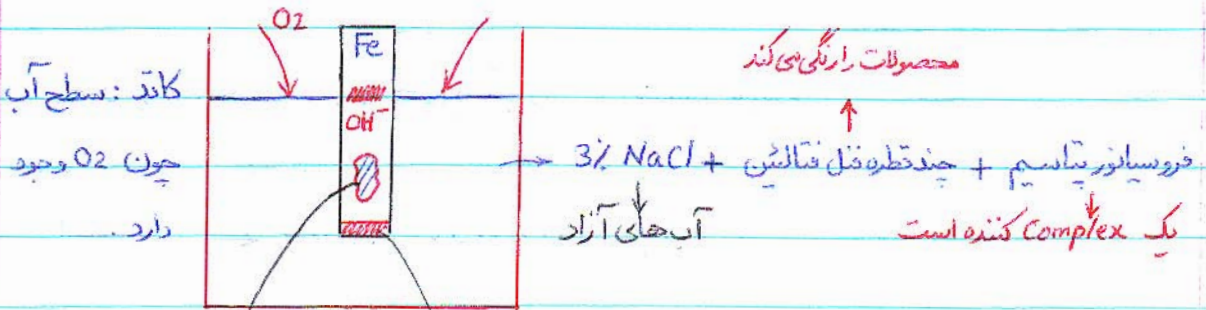
تخلخل یک عامل اصلی برای ادامه اکسیداسیون است زیرا عامل اسیدی مثل Cl^- و O_2 به

سطح Fe راه می‌یابد. بهترین پوشش برای جلوگیری از ادامه اکسید شدن پوشش شکل (1)

است. این پوشش در حد محیط‌های اتمسفری از ادامه اکسیداسیون جلوگیری می‌کند و خیلی

پایداری نیست

* آزمایش :



محصولات را رنگی می کند

فروسیانور پتاسیم + چند قطره نل فالتسین + 3% NaCl + آب های آزاد
یک Complex کننده است

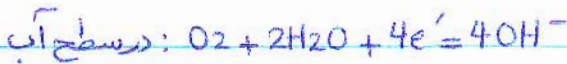


کم رنگ $Fe(OH)_2$

پر رنگ $Fe(OH)_3$

آبی Fe^{2+}

محلول را 3% انتخاب کرده ایم تا سرعت اکسیداسیون



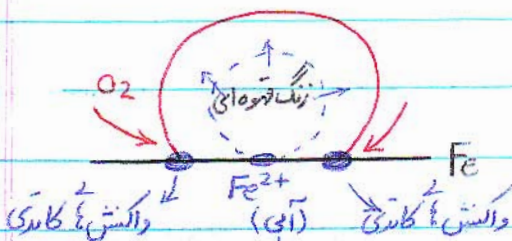
زیاد شود

چون نل فالتسین زده ایم OH^- را قهوه ای بینیم در غیر اینصورت OH^- دیده نمی شد.

اکسیدها را در این جا نداریم ، چون حرارت ندادیم

آزمایش قطره :

همین محلول را در نظر بگیرید ، بصورت یک قطره روی سطح آهن می گذاریم

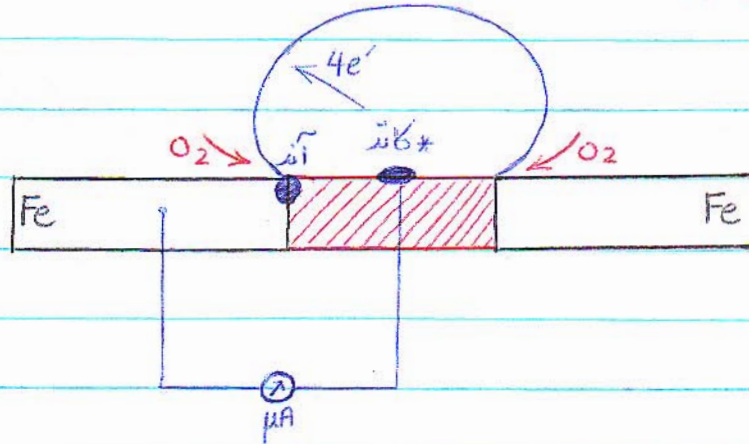


زنگ قهوه ای رنگ از محل Fe^{2+} شروع به

رشد کرده تا کل قطره را در نهایت دربرگیرد

تست می کنیم که آیا این پیل الکتروشیمیایی است یا نه؟ یعنی آیا الکترون تبادل می شود یا نه؟

← آزمایش پیل Evans :



در محل کاتد (*) واکنش های احیای اکسیژن روی می دهد - اکسیژن ها از سطح حباب احیاء

می شوند و الکترون خود را از محل (*) می گیرند.

بین دو پیل آهنی ورق عایق گذاشته ایم تا جریان برقرار نشود.

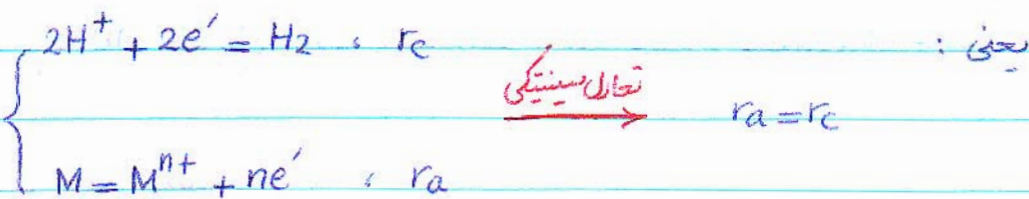
سرعت اکسیداسیون فلزات :

ظرفه فعل و انفعالات (واکنش ها و...) که سبب کاهش سرعت خوردگی فلزات می شود را

پلاریزاسیون (polarization) می نامند.

اگر واکنش آندی تسریع شود، خوردگی هم تسریع می شود. در مورد واکنش کاتدی هم به همین

ترتیب اگر تسریع شود واکنش آندی را مجبور به افزایش سرعت می کند زیرا تعادل سینتیکی داریم



در واقع یعنی اینباشنگی بار نداریم زیرا در غیر اینصورت خوردگی نداریم بلکه پیل داریم.

پلاریزاسیون سبب به تعویق افتادن یا متوقف شدن خوردگی می شود. گاهی اوقات نمی توان

جلوی واکنش آندی را گرفت در نتیجه جلوی واکنش کاتدی را می گیریم. با کاتالیزورها می توان

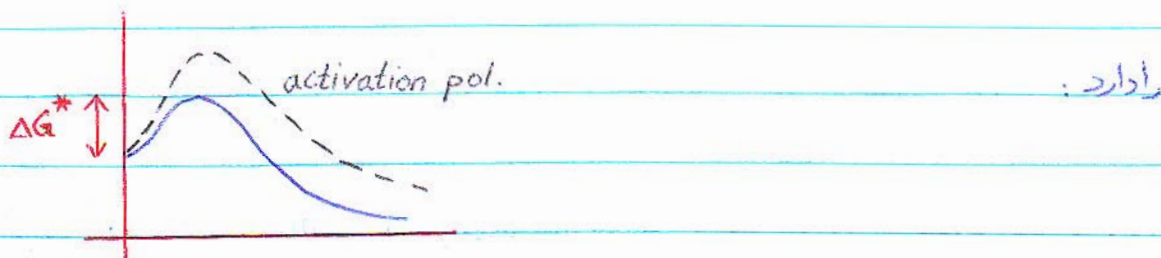
این واکنش ها را تسریع کرد.

- آندی : واکنش آندی را به تعویق می اندازد.
 - کاتدی : واکنش کاتدی را به تعویق می اندازد.
 - هر دو : هر دو را به تعویق می اندازد.
- پلاریزاسیون

انواع پلاریزاسیون :

۱- پلاریزاسیون اکتیواسیون (activation pol.)

برای انجام هر واکنشی به انرژی اکتیواسیون نیاز داریم. از جمله، خوردگی هم این انرژی (ΔG^*)



ΔG^* : انرژی بحرانی است که برای انجام یک واکنش مورد نیاز است. در واقع در این روش

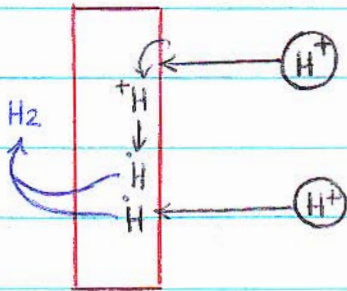
ΔG^* یا قله انرژی را افزایش می‌دهیم.

به فعل و انفعالاتی در فصل مشترک فلز، الکترولیت گفته میشود که سبب کاهش سرعت خوردگی

فلز می‌شود. محیط / فلز
الکترولیت / فلز

مثال: می‌خواهیم برای واکنش احیای هیدروژن پلاریزاسیون اکتیواسیون ایجاد کنیم:

مکانیم احیاء:



1- نفوذ H^+ به سطح

2- جذب H^+ بر روی سطح (جذب فیزیکی)

3- انتقال الکترون
4- تبدیل هیدروژن اتمی به مولکولی (تشکیل H_2 از دو اتم H)

5- تجمع مولکول های H_2 و تشکیل حباب و تصاعد هیدروژن - بزرگ شدن حباب بنابر

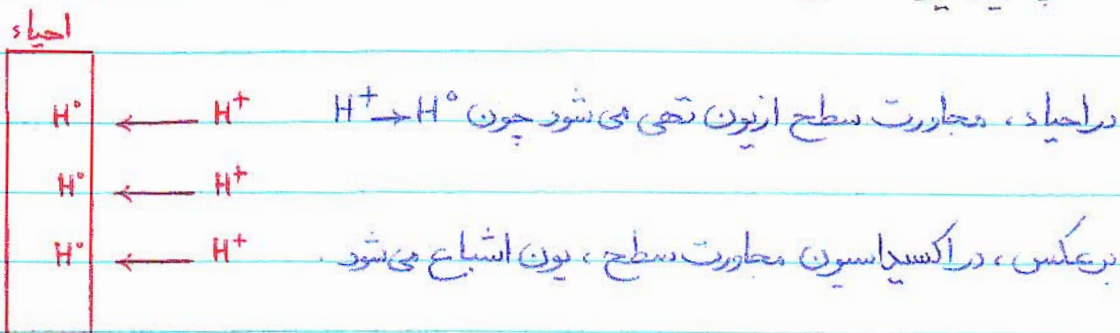
افزایش اختلاف فشار است.

هر کدام از این فرایندها را کند کنیم، پلاریزاسیون اکتیواسیون انجام داده‌ایم. سرعت واکنش

واکنشی تعیین می‌کند که کمترین سرعت را دارد. نتیجه کنترل کننده‌ی سرعت واکنش

کندترین مرحله است. پس باید بطریقی قلّه انرژی این واکنش را افزایش داد.

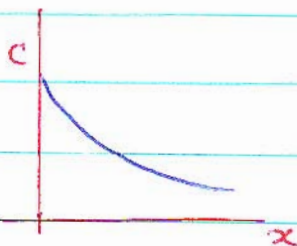
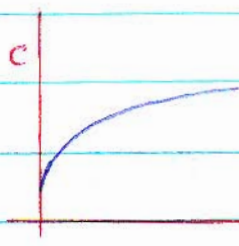
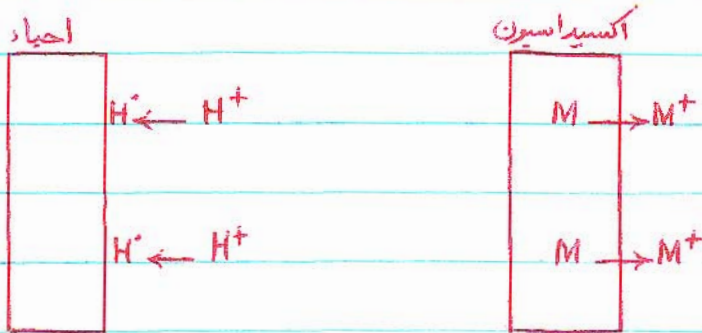
2- پلاریزاسیون غلطی (Concentration Pol.):



اگر بخواهیم احیاء ادامه بیابد باید از خواص دورتری یون به سطح برسند یا دیفوزیون کند.

در اکسیداسیون باید یون‌ها از سطح دور شوند تا یون بیشتری در مجاورت سطح حل شود. پس

در هر دو حالت دیفوزیون یون‌ها را داریم.



پلاریزاسیون غلطی در احیاء محتمل تر است. زیرا دیفیوژن در مایع ساده تر است نسبت به جامد.

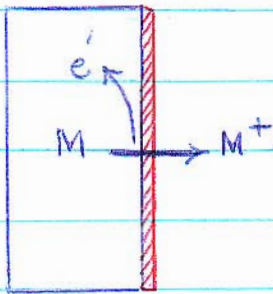
در نتیجه پلاریزاسیون غلطی را در واکنش های احیاء داریم.

برعکس پلاریزاسیون اکتواسیون را در واکنش های اکسیداسیون بیشتر بکار می بریم.

← واکنش های احیاء در هر دو مورد پلاریزاسیون جواب می دهد. اما واکنش های اکسیداسیون

در پلاریزاسیون اکتواسیون جواب می دهد.

3- پلاریزاسیون مقاومتی:



اگر کاری کنیم که در سطح مقاومت الکتریکی بالاتر

ایجاد شود، الکترون راحت جابجا نمی شود پس

سرعت خوردگی کاهش می یابد. مثلاً این پیچ

همه از واشر استفاده می شود. اگر بجای پلاریزاسیون را می کنیم، کل مساحت سینتیک

خوردگی را برپرسی کردیم

پلاریزاسیون اکتواسیون η_{act} پلاریزاسیون غلطی η_{conc} پلاریزاسیون مقاومتی η_R

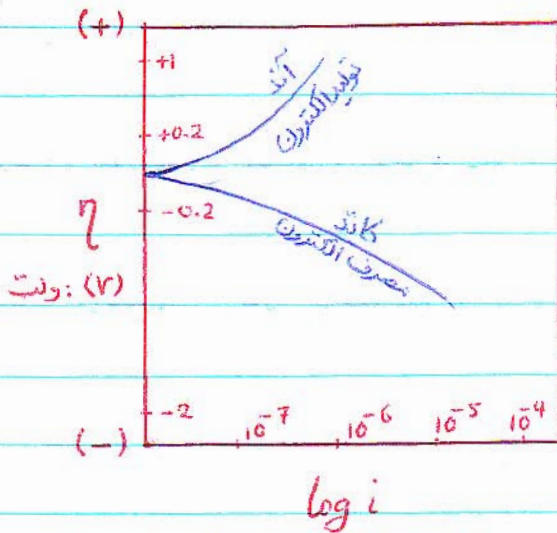
پلاریزاسیون آندی η_a پلاریزاسیون کاتدی η_c

$$\left\{ \begin{aligned} \eta_c &= \eta_{act.} + \eta_{conc.} + \eta_R \\ \eta_a &= \eta_{act} + \eta_R \end{aligned} \right.$$

η_R : مقاومت فصل مشترک + مقاومت اتصالات + مقاومت محلول (بتون، سرامیک)

* منحنی پلاریزاسیون:

سوآلی که ممکن است پیش آید این است که سطح چقدر پلاریزه می شود؟



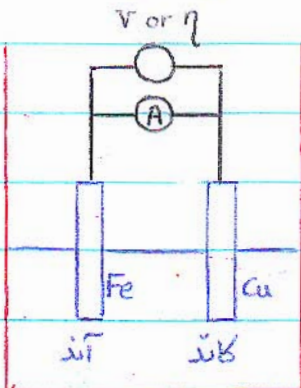
چون تخریب i وسیع است،

محور افقی لگاریتمی می باشد. مثلاً

اگر رنج i ، میلیونی باشد، $\log i$

رنجی برابر 6 دارد.

علامت (+) و (-) روی نمودار (محور عمودی) مفهوم تبادل الکترون دارد.

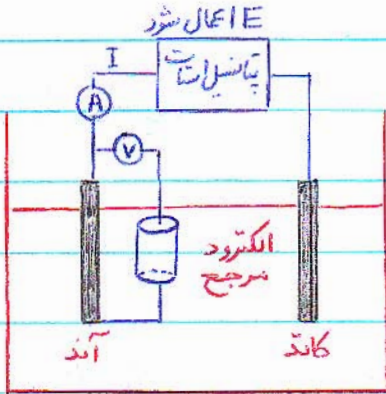


در خوردگی، i تبادل می شود پس جریان i داریم

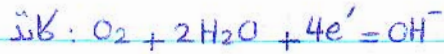
i : Amp/cm²

دانشیته جریان

هر 1 Amp/cm² : هر 1 cm² ، 1 Amp خورده میشود



Fe در محلول آبی :



از دو طریق می توان پتانسیل را اندازه گرفت :

2- الکتروود مرجع

1- بین کاتد و آند (E)

الکتروود مرجع خود نیم پیل است و پتانسیل خودش ثابت می باشد (پتانسیل ثابت ریادیر) در نتیجه

پتانسیل هر الکتروود دیگر را می توان اندازه گرفت

چندین الکتروود مرجع داریم :

$E_{SCE} = + 241 mV$

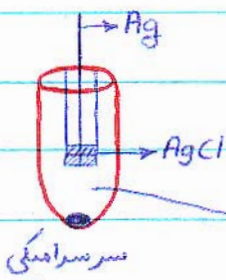
1- کالومل Hg / Hg_2Cl_2

Standard Calomel electron

(از نمک اشباع)

$E = 198 mV$

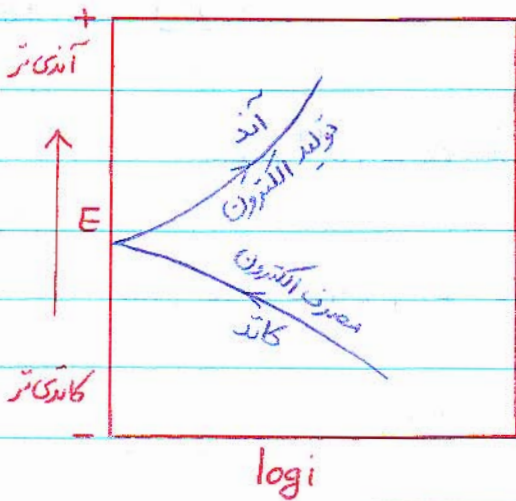
2- $Ag / AgCl$



شکل الکتروود مرجع :

چون KCl محلول رسانی قوی است : محلول KCl

منحنی پلاریزاسیون:



i : شار جریان

E : اینپاشنگی الکترون - ظرفیت الکترونی
که داریم.

پلاریزاسیون : تغییرات سطح نسبت به محیط

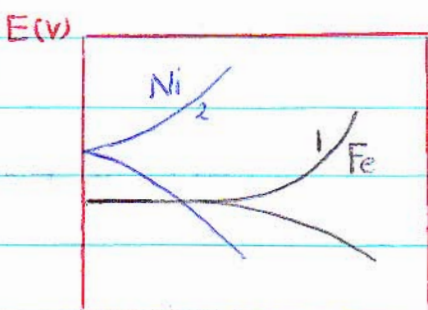
دانشیته جریان $i = \frac{I(Amp)}{A(Cm^2)}$
 میراندر کردن واحدها $I(A)$

از پتانسیل های منفی به سمت پتانسیل های مثبت می رویم. یعنی اول کاتد را رسم می کنیم بعد آنرا.

زیرا در کاتد فلز خورده نمی شود. در نتیجه محصولی از خوردگی در کاتد نداریم. (سطح خورده نمی شود)

اما روی آند محصولات خوردگی داریم یعنی سطح خورده میشود. پس روی کاتد سطح ثابت

است اما برای آند سطح تغییر می کند. و اگر نمودار آند را اول رسم کنیم، برای کاتد نمی توان رسم کرد.



مقایسه Fe و Ni : (هر دو در محیط آبی)

سرعت خوردگی کدام فلز بیشتر است؟

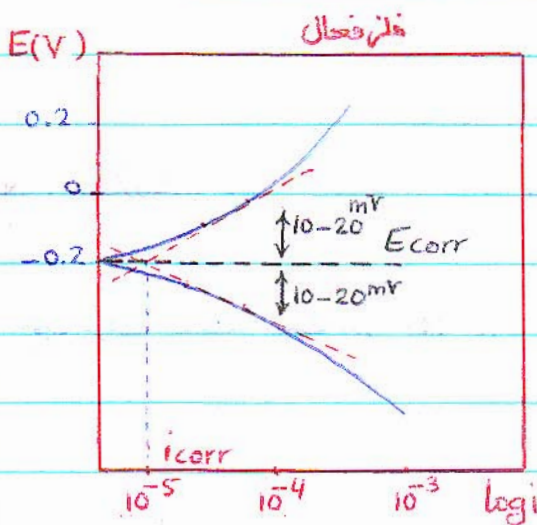
اگر الکترون کم تر تولید شود، جریان کمتر است

$log i (Amp/cm^2)$

در نتیجه، منحنی 2 میزان الکترون کمتری دارد چون جریان کمتری دارد پس سرعت خوردگی

کتر خواهد بود. با بر این نشان دهنده می میزان خوردگی است. پس $\frac{Amp}{cm^2}$ قابل تبدیل

به mpy خواهد بود. E نشان دهنده می تبدیل به خوردگی است.



E_{corr} را از روی محور عمودی می خوانیم. برای

i_{corr} ، از دو منحنی کاتد و آند، از اولین جایی

که نمودارشان خطی میشود، امتدادی رسم می کنیم

تا همدیگر قطع کنند. محل تلاقی i_{corr} را نشان

می دهد. معمولاً 10-20 میلی ولت بالا و پایین E_{corr} ، نمودارها خطی می شوند.

$i_{corr} = 10^{-5} \frac{Amp}{cm^2}$ (جریان خوردگی)

$E_{corr} = -0.2V$

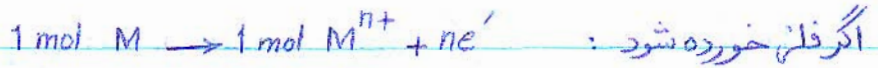
مختصات خوردگی، این مختصات نوعی حالت یکنواخت است. ممکن است در E_{corr} و i_{corr}

ابتدا، سرعت خوردگی زیاد باشد اما بعد از مدتی، یکنواخت می شود (st. st). در این حالت

E_{corr} و i_{corr} داریم این پتانسیل توسط الکتروود مرجع اندازه گیری می شود.

E_{corr} محل برخورد دو منحنی آند و کاتد است. (تخلخل سینتیکی)

قانون فارادی: (فرااده)



چقدر جریان یا الکترون تولید می شود؟ { 1 مول فلز ← 1 مول یون n بار مثبت }

تعداد الکترون برای انحلال 1 مول فلز = $n \times N_0$

بار الکتریکی تولید شده برای یک مول M^{n+} = $n \times e' \times N_0$ N: عدد آووگادرو

چون برای 1 mol است در N_0 ضرب می کنیم

$e' \times N_0 = F = 96500 \text{ Coloumb or Joul}$

اگر 1 mol فلز خورده شود $n \times e' \times N_0$ بار جابجایی شود

بار الکتریکی = $Q = \int I dt$ or $I = \frac{dQ}{dt} \left(\frac{Q}{t} \right)$

$\Rightarrow \text{Amp} = \frac{\text{Coloumb}}{\text{sec}}$

وزن فلز خورده شده = $AW = C \times I \times t \times R$ (مقداری از انرژی صرف نشده تلف شود و الکترون تولید نکند) $\Rightarrow R < 1$

↑ زمان (sec)
↓ جریان (Amp)
↓ زمان (%)

اگر c = $\frac{e\gamma}{F} = \frac{M}{nF} = \frac{M}{n \times 96500}$ M: جرم اتمی
n: ظرفیت

$$\rho = \frac{\Delta W}{V} = \frac{\Delta W}{A \cdot t'}$$

ضخامت خورد شده (Cm)

AW: وزن فلز خورده شده
V: حجم فلز خورده شده

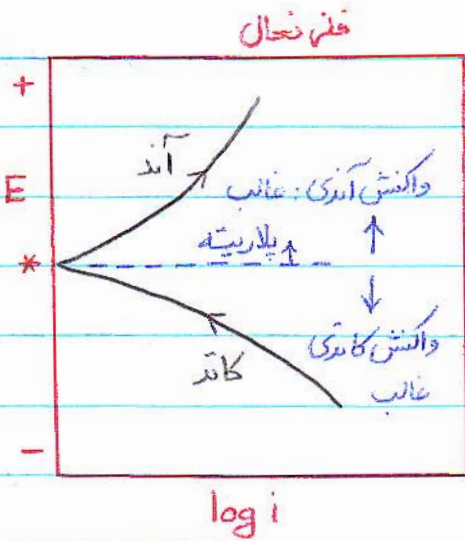
خوردگی: کاهش وزن یا ضخامت

$$\Rightarrow \rho \cdot A \cdot t' = c \cdot I \cdot t \cdot R$$

$$C.R (mpy) = 0.129 \times \frac{M \times I_{corr}}{n \times \rho}$$

↓ mils/year ↑ gr/cm² ↓ gr/cm³

پس I_{corr} بدست می آید.



هرچه از منحنی به سمت حرکت می کنیم یعنی در جهت

فلش، i کاهش می یابد. در این محدوده واکنش

کاتدی غالب است. (تصادف گاز می بینیم) به *

یا E_{corr} که می رسم واکنش کاتدی و آندی هم دیگر

راختنی می کنند یعنی حالت یکنواخت. با افزایش پتانسیل، جریان آندی زیاد شده و واکنش آندی

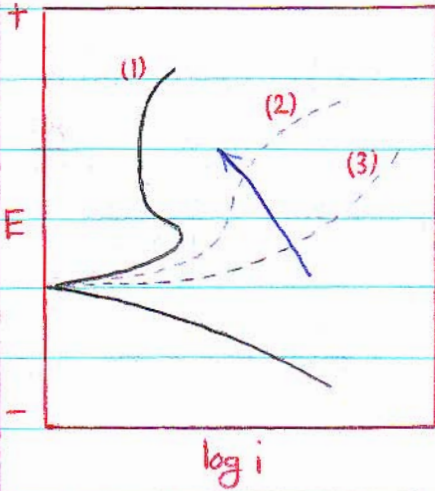
غالب می شود. با افزایش جریان، پتانسیل به صورت exp زیاد می شود و سرعت خوردگی در آن زیاد

میشود. در شاخه های کاتدی و آندی، تعادل سینتیکی نداریم ($r_a \neq r_c$) اما در E_{corr} و I_{corr}

تعادل سینتیکی برقرار است. ($r_a = r_c$) هرچه پتانسیل زیاد شود، فلز بیشتر خورده می شود [فلز

فعال یا active] پس افزایش پتانسیل در خوردگی مضر و در فرآیند انحلال یا بازنایف مفید است

رفتار passive (passivation) :



در این نمودار مشاهده میشود که نمودار آندی برگشته است

یا passive کرده . به عبارتی پلاریزاسیون آندی بسیار شدید

دایم ، بطوریکه جریان برگشته است .

(1) پلاریزاسیون شدید

(3) فلز فعال

(2) پلاریزاسیون کم

در جهت تلاش ، پلاریزاسیون افزایش می یابد .

مثال . خوردگی فولاد زنگ نزن $\{Fe + 18\%Cr + 8\%Ni + C\} 304$ در محلول H_2SO_4 20%

روی سطح فولاد معمولی ، Fe_2O_3 و Fe_3O_4 تشکیل می شود . اما روی سطح فولاد زنگ

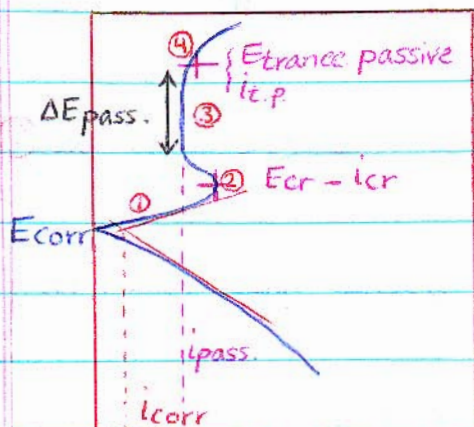
نزن یک لایه نازک و پیوسته از Cr_2O_3 یا اکسید کروم که بر آن است تشکیل می شود . وسایل

بر آن مثل قاشق فولاد 304 هستند . بنابراین محیطه های سطح Fe با اکسید کروم ریزاس

است . چون این اکسید پایدار است ، سطح خوبی محسوب شده و در مخفی پلاریزاسیون و در

شاخه آندی passive ایجاد می کند . یعنی جریان بر می گردد

① افزایش جریان در اثر تشکیل لایه اکسید کروم:



شروع اکسید شدن کروم

② منطقه بحرانی - چون max جریان را دارد یعنی

اکسید کروم به ضخامت کافی رسیده است.

③ شرایط passivation کامل فراهم شده است.

④ پتانسیل به قدری زیاد شده است که لایه passive می شکند (Trans passive). بجای

لایه Cr_2O_3 یا ترک بر می دارد و یا در محلول حل میشود.

شرایط لایه passive یا محافظ:

1 - به لایه زیرین چسبیده باشد. 2 - تراکم یا متخلخل بسیار کم باشد.

3 - ضخامت مناسب داشته باشد. در مورد Cr_2O_3 اگر به $50-100 \text{ nm}$ هم برسد کافی است.

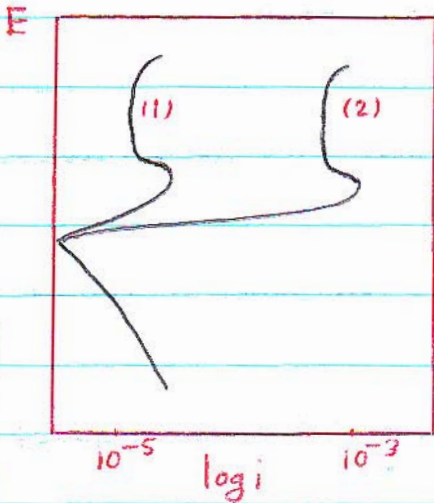
4 - پایداری شیمیایی بسیار بالایی داشته باشد. (با محلول ها واکنش ندهد) Cr_2O_3 در محلول های

حلی قلیایی ($PH > 9$) حل میشود.

passive غالباً در مواقعی شکل می گیرد که لایه اکسیدی پایدار تشکیل شود از جمله:

این لایه‌ها در سطح passive هستند. SiO_2 ، Cr_2O_3 ، Al_2O_3 ، TiO_2

⑤ کدام مورد مناسب تر است ؟



(1) چون i_{pass} کمتری دارد یعنی کمتر خوردگی بیشتر.

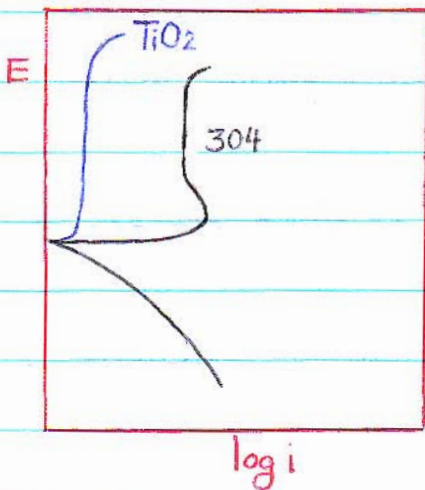
* شرایط آلیاژ خوب از لحاظ passive کردن :

1- $i_{pass} \ll 1 \mu A/cm^2 \approx 1 mpy$ (*)

2- ΔE_{pass} بزرگ بودن یا وسیع بودن

(*) مشخصات فلزات مختلف از جمله p برای فلزات

فلز اکسیو- پاسیو



مختلف از یکدیگر است اما i_{pass} بجای که $1 \mu A/cm^2$

است تقریباً $1 mpy$ هم هست.

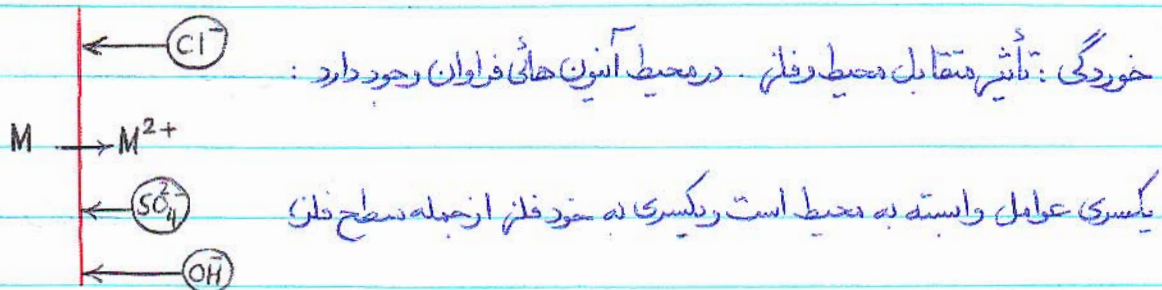
عنصر آلیاژی Ti بهتر از Cr است چون اکسید

Ti یا TiO_2 از لحاظ passive بودن بهتر است

اکسید Cr یا Cr_2O_3 است

در واقع TiO_2 پایدارتر از Cr_2O_3 است ← لایه دهیتری است

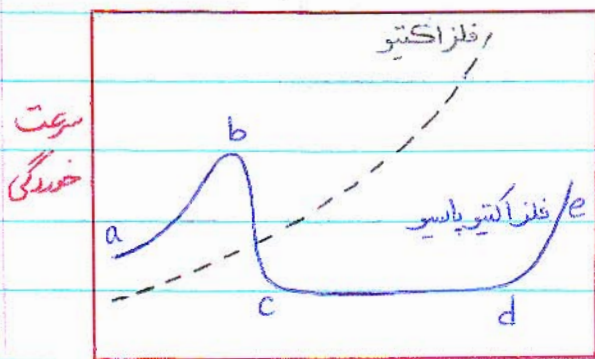
اثر عوامل مختلف بر روی خوردگی فلزات :



متالورژی فلز و ...

۱- اثر اکسیرین یا جزء اکسید کننده (حتمانی خواهد اکسیرین باشد ، هرچیزی که فلز را به یون فلز

تبدیل کند) :



برای فلز فعال ، هرچه میزان جزء اکسید

کننده بیشتر باشد ، سرعت خوردگی هم بیشتر

می شود .

برای فلزهای اکتیو پسیو چند مرحله داریم :

* طه : با افزایش جزء خوردنده یا اکسید کننده ، سرعت خوردگی هم زیاد می شود . برای فلز فعال فقط

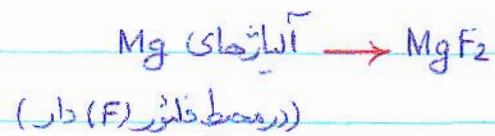
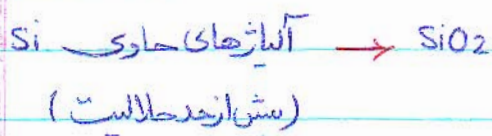
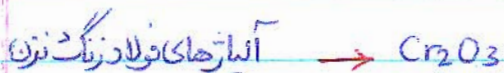
حسین مرحله را داریم .

* bc : تشکیل یک لایه passive . این لایه عمدتاً ترکیب اکسیدی دارد .

* cd : حفظ لایه‌ی passive . در این منطقه لایه‌ی فوق هنوز پایدار است .

* de : شکست لایه‌ی passive . هرچه لایه‌ی فوق پایدارتر باشد ، سرعت خوردگی در cd

کمتر می‌شود .



نیگل در آلیاژها تشکیل اکسید می‌دهد اما passive نیست . اما با تشکیل آلیاژ با فلز

نهمینه ، مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد . Fe_2O_3 روی Fe ، مقاومت خوردگی

بصری نسبت به Fe دارد اما passive نیست .

برای لایه TiO_2 ، لازم نیست Ti خالص داشت . اگر آلیاژ حاوی Ti به مقدار کافی باشد یعنی

بیش از حد حلالیت یا در حد آن، لایه‌ی پاسیو TiO_2 تشکیل می‌شود.

مثال . انواع لایه‌ی پاسیو :

* هس در محلول H_2SO_4 در حضور اکسیژن

* مونل (پایه نیکل) در محلول HCl در حضور اکسیژن

* فولاد زنگ نزن 304 ($Fe + 18\%Cr + 8\%Ni + C$) { میزان کربن : $0.02 - 0.08$ }

در محلول $10 - 30\% H_2SO_4$. در فولاد 304، میزان کربن را کم می‌کنند.

* فولاد معمولی را اسید سولفوریک (بیش از 98 درصد) نیز پاسیو است . 2 درصد نیکل آبی است

که در تهیه اسید وجود آمده است . اگر اسید 96 درصد باشد و در آن آب آزاد باشد، اسید کاملاً

خورنده می‌شود .

بیشترین میزان خلوص HNO_3 65٪ است . بیشتر از این مقدار جامد (کریستالی) می‌شود

باید 35٪ آن آب باشد تا محلول باشد . برای HCl ، بیشترین میزان خلوص 35.5٪ است .

برای ذخیره سازی اسید خالص H_2SO_4 از فولاد معمولی استفاده می‌کنیم؛ بشرط آنکه در مجاورت

رطوبت و هوا نباشد . H_2SO_4 شدت جذب کننده رطوبت است و اگر رطوبت را جذب کند شدت

خورنده میشود. ← فولاد معمولی: تا ناک ذخیره یا حمل و نقل.

برای ذخیره‌ی 10-20% H_2SO_4 { ظرف اسید شویی } می‌توان از مس و فولاد 304

استفاده کرد. البته هزینه‌ی مس بالاست.

اسید شویی:

برای اینکه سطح فلز را از اکسید تمیز کنند از اسید شویی



Fe

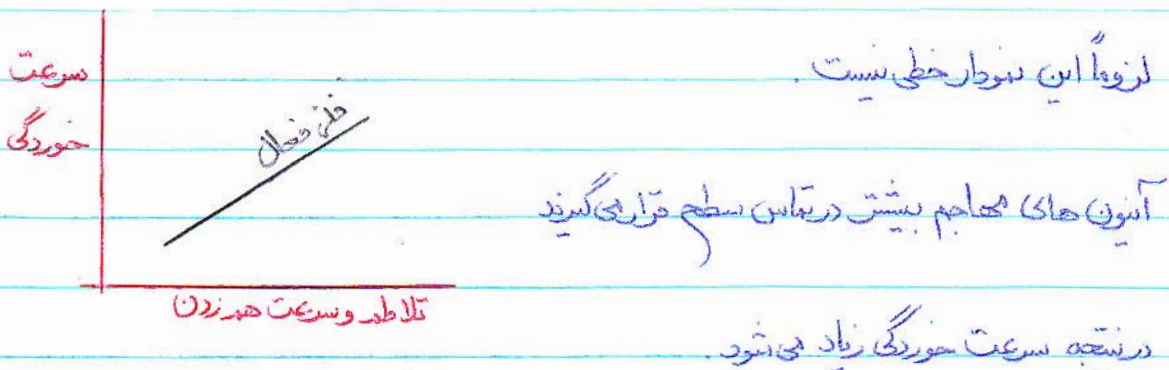
استفاده می‌کنند. این اسیدها، محلول‌های رقیق هستند.

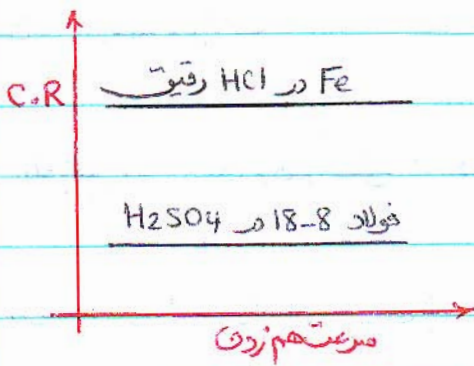
مثل Fe که روی آن اکسیدهای Fe قرار می‌گیرد. قبلاً گفته شد که این لایه‌ها passive

نیستند. لایه‌های passive را اسید شویی نمی‌کنند.

2 - اثر سرعت یا تلاطم الکترولیت:

سرعت و تلاطم، گرا دیان غلظت در پلاریزاسیون غلظتی را از بین می‌برد.



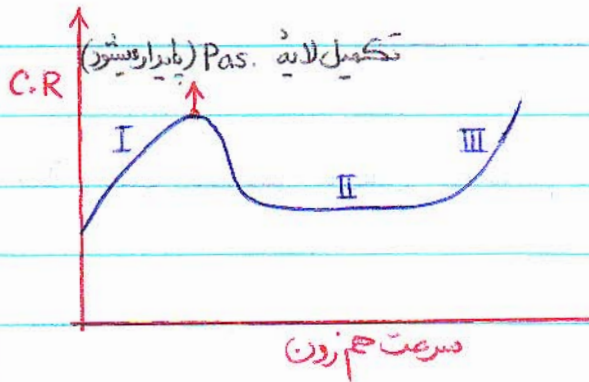


برای فلزاتی که تحت کنترل پلاریزاسیون اکتیواسیون

هستند، نمودار مقابل را داریم. در واقع پلاریزاسیون

غلظتی نداریم. { فولاد 18-8 \equiv 304 }

اگر در آن لایه‌ی passive وجود داشته باشد و کنترل کننده، پلاریزاسیون غلظتی باشد،



نمودار مقابل را خواهیم داشت :

مثال : Fe در $\{H_2O + O_2\}$

اگر سرعت هم‌زونی بیشتر شود، لایه‌ی pas.

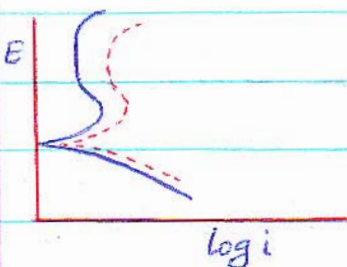
بیشتری تولید می‌شود.

II. منطقه‌ی پایداری لایه‌ی passive

I. تشکیل لایه‌ی passive

III. اگر در محیط املاح وجود داشته باشد، اگر سرعت سیال خیلی زیاد شود، املاح مرتباً به سطح

برخورد می‌کنند، در نتیجه خوردگی سایشی خواهیم داشت : لایه‌ی passive را در اثر ضربات مکانیکی



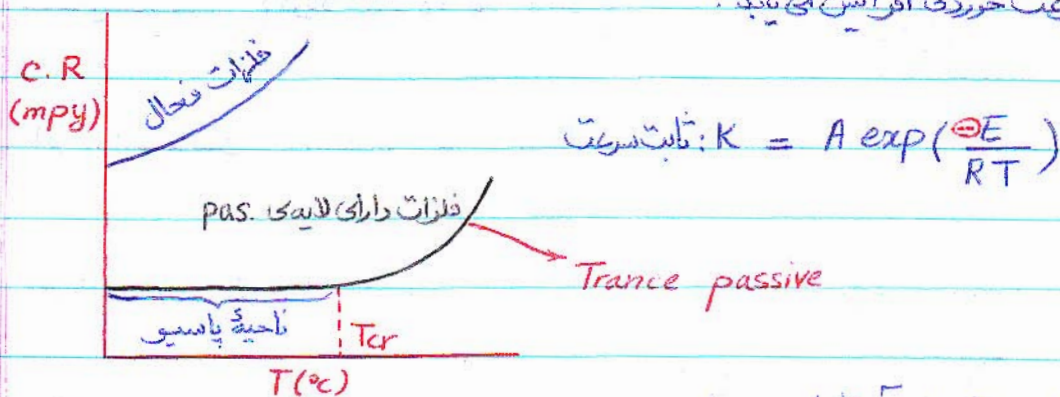
ذرات می‌شکند بنابراین سرعت خوردگی افزایش می‌یابد.

ممکن است در اثر هم‌زدن مضمی پلاریزاسیون تعخیر کند :

3 - درجه حرارت :

با افزایش دما، انرژی برای واکنش اکسیداسیون افزایش می‌یابد { مطابق با رابطه آرنیوس }

در نتیجه سرعت خوردگی افزایش می‌یابد.



T_{cr} : دمای بحرانی برای آلیاژهای passive

همانطور که پتانسیل بحرانی داریم، دمای بحرانی نیز داریم. از T_{cr} بالاتر، لایه پاسیو خواهد

شکست. (فولاد 304 در اسید نیتریک (HNO_3))

4 - اثر غلظت محیط خوردنده :

در اینجا منظور غلظتی نیست که به تشکیل لایه پاسیو کمک کند. مثل غلظت یون کلر (Cl^-)

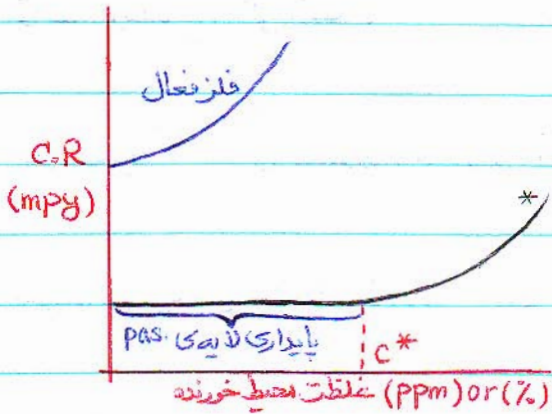
اگر مقدار یون کلر در محیط بیش از 100ppm یا 0.01% باشد، فعال خواهد شد. رطوبت هم

در مراحل ریز، کلر به میزان 0.1% است (یون کلر) ← فعال است.

دیگر عوامل خوردنده عبارتند از: Cl^- ، F^- ، Br^- ، NO_3^- ، SO_4^{2-}

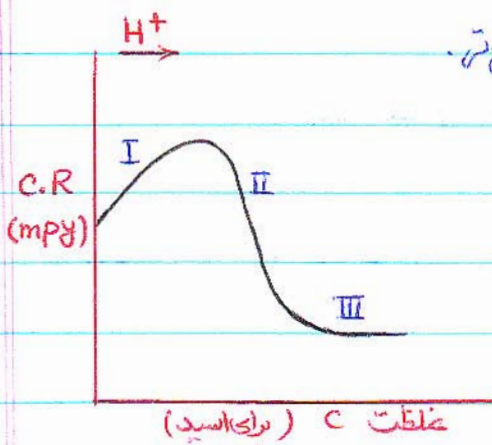
در این مورد نمودار زیر را داریم:

C^* : غلظت بحرانی از آنیون



* مانند نمودار مربوط به اسید، قسمت سهمی مانند ابتدای نمودار را ندارد زیرا عوامل خوردنده مثل Cl^- تمایلی به تشکیل اکسید بجنون لایه پاسیو ندارند.

برای اسیدها، نمودار زیر را داریم: { اسیدهای قابل حل: کرومیک }



H^+ زیاد ← واکنش کاتدی سریعتر ← آندی هم سریعتر

I: لایه passive کامل شده است.

II: تشکیل لایه passive. (پوتنسیال فلز)

کمر شده است و خوردگی کم می شود

لایه passive چون مقاومت الکتریکی زیادی دارد، انتقال بار خوبی ندارد. نتیجه تبادل الکترون

برای واکنش کاتدی کم میشود ← یون هیدروژن کمتر احیاء میشود.

III: لایه passive به ضخامت بحرانی می رسد، سرعت خوردگی هم پایدار می شود. نتیجه

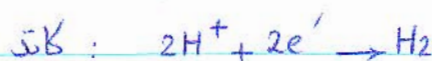
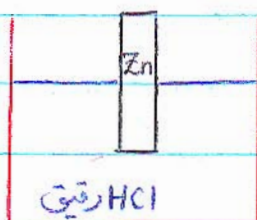
واکنش های آندی و کاتدی در لایه passive به تعادل می رسند.

5- اترکوپل گالوانیک :

هر دو فلزی که جنس متفاوتی از هم دارند، اگر به هم وصل شوند، تشکیل این کوپل را می دهند

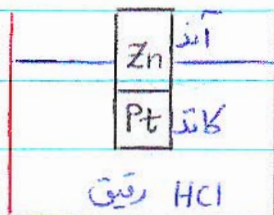
هر فلز در هر محیطی یک پتانسیل دارد ← به هم وصل شوند تشکیل یک اتصال می دهند به نام

کوپل گالوانیک. مثلاً فولاد معمولی و فولاد 304 تشکیل کوپل گالوانیک می دهند

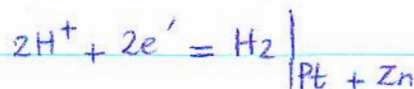
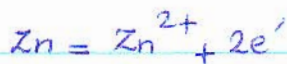


H_2 روی سطح Zn آزاد می شود. پس روی سطح Zn هم خوردگی داریم هم واکنش احیای H^+ .

اگر به Zn، پلاتین (Pt) وصل کنیم :



Zn فعال تر از Pt است (جدول) و Pt نجیب تر است



در واقع H_2 بر روی دو سطح متضاد می شود

اور ولتاژ احیاء هیدروژن بر روی Pt کمتر از سایر فلزات از جمله Zn است.

به همین دلیل مقدار زیادی هیدروژن روی Pt احیاء میشود . در واقع الکترونهای

آزاد شده روی Zn ، به سطح Pt می آید . Pt دواثر دارد : سطح اضافی و بزرگتری ایجاد

کرده است برای احیاء هیدروژن - سطح نجیب تر (مثل سطح Pt) سرعت احیاء هیدروژن

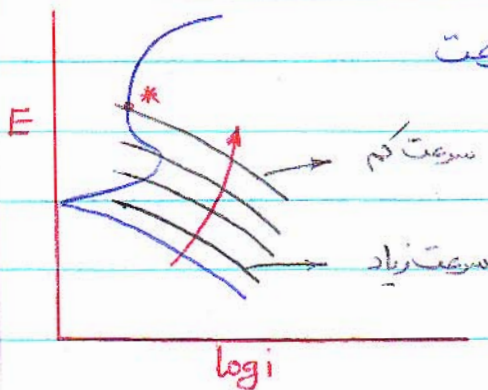
را زیاد می کند به همان دلیل که گفته شد . در اینجا یک سطح آرام داریم .

در کویل گالوانیک سطح آنژی و کاتدی را افزایش دادیم . در نتیجه سرعت خوردگی زیاد می شود

پس در کویل گالوانیک ، سرعت خوردگی همواره زیاد می شود .

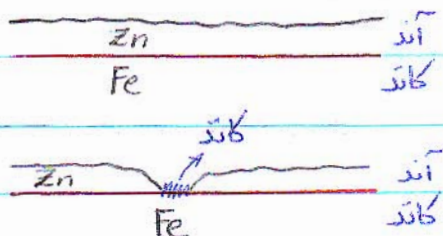
در مورد فلزات passive ، اگر واکنش احیاء خیلی زیاد شود بطوریکه به ΔE_{pas} برسد ،

سرعت خوردگی کم می شود . اما اگر به این حد نفوسد ، سرعت



خوردگی زیاد میشود .

مثال : پوشش Fe بوسیله Zn :

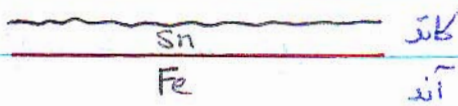


Zn فعال تر است پس اگر سطح زخمی شود

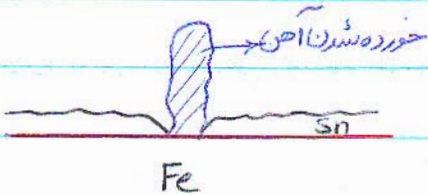
بارم Fe محافظت می شود .

در این حالت پوشش (Zn) فعال و زمینه (Fe) غیرفعال است. این پوشش ورق گالوانیزه یا پوشش آندی فداشونده نام دارد.

مثال - اگر پوشش فلز نجیب باشد مثل قلع:



زمینه یا Fe فعال تر است:



اگر پوشش زحیف شود:

در این صورت زمینه خورده می شود.

Sn بهداشتی است چون با مواد غذایی تشکیل کمپلکس نمی دهد؛ کاربرد در صنایع غذایی

از جمله کنسرو و وسایل بهداشتی. در واقع بین قلع و محیط مواد مضر شکل نمی گیرد.

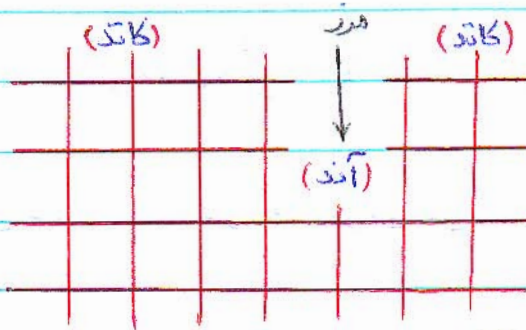
اما Zn با مواد غذایی تشکیل کمپلکس می دهد پس در صنایع غذایی کاربرد ندارد.

در پوشش آندی، اگر سطح زحیف شود مشکلی بوجود نمی آید.

اما در پوشش کاتدی، سطح نباید زحیف شود.

الف - مرز دانه ها: مرز دانه ها، نقاط فعال و پراثری هستند چون در شبکه نوری نقص اند.

در مرز دانه ها، اتم ها به هم پیوندی ندارند پس در مرز دانه، شبکه کریستالی نداریم. تعداد پیوندها در



مرز دانه کمتر و بی نظمی بیشتر است. نتیجه

فضای برای نفوذ آتون های مهاجم بیشتر است.

برای اچ کردن نیاز همین نکته استفاده می کنیم.

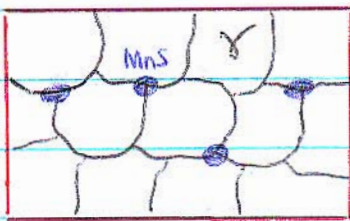
(ب) ناهمگنی های ساختاری: در صنعت باظرفان خاص کاری نداریم. نتیجه آلیاژها را

ساخته ایم. آلیاژها: همگن - ناهمگن

ناهمگن یعنی دو یا چند فازی. ساختارها معمولاً چند فازی هستند. این ناهمگنی های می تواند

عامل خوردگی شود.

مثال: فولاد زنگ نزن 304 (18% Cr - 8% Ni):



در ساختار اگر درصد کمی هم Mn و S وجود داشته باشد

فاز MnS شکل می گیرد و چون فاز فعالی است شدت خوردگی

می شود. مولفید از الکترودهای کوره قوس وارد ساختار (دانه های α هم وجود هستند)

می شود. MnS: آنود آمستنی (α): کاتد

MnS (سولفید منگنز) روی مزرده‌ها فرم می‌گیرد. وقتی MnS ها خورده می‌شوند، جای

آن‌ها، حفره شکل می‌گیرد. لا که نجیب تر است ساختار FCC (فشرده) دارد. شکل‌گیری

این حفرات منشا خوردگی حفره‌ای خواهد شد.

محصول خوردگی وارد محلول می‌شود (آند موضعی کوچک) اگر هم نشود باز در استحکام نقشی

ندارد.

مثال: فولاد 316 (18% Cr - 8% Ni - 2% Mo)

نقش مولیبدن کاهش حساسیت زمینه و قطر نسبت به حفره‌ای شدن است. یعنی از

شکل‌گیری حفره جلوگیری می‌کند.

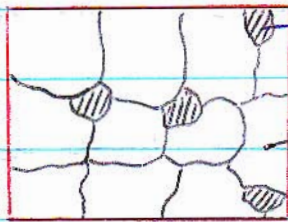
فولادهای زنگ نزن دو گروه هستند:

گروه چهارم (4XX): ساختار فریتی (α) Fe - Cr

گروه سیم (3XX): ساختار آستنیتی (γ) Fe - Cr - Ni

هر دو این گروه‌ها، کاربرد دمای پائین دارند؛ حداکثر 550°C .

* خالص بودن فولاد خیلی مهم است. خلوص و ساختار همگی موجب بهبود کیفیت می‌شود.



مثال. فولاد 316 : آستنیتی است.

علاوه بر لا، مقداری فزیت (α) داریم. با

عملیات حرارتی می توان α را کم کرد. درصد α باید

از 5 درصد کمتر باشد. ساختار لا فشرده تر است، پس لا کاندو α، آند خواهد بود چون

b.c.c ساختار باری است. پس تشکیل کوپل گالوانیک می دهند. اما این کوپل نسبت به

کوپل MnS - لا خیلی ضعیف تر است. اما در این جام بهر حال پیل تشکیل می شود.

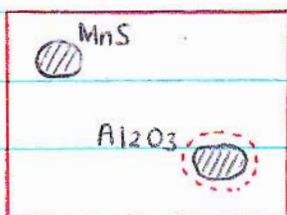
تذکر: ناخالصی ها از جمله: MnS - MnO - FeO - Al₂O₃ - پوسته های

اکسیدی - SiO₂ و ... در ساختار و ذرات ناخواسته اند. هرچه آلیاژ تنگ تری باشد بهتر

است. این ناخالصی ها خوردگی را تشدید می کند. در اثر ناخالصی ها، خوردگی موضعی داریم.

یعنی جاهایی که ناخالصی وجود دارد، خوردگی داریم.

در ساختار دو نوع ناخالصی داریم:



(a) خور ناخالصی ها یا ذرات خورده می شوند: MnS

(b) اطراف ناخالصی یا زره خورده می شود: Al₂O₃

در مورد MnS : خورد زه آنداست و خورده می شود.

در مورد Al_2O_3 : خوردگی ترکیب اکسیدی است و زمینه فلز. در نتیجه زه کاتد بوده و زمینه

آند. پس زمینه اطراف ناخالصی خورده می شود. زمینه از سطح جدا شده و حفره شکلی

می گیرد. در واقع Al_2O_3 بیش از این اکسید می شود.

* شبکه های کریستالی خوردگی یکسانی ندارند. جهات کریستالی نیز همین جور است.

اما این میزان خوردگی شدت ناخالصی ها نیست.

* هر چه اختلاف بیشتر باشد کوپل گالوانیک قوی تری تشکیل می شود.

صفحات غیر فشرده از لحاظ خوردگی فعال تر هستند. در مورد جهات هم همینطور است. در

b.c.c جهت $\langle 111 \rangle$ فشرده تر از $\langle 100 \rangle$ است در نتیجه کمتر خورده می شود.

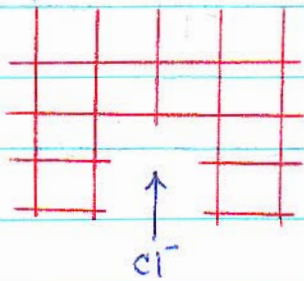
تعداد پیوندها کمتر ← استحکام کمتر ← جداول راحت تر اتم ها ← خوردگی راحت تر

ج) نابجایی ها (dislocation):

نابجایی نقص در شبکه است. چه خطی چه بیچی. در این محل ها، تعداد اتم ها کمتر

است و از همین جا محلول خورنده می تواند اتم ها را جدا داشته و موجب خوردگی شود.

ناجایانی‌ها رفتار آندی تری دارند. یعنی پتانسیل مثبت تری



دارند. کاتد یعنی پتانسیل منفی تر.

در کار سختی، میزان خوردگی زیاد می‌شود چون ناجایانی‌ها

زیاد می‌شوند. اگر فولاد آئین شود، ناجایانی‌ها کم‌شده و خوردگی کمتر است. ناجایانی‌ها

یک نوع ناهمگنی ساختمانی محسوب می‌شوند.

* هرچه الکترون بیشتری تولید شود، پتانسیل بیشتری ایجاد می‌شود. در نتیجه آندی‌تر است.

خوردگی تنش:

هم محیط خوردنده داریم و هم تنش. یعنی خوردگی تحت تنش. حضور ناجایانی‌ها خوردگی

تنشی را حساس‌تر می‌کند. کار سرد تنش پس ماند را زیاد می‌کند.

یک نوع ناهمگنی دیگر، جراثیم ساختمانی است. در نتیجه گری‌فازها در بریزیل قطعه در

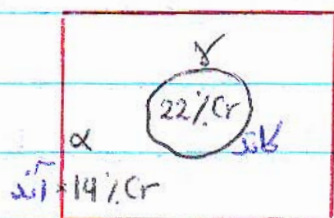
منظامت قطعه یکنواخت پراکنده نشده‌اند. در نتیجه کوپل گالوانیک شکل می‌گیرد.

جراثیم: فاز یا ترکیب شیمیایی

اگر فولاد 304 را منجمد کنیم [در قالب] چرخه هسته دیرتر منجمد می‌شود بجای 18% Cr

مثلاً 22% Cr داریم و در سطح مثلاً 14% Cr. در اینجا حدایش ترکیب شیمیایی داریم هم چنین مرکز

لا بوده و سطح α . پس حدایش فازی هم



داریم.

سطح استحکام مغز را ندارد.

* خراش‌ها، شیارها هم نوع دیگری از ناهمگنی‌های سطح محسوب می‌شوند. خراش‌ها



مثلاً خوردگی بخصوص خوردگی حفره‌ای هستند.

در شیار، O_2 کمتر است: واکنش آندی انجام می‌شود [آهن حل می‌شود]:

یا عکس واکنش کاتدی انجام می‌شود. در سطح O_2 زیاد است

در محیط آبی واکنش کاتدی $\{ O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- \}$ انجام می‌شود.

این پیل به دلیل اختلاف دپت اکسیدین (اختلاف فشار O_2) تشکیل شده است.

در این جا اگر تنش داشته باشیم به باز شدن شیار کمک می‌کند. ← خوردگی زیاد می‌شود

finishing: آماده‌سازی سطح. اگر سطح نپای (مثلاً برای لوله) صیقلی نباشد و خط

داشته باشد عامل Pitting شده و خوردگی حفره‌ای ایجاد می‌شود. در نتیجه آنرا پولیش

می‌کند. هرچه شیار عمق بیشتری داشته باشد و دهانه‌ی کمتر، خطرناک‌تر است.



در این جا اگر چه شیار داریم اما اختلال

فشار اکسیژن وجود ندارد.

فازهای راسب شده:

در مورد فولادها اگر کاربید (سمنیت) رسوب کند، فریت راپریت خواهد کرد. هم چنین اگر

در فولاد سولفید موجود باشد، MnS تشکیل می‌شود. در غیاب آهنی‌ها خیلی شدیدتر است:

در آلیاژهای مس فاز ایجاد می‌کنند تا با ایجاد آن قفل شوند (قفل کاتد) و ساختار

سخت شود و استحکام بالا رود. با ایجاد کربن کاربوسیدهای اضافه کربن عناصر از جمله Mo ، استحکام

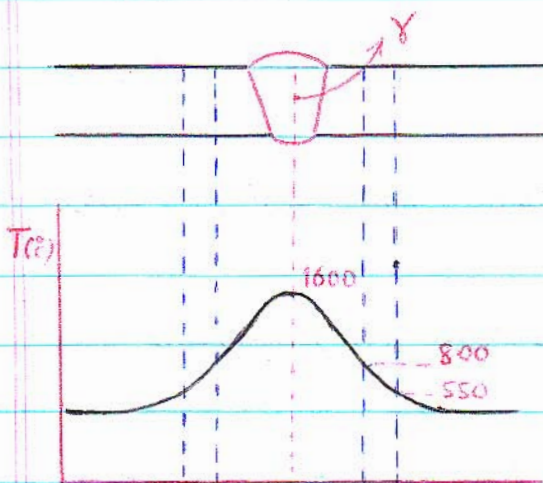
را بالا می‌بریم. اما با این کار حساسیت نسبت به خوردگی هم افزایش می‌یابد.

دو قطعه فولادی را به هم جوش می‌دهیم:

جنس ماده‌ی جوش و فولادها (304) باید یکی باشد

تا کوپل گالوانیک تشکیل نشود. در دو طرف منطقه

جوش در یک منطقه‌ی دما به $550-800^{\circ}C$ می‌رسد.



انتظار داریم بجای جوش که فولاد ذوب شده و دریا به سردی شود، آستنیت داشته باشیم.

منطقه‌ی اطراف جوش: HAZ { ناحیه تحت حرارت } در جوشکاری حتماً این اتفاق

می‌افتد: اگر لا را آهسته سرد کنیم، فریت تشکیل می‌شود. اما ما آرام سرد نمی‌کنیم، پس

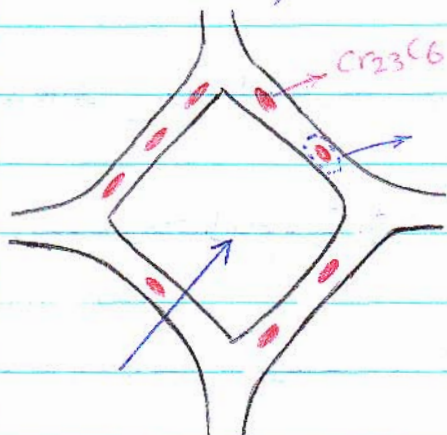
لا خواهیم داشت. در جوش، سرعت سرد کردن بیش از حد است زیرا در مجاورت این منطقه که فولاد

سرد است موجب می‌شود حرارت از طریق فولاد منتقل شود و ضریب هدایت فولاد خیلی از هوا

بیشتر است.

در محدوده‌ی دمایی فوق یعنی 550-800، کاربید کروم رسوب می‌کند ($Cr_{23}C_6$)

و همین مهم‌ترین عامل خوردگی در فولادهاست و در جوشکاری حتماً رخ می‌دهد. محل رسوب



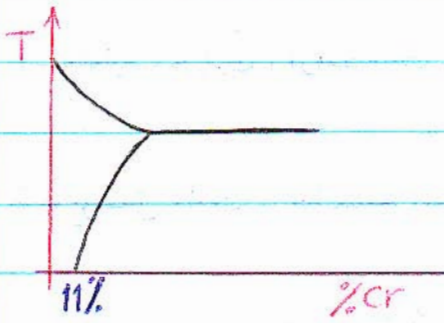
این طرز در مرز زانه‌هاست.

$Cr_{23}C_6$: 26% کروم دارد

زمینه: 18% Cr - 8% Ni (فولاد 304)

← درصد زمینه از Cr ممکن است کمتر از 14% شود

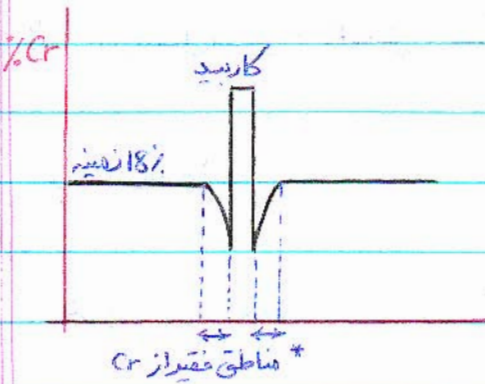
با مراجعه به ریاگرام فاز، حد حلالیت Cr در Fe، 11% در Fe است. نتیجه 3%



زیادری حل شده است؛ موجب می شود روی سطح

Cr_2O_3 پلائیوی passive تشکیل شود. در

نتیجه مانع خوردگی می شود.



اگر در جهت نشان داده شده در شکل قبل مقطع

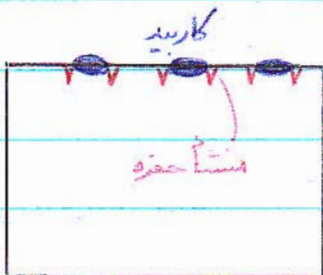
برسیم :

* این مناطق رخد میگردن است.

لایه‌ای پائین در مناطق فقیر شکل نمی‌گیرد در نتیجه آندهای کوچک و کاتدهای وسیع (زمینده)

دایم. در نتیجه خوردگی در مناطق فقیر از Cr شدت زیاد می‌شود. در واقع خوردگی متمرکز یا

Focus می‌شود زیرا به ازای یک منطقه‌ی بزرگ برای کاتد، کل واکنش آند در یک منطقه‌ی



کوچک انجام می‌شود. و این خود نشانه خوردگی

حفره‌ای می‌شود. در فولادهای زنگ رزین بدترین

نوع خوردگی تشکیل باز کاربید کروم و ایجاد خوردگی حفره‌ای است.

اگر بخواهم از این نوع خوردگی جلوگیری کنیم چندین راه داریم:

1- عملیات حرارتی: از منطقی 550-800 درجه سیریک عبور کنیم تا این فاز تشکیل نشود.

2- پوشش دادن: اما مناسب نیست.

3- داخل حفره ها را با اسید شوئی passive کردن.

4- (راه حل اصلی) کاهش درصد کربن \Rightarrow احتمال تشکیل کاربید کمتری شود.

برای فولادها:

304 3XX \leftarrow معمولی $0.08\% < C$

304LC 3XX LC \leftarrow کم کربن (low car.) $0.03\% < C$

304XLC 3XX XLC \leftarrow خیلی کم کربن (extra low car.) $0.02\% < C$

حذف کربن از فولاد خیلی سخت است. دگروه های قوس، آلکترودها دارای کربن هستند پس

باید از گروه های آلمانی استفاده کرد \leftarrow فولاد فوق العاده گران

کم کردن کربن شرط لازم است اما کافی نیست بلکه باید ناخالصی نیز کم باشد.

* چون در کاربرد کربن وجود دارد با کم کردن کربن از تشکیل آن جلوگیری می کنیم

مثال: فولاد از جنس 304 L بعنوان پرو پیل:

(a) 304 L استاندارد (آمریکائی ASTM 304) به ترین در محیط آبی 35 سال عمر (حداقل باخالی)

(b) 304 L غیر استاندارد (باخالی ها کنترل نشده) کمتر از 1 سال عمر

== علاوه بر ترکیب باخالی ها نیز مهم است.

پس باید سطح فولاد را پولیش کرد - از تشکیل فازهای اضافی جلوگیری نمود و باخالی ها

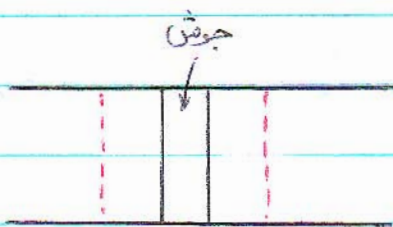
را نیز کم کرد.

بعضی نوع آلیاژ سازی که باخالی ندارد clean alloy می گویند. و مقاوم نسبت به

خوردگی است. و فواید دیگری نیز دارند. در واقع بعد از ذوب یک مرحله اضافی انجام می دهند

برای جذب باخالی. در آلیاژهای معمولی و کم آلیاژ (درصد عناصر آلیاژی کمتر از 5 درصد)

این مرحله وجود ندارد.



توضیح در مورد HAZ :

بعد از مدتی کنار خط جوش زرات قرمز رنگی مشاهده

می شود که رنگ آهن $Fe(OH)_3$ است. و علت آن تبدیل تشکیل $Cr_{23}C_6$ است.

بهترین حالت جوش این است که ماده جوش و زمینه یک نوع ترکیب داشته باشند. چون

در صورتی که نوع خوردگی دیگر (پیل گالوانیک) هم اضافه می شود.

زمینه (فولاد 304) 18٪ کروم دارد. اگر ماده‌ی جوش بیش از 18٪ کروم داشته باشد،

ماده جوش کاتد و زمینه آنند می شود و بالعکس.

اما با 2 درصد می توان ماده جوش را آلیاژی تر کرد تا ابراق تر شود.

86.7.29

انواع خوردگی از دیدگاه مکانیزم (زنگار) خوردگی:

1- خوردگی یکپارخت 2- خوردگی اتسفری

3- خوردگی موضعی که چندین مورد دارد:

خوردگی گالوانیکی - خوردگی حفره‌ای - خوردگی شیمیایی - خوردگی سایشی - خوردگی فرسایشی

خوردگی مرزدانه‌ای و میان دانه‌ای - خوردگی فیلامنتی - خوردگی بیولوژی - خوردگی انتخابی

خوردگی مقطع جوش - خوردگی تحت تنش - خوردگی حیدرورژنی

خوردگی یکپارخت: (Uniform or General corrosion)

سطح مقطع بطور یکپارخت حورده می شود.



نظر

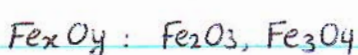
مثل مقاطع فولاده‌های چه در محیط خشک و چه مرطوب.

سرعت خوردگی را در این حالت محاسبه کردم :

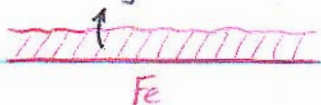
$$C.R(mpy) = \frac{534 \cdot AW}{D.A.T}$$

$\nearrow mgr$
 $\swarrow \frac{gr}{cm^3}$ $\downarrow \frac{in^2}{hr}$

این رابطه تغییرات ضخامت را اثر خوردگی بر حسب $\frac{mili\ inch}{year}$ را نشان می دهد.

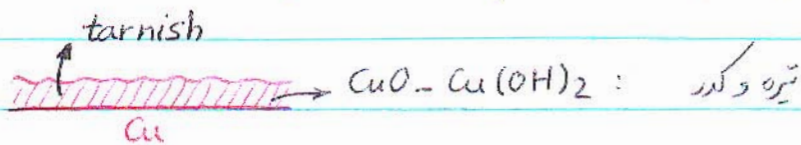


مثال 1. آهن یا فولاد معمولی را آتسفیر :



در موارد خوردگی موضعی، ممکن است در هر کدام در محیط آتسفیری، خوردگی یکپارچه داشته باشیم.

مثال 2. مس در محیط آبی؛ البته در آتسفیر هم خورده شده و تیره می شود.



tarnish از خوردگی را آتسفیر ایجاد می شود و موجب کدر شدن سطح میرونی می شود.

* راه های پیش گیری از خوردگی یکپارچه :

1- استفاده از ماده ای مقاوم تر :

مثلاً در مورد Al که روی سطح آن اکسید پایدار ایجاد می شود و در نتیجه در محیط آتسفیری

مقاوم می شود. اگر از مقطع برش برزیم دو پدیده اکسید می شود ولی به پایداری Al_2O_3



که خوردگان ایجاد کردیم نمی رسد.

2- استفاده از پوشش ها:

پوشش های فلزی

پوشش های آلی : رنگ

پوشش سطح فلز را از محیط جدا می کنیم.

3- استفاده از ممانعت کننده ها:

ممانعت کننده ها ترکیبات آلی و معدنی هستند که بر روی سطح تشکیل ترکیبات پایداری دهد.



ممانعت کننده - کمپلکسی از فلز

در نتیجه فلز را از محیط جدا کرده و جلوی خوردگی را می گیرد. فرق این مورد با پوشش این

است که پوشش انواع دیگری هم دارد مثل رنگ اما ممانعت کننده ترکیبی از فلز است.

4- حفاظت کاتدی:

فلز وقتی خورده می شود که آند باشد. در حفاظت کاتدی فلز را از حالت آند در آورده و به کاتد

تبدیل می کنیم.

$$C.R(mpy) \leq 5 (mpy)$$

قابل قبول برای مصارف عمومی

$$C.R(mpy) \geq 20 (mpy)$$

برای مصارف عمومی هم قابل قبول نیست

خوردگی گالوانیک :

پتانسیل احیائی

+0.34	-0.437
Cu	Fe
کاتد	آنود

محل خوردگی

هم بصورت موضعی است و هم بصورت عمومی

عمومی : دورق کناره :



موضوعی : پیچ و مهره :

{ محل اتصال خورده می شود }

در خوردگی گالوانیک هرگاه دو فلز کنار هم قرار گیرند که پتانسیل متفاوتی از هم دارند ، فلزی

که پتانسیل احیائی اش منفی تر است ، آنده می شود و پتانسیل احیائی مثبت تر کاتد است . آنده

خورده شده و روی سطح کاتد هیدروژن یا اکسیژن احیائی شود . در صنعت ، فلزات کنار

هم قرار دارند پس خوردگی گالوانیک داریم . در جوشکاری سعی می کنیم ماده جوش با زمینه یکی

باشد تا خوردگی گالوانیک ایجاد نشود . مادهی جوش را کمی کاندی تر (نجیب تر) در نظر می گیرند

رایبیتورماشین از مس و Al است . بدنه موتور هم از چدن است . مسی آبی که موتور

را خنک می کند ، سر راه انواع فلزات را می بیند . و این مفهوم خوردگی گالوانیک است .

معمولاً در اتصالات خوردگی گالوانیک را شدت داریم . اتصالات : جوشکاری - پیچ ها و

لحم کاری

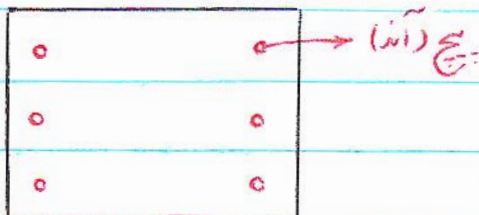
در پیچ و مهره ها : پیچ فولاد معمولی بوره اما مهره فولاد + آب کروم یا آب نیکل است .

در نتیجه مهره مقاوم تر و برای تراست (کانت) و پیچ آند خواهد بود .

معمولاً اولین جایی که در اتصالات خورده می شود ، پیچ و مهره است .

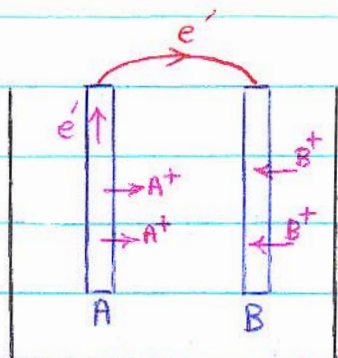
دانشیهی جریان خوردگی $i = \frac{I}{A}$

ورق (کاتد)



آند کوچک بوره ، یعنی A کم بوره و

زیاد می شود : شمار خوردگی هم زیاد می شود .



مکانیم پیل گالوانیک :

دو فلز با جنس های مختلف :



آندی تر کاتدی تر

اگر B^+ در محلول باشد، e' را گرفته و به سطح می آید: (کاتد) $B^+ + e' \rightarrow B$

\Leftarrow در پیل گالوانیک یک پیل الکتروشیمیایی بوجود می آید؛ واکنش کلی:



پتانسیل پیل: $E_{cell} = E_{کاتد} - E_{آند} = E_B - E_A$

هرچه E_{cell} بزرگتر باشد یعنی کویل گالوانیک قوی تر و تمایل به خوردگی فلز A بیشتر است.

در نتیجه واکنش کاتدی با احیای B^+ هر شدیدتر است (اصل سینتیک)

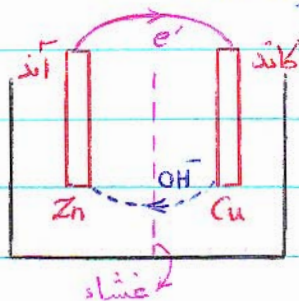
شرایط بوجود آمدن پیل گالوانیک:

1- دو فلز غیر هم جنس (دریاچند فلز)؛ بصورت آند و کاتد.

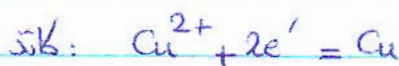
2- اتصال بین فلزات البته اتصال الکتریکی؛ اتصال بین آند و کاتد.

3- محیط مرطوب یا مناسب؛ کاتون ها و آنیون ها در محلول حرکت کنند.

* الکترولیت: محلولی که قابلیت جابجایی یون (آنیون و کاتون) را داشته باشد.



مثال.



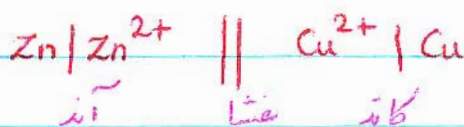
در اتصال خارجی انتقال الکترون و در اتصال داخلی انتقال یون با محلول داریم. مثل OH^- .

اگر غشاء نباشد واکنش با سرعت با هم به تداخل رسیده و پیل تمام می شود و دیگر الکترو شیمیائی

نداریم بلکه واکنش شیمیائی داریم.

طوری دیگر نمایش پیل بصورت زیر است: کاتد سمت راست و آنود سمت چپ نوشته می شود.

جای غشاء هم دو خط موازی می کشند. (نمایش شماتیک)



در پیل پیل حاکیه غشاء نداریم خیلی سریع روی سطح آند اکسید تولید شده و نقش غشاء را

ایفا می کند.



اگر مسراه این سیم خارجی، ولت متر قرار دهیم، عبور الکترون موجب می شود یک اختلاف

ولتاژ بین کاتد و آنود وجود می آید.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

پتانسیل استاندارد نیروی محرکه استاندارد پیل: $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_c^{\circ} - E_a^{\circ}$ در حالت استاندارد

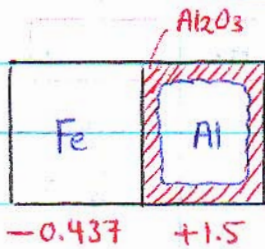
{ ابتدا صفحه‌ی بعد مطالعه شود }

-0.437	-1.7
Fe	Al
کاتد	آند

کوپل Al-Fe :

انتظاری بود Al به شدت حوزره شود و در مرحله

اولیه همینگونه است. اما پس از مدتی سطح Al و Al_2O_3 می‌پوشاند و اکسید پاسیو



Al_2O_3 موجب تغییر رفتار Al می‌شود. در واقع پتانسیل

Al افزایش می‌یابد و Al از جدول سمت راست (آنزودول)

به ابتدای جدول سمت چپ منتقل می‌شود. و به بالای جدول منتقل می‌شود و Fe حوزره می‌شود.

در این حالت پتانسیل Al عوض نمی‌شود بلکه از حالت خالص به آلیاژی تغییر می‌یابد.

سه عنصر دیگر که این خاصیت را دارند Al، Ti و Cr است. که تشکیل اکسید پاسیو

داده و به بالای جدول آلیاژها می‌آیند اما از هم پایش تهران طلا قرار می‌گیرند.

از دیدگاه ترمودینامیکی سطح تغییر کننده است.

مثال: در پیل مقابل مس در محلول 0.1 مولار Cu^{2+} و روی در محلول 0.01 M Zn^{2+} قرار

$$\text{مول} = \frac{\text{مول}}{\text{لیتر}}$$

دارد. پتانسیل پیل را بدست آورید.

جدول دارای یک نیروی محرکه یا پتانسیل است (E_{cell})

E^o_{cell} از جدول نیروی محرکه استاندارد عناصر بدست می آید.

پتانسیل کاتدیک نجات و آلیاژها		E (Volt) : نیروی محرکه استاندارد عناصر (خالص)	
Au آلیاژهای		Pt	+ 2 (V)
Ti		Au	+ 1.98
در حالت آلیاژی } Cr		Cu	+ 0.34
	Al	H ⁺ /H ₂	0
H ⁺ /H ₂	0	Ni	- 0.22
آلیاژهای نیکل		Al	- 1.7
فولاد		Cr	...
		Ti	...

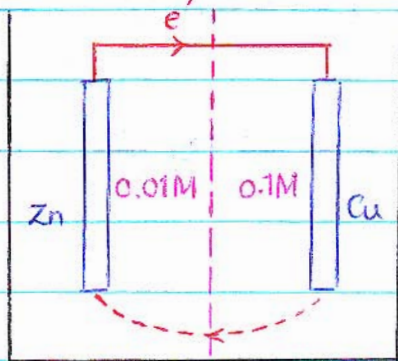
جدول سمت راست : در حالت استاندارد یعنی : غلظت = 1 molar و P = 1 atm و

T = 298°K نسبت به احیای هیدروژن مشخصه می شود.

جدول سمت چپ : در شرایط استاندارد نیستیم چون خالص نیستند.

هر دو فلز از هر دو این جدول را اگر به هم متصل کنیم ، پیل گالوانیک تشکیل می شود.

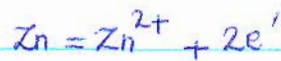
I قوی تر است	+ 2.05 (V) = اختلاف	+ 1.8 - 0.25	Au - Co دوکوپل I
	+ 0.56 (V) = اختلاف	+ 0.34 - 0.22	Cu - Ni دوکوپل II



Zn: آند : ابتدای می کنیم

Cu: کاتد

آخرش مشخص می شود



$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34$$

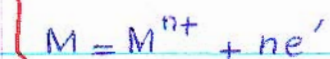
چون در جدول پتانسیل احیای استاندارد است ، E آند را در منفی ضرب می کنیم

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - E^{\circ}_{\text{آند}} = +0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ (V)}$$

$$E_c = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}}$$

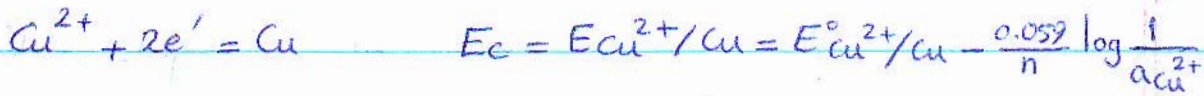
رابطه نرنست (Nurst)



$$T = 298^{\circ}\text{K} \quad , \quad R = 8.314 \text{ J} \quad , \quad F = 96500 \text{ Coloumb or joul}$$

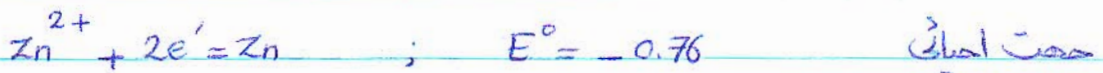
$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}}$$

$$* \ln x = 2.3 \log x$$



$$(a_{\text{Cu}} = 1 \text{ فلز خالص}) \Rightarrow E_c = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.1} = +0.31 \text{ (V)}$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = X_{\text{Cu}^{2+}}$$



$$E_a = -0.76 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.01} = -0.821 \text{ (V)}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0.31 - (-0.821) = 1.13 \text{ (V)} > 0$$

* در جمع جبری دقت شود، هر دو را احیائی گرفتیم.

* چون مثبت شد، فرض اولیه در مورد آند و کاتد درست بوده است.

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96500 \times 1.13 < 0 \text{ (Joule)} \quad \text{میزان انرژی پیل:}$$

$\Delta G < 0$ یعنی از لحاظ ترمودینامیک هم درست است.

اگر جهت واکنش احیائی را کاتد و جهت واکنش آندی را همان آندی بگیریم (عکس جدول):

$$E_{\text{cell}} = E_c + E_a$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.1 \text{ (V)}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.13 \text{ (V)}$$

با تغییر دما، پتانسیل هم تغییر می‌کند.

می‌تواند بطور مجزا، انرژی آند و کاتد را بدست آورد.

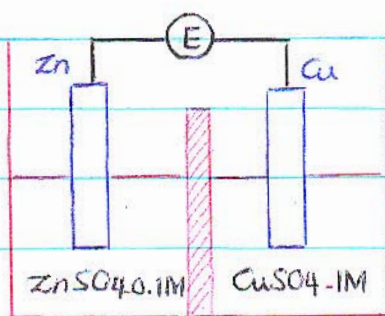
n از E° جدا شده است چون E° برای عنصر است.

دقت شود که واحد غلظت مولار است.

86.8.1

انواع پیل‌های الکتروشیمیایی:

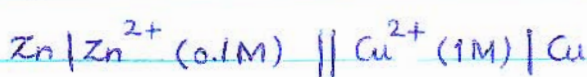
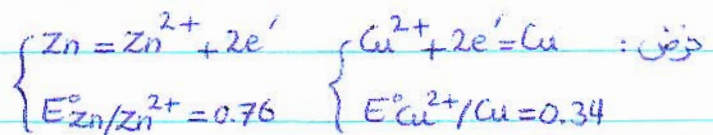
۱- پیل‌های گالوانیک: (پیل دوفلزی)



عشاد (پل نمکی)

بافتن واکنش‌های احیایی: $E_{cell} = E_c - E_a$

پیل (Daniel):



$$غلظت C_{Cu^{2+}} = \frac{m_{Cu^{2+}}}{M_{Cu}}$$

$$\text{برای کاتد: } E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{a_{Cu^{2+}}} = 0.34 - 0.03 \log \frac{1}{1}$$

$$\text{برای آند: } E_{Zn/Zn^{2+}} = 0.76 - \frac{0.059}{2} \log a_{Zn^{2+}} = 0.791$$

در این مسئله فرض بر این بود که هر نیم پیل بصورت واکنش انجام شده در نظر گرفته شود.

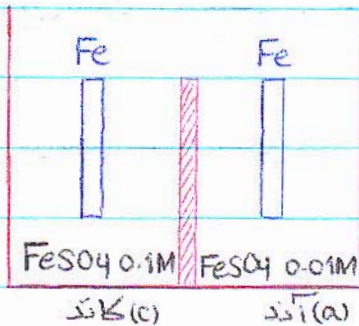
یعنی آندی را آندی و کاتدی را کاتدی در نظر گرفته ایم.

$$E_{\text{cell}} = E_c + E_a = 0.34 + 0.791 = 1.131 > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$$

$\Delta G < 0$ پس فرض آند و کاتد در ابتدای مسئله درست بوده است.

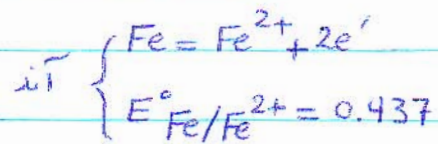
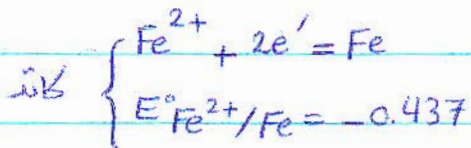
2- پیل های غلظتی:

در نیم پیل ها، غلظت با هم فرق می کند.



غلظت کمتر، آند و غلظت بیشتر، کاتد

است. در ادامه خواهیم دید چرا!



برای هر کدام رجعت خودش:

$$E_c = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_c}$$

$$E_a = -E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - \frac{0.059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]_a$$

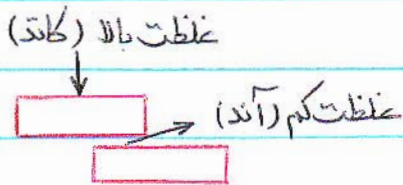
$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = E_a + E_c$$

$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = -0.03 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]_a}{[\text{Fe}^{2+}]_c} > 0$$

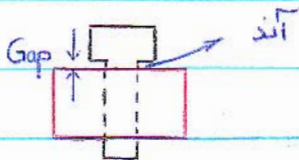
در نتیجه E_{cell} فقط به غلظت دو نیم پیل بستگی دارد.

شرط مثبت بودن E_{cell} این است که $[Fe^{2+}]_a < [Fe^{2+}]_c$ پس فرض اولیه درست

بوده است. مثال:



مثلاً این دو ورق:



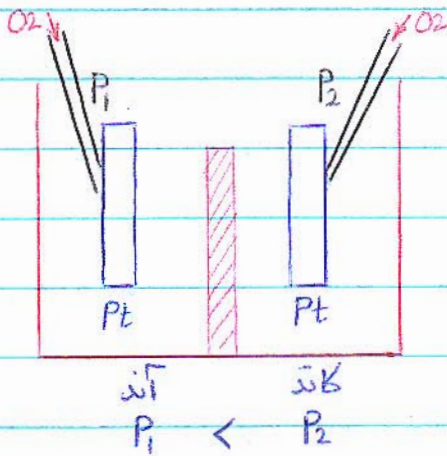
در پیچ و مهره هم به همین ترتیب است.

جایهای کوچکتر یا با مقطع کمتر آند موضعی شده و بشدت خوردگی می شود.

در حفزه ها هم همینطور است. داخل حفزه آند و خارج آن کاتد است. آند مقطع کمی داشته

و خوردگی در آنجا متمرکز شده و شدید می شود.

3- پیل های اختلاف دماش اکسیرن (اختلاف فشار جزئی اکسیرن):

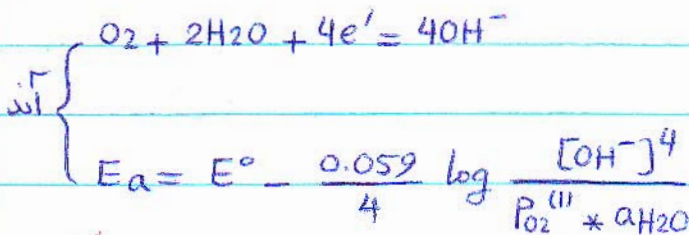
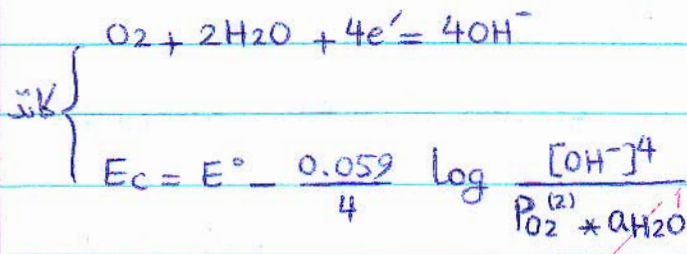


{ پیلاتی خوردگی می شود }

فرض: فشار اکسیرن بالاتر ← کاتد

فشار اکسیرن کمتر ← آند

پس اگر غلظت اکسیرن در دو سطح مساوی نباشد ← پیل



حرد واکنش
 \Rightarrow احیائی

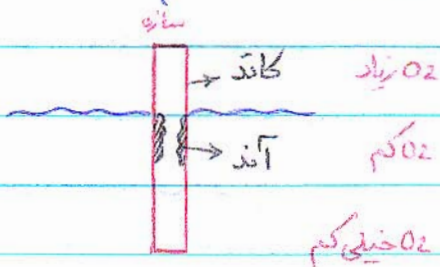
$$E_{cell} = E_c - E_a = - \frac{0.059}{4} \log \frac{P_{O_2}^{(1)}}{P_{O_2}^{(2)}} > 0$$

شرط مثبت بودن پتانسیل این است که:

$$P_{O_2}^{(1)} < P_{O_2}^{(2)}$$

پس فرض اولیه درست بوده است.

مثال: در جانگه آب داریم { دریا، رادیا تورتویسل و هر جایی که آب باشد }



درست زیر سطح آب، آند بوجود می آید.

اما در عمق های خیلی زیاد P_{O_2} خیلی

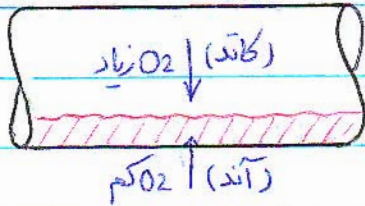
کم است در نتیجه واکنش های احیائی انجام نمی شود.

در جوشکاری اگر درز جوش کاملاً بر نشود و یا بعد از برگردن پولیش نشود، فشار آند شده و



پیشروی می کند و عمیق تر می شود.

در خط اوله :



به این نوع خوردگی، خوردگی زیر رسوبی می‌گویند.


 اگر رسوبات را کنار بزنیم، سطح خورده شده را خواهیم دید.

4- میل اختلاف درجه حرارت:

$T_1 < T_2$	
کاتد	آند

دو قطعه کنار هم و با اختلاف درجه حرارت میل ایجاد می‌کند.

معمولاً دمای بالاتر آند و دمای پائین تر کاتد است. اگر افزایش

دمایه تشکیل لایه passive کمک کند برعکس میشود. و گرنه افزایش دما موجب

تسریع واکنش خوردگی می‌شود چون انرژی اکتیواسیون را فراهم می‌کند. مثل کشتی روی دریا

روابط ترمودینامیکی:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_c^c + a_d^d}{a_a^a + a_b^b}$$
 (رابطه اینرترم و انتروف)

برای واکنش الکتروشیمیایی یعنی انتقال بار یا الکترون:

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G: \text{Joul}$$

$$E: \text{Volt}$$

$F = 96500$ Colomb or Joule. E و ΔG هر دو انرژی اند اما با واحدهای مختلف.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \Rightarrow -nFE = -nFE^\circ + RT \ln K$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (\text{رابطه نرنست})$$

روابط موجود در ترمودینامیک در الکتروشیمی هم حاکم است. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

E را با یک ولت سترین آند و کاتد اندازه می گیریم پس براحتی بدست می آید. اصولاً توابع

حالت در الکتروشیمی راحت بدست می آید پس ΔG هم بدست می آید.

$$\Delta G < 0 \quad \text{or} \quad E > 0 \quad \text{شرط انجام واکنش}$$

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{در تعادل}$$

$$K_{eq} = \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \Big|_{eq} \quad \text{اکتیویته ها در حالت تعادل} \quad \text{ثابت تعادل}$$

$$\Rightarrow -nFE^\circ = -RT \ln K_{eq} \Rightarrow \ln K_{eq} = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

E° در جدول موجود است.

$$a_i = \gamma_i X_i$$

X_i : کسر مولی (غلظت)

$$a_B = \gamma_B X_B \quad \text{or} \quad \gamma_B [X_B] \quad \left(\frac{\text{مول}}{\text{لیتر محلول}} \right) [B] = \left(\frac{m_B(\text{gr})}{M_B(\text{gr})} \right) / V_{\text{محلول}}$$

در محلول های آبی: $\gamma \approx 1$ ^{تقریب} $\{ \gamma = f(T) \}$

برای غلظت های کم اجزاد: $a_i \approx [i]$

در خوردگی غلظت ها خیلی کم است اما رپیل ها غلظت ها کمی بالا هستند.

برای اجزای خالص، $a = 1$ است. $a_{H_2O} = 1$ چون میزان آب با خلل در محلول

خیلی بیشتر از بقیه ی اجزاست.

خوردگی آهن در آب: $a_{Fe^{2+}} = [Fe^{2+}] = 10^{-4} M$

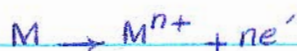
مثال. انرژی آزاد مثال قبل را بدست آورد.

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96500 \times 1.13$$

86.8.6

اگر غلظت کاتد را بیشتر کنیم، پیل قوی تر می شود. غلظت آنده خود فلز بستگی دارد یعنی میزان

حلالیت خود فلز. مثلاً نسبت به Ni بیشتر یون در محلول ایجاد می کند.



نرست: $E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}]$

برای خوردگی فلزات: $[M^{n+}] = 10^{-1} \text{ L}^{-1} \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{lit}} (M)$

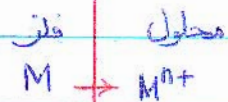
مثال. آهن در محیط آبی: $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$

آهن در اسید مولفوریک 20%: $[Fe^{2+}] = 10^{-2}$

هرچه $[M^{n+}]$ بیشتر باشد، E مثبت تر شده و فلز M بیشتر خورده می شود.

مثال. نیکل در محیط آبی: $[Ni^{2+}] = 10^{-4}$ تیتانیوم در محیط آبی: $[Ti^{4+}] = 10^{-8}$

اینکه چقدر M^{n+} در محلول ایجاد شود به خاصیت شیمیایی فلزی



M بستگی دارد. هرچه میزان حالات بیشتر باشد، تمایل به

خوردگی بیشتر می شود.



در واکنش های کاتدی:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{x} \log \frac{1}{[X^{x+}]}$$

$$E_1 = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.2} = 0.31$$

در محلول حاوی 0.2 M Cu^{2+}

$$E_2 = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.01} = 0.28$$

در محلول حاوی 0.01 M Cu^{2+}

با افزایش غلظت در فرآیند کاتدی، مقدار پتانسیل ایجاد افزایش می یابد و اگر بخواهم احاطه کنیم باید

اثری بیشتری صرف کنیم

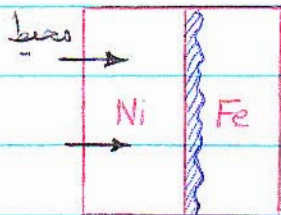
عوامل مؤثر در خوردگی گالوانیک:

1- اثر محیط: هرچه محیط فعال تر باشد، از نظر شیمیایی، یعنی آمپون های مهاجم بیشتر

باشد و هرچه رسا تر باشد، و هرچه دما بیشتر باشد و هرچه PH کمتر باشد یعنی اسیدیته

بیشتر باشد، خوردگی تشدید می شود.

2- اثر دما و ولتاژ:



$$V = R_t I$$

max جریان در اثر اختلاف پتانسیل

R_t : مقاومت محیط

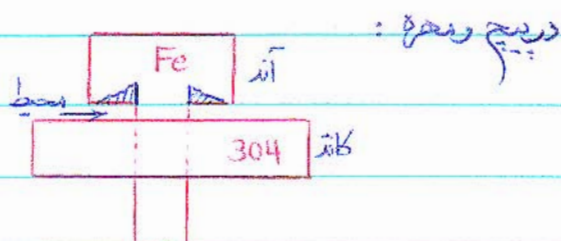
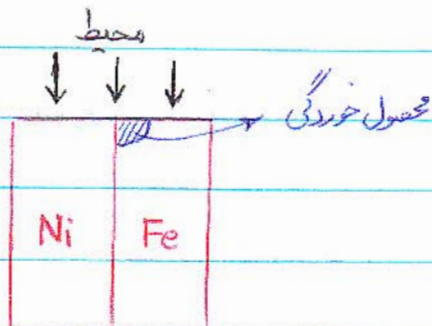
$$R_t = R_1 (\text{اتصالات}) + R_2 (\text{محصولات}) + R_3 (\text{محیط}) + r (\text{مقاومت داخلی فلز})$$

r خیلی کوچک است. R_1 هم همینطور. مقاومت محیط (R_3) از همه مهم تر است. اختلاف

پتانسیل این دو فلز برابر است با 0.22. پس I بدست می آید. $\max(I)$ در فصل مشترک

است: نزدیکترین جابه هر دو فلز. پس خوردگی در فصل مشترک متمرکز می شود.

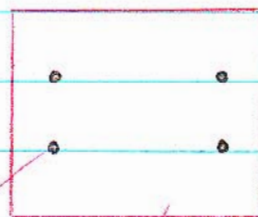
این فصل مشترک باید در تماس با محیط باشد. (محصول خوردگی در مجاورت محیط است)



3- اثر سطح آنده کاتد :

عامل حیاتی هم است . $i_a = \frac{I_a}{A_a}$: دانسته جریان آنده

$i_c = \frac{I_c}{A_c}$: دانسته جریان کاتد



در تن بزرگ $st. st. 316$ (کاتد)
 پیچ های کوچک (فولاد $st. 37$) : معمولی ترین فولاد (آنده)

$I = I_a = I_c$: در حالت پایدار یک سطح کاتدی بزرگ به سطح آنده کوچک

فولاد 316 مثل 304 است فقط Mo دارد پاسیو تر از 304 است .

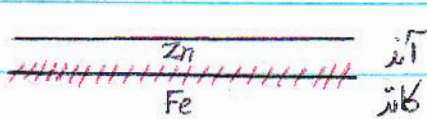
$I = I_a = I_c$: اصل سینتیک در حالت تعادل : انباشتگی الکترون نداریم .

اگر $\frac{A_c}{A_a}$ زیاد شود در نتیجه i_a هم بیشتر زیادی شود . در نتیجه دانسته ی جریان آنده روی

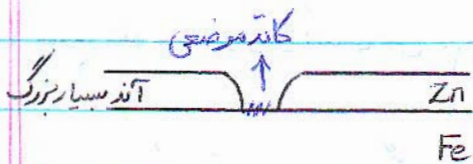
آنده های کوچک متبصرتری شود و بعد از مدتی پیچ ها بیشتر خورده میشوند .

جنس پیچ ها را می توان عوض کرد مثلاً 316 بگیریم یا پیچ های آبکاری شده از Cr که از 316 نیز

نخیب تر است .



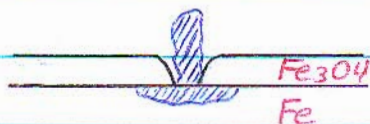
* چون سطح آند و کاتد مساوی است یک مواخت خورده میشود.



* Fe بیشتر کاتدی می شود (کاتد موضعی) و

عکس حالت قبل است. Fe محافظت میشود.

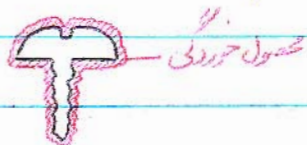
* اگر روی آهن اکسید شود، اکسید آهن کاتد و آهن آند خواهد بود. اگر سطح خراشیده شود



آند موضعی و کاتد بزرگ خواهیم داشت.

محصولات افزایش حجم می دهند و به بیرون می آیند. چون تشکیل اکسید آهن بالاتر از حجم جرم آهن است.

بنابراین خوردگی گالوانیک می تواند یک مواخت باشد و یا موضعی. فرم محصولات خوردگی به فرم

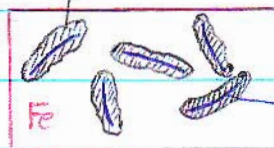


فلز بستگی دارد. و محصول خوردگی شکل فلز اولیه خواهد داشت.

خوردگی گالوانیک: تماس فلز بزرگ سطح هادی.

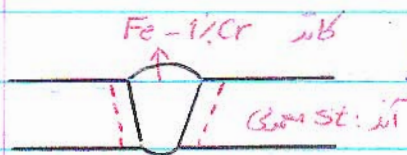
اطراف کاتد (گرافیت) خورده می شود چون

محصول خوردگی



مثال چون

در تماس با Fe است.



محصول خوردگی لزوماً فلز نیست. در جوشکاری نیز خوردگی گالوانیک

در وصل مشترک داریم. در اطراف خط جوش بسیار برچود آمده و قطع می شود.

خط جوش تحت بار مکانیکی قرار دارد. پس با وجود آمدن شیار، رشد کوره و شکست رخ میدهد. هیچ گاه خط جوش را آندی نمی‌کنیم چون کل خط جوش خورده می‌شود. چون کاتد بسیار بزرگ و آند بسیار کوچکی داریم و خوردگی متمرکز می‌شود. در این صورت خط جوش بازمی‌شود. ما کنیم غالب خوردگی در جوش گالوانیک است. بهترین حالت از لحاظ گالوانیک این است که خط جوش ولوله هم جنس باشند. اما اگر این حالت نشد، خط جوش را کاتدی می‌گیریم.

* فولادهای آستنیتی یا گروه 300، آهن را جذب نمی‌کنند.

هر جا که اتصالات فلزی وجود دارد باید از خوردگی گالوانیک جلوگیری کرد (قابل پیش‌بینی است) راه‌های جلوگیری (پیش‌گیری) از خوردگی گالوانیک:

1- انتخاب آلیاژهای مناسب با حداقل فاصله در جدول پتانسیل گالوانیک (نه استاندارد)

2- انزوله کردن (عایق کردن) آند و کاتد: فصل مشترک آند و کاتد را عایق می‌کنیم: بین پیچ و مهره از واشر تفلونی استفاده می‌کنیم.

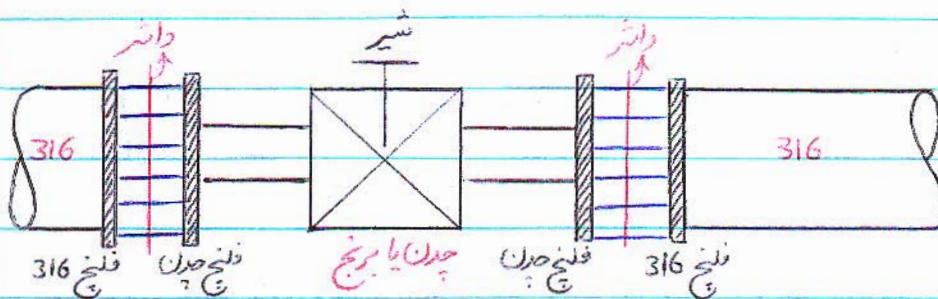
اگر بخواهیم دولوله‌ی 316 را با یک شیر به هم وصل کنیم به روش زیر می‌توان عمل کرد. اگر

بخواهیم شیر را از 316 بسازیم، خیلی گران می‌شود. (50 برابر شیر برنجی) اگر شیر را

نجیب بگیریم ، خطلوله خراب میشود . بنابراین یک مقطع از لوله و یک مقطع از شیر را فلنج

کرده و بین آن ها واشر فراهم داده و فلنج ها را پیچ می کنیم .

فلنج دومزیت دارد : عایق کردن شیر از لوله - تعویض ساده تر شیر .



3 - استفاده از پوشش های رنگ ، سرامیک و سایر پوشش های غیرهاری . (جدا کردن اتصال)

4 - طراحی بگونه ای باشد که بخش های آندکی بر ایتی از سیستم جدا شوند . مثل همین فلنج ها را بالا

* اگر از فلنج استفاده نشود مجبوریم با گاز خطلوله را قطع کنیم ، به هنگام اتصال باید از جوش

استفاده کنیم پس یک نوع خوردگی نیز اضافه می شود . (چون موقع حلزرت دادن کاربرد کروم هم

ایجاد می شود . خوردگی کاربرد کروم هم بوجود می آید)

5 - در جوشکاری الکترود هم جنس و یا مقاوم تر باشد .

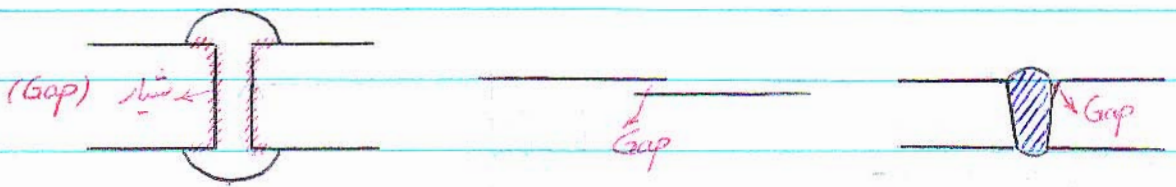
علت قبلاً بره بی شده است .

Crevice Corrosion:

خوردگی شیاری:

در اوراپ کردن ورق ها و یا در پیچ و مهره { اتصالات } شیار بوجود می آید. یا در خط جوش

اگر خط جوش کامل نباشد، شیار بوجود آمده و خورده می شود.



در اتصالات شیار داریم. اگر در شیار رطوبت جذب شود، شرایط مستعد به خوردگی است.

اگر عرض شیار یا gap در محدوده $0.025 - 0.1 \text{ mm}$ باشد خوردگی شیار حقاغ می دهد.

خوردگی شیار در اغلب فلزات رخ میدهد حتی در آلیاژهای آلومینوم - پرسی.

مثال: فولادهای گروه 3XX و 4XX و آلیاژهای پایه نیکل Ni-Cr و آلیاژهای

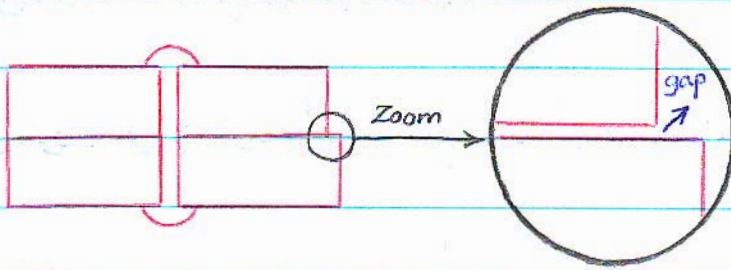
تیتانیوم: Ti-Al، Ti-Al-Va به ترتیب نسبت به این خوردگی حساس هستند.

{ فولادها بیشتر حساسند } به ترتیب هم گران می شوند. { فولادها ارزان تر هستند }

مثال: $70 \text{ Cu} - 30 \text{ Ni}$ آلیاژ نیکل مقاوم در برابر اسید $70 \text{ Ni} - 30 \text{ Cu}$

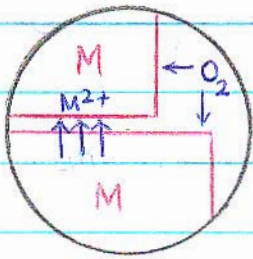
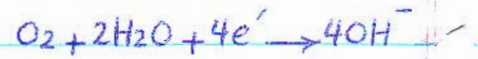
این آلیاژها همگی مقاوم اند اما نه در برابر خوردگی شیاری. $25 \text{ Ni} - 20 \text{ Cr} - 5 \text{ Mo} - 1.5 \text{ Cu}$

مکانیزم خوردگی تسیاری:



در مبرون تسیاری و روی سطوح O_2 زیاد است پس کاتد بوده و واکنش کاتدی انجام می شود:

M: فولاد 304



در تسیاری O_2 کم است و آنند داریم: اگر Fe باشد و یا M :



نتیجه پیل اختلاف دمش اکستین داریم.

1- مرحله 1: پیل اختلاف دمش: بعد از مدتی اکستین در تسیاری تمام می شود چون در

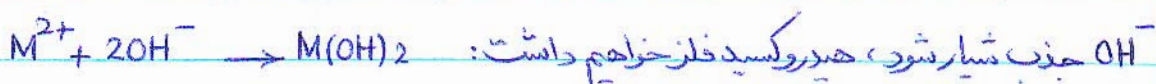
نقطه اول احیاء O_2 در تسیاریم انجام میشود. اما چون بیون هم O_2 وجود دارد به مقدار

فراوان، احیاء انجام شده اما تمام نمی شود. عامل اصلی خوردگی تسیاری، تمام شدن O_2 در تسیاری

است.

2- مرحله 2 دوم: پس در تسیاری واکنش آنندی صورت گرفته و M^{2+} یا Fe^{2+} در تسیاری بوجود می آید

پس شیار بار مثبت پیدای کند، بنابراین بارهای منفی مهاجم از جمله OH^- ، Cl^- جذب شیار می شود. اگر Cl^- در محیط داشته باشیم چون تحرک بیشتری داشته و نفوذ پذیر تر از OH^- است پس:



3- مرحله سوم: نمک در داخل آب حل می شود. یعنی یونیزه می شود:



پس هیدروکسید فلز و اسید HCl تشکیل می شود. پس اسیدیتری موضعی در داخل شیار داریم.

چون شیار بسته است برای ما هم است. اگر شیار باز باشد، یعنی بیشتر از 0.1 mm عرض داشته

باشد، خوردگی شیار نداریم. این HCl می تواند آنقدر زیاد باشد که $PH < 1$. یعنی محیط

اسیدیتری. غلظت یون های کلر در شیار به 7 تا 10 برابر می رسد. از طرفی $M(OH)_2$

نیز تجزیه می شود: $M(OH)_2 \rightarrow M^{2+} + 2OH^-$ پس در شیار دوباره M^{2+} تشکیل می شود و

دوباره در واکنش شرکت می کند: $M^{2+} + 2Cl^- \rightarrow MCl_2$ ؛ یعنی واکنش در شیار آتوکاتولیتی

است. یعنی خوردش کاتالیزور خود برده و وسیله تشکیل می دهد. به همین دلیل PH می تواند ناای

حرکم شود. هرچه شیار اسیدی تر باشد (H^+) سریع تر Cl^- جذب می شود و شیار شروع



می کند به خورده شدن:

همینکه رطوبت جذب شیار شود و کندها شروع می شود کافی است. درصد رطوبت تهران حدود 40%

است. سواحل جنوب 70% است. رطوبت آگراز 60% بگذرد یعنی می تواند کندها شروع

نقطه کندها به دما وابسته است. یعنی روی سطح شیب دیده می شود پس رطوبت باید کندها

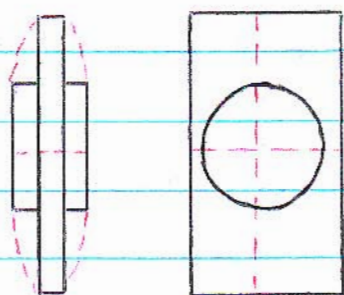
شود تا خوردگی شیار انجام شود چون واکنش اول به $2H_2O$ نیاز دارد. هم چنین واکنش انحلال

نیک هم انجام نمی شود: $MCl_2 + 2H_2O \rightarrow$ اما حذف رطوبت هم کار سختی است. این میزان رطوبت

نسبت به نقطه اشباع رطوبت است.

* آزمایش خوردگی شیار:

فولاد معمولی را انتخاب کرده و دو قطعه پلی استیک یا کاغذی را مطابق شکل با نوارهای لاستیکی

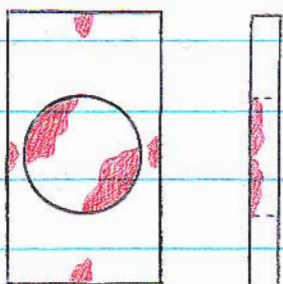


به فولاد می بندیم و در محلول 3% NaCl (آب دریا)

قرار می دهیم. کمی $FeCl_3$ هم به منظور تسریع کندها

محلول اضافه می کنیم. اگر اضافه نکنیم مثلاً اسامال طول می کشد

دما را هم زیاد می‌کنیم: $T = 50^{\circ}\text{C}$. زمان: $t = 24(\text{hr}) - 120(\text{hr})$. اگر قطعه را در آبریم مثل



جزیره روی سطح قطعه پلاستیکی محصولات خوردگی دیده

می‌شود. حتی جای تماس نوار با فولاد هم همسطح است. در

این خوردگی نوار پلاستیکی یا لاستیکی درون فولاد فرو می‌رود.

گاهی اوقات خوردگی موضعی از خوردگی خطرناک تر است. چون در خوردگی یکنواخت از کل

سطح کاهش می‌یابد اما در مورد موضعی این طور نیست.

برای آلیاژهای آلومینوم-پاسیو و فولاد 304 خوردگی شکاری خطرناک تر است از یکنواخت. چون

در برابر یکنواخت مقاوم بوده و خوردگی شکاری را در نظر نمی‌گیریم و فکر می‌کنیم برای فولاد اتفاقی نمی‌افتد.

برای همین در جنوب از فولاد رنگ ترن استفاده نمی‌کنند. در خوردگی یکنواخت از جرم فلز خیلی کم

نمی‌شود اما در شکاری، خوردگی در جای حساس روی می‌دهد: اتصالات، جوش، باندراین استحکام

را در این محل‌ها از دست می‌دهیم و اتصالات از بین می‌رود. محل اتصالات، نقاط ضعف

هستند از لحاظ مکانیکی ← خوردگی در این محل‌ها از نوع شکاری و خطرناک است!

خوردگی شکاری مثل گالوانیک قابل پیش‌بینی است چون خودمان شکار ایجاد نموده‌ایم.

می‌توان گاهی اوقات به جای ایجاد شیار از طریق پیچ و مهره، از جوش استفاده کنیم تا شیار نباشد.

در جنوب برای فولادهای زنگ نزن (سیستم‌های حفاظتی استفاده می‌کنیم

مناطق حساس به خوردگی شکاری :

1- طراحی سازه : مثل اتصالات از جمله پیچ و مهره ، پیچ ، خط جوش و ... سعی می‌کنیم

اتصالات را بیرون محلول قرار دهیم . مثل سازه‌های درون آب دریا .

2- تماس فلز با فلز : اورلپ کردن ، تماس فلز با غیر فلز مثل واشر پلاستیکی . اگر مقداری از یک ورق

در سازه زیاد آمد باید حذف شود .

3- رسوبات داخل مخازن و لوله‌ها : زیر رسوب در لوله شیار داریم . زیر ته‌های رسوبات خوردگی

ایجاد می‌شود (خوردگی زیر رسوب) که از نوع شکاری بوده اما گسترده تر است . رسوبات : خاک ، شن و ...

4- باکتری‌ها که در آب دریا وجود دارند موجب رسوب می‌شوند . باکتری‌ها وقتی می‌میرند رسوب

می‌شوند . باکتری‌های بی‌هواری چنانچه هوا نباشد زندگی می‌کنند . زیر رسوبات باکتری‌های بی‌هواری

حستند (باکتری بی‌هواری : SRB ← ری و پر سولفید) این باکتری‌ها از فلز تخریب می‌کنند و

موجب خوردگی می‌شوند .

روش‌های جلوگیری از خوردگی شکاری:

1- حذف شیارها و شکاف‌ها: اتصالات باید با هم فیت شوند. حذف شیارها از طریق: لحیم،

حوش، واکس و مواد پلیمری

2- افزایش فاصله‌ی قطعات یعنی نه‌گتر از 0.1mm

3- تمیزکاری و پولیش سطوح: با رسوب بر سطح تجمع نکند.

4- حفاظت کاتدی: شیار را از این طریق کاتد کنیم.

5- استفاده از واشرهای غیر جاذبه‌الرطوبه.

6- استفاده از رطوبت زداهای مثل سولفیت سدیم، سیلیکاتن: بیشتر مروج حل و نقل استفاده می‌شود.

خوردگی حفره‌ای: Pitting Corrosion:

مخرب‌ترین نوع خوردگی در صنعت است و از نوع موضعی هم می‌باشد. فرق آن با خوردگی شکاری

در این است که در خوردگی شکاری، شیار داشته‌ام اما در اینجا معلوم نیست pitting که با وجودی آید

چیزی که با وجودی آید، پس خیلی خطرناک بوده و غیر قابل پیش‌بینی

در محیط‌های شیمیایی و مرطوب احتمال این خوردگی همواره وجود دارد.

هرچا که حفره دیدیم این خوردگی وجود داشته است. خوردگی حفره‌ای سیستم را از کار می‌اندازد.

عامل بسیاری از انفجارها هم می‌باشد. پس نباید منبع و منشأ حفره را در فلز ایجاد کنیم: سطح فلز

را باید صیقلی کرد. حفره خودش جواهری برای خوردگی حفره‌ای است.

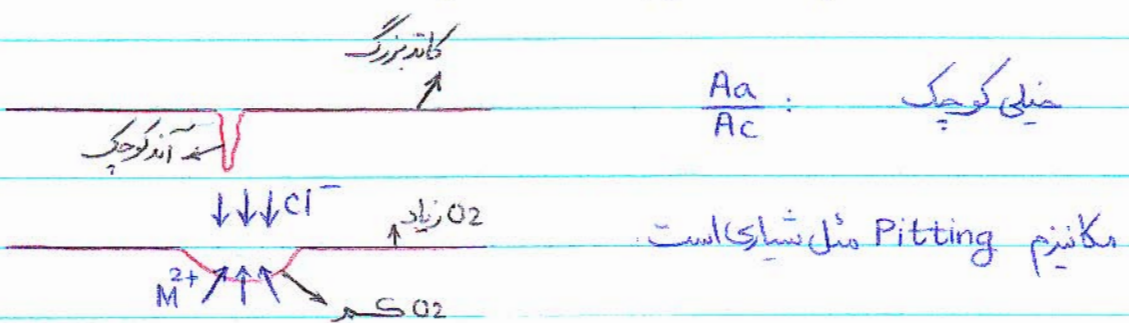
Pitting مکانیزم تأخیری است. یعنی طول می‌کشد تا جواهری حفره ایجاد شود. اما وقتی بوجود

آمد سرعت پیشروی می‌کند. شست و شو کلریدی (آنیون کلر Cl^-) عامل خوردگی حفره‌ای

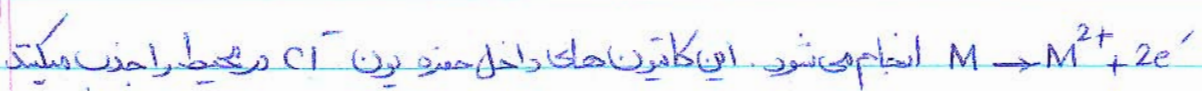
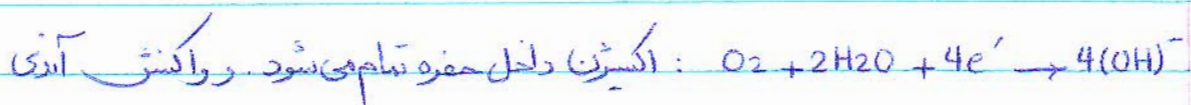
است. غالباً این خوردگی در مناطق حاوی یون کلرید دیده می‌شود. مثل محیط‌های دریایی. در

آلیاژهای آکسیو-پاسیو: آلیاژهای Ni-Cr، فولادهای زنگ نزن و پایه نیکل که نسبت به

خوردگی یکواخت مقاوم هستند در برابر Pitting خیلی حساس هستند.



O_2 کم در مراحل اولیه احیا مصرف می‌شود:





$M(OH)_2$ تجزیه می‌شود: $M(OH)_2 \rightarrow M^{2+} + 2(OH)^{-}$ این M^{2+} دوباره در واکنش شرکت

می‌کند. (آتوکاتالیتی) بنابراین $PH < 1$ { محیط اسیدی قوی }

در خوردگی شیاری سطح آند بزرگتر بود. راساً آند خیلی کوچک است (موضعی) و سرعت

رشد می‌کند. { آند موضعی اکتر }

عوامل مؤثر در سرعت رشد حفره در Pitting:

1- سطح کاتد بزرگ و آند بسیار کوچک: دانسیته‌ی جریان در آند بزرگ است.

2- فاصله‌ی آند و کاتد کم است: تبادل الکترون راحت‌تر است.

3- اسیدیته‌ی خیلی بالا در حفره $PH < 1$. 4- پیل اختلاف دما در حفره داریم.

این عوامل حفره را آندی کرده و نیاز به انرژی هم نیست.

* Pit بصورت Random بوجود می‌آید. جوانمزنی با آخیر اما سرعت رشد حفره زیاد.

است. مکانیزم آتوکاتالیتی بوده و درین محام اغلب Cl^{-} است. تلام آب دریا موجب می‌شود یون

کلر atomise شده و گازی شود. اما در شرایط عادی در آب دریا یون Cl^{-} داریم.