در مورد آلومینیوم واکنش به همین صورت است و در نهایت هیدروکسید آلومینیوم را خواهیم داشت که در ابتدا بی رنگ است $Al(OH)_3$. اما اگر مقدار آن زیاد شد تبدیل به سفید رنگی می‌شود که مانند شوره است. یون Al^{3+} هم بی رنگ است. همانطور که دیدیم تخریب در این نوع خوردگی مانند خوردگی‌های دیگر با اهمیت نیست. مثلاً قوطی کنسرو سوراخ نمی‌شود که مواد غذایی از آن خارج شوند.

برای پیشگیری از این نوع خوردگی: در این عاملی که می‌توان از بین برد رطوبت است. مثلاً در بسیاری از قوطی‌های کنسرو نگهداری می‌شود که رطوبت وجود دارد می‌توانیم از یک fan استفاده کنیم. استفاده از پوشش معمول است در مواردی که در اختیار ما باشد. مثلاً قوطی کنسرو تولید شده است و حالا ما باید نگهداری کنیم. پس بوجهیم محدود و محیط نه امکان استفاده از fan هست اما در محیط ما نمی‌توانیم کاری در مورد رطوبت بکنیم. از آنجایی که علت ایجاد این خوردگی عمل اختلاف فشار اسمزی است یکی از راهها این است که ارتباط بین زیر پوشش و محیط را برقرار کنیم تا اختلاف فشار از بین برود. می‌توانیم پوشش‌های متخلخل ایجاد کنیم تا اختلاف فشار از بین برود و البته در مورد قوطی‌های کنسرو شاید این مسئله مد نظر نباشد. برای قطعات صنعتی مثلاً در مورد لعاب که بیشتر در ظروف آشپزخانه کاربرد دارد یا اجاق گاز و یا بدنه ماشین‌های رختشویی (اگر پلیمری نباشد) اگر این کار را بکنیم یعنی پوشش را متخلخل ایجاد کنیم، زیبایی خودش را از دست می‌دهد زیرا پوشش متخلخل کدر است یا در مورد پوشش‌های رنگ دار (رنگ‌های پلیمری) به همین ترتیب کدر می‌شوند، هر چند از خوردگی جلوگیری کرده‌ایم. این روش در جاهایی کاربرد دارد که زیبایی برای ما اهمیت نداشته باشد.

یا می‌توانیم پوشش را طوری ایجاد کنیم که تمام منافذ آن بسته باشد تا الکترولیت نتواند به درون آن نفوذ کند. در این صورت خوردگی ایجاد نخواهد شد. این کار را با استفاده از مواد شیمیایی در حین تولید پوشش و پوشش‌هایی که به آن اضافه می‌کنند انجام می‌دهند که به این مواد ممانعت کننده می‌گویند. نهایتاً عملی‌ترین راه برای ما کاهش میزان رطوبت است.

« Microbial Corrosion »

خوردگی میکروبی:

این خوردگی ماهیتاً با خوردگی‌های دیگر متفاوت است. این خوردگی توسط موجودات جاندار انجام می‌شود

(۱) ماکروسکوپی:
- خزه
- جلبک
- زنگ
- کپک
- قارچ

(۲) میکروسکوپی:
- بی‌هوازی anaerobic
- هوازی aerobic
- سایر

anaerobic: برخی از باکتری‌ها برای ادامهٔ حیات خود نیاز به اکسیژن ندارند.

aerobic: باکتری‌هایی که برای ادامه حیات نیازمند اکسیژن هستند.

بطور کلی این باکتری‌ها در شرایط بسیار سختی هم می‌توانند زندگی کنند

مثلاً در یک محیط اسیدی متوسط تا یک محیط قلیایی نسبتاً قوی
با دمای 30 تا 180 درجه فارنهایت
و فشارهای خیلی بالا تا حد 15000psi

PH : 5-11
T(F°) : 30° - 180°
Pressure : 15000 psi

چهار عامل را می توانیم معرفی کنیم که این باکتری ها از هر نوعی که باشند می توانند ایجاد خوردگی یا تسریع آن را بکنند.

(1) می توانند پوشش های محافظ که بر روی سطح فلزات ایجاد شده را تخریب کنند
(2) می توانند بر روی سطح فلزات رسوب ایجاد کنند که نتیجهٔ آن ایجاد پیل اختلاف غلظت است.
(3) می توانند محیط خورنده بوجود آورند (با تغییر PH محیط)
(4) می توانند شرایطی بوجود آورند که تحت آن شرایط هر واکنش کاهشی آندی و کاتدی اعمال ایجاد شود

۸۴٫۸٫۸ — جلسه هشتم —

(Sulfur oxidizing Bact.) SOB

یکی از باکتری های هوازی است. برای ادامه حیات این باکتری علاوه بر اکسیژن، گوگرد هم به نوعی ضروری است واکنشی که صورت می گیرد به صورت مقابل است:

$$S + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \xrightarrow{SOB} H_2SO_4$$

در اینجا این باکتری به عنوان کاتالیزور عمل می کند
نتیجه این واکنش تولید اسید سولفوریک است که یک محیط خورنده ایجاد می کند. اسید سولفوریک تولید شده در محیط جمع می شود و گاهی اوقات میزان غلظت آن حتی به 5% هم رسیده است.

این باکتری در کجاها یافت می شود؟
در جاهایی که استخراج نفت و اورانیوم (چون در نفت گوگرد وجود دارد) مثلاً پالایشگاه های نفت - در باتلاق ها - در فاضلاب - در لجن زارها
مثلاً در لوله کشی فاضلاب شهری به دلیل اینکه لوله هایی که برای انتقال فاضلاب می روند لوله های سیمانی و بتونی است. اسید سولفوریک بر روی لوله های سیمانی و بتونی تأثیر گذاشته و آن را تخریب می کند

(Sulfate Reducing Bact.) SRB

یکی دیگر از انواع باکتری های بی هوازی است که در صنعت بسیار مشکل آفرین است باکتری احیا کننده سولفات است.

$$SO_4^{-2} + 4H_2 \xrightarrow{SRB} S^{-2} + 4H_2O$$

این باکتری در صنعت باعث می شود که شدیداً خوردگی بوجود آید
برای اینکه این واکنش صورت بپذیرد یون سولفات باید وجود داشته باشد

s.a.m

هیدروژن در چه جاهایی وجود دارد؟

- در پالایشگاهها
- مناطق نشت نفتی: سر ترک‌های نشت، مواد زیادی تخریب می‌شود و هیدروژن تولید می‌کند
- کارخانه‌های تولیدکننده هیدروژن
- خاک‌های رسی مرطوب
- کارخانه‌های اسیدشویی: جایی که سطح فلزات را با اسید می‌شویند مثلاً زنگ فلزات را از بین می‌برند که محصول واکنش هیدروژن است
- باتلاق‌ها و لجن‌زارها

محصول واکنش یون گوگرد است که وقتی تولید می‌شود با فلزی که در محیط وجود دارد واکنش می‌دهد. مثلاً اگر در محیط آهن باشد ایجاد FeS می‌شود که به صورت رسوب در سطح فولاد ایجاد می‌شود. پس نقش SRB تولید سولفور فلز به صورت رسوب روی سطح فلز است. وقتی رسوب سولفور فلز ایجاد شد، واکنش‌های آندی و کاتدی محقق می‌شوند. در واقع واکنش کاتدی را تسریع می‌کند و به تبع آن واکنش آندی هم تسریع می‌شود و نهایتاً خوردگی افزایش پیدا می‌کند.

روش تشخیص این نوع باکتری: آنالیز رسوبی که روی سطح فلز تشکیل شده. اگر رسوب ترکیب سولفوری بود یعنی SRB در محیط وجود دارد.

روش‌های مقابله با دو باکتری SOB و SRB:

- در پالایشگاه‌ها یا چاه نفت جایی که SOB وجود دارد، باید خلأ اکسیژن ایجاد کنیم یعنی اکسیژن را تخلیه کنیم. مثلاً پمپ خلأ استفاده کنیم.
- در مواردی که نمی‌توانیم اکسیژن را حذف کنیم مثلاً در مناطق وسیع، باید در نوع موادی که به کار می‌بریم تجدید نظر کنیم. مثلاً چون SOB اسید سولفوریک تولید می‌کند باید از موادی استفاده کنیم که اسید سولفوریک روی آن‌ها بی‌اثر است. مثلاً از لوله‌های پلیمری استفاده کنیم مثل P.V.C یا پلی‌اتیلن. لوله‌های فلزی توسط اسید سولفوریک خورده می‌شوند همینطور لوله‌های بتونی یا سیمانی که گفته شد.
- در محیطی که SRB داریم برخلاف بالا به جای استفاده از تأسیسات فلزی از تأسیسات بتونی یا پلیمری استفاده می‌کنیم.
- در برخی مناطق ممکن است به طور متناوب هر دوی این باکتری‌ها را به طور متناوب داشته باشیم، بیشتر در خاک‌های رسی در مناطقی با بارندگی‌های موسمی داریم. زمانی که بارندگی می‌شود باکتری‌های بی‌هوازی SRB می‌توانند در آنجا رشد کنند چون اکسیژن زمین تخلیه می‌شود ولی به محض اینکه بارندگی قطع شد اکسیژن به زمین برمی‌گردد و SOB می‌توانند فعالیت کنند. پس هر دو را به طور متناوب داریم.

"سایر باکتری‌ها"

(1) باکتری آهن‌خوار:

این باکتری برای ادامه حیات خود آهن را تغذیه می‌کند. آهن دو ظرفیتی را تغذیه می‌کند و محصولی که تولید می‌کند آهن سه ظرفیتی است یعنی در واقع آهن را اکسید می‌کند

(2) باکتری آمونیاک‌خوار:

این باکتری‌ها معمولاً در تجمع‌های شهرنشینی که تولید کود و مواد آمونیاکی می‌کنند، می‌توانند رشد کنند یا در مناطقی که کشاورزی می‌شود زیرا آنجا هم کود آمونیاکی استفاده می‌کنند. محصول تولیدی این باکتری اسید نیتریک است که محیط خورنده است.

این باکتری از آمونیاک تغذیه می کند

3) باکتری هیدروکربن خوار:

ترکیبات هیدروکربنی، ترکیبات آلی هستند که ترکیبات حلقوی یا زنجیره ای هستند مثل ترکیبات بنزنی، لاستیکی و پلیمری. این باکتری ها از هیدروکربن تغذیه می کنند. از جمله قیر. از قیراندود تأسیسات زیرزمینی برای حفاظت تأسیسات استفاده می کنند. مثلاً لوله هایی که در زیرزمین هستند و قیراندود می کنند. بنابراین اگر در خاک موجود باشد این باکتری قیر را تخریب می کند.

روش های مقابله با این باکتری ها:

از تأسیسات بتنی استفاده کنیم مثلاً در مناطقی که باکتری آهن خوار وجود دارد و یا در تأسیسات فولادی استفاده نکنیم. در جایی که باکتری آمونیاک خوار است. چون اسید نیتریک تولید می کند و اسید نیتریک قوی است، از تأسیسات فلزی حتی الامکان استفاده نکنیم. در مورد باکتری هیدروکربن خوار از لوله های پلی اتیلنی، PVC، ترکیبات غیرهیدروکربنه استفاده کنیم

«باکتری های سلولزی»

کپک ها و قارچ ها معمولاً در مناطقی که میزان رطوبت بالا و دما بالاست اتفاق می افتد. مثال ساده آن نان است اگر تازه باشد (رطوبت داشته باشد و دمای بالا) وقتی درون محفظه ای بسته قرار گیرد کپک می زند. در مورد پوست هم مثلاً پوست بدن یا پوشک های بچه ها اگر محیط نامناسب باشد بعد از مدتی قارچ می زنند و به صورت لکه های سبزرنگ ظاهر می شوند. ما می خواهیم ببینیم تأثیر آن بر روی خوردگی به چه صورت است؟ کپک و قارچ سفید رنگ هستند چون تغذیه ندارند سبزرنگ هستند. معمولاً کپک ها و قارچ ها ترکیبات فاقد کلروفیل می گویند یعنی ماده سبزینه روی بدنهای آنها ندارند. اگر روی سیستم ها ایجاد شوند، در اثر واکنش با موادی مثل چرم و ... ایجاد اسیدهای آلی خواهد کرد. چهار نوع اسید شناسایی شده اند

1- اسید لاکتیک 2- اسید استیک 3- اسید سیتریک 4- اسید اگزالیک

این اسیدها هر چند خورنده نیستند اما اثرگذار هستند.

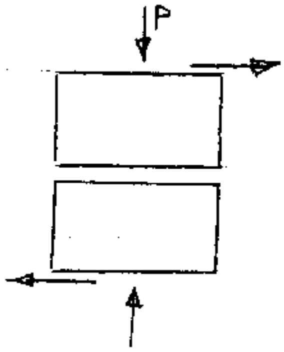
روش مقابله با این خوردگی ها:

- در مورد کپک می توانیم شرایطی ایجاد کنیم که رطوبت و هوا نداشته باشد یا دما بالا نباشد.
- اگر بتوانیم شرایط دما و رطوبت را تغییر دهیم، یعنی ایجاد کپک را بر کپک ها بگیریم (دلیل اختلاف دمش ایجاد می کند)
- در مورد قارچ هم همین صورت، قارچ روی پوست بدن، روی صورت، لای انگشتان ایجاد می شود و نوع ترشح آن قارچی است که به دهان کودکان زده می شود و همگان برفک می گویند. برای پیشگیری از خوردگی از قارچ های خاصی استفاده می کنند که رطوبت و دمای بالا است. برای مقابله با قارچ های پوستی از مواد شیمیایی استفاده می کنند
- جلبک ها و خزه ها معمولاً در سواحل (جلبک ها) و خزه ها در دریا است که رشد می کنند. علی رغم ظاهر زیبای آن ها در زیر آن ها خوردگی ایجاد می شود به علت ایجاد پیل های اختلاف دمشی، چون اجازه نفوذ اکسیژن به زیر آن ها نمی رسد. معمولاً جلبک ها را در بدنه کشتی و در زیر آب می بینیم و در پروانه کشتی، باعث افزایش وزن پروانه کشتی می شوند که در این صورت چرخش پروانه با مشکل روبرو می شود و نیروی زیادی مستلزم است یا علت خوردگی حفره ای پروانه می شود و پیل اختلاف دمشی هم ایجاد می کند. به همین علت هر چند وقت یکبار کشتی را متوقف می کنند و غواص ها زیر آب می روند و تمام این جلبک ها را جدا می کنند. پس روش مقابله تمیز کردن جلبک ها و خزه هاست

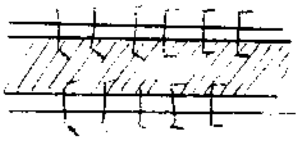
s.a.m

« Fretting Corrosion »

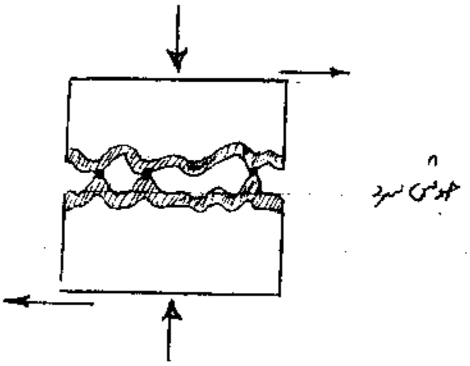
خوردگی خراشیدگی (اصطکاکی - پوسیدگی):



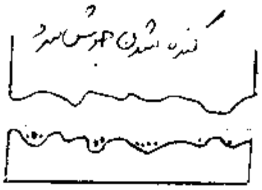
یکی دیگر از انواع خوردگی موضعی است. معمولاً در محل مشترک دو فلز به وجود می‌آید. مشروط به اینکه تحت تاثیر یک نیروی فشاری قرار گیرند و یک حرکت ارتعاشی هم نسبت به هم داشته باشند یعنی اصطکاک داشته باشند. تخریبی که صورت می‌گیرد را خوردگی خراشیدگی می‌نامند. به آن Fretting Oxidation هم می‌گویند یا Wear Oxidation که wear به معنای سایش است. گاهی اوقات تحت عنوان برینل شدن کاذب هم از آن نام می‌برند (یکی از روش‌های سختی‌سنجی روش برینل است که ساچمه با فشار بر جسم وارد می‌شود و یک فرورفتگی ایجاد می‌کند) آثاری که این نوع خوردگی به جا می‌گذارد شبیه اثر ساچمه برینل است. این خوردگی به صورت حفره‌هایی ایجاد می‌شود.



ساده‌ترین شکل آن در ریل‌های راه‌آهن است. این ریل‌ها توسط تخته‌هایی به نام traverse①‌ها به زمین متصل می‌شوند. این traverse‌ها در گذشته چوبی بود امروزه بتونی ساخته می‌شود. اگر پیچ این تخته‌ها خوب سفت نشده باشد، در اثر عبور قطار بین تخته‌ها و ریل یک حرکت ارتعاشی (اصطکاک) به وجود می‌آید. این عمل تا زمانی ادامه دارد که قطار عبور می‌کند. ممکن است در روزها یکبار یا ساعات یکبار قطار عبور کند بنابراین این حرکت یک حرکت Periodic است، پس ارتعاشی که ایجاد کردیم یک ارتعاش Periodic است. پس از مدتی اگر این عمل ادامه پیدا کند در نتیجه در محل تخته ریل بریده می‌شود.



مثال دیگر آن محور بلبرینگ است. یعنی اگر بلبرینگ را روی یک محور سوار کنیم اگر این محور نسبت به بلبرینگ لقی داشته باشد، وقتی بلبرینگ می‌چرخد یک حرکت ارتعاشی ایجاد می‌شود و به مرور زمان محور بریده می‌شود.



مهمترین شرایط این است که دو فلز روی هم تحت فشار باشند و هم حرکت ارتعاشی داشته باشند.

سطوح این قطعات معمولاً مسطح نیست دارای برجستگی و فرورفتگی در حقیقت پست و سطح زبری است. وقتی دو فلز روی هم باشند برخی از نقاط برجسته بر روی هم منطبق می‌شوند چون تحت فشار هستند این نقاط در هم ادغام می‌شوند که به آن جوش سرد می‌گویند. یعنی اگر بخواهیم دو فلز را بدون عملیات جوشکاری به هم متصل کنیم، می‌توانیم سطح را تمیز کنیم روی هم قرار دهیم و فشار وارد کنیم تا در هم فرو روند بنابراین از هم جدا نمی‌شوند و جوش سرد ایجاد می‌شود. پس مانند اینها نقاطی داریم که جوش سرد دارند. در اثر حرکت ارتعاشی این نقاط جوش بریده می‌شوند و ذرات کنده شده درون فرورفتگی‌های سطح قرار می‌گیرند. ادامه ارتعاش باعث می‌شود این ذرات کنده شده به عنوان ذرات ساینده عمل کنند و سطح را تخریب کنند و چون در اثر اصطکاک بین دو سطح دما بین دو سطح افزایش می‌یابد، معمولاً این ذرات اکسید می‌شوند.

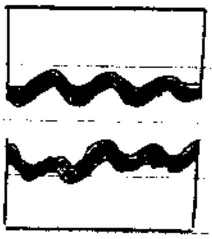
① a set of connecting lines meeting at measurd angels

وقتی اکسید شدند قدرت سایندگی آن‌ها افزایش هم می‌یابد چون سختی آن بالا می‌رود.

گفتیم این حرکت Periodic است. مثلاً چند دقیقه نقاط رطوبت می‌گیرند سپس چند ساعت وضعیت عادی برقرار است و در این حالت مجدداً این نقاط تبدیل به جوش سرد می‌شوند. سپس دوباره رطوبت می‌گیرند و این نقاط کنده می‌شوند و این عمل مرتباً تکرار می‌شود. کنده شدن این ذرات را پوسیدگی یا Wear می‌گویند و چون در اثر افزایش دمای ناشی از اصطکاک اکسیداسیون صورت می‌گیرد به آن Wear Oxidation هم می‌گویند.

مکانیزم دیگری که برای این نوع خوردگی پیشنهاد شده این است که قطعاتی که به این صورت بر روی هم قرار گرفته‌اند به دلیل رطوبتی که در محیط است و جنس آن‌ها که معمولاً فولاد است. یک لایه اکسید بر روی آن‌ها ایجاد می‌شود. پس قبل از حرکت یا سایش لایه‌های اکسید داریم. در اثر حرکت این لایه‌های اکسید کنده می‌شوند و دوباره در فرورفتگی‌ها قرار می‌گیرند. یعنی در اثر ارتعاش این اکسیدها شروع به سایش خواهند کرد و این عمل مرتباً تکرار می‌شود تا اینکه سطح کاملاً تخریب شود که به این عمل پوسیدگی اکسیداسیون (Oxidation Wear) می‌گویند که درست عکس عمل قبلی است یعنی اکسید در ابتدا ایجاد شده سپس پوسیده شده.

روش‌های مقابله با این نوع خوردگی:



- کم کردن اصطکاک، فصل مشترک دو قطعه را گریس اندود می‌کنیم، تنها مسئله در اینجا اینست که گریسی که ما استفاده می‌کنیم باید طوری باشد که خوردگی روی سطح فلز تأثیر نگذارد. معمولاً گریس باید از نظر PH خنثی باشد. معمولاً همراه گریس ترکیبات ممانعت کننده اضافه می‌کنند که اگر احیاناً خوردگی بخواهد اتفاق بیفتد ممانعت کننده جلوی آن را بگیرد.
- با افزایش نیروی فشاری می‌توانیم از حرکت ارتعاشی جلوگیری کنیم
- صیقلی کردن سطح، یعنی نقاطی که جوش‌ها را ایجاد می‌کنند از بین ببریم
- افزایش اصطکاک! یعنی سطح را خشن کنیم، وقتی نقاط جوش سرد زیاد شد مقاومت به حرکت ارتعاشی کم خواهد کرد.
- می‌توانیم دو سطح را توسط واشر (Gasket) از هم جدا کنیم. در این صورت ارتعاش را از هم منتقل نمی‌کند. این روش بیشتر در تجهیزاتی که دارای محورهای متحرک هستند مثل خودرو استفاده می‌کنند. مثلاً یک خودرو را که قبلاً توسط تریلی یا کشتی از شهری به شهر دیگر منتقل کنیم، کشتی و قطار در اثر امواج یا حرکت ریل ارتعاش دارند. تریلی هم در جاده ناهموار لرزش دارد و این محورها در نقاط سطح مشترکشان دچار ارتعاش می‌شوند. در این موارد فصل مشترک محور یک لایه نازک قرار می‌دهند تا به محل مورد نظر برسند. اگر هم خوردگی بخواهد ایجاد شود روی لایه ایجاد می‌شود.
- حرکت ارتعاشی را دائمی کنیم. در این صورت جوش‌های سرد ایجاد نمی‌شوند
- افزایش سختی سطح، یعنی سخت کردن سطح بدون ایجاد تغییر شیمیایی. از سختی القایی استفاده می‌کنیم که عمق سختی چند دهم میلیمتر است. نوعی کار سخت می‌کنیم. برای افزایش سختی می‌توانیم سطح را کار سرد کنیم با استفاده از Sand Blasting یعنی زدن ذرات شن با سرعت به سطح در حد چند میلیمتر یا shot peening کنیم و در این روش از ساچمه‌های فلزی استفاده می‌کنند. و معمولاً به صورت تکراری ساچمه‌ها ضربه به سطح وارد می‌کنند بدون اینکه ترکیب شیمیایی تغییر کند.

s.a.m

«خوردگی انتخابی» Selective Corrosion

Dealloying یا Leaching :

این نوع خوردگی معمولاً در آلیاژها اتفاق می‌افتد یعنی در فلزات خالص این نوع خوردگی را نداریم. البته در همهٔ آلیاژها هم اتفاق نمی‌افتد بلکه در برخی آلیاژهای خاص اتفاق می‌افتد. این خوردگی مثل خوردگی‌های دیگر مرئی نیست. به این ترتیب است که در برخی آلیاژها یکی از عناصر آلیاژی از عنصر تخلیه می‌شود. البته تحت شرایط خاص. آلیاژهایی که در معرض این نوع خوردگی قرار می‌گیرند معمولاً رنگ ظاهری آن‌ها تغییر می‌کند. آلیاژ تردتر و شکننده‌تر می‌شود و از لحاظ ابعادی هیچ تغییری نمی‌کند اما وزن کاهش پیدا می‌کند و به تبع آن دانسیته هم تغییر می‌کند. تغییر رنگی که ایجاد می‌شود سطحی است یعنی با یک سنباده زدن رنگ اصلی آلیاژ پدیدار می‌شود. چند آلیاژ را در نظر می‌گیریم:

Brass (Cu-Zn) :

در این آلیاژ، Zn نسبت به Cu فعال‌تر است چون پتانسیل الکترودی آن منفی‌تر است. تحت شرایط خاص، عنصر Zn از این آلیاژ تخلیه می‌شود (عنصری تخلیه می‌شود که active تر است) جای این عنصر خالی درون آلیاژ باقی می‌ماند بنابراین تخلخل ایجاد می‌شود. آلیاژهایی که تحت این نوع خوردگی قرار می‌گیرند سطح متخلخلی دارند. تردی هم به همین علت است.

پدیده خروج روی در آلیاژ برنج را Dezincification می‌گویند

(Cu-Al) برنز آلومینیوم:

Al نسبت به Cu فعال‌تر است. که میزان Al بیش از 8% عنصری که در اینجا تخلیه می‌شود Al است.

Dealuminification

(Cu-Ni) :

Ni نسبت به مس فعال‌تر است

Denickelification

(Fe-C) Gray Cast Iron :

Graphitisation

چدن خاکستری آلیاژ آهن کربن است. برخلاف آلیاژهای بالا که عنصر زمینه پایدار بود و عنصر آلیاژی تخلیه می‌شد در اینجا زمینه یعنی آهن تخلیه می‌شود چون آهن نسبت به گرافیت فعال‌تر است. در این حالت یک لایه گرافیتی روی سطح باقی می‌ماند (گرافیته می‌شود) در مورد لوله‌های چدنی در شرایط خاص این پدیده اتفاق می‌افتد. در برخی کتاب‌ها تحت عنوان Graphite Corr. ذکر می‌شود.

در بین آلیاژهای بالا در مورد برنج بیشتر صحبت می‌کنیم. در ساخت مبدل‌های حرارتی، در صنایع دریایی از آلیاژهای برنج استفاده می‌شود. وقتی این پدیده در برنج اتفاق می‌افتد، Zn تخلیه می‌شود و رنگ آلیاژ قرمزی می‌شود. برنج زرد رنگ است البته رنگ برنج تابعی از درصد روی در آلیاژ است:

S.d.

$Zn < 15\%$ تک فاز α (α-Brass)

- در این حالت رنگ برنج به رنگ مس نزدیک‌تر است یعنی شبیه رنگ مس است زیرا ساختار آن تک فازی α است که به آن α-Brass می‌گویند. در فاز α عنصر اصلی سازنده فاز Cu است.

$15\% < Zn < 30\%$ (α+β)-Brass

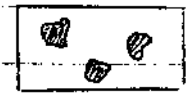
- در این حالت از قرمزی رنگ برنج کاسته و به رنگ زرد نزدیک می‌شود. درصد Zn بیشتر باشد رنگ آن به زرد نزدیک‌تر می‌شود در 30% برنج کاملاً زرد است. برنجی که در بازار موجود است که برای ساخت بدنه سماور و ... به کار می‌رود برنج 30% Zn است. که به آن برنج زرد می‌گویند. در ساخت قطعه‌های توپ یا فشنگ‌ها به کار می‌رود ساختار آن دو فازی αβ است. در فاز β قسمت اعظم سازنده فاز Zn است.

$Zn > 30\%$ β-Brass

اگر درصد روی بیش از 30% باشد تک فاز β خواهد بود

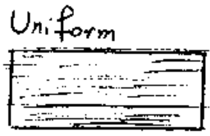
بطور کلی هرچه درصد روی در آلیاژ برنج افزایش پیدا کند امکان ایجاد خوردگی انتخابی در آن بیشتر خواهد شد. در جایی که درصد روی کمتر از 15% است خوردگی انتخابی کمتر اتفاق می‌افتد. وقتی که درصد روی بیشتر از 30% باشد رنگ برنج به خاکستری نزدیک می‌شود مثلاً در 40% کاملاً خاکستری است مثل سرب.

با تغییر درصد روی، نوع خوردگی انتخابی هم می‌تواند تغییر کند (علاوه بر میزان خوردگی، نوع آن هم تغییر می‌کند)



- اگر درصد روی کم باشد خوردگی انتخابی به صورت موضعی است یعنی یک سری لکه‌هایی ایجاد می‌شود که قرمز رنگ هستند و اگر لکه‌ها را سمباده کنیم در زیر لکه‌ها حفره وجود دارد که این حفره‌ها از بین نمی‌روند در واقع خروج روی از عمق آلیاژ صورت گرفته نه از سطح، چون اگر از سطح بود با برس یا سمباده از بین می‌رفت. به این نوع خوردگی انتخابی Plug می‌گویند.

$Zn < 15\%$



اگر درصد روی افزایش پیدا کند تقریباً یک خوردگی انتخابی یکنواخت داریم. اگر سطح را سمباده کنیم کاملاً تمیز می‌شود و هیچ اثری از خوردگی باقی نمی‌ماند. هیچ حفره‌ای وجود ندارد. یعنی خروج روی همیشه از سطح بوده تا از عمق. به این خوردگی یکنواخت می‌گویند. Uniform

لایه‌ای که روی سطح ایجاد می‌شود به طور یکنواخت و قرمز رنگ است.

$Zn > 15\%$

s.a.m

ادامه خوردگی انتخابی : « جلسه سوم » ۱۰/۸/۸۴

شرایطی که باعث می شود خوردگی انتخابی اتفاق بیافتد :

- محیط های ساکن (الکترولیت ساکن)
- آلودگی الکترولیت : یعنی حاوی یون های مضر باشد مثل یون کلر
- در الکترولیت اکسیژن زیاد باشد (اشباع از اکسیژن باشد)
- وجود ناخالصی در الکترولیت مثل رسوب ، گل و لای و ذرات معلق ...
- دمای بالا : درجه دما بالاتر رود امکان ایجاد این نوع خوردگی بیشتر می شود
- تنش : گاهی اوقات تنش هم می تواند جدایش روی اتفاق بیافتد .

پس این خوردگی در شرایط خیلی خاصی اتفاق می افتد . مثلا اگر یک لوله آب با ذرات معلق داشته باشیم ، اگر این ذرات رسوب کنند در زیر این رسوب جدایش روی را خواهیم داشت.

روش های مبارزه با این خوردگی :

- شرایط محیطی را از بین ببریم ، مثلا اگر اکسیژن هست قبل از اینکه الکترولیت را به داخل لوله بریزیم سیستم اکسیژن را تخلیه کنیم . اگر یون کلر یا یون مضر دیگری هست آن را از محیط جدا کنیم . اگر امکان دارد درون الکترولیت ذرات هست اجازه ندهیم رسوب ایجاد بشود . اگر امکان پذیر بود دما را کاهش دهیم ...
- اگر از برنج استفاده می کنیم ، عناصر آلیاژی اضافه کنیم تا مانع جدایش روی شوند . عناصر آلیاژی که بکار می برند As (آرسنیک) ، قلع (Sn) ، فسفر (P) هستند مقدار آن ها زیاد نیست ، Sn در حد ۱ % و P و As در حد چند صدم درصد
- وجود بعضی عناصر مثل Fe و Mg مضر است . یعنی اگر در محیط هستند امکان ایجاد خوردگی انتخابی وجود دارد ، اگر آلیاژی داشته باشیم که Fe و Mg آن زیاد باشد ، چون این دو عنصر این پدیده را تشدید می کنند

در مجموع برای پیشگیری از این خوردگی بیشتر بر روی آلیاژ ها و آلیاژسازی کار می کنند . Leaching ، نام دیگر این خوردگی است که در استخراج صنعتی بکار می رود . در واقع در اینجا هم Zn از آلیاژ خارج می شود منتها توسط محیط الکترولیتی .

فرض کنید آلیاژی داریم از طلا و نقره با ترکیب (%25 Au - %75 Ag) . اگر بخواهیم از این آلیاژ طلا را استخراج کنیم یکی از روش ها Leaching (خوردگی انتخابی) است . اگر آلیاژ را درون اسید نیتریک قرار دهیم ، نقره در محلول اسید نیتریک حل می شود سپس یک توده متخلخل پودری شکل (اگر به آن دست بزنیم مثل پودر پخش می شود) تشکیل می شود که طلا هست .

گاهی اوقات خوردگی هایی که ایجاد می شود می توانند منجر به شکست قطعه شوند . یعنی نتیجه نهایی شکست قطعه است

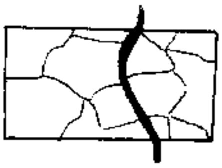
Leaching: dissolving by a liquid solvent of soluble material from its mixure with an insoluble Solid.
leaching is an industrial sepration operation based on mass transfer.

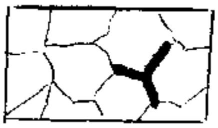
شکست تضعیفی هم ابتدا با ترک شروع می شود و با گسترش ترک، شکست حاصل می شود یعنی قطعه به صورت ملموس ترک نمی شود، بلکه در مواضعی ترک ایجاد می شود. البته در اینجا از دیدگاه متالورژیکی بررسی می کنیم.

عوامل شکست قطعه : ترک
- خوردگی در مرز دانه ها _ Intergranual corrosion
- خوردگی درون دانه ها Transgranual corrosion
- ناشی از تنش stress corrosion

می خواهیم ببینیم خوردگی برای ایجاد این ترک ها و شکست چقدر نقش دارد.

ترک بدون شاخه





ترک چند شاخه

1) خوردگی در مرز دانه ها (I.G.C):

اگر یک فلز یا یک کریستال را در نظر بگیریم که از چند دانه تشکیل شده. البته اگر جسم ما آمورف بود اصلاً دانه نداشتیم که مرز دانه وجود داشته باشد. پس بحث ما در اینجا بحث کریستالی است.

اگر شرایطی بوجود آید که ترکیب شیمیایی در مرز و درون دانه متفاوت باشد این شرایط ممکن در آلیاژ سازی بوجود بیاید یا در برخی مواقع عملیات های غلطی که انجام داده ایم مثل عملیات حرارتی موجب شود مثلاً به سرد آلیاژ سازی و اگر ترکیب همگن نشده باشد. به هر حال اگر اختلاف ترکیب شیمیایی در مرز و درون دانه داشته باشیم، خوردگی در مرز دانه ها خواهیم داشت. بنابراین اگر بخواهیم تعریف کنیم این خوردگی به دلیل تراکم و یا تخلیه عناصر آلیاژی بوجود می آید و یا تراکم ناخالصی (یعنی حتماً لازم نیست تراکم عناصر آلیاژی باشد) مثلاً به عنوان مذاب سرباره تشکیل می شود. اگر این سرباره وارد قطعه شود ناخالصی است.

به هر حال این اختلاف ترکیب شیمیایی سبب ایجاد یک پیل موضعی می شود که پیل میکروسکوپی، بنابراین در اینجا جریان های موضعی خواهیم داشت. سه حالت ممکن است رخ دهد: 1- ترکیب شیمیایی مرز دانه نسبت به خود دانه حالت آندی داشته باشد 2- مرز دانه نسبت به دانه کاتد باشد 3- ممکن است خنثی باشد یعنی ترکیب شیمیایی دانه و مرز به هم نزدیک باشد. در شرایط خنثی و کاتدی خوردگی مرز دانه ای اتفاق نخواهد افتاد. پس تنها زمانی این خوردگی رخ می دهد که مرز دانه نسبت به خود دانه آند باشد. بنابراین در این حالت ترک از مرز شروع می شود. ترک می تواند به صورت ساده باشد (فقط یک شاخه داشته باشد) و می تواند به صورت چند شاخه باشد. برای اینکه شاخه یا چند شاخه بودن، ناشی از ترکیب شیمیایی خواهد بود. برای مثال چند آلیاژ را در نظر می گیریم

(Al-Fe)

آهن به عنوان عنصر آلیاژی در Al عنصر مضری است. اگر بخواهیم Al-Fe را بررسی کنیم، توجه می کنیم انحلال آهن در Al بسیار محدود است. اگر میزان Fe بیش از حد قابل انحلال در Al باشد، بعد از انجماد، آهن رسوب می کند. در این صورت چون آهن در این آلیاژ بیشتر در مرز دانه رسوب می کند، خوردگی مرزدانه ای خواهیم داشت یعنی آلیاژ مستعد است.

s.a.m

(Al-Cu)

یکی از آلیاژهای مشهور آن آلیاژ Al - %4Cu است که به آن Duralumin می‌گویند. خصوصیت مهم آن پیرسختی است و به معنای آلومینیوم سخت است. این آلیاژ را وقتی ریخته‌گری کنیم و در دمای اتاق نگه داریم مشاهده می‌کنیم که سختی آن مرتباً تغییر می‌کند. سختی آن هم به دلیل وجود رسوب است که ترکیب این رسوب $CuAl_2$ است. اگر این آلیاژ مورد عملیات حرارتی نادرست قرار گیرد یعنی در دماهای عملیات حرارتی انجام دهیم که رسوب تشکیل شود این پدیده باعث پیرسختی و نهایتاً خوردگی این آلیاژ می‌شود یعنی رسوب $CuAl_2$ بیشتر در مرزها تشکیل می‌شود. پس این آلیاژ مستعد I.G.C است

(S.S)

فولادهای زنگ نزن هم مستعد این نوع خوردگی هستند. یکی از عناصر آلیاژی در فولادهای زنگ نزن که عامل خوردگی می‌شود، Cr است. کروم را به فولاد اضافه می‌کنیم تا به فولاد زنگ نزن تبدیل شود. یکی از مشکلات اساسی فولادهای زنگ نزن همین I.G.C است و دلیل آن هم این است که در فولادهای زنگ نزن Cr از نواحی نزدیک به مرز تخلیه می‌شود. یعنی ما در ابتدا یک ساختار همگن داریم اما به تدریج کروم از نواحی نزدیک به مرز شروع به تخلیه می‌کند وقتی تخلیه شد، اختلاف ترکیب شیمیایی از مرزها به درون دانه‌ها ایجاد می‌شود ...

Brass (Cu-Zn)

اگر برنج تحت تأثیر یک نیروی کششی قرار بگیرد، در این صورت Zn از درون دانه شروع به حرکت می‌کند به سمت مرز دانه یعنی تخلیه Zn را از درون به مرز دانه خواهیم داشت. پس تمرکز روی در مرز دانه بیشتر از درون دانه خواهد بود. یعنی یک اختلاف ترکیب شیمیایی خواهیم داشت و I.G.C رخ خواهد داد

(Zn-Al)

در این آلیاژ عنصر زمینه Zn و Al به عنوان عنصر آلیاژی است. قطعات ساخته شده از این را می‌توانیم به روش‌های مختلف تولید کنیم که یکی از این روش‌ها ریخته‌گری تحت فشار یا Diecasting است. حالا اگر آلیاژ را به روش Diecasting ساخته شده باشد آن را در مناطق دریایی مورد استفاده قرار دهیم یعنی جایی که یون کلر است و رطوبت بخار و رطوبت وجود دارد یا در کارخانه‌های شیمیایی در آن صورت Al از مرزها تخلیه می‌شود و اختلاف ترکیب شیمیایی به وجود می‌آید و خوردگی مرزدانه‌ای خواهیم داشت

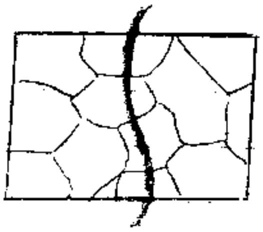
آلیاژ Ni: اگر نیکل را در دماهای بالای 315°C در محیط‌های گوگرددار حرارت دهیم سبب این اتفاق که در بالا اشاره شد شکنندگی است رخ دهد. آلیاژهای پایه نیکل دارای مناطق متفاوتی هستند. مثلاً آلیاژهای Ni-Cr، بنابراین اگر آلیاژهای نیکل را در دماهای بالای 315 در محیط گوگرددار داشته باشیم، گوگرد در مرزدانه‌ها رسوب خواهد کرد و I.G.C خواهیم داشت

(2) خوردگی درون دانه‌ای: (T.G.C)

Transgranual Corr.

این پدیده بیشتر تحت تأثیر عملیات مکانیکی ایجاد می‌شود. البته نه هر عملیات مکانیکی، بلکه عملیات مکانیکی خاص و آن هم خستگی است. یعنی اگر در یک منطقه خستگی ایجاد شود، ترک و شکست در درون دانه خواهد بود.

ترک با دهانه باز (پهن)



تفاوت این ترک‌ها با ترک‌های قبلی این است که این ترک‌ها دارای دهانه باز هستند. یعنی پهن‌تر از ترک‌هایی است که در مرز دانه ایجاد می‌شود.

عوامل مؤثر در خستگی متفاوت‌اند، در اینجا عمل مکانیکی (خستگی) شرایط خوردگی را به وجود می‌آورد و در ادامه با خوردگی تخریب ادامه پیدا می‌کند یعنی محلول می‌تواند وارد شود و خوردگی افزایش یابد.

(3) Stress Corrosion (خوردگی تنشی):

اگر تنش[1] + محیط خورنده داشته باشیم خوردگی تنشی ایجاد می‌شود.

ابتدا منشأ ایجاد تنش را بررسی می‌کنیم. تنش از نظر نوع به دو صورت می‌تواند باشد:

نوع تنش
- اعمالی (External): تنشی که از بیرون اعمال می‌کنیم که کاملاً برای شخص مشخص است
- داخلی (Internal): تنشی که در داخل خود قطعه به وجود می‌آید.

تنش
- فشاری
- کششی

منشأ تنش داخلی
- عوامل مکانیکی: ضربه - نورد - extrude - forge - عملیات صیقل‌کاری
- جوشکاری: اختلاف ضریب انبساط حرارتی
- عملیات حرارتی: سرعت انتقال حرارت بیشتر مقدار تنش

مثلاً وقتی یک صفحه‌ای را به قطع معینی برش می‌زنیم یا سوراخ می‌کنیم و خم می‌دهیم تنش‌هایی روی آن اعمال می‌کنیم اما این قطعه در داخل قطعه تنش داخلی ایجاد کرده که بعد از مدتی می‌تواند باعث ترک قطعه شود. وقتی نورد می‌کنیم در قطعه تغییر فرم به وجود می‌آید یعنی تنش ایجاد می‌کنیم. یا وقتی که صیقل‌کاری روی سطح انجام می‌دهیم مثلاً سطح قطعه را سنباده یا Polish می‌کنیم. خود Polish کردن ایجاد تنش می‌کند. البته نوع این تنش‌ها متفاوت است، مثلاً در نورد کردن تنش در عمق قطعه است در حالی که در صیقل‌کاری تنش در سطح قطعه است.

در جوشکاری، قسمتی که جوش داده شده را اگر بخواهیم خنک کنیم ممکن است Quench کنیم [illegible] یا اینکه اصلاً در هوا خنک کنیم. یک اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین منطقه و خود قطعه وجود دارد که باعث تنش می‌شود.

---

s.a.m Forging : plastically deforming metal, usually hot, into desired shapes with compressive force, with or without dies

(1) تنش پسماند

در اثر تغییر دما، یک تنش داخلی در قطعه بوجود آمد حتی گاهی اوقات جوش ترک می خورد، یا حتی ممکن است بعد از جوش ترک ایجاد نشود اما چند روز بعد می بینیم که ترک بوجود آمده. ترک در واقع یعنی آزاد شدن تنش داخلی.

در عملیات حرارتی مثلاً قطعه را داخل کوره با دمای معین به مدت زمان مشخص قرار می دهیم. حالا قطعه را می توانیم به روش های مختلف خنک کنیم. مثلاً می توانیم از کوره خارج کنیم و در هوای آزاد خنک کنیم یا اینکه در همان کوره، کوره را خاموش کنیم و بگذاریم تا خنک شود یا در داخل آب Quench کنیم یا داخل روغن یا ...... یعنی انتقال حرارت می تواند در محیط های مختلف با سرعت های مختلف صورت بگیرد. هر چه سرعت انتقال حرارت بیشتر باشد معمولاً تمرکز تنش بیشتر خواهد شد. مثلاً قطعه ای که در داخل آب یخ خنک می شود تنش بیشتری از قطعه ای که در آب معمولی خنک می شود خواهد داشت. یا بین روغن و آب، آب چون سریعتر خنک می کند.

بنابراین قطعاتی که ظاهراً قطعه سالمی به نظر می رسد ممکن است تنش های داخلی زیادی داشته باشد. پس به روشهای مختلف باید این گونه قطعات را تنش گیری کرد.

گفتیم تنش یا بصورت فشاری است یا کششی. اگر تنش کششی آزاد شود بصورت ترک ظاهر می شود اما اگر تنش فشاری باشد بصورت تورم ایجاد شده ظاهر می شود. مثلاً وقتی دیوار را رنگ کنیم. اگر عملیات رنگ زدن را بصورت صحیح انجام دهیم پس از مدتی رنگ یا ترک می خورد (تنش کششی) یا متورم می شود (تنش فشاری) یعنی وقتی صفحات رنگ غیر یکنواخت شد تنش ایجاد می شود.

گفتیم در خوردگی تنشی دو عامل تنش و محیط خورنده را با هم داشته باشیم. در این خوردگی تنش مورد نظر باید کششی باشد. یعنی تنش فشاری تأثیر در این نوع خوردگی ندارد. پس از این به بعد منظور تنش، تنش کششی است

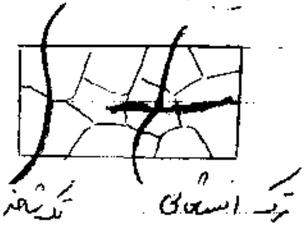
تنش کششی:
متناوب: سیکل خستگی - محیط خورنده مناسب + تنش متناوب ← corrosion fatigue
دائم: محیط خورنده مناسب + تنش دائم ← stress corrosion cracking

تنش متناوب یعنی اینکه به مدت تنش وجود دارد بعد تنش را برمی داریم بصورت Periodical. مثل خستگی. وقتی یک سیم را مرتباً به راست و چپ خم کنیم بعد از یک مدت سیم می برد. علت خستگی است یعنی زمانی که سیم را خم می کنیم یک تنش اعمال می کنیم و بعد آن تنش را برمی داریم. هر چه این قطعه نرم تر باشد مدت زمانی که طول می کشد بریده شود بیشتر خواهد شد یعنی تعداد دفعات باز و بسته کردن یا تعداد cycle ها بیشتر می شود و برعکس هر چه قطعه ترد تر باشد، سریعتر بریده می شود. البته این شکست یک شکست مکانیکی است. حالا همین عمل را در یک محیط خورنده انجام شود قطعاً تعداد cycle ها کمتر از حالتی خواهد بود که محیط ما خورنده نیست. چرا که در اینجا خوردگی کمک می کند. یعنی به محض اینکه ترک ایجاد شود محلول خورنده وارد ترک می شود و سرعت رشد ترک ها را زیاد می کند. یعنی دو عامل مکانیکی و خوردگی را توأماً داریم. بنابراین در حالتی که تنش متناوب و محیط خورنده مناسب داریم corrosion fatigue خواهیم داشت.

اگر تنش دائمی همراه یک محیط خورنده مناسب داشته باشیم در این صورت ترکی که ایجاد می شود stress corr cracking خواهد بود (S.C.C.) یا ترک های ناشی از خوردگی تنشی که خیلی هم معروف است.

S.C.C. نکته مهم این است که اگر مقدار تنش (چه تنش کششی دائم و چه کششی متناوب) کافی نباشد، با محیط خورنده هم C.F یا S.C.C نخواهیم داشت. بطور تجربی: اگر مقدار تنش، $\frac{1}{3}$ تنش شکست بیشتر شود، ترک شروع می شود. پس باید $\sigma > \frac{1}{3}\sigma_{y.p}$

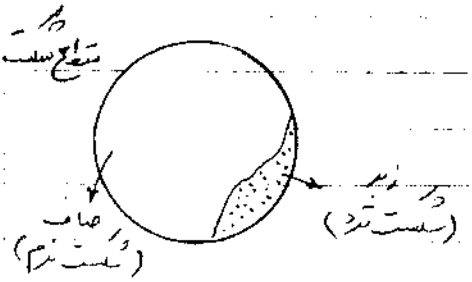
یکی از تفاوت‌های ترک ناشی از خوردگی خستگی با خوردگی تنشی (S.C.C)، نوع ترکی است که ایجاد می‌شود. ترکی که در خوردگی خستگی ایجاد می‌شود به صورت درون دانه‌ای. یعنی اگر قطعه‌ای که در حین کار شکست پیدا کرده را در اختیار داشته باشیم و بخواهیم علت شکست را مشخص کنیم، ساده‌ترین راه این است که از بخشی که ترک ایجاد شده یک نمونه متالوگرافی تهیه کنیم و در زیر میکروسکوپ نگاه می‌کنیم یعنی آنالیز شکست می‌کنیم، اگر ترک از درون دانه‌ها عبور کرده بود پی می‌بریم که منشأ ایجاد ترک خستگی بوده است.



ولی در مورد S.C.C با توجه به ترکیب شیمیایی ماده و نوع محیط ترک می‌تواند از درون دانه بگذرد یا از مرز دانه عبور کند. در حالتی که ترک از درون دانه می‌گذرد (مثل خستگی) ترک همیشه تک شاخه است یعنی انشعاب ندارد ولی در مورد S.C.C ترک‌هایی که از مرز عبور می‌کنند یا از درون عبور می‌کنند می‌توانند به صورت تک شاخه باشند یا به صورت انشعابی باشند.

تفاوت دیگر این دو، عرض ترک است، در ترک‌های S.C.C عرض ترک معمولاً کم است. ولی در ترک‌های خستگی دهانه ترک معمولاً باز است، پهن است.

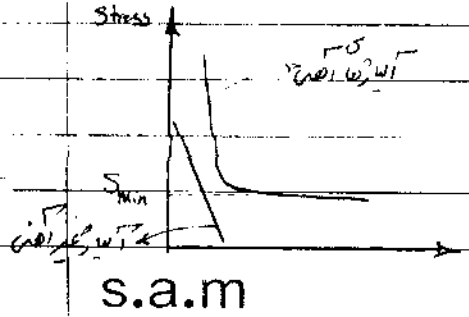
تفاوت این دو از لحاظ ماکروسکوپی هم قابل تشخیص است. در شکست اگر با ذره‌بین‌های معمولی، اگر سطح مقطع شکست را نگاه کنیم، از دو بخش تشکیل شده، یک بخش کوچک‌تر زبر است و یک بخش بزرگ‌تر که سطح صاف و یکنواختی دارد. بخش زبر حتی با چشم هم قابل تشخیص است، اگر روی دست هم بکشیم قابل تشخیص است. به این بخش زبر «شکست ترد» می‌گویند. به بخش بزرگ‌تر «شکست نرم» می‌گویند. پس زمانی که خستگی داریم مقطع شکست دو بخش متفاوت دارد. این مقطع مربوط به شکست مکانیکی است. زمانی که شکست مکانیکی-خوردگی داریم یعنی Corrosion Fatigue داشته باشیم، سطح مقطع با زمانی که شکست مکانیکی داریم تفاوت دارد: البته همیشه این دو ناحیه ترد و نرم را داریم.



اما در زمانی که Corrosion Fatigue داریم شکست نرمی که در شکست‌های مکانیکی شفاف است، تیره می‌شود علت آن این است که محصولات خوردگی بر روی سطح نشسته است که آن را کدر می‌کنند. یعنی با نگاه کردن می‌توانیم تشخیص دهیم

در مورد خستگی یکی از منحنی‌هایی که زیاد مورد مطالعه قرار می‌گیرد منحنی S-N است یعنی تنش بر حسب تعداد Cycle‌ها یا دورها.

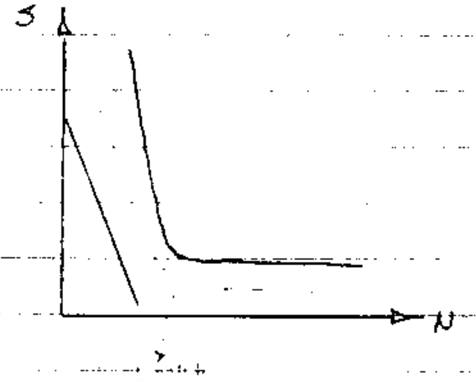
در مورد آلیاژهای آهنی هر چه قدر مقدار تنش افزایش می‌یابد تعداد دورهای لازم برای شکست کمتر می‌شود. هر چه تنش را کم کنیم تعداد دورها افزایش می‌یابد تا جایی که به S_{Min} که رسیدیم از این به بعد هر قدر تعداد دورها را افزایش دهیم شکست رخ نمی‌دهد.



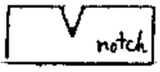
s.a.m

یعنی از تنش کمتر S_{Min} باشد تعداد دورهای لازم برای شکست بی‌نهایت می‌شود. مفهوم آن این است که اگر تنش کمتر از S_{Min} قطعه شکسته نمی‌شود. می‌توانیم بگوییم در مورد آلیاژهای آهنی در تنش کمتر تنش ببینیم تعداد دورها مستقل از مقدار تنش است. این مسئله خاص آلیاژهای آهنی است

در مورد آلیاژهای غیرآهنی با افزایش تعداد دور مقدار تنش کاهش پیدا می‌کند و با کاهش دور مقدار تنش افزایش می‌یابد. یعنی در آلیاژهای غیرآهنی همیشه تعداد cycle ها متناسب با تنش است و مقدار تنش هم متناسب با تعداد cycle ها است. در حالی که در آلیاژهای آهنی از یک تنش کمتر، تعداد دورها و مقدار تنش از هم مستقل می‌شوند.



حالا اگر بر روی سطح آلیاژ یک notch یا ترک ایجاد کنیم (شکل نمونه‌هایی که برای آزمایش ضربه استفاده می‌شود) میزان تنش برای شکست قطعه کمتر از حالتی می‌شود که قطعه سالم است



در انتهای این notch یک نقطه حساس بوجود آورده‌ایم که در آن تمرکز تنش بوجود آورده‌ایم. حالا اگر منحنی S-N این نمونه را بخواهیم رسم کنیم. می‌بینیم که در تنش‌های کمتر از تنش لازم برای شکست نمونه سالم شکسته می‌شود (آلیاژ آهنی)

بنابراین اگر سطح قطعه پولیش Polish شده باشد یا ماشین‌کاری شده باشد یا زنگ زده شده باشد یا زبری سطح قطعه را تغییر کرده باشیم با هم متفاوت خواهد بود. بنابراین وضعیت سطح قطعه خیلی مهم است. نمونه‌ای که ماشین‌کاری شده آثار تراشش بر روی آن باقی است. یا وقتی زنگ می‌زنیم آثار زنگ به صورت حفره‌های خیلی ریز باقی خواهد ماند پس هر یک از اینها می‌توانند منشا شروع شکست باشد.

مقدار کمی عامل اصلی ایجاد ترک می‌تواند عملیات آماده‌سازی سطح یا پرداخت سطح باشد. برای پرداخت نهایی سطح روش‌های مختلفی ابداع می‌شود.

یک روش خاص برای مقابله با خوردگی خستگی:

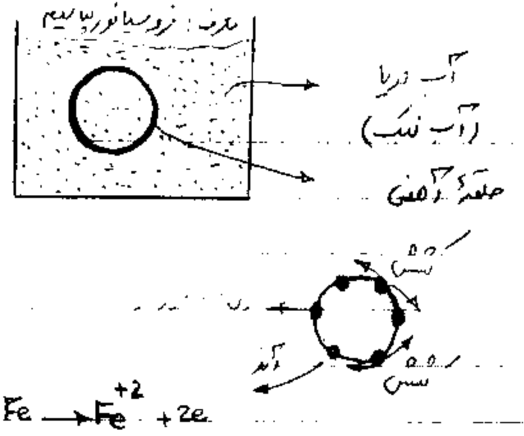
تنش کششی در سطح را از بین ببریم. یعنی اگر تنش کششی را تبدیل به فشاری کنیم، یا با اعمال فشار به کشش غلبه کنیم دیگر این پدیده تکرار نخواهد شد

معمولاً قطعاتی که دارای تنش کششی سطحی هستند توسط Sand Blasting (ماسه‌زنی) یا برای برخی از سطوح توسط Shot Peening یعنی استفاده از ساچمه‌های فلزی (ساچمه‌زنی) تحت تنش فشاری قرار می‌دهند. در روش Sand Blast ماسه را با فشار زیاد به سطح فلز می‌زنند (درست مثل زنگ زدن با دستگاه). در این روش‌ها وقتی سطح زده شد لایه جدیدی اکسیدی ایجاد می‌شود. برای کندن این لایه‌ها از Sand Blasting استفاده می‌کنند. یعنی بدین طریق لایه‌های اکسیدی و یا لایه‌های زنگ که بسیار چسبنده هم هستند را می‌توان جدا کرد. علاوه بر این یک تنش فشاری هم به سطح اعمال می‌شود که ایجاد سختی هم می‌کند یعنی یک سختی سطحی هم ایجاد می‌شود.

در اینجا با استفاده از این روش‌ها تنش کششی در سطح را با اعمال تنش فشاری خنثی کردیم.

S...

خوردگی خستگی معمولاً زیاد در اثر نیست ولی شرایط خاصی ایجاد می شود مثلاً در بال و بدنه هواپیما. چون هواپیما مرتباً اوج می گیرد و بالا و پایین می شود. قسمت اعظم تنش ها بصورت خستگی عمل می کند مخصوصاً در بال ها. اگر ترک در بین بال ایجاد شود منجر به فاجعه می شود. به همین دلیل مرتب روی بال ها دائماً مقدار تنش چک می شود.
یکی دیگر از جاهای مهم تنش های خستگی موجود می باشد محورهای چرخ هواپیما است چون مرتباً هواپیما به زمین می نشیند و بلند می شود البته در این قسمت خستگی تماسی است، اما ممکن می توانند خوردگی خستگی هم وجود داشته باشد. به این دلیل که هواپیما از مناطق مختلفی عبور می کند. در دماهای مختلف و محیط های مختلف قرار می گیرد.
در پمپ هایی که مواد شیمیایی را جابجا می کنند، خوردگی خستگی می تواند اتفاق بیافتد.
اما S.C.C بسیار گسترده است. بسیاری از شکست ها می توانند ناشی از S.C.C باشند. مثالی که در اینجا مطرح می کنیم.
اگر یک مفتول آهنی را به صورت یک حلقه در بیاوریم و این حلقه را درون محلول آب نمک یا آب دریا قرار دهیم.
آب دریا حدود 3.5% نمک دارد. یعنی اگر بخواهیم در آزمایشگاه محیط آب دریا را ایجاد کنیم



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

اگر به آب یک معرف اضافه کنیم مثلاً فروسیانور پتاسیم که یک ترکیب Complex است. اگر پس از گذشت یک مدت زمان، حلقه را از آب دریا خارج کنیم و به آن نگاه کنیم خواهیم دید بر بخشی از قسمت های حلقه رسوب هایی به صورت لکه های آبی تشکیل شده به وجود آمده. اگر این رسوب ها را آنالیز کنیم خواهیم دید که این رسوب ها یک ترکیب Complex از آهن است. چون معرف ما فروسیانور پتاسیم یک ترکیب Complex بوده این ترکیب با یون آهن آزاد شده در اثر واکنش آب با حلقه آهنی، واکنش داده که محصول آن یک ترکیب Complex است به نام فری سیانور فرو. فری سیانور فرو آبی متمایل به سبز است.
پس وجود لکه های رسوب نشان دهنده این است که در این مناطق خوردگی اتفاق افتاده. یعنی آهن در این مناطق اکسید شده. واکنش اکسیدی که اتفاق می افتد پس نقاطی که رسوب در آن به وجود آمده آند است. یعنی پیل ایجاد شده. بنابراین باید کاتد هم وجود داشته باشد. پس بقیه نقاط هم کاتد شده اند.
پس معلوم می شود در نقاطی که آند بوده رسوب ایجاد شده تحت تأثیر تنش کششی بوده اند چون که در این نقاط تنش کششی وجود داشته آند بوده.
در S.C.C ترکیب تنش همراه با محیط خورنده مناسب نیاز است. برای فولاد محیط خورنده مناسب برای ایجاد S.C.C آب نمک (آب دریا) بوده. در همین آزمایش هم اگر به جای آب نمک محلول سود قرار می دادیم هیچ اتفاقی رخ نمی داد. به دلیل اینکه [illegible] هم همین ترتیب. چون این محیط ها محیط های مناسب S.C.C نیستند باشند. چون حتی فولادی را که حلقه نمی کردیم و درون آب نمک قرار می دادیم، همچنین اتفاقی به هیچ وجه رخ نمی داد. پس محیط مناسب مثل تنش است. پس هیچ کدام به تنهایی نمی توانند خوردگی تنشی به وجود بیاورند.

s.a.m

۸۴/۸/۱۵

"جلسه دهم"

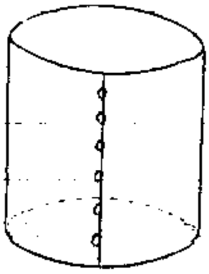
برای S.C.C سه نوع شکست پیش بینی کرده‌اند. در گذشته خود S.C.C ناشناخته بوده و ترک‌هایی که ایجاد می‌شده را بررسی می‌کردند و اسامی مختلفی روی این شکست‌ها می‌گذاشتند :

۱- تردی سود Caustic Embrittlement
2- تردی هیدروژنی Hydrogen Embrittlement
3- ترک فصلی Season Cracking

این سه پدیده را انواع S.C.C می‌دانیم اما چون در گذشته شناخته شده نبود این اسامی را برای آن‌ها انتخاب کرده‌اند.

۱- "تردی سود"

اولین بار تردی سود را در مخازن بخار یا دیگ‌های بخار لوکوموتیو (boiler) مشاهده کردند. در آن زمان انرژی حرکت لوکوموتیوها از انرژی بخار تأمین می‌شد. پس از مدتی در این دیگ‌های بخار انفجار رخ می‌داد.



دیگ بخار یک مخزن است که معمولاً از یک ورق تقریباً دایره‌ای ساخته شده که این ورق را خم می‌کردند و بعد پرچ می‌کردند. انفجارها معمولاً از محل‌هایی که پرچ شده بود صورت می‌گرفت. این مناطق را مورد بررسی قرار دادند و دیدند که در اطراف این پرچ‌ها رسوبات سفیدرنگ ایجاد شده و این رسوبات را آنالیز کردند و متوجه شدند که ترکیبات آن NaOH (سود) است. بنابراین این سود را نامگذاری کردند.

محل رسوب را تمیز کردند و محل پرچ را توسط روش‌های غیرمخرب بررسی کردند. یکی از آزمایش‌های غیرمخربی که برای بررسی سطوح به کار می‌رود روش P.T است (platting testing). در این روش از یک سری مایعات نفوذکننده استفاده می‌کنند که ترکیبات شیمیایی آن‌ها ترکیبات آلی است. این مایع را روی محلی که می‌خواهند بررسی کنند می‌ریزند و اگر نقصی روی سطح وجود داشته باشد مایع به داخل آن نفوذ می‌کند که نقص‌ها در سطح می‌تواند ترک یا حفره باشد. بنابراین این مایع درون ترک یا حفره نفوذ می‌کند. سپس بعد از اینکه سطح را تمیز کردند مقداری پودر گچ روی منطقه می‌ریزند (برای اینکه بتوانند حفره یا ترک را Detect کنند) از روش اسمز معکوس استفاده می‌کنند. مایع از درون شکاف به درون گچ کشیده می‌شود و به سمت سطح قطعه می‌آید و گچ را رنگی می‌کند. چون مایع معمولاً رنگی (صورتی) است. از روی تغییر رنگ گچ متوجه می‌شوند که در آنجا نقص وجود دارد. بدین ترتیب از این روش برای شناسایی ترک در مناطق پرچ شده مخزن استفاده کردند.

مشاهده کردند که یک سری ترک‌های میکروسکوپی بسیار ریز در حوالی نقاط پرچ ایجاد شده. باید یک ارتباطی بین ترک ایجاد شده و سود پیدا کنیم (چون در مناطق ترک سود وجود داشت). ملاحظه شد که این ترک‌ها از سطح شروع نشده‌اند، بلکه از درون این ورق شروع شده‌اند و به سطح ورق رسیده‌اند.

عامل ایجاد ترک تنش و محیط خورنده مناسب سود است. در داخل دیگ بخار چیزی جز آب نیست. اما در ترکیب آب درون مخزن ترکیب بی‌کربنات سدیم ($HNaCO_3$) را تشخیص دادند. بی‌کربنات سدیم در اثر

S...

حرارت کم می‌شود و سود و CO_2 تولید می‌کند. $2HNaCo_3 \xrightarrow{\text{حرارت}} 2NaOH + 2Co_2$

بنابراین منشأ ایجاد سود مشخص شد.

- پس محیط خورنده مناسب، برای مخزن که جنس آن فولاد ساده کربنی است، وجود دارد. (سود برای فولاد ساده کربنی خورنده است)
- در مناطقی که پرچ‌ها صورت می‌گیرد، خود به خود تنش ایجاد خواهد شد. چون پرچ تحت فشار اعمال می‌شود.

بنابراین در اطراف نقطه پرچ تنش‌های کششی هم خواهیم داشت.

پس محیط خورنده مناسب و تنش کششی عواملی بودند که ترک سود را ایجاد می‌کردند.

راه پیشگیری از ترک سود:

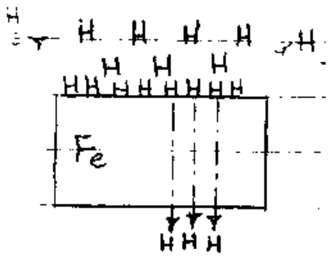
باید بی‌کربنات سدیم را از آب خارج می‌کردند تا دیگر سود (محیط خورنده مناسب) نداشته باشیم.

(2) «تردی هیدروژنی»

این پدیده بسیار محدود است و فقط در ارتباط با آلیاژهای آهنی است. در مناطقی به وجود می‌آید که هیدروژن وجود دارد. هیدروژن در چه جاهایی می‌تواند وجود داشته باشد؟

- در چاه‌های نفت ..... کارخانه‌های تولید هیدروژن ..... کارخانه‌های پتروشیمی
- پالایشگاه‌ها ..... - کارخانه‌های اسیدشویی (سطح قطعات را با اسید تمیز می‌کنند)

اگر یک قطعه فولادی را در نظر بگیریم و در محیط هم هیدروژن وجود داشته باشد



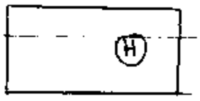
هیدروژن به صورت اتمی است.

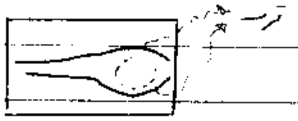
وقتی هیدروژن روی سطح فلز قرار می‌گیرد، برخی از آن‌ها با هم ترکیب می‌شوند و هیدروژن مولکولی درست می‌کنند. هیدروژن‌های مولکولی مشکلی ایجاد نمی‌کنند، چون به صورت گاز هستند و به راحتی متصاعد می‌شوند.

هیدروژن وقتی به صورت اتمی است برای ما مشکل ایجاد می‌کند.

هیدروژن‌های اتمی که در سطح قرار می‌گیرند به مرور زمان به درون فولاد نفوذ می‌کنند (یکی از خصوصیات فولاد است که هیدروژن می‌تواند به درون آن نفوذ کند) این هیدروژن‌ها از سطح دیگر خارج می‌شوند و وقتی از سطح دیگر خارج شدند می‌توانند با هم ترکیب شوند و هیدروژن مولکولی به وجود آورند.

اما گاهی اوقات در درون این قطعه فولادی ممکن است نقص وجود داشته باشد مثل ترک یا یک حفره. در حفره ممکن است هوا و گاز دیگری هم وجود داشته باشد. اگر این حفره وجود داشته باشد هیدروژن که از سطح به داخل فولاد نفوذ می‌کند وقتی به این حفره می‌رسد، حفره به صورت یک تله خواهد بود برای هیدروژن. وقتی هیدروژن وارد حفره شد دیگر نمی‌تواند از درون آن خارج شود. به همین ترتیب هیدروژن‌ها یکی یکی همه درون این حفره جمع خواهند شد یعنی یک انباشتگی هیدروژن در حفره خواهیم داشت. اتم‌های هیدروژن که درون حفره هستند با هم ترکیب می‌شوند و ایجاد H_2 به صورت گاز می‌کنند. بنابراین فشار درون حفره به دلیل انباشتگی گاز افزایش پیدا می‌کند





s.a.m

و زمانی که فشارها درون حفره خیلی زیاد شد باعث انفجار در این حفره خواهد شد یعنی یک تغییر فرم ناگهانی موضعی در حفره ایجاد خواهد شد و شکل حفره تغییر می‌کند و نهایتاً ترک ایجاد می‌کند. یعنی ترک‌ها از درون رشد پیدا می‌کنند و بعد به سطح قطعه می‌رسد. پس تردی هیدروژنی باعث یک تغییر فرم موضعی درون قطعه می‌شود و نهایتاً هم ترک از درون قطعه ایجاد می‌شود و شکست هم از درون قطعه شروع می‌شود.

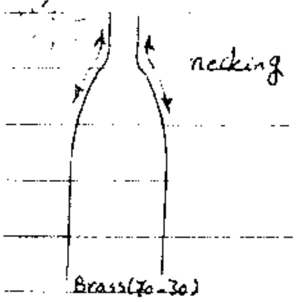
برای پیشگیری از تردی هیدروژنی راه‌های مختلفی پیشنهاد شده:

- حرارت دادن قطعه، ساده‌ترین راه است. اگر قطعه را بیرون کوره قرار دهیم و در یک زمان مشخص حرارت دهیم، هیدروژن از درون قطعه‌ها خارج می‌شود. به این روش اصطلاحاً "Baking" (پخت) می‌گویند.
- پوشش دادن سطح قطعه: پوششی که در برابر نفوذ هیدروژن بتواند مقاوم باشد. مثلاً پوشش لاستیکی

اهمیت تردی هیدروژنی بیشتر در چاه‌های نفت است. مته‌های حفاری در چاه‌های نفت بیشتر با این مشکل مواجهند.
تردی هیدروژنی تنها عارضه‌ای نیست که توسط هیدروژن ایجاد می‌شود. هیدروژن سه نوع عارضه می‌تواند ایجاد کند که مجموعاً آن‌ها «Hydrogen Disease» می‌گویند.

(3) «ترک‌های فصلی»

اولین بار در جنگ‌های اول مشاهده شد و در افریقا. به این صورت که مشاهده کردند، گلوله‌های فشنگی که ذخیره کردند و بعد انبارها نگه‌داری می‌کردند تا از آن استفاده کنند پس از مدتی دارای ترک می‌شدند و دیگر قابل استفاده نبودند به دنبال علل ترک برداشتن این گلوله بودند. جنس این گلوله‌ها برنج زرد، Brass (70-30) بوده است. این گلوله‌ها را معمولاً به روش forge می‌سازند.



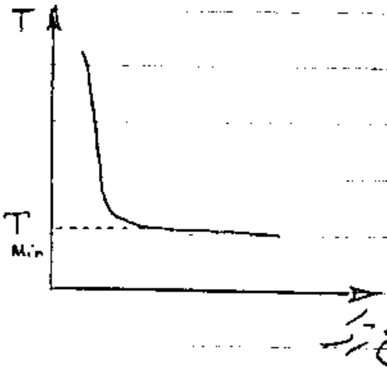
قسمت گلویی (necking) گلوله تحت تنش کششی قرار دارد.
پس یکی از عوامل ایجاد S.C.C یعنی تنش کششی را در اینجا داریم
عامل دیگر محیط خورنده مناسب است. مناطقی که عملیات جنگی در آن انجام می‌شد مناطق گرم و مرطوب بود. در آن مناطق بارندگی‌های فصلی (موسمی) فراوانی صورت می‌گرفت. بارندگی‌های شدید موسمی معمولی است که در مدت یک ماه یا دو ماه بارندگی بسیار شدیدی وجود دارد که بلاانقطاع است و معمولاً هم در تابستان صورت می‌گیرد. دما هم بسیار بالا است.

متوجه شدند در محیط آنجا بوی آمونیاک به مشام می‌رسد. بررسی‌هایی که برای یافتن منبع تولید آمونیاک صورت گرفت به این نتیجه رسیدند که آمونیاک از ادرار احشام سربازان و حیواناتی که در اطراف این زمین رفت و آمد می‌کردند بوجود آمده. و چون محیط بسیار مرطوب بوده، گاز آمونیاک با رطوبت ترکیب می‌شود و ایجاد هیدروکسید آمونیوم می‌کرده بنابراین محیط خورنده مناسب برای برنج که ایجاد S.C.C کند بوجود آمده. بنابراین هر دو عامل مؤثر S.C.C وجود داشته
(مثلاً در کارخانه‌هایی که سرسیم‌های برنجی دارند، ترک‌هایی ایجاد می‌شود که در اثر وجود آمونیاک است معمولاً)
این نوع ترک‌ها را به خاطر اینکه در فصل بارندگی ایجاد شده، ترک‌های فصلی نامیدند.

عوامل مؤثر در تشدید SCC :

S.C.C

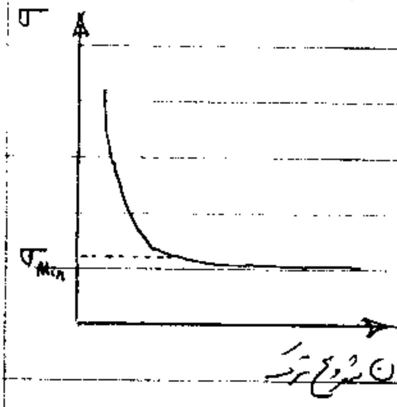
- دما: با افزایش دما زمان شکست معمولاً سریع خواهد شد. بیشتر شکست‌های ناشی از S.C.C معمولاً در نقطه جوش محلول‌ها اتفاق می‌افتد. در دماهای پایین یا در دمای محیط به ندرت S.C.C اتفاق می‌افتد. فقط یک استثنا وجود دارد که آن هم در مورد Mg است. منیزیم در دمای محیط هم ترک S.C.C ایجاد می‌شود. سایر فلزات معمولاً در دمای جوش محلول SCC دارند.



تأثیر دما را در زمان شروع ترک بررسی می‌کنیم:
یک قطعه فولاد زنگ نزن را در محلول NaCl در دماهای مختلف قرار داده‌اند. منحنی به صورت آمده به صورت مقابل است یعنی با افزایش دما، زمان شروع ترک کمتر می‌شود و هر چه دما کمتر می‌شود، زمان شروع ترک بیشتر می‌شود تا اینکه به یک دمای Min می‌رسیم. در پایین‌تر از T_{Min} دیگر ترک ایجاد نخواهد شد و زمان شروع ترک بی‌نهایت می‌شود.

- وجود یون هالوژن: یکی دیگر از عواملی که در زمان شروع ترک می‌تواند نقش داشته باشد وجود یون هالوژن است. وجود اکسیژن و کلر زمان شروع ترک را بسیار بسیار کم می‌کند. این دو عامل الکترولیت خواهند شد. همانطور که در فرضیه خوردگی گفتیم که وجود یون کلر می‌تواند باعث ایجاد حفره شود و بر اساس همین مکانیزم اثر می‌کند یعنی حفره که به وجود آمد به عنوان شروع ترک مؤثر می‌شود.

- میزان تنش: برای بررسی اثر میزان تنش یک قطعه فولادی را در نظر گرفته‌اند در هر تنش σ زمان شروع ترک برای آن را رسم کرده‌اند.



یکی از محیط‌های خورنده مناسب برای فولاد محلول $MgCl_2$ است. در آزمایشگاه هم معمولاً برای بررسی S.C.C معمولاً محلول استانداردی که معمولی‌ترین محلول $MgCl_2$ (کلرور منیزیم) است. فولاد زنگ نزن را در محلول $MgCl_2$ جوشان قرار داده‌اند. منحنی σ بر حسب زمان شروع ترک را رسم کرده‌اند که به صورت مقابل است یعنی با افزایش تنش زمان شروع ترک کاهش پیدا می‌کند و با کاهش تنش زمان شروع افزایش پیدا می‌کند تا جایی که به تنش Min می‌رسیم که در تنش‌های کمتر از σ_{Min} دیگر ترک نخواهیم داشت.

$\sigma_{Min} \cong \frac{1}{3}\sigma_{شکست}$

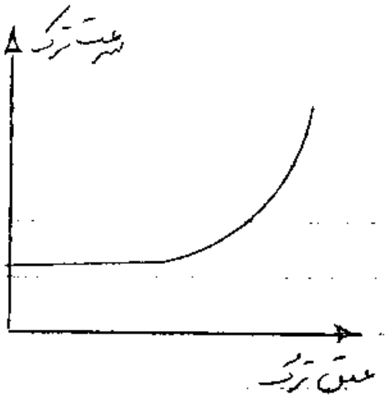
- نوع الکترولیت: برای هر فلز و آلیاژی احتیاج به محیط خاصی داریم که بتوان SCC به وجود آید. مثلاً محیط برای فولادها $MgCl_2$ برای فولاد زنگ نزن، آمونیاک برای برنج و به طور کلی آلیاژهای مس. اگر برنج را در محلول آب نمک قرار دهیم هیچ اتفاقی نمی‌افتد یا برای فولاد در محلول آمونیاک اتفاقی نمی‌افتد.

s.a.m

پس برای هر متریال یا آلیاژی نوع محیط بسیار مهم است. در کتاب ها معمولاً جداولی وجود دارد که نوع محیط خورنده را برای آلیاژهای مختلف مشخص کرده است.

نکته: S.C.C فقط در الکترولیت ها اتفاق نمی افتد بلکه در نمک های مذاب و آلیاژهای مذاب هم S.C.C به وجود می آید. بخصوص در مورد طلا هم S.C.C دیده شده. در فلزات خالص هم S.C.C ایجاد می شود یعنی فقط مختص آلیاژها نیست.

- ترکیب فلز و آلیاژ
- ساختار فلز و آلیاژ: منظور از ساختار، چینش دانه ها، دانه بندی (ریز بودن و درشت بودن دانه ها) همگن بودن یا نبودن دانه ها، مرزها، وجود ناخالصی و ... ناخالصی می تواند به شروع ترک کمک کند.



اگر منحنی تغییرات سرعت ترک را نسبت به عمق ترک رسم کنیم نمودار روبرو بدست می آید. یعنی در ابتدا سرعت ترک خوردن بسیار آهسته است (شیب منحنی خیلی کم است) و وقتی از یک عمق گذشتیم سرعت ترک خوردن زیاد می شود (شیب منحنی افزایش می یابد) و سرعت ترک خوردن بسیار تندی می شود. در واقع برای بررسی زمان، می توانیم از سرعت ترک (سرعت رشد ترک) نسبت به عمق استفاده کنیم.

مکانیزم ایجاد S.C.C:

وجود لایه های سطحی در سطح فلز که می توانند نقش بسیار مهمی در S.C.C داشته باشند. یعنی در اینجا دیگر با به وجود آمدن این S.C.C مؤثرند. عوامل مؤثر در خود لایه چهار عامل: شکل فیزیکی، چسبندگی به سطح، تراکم، ضخامت. یعنی لایه نسبت به محافظت کننده باید این چهار شرط را داشته باشد. چنین لایه ای می تواند جلوی ایجاد S.C.C را جلوگیری کند. چون این لایه در مقابل الکترولیت قرار می گیرد و از نفوذ عوامل خورنده مثل کلر یا اکسیژن به داخل سطح جلوگیری می کند. اگر لایه ای که روی سطح تشکیل می شود دارای حفره باشد، یعنی متخلخل باشد (از نظر ترکیب شیمیایی پراکنده باشد) یا در سطح این لایه نقاط ضعف وجود داشته باشد، بنابراین محیط خورنده روی این نقاط ضعف عمل می کند. یا اگر روی لایه ترک کوچک وجود داشته باشد، الکترولیت به دهانه ترک می تواند نفوذ کند. بنابراین این لایه ها می توانند نقش مهمی در شروع و پیشبرد S.C.C داشته باشند.

اگر این لایه وجود نداشته باشد، عوامل سطحی اثر می کنند. عوامل سطحی:

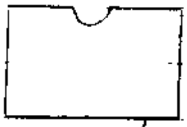
- شکاف یا شیار.
- آثار آماده سازی سطح (آثار سنباده زدن، تراشکاری، سنگ زدن)
- حفره های بسیار کوچک (تخلخل سطح)
- وجود Defect های مختلف مثل نابجایی ها که نقاط ضعف روی سطح هستند.

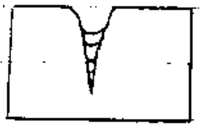
- وجود ترکیب شیمیایی ناهمگن. معمولاً در اثر آلیاژسازی عناصر آلیاژی خوب همگن نشده‌اند. مخصوصاً روی سطح به صورت موضعی این عناصر قرار گرفته‌اند.

عوامل نام برده شده، نقاط ضعیف سطح هستند و می‌توانند منشأ شروع ترک شوند (ترک از این نقاط شروع می‌شود)

یک مثال ساده از شروع ترک می‌زنیم

قطعه‌ای را در نظر می‌گیریم که در سطح آن یک حفره وجود دارد. تمرکز تنش در انتهای حفره زیاد است این تمرکز تنش خاصی است که به قدری زیاد است که تغییر فرم پلاستیک ایجاد می‌کند.


«تمرکز تنش در انتهای حفره»


«رشد ترک»
(کاهش سطح مقطع)

- اگر درون قطعه فازهای ناپایدار داشته باشیم:
در اثر این تمرکز تنش ممکن است این فازهای ناپایدار به فازهای پایدار تبدیل شوند. وقتی فاز جدید ایجاد شد ممکن است این فاز جدید بتواند در مقابل تمرکز تنش مقاومت کند بنابراین ترک ایجاد شود.

- وجود صفحات لغزش: چند دانه در انتهای حفره داریم که این دانه‌ها در جهت مختلفی رشد کرده‌اند. در مرز این دانه‌ها صفحات لغزش وجود داشته؛ در اثر تنش این دانه‌ها شروع به لغزش می‌کنند. در جا به جایی و لغزش ترک به راحتی می‌تواند به وجود بیاید.

رشد ترک را بررسی می‌کنیم

به مرور زمان سطح مقطع قطعه که در انتهای حفره است کاهش پیدا می‌کند. پس با رشد ترک سطح مقطع کاهش پیدا می‌کند. با کاهش سطح مقطع میزان تنش افزایش می‌یابد. چون تنش $= \frac{F}{A}$ است نیرو مقدار ثابتی است و تنها سطح تغییر می‌کند. این مسئله با سرعت رشد ترک در جهت عمق ترک رابطه مستقیم دارد. یعنی هر چه به عمق ترک نفوذ می‌کنیم رشد ترک افزایش پیدا می‌کند.

وقتی حفره به صورت منتهی به ترک در قطعه معمولاً یک صدای تولید می‌کند. در بعضی موارد این صداها را Amplify (تشدید) کردن توانسته‌اند بشنوند یعنی رشد ترک با سرعت یا گسترش پیدا کند صدای ترکیدن که این صدا توانسته‌اند حتی ضبط کنند.

چگونه می‌توانیم از ایجاد S.C.C جلوگیری کنیم؟

باید جلوگیری از هر نوع ضربه‌ای به قطعه را در نظر بگیریم و محیط خورنده در آن انجام می‌شود.

- Stress Release یعنی عملیات حرارتی تنش‌گیری Baking این کارها با آزاد کردن تنش می‌توان انجام داد به این صورت است که قطعات را پس از تولید مدتی بعد از ... که Forge می‌کنند پس از تولید قطعه روی آن عملیات حرارتی انجام می‌دهند تا تنش‌های ایجاد شده از قطعه خارج شود. یعنی در دما و زمان مشخصی نگه می‌دارند. روش‌های استانداردی برای اندازه‌گیری تنش وجود دارد که در زمان چک می‌کنند که تنش حذف شده است. حتی روش‌های غیرمخرب هم وجود دارد که بدون اینکه قطعه تخریب شود میزان تنش را اندازه‌گیری می‌کنند. اگر تمرکز تنش همچنان باقی بود، عملیات حرارتی را ادامه می‌دهیم به صورت تجربی برای فولادهای مختلف دماهای تنش‌گیری مشخص است. زمان لازم برای تنش‌گیری هم به صورت تجربی

s.a.m

دمای تنش‌گیری	نوع آلیاژ
1100 - 1200 °F	فولادی
1500 - 1700 °F	فولادهای زنگ‌نزن

بدست آمده. دمای تنش‌گیری دمای نسبتاً پایینی است. این دما باید طوری انتخاب شود که در خواص ماده تغییری ایجاد نکند. یعنی اگر خواص مکانیکی، فیزیکی و یا ساختار آلیاژ تغییر کند، این کار بیهوده خواهد بود. پس دمای عملیات حرارتی تنش‌گیری معمولاً پایین‌تر از دمای عملیات حرارتی است که قبلاً روی فلز انجام شده.

- عوامل ایجادکننده خوردگی ترک را از بین ببریم. اگر روی سطح رسوب داشته باشیم، پیل اختلاف غلظتی بوجود می‌آید منجر به خوردگی می‌شود در این حفرات، مکانیزم‌های گفته شده منجر به ایجاد S.C.C می‌شوند. پس از ایجاد رسوب در سطح جلوگیری می‌کنیم. مثلاً اگر از آب چاه استفاده می‌کنیم که آن املاح زیادی دارد، قبل از ورود یک فیلتر قرار می‌دهیم تا املاح گرفته شوند و رسوب روی سطح بوجود نیاید.
- از بین بردن عوامل اکسیدکننده که می‌توانند به ایجاد ترک کمک کنند. علاوه بر این دو گاز دیگر داریم مثل CO و CO_2 که هم خورنده هستند. این گازها را گاززدایی (degas) می‌کنیم. گازهای محلول را می‌توان از آن برداشت. یعنی ترکیباتی اضافه کنیم که این گازها را جذب کنند. مثلاً برای جذب اکسیژن به صورت شیمیایی از ترکیبی به نام هیدرازین (N_2H_4) استفاده می‌کنند که این ترکیب در حالت مایع مشتعل‌شونده و در حالت گازی بسیار سمی است و بیشتر به صورت محلول از آن استفاده می‌کنند. اگر هیدرازین را به آب اضافه کنیم، اکسیژن آن را جذب می‌کند.

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

و ازت و آب تولید می‌کند.

روش دیگر برای جذب اکسیژن، حرارت دادن و جوشاندن محلول است. آب که داغ‌تر می‌شود، اکسیژن آن خارج می‌شود. در صنعت هم این کار را انجام می‌دهند، یعنی آب داخل boiler را حرارت داده تا گازها خارج شود و بعد گازها را condense می‌کنند. پس به صورت کلی الکترولیت را degas یا demineral می‌کنیم (رفتن گازها و رفتن املاح رسوب است).

- با توجه به نوع محیط (الکترولیت) آلیاژ مناسب انتخاب کنیم. مثلاً در محیط‌های آمونیاکی از آلیاژهای مس استفاده نکنیم.
- استفاده از حفاظت کاتدی: فلز را به قطب منفی وصل کنیم، دیگر خوردگی اتفاق نمی‌افتد.
- استفاده از بازدارنده‌ها (Inhibitor) و یا کاهش‌دهنده خوردگی: ترکیباتی به الکترولیت اضافه می‌کنیم که بتوانند واکنش‌های آندی یا کاتدی را متوقف کنند.

"Atmospheric Corrosion" (خوردگی اتمسفری):

اتمسفر محیطی است که ما در آن قرار داریم، یعنی وقتی درون اتاق هستیم، اتمسفر ما اتمسفر اتاق است. اتمسفر اتاق با اتمسفر بیرون کمی متفاوت است (از نظر ترکیب شیمیایی که عامل خوردگی است). اگر درون کارخانه باشیم، ترکیب شیمیایی اتمسفر ما با بیرون کارخانه بسیار متفاوت خواهد بود. از این نقطه نظر تقسیم می‌کنیم:

خوردگی اتمسفری ← داخلی
خوردگی اتمسفری ← خارجی

از دیدگاه ترکیب شیمیایی
- شهری
- روستایی
- صنعتی *
- دریایی *
- کوهستان

آلاینده های محیط شهری به مراتب بیشتر از روستا است. بنابراین می توانیم این مسئله را در تقسیم بندی لحاظ کنیم.

- بیشترین میزان خوردگی را در ترکیب شیمیایی در اتمسفرهای صنعتی و دریایی داریم. البته امروزه اتمسفر شهر هم تقریبا آلوده شده که نزدیک به اتمسفر صنعتی شده. البته فرض می کنیم اتمسفر شهری یک اتمسفر پاک است

- اتمسفر روستایی جزو اتمسفرهای پاک هستند. آلاینده های آن ها بسیار کم است. آلاینده هایی که در محیط روستایی می توانند وجود داشته باشند مربوط می شوند به کودهای شیمیایی (کودهای ازته ، کودهای فسفاته ، کودهای آمونیاکی) و البته کودهای حیوانی که حتی برای سوخت هم مورد استفاده قرار می گیرد. گازهایی که از کودهای حیوانی متصاعد می شوند عمدتاً CO و ... است.

- در اتمسفر روستایی در صورتی خوردگی مهم خواهد بود که توأم با رطوبت باشد یعنی گاز خشک تاثیر زیادی روی خوردگی ندارد. اما اگر باران داشته باشیم این گازها در باران حل می شوند و روی تجهیزات ایجاد خوردگی می کنند. به صورت اسیدی اثر می کند.

- اتمسفر کوهستان هم یک اتمسفر کاملاً پاک است و مشکلی از لحاظ خوردگی آن چنان وجود ندارد.

- نوع آلاینده اتمسفرهای صنعتی متفاوت است و بستگی به ترکیبات شیمیایی مواد اولیه آن اتمسفر دارد. یک کارخانه تولید اسید سولفوریک با یک کارخانه تولید اسید نیتریک متفاوت است یا یک مجتمع پتروشیمی با مجتمع پتروشیمی دیگر که محصولات متفاوت دارند فرق می کند. اتمسفر پالایشگاه ها با یک مجتمع ذوب آهن کاملاً متفاوت است. در مجموع عوامل خورنده اتمسفرهای صنعتی عبارتند از: $H_2O - H_2S - SO_2 - CO_2 - CO - Cl^-$

این عوامل معمولاً محیط های اسیدی تولید می کنند.

در بین این ترکیبات، خطرناک ترین آن ها H_2O ، H_2S ، Cl^- هستند. میزان تخریب اینها بیشتر از بقیه ترکیبات است.

- در محیط های دریایی مهمترین عامل خورنده نمک (یون کلر) است. هر چه از ساحل دور شویم میزان نمک در اتمسفر کم می شود، هر چه نزدیک تر شویم غلظت یون کلر افزایش می یابد. محیط دریایی به دو دسته تقسیم می شود: ۱- درون دریا (غوطه ور) مثل سکوهای حفاری درون دریا ۲- خارج دریا (ساحل) مثل کارخانه های اطراف دریا، اسکله، مخازن تصفیه، آب شیرین کن ، اسکله و ... هر چه به ساحل نزدیک تر شویم میزان تخریب بیشتر می شود.

عوامل موثر بر خوردگی اتمسفری: ۱- عوامل جغرافیایی مثل دما، افزایش دما میزان خوردگی را افزایش می دهد. در مواردی که افزایش دما حتی میزان خوردگی را کاهش هم داده (یعنی اثر معکوس هم داشته) ۲- رطوبت: در خوردگی اتمسفری رطوبت بسیار مهم است. در مناطق کویری اگر دما بالاست اما خوردگی نداریم چون رطوبت وجود ندارد (نوع خوردگی در آنجا سایشی است) ۳- میزان بارندگی: اگر بارندگی زیاد باشد معمولاً خوردگی اتمسفری کاهش می یابد. چون باران آلاینده ها را می شوید و با خود می برد. باران کم می تواند باعث تشدید خوردگی هم شود. آب باران در شکاف ها و درزها نفوذ می کند و خوردگی شکافی

s.a.m

به وجود می آید. باران های اسیدی هم باعث افزایش خوردگی در برخی مناطق می شود. نمک با باران آلاینده ها را می شوید و همراه خود می آورد و درون شکاف ها و شیارها قرار می گیرد و خوردگی در آن مناطق خیلی زیاد می شود.

- باد: سرعت باد موثر است. بادهای تند می توانند در کاهش خوردگی موثر واقع شوند. جهت وزش باد هم مهم است. در مناطق دریایی اگر جهت وزش باد از گونه ای باشد که بتواند یون ها را پراکنده کند به نقاط دور دست ببرد میزان خوردگی کاهش پیدا می کند.

- ریزش برف: وقتی ریزش برف صورت می گیرد معمولاً با یخ زدن و کاهش دما همراه دارد

- میزان تشعشع خورشید: تاثیر تشعشع خورشید معمولاً بر روی پوشش های حفاظتی است. مخصوصاً در مناطق کویری. تخریب در مناطق کویری اتفاق می افتد عمدتاً به علت تابش خورشید است. تشعشع را هم به دو بخش می توانیم تقسیم بندی کنیم 1- UV 2- IR که معمولاً IR تاثیر زیادی دارد. که تشعشع پوشش ها رنگ را تخریب می کند و سطح تخریب خواهد شد. در خوزستان در جاهایی که لوله های نفت بر روی سطح زمین است (این لوله ها نفت را از محل استخراج به پالایشگاه ها منتقل می کنند و بسیار هم طویل هستند) این لوله ها را رنگ می زنند. نوع رنگی که برای این لوله ها انتخاب می شود بسیار مهم است. اولاً باید بتواند در مقابل تشعشع خورشید مقاومت کند. دوماً باید در مقابل توفان های شن هم مقاوم باشد. در مناطق کویری توفان شن زیاد اتفاق می افتد. این توفان شن به صورت ذرات ساینده عمل می کند و پوشش های روی سطح را از بین می برد و موجب تخریب لوله می شود.

این عوامل همه جزء عوامل فیزیکی هستند.

چطور می توانیم از ایجاد خوردگی اتمسفری جلوگیری کنیم؟

- با توجه به نوع اتمسفر نوع آلیاژ را انتخاب می کنیم. در این نوع خوردگی انتخاب آلیاژ بسیار مهم است وقتی در محیط کارخانه قرار می گیریم، معمولاً همین که شرایط محیطی اختلاف نیز زیاد است مثل ذرات معلق البته می توانیم از فیلترهای استفاده کنیم ولی در هر حالت بهترین حالت انتخاب مناسب آلیاژ است.

مثلاً در محیط های دریایی اسکلت سازی ها و تأسیسات را معمولاً از فولادهای دریایی می سازند.

Fe – (0.1% – 0.2%) Cu

فولادهای های دریایی خیلی گران قیمت نیستند و ترکیب ساده ای هم دارند

این فولادها 0.1% تا 0.2% مس دارند. اصطلاحاً به آن فولاد مس دار هم می گویند. این فولاد در محیط دریایی مقاومت بسیار خوبی دارد.

فولادهای زنگ نزن درست است که در شرایط عادی نسبت به فولاد ساده مقاوم ترند و در بعضی موارد از آن ها استفاده می کنیم ولی در اتمسفرهای دریایی بهتر است که از فولاد زنگ نزن استفاده نکنیم.

چون فولادهای زنگ نزن در مقابل یون کلر بسیار ضعیف هستند و در آن ها خوردگی حفره ای ایجاد می شود. حتی در آب دریا فولادهای معمولی مقاومت به مراتب بیشتری از فولادهای زنگ نزن دارند

یعنی اگر ناچار بودیم و دسترسی به فولاد [illegible] نداشتیم بهتر است از فولاد معمولی استفاده کنیم تا فولاد زنگ نزن

در مجموع بهترین آلیاژها برای محیط های دریایی آلیاژهای با Base مس هستند. مثل برنج و برنز و آلیاژهای Cu-Ni که کاربرد زیادی دارند.

- استفاده از پوشش های رنگ. پوشش های رنگ ترکیبات مختلفی دارند. یعنی در ساختمان ها در تهران که رنگ می زنیم با رنگی که در شمال بکار می بریم باید از نظر مقاومت در برابر خوردگی متفاوت باشد. یعنی که در مناطق کویری خشک بکار می بریم با رنگی که در مناطق مرطوب بکار می بریم باید متفاوت باشد. رنگ هایی که در محیط های دریایی بکار می رود تحت عنوان "رنگ های دریایی" است و ترکیبات متفاوتی دارد

- هیچ عنوان تجهیزاتی که درون آب دریا قرار دارند را رنگ نمی زنند. مثلاً اگر اسکله داریم هیچ گاه پایه های اسکله را رنگ نمی زنیم چون به هیچ وجه در آب نمی تواند مقاومت کند. خوردگی این تجهیزات را با روش های دیگر کنترل می کنند.

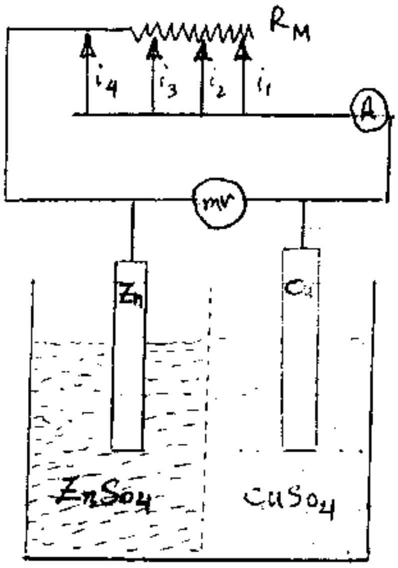
بخش هایی از سازه که روی سطح آب قرار دارند رنگ می زنند. مثل بدنه کشتی. بخشی از کشتی روی آب قرار می گیرد و بخشی از آن زیر آب. بخشی که روی آب قرار گرفته رنگ می زنند و بخش زیر آب را به روش های دیگر در برابر خوردگی کنترل می کنند.

پس اگر از رنگ هم در مناطق استفاده می کنیم از رنگ های مناسب باید استفاده کنیم.

۸۴/۸/۱۷ « جلسه یازدهم » « Polarization »

تغییر پتانسیل در اثر ورود یا خروج جریان را Polarization می‌گویند و مبنای خوردگی خواهد بود.

میزان تغییر پتانسیل بستگی به میزان جریان و جهت جریان دارد. بنابراین ما تغییر پتانسیل‌ها با ورود و خروج جریان اندازه می‌گیریم. یک پیل را در نظر می‌گیریم:



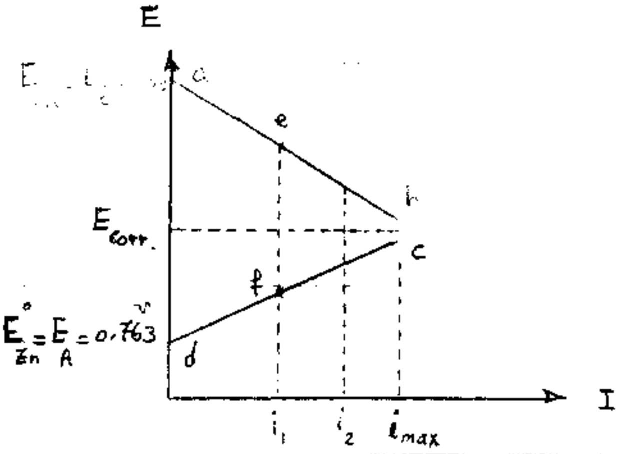
این پیل متشکل از دو الکترود است و دو الکترولیت. دو الکترود ما در اینجا یکی Cu و دیگری Zn است. الکترولیت‌ها هم $CuSO_4$ و $ZnSO_4$ هستند. هر الکترود در محلول سولفات خودش قرار گرفته.

اگر این دو الکترود را به یک ولت‌متر وصل کنیم اختلاف پتانسیل را به راحتی می‌توانیم اندازه‌گیری کنیم.

اگر یک آمپرسنج هم اضافه کنیم و این آمپرسنج را هم به یک مقاومت خارجی وصل کنیم

در واقع مدار ما متشکل از دو الکترود است و یک ولت‌متر، آمپرمتر و مقاومت خارجی.

هدف ما از ایجاد این پیل محاسبه تغییرات پتانسیل است نسبت به شدت جریان یعنی در اثر ورود یا خروج جریان. اگر مدار را باز بگذاریم یعنی اتصال را برقرار نکنیم و هیچ جریان خارجی از مدار عبور نکند یعنی o.circuit، در این صورت الکترود Zn نسبت به الکترود مرجع دارای یک پتانسیل است. الکترود Cu هم همین طور. اگر شرایط را استاندارد در نظر بگیریم، هر کدام از این الکترودها نسبت به الکترود مرجع هیدروژن دارای یک پتانسیل استاندارد هستند. این مقدار برای Cu برابر 0.337 V- و برای Zn هم 0.763 V است. اگر شرایط استاندارد نبود می‌توانستیم پتانسیل Cu, Zn را نسبت به الکترود مرجع Calomel یا Ag-AgCl اندازه‌گیری کنیم. اما در اینجا شرایط را استاندارد فرض کردیم ولی پتانسیل o.c را برای Cu با E_C نشان می‌دهیم و برای Zn با E_A.



E_C: پتانسیل مدار باز کاتد

E_A: پتانسیل مدار باز آند

گفتیم Polarization، اندازه تغییر پتانسیل است.

این تغییر پتانسیل در حالت o.c برابر 1.1^{v} است.

حال می‌آییم و جریان را از مدار عبور می‌دهیم یعنی در شکل اول اتصال را برقرار می‌کنیم یعنی مقاومت خارجی را وارد مدار می‌کنیم. مقاومت ما یک مقاومت متغیر است. در واقع جریان را در اینجا با تغییر مقاومت تغییر می‌دهیم. می‌خواهیم ببینیم با تغییر جریان (تغییر مقاومت) پتانسیل آند و کاتد با چه الگویی ~~تغییر می‌کند. هرچه مقاومت~~ را بیشتر از مدار خارج کنیم

مقدار جریان بیشتر خواهد شد. یعنی اگر جریان‌ها را باهم مقایسه کنیم داریم: $i_1 < i_2 < i_3 < i_4$

تغییرات پتانسیل آند را نسبت به جریان رسم می‌کنیم و تغییرات پتانسیل کاتد نسبت به تغییر جریان را هم رسم می‌کنیم. تغییرات پتانسیل کاتد نسبت به تغییر جریان از نقطه (a) است تا (b). ~~تغییرات پتانسیل~~ آند هم نسبت به جریان از نقطه (c) است تا (d). یعنی با افزایش شدت جریان، پتانسیل کاتد کاهش پیدا می‌کند در حالی که پتانسیل آند افزایش پیدا می‌کند. مفهوم آن این است که با ورود یا خروج جریان (همان طور که جلوتر خواهیم دید) کاتد تمایل دارد به آند شدن و آند هم تمایل دارد به کاتد شدن. برای اندازه‌گیری Polarization، مثلاً اگر شدت جریان i_1 را در نظر بگیریم، ~~مستقیم~~ Polarization اندازه تغییر پتانسیل است نسبت به ورود یا خروج جریان است. پس شدت جریان i_2 را هم در نظر می‌گیریم. برای هر شدت جریان یک خط عمود بر محور I رسم می‌کنیم تا خطوط ab و cd را قطع کند. اگر شدت جریان i_1 را در نظر بگیریم، خط ab را در نقطه e، خط cd را در نقطه f قطع می‌کند. مقدار پتانسیل در این شدت جریان یعنی E_{ef} می‌شود.

$$E_{ef} = i_1(\underbrace{R_e}_{\text{مقاومت الکترولیت}} + R_M)$$

دو مقاومت داریم، یک مقاومت خارجی و یک مقاومت داخلی که همان مقاومت الکترولیت است.

با شدت جریان i_2 هم می‌توانیم چنین رابطه‌ای بنویسیم.

ما شدت جریان را مرتباً افزایش می‌دهیم، یعنی مقاومت خارجی را مرتباً کم می‌کنیم تا اینکه در اتصال کامل، شدت جریان Max خواهیم داشت یعنی مقاومت ما فقط مقاومت داخلی خواهد بود. این نقطه روی منحنی بین نقاط b و c خواهد بود.

$$E_{corr} = \underbrace{i_{max}}_{i_{corr.}}(Re)$$

سؤالی که در اینجا مطرح است این است که چرا b و c بر هم منطبق نمی‌شوند یا به عبارتی چرا دو خط ab و cd یکدیگر را قطع نمی‌کنند؟

چون ما دارای مقاومت داخلی هستیم. یعنی در سیستم یک اختلاف پتانسیل وجود دارد (اگر دو نقطه بر هم منطبق شوند یعنی اختلاف پتانسیل باید صفر بشود).

به اختلاف پتانسیل مربوط به جایی که شدت جریان max است، پتانسیل خوردگی می‌گویند و آن را با $E_{corr.}$ نشان می‌دهیم.

i_{max} را هم شدت جریان خوردگی $i_{corr.}$ می‌گویند.

به طور کلی در منحنی Polarization می‌توانیم بگوییم آند تمایل به کاتد شدن دارد و کاتد تمایل به آند شدن دارد. خط ab را «پلاریزاسیون کاتدی»، خط cd را «پلاریزاسیون آندی» می‌نامند. یعنی تغییر پتانسیل در کاتد و تغییر پتانسیل در آند. آنچه برای ما مهم است $E_{corr.}$ به عنوان یک معیار خوردگی است. و شدت جریان خوردگی که تعیین کننده E_{corr} است. هدف هم در یک منحنی Polarization اندازه‌گیری تغییر پتانسیل نسبت به تغییرات جریان است.

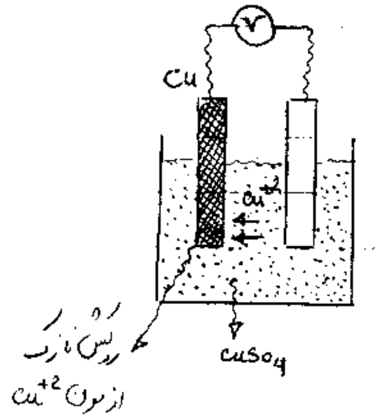
می‌خواهیم ببینیم چه عواملی را ایجاد Polarization می‌کنند. این عوامل را تحت عنوان «انواع Polarization» هم نام می‌برند.

انواع Polarization →
- Concent polarization (پلاریزاسیون غلظتی)
- Activation Polarization (پلاریزاسیون فعالیت)
- IR-Drop (افت ولتاژ)

(1) پلاریزاسیون غلظتی:

برای تشریح پلاریزاسیون غلظتی یک پیل در نظر می‌گیریم

s.a.m



این پیل دو الکترود دارد که یکی از آنها الکترود Cu است.
الکترولیت یا در اینجا محلول سولفات مس است و
فرض می‌کنیم الکترود Cu در اینجا کاتد باشد و الکترود دیگر ما آند است.
اگر مدار را با ولت‌متر تشکیل دهیم، اتفاقات درون پیل را بررسی می‌کنیم:
اکتیویته مس در شروع کار پیل: (Cu^{+2})
این حالت زمانی است که هنوز اتصال برقرار نشده و هیچ جریانی از مدار نمی‌گذرد
اگر واکنش را در کاتد بصورت اکسیدی بنویسیم:

$$Cu \longrightarrow Cu^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{Cu/Cu^{+2}} = -0.337\,V$$

شدت نیروی محرکه این واکنش:

$$E_1 = -0.337 - \frac{0.0542}{2} \log (Cu^{+2})$$

این در شرایطی است که جریان برقرار نباشد.
حال اگر ولت‌متر را وصل کنیم و جریان برقرار شود. در این حالت اکتیویته Cu تغییر خواهد کرد. چون جریان الکتریکی باعث یونیزه شدن الکترولیت می‌شود و یون‌های Cu^{+2} به سمت کاتد حرکت می‌کنند یعنی یون‌های Cu^{+2} که از یونیزه شدن الکترولیت بدست آمده‌اند به سمت کاتد حرکت می‌کنند و یک لایه خیلی نازک روی سطح کاتد تشکیل می‌دهند.

$$CuSO_4 \longrightarrow Cu^{+2} + SO_4^{-2}$$

اگر این مدار همچنان بسته باشد با ادامه این یون‌های Cu^{+2} مرتباً به سمت الکترود Cu حرکت می‌کنند یعنی غلظت یون‌های Cu^{+2} مرتباً کاهش می‌یابد.
اکتیویته مس در هر لحظه: $(Cu^{+2})_s$

$$E_2 = -0.337 - \frac{0.0592}{2} \log (Cu^{+2})_s$$

حال نیروی محرکه الکتریکی را در هر لحظه پس از اتصال محاسبه می‌کنیم.
این نیروی محرکه را با E_2 نمایش می‌دهیم. تفاوت آن با E_1 تنها در اکتیویته Cu^{+2} است
به مقدار $(E_2 - E_1)$ پلاریزاسیون غلظتی می‌گویند.

$$E_{\substack{Conc.\\Pol.}} = E_2 - E_1$$

یعنی اختلاف نیروی محرکه الکتریکی در حالتی که جریان وجود ندارد با حالتی که جریان برقرار است
پس اگر در هر لحظه اکتیویته مس را بدانیم و اکتیویته مس را در ابتدا یعنی قبل از شروع جریان داشته باشیم می‌توانیم پلاریزاسیون غلظتی را در هر لحظه محاسبه کنیم.

$$E_2 - E_1 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{(Cu^{+2})}{(Cu^{+2})_s}$$

غلظت یون‌های Cu^{+2} در هر لحظه نسبت به حالتی که جریان برقرار نشده کمتر است. چون با افزایش شدت جریان، الکترولیت مرتباً کمتر می‌شود و غلظت کاهش پیدا می‌کند

$$(Cu^{+2})_s < (Cu^{2+})$$

$$\underbrace{i \rightarrow i_{max}}_{I_L} \Rightarrow (Cu^{2+})_s \rightarrow 0 \Rightarrow E \rightarrow \infty$$

یعنی اگر شدت جریان به i_{max} برسد غلظت یون Cu^{+2} در داخل الکترولیت به صفر خواهد رسید یعنی $E \rightarrow \infty$. اما با پلاریزاسیون غلظتی هیچ گاه بی‌نهایت نخواهیم داشت. مفهوم آن این است که هیچ گاه محلول عاری از یون مس نخواهیم داشت. همیشه در محلول مقداری یون مس وجود دارد و هیچ‌گاه غلظت

به صفر می رسد. شدت جریان max، شدت جریان حد I_L می گویند.

مقدار I_L برای یک الکترولیت با غلظت مشخص و دمای مشخص، مقدار ثابتی است

این رابطه را می توانیم برحسب شدت جریان حد بنویسیم:

$$E = \frac{0.0592}{2} \log \frac{I_L}{I_L - i}$$

i → شدت جریان در هر لحظه

i (شدت جریان در لحظه) هیچ گاه به I_L نخواهد رسید.

I_L با دما و غلظت رابطه دارد که در اینجا بررسی نمی کنیم.

[illegible] مسیر $(Cu^{+2})_s < (Cu^{+2})$ بنابراین $\log \frac{(Cu^{+2})}{(Cu^{+2})_s}$ مثبت می شود پس:

$E > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$

ما برای Cu که آن را کاتد فرض کردیم یک واکنش اکسیدی نوشتیم و $\Delta G < 0$ بدست آوردیم یعنی واکنش اکسیدی درست است.

مفهوم آن این است که کاتد تمایل دارد آند شود.

حالت دوم: اگر Cu آند باشد:

$(Cu^{+2})_s > (Cu^{+2})$

در این صورت غلظت یون Cu^{+2} در هر لحظه بیشتر از مقدار باز خواهد بود.

یعنی مرتب غلظت یون های Cu در داخل الکترولیت افزایش پیدا می کند

(چون Cu آند است و اکسید می شود و یون های آن وارد الکترولیت می شوند)

با توجه به رابطه اصلی، چون کسر کوچکتر از یک می شود، log آن منفی است بنابراین:

$E < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$

یعنی جهت عکس واکنش اکسیدی درست خواهد بود

یعنی واکنش احیایی خواهد شد.

مفهوم آن این است آند تمایل دارد کاتد شود (واکنش احیایی در کاتد صورت می گیرد)

چطور می توانیم از ایجاد پلاریزاسیون غلظتی جلوگیری کنیم؟

پلاریزاسیون غلظتی در اثر اختلاف غلظت به وجود می آید یعنی اختلاف پتانسیل در اثر اختلاف غلظت پس کافی است محلول را هم بزنیم تا اختلاف غلظت درون الکترولیت را از بین ببریم یعنی یون هایی که دارند به سمت کاتد حرکت می کنند یا برعکس

(2) پلاریزاسیون فعالیت (Activation Pol.):

برای این که هر واکنش پیش رود صرف مقداری انرژی می کنیم به این انرژی، انرژی فعالیت Activation می گویند.

برای اینکه مفهوم Activation polarization را بیان کنیم مثال ساده ای از احیاء هیدروژن مطرح می کنیم:

در کاتد ~~[illegible]~~ واکنش احیایی صورت می گیرد. اگر محیط ما یک محیط اسیدی باشد در کاتد هیدروژن آزاد می شود

نیروی محرکه الکتریکی این واکنش را معمولاً با H.O نشان می دهند

$$H^+ + \bar{e} \xrightarrow[H.O]{} \tfrac{1}{2} H_2$$

Hydrogen Over-Voltage یا "ولتاژ اضافی هیدروژن"

s.a.m

$2OH^- \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e \qquad O.O$

یا اگر در واکنش اکسیژن آزاد شود به نیروی محرکه الکتریکی آن Oxigen Over-Voltage (O.O) می‌گویند. این واکنش در محیط قلیایی اتفاق می‌افتد و اکسیژن متصاعد می‌شود.

به واکنش‌هایی که در آن هالوژن‌ها هم آزاد می‌شوند، نیروی محرکه الکتریکی بالا یا ولتاژ اضافی آن هالوژن می‌خوانند. این ولتاژ اضافی نقش زیادی در خوردگی می‌تواند داشته باشد. بیشترین مقدار ولتاژ اضافی هم مربوط به هیدروژن است.

اگر کاتد از جنس پلاتین (Pt) در نظر بگیریم هیدروژن بر روی آن آزاد می‌شود: انجام واکنش و آزاد شدن H_2 در دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله ① هیدروژن adsorption[1] (جذب فیزیکی شده) بدست می‌آید. یعنی به داخل سطح نفوذ نمی‌کند. مثل اینکه یک قطره آب را روی یک مشما بریزیم، آب روی سطح باقی می‌ماند و به درون آن نمی‌تواند نفوذ کند. به این حالت جذب فیزیکی یا adsorption می‌گویند. اما اگر یک قطره آب روی پارچه بریزیم آب به داخل آن نفوذ می‌کند. به این حالت جذب شیمیایی (absorption) می‌گویند. بنابراین در این مرحله هیدروژن بر روی سطح پلاتین باقی می‌ماند.

① $H^+ + \bar{e} \longrightarrow H_{ads}$

② $H_{ads} + H_{ads} \longrightarrow H_2$

در مرحله ② اتم‌های هیدروژن جذب شده در سطح با هم ترکیب می‌شوند و H_2 به وجود می‌آورند، و آزاد می‌شود.

واکنش می‌تواند برای ما پلاریزاسیون فعالیت به وجود آورد که واکنش کند باشد. در میان دو واکنش بالا، واکنش دوم واکنش کند است. یعنی واکنشی که کنترل کننده آزاد شدن هیدروژن است. بنابراین پلاریزاسیون فعالیت در واقع پتانسیل مربوط به واکنش کند است. یعنی نیرو محرکه واکنش کند است.

عوامل مؤثر بر پلاریزاسیون فعالیت (کندی یا تندی واکنش):

1- جنس فلز کاتد 2- نوع محیط (الکترولیت) 3- دما 4- شدت جریان

① $H^+ + \bar{e} \longrightarrow H_{ads}$ (تند)

② $H_{ads} + H^+ + \bar{e} \longrightarrow H_2$ (کند)

فلزات Cu - Ni - Fe: اگر کاتد از جنس این فلزات باشد، واکنش دوم تغییر خواهد کرد. یعنی اتم هیدروژن هر جا که باشد با یک H_{ads} ترکیب می‌شود و H_2 آزاد می‌کند.

در مورد فلزاتی مثل Pb و Hg واکنش کند به صورت زیر خواهد بود. یعنی واکنش کنترل کننده این واکنش خواهد بود

$H^+ + \bar{e} \longrightarrow H_{ads}$ (کند)

در حالی که واکنش ② آنها مثل واکنش ②، Pt است.

بنابراین با تغییر نوع فلز، پلاریزاسیون فعالیت تغییر می‌کند زیرا واکنش کنترل کننده تغییر می‌کند. حالا می‌خواهیم ببینیم چطور می‌توانیم Activation Polarization را محاسبه کنیم؟

---

(1) adsorb: (usu of a solid) hold molecules of gas or liquid to its surface, forming a thin film - (n): adsorption - (adj): adsorbent

رابطه Tafel :

با استفاده از این رابطه می‌توانیم میزان پلاریزاسیون فعالیت را محاسبه کنیم

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

η : میزان پلاریزاسیون فعالیت برحسب mV

β : شیب Tafel

i : شدت جریان

i_0 : شدت جریان تبادل (Exchange) که مقدار ثابتی است و معمولاً مربوط به واکنش معکوس یعنی $\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow H^+ + e^-$ است و در یک دمای مشخص و برای کاتد معین، مقدار ثابتی است.

ولتاژ اضافی هیدروژن : اختلاف پتانسیل بین کاتدی که در آن هیدروژن متصاعد می‌شود و الکترود مرجع هیدروژنی که با کاتد در تعادل است

روش‌های از بین بردن پلاریزاسیون فعالیت (ولتاژ اضافی هیدروژن)

- کاهش شدت جریان، چون η با i متناسب است

در مورد ولتاژ اضافی هیدروژن رابطه زیر را می‌توان نوشت : $H.O = E_{mes} - 0.0592\ P_H$

پتانسیل الکترود هیدروژن $0.0592\ P_H$ است

E_{mes} ، $E_{measurment}$ یعنی پتانسیل اندازه‌گیری شده که نسبت به یک الکترود مرجع مثل calomel ، Ag-AgCl سنجیده می‌شود

حال ببینیم چه روش‌هایی می‌توانیم ولتاژ اضافی هیدروژن کاهش دهیم، سپس عواملی که بیان می‌کنیم موجب کاهش میزان خوردگی خواهد شد.

ولتاژ اضافی هیدروژن زمانی ایجاد می‌شود که هیدروژن به صورت حباب‌هایی روی سطح فلز جمع شود و نتواند آزاد شود. یعنی وقتی هیدروژن در سطح جمع می‌شود یک مقاومت ایجاد می‌کند. با هر کاری بکنیم که هیدروژن نتواند روی سطح جمع شود

- افزایش دما : با افزایش دما، سرعت انجام واکنش زیاد می‌شود. وقتی سرعت واکنش زیاد می‌شود، i_0 زیاد می‌شود در نتیجه η کاهش پیدا می‌کند و ولتاژ اضافی هیدروژن کاهش می‌یابد

- خشن کردن سطح فلز : سطح را با سنباده زدن می‌توانیم خشن و زبر کنیم. در این صورت نقاط جوانه‌زنی هیدروژن را زیاد کرده‌ایم، در واقع نقاطی که مستعد تشکیل هیدروژن هستند (برجستگی‌ها) را زیاد کرده‌ایم و دیگر به راحتی هم آزاد می‌شود. پس با زبر کردن سطح امکان آزاد شدن سریع هیدروژن هم فراهم می‌شود

- کاهش یون‌های الکترولیت‌ها : ترکیباتی وجود دارد که این ترکیبات مانع آزاد شدن هیدروژن در سطح می‌شوند. این ترکیبات را باید از الکترولیت خارج کنیم. به این ترکیبات سموم دفع هیدروژن می‌گویند چون مانع آزاد شدن H_2 می‌شوند. این ترکیبات مثل H_2S که معمولاً در چاه‌های نفت زیاد است، به آن "گاز ترش" هم می‌گویند. در چاه‌های استخراج نفت وجود این گاز مانع آزاد شدن هیدروژن در سطح می‌شود و لوله‌های حفاری هم معمولاً از جنس فولاد هستند که منجر به تردی هیدروژنی می‌شود که نهایتاً شکست فولاد را به همراه دارد.

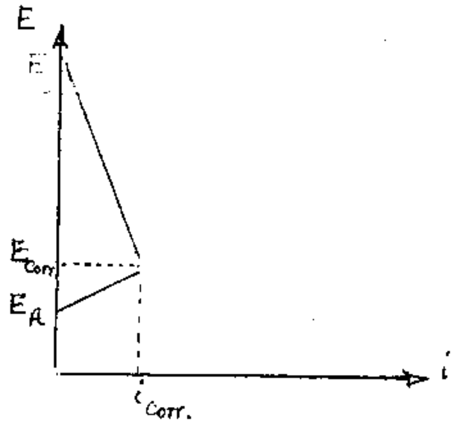
ترکیبات دیگر : آرسنیک (As)، آنتیموان (Sb) و فسفر (P). این چهار ترکیب سموم دفع هیدروژن هستند پس باید از حضور، تشکیل و ترکیب این عناصر در الکترولیت جلوگیری کنیم

IR-Drop (افت ولتاژ) :

همیشه مقاومت در پلاریزاسیون وجود دارد. چون الکترولیت دارای مقاومت است. پس همیشه افت ولتاژ داریم هیچ الکترولیتی وجود ندارد که کاملاً هادی الکتریکی باشد. پس همیشه افت ولتاژ به دلیل وجود مقاومت است که مقدار این افت ولتاژ حاصلضرب مقاومت در شدت جریان است.

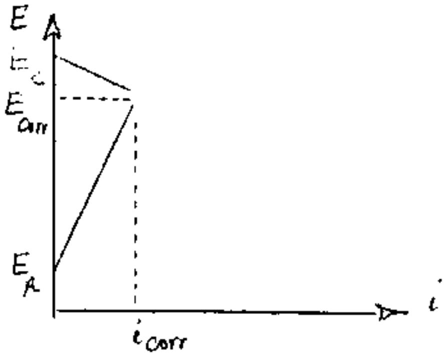
برای از بین بردن افت ولتاژ باید شدت جریان را صفر کنیم.

واکنش خوردگی شامل دو واکنش آندی و کاتدی است. می خواهیم ببینیم که کدامیک از این دو واکنش کنترل کننده پلاریزاسیون خواهد بود.



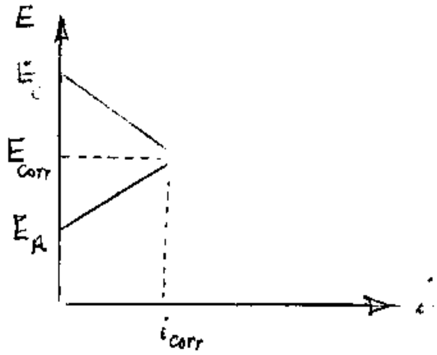
گاهی اوقات شیب منحنی کاتدی بمراتب بیشتر از شیب منحنی آندی خواهد بود.
به عبارت دیگر :
پتانسیل خوردگی نزدیک به پتانسیل مدار باز آند است.
در این حالت پلاریزاسیون بصورت کاتدی کنترل می شود
اگر منحنی به این صورت باشد،
ناشی است از جنس فلز ـ شرایط
محیط ، یا یک مکانیزم است
در یک محلول کاتد باشد در یک محلول دیگر آند با منحنی های متفاوت است.

(کنترل کاتدی)



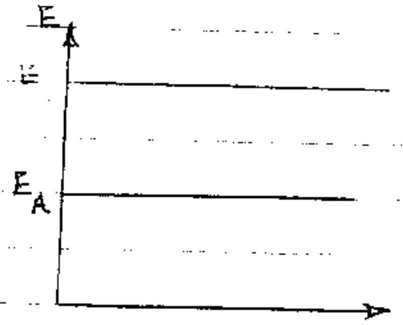
گاهی هم ممکن است شیب شاخه آندی بیشتر از شیب شاخه کاتدی باشد
به عبارت دیگر پتانسیل خوردگی نزدیک است به پتانسیل مدار باز
شاخه کاتدی. در این حالت کنترل بصورت آندی خواهد بود.

(کنترل آندی)



در برخی موارد پتانسیل خوردگی در حد فاصل بین پتانسیل مدار باز
شاخه کاتد و آند است. در اینجا پلاریزاسیون توسط هر دو
واکنش کاتدی و آندی کنترل می شود که به آن کنترل ترکیبی گویند
(mixed)

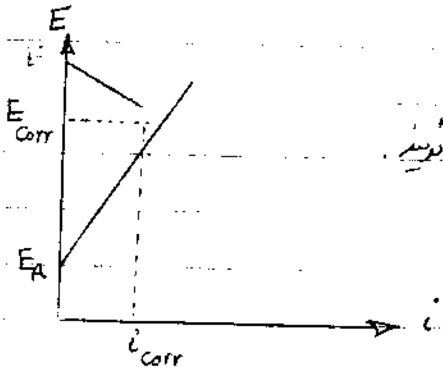
(کنترل مرکب)



(کنترل مقاومتی)

گاهی هم منحنی پلاریزاسیون بصورت دو خط موازی است
یعنی دو خط هیچگاه به هم نزدیک نمی‌شوند. یعنی اختلاف
پتانسیل همیشه ثابت است. این حالت زمانی ایجاد می‌شود که
الکترولیت دارای مقاومت بسیار زیادی باشد.

یا اینکه سطح قطعه خیلی متخلخل باشد.
یعنی فرورفتگی‌های سطحی زیاد باشد.
در این صورت هر کدام از این فرورفتگی‌ها بصورت
یک پیل موضعی در سطح عمل می‌کند یعنی بی‌نهایت پیل موضعی روی سطح
تشکیل می‌شود یعنی [illegible] هایی که روی این سطح هستند هر کدام دارای
یک مقاومت هستند یعنی مقاومت بی‌نهایت می‌شود. به این حالت کنترل مقاومتی می‌گویند.



($S_A = \frac{1}{2} S_c$)

در رسم منحنی‌های پلاریزاسیون، سطح مقاطع آند و کاتد بسیار مهم است.
در تمام منحنی‌هایی که تا به حال رسم کردیم فرض ما بر این بود که
سطح آند و کاتد با هم برابر باشد ($S_A = S_c$)
چون ورود و خروج جریان متناسب با سطح مقطع خواهد بود.

در اینجا مثلاً اگر سطح آند نصف سطح کاتد باشد، منحنی به این صورت تغییر می‌کند.
یعنی منحنی کاتدی ما خیلی کوتاه می‌شود.
پس نسبت سطح آند و کاتد هم در رسم منحنی‌ها بسیار مهم است.

s.a.m

«اندازه‌گیری سرعت خوردگی Corr. Rate» «جلسه دوازدهم» ۸۴/۸/۲۲

اگر بخواهیم میزان سرعت خوردگی را در شرایط مشخص بدست آوریم از دو روش می‌توانیم استفاده کنیم:

(1) Weight Loss یا (Immersion)

(2) Polarization

weight loss: روشی ساده‌ای است که نیاز به تجهیزات زیادی ندارد اما دقت بالایی هم ندارد. یعنی اگر امکانات زیادی نداشته باشیم از روش کاهش وزن (غوطه‌وری) استفاده می‌کنیم.

polarization: این یک روش بسیار دقیق است و نیاز به تجهیزات دارد.

در مقایسه این دو روش می‌گوییم روش کاهش وزن یک روش طولانی است که ممکن است چند ماه (بسته به شرایط) طول بکشد حتی در مورد خوردگی‌های اتمسفری ممکن است 10 تا 15 سال طول بکشد.

ولی روش Polariz. روش بسیار سریعی است مثلاً اگر دقت خیلی بالایی نخواهیم، حدود 20 دقیقه بیشتر طول نمی‌کشد

چون یک روش الکتروشیمیایی یک روش سریع است.

در هر یک از این دو روش بخواهیم استفاده کنیم، باید مقدماتی را فراهم کنیم. مثلاً نمونه‌ای که را در اختیار داریم ممکن است یک نمونه ریخته‌گری باشد. سطح نمونه ممکن است ماسه چسبیده باشد، ممکن است زنگ زدگی وجود داشته باشد یا ناخالصی‌های دیگر. همچنین ممکن است روی قطعه عملیاتی مثل عملیات حرارتی، عملیات جوشکاری صورت گرفته باشد. در اثر این عملیات ممکن است روی نمونه سطحی ممکن است روی قطعه تشکیل شده باشد. این زوائد ممکن است گریس باشد ممکن است لایه اکسیدی باشد. به هر ترتیب قطعه‌ای که روی سطح آن این زوائد وجود داشته باشد نمی‌توان مورد تست قرار داد. باید آن‌ها را برطرف کنیم. به تمام این مراحل می‌گوییم آماده‌سازی سطح. مثلاً نمونه‌ای که ریخته‌گری شده، روی سطح آن ممکن است شکاف وجود داشته باشد یا خود که خود این شکاف‌ها و شیارها می‌توانند منشأ خوردگی باشند. یعنی این عوامل در خوردگی مؤثر واقع می‌شوند که ما نمی‌خواهیم اثر آن‌ها را هم در نظر بگیریم. در هر حالت باید آماده‌سازی سطح را انجام دهیم. آماده‌سازی سطح چنین مراحلی دارد:

1- چربی‌گیری (Degreasing)
2- شستشو
3- اسیدشویی (Pickling)
4- شستشو
5- Polishing
6- شستشو