

شرکت پترو پولاد پارس
((سازنده سازه های سبک و سنگین فلزی))



Petro Poulad Pars.Co

مقدمه ای بر خوردگی فلزات

فهرست مطالب:

۱	۱- تعریف خوردگی
۵	۲- انواع خوردگی
۶	۱-۲- خوردگی گالوانیک
۷	۱-۱-۲- سری پتانسیل الکتروشیمیایی
۱۰	۲-۱-۲- تاثیر عوامل داخلی
۱۳	۲-۱-۲- تاثیر عوامل خارجی
۱۵	۲-۱-۲- روش های مقابله با خوردگی گالوانیک
۱۶	۲-۲- خوردگی شیاری
۱۷	۱-۲-۲- عوامل داخلی و خارجی
۲۰	۲-۲-۲- مکانیزم خوردگی شیاری
۲۵	۲-۲-۲- مقابله با خوردگی شیاری
۲۶	۳-۲- خوردگی حفره ای
۲۸	۱-۳-۲- شکل حفره و رشد آن
۳۰	۲-۳-۲- ارزیابی خوردگی حفره ای
۳۴	۳-۳-۲- مکانیزم خوردگی حفره ای
۳۹	۴-۳-۲- عوامل مؤثر بر خوردگی حفره ای
۴۲	۵-۳-۲- مقابله با خوردگی حفره ای
۴۲	۴-۲- خوردگی مرز دانه ای
۴۳	۵-۲- جدایش انتخابی
۴۴	۶-۲- خوردگی سایشی
۴۴	۷-۲- خوردگی فرسایشی
۴۵	۸-۲- ترک دار شدن در اثر خوردگی توام با تنش (SCC)
۵۱	۱-۸-۲- تأثیرات متالورژیکی
۵۳	۲-۸-۲- تأثیرات الکتروشیمیایی
۵۴	۳-۸-۲- مکانیزمهای خوردگی تنشی
۵۷	۴-۸-۲- جلوگیری از خوردگی تنشی

۵۹	۲-۸-۵- جداول چند محیطی
۶۱	۲-۹- خوردگی خستگی
۶۴	۲-۹-۱- مکانیزم خوردگی خستگی
۶۵	۲-۹-۲- روش های جلوگیری از خوردگی خستگی
۶۵	۲-۹-۳- مقایسه خوردگی خستگی با ترک‌برداری ناشی از تنش
۶۷	۲-۱۰- خوردگی زیر رسوبی
۶۷	۲-۱۱- خوردگی در حالت عدم کارکرد
۶۸	۲-۱۲- خوردگی توسط اسید چگال شده
۶۸	۲-۱۳- خوردگی بیوشیمیایی
۶۸	۲-۱۴- خوردگی در دمای بالا
۶۹	۳- تنوری های خوردگی
۷۱	۴- روش های جلوگیری از خوردگی
۷۱	۴-۱- انتخاب مواد
۷۲	۴-۲- طراحی مناسب
۷۲	۴-۳- استفاده از بازدارنده
۷۳	۴-۴- حفاظت کاتدی
۷۵	۴-۵- حفاظت آندی
۷۵	۴-۶- پوشش ها
۷۶	۵- راه های ارزیابی خوردگی
۷۷	مراجع

۱- تعریف خوردگی

به طور کلی به اضمحلال مواد در اثر برهم کنش با محیط پیرامون ماده را خوردگی می نامند. بنابراین در مورد فلزات خوردگی نتیجه یک واکنش شیمیایی و یا الکتروشیمیایی مخرب بین سطح فلز و محیط اطراف آن می باشد. با توجه به اینکه تحت شرایط اتمسفری از لحاظ ترمودینامیکی فلزات در حالت اکسید نسبت به حالت احیا در سطح پایین تری از انرژی قرار دارند بنابراین تمایل رسیدن به سطح انرژی پایین تر سبب اکسید (خورده) شدن فلز می گردد. با این توضیح می توان گفت که اگر چه از نظر تئوری می توان نرخ خوردگی را به صفر رساند ولی در عمل به دلیل مسائل اقتصادی و شرایط حاکم بر سرویس سیستمها عمدتاً هدف کنترل و کاهش نرخ خوردگی در حد قابل قبول می باشد [۱] که باعث به بار آمدن خسارتهای هنگفتی می گردد، علاوه بر خسارتهای جانی از نظر اقتصادی نیز خسارتهای فراوانی ایجاد می کند. به عنوان مثال در طی یک تحقیق که در ایالات متحده امریکا انجام پذیرفته است سالانه ۲۷۶ میلیارد دلار که معادل ۳/۱٪ تولید ناخالص ملی این کشور می باشد صرف مقابله با خوردگی می گردد (شکل ۱) [۲].

به بیان دیگر هزینه خسارتهای تحصیلی ناشی از پدیده خوردگی رقمی در حدود ۴-۵ درصد تولید ناخالص ملی (GDP) را تشکیل می دهد به اضافه اینکه این رقم در کشورهای در حال توسعه قاعدتاً بیشتر می باشد.



شکل ۱: میزان هزینه مستقیم خوردگی در سال ۱۹۹۸ در ایالات متحده امریکا [۲].

با توجه به موارد ذکر شده، اهمیت بحث خوردگی تنها در زمینه هزینه مطرح است. پس لازم است با خوردگی، نحوه عملکرد یا مکانیزم و انواع آن آشنا شده تا با اطلاعات دقیق در مورد مسائل مربوط به آن نظر داد.

به طور کلی برای بررسی یک آلیاژ از نظر مقاومت در برابر خوردگی باید پارامترهای گوناگونی را مورد بررسی قرار داد. اما شاید متداول‌ترین راه برای بررسی مسائل خوردگی و همچنین مقایسه فلزات مختلف با یکدیگر، بیان کردن سرعت و یا نرخ انجام واکنش خوردگی باشد. برای انجام این کار راه‌ها و مقیاس‌های متفاوتی وجود دارد. برای بیان سرعت خوردگی می‌توان درصد کاهش وزن را بر حسب میلی گرم بر دسی متر مربع در روز (mdd) بیان کرد. البته این معیار چندان مناسب نمی‌باشد زیرا در اکثر موارد محصولات حاصل از واکنش خوردگی (اکسید و یا هیدروکسید فلز) بر روی سطح فلز می‌مانند و در حقیقت سبب افزایش وزن فلز بعد از انجام واکنش خوردگی می‌گردند. بنابراین معمولاً به دلیل اهمیت بیشتر ضخامت قطعه، از معیار هزارم اینچ در سال (mpy) استفاده می‌گردد، یعنی در طول یک سال چه میزان از ضخامت جسم کاسته می‌شود. البته با استفاده از رابطه (۱) می‌توان با اندازه‌گیری کاهش وزن ماده نیز این معیار را محاسبه کرد [۳]:

$$\text{mpy} = \Delta r f W / \text{DAT} \quad (1)$$

در این رابطه W بر کاهش وزن نمونه بر حسب میلی گرم، D دانسیته نمونه بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب، A سطح نمونه بر حسب اینچ مربع و T زمان آزمایش بر حسب ساعت می باشد. البته شایان ذکر است که این رابطه زمانی معتبر است که سطح نمونه به طور کاملاً یکنواخت خورده شده باشد و ضخامت قطعه در همه قسمت ها به یک اندازه کاهش یافته باشد.

خوردگی را می‌توان از نظر الکتروشیمیایی نیز مورد بررسی قرار داد. به طور کلی هر واکنشی که همراه با نقل و انتقال الکترون (ایجاد جریان الکتریکی) بین دو گونه باشد واکنش الکتروشیمیایی می‌نامند. بنابراین برای انجام واکنش خوردگی با مکانیزم الکتروشیمیایی سه عامل آند (قسمتی از فلز که الکترون تولید می‌کند و یا به عبارت دیگر اکسید می‌گردد)، کاتد (قسمتی از فلز که الکترون می‌گیرد و یا واکنش احیا در آن صورت می‌گیرد) و در نهایت الکترولیت محیطی برای حرکت و جابجایی یونها بین دو الکترود لازم می‌باشد. در حقیقت باید بین آند و کاتد هم اتصال الکتریکی (برای انتقال الکترون) و هم اتصال الکترولیتی (برای انتقال یون) برقرار باشد. با از بین بردن هر کدام از این اتصالات واکنش خوردگی نیز متوقف می‌گردد (۱).

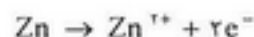
به عنوان مثال در واکنش خورده شدن روی در محیط اسیدکلریدریک محصول نهایی واکنش کلور روی و گاز هیدروژن می باشد که واکنش زیر انجام می گردد:



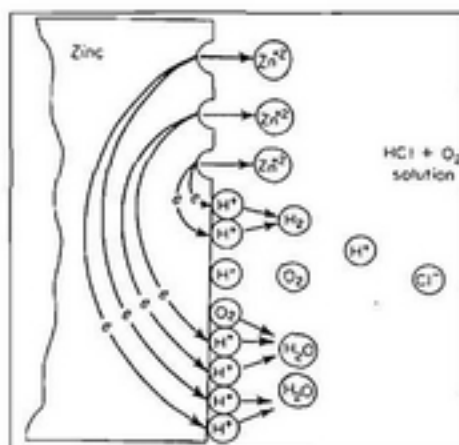
با توجه به اینکه یون کلر در واکنش نقشی ندارد می توان واکنش را به صورت زیر نوشت:



به این صورت بین اتمهای روی با یونهای هیدروژن نقل و انتقال الکترون صورت می گیرد و در نتیجه یونهای روی و گاز هیدروژن محصول واکنش می باشند. در حقیقت در این واکنش، روی با دادن الکترون و تبدیل شدن به یون روی اکسید می گردد و یونهای هیدروژن با گرفتن الکترون احیا می گردند. به طور خلاصه می توان واکنشهای اکسیداسیون و احیا را برای این واکنش به صورت زیر بیان کرد:

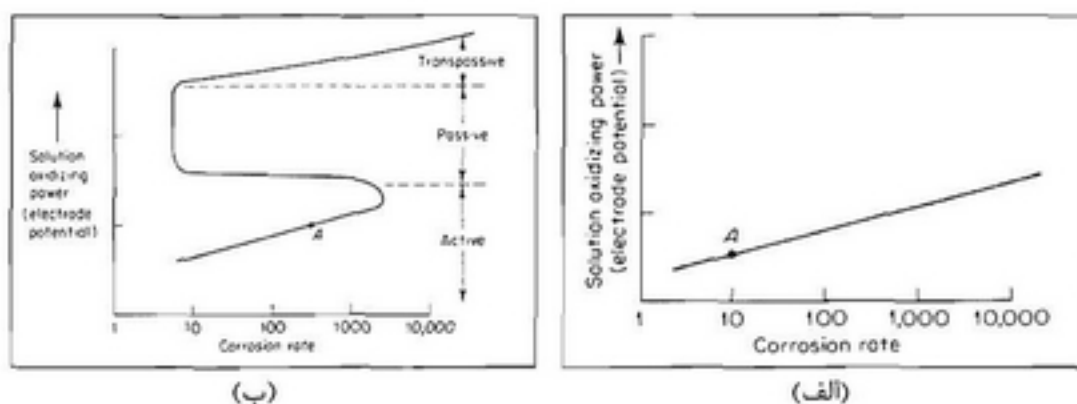


در شکل ۲ نمایی از چگونگی انجام واکنش خوردگی فلز روی در محلول اسید کلریدریک حاوی اکسیژن نشان داده شده است [۳].



شکل ۲: نمایی از چگونگی انجام واکنش خوردگی فلز روی در محیط اسید کلریدریک حاوی اکسیژن [۳].

نکته مهم در واکنش های اکسیداسیون و احیا سرعت انجام واکنش ها می باشد. طبق اصول سینتیکی باید سرعت انجام واکنش اکسیداسیون با سرعت انجام واکنش احیا برابر باشد. بنابراین با تحت کنترل قرار دادن هریک از این دو واکنش می توان سرعت انجام واکنش دیگر و در نتیجه سرعت انجام واکنش خوردگی را تحت کنترل درآورد. از طرف دیگر اگر در سیستم خوردگی به جای یک عامل احیا چندین عامل احیا وجود داشته باشد، به عنوان مثال در همان اسید کلریدریک اگر اکسیژن نیز وجود داشته باشد، آن گاه دو واکنش احیا هیدروژن و واکنش احیا اکسیژن همزمان انجام خواهند شد. به این ترتیب به دلیل افزایش در میزان مصرف کننده های الکترون، باید بر میزان سرعت تولید الکترون نیز افزوده گردد و به این دلیل سرعت خوردگی فلز روی افزایش خواهد یافت. به طور کلی فلزات از نظر خوردگی در الکترولیت های معمولی رفتار اکتیو و یا اکتیو-پسیو از خود نشان می دهند (شکل ۳) [۳].



شکل ۳: سرعت خوردگی فلزات الف) اکتیو و ب) اکتیو-پسیو در محلول خوردگی [۳].

فلزات اکتیو و یا فعال فلزاتی هستند که هنگامی که در معرض محیط خورنده قرار می گیرند با تشدید شرایط اکسیداسیون سرعت واکنش اکسیداسیون (خوردگی) افزایش می یابد اما فلزات اکتیو-پسیو هنگامی که در معرض محیط خورنده قرار می گیرند با تشدید شرایط اکسیداسیون و در صورت رسیدن به یک جریان خوردگی بحرانی (i_c) با تشکیل یک لایه محافظ (پسیو) بر روی سطح فلز، از سرعت خوردگی آن کاسته می شود البته ممکن است به دلایل مختلف از جمله افزایش غلظت یون های مهاجم، افزایش سرعت حرکت محلول (الکترولیت)، افزایش دمای سیستم خورنده و یا در نهایت ایجاد خراش و آسیب سطحی در فیلم پسیو تشکیل شده بر روی سطح ناپیوستگی و

غیرهمگنی ایجاد گردد و آنگاه فلز دچار خوردگی شدید و موضعی گردد. بیشتر فلزات صنعتی دارای رفتار اکتیو-پسیو می باشند و معمولاً در شرایط مناسب، فیلم محافظ پسیو بر روی سطح این فلزات تشکیل می‌گردد. تا زمانی که این فیلم آسیب ندیده است فلز در برابر محیط خورنده محافظت می‌شود. فلزاتی نظیر آهن، آلومینیم، تیتانیم، کروم و نیکل چنین رفتاری را البته با شدت متفاوت از خود نشان می‌دهند. هرچه طول ناحیه پسیو بیشتر باشد حفاظت فلز آسان تر خواهد بود. به عنوان مثال فلز تیتانیم در آب دریا به صورت کاملاً پسیو درآمده و تنها زمانی که روی فیلم پسیو آن خراش ایجاد گردد، دچار خوردگی خواهد شد [۳].

علاوه بر فاکتورهای محیطی و محیط خورنده، بعضی فاکتورهای فلزی و متالورژیکی نیز در آغاز و نرخ پیشرفت واکنش‌های خوردگی تاثیرگذار می‌باشند. به عنوان مثال مرزهای دانه^۱، مرزهای دوقلوبی^۲، ناخالصی‌ها^۳ و نابجائی‌ها^۴ می‌توانند به دلیل داشتن انرژی بالاتر نسبت به نقاط اطراف خود به صورت آند موضعی درآمده و سبب آغاز فرآیند خوردگی گردند [۴].

۲- انواع خوردگی

برای جلوگیری از خوردگی در ابتدا باید مکانیزم‌های حاکم بر خوردگی را شناخت. برای بررسی دقیق مکانیزم خوردگی باید به نحوی خوردگی را طبقه‌بندی کرد تا بررسی مکانیزم خوردگی دقیق‌تر صورت گیرد. تقسیم‌بندی‌های متفاوتی برای خوردگی در نظر گرفته شده‌است. از مهمترین این تقسیم‌بندی‌ها، تقسیم‌بندی بر اساس شکل و ظاهر قطعه خورده شده می‌باشد. در این تقسیم‌بندی خوردگی را به دو نوع کلی خوردگی یکنواخت^۵ و خوردگی موضعی^۶ تقسیم‌بندی می‌نمایند. در حالت اول که متداول‌ترین نوع خوردگی نیز می‌باشد به دلیل تماس کل سطح فلز با محیط خورنده، واکنش خوردگی در تمام سطح انجام می‌پذیرد و در نتیجه کاهش ضخامت فلز به صورت یکنواخت می‌باشد. مثالی از این نوع خوردگی، خوردگی قطعه فولادی در محیط اسید سولفوریک رقیق می‌باشد. در این حالت کل سطح فولاد دچار خوردگی شده و قطعه به دلیل کاهش ضخامت دچار زوال می‌گردد. این

۱- Grain Boundreis

۲- Twinning

۳- Impurities

۴- Dislocations

۵- Uniform Corrosion

۶- Localized Corrosion

نوع خوردگی با اینکه از نظر نرخ کاهش وزن قطعه خورده شده بیشترین کاهش وزن را در بین تمام انواع خوردگی دارد، اما از نظر نوع خسارت چندان اهمیتی ندارد زیرا در این نوع خوردگی می توان به راحتی با انجام یک آزمایش ساده عمر قطعه را تخمین زد و در موقع لزوم نسبت به تعویض قطعه اقدام کرد. برای حفاظت از فلز در برابر این نوع خوردگی نیز راه های ساده ای از جمله پوشش دادن قطعه، استفاده از بازدارنده های خوردگی^۱ و در نهایت حفاظت کاتدی پیشنهاد می گردد [۳]. خوردگی های موضعی خود به چند دسته متفاوت تقسیم می شوند. همان طور که از نام این خوردگی نیز مشخص است، در این خوردگی کل سطح دچار آسیب نمی شود بلکه خوردگی در بعضی نقاط در قطعه متمرکز می گردد. ممکن است این نقاط در دسترس نیز نباشند. بنابراین در مورد این نوع از خوردگی خطرات مربوط به زوال قطعه بیشتر می باشد، یعنی ممکن است قطعه ای که ظاهر سالم و بدون عیب دارد به دلیل وقوع خوردگی موضعی دچار زوال گردد. در ادامه انواع خوردگی موضعی معرفی شده و در مورد هر یک از انواع خوردگی ها توضیحاتی ارائه می گردد.

۲-۱- خوردگی گالوانیک^۲

همان طور که از نام این خوردگی مشخص است این خوردگی در بین دو سطح با پتانسیل الکتروشیمیایی متفاوت به وجود می آید. هنگامی که دو فلز با جنس های متفاوت (در نتیجه با پتانسیل های متفاوت) در کنار یکدیگر به نحوی قرار گیرند که اتصال الکتریکی بین آنها برقرار باشد و این سیستم در معرض الکترولیت خورنده قرار گیرد آنگاه این خوردگی به وجود خواهد آمد. در این حالت فلزی که فعال تر باشد با نرخ بسیار بیشتری نسبت به حالتی که به تنهایی در محلول قرار گیرد، خورده خواهد شد. فلز نجیب تر در این حالت حفاظت می گردد و میزان خوردگی آن به مقدار بسیار کمی خواهد رسید. نیروی محرکه برای برقراری جریان خوردگی بین قطعات همان اختلاف پتانسیل بین آنها می باشد [۴].

اکثر فلزات و آلیاژها هنگامی که در تماس با یک محلول هادی جریان الکتریکی (الکترولیت) قرار می گیرند، خورده می شوند. این فلزات در هنگام تماس با محلول خورنده می توانند به روش های قابل پیش بینی پیل های الکتروشیمیایی تولید کنند. معمولاً بین هر دو فلزی که با هم در تماس هستند و در یک الکترولیت قرار دارند یک اختلاف پتانسیل الکتریکی وجود دارد. در صورتی که دو فلز در یک

۱- Corrosion Inhibitor

۲-Galvanic Corrosion

الکترولیت از نظر الکتریکی به یکدیگر متصل باشند، اختلاف پتانسیل بین آنها سبب تولید جریان الکتریکی بین آن دو خواهد شد. در مقام مقایسه با زمانی که دو فلز به یکدیگر متصل نبوده و به تنهایی در محیط خورنده دچار خوردگی می‌شوند، اتصال گالوانیک آنها سبب خوردگی بیشتر در فلز با مقاومت کمتر و خوردگی کمتر در فلز مقاومتر می‌گردد. در این حالت فلزی که مقاومت کمتری دارد آند شده و واکنش اکسیداسیون (تولید الکترون به واسطه واکنش آندی) بر روی آن متمرکز می‌گردد، در حالیکه بر روی فلز مقاومتر که کاتد شده است، واکنش احیایی (واکنش مصرف الکترون تولید شده از واکنش آندی) متمرکز می‌گردد [۳].

٢-١-١- سری بتانسيل الكتروشيمايی

برای بررسی رفتار مواد با جنس مختلف در کنار یکدیگر و در معرض مواد خورنده آزمایش‌های مختلفی انجام گرفته‌است. از معروفترین طبقه‌بندی‌های فلزات از نظر پتانسیل الکتروشیمیایی سری EMF^۱ می‌باشد. در این جدول پتانسیل فلزات مختلف نسبت به الکترومد مرجع هیدروژن در محلول با اکتیویته واحد همان فلز اندازه‌گیری شده‌است. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده‌است [۳]. همانطور که در این جدول دیده می‌شود به نیم واکنش احیا هیدروژن پتانسیل صفر نسبت داده شده و بقیه فلزات نسبت به آن سنجیده می‌شوند.

در این جدول فلزات پایین‌تر از هیدروژن فلزات فعالتر و فلزات بالای هیدروژن فلزات نجیب‌تر می‌باشند. در این جدول هرگاه فلز پایین‌تر در تماس الکتریکی و الکترولیتی با فلز بالاتر قرار گیرد ماده پایین‌تر (پتانسیل الکتروشیمیایی منفی‌تر) به صورت آند خورده می‌شود و ماده بالاتر (پتانسیل الکتروشیمیایی مثبت‌تر) به صورت کاتدی محافظت می‌گردد. بنابراین در اتصال فلزات به یکدیگر باید به این نکته و جدول فوق توجه داشت زیرا در شرایط خورنده فلز آند با نرخ بسیار بالا خورده شده و قطعه دچار زوال می‌گردد. البته با توجه به اینکه این جدول برای فلزات خالص در محلول با اکتیویته واحد از یون همان فلز مرتب شده‌است، در کارهای عملی چندان مناسب نمی‌باشد. به همین منظور برای مواد یا فلزات صنعتی در محیط‌های مختلف جداول مشابهی ترتیب داده شده‌است که برای نمونه جداول ۲ و ۳ که مربوط به سری گالوانیک مواد مذکور آب دریا می‌باشد از دو مرجع متفاوت آورده شده‌است. در جدول برگرفته شده از کتاب مهندسی خوردگی نوشته مارس فونتاننا (جدول ۳)

1- Electromotive Force

آلیاژهای با فلز پایه یکسان در کنار یکدیگر در یک گروه آورده شده‌اند. این امر بیانگر عدم تشکیل پیل گالوانیک قوی در بین این فلزات می‌باشد.

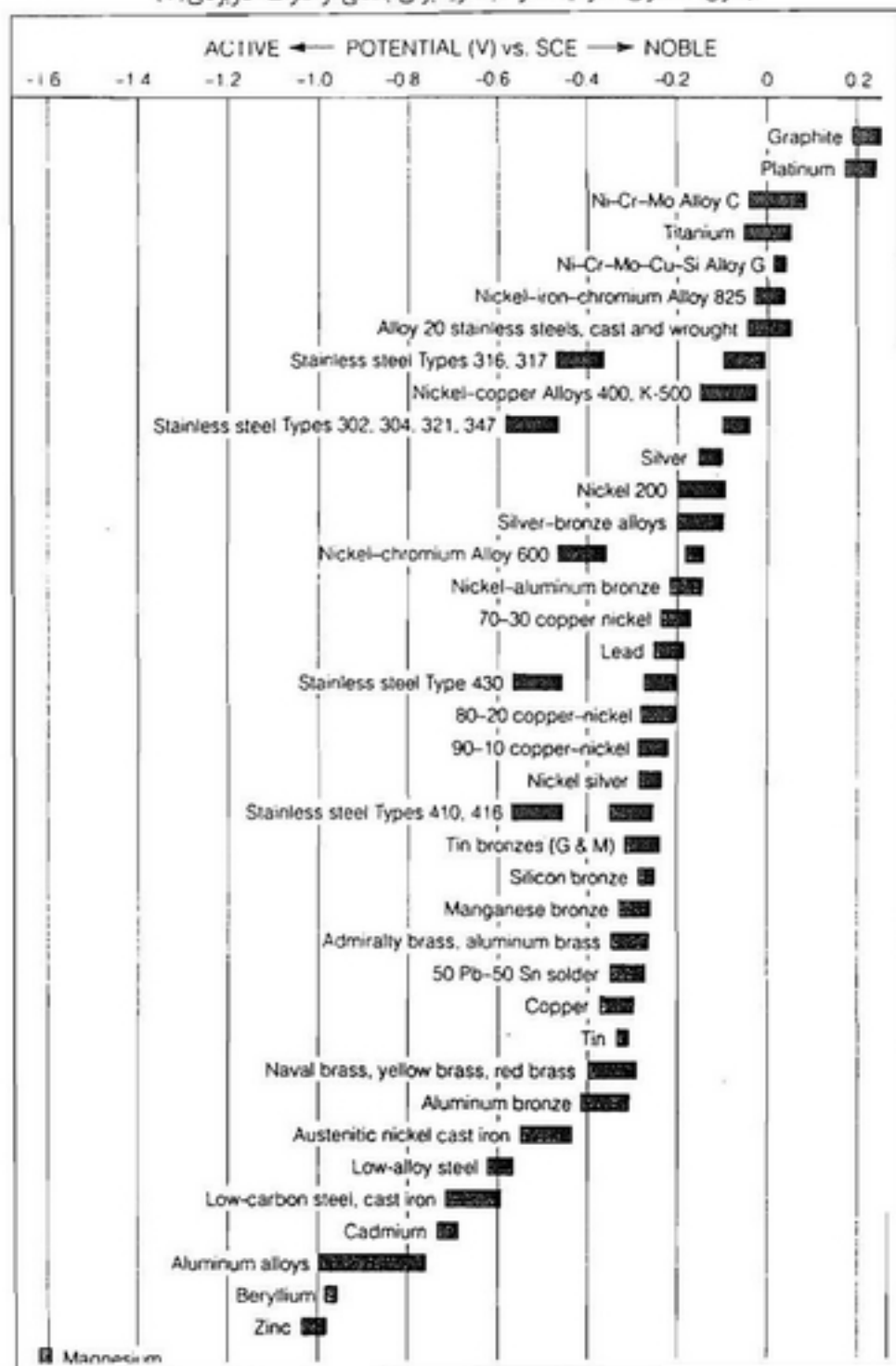
جدول ۲: سری گالوانیک در آب دریا برای بعضی از فلزات کاربردی [۳]

Noble or cathodic	Platinum
	Gold
Noble or cathodic	Graphite
	Titanium
Noble or cathodic	Silver
	Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
Noble or cathodic	Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
	18-8 Mo stainless steel (passive)
Noble or cathodic	18-8 stainless steel (passive)
	Chromium stainless steel 11-30% Cr (passive)
Noble or cathodic	Inconel (passive) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	Nickel (passive)
Noble or cathodic	Silver solder
	Monel (70 Ni, 30 Cu)
Noble or cathodic	Cupronickels (60-90 Cu, 40-10 Ni)
	Bronzes (Cu-Sn)
Noble or cathodic	Copper
	Brasses (Cu-Zn)
Noble or cathodic	Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
Noble or cathodic	Inconel (active)
	Nickel (active)
Noble or cathodic	Tin
	Lead
Noble or cathodic	Lead-tin solders
	18-8 Mo stainless steel (active)
Noble or cathodic	18-8 stainless steel (active)
	Ni-Resist (high Ni cast iron)
Noble or cathodic	Chromium stainless steel, 13% Cr (active)
	Cast iron
Noble or cathodic	Steel or iron
	2024 aluminum (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
Active or anodic	Cadmium
	Commercially pure aluminum (1100)
Active or anodic	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys

جدول ۱: سری EMF برای بعضی از فلزات [۳]

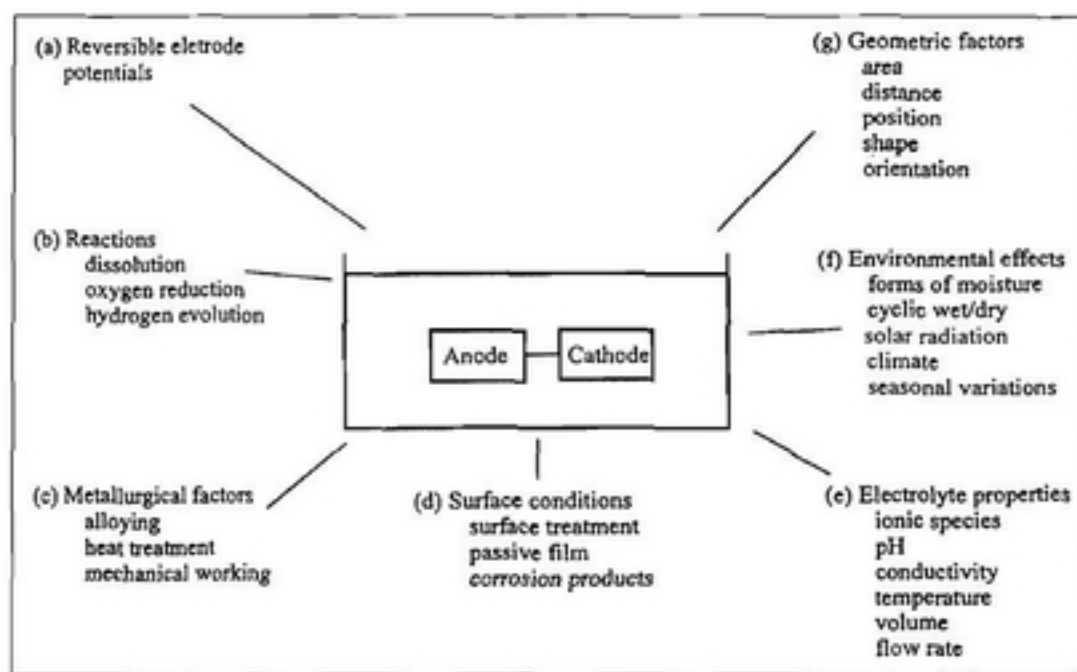
Metal-metal ion equilibrium (unit activity)		Electrode potential vs. normal hydrogen electrode at 25°C, volts
Noble or cathodic	Au-Au ³⁺	+1.498
	Pt-Pt ²⁺	+1.2
Noble or cathodic	Pd-Pd ²⁺	+0.987
	Ag-Ag ⁺	+0.799
Noble or cathodic	Hg-Hg ₂ ²⁺	+0.788
	Cu-Cu ²⁺	+0.337
Noble or cathodic	H ₂ -H ⁺	0.000
Noble or cathodic	Pb-Pb ²⁺	-0.126
	Sn-Sn ²⁺	-0.136
Noble or cathodic	Ni-Ni ²⁺	-0.250
	Co-Co ²⁺	-0.277
Noble or cathodic	Cd-Cd ²⁺	-0.403
	Fe-Fe ²⁺	-0.440
Noble or cathodic	Cr-Cr ³⁺	-0.744
	Zn-Zn ²⁺	-0.763
Active or anodic	Al-Al ³⁺	-1.662
	Mg-Mg ²⁺	-2.363
Active or anodic	Na-Na ⁺	-2.714
	K-K ⁺	-2.925

جدول ۳: سری گالوانیک در آب دریا برای بعضی از فلزات کاربردی (۴)



۲-۱-۲- تأثیر عوامل داخلی

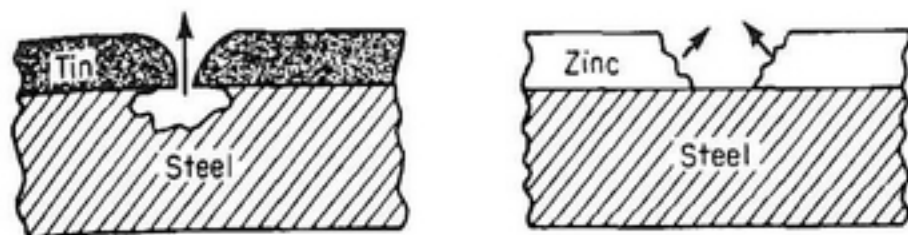
عوامل متنوعی وجود دارند که می توانند بر خوردگی گالوانیک دو فلز در تماس باهم تأثیر بگذارند. این عوامل در شکل ۴ گردآوری شده اند. از بین عوامل داخلی موثر بر سرعت خوردگی گالوانیک می توان به طبیعت فلز، ساختار، خلوص و شرایط اشاره داشت. با مقایسه فلزات در جدول الکتروشیمیایی EMF می توان مشاهده کرد که فلزات با پتانسیل الکتروشیمیایی فعالیت، تمایل بیشتری برای خورده شدن نسبت به فلزات با پتانسیل نجیب تر دارند. همچنین با افزایش پتانسیل الکتروشیمیایی فلزات به سمت نجیب تر، مقاومت آنها به خوردگی افزایش پیدا می کند. هر چند این جدول تا حدود زیادی رفتار فلزات در برابر خوردگی را بطور صحیح مشخص می کند، اختلافاتی نیز بین پیش بینی بر اساس جدول الکتروشیمیایی و خوردگی تحت شرایط عملیاتی حاکم بر سیستمها مشاهده می گردد [۵].



شکل ۴: عوامل موثر بر خوردگی گالوانیک [۶].

روی و فولاد به تنهایی در محلولهای آبی خورده می شوند اما هنگامی که با یکدیگر پیل گالوانیک تشکیل می دهند، روی خورده شده و فولاد حفاظت می گردد. البته در دمای ۳۳۰ درجه کلوین کوپل گالوانیک فوق بر عکس شده و فولاد خورده می شود. دلیل این امر تشکیل لایه محافظ ZnO در این

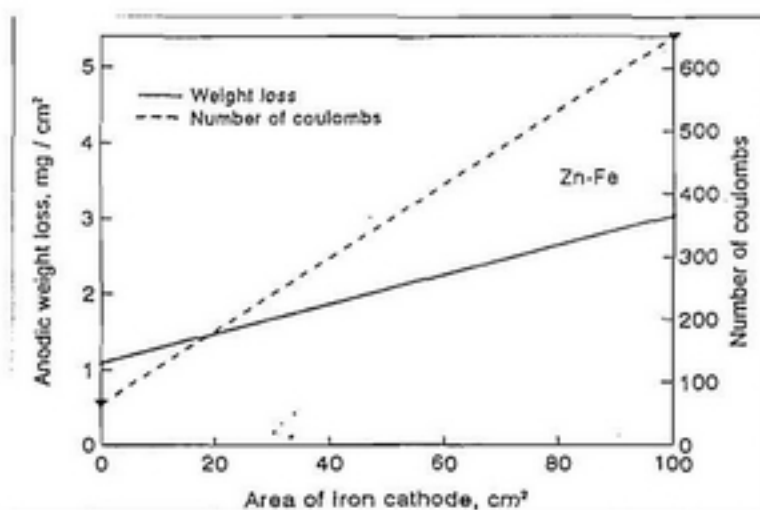
دما می باشد. در حالت عادی قلع نسبت به فولاد حالت کاتدی داشته و انتظار می رود که با کوپل شدن این دو، فولاد خورده شود اما نکته جالب آن است که در قوطی های کنسرو فولادی که دارای پوششی از قلع هستند، قرار گرفتن قلع در تماس با اسیدهای ناشی از مواد غذایی تولید کمپلکسهایی از قلع می کند که نسبت به فولاد آندی هستند، لذا در هنگام تشکیل کوپل گالوانیک از فولاد و قلع برای قوطی های کنسرو مواد غذایی، قلع مسئولیت حفاظت از فولاد را بر عهده خواهد داشت. این در حالی است که اگر همین کوپل در اتمسفر ایجاد شود، قلع نسبت به فولاد کاتدی است و ایجاد یک خراش در پوشش قلع و قرارگیری فولاد پایه در معرض اتمسفر، خوردگی موضعی شدید فولاد را در پی خواهد داشت که این حالت به طور شماتیک در شکل ۵ نمایش داده شده است. به همین ترتیب کروم و آلومینیم هنگامی که با لایه ای از اکسید خود پوشیده شده باشند، علی رغم موقعیت بسیار آندی خود نسبت به اکثر فلزات، حالت کاتدی پیدا کرده و سبب تسریع خوردگی فلزاتی نظیر آهن و فولاد در تماس آنها می گردند. بنابراین در کنار جدول پتانسیل الکتروشیمیایی، سرعت فرآیند خوردگی و نوع محصولات ناشی از خوردگی تاثیر قابل توجهی بر سرعت فرآیند خوردگی یک فلز در هنگام ایجاد کوپل گالوانیک با فلز دیگر دارد [۵].



شکل ۵: فدا شدن فلز روی و حفاظت فولاد در فولادهای گالوانیزه (راست) و خورده شدن فولاد در تماس با قلع بواسطه از بین رفتن پوشش قلع در اتمسفر (چپ) [۳].

ساختار فلز یا آلیاژ می تواند اثرات متفاوتی بر سرعت خوردگی داشته باشد. عوامل ساختاری نظیر ترکیب شیمیایی دانه های مجاور، جهت گیری دانه ها و نوع مرز دانه ها از عواملی هستند که بر سرعت خوردگی تاثیر می گذارند. عامل دیگری که تاثیر قابل ملاحظه ای بر خوردگی گالوانیک دارد نسبت سطح آند و کاتد است. در صورتی که سطح کاتد نسبت به آند بسیار بزرگ باشد خوردگی موضعی شدیدی در آند رخ خواهد

داد. دلیل این پدیده آن است که یک سطح کوچک آند باید الکترون مورد نیاز برای انجام واکنش کاتدی را در سطح بزرگ کاتد را تامین نماید. در صورتی که نسبت سطح آند به کاتد بسیار کوچک باشد، سرعت خوردگی ممکن است ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر بیشتر از زمانی باشد که سطوح آندی و کاتدی یکسان هستند. مثال بارز این نکته، استفاده از پیچ ها یا پرچ های فولادی برای اتصال قطعات مسی در محیط آب دریاست. در این حالت فولاد نسبت به مس آندی بوده و خورده می شود اما به دلیل سطح بسیار بزرگ مس نسبت به فولاد، پرچ ها و پیچ های فولادی دچار خوردگی شدیدی می گردند. در صورتی که در پوشش های محافظ قطعات، ترک و یا تخریبی ایجاد شده باشد نیز چنین حالتی پیش می آید. این نسبت نامناسب آند به کاتد سبب خوردگی شدید موضعی نظیر حفره دار شدن خواهد شد. فلزاتی نظیر فولاد زنگ نزن و تیتانیوم به خوردگی موضعی بسیار حساس هستند. در شکل ۶ تاثیر سطح کاتد بر نرخ خوردگی آند در سیستم آهن-روی نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می گردد افزایش سطح آهن که در مقایسه با روی کاتد است، نرخ خوردگی سطح مشخصی از روی را افزایش می دهد.



شکل ۶: تاثیر افزایش سطح کاتد آهنی بر نرخ خوردگی آند روی [۶].

اگر آلیاژی از دو فاز تشکیل شده باشد بطوری که یکی نسبت به دیگری آند باشد، مناطق آندی در این سیستم به سرعت خورده خواهند شد. آخالها می توانند به عنوان فاز دوم تلقی شوند و در صورتی که نسبت به زمینه آندی باشند، در اثر خوردگی حل خواهند شد. از این آخالها می توان به ترکیبات بین فلزی Mg_2Al_3 و Mg_2Si در آلیاژهای $Al-Mg-Si$ اشاره کرد. در صورتی که این آخالهای

آندی در مرز دانه ها قرار گرفته باشند، وضعیت بسیار نامطلوب خواهد شد زیرا خوردگی مرز دانه ای رخ خواهد داد. در حالتی که آخالها نسبت به زمینه کاتدی باشند، زمینه آلیاژ آند شده و خورده می گردد. چدن خاکستری در محلول اسید سولفوریک رقیق مثال خوبی برای خورده شدن زمینه است. در این مثال زمینه فریتی، آند شده و خورده می شود در حالیکه کاربید و گرافیت بدون آسیب باقی می ماند. از آخالهای کاتدی همچنین می توان به ترکیب بین فلزی $CuAl_2$ در آلیاژ دور آلومین اشاره داشت [۵]. در مقام مقایسه رفتار خوردگی فلزات و آلیاژها در حالت های ریختگری شده، کار سرد شده و یا شکل دهی شده می توان دریافت که اعمال تنشها و تغییر شکل های پلاستیک نرخ خوردگی و همچنین وسعت آن را افزایش می دهد.

شرایط سطحی نمونه نیز تاثیر قابل ملاحظه ای بر خوردگی گالوانیک دارد. یک سطح صاف و صیقلی سرعت خوردگی کمتری نسبت به یک سطح زبر دارد زیرا لایه سطحی محافظ یا پسیو بر سطوح صیقلی، پیوسته تر و یکنواخت تر از همین لایه بر روی سطوح زبر است. در این میان سطحی که به تازگی زیر شده باشد نظیر سطوح سند بلاست شده، بیشترین فعالیت و تمایل به خوردگی را دارد [۵].

۲-۱-۳- تاثیر عوامل خارجی

عوامل خارجی بیشتر به طبیعت و تاثیر الکترولیت بر روی فلز محدود می شوند و این دسته از عوامل عموماً تاثیرات بیشتری بر خوردگی گالوانیک نسبت به عوامل داخلی دارند. یکی از تاثیرات مهم الکترولیت قابلیت تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح فلز و یا توانایی تخریب آن است. معمولاً در نتیجه واکنش فلز با محلول خورنده، لایه ای نامحلول از محصولات خوردگی بر سطح فلز تشکیل می شود که ممکن است محافظ باشد یا نباشد. به عنوان نمونه مقاومت سرب در برابر اسید سولفوریک رقیق به دلیل تشکیل لایه ای محافظ از سولفات سرب و مقاومت آهن در برابر محلول هیدروکسید سدیم به دلیل تشکیل لایه ای محافظ از اکسید آهن III است. نمک هایی نظیر کرومات پتاسیم که تشکیل یک لایه محافظ بر سطح فلز را ترغیب می نمایند پسیوکننده^۱ نامیده شده و سبب کاهش نرخ خوردگی می گردند. در بین نمک هایی که سبب تخریب لایه محافظ می گردند می توان به ترکیبات هالوژن دار

1- Passivator

اشاره داشت که به واسطه تجزیه شدن در محلول، یونهای کلرید، برومید و یدید آزاد می کنند. این یونها قادرند لایه محافظ را تخریب کرده و سبب تسریع نرخ خوردگی گردند [۵].

تأثیر غلظت یون هیدروژن در محلول (pH) بر روی فرآیند خوردگی بسیار حیاتی است. با کاهش pH واکنش تولید گاز هیدروژن به عنوان واکنش کاتدی می تواند جایگزین واکنش کاتدی احیای اکسیژن گردد. به عنوان یک قانون، pH تأثیر مستقیمی بر واکنش های آندی ندارد زیرا یونهای H^+ و OH^- مستقیماً در واکنش های آندی شرکت نمی کنند اما تأثیر غیر مستقیم pH شامل تغییر در حلالیت محصولات خوردگی در الکترولیت و یا قابلیت تشکیل فیلم محافظ می شود. فلزات نجیب نظیر طلا، نقره و پلاتین در برابر محلولهای اسیدی و قلیایی مقاوم هستند و به طور کلی نرخ خوردگی آنها مستقل از pH است. فلزاتی نظیر روی، آلومینیم، سرب و قلع در برابر محلولهای اسیدی و قلیایی مقاوم نیستند زیرا آمفوتر بوده و محصولات خوردگی آنها در اسیدها و قلیاها قابل حل هستند. فلزاتی نظیر آهن، منگنز، نیکل، مس، کادمیم، کبالت، کروم و منیزیم به محیط های اسیدی حساس و در محیط های قلیایی مصون هستند زیرا هیدروکسید این فلزات به راحتی در اسید حل می شوند حال آنکه در قلیا حل نمی گردند.

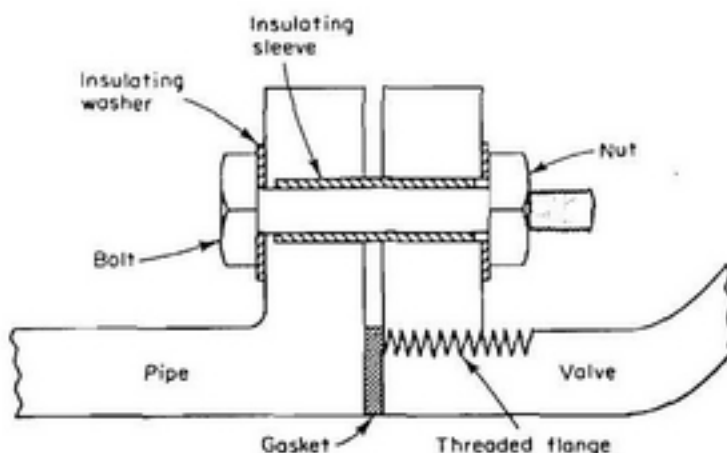
باید به این نکته اشاره کرد که هر تغییر در سرعت خوردگی را نمی توان به تغییرات pH نسبت داد زیرا عوامل دیگری نظیر تشکیل یا تخریب فیلم محافظ وجود دارند که بر سرعت خوردگی تأثیر می گذارند. به طور مثال آلومینیم در pH یکسان، در محلول اسیدکلریدریک با سرعت بسیار بیشتری نسبت به محلول اسیدنیتریک خورده می شود. دلیل این پدیده آن است که این فلز در محلول اسید نیتریک پسیو می شود حال آنکه این لایه در محلول اسید کلریدریک تخریب می گردد. همین مثال در مورد فلز مس دقیقاً بر عکس است [۵].

در مورد محلولهایی که در تماس با اکسیژن هوا هستند مسائل طراحی می تواند سبب شود تا رسیدن اکسیژن از هوا به سطح فلز از طریق نفوذ، به طور یکسان به تمام سطح اتفاق نیافتد. این شرایط سبب می شود تا غلظت اکسیژن حل شده در یک منطقه از محلول بالا و در منطقه دیگر کاهش یابد. در چنین محلولهایی پیلهای اختلاف دمشی اکسیژن تولید شده و باعث بروز خوردگی خواهند شد. خوردگی همچنین می تواند به واسطه تجمع آلودگی و کثافات بر سطح تشدید شود. دلیل این تشدید آن است که فلز در حفرات، شیارها، ترکها و یا زیر محصولات و آلودگیهای سطحی در معرض محلولی با اکسیژن کمتر قرار گیرد و در نتیجه آند خواهد شد. تأثیر پیلهای اختلاف دمشی اکسیژن در افزایش خوردگی موضعی می تواند آنچنان زیاد باشد که تأثیر عوامل داخلی نظیر ناهمگونی های سطحی و وجود فازهای مختلف در آلیاژ را تحت تأثیر قرار دهد.

سرعت واکنشهای الکتروشیمیایی معمولاً با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند، هر چند در برخی موارد وابستگی سرعت خوردگی به دما پیچیده‌تر است، به ویژه زمانی که اکسیژن در محلول وجود داشته باشد. پیچیدگی وابستگی سرعت خوردگی به دما در حضور اکسیژن از یکسو به کاهش حلالیت اکسیژن و از سوی دیگر به افزایش نفوذ آن در محلول با افزایش دما مربوط است. افزایش دما همچنین می‌تواند بر ویژگی‌های لایه محافظ نیز تاثیر بگذارد. همین امر در نهایت بر روی مقاومت فلز یا آلیاژ به خوردگی تاثیر خواهد گذاشت. حرکت محلول خورنده عاملی است که سبب می‌شود اکسیژن با سهولت بیشتری به سطح فلز برسد. به همین دلیل معمولاً سرعت خوردگی فلزاتی که در تماس با محلولهای متحرک هستند نسبت به فلزات در تماس با محلول در حالت ساکن بیشتر است [۵].

۲-۱-۴- روشهای مقابله با خوردگی گالوانیک

- روشهایی برای جلوگیری و یا به حداقل رسانیدن خوردگی گالوانیک وجود دارد. برخی مواقع به کارگیری یکی از این روشها کفایت می‌کند، در حالیکه در بعضی حالات لازم است چند روش به طور همزمان اعمال شوند. برخی از روشهای مبارزه با خوردگی گالوانیک را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:
- در صورت نیاز به استفاده از فلزات غیر همجنس که در یک الکترولیت در تماس با یکدیگر قرار گیرند، حتی الامکان سعی شود تا موقعیت آنها در جدول پتانسیل الکتروشیمیایی به یکدیگر نزدیک باشد.
 - از نسبت سطحی کاتد به آند نامناسب (آند کوچک و کاتد بزرگ) به شدت اجتناب شود. لذا قطعات کوچک برای اتصال فلزات نجیب‌تر به یکدیگر نظیر پیچها، مهره ها و یا پرچها مناسب نیستند.
 - هر کجا که ممکن است باید فلزات غیر همجنس را از یکدیگر عایق کرد. در صورت امکان لازم است تا تمامی اتصالات فلزی از یکدیگر عایق شوند. به طور مثال نحوه صحیح عایق بندی اتصالات در یک فلنج در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷: نحوه صحیح عایق بندی اتصالات در یک فلنج [۳].

- استفاده از پوششها روش دیگری برای کنترل خوردگی گالوانیک است.
- در صورت امکان می توان از بازدارنده های مناسب برای کاهش خوردگی الکترولیت استفاده کرد.
- بخشهای آندی طوری طراحی شوند که به سهولت قابل تعویض باشند و یا در صورت امکان ضخیم تر در نظر گرفته شوند تا طول عمر بیشتری داشته باشند [۳].

۲-۲- خوردگی شیاری^۱

این نوع خوردگی در شیارها و نواحی از سیستم که الکترولیت حالت مرده یا ساکن داشته باشد به وجود می آید. در این حالت به دلیل محبوس شدن مایع خورنده در بین شیار، انجام واکنش خوردگی درون شیار تسهیل می گردد و خوردگی موضعی شدیدی رخ خواهد داد. برای جلوگیری از این خوردگی باید در طراحی سیستم حتی الامکان از به وجود آمدن شیار جلوگیری کرد. بهتر است اتصالات به جای پیچ و پرچ، به طریق جوشکاری با کیفیت مناسب ایجاد گردند. همچنین باید تمامی شیارها با مواد مناسب پوشانیده شوند تا مایع خورنده وارد آنها نگردد. تمیز کردن مرتب دستگاهها نیز می تواند از به وجود آمدن خوردگی شیاری جلوگیری کند [۴].

این نوع خوردگی عموماً در محل تماس فلز یا آلیاژ با مواد غیرفلزی نظیر لاستیک، پلاستیک، چوب، شیشه، بتن، الیاف، واکس و... رخ می دهد. خوردگی شیاری از جمله شایع ترین انواع خوردگی

۱- Crevice Corrosion

موضعی در کارخانجات صنعتی به شمار می رود. در طول ۲۰ سال گذشته تلاشهای زیادی بر روی تولید آلیاژهای جدیدتر و مقاومتر نسبت به خوردگی شیاری متمرکز شده و کوششهای فراوانی در جهت طراحی آزمایشهای مطمئن تر به منظور بررسی دقیقتر رفتار خوردگی شیاری انجام گرفته است ولی متأسفانه مشکلات زیادی حین مطالعه خوردگی شیاری وجود دارد که از جمله آن غیر ممکن بودن قابلیت تولید مجدد شکل هندسی و شکل شیار به همان نحو و کیفیتی که در سطح آلیاژ مورد بررسی مشاهده شده است.

مناطق حساس به این نوع خوردگی را می توان شیارهای ایجاد شده زیر پرچ ها و پیچ ها، درز جوش ها و اتصالاتی که شیار تولید می کنند دانست. از دیگر مواضعی که خوردگی شیاری در آنها قابلیت رشد دارد می توان به سطوح پوشیده شده با موجودات زنده نظیر جلبک و خزه در محیط های دریایی، سطوح زیر دانه های شن و دیگر آلاینده های سطحی، زیر پوششهای اعمال شده بر سطوح فلزی و محصولات خوردگی نفوذ پذیر اشاره داشت. این مناطق عموماً مناطقی هستند که مستعد به تولید پیلای اختلاف دمشی اکسیژن بوده و لذا خوردگی شیاری می تواند در آنها به وقوع بپیوندد [۵ و ۳].

۲-۱-۲- عوامل داخلی و خارجی

خوردگی شیاری می تواند بصورت یکنواخت و یا حفره ای در شیارها بروز کند. این نوع از خوردگی در فلزات و آلیاژهای متفاوتی نظیر نقره، مس و فولاد و حتی فلزات بسیار نجیب مثل آلومینیم و تیتانیم ظاهر می گردد. ظهور این نوع از خوردگی بویژه در فلزاتی که به واسطه تشکیل یک لایه پسیو سطحی ارتباط خود را با محیط کاهش داده و خود را در برابر عوامل مخرب محافظت می نمایند، مشاهده شده است. خوردگی شیاری در فولاد زنگ نزن و در شیارهای آن بسیار به چشم می خورد. حتی اگر فولاد زنگ نزن در سطح خود دارای غیرهمگنی نباشد، خوردگی شیاری می تواند در آن اتفاق افتد زیرا این نوع از خوردگی نیازی به یک هسته اولیه یا جوانه آغازین برای شروع خوردگی ندارد. برای وقوع این خوردگی، شیار بایستی به اندازه کافی باز باشد تا الکترولیت به درون آن جریان یابد (۲۵/۱۱ تا ۰/۱ میلی متر)، اما لازم است تا به اندازه کافی بسته نیز باشد تا قادر باشد الکترولیت را به حال سکون در خود نگه داشته، واکنش دهنده های کاتدی به آهستگی به شیار وارد شوند و محصولات خوردگی نیز به آهستگی از آن خارج گردند [۵].

خوردگی سیاری را می‌توان به یکی از عوامل

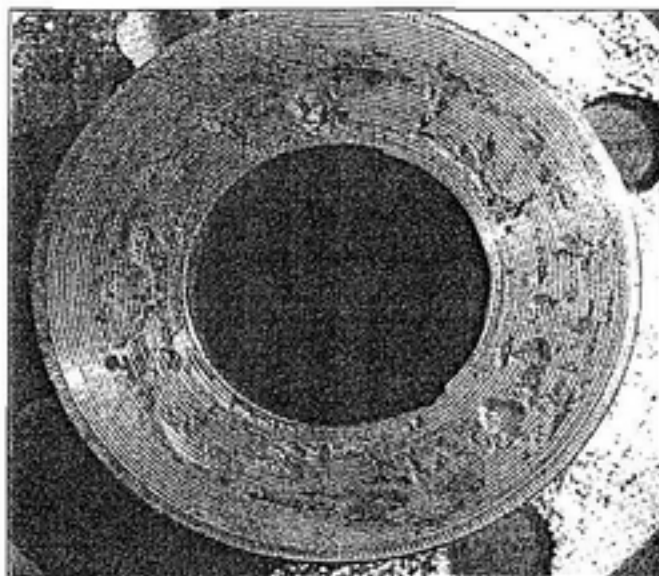
- تغییر اسیدیته
- کمبود اکسیژن
- نقصان غلظت یا از بین رفتن بازدارنده
- تجمع یونهای مخرب

در شیار و یا مجموعه‌ای از این عوامل نسبت داد. به طور مثال هر نوع محلول اسیدی یا خنثی از جمله آب خنثی، آب خنثی حاوی یونهای کلراید، اسید کلریدریک و محلولهای حاوی اکسیژن حل شده می‌توانند بروز این نوع خوردگی را در شیارها به دنبال داشته باشند. محلولهایی که به سرعت وارد شیار می‌شوند و سریع هم خارج می‌گردند و حالت سکون را به خود نمی‌گیرند، تمایلی به ایجاد این نوع خوردگی ندارند. به نظر می‌رسد که محلولهای حاوی سود، کربنات سدیم، سولفات سدیم، سولفات منگنز، بی‌کربنات پتاسیم، نیترات سدیم و کرومات پتاسیم می‌توانند از بروز خوردگی سیاری جلوگیری کنند.

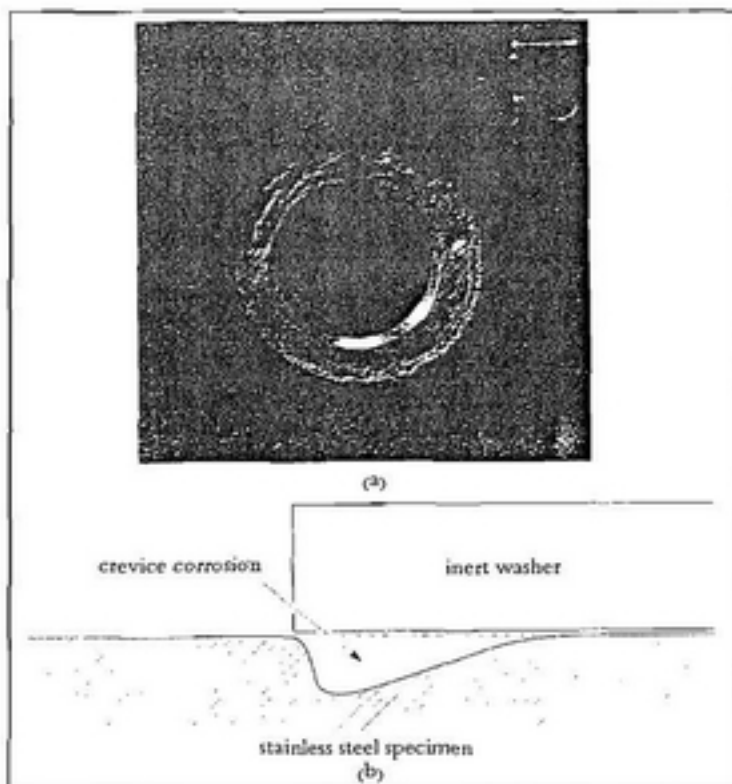
همان طور که اشاره شد رسوبات از دیگر عواملی هستند که می‌توانند محیط مناسبی را برای بروز خوردگی سیاری ایجاد نمایند. به عنوان مثالهایی از این رسوبات می‌توان شن، لایه‌های آلودگی، محصولات خوردگی و دیگر جامدات را نام برد. رسوبات می‌توانند در زیر خود محیط مناسبی را برای وقوع خوردگی سیاری ایجاد نمایند. شکل ۸ وقوع خوردگی سیاری در محل تماس یک فلنج فلزی با سطح روی آن را نشان می‌دهد [۳]. بسته به حساسیت فلز به خوردگی سیاری و خوردگی محیط، خوردگی سیاری می‌تواند شکلهای مختلفی به خود بگیرد. در شکل ۹ خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در محیط اسیدی غلیظ در تماس با یک سطح از جنس پلی‌تترافلورو اتیلن^۱ و همچنین مدل شماتیک مورفولوژی این خوردگی نشان داده شده است. همان طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، نرخ خوردگی در دهانه شیار بیشترین بوده و با رفتن به سمت داخل شیار، این آسیب کمتر شده است. این در حالی است که سطوح کناری که در محل شیار واقع نشده‌اند خوردگی را تجربه نکرده‌اند. در مورد فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به دلیل کاربردهای وسیعی که در صنعت دارد بررسیهای فراوانی صورت گرفته که از جمله می‌توان به تاثیر پارامترهای مختلف نظیر دما، پتانسیل و pH و تاثیر غلظت یون کلراید در محلول بر مقاومت این آلیاژ به خوردگی سیاری اشاره کرد.

۱- Polytetrafluoroethylene (PTFE)

درجه خوردگی شیاری و شدت آن به شکل هندسی شیار و ابعاد آن وابسته است. معمولاً شیارهایی با عرض کم دچار خوردگی شیاری شدیدتری می‌شوند. شیارهایی که بین فلز و یک پلیمر ایجاد می‌شوند حملات شدیدتری را متحمل می‌گردند تا شیارهایی که بین دو فلز ایجاد شده‌اند. از سوی دیگر بایستی در نظر داشت که در تماس دو فلز با یکدیگر خوردگی گالوانیک می‌تواند نرخ کلی خوردگی را افزایش دهد. از آنجا که فاکتورهای مؤثر بر آزمایشات خوردگی شیاری دقیقاً شناخته شده نیستند، این آزمایشها غالباً تجربی است [۴].



شکل ۸: خوردگی شیاری از نوع حفرهای در محل تماس یک فلز با سطح روی آن [۳].



شکل ۹: (a) خوردگی شیاری فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در محل زیر پوشش PTFE در محلول اسیدی غلیظ، (b) مورفولوژی شماتیک این خوردگی در طول شیار [۴].

۲-۲-۲- مکانیزم خوردگی شیاری

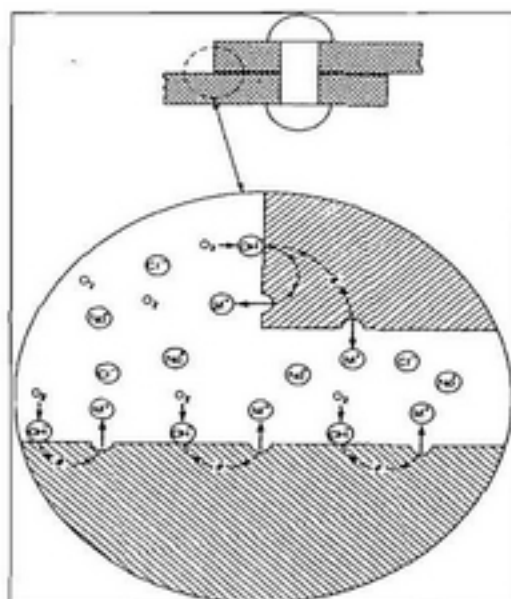
تا این اواخر عقیده بر این بود که خوردگی شیاری از اختلاف غلظت اکسیژن و یون فلز بین شیار و محیط اطرافش ناشی می شود. از اینرو اصطلاح «خوردگی پیل غلظتی» نیز برای اشاره به این نوع از خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است. مطالعات جدیدتر نشان داده اند که هر چند در ایجاد خوردگی شیاری، اختلاف غلظت یون فلز و اکسیژن در شیار و سطوح مجاور آن وجود دارد، این دلیل اصلی و پایه ای خوردگی شیاری نیست. برای بررسی مکانیزم خوردگی شیاری می توان دو صفحه فلزی که به یکدیگر پرچ شده اند را در محلول هوادهی شده آب دریا با pH خنثی مطابق با شکل ۱۰ در نظر گرفت. واکنشهای اصلی کاتدی و آندی شامل احیای اکسیژن به یون هیدروکسید و انحلال فلز به یون آن خواهند بود:



واکنش کاتدی:



واکنش آندی:

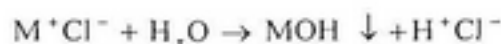


شکل ۱۰: مرحله آغازین خوردگی شیار [۲].

در ابتدا این واکنشها در تمام سطح فلز شامل شیار و سطوح مجاور آن بطور یکنواخت اتفاق می افتد. به این ترتیب تبادل یون و بار بین الکترولیت و فلز اتفاق می افتد. هر الکترونی که از انحلال اتم فلز به یون آن تولید می شود بلافاصله در واکنش کاتدی یعنی احیای اکسیژن به یون هیدروکسید، مصرف می گردد. بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی، اکسیژن موجود در شیار کاهش پیدا کرده و به دلیل تبادل ضعیف با محیط، واکنش احیای اکسیژن در شیار کاهش پیدا کرده و در نهایت متوقف می گردد. این پدیده به تنهایی تغییری در رفتار خوردگی فلز ایجاد نمی کند. از آنجا که سطح شیار در مقایسه با سطوح فلزی مجاور بسیار کمتر است، تغییر زیادی در نرخ واکنش احیایی صورت نمی گیرد و خوردگی با سرعت قبلی خود ادامه پیدا می کند [۲].

بنابراین سرعت کلی خوردگی در حضور یا غیاب شیار تغییر قابل ملاحظه ای نخواهد داشت. اما تمام شدن اکسیژن در داخل شیار یک اثر جانبی دارد. بعد از اتمام اکسیژن در داخل شیار، دیگر واکنش احیای اکسیژن صورت نمی گیرد. حال آنکه مطابق شکل ۱۱ انحلال فلز همچنان ادامه دارد. این پدیده سبب می شود تا در داخل شیار تجمعی از بارهای مثبت اضافی (یون فلزی) ایجاد گردد و سپس یون های کلراید و دیگر یونهای منفی از داخل محلول به داخل شیار مهاجرت می کنند تا تعادل بار الکتریکی برقرار گردد. در نتیجه، تجمع محصول این واکنش یعنی کلرید فلز در داخل شیار اتفاق

می افتد. غیر از فلزات قلیایی مثل سدیم و پتاسیم، نمکهای فلزی کلرید و سولفات، در آب طبق واکنش زیر هیدرولیز می شوند:

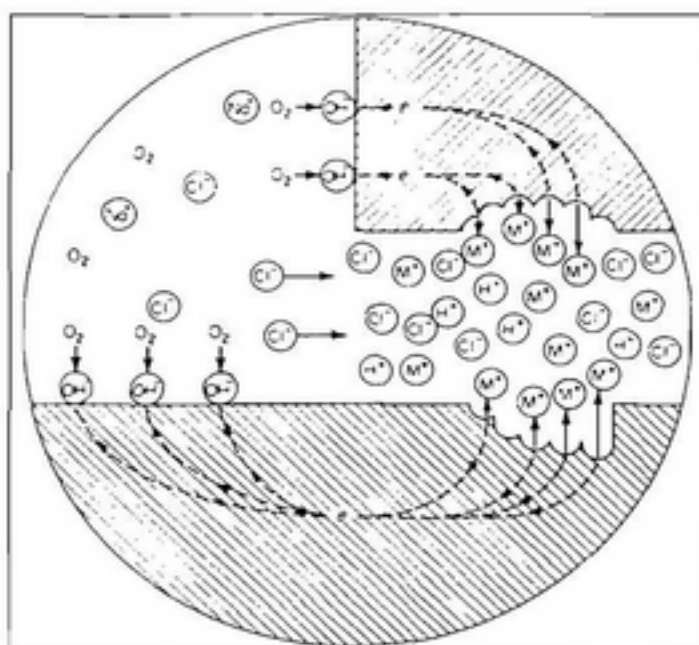


این معادله نشان می دهد که در یک محلول آبی حاوی کلرید فلزی محلول به هیدروکسید فلزی غیر قابل حل در آب و یک اسید آزاد تجزیه می گردد. حضور یون های کلرید و هیدروژن سرعت خوردگی اکثر فلزات را افزایش می دهد. به این ترتیب با حضور هر دو یون کلراید و هیدروژن در داخل شیار، سرعت خوردگی فلز در داخل شیار تسریع می گردد.

افزایش سرعت خوردگی که معادل است با افزایش تولید یون فلزی، سبب افزایش مهاجرت یون های کلرید به داخل شیار تسریع واکنشهای خوردگی می شود و در نهایت سرعت خوردگی در شیار به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. چنین فرآیندی را که خود با سرعت پیش می رود و نیروی محرکه مورد نیاز را خود تأمین می کند، فرایند خود پیش رونده یا اتوکاتالیتیک^۱ گویند. در این حالت سیالی که در داخل شیار قرار دارد و در تماس با محلول نمک طعام رقیق قرار داشته است، حاوی سه تا ده برابر یون کلرید بیشتر نسبت به محلول اصلی می باشد و همین امر سبب می شود که pH محلول داخل شیار در حدود ۲ تا ۳ واحد PH افت پیدا کند. هر چه سرعت خوردگی در شیار افزایش پیدا کند، سرعت احیای اکسیژن در سطوح مجاور شیار نیز افزایش می یابد. در نتیجه مناطق اطراف شیار که کاتد هستند، حفاظت می گردند. بنابراین، در هنگام وقوع خوردگی شیاری، خوردگی به طور متمرکز در شیار اتفاق افتاده و سطوح مجاور آن به صورت کاتدی حفاظت می شوند [۳].

مکانیزم یاد شده در بالا با مشخصات خوردگی شیاری که در عمل مشاهده شده اند، مطابقت دارد. این مکانیزم در اکثر محیط ها اتفاق می افتد اما وقوع آن در محلول هایی که دارای یون کلرید هستند، شدیدتر است.

۱- Autocatalytic



شکل ۱۱: مرحله دوم خوردگی شیاری [۳].

معمولاً مدت زمانی طولانی برای شروع خوردگی شیاری مورد نیاز است. ممکن است برای شروع حملات خوردگی شیاری شش ماه، یک سال و یا حتی بیشتر از یکسال زمان مورد نیاز باشد، اما به محض اینکه خوردگی شیاری آغاز گردید، با نرخ فزاینده ای پیشرفت می کند.

فلزات و آلیاژهایی که برای حفاظت خود در برابر محیط خورنده از فیلم های اکسیدی یا لایه های پسیو بهره می برند به خوردگی شیاری حساسیت بیشتری نشان می دهند. این فیلم ها به واسطه حضور غلظت های بالایی از یون های هیدروژن و کلرید در داخل شیار، تخریب شده و نرخ خوردگی به شدت افزایش می یابد. مثال جالبی از این پدیده درباره خوردگی شیاری مخزنی از فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ حاوی محلول کلریدی داغ گزارش شده است. پیچی از جنس فولاد زنگ نزن در ته این مخزن افتاده و خوردگی شدیدی بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی در زیر آن مشاهده شده است [۳]. آلومینیم دیگر آلیاژی است که به واسطه تشکیل لایه محافظ اکسید خود، به خوردگی شیاری حساس است.

تأثیر پارامترهای هندسی و الکتروشیمیایی بر مقاومت به خوردگی شیاری در جدول ۴ گردآوری شده است. با بررسی این جدول می توان دریافت که یک فلز دارای منطقه پسیو در صورت دارا بودن شرایط زیر مقاومت بیشتری را به خوردگی شیاری از خود نشان می دهد:

- محدوده کوچک انتقال از حالت فعال به حالت پسیو
- دانستیه شدت جریان بحرانی پائین

• منطقه وسیع حالت پسیو

جدول ۴: تأثیر پارامترهای هندسی و الکترو شیمیایی بر مقاومت به خوردگی شیاری [۳]

Parameter	Increasing parameter causes crevice corrosion resistance to:
Critical anodic current density, i_c	Decrease
Crevice width, w	Increase
Passive potential range, E_p	Increase
Active potential range, E_a	Decrease
Solution specific resistance, ρ	Decrease

تیتانیم و آلیاژهای با درصد بالای نیکل (نظیر هاستولی C) از این نوع آلیاژها هستند. فولاد زنگ نزن ۴۳۰ با دارا بودن محدوده وسیع انتقال از حالت فعال به حالت پسیو، دانسته شدت جریان بحرانی بالا و منطقه محدود پسیو، بسیار حساس نسبت به خوردگی شیاری است. لازم به یادآوری است که عرض شیار از عوامل مهم در تعیین مقاومت به خوردگی شیاری است. می توان گفت در صوتی که شیار به اندازه کافی باریک باشد، تمامی فلزات و آلیاژها به خوردگی شیاری حساس خواهند بود. استرایکر برای کمک به انتخاب مواد مهندسی در خصوص مقاومت به خوردگی شیاری، اندیسی با عنوان اندیس خوردگی شیاری ابداع کرد. این پارامتر به صورت ضرب تعداد سطوح خورده شده (S) در حداکثر عمق خوردگی (D) تعریف شده است:

$$CCI = S \times D$$

در جدول ۵ تعدادی از آلیاژهای فولاد زنگ نزن از این نظر با یکدیگر مقایسه شده اند. لازم به ذکر است که هر چه این اندیس کوچکتر باشد مقاومت فلز یا آلیاژ به خوردگی شیاری بیشتر خواهد بود.

جدول ۵: رتبه بندی برخی آلیاژها براساس مقاومت به خوردگی شیار، آزمایش شده در نیروی دریایی آمریکا در محیط آب دریا در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد [۳]

Rank Alloy	Composition (wt%)						Number of sides (S) attacked	Maximum depth (D) of attack (mm)	CCF (S x D)
	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Other			
Hastelloy C-276	15.5	54.7	15.5	0.5	0.1	3.8 W	0	0.00	0.00
Inconel 625	22.3	61.0	8.5	0.1	—	3.4 Nb	0	0.00	0.00
1 29-4 (A.L.)	29.6	0.1	4.0	—	—	—	0	0.00	0.00
29-4-2 (A.L.)	29.5	2.2	4.0	—	—	—	0	0.00	0.00
29-4C* (A.L.)	28.8	0.8	3.8	0.2	—	0.6 Ti	0	0.00	0.00
Monel (Uddeholm)	25.3	4.1	3.8	0.4	0.4	—	0	0.00	0.00
2 Crucible SC-1	25.6	2.1	2.9	0.2	—	0.5 Ti	1	0.05	0.05
3 Ferralium 255 (Cabot)	26.2	5.6	3.2	0.8	1.8	0.19 N	2	0.08	0.16
4 Hastelloy G-3 (Cabot)	22.8	43.7	7.0	0.8	1.8	3.5 Co	1	0.21	0.21
5 Haynes 20 Mod (Cabot)	21.6	25.5	5.0	0.9	—	0.5 Co	2	0.46	0.92
6 26-15	25.0	0.2	1.0	0.2	—	1.1 Ti	4	0.30	1.2
7 20Mn-6	23.9	33.4	5.6	0.4	3.3	—	3	0.53	1.6
8 EB 26-1 (A.L.)	25.9	0.1	1.0	—	—	0.1 Nb	4	0.46	1.8
9 A.L. 4X	20.2	24.4	4.4	1.4	1.5	0.05 P	4	0.50	2.0
10 A.L. 6X	20.4	24.6	6.4	1.4	—	—	4	0.62	2.5
11 254 SMO (Avesta)	20.0	13.9	6.1	0.5	0.8	0.2 N	5	0.51	2.6
12 Hastelloy G (Cabot)	22.2	46.8	3.8	1.5	1.8	3.5 Co	4	0.87	3.5
13 904L (Uddeholm)	20.5	24.7	4.7	1.5	1.6	—	5	0.74	3.7
14 AISI 216	20.0	6.0	2.5	8.0	—	0.35 N	6	0.64	3.8

۲-۳-۲- مقابله با خوردگی شیار

شیوه های مبارزه با خوردگی شیار شبیه به شیوه های جلوگیری از خوردگی حفره ای است و این روشها به طور کلی شامل دو شکل عمده کاهش خوردگی محیط و یا افزایش مقاومت فلز یا آلیاژ نسبت به خوردگی شیار هستند.

برای کاهش قدرت خوردگی محیط می توان از کاهش غلظت یون کلرید، کاهش اسیدیته محیط و کاهش دما استفاده کرد. وجود محلول خورنده به صورت راکد می تواند سبب تشکیل رسوباتی گردد که هیدرولیز آنها، کاهش pH را به دنبال خواهد داشت. همچنین تولید رسوبات از دیگر معایب سیستم های با محلول های ساکن است. از این رو جهت کاهش احتمال وقوع خوردگی شیار می توان از به جریان انداختن محلول، جلوگیری از ساکن ماندن محلول در گوشه و کنار سیستم و در شیارها، تمیزکاری متناوب سطوح و برطرف کردن رسوبات استفاده کرد. به منظور کاهش رسوبات می توان محلول را ابتدا فیلتر کرد و سپس به سیستم تزریق کرد. با این کار ذرات جامد معلق در محلول کاهش یافته و احتمال تولید رسوبات نیز کمتر خواهد شد. ذکر این نکته در طراحی ها لازم است که از هر گونه شیار یا مناطق دیگر که سبب سکون محلول می گردند اجتناب شود.

استفاده از بازدارنده های خوردگی جهت کنترل خوردگی شیاری می‌تواند مفید واقع شود. به طور مثال نشان داده شده است که ترکیبات معدنی نیتريت و بی‌کربنات سدیم قادرند خوردگی شیاری فولاد کربنی ۸۵۱۶-۷۰ را کاهش دهند. اما نکته بسیار مهم در این رابطه غلظت مورد استفاده از بازدارنده است. در صورتی که غلظت بازدارنده تزریق شده به سیستم کافی نباشد، خطر خوردگی ممکن است تشدید گردد زیرا این امر باعث کاهش تعداد حفرات و عمیق‌تر شدن آنها خواهد شد.

استفاده از حفاظت کاتدی می‌تواند سبب توقف خوردگی شیاری و خوردگی حفره‌ای در محیط‌های دریایی گردد اما در عمل بایستی امکان سنجی به کارگیری این سیستمها در محیط های خورنده بررسی شود.

از نقطه نظر افزایش مقاومت آلیاژ به خوردگی شیاری باید عنوان کرد که به طور کلی آلیاژهایی که به خوردگی حفره‌ای مقاوم هستند، مقاومت خوبی به خوردگی شیاری نیز نشان می‌دهند. افزایش عناصری نظیر نیکل، کروم، مولیبدن و نیتروژن به ترکیب فولادهای زنگ نزن قادر است مقاومت به خوردگی شیاری و حفره‌ای این دسته مهم از آلیاژها را افزایش دهد. آلیاژهای پایه نیکل که درصد کروم و مولیبدن در آنها یکسان است، نسبت به فولادهای زنگ نزن مقاومت بیشتری به خوردگی شیاری دارند و البته گرانتر هم هستند. عناصری نظیر کربن و گوگرد تأثیر منفی بر مقاومت آلیاژهای پایه آهنی و نیکلی نسبت به خوردگی شیاری دارند. آلیاژهای تیتانیوم مقاومت بسیار خوبی نسبت به خوردگی حفره‌ای حتی در محیط‌های بسیار خورنده از خود نشان می‌دهند، اما در دماهای بالاتر از ۷۰ درجه سانتی‌گراد در محلولهای کلریدی و به طور کلی هالیدی به خوردگی شیاری حساس می‌شوند [۴].

از روشهای دیگر کنترل خوردگی شیاری می‌توان به اصلاح طراحی‌ها به ویژه در اجتناب از شیارها و هر موضعی که به خوردگی شیاری حساس است، اشاره داشت. در ساخت سازه‌های جدید استفاده از جوشکاری در اتصالات به جای بکارگیری پیچ یا پرچ ارجح است. از جوشکاری همچنین می‌توان در پر کردن درزها و شیارهای موجود در سازه‌های مختلف بهره گرفت [۴].

۲-۳- خوردگی حفره‌ای^۱

خوردگی حفره ای از مهمترین و شدیدترین انواع خوردگی موضعی می‌باشد که سبب سوراخ شدن و در نتیجه زوال قطعه می‌گردد. حفره می‌تواند اندازه‌های مختلفی داشته باشد اما معمولاً خوردگی حفره‌ای، هنگامی اطلاق می‌گردد که عمق و قطر حفره یکسان باشند. این خوردگی یکی از

1- Pitting Corrosion

انواع خطرناک خوردگی موضعی می باشد زیرا ممکن است بدون هیچگونه کاهش وزن، ضخامت قطعه کم شده و دچار زوال گردد. این نوع خوردگی بیشتر برای فلزاتی که بر روی سطح آنها فیلم پسیو تشکیل می گردد به وجود می آید، به این نحو که اگر در یک نقطه فیلم تخریب گردد، آن نقطه به عنوان نقطه آغاز حفره بوده و رشد حفره در آن ادامه خواهد یافت. در خوردگی حفره ای دو مرحله مختلف آغاز^۱ و رشد (انتشار)^۲ وجود دارد، یعنی در ابتدا باید خوردگی از یک نقطه آغاز گردد و بعد از اینکه این حفره به عمق مناسب دست یافت مرحله رشد اتفاق خواهد افتاد. در مرحله آغاز، هر عاملی که سبب ایجاد ناهمگنی در سطح فلز و یا محیط خورنده شود می تواند نقطه ای برای آغاز حفره باشد. شایان ذکر است که هر حفره ای رشد نخواهد کرد و تنها حفراتی که در آنها شرایط حبس شدن محلول وجود داشته باشد رشد خواهند کرد [۳]. در حقیقت خوردگی شیاری و حفره ای بسیار نزدیک به یکدیگر می باشند. تنها تفاوت بین این دو نوع خوردگی در مرحله آغاز خوردگی می باشد، به صورتی که در خوردگی شیاری مرحله آغاز خوردگی توسط شیار ایجاد می گردد اما در خوردگی حفره ای باید به نحوی این شیار و یا حفره تشکیل گردد تا خوردگی ادامه یابد. راه های جلوگیری از این خوردگی نیز همانند خوردگی شیاری می باشد [۴].

خوردگی حفره ای نوعی خوردگی شدیداً موضعی است که باعث سوراخ شدن فلز یا آلیاژ می گردد. این سوراخ ها ممکن است قطرهای مختلفی داشته باشند. لکن در اکثر موارد قطر آنها کوچک است. گاهی مجزا از هم بوده و گاهی آنقدر نزدیک به هم هستند که سطح زیری را بوجود می آورند. معمولاً در صورتی که قطر دهانه محل خورده شده تقریباً مساوی یا کمتر از عمق آن باشد، شکل تخریب را حفره می نامند.

خوردگی حفره ای یکی از مخرب ترین و موزی ترین انواع خوردگی است و در اثر سوراخ شدن تجهیزات یا قطعات فلزی سبب تخریب آنها می گردد، حال آنکه کاهش وزن ناشی از این خوردگی بسیار ناچیز است. حفرات را غالباً به سختی می توان دید زیرا کوچک هستند و به وسیله محصولات خوردگی پوشیده می شوند. به علاوه چون در شرایط کاملاً مشابه تعداد و عمق نفوذ حفرات بوجود آمده روی سطوح فلزی یکسان نیست حفره دار شدن را به سختی می توان به صورت کمی مورد ارزیابی و مقایسه قرار داد. همچنین خوردگی حفره ای را به وسیله آزمایشهای خوردگی به دشواری می توان پیش بینی کرد. گاهی اوقات زمان زیادی برای بوجود آمدن حفره (مثلاً شش ماه یا بیشتر) مورد نیاز است ولی پس

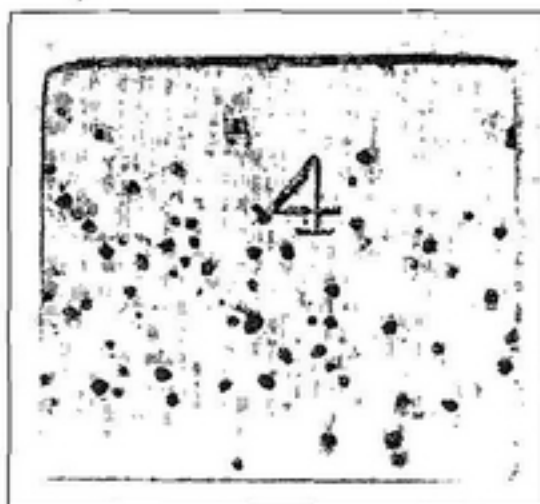
۱- Initiation

۲- Propagation

از تشکیل حفره یا جوانه زنی حفره مرحله رشد حفره با سرعت افزایش یافته ای به پیش می رود، از این رو این خوردگی غالباً به طور ناگهانی رخ می دهد و خسارات بزرگی را به بار می آورد [۳].

۲-۳-۱- شکل حفره و رشد آن

شکل ۱۲ مثالی از خوردگی حفره‌ای در فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ به وسیله اسیدسولفوریک حاوی کلرور آهن می باشد. همان طور که ملاحظه می شود حفره ها کاملاً واضح بوده و قسمت اعظم سطح فلز اصلاً خورده نشده است. این میزان از خوردگی در مدت چند روز به وجود آمده است، البته برای دسترسی سریع به خوردگی فاکتورهای ارتقاء نرخ خوردگی در شرایط آزمایشگاهی تشدید شده اند.



شکل ۱۲: حفره دار شدن فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ در محلول اسیدسولفوریک حاوی کلرور آهن [۳].

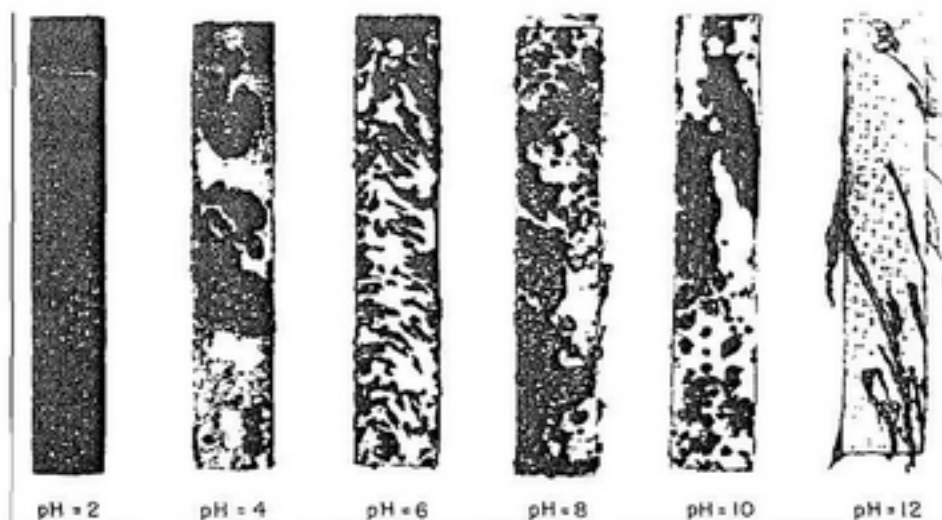
همان طور که اشاره شد حفره دار شدن در شرایط معمولی ممکن است ماه ها به طول انجامد و در نهایت منجر به سوراخ شدن فلز شود. حفره ها معمولاً در جهت نیروی جاذبه رشد می کنند. اکثر حفرات روی سطوح افقی به وجود آمده و رو به پائین رشد می کنند و تعداد کمتری روی سطوح عمودی تشکیل می گردند. به ندرت حفرات روی سطوحی که در بالای محیط خورنده قرار دارند، رشد می کنند. دوره شروع خوردگی حفره‌ای معمولاً طولانی است. بسته به آلیاژ و محیط خورنده، این دوره بین ماه ها تا سال ها طول می کشد، ولی به مجرد اینکه حفره ها تولید شدند، خوردگی با سرعت دائماً فزاینده ای به داخل فلز یا آلیاژ نفوذ می کند.

حفره دار شدن را می توان حد فاصل بین خوردگی یکنواخت و مقاومت کامل در برابر خوردگی دانست. این حالات بطور شماتیک در شکل ۱۳ نشان داده شده اند. در این شکل نمونه (A) اصلاً خورده نشده است. در نمونه (C) فلز در تمام سطحی که با محلول خورنده در تماس بوده است به طور یکنواخت دچار خوردگی گردیده است. در نمونه (B) در فرورفتگی ها خوردگی حفره ای شدیدی به وقوع پیوسته است. با قرار دادن سه نمونه کاملاً مشابه از فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ در محلول کلرور آهن و افزودن غلظت آن یا درجه حرارت به سهولت می توان این حالات را مشاهده کرد. محلول کلرور آهن خیلی رقیق و سرد (در زمانهای کوتاه) هیچ تأثیری بر روی نمونه فولادی ندارد (حالت A)، ولی کلرور آهن غلیظ و داغ، نمونه را به سرعت حل می کند (حالت C).



شکل ۱۳: نمایش شماتیک خوردگی حفره ای به عنوان یک حالت میانی [۳].

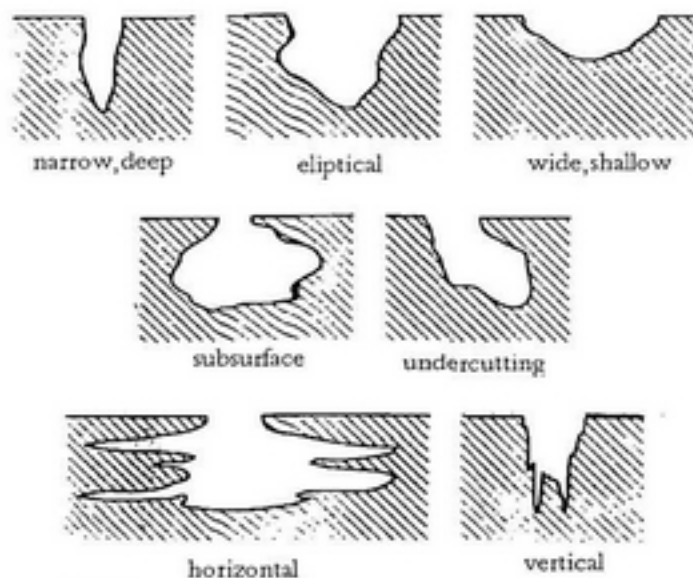
مثال جالب دیگر از این حالت هنگام مطالعه اثر فشار بالای اکسیژن و pH بر خوردگی فولاد در محلول ۵٪ نمک طعام بدست آمده است. در شکل ۱۴ نشان داده شده است که با افزایش pH، خوردگی از نوع یکنواخت به خوردگی حفره ای بسیار شدید تبدیل شده است. از pH=۴ به بالا حفرات به وسیله کلاهی از مواد خورنده پوشیده می شوند [۳].



شکل ۱۴: خوردگی فولاد پس از ۲۴ ساعت در محلول ۵٪ کلرید سدیم در فشار ۵۰۰ پوند بر اینچ مربع [۲].

۲-۳-۲- ارزیابی خوردگی حفره ای

همان طور که اشاره شد زوال ناشی از خوردگی حفره ای، به ویژه زمانی که حفرات عمیقی شکل گرفته باشند، قابل پیش بینی نیست. سرعت خوردگی حفره ای متغیر بوده و به سرعت ورود و خروج اجزاء خورنده به حفره بستگی دارد. شروع ایجاد حفرات می تواند به واسطه برخی ناهمگونی های سطحی نظیر آخالها، عدم پوشش دهی کامل سطحی توسط بازدارنده، عیوب موجود در پوشش های سطحی، خراش برداشتن و آسیب دیدن پوشش، رسوبات، محصولات خوردگی و آلودگی ها اتفاق افتد. بسته به متالورژی فلز یا آلیاژ و همچنین ترکیب شیمیایی محیط خورنده، حفرات ممکن است اشکال گوناگونی نظیر کم عمق، بیضوی و عمیق به خود بگیرند که این حالات در شکل ۱۵ نشان داده شده است.



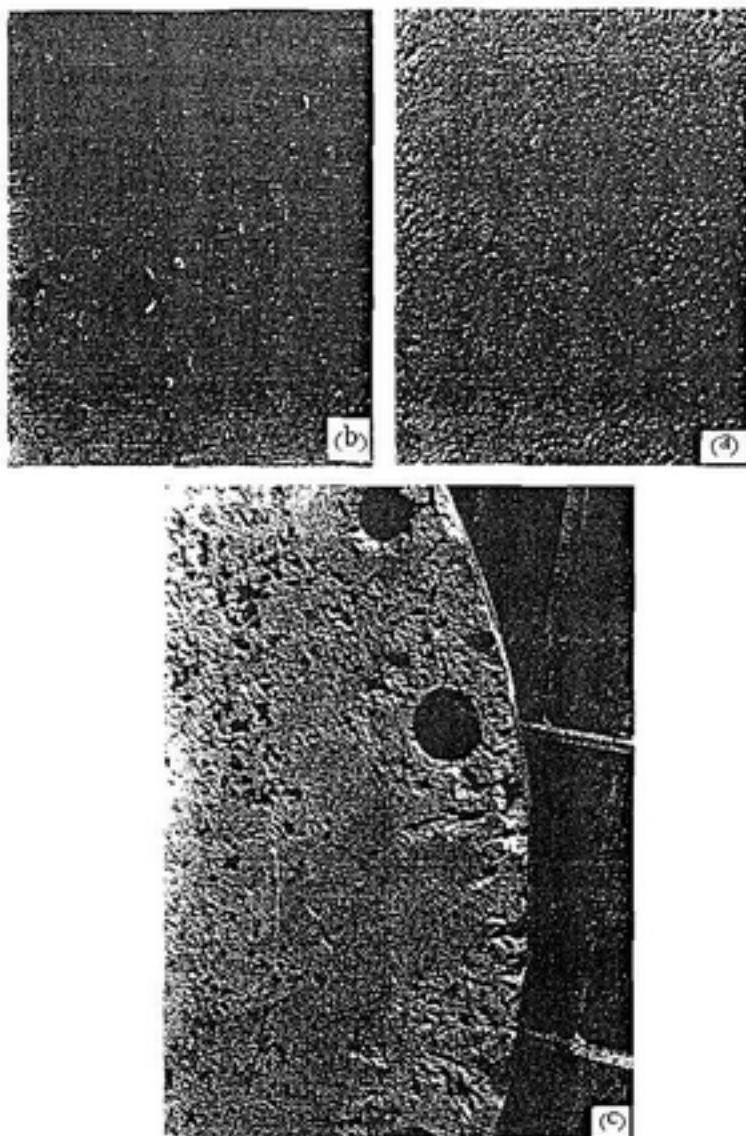
شکل ۱۵ : اشکال مختلف سطح مقطع حفرات با توجه به استاندارد ASTM G ۴۶-۷۶ [۴].

در فولادهای زنگ نزن، شیارها می توانند مناطق مناسبی برای شروع خوردگی حفره ای قلمداد شوند. حفرات غالباً بوسیله رسوبات ناشی از جریان محلول خورنده و یا محصولات خوردگی پوشیده می شوند. در شکل ۱۶ سه نوع مختلف از حفرات در فولاد زنگ نزن نمایش داده شده است. بنابراین خوردگی حفره ای در شکل ۱۶ (C) ممکن است در زیر رسوبات سطحی اتفاق افتاده باشد. تصاویری که در شکل ۱۶ نشان داده شده است بعد از تمیز کردن سطح از محصولات خوردگی گرفته شده اند و به همین دلیل است که حفرات به طور واضح دیده می شوند.




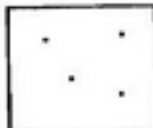


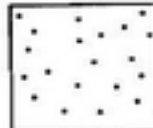


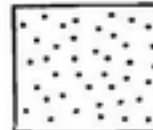


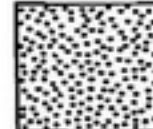


با استفاده از استانداردهای موجود می توان دانسیته حفرات و عمق آنها را در نمونه های مختلف با یکدیگر مقایسه کرد. در این رابطه از شکل ۱۷ می توان جهت مقایسه و کمیت بخشیدن به خوردگی حفره ای و جمع آوری اطلاعات استفاده کرد. به طور مثال برای سطحی که با استاندارد فوق بصورت ۸۴-B۳-C۲ مشخص شده است می توان گفت که دانسیته حفرات در سطح 1×10^5 حفره در مترمربع، سطح مقطع حفرات ۸ میلی متر مربع و عمق متوسط آنها ۰/۸ میلی متر است.

البته ارزیابی کامل تعداد زیادی از نمونه های حفره دار شده با این روش، کاری خسته کننده و زمان بر است. به علاوه، در مورد عمق حفرات، عدد ماکزیمم عمق بسیار با اهمیت تر از متوسط عمق حفرات است. از این رو سعی بر آن است که به جای متوسط عمق حفرات، حداکثر عمق حفرات

سنجیده شود. برای اندازه گیری عمق حفرات روشهای متفاوتی مانند متالوگرافی، ماشینکاری و استفاده میکرومتر وجود دارد.



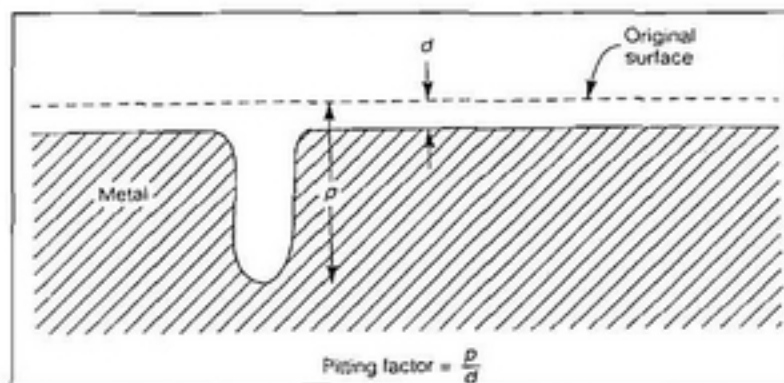
شکل ۱۶: مثالهایی از خوردگی حفره ای در فولاد زنگ نزن، (a) کم عمق (b) عمیق (c) عمیق با فاصله کم [۴].

	A Density	B Size	C Depth
1	 $2.5 \times 10^3/m^2$	 $0.5 mm^2$	 $0.4 mm$
2	 $1 \times 10^4/m^2$	 $2.0 mm^2$	 $0.8 mm$
3	 $5 \times 10^4/m^2$	 $8.0 mm^2$	 $1.6 mm$
4	 $1 \times 10^5/m^2$	 $12.5 mm^2$	 $3.2 mm$
5	 $5 \times 10^5/m^2$	 $24.5 mm^2$	 $6.4 mm$

شکل ۱۷: رتبه بندی خوردگی حفره ای براساس استاندارد ASTM G۴۶-۷۶ [۴].

برای کمیت بخشیدن به خوردگی حفره ای و مقایسه آن با خوردگی عمومی از فاکتور خوردگی حفره ای، p/d استفاده می شود، که در آن P حداکثر عمق نفوذ خوردگی و d نرخ متوسط خوردگی عمومی است. این پارامتر در شکل ۱۸ نشان داده شده است. براین اساس اگر فاکتور خوردگی حفره ای برابر واحد باشد نشانگر خوردگی عمومی است. در صورتی که فاکتور خوردگی حفره ای به سمت

بی‌نهایت میل کنند نشان دهنده آن است که نفوذ خوردگی عمومی بسیار کم یا نزدیک به صفر بوده است.



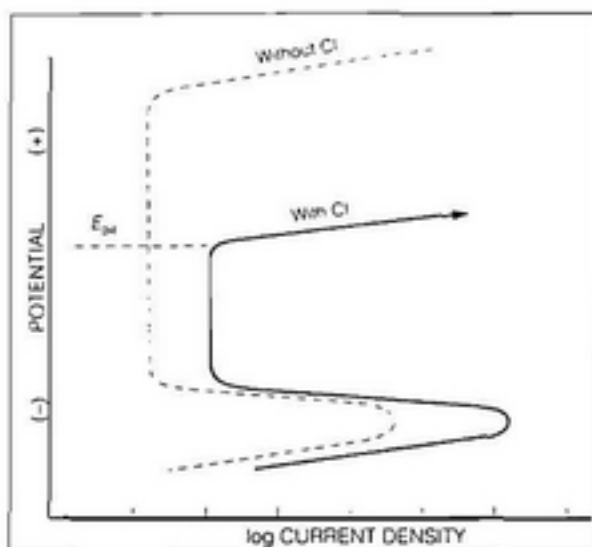
شکل ۱۸: دیاگرام شماتیک برای شناسایی فاکتور خوردگی حفره‌ای، p/d ، [۴].

۲-۳-۳- مکانیزم خوردگی حفره‌ای

الف) مرحله شروع

آغاز حفره‌دار شدن در پتانسیلی بحرانی به نام پتانسیل حفره‌دار شدن، E_{pit} بوده و این پتانسیل به عنوان معیاری برای سنجش مقاومت به خوردگی حفره‌ای فلزات مختلف قلمداد می‌شود. حضور یون کلرید در یک محلول اسیدی به طور کلی سبب افزایش دانسیته شدت جریان آندی در تمامی پتانسیل‌ها می‌گردد، اما افزایش بسیار شدید شدت جریان آندی بحرانی در پتانسیل حفره‌دار شدن، E_{pit} از بارزترین تأثیرات یون کلرید است. این مطلب در شکل ۱۹ نشان داده شده است. هر چه پتانسیل حفره‌دار شدن نجیب‌تر باشد، مقاومت آلیاژ به خوردگی حفره‌ای بیشتر خواهد بود.

ارتباط صحیحی بین پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی حفره‌ای برای آلیاژهای کربن - کروم در تست‌های میدانی بلند مدت و در غیاب شیارها در طراحی نمونه، مشاهده شده است. در این آلیاژها هر چه درصد کروم بالا می‌رود، پتانسیل خوردگی حفره‌ای نجیب‌تر و مقاومت آلیاژ به این نوع خوردگی افزایش می‌یابد [۴].

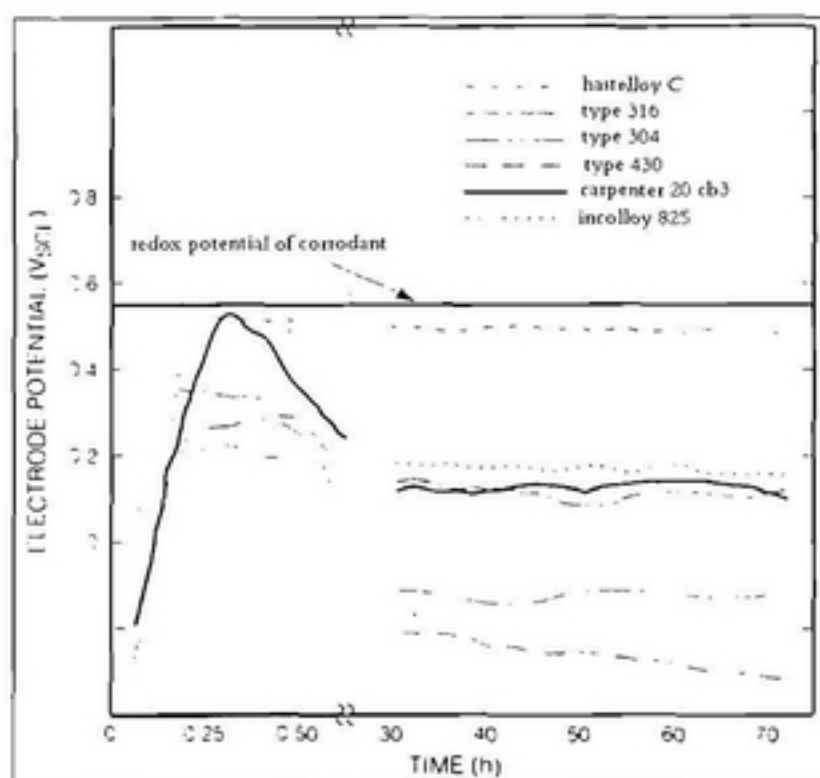


شکل ۱۹: تعیین شمایک پتانسیل حفره دار شدن E_{pit} از کردارهای پلاریزاسیون آندی [۴].

در صورتی که پتانسیل نمونه توسط یک عامل اکسید کننده در محلول خورنده ثابت شده باشد، شروع حفره دار شدن در پتانسیل های بالاتر از E_{pit} نیز قابل انتظار است. شکل ۲۰ نتایج اندازه گیری پتانسیل را در محلول کلرور آهن برای تعدادی از آلیاژها با E_{pit} و مقاومت به خوردگی حفره ای متفاوت نشان می دهد. با شروع غوطه وری نمونه ها در محلول، پتانسیل شروع به افزایش کرده و در تمامی آلیاژها، با عبور از E_{pit} خوردگی حفره ای آغاز شده است. البته در این آزمایش ها زمان و پتانسیل مورد نیاز برای شروع حفره دار شدن در بالای E_{pit} تکرار پذیر نبوده اند. با شروع حفره دار شدن، افزایش پتانسیل متوقف شده و شروع به تغییر در جهت فعالیت نسبت به E_{pit} کرده است که این مرحله رشد حفرات را نمایان می سازد. البته آلیاژ هاستولی C دچار خوردگی حفره ای نشد زیرا حداکثر پتانسیل اندازه گیری شده برای آن هنوز زیر مقدار E_{pit} بوده است.

مکانیزم واقعی در هنگام شروع حفره دار شدن در E_{pit} هنوز به طور دقیق مشخص نشده است اما اطلاعات آزمایشگاهی، روند مشخصی از اتفاقات را برای این منظور مشخص کرده اند. با افزایش پتانسیل و نزدیک شدن به پتانسیل E_{pit} (که این کار ممکن است با روشهای شیمیایی یا الکترونیکی انجام شود) غلظت یون کلرید در سطح پسیو فولاد زنگ نزن افزایش می یابد. این تجمع به واسطه نیروهای الکترواستاتیک بین آنیون های کلرید با بار منفی و سطح فلز با بار مثبت انجام می شود. با استفاده از اندازه گیری با پروب الکترونی مشخص شده است که بر روی سطح فولاد حتی در پتانسیل های پایین تر از E_{pit} ، جزایری ضخیم از نمکهای کلریدی تشکیل می شوند. این یون های کلرید

احتمالاً با پیوندهایی قوی به سطح چسبیده اند زیرا چرخاندن سطح فولاد نتوانسته است تغییری در پتانسیل E_{pit} ایجاد کند. البته این تجمع را می توان با لرزش اولتراسونیک از بین برد و E_{pit} را به سمت پتانسیل های نجیب تر میل داد. در زیر این جزایر کلریدی یک منطقه کوچک با pH پایین و غلظت بالای کلرید ایجاد می گردد. این پدیده از واکنش هیدرولیز زیر ناشی می شود:

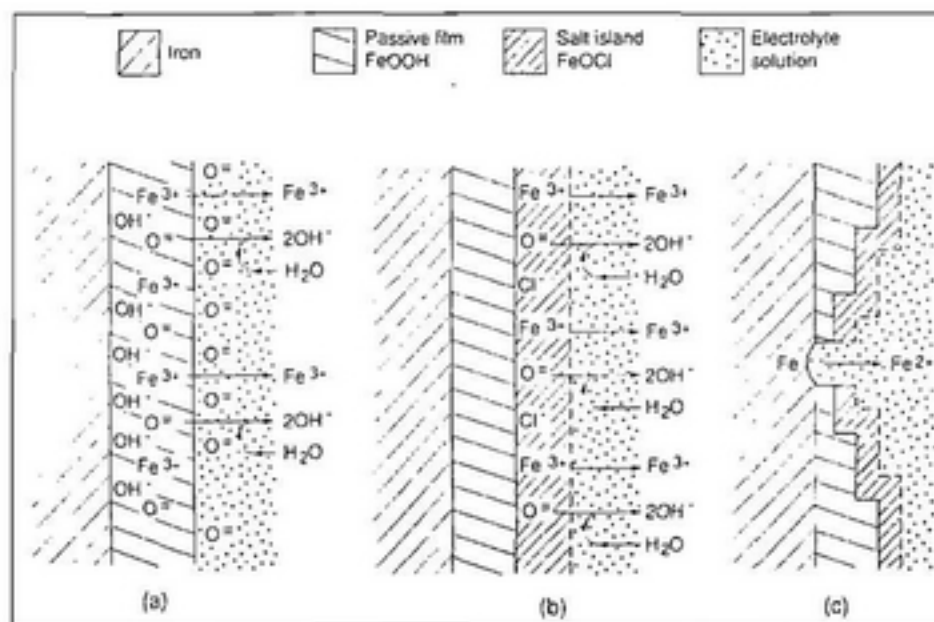


شکل ۲۰: اندازه گیری پتانسیل خوردگی چند آلیاژ مقاوم در هنگام وقوع خوردگی حفره ای در محلول کلرور آهن اسیدی شده [۴].

هیدروکسید آهن، بازی ضعیف و اسید کلریدریک، اسیدی قوی است و لذا pH زیر جزایر به سمت اسیدی میل می کند. مکانیزم دقیق اندرکنش یون کلراید با فیلم پسیو سطحی همچنان ناشناخته باقی مانده است اما در این خصوص می توان از آزمایشهای دیسک چرخان هاسلر و فیشرکمک گرفت. در غیاب یون کلرید، فیلم پسیو هیدراته ($FeOOH$) به آرامی حل می شود:



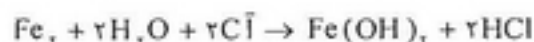
در حضور یون کلرید، آزاد سازی یون فریک تسریع می گردد و این کار به واسطه جابجایی لایه های سطحی لایه پسیو صورت می پذیرد و احتمالاً ترکیب FeOCl همان ترکیب جزایر کلریدی تشکیل شده بر سطح است. این جزایر هیدرولیز شده و یون های فریک را تولید می نمایند. این کار تا جایی ادامه پیدا می کند که انحلال مستقیم آهن Fe^{2+} ، یک حفره را ایجاد کند. مدل شماتیک این فرآیند در شکل ۲۱ نشان داده شده است. آنالیزهای الکترونی اوزنه^۱ نشان داده اند که یون کلرید بر سطح پسیو جذب شده و در آن نفوذ نمی کند. در پتانسیل E_{pit} غلظت یون کلرید تجمع کرده در جزایر کلریدی به حدی است که یک واکنش آندی را در محل شروع حفره دار شدن آغاز کند. مقدار دقیق E_{pit} بسیار وابسته به نحوه عملیات است [۴].



شکل ۲۱: (a) انحلال آهسته لایه پسیو و تشکیل یون فریک، (b) انحلال سریع یون فریک
(c) انحلال آندی مستقیم و تولید یک حفره با یون Fe^{2+} [۴].

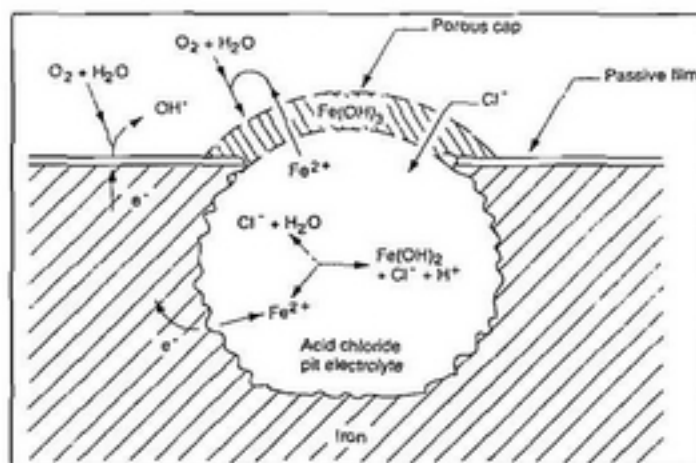
ب) رشد حفره

در شکل ۲۲ مدل ساده خوردگی حفره ای فولاد زنگ نزن در محلول کلریدی قلیایی نشان داده شده است. واکنش آندی که محصول آن یونهای مثبت آهن است سبب جذب یونهای منفی کلرید به سمت حفره می گردد. واکنش



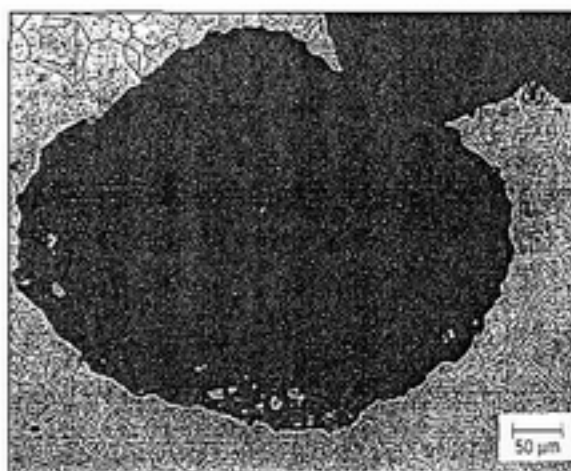
سبب کاهش موضعی pH در محل حفره می گردد. نتیجه این فرآیند یک واکنش اتوکاتالیتیک یا خود پیش رونده در رشد حفره است.

محلول اسیدی کلریدی سبب تشدید واکنش انحلال می گردد که آن خود نیز جذب بیشتر یونهای کلرید به داخل حفره را به دنبال خواهد داشت. در هنگام نفوذ Fe^{2+} به خارج حفره، کلاهی از محصول خوردگی غیرقابل حل $\text{Fe}(\text{OH})_2$ تولید می شود. این کلاهک، خروج یونهای Fe^{2+} به خارج حفره را با مشکل مواجه کرده اما از نفوذ یونهای کلرید به داخل حفره جلوگیری نمی کند. نتیجه این کار تولید یک محلول اسیدی با غلظت بالایی از کلرید در داخل حفره خواهد بود. در این حالت سطوح داخلی حفره در کویل شدن با سطوح خارجی و لایه اکسیدی تولید شده، ب طور آندی پلاریزه می شود. الکترونهای تولید شده از انحلال آهن در داخل حفره توسط واکنشهای احیایی نظیر احیای اکسیژن مصرف می گردند [۴].



شکل ۲۲: مدل شماتیک فرآیندهای قابل انتظار در داخل حفره در مرحله رشد [۴].

در فولادهای زنگ نزن، واکنشهایی مشابه آهن برای کاتیونهای کروم و نیکل اتفاق می افتد. این کاتیون ها نیز در اثر واکنش هیدرولیز، اسیدکلریدریک تولید می کنند. هر چند کروم سبب تولید لایه ای پسیو بر سطوح خارجی حفره می گردد، از هیدرولیز آن محلولی حتی اسیدی تر از خود آهن پدید می آید و به این ترتیب خوردگی حفره ای تشدید می گردد. شکل ۲۳ خوردگی حفره ای را در فولاد زنگ نزن ۳۰۴ نشان می دهد.



شکل ۲۳: خوردگی حفره ای در فولاد زنگ نزن ۳۰۴ [۴].

اهمیت واکنش کاتدی برای رشد حفره بایستی مورد توجه واقع شود. برای رشد حفره لازم است تا الکترون هایی که از واکنش انحلال آهن در حفره تولید می شوند، در یک واکنش کاتدی به مصرف برسند. از آنجا که حلالیت اکسیژن در آب کم است احتیاج به سطح وسیعی برای واکنش احیایی است تا انحلال آهن در حفره با سرعت پیشرفت کند [۴].

۲-۳-۴- عوامل مؤثر بر خوردگی حفره ای

همان طور که اشاره شد خوردگی حفره ای اغلب در فلزاتی که رفتار فعال/ پسیو از خود نشان می دهند نظیر فولاد زنگ نزن، آلومینیم و تیتانیوم، رخ می دهد. به بیان دیگر فلزاتی که مقاومت به خوردگی خود را با داشتن لایه سطحی محافظ دارا می باشند، بیشتر به این نوع از خوردگی حساس هستند زیرا شکست لایه محافظ به طور موضعی و عدم بازیابی آن، خوردگی حفره ای را به دنبال خواهد

داشت. در یک طبقه‌بندی کلی، فولادهای زنگ نزن حساس‌تر از دسته‌های دیگر فلزات و آلیاژها نسبت به خوردگی حفره‌ای هستند.

برای ایجاد حفره، جوانه‌های متفاوتی وجود دارد. این جوانه‌ها می‌توانند عناصر آلیاژی، آخالها، ناخالصی و جدایش‌ها باشند و یا در هنگام عملیات حرارتی و کار سرد به وجود آیند. بسیاری از متغیرهای متالورژیکی بر روی خوردگی حفره‌ای تأثیر می‌گذارند. به عنوان نمونه کار سرد شدید خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ در محلول کلرید آهن را افزایش می‌دهد. نورد گرم سبب می‌شود که خوردگی حفره‌ای در فولادهای زنگ نزن بیشتر در لبه‌های ورق اتفاق افتد. در عوض، ملیات آنیل مقدار حفرات در لبه‌ها را نسبت به وسط ورق کاهش می‌دهد، به بیان دیگر تمرکز حفرات در لبه‌های ورق را از بین می‌برد. پولیش سطوح فلزی، تعداد مراکز جوانه زنی حفرات را کاهش می‌دهد اما حفراتی که به هر نحو تشکیل می‌شوند، نفوذ بیشتری کرده و عمیق‌تر می‌گردند. فولادهای معمولی از فولادهای زنگ نزن نسبت به خوردگی حفره‌ای مقاومتر هستند. به طور کلی هر چه ناهمگونی‌های سطحی آلیاژ کمتر باشد، لایه محافظی که بر آن شکل می‌گیرد به خوردگی حفره‌ای مقاومتر خواهد بود. در فولادهای زنگ نزن آستنیتی مشاهده شده است که حفرات از مرزداشته‌ها و برخی آخالهای سولفیدی شروع شده‌اند. همه این فاکتورهای داخلی ماده نشان می‌دهد که عیوب کریستالی و ساختار متالورژیکی ماده، تأثیر قابل توجهی بر مقاومت آلیاژ به خوردگی حفره‌ای دارند. در جدول ۶ تأثیر برخی از عناصر بر روی مقاومت به خوردگی حفره‌ای آورده شده است.

جدول ۶: تأثیر برخی از عناصر بر روی مقاومت به خوردگی حفره‌ای فولاد های زنگ نزن [۳]

Element	Effect on pitting resistance
Chromium	Increases
Nickel	Increases
Molybdenum	Increases
Silicon	Decreases; increases when present with molybdenum
Titanium and columbium	Decreases resistance in $FeCl_3$; other mediums no effect
Sulfur and selenium	Decreases
Carbon	Decreases, especially in sensitized condition
Nitrogen	Increases

فاکتورهای خارجی متعددی نیز وجود دارند که در کنار فاکتورهای داخلی ماده، نقش تعیین‌کننده‌ای در مقاومت ماده نسبت به خوردگی حفره‌ای ایفا می‌کنند. خوردگی حفره‌ای می‌تواند در گستره وسیعی از pH اتفاق افتد. همچنین در پتانسیل‌های محدوده پسیو هنگامی که قسمت اعظم یا تمامی سطح فلز با لایه پسیو پوشیده شده است خوردگی حفره‌ای می‌تواند به وقوع بپیوندد. البته لازم است تا پتانسیل فلز به پتانسیل بحرانی خوردگی حفره‌ای رسیده باشد تا رشد حفرات عملی شود. این حملات در حضور یون کلرید، اکسیژن و نمکهای اکسید کننده نظیر هالیدهای مس و آهن تشدید می‌شوند. استفاده از عنصر آلیاژی مولیبدن قادر است پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن را در فولادهای زنگ نزن افزایش داده و لذا حساسیت آنها را به خوردگی حفره‌ای کاهش دهد. به طور کلی پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن با افزایش یونهای هالید در محلول کاهش می‌یابد.

خوردگی حفره‌ای در محلولهای متحرک نسبت به محلولهای ساکن و راکد با نرخ بسیار کمتری اتفاق می‌افتد. حرکت سیال می‌تواند محصولات خوردگی را دور کند در صورتی که اگر محلول ساکن باشد این محصولات در شیارها و ترکها تجمع می‌کنند. محصولات خوردگی جمع شده در حفراتی که اندازه آنها از حد مشخصی بزرگتر است، توسط محلول شسته می‌شوند. از سوی دیگر حرکت محلول می‌تواند غلظت بالای یونهای کلرید و هیدروژن را که برای رشد حفره مورد نیاز هستند، کاهش دهد به طوری که بعد از مدتی برخی از حفرات از حالت فعال خود خارج شده و غیر فعال می‌شوند. بنابراین ایجاد حرکت در محلول یا افزایش سرعت آن، خوردگی حفره‌ای فلزات و آلیاژها را کاهش می‌دهد. در تأیید این نتیجه، ملاحظه شده است که خوردگی حفره‌ای بیشتر در محیطهایی نظیر مخازن و یا سیستمهای لوله‌کشی غیر فعال که دارای محلول ساکن هستند، اتفاق می‌افتد. بنابراین به طور مثال یک پمپ فولادی زنگ نزن در صورتی که به طور مداوم محلول خورنده‌ای مانند آب دریا در آن جریان داشته باشد می‌تواند عمر قابل قبولی داشته باشد و در صورتی که برای مدت زمان طولانی بلااستفاده رها شود، دچار خوردگی حفره‌ای خواهد شد [۳].

دما از دیگر عوامل تأثیر گذار بر خوردگی حفره‌ای است. افزایش دما به طرز قابل توجهی پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن را کاهش و نرخ خوردگی حفره‌ای را افزایش می‌دهد. تأثیر pH بر خلاف روند تأثیر دما است، به این معنی که با افزایش pH، پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن افزایش و نرخ خوردگی حفره‌ای کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به قدرت بالای یونهای OH^- برای پسیو کردن سطح نسبت داد. حالت بسیار شدیدی از خوردگی حفره‌ای زمانی اتفاق می‌افتد که لایه پسیو سطحی یک فلز در محلول خورنده توسط عوامل خارجی نظیر تنش تخریب گشته و یا شکسته شود [۵].

۲-۳-۵- مقابله با خوردگی حفره‌ای

به طور کلی روشهای مقابله با خوردگی شکاری و خوردگی حفره‌ای بسیار به یکدیگر شبیه هستند. برای جلوگیری از خوردگی حفره‌ای می‌توان از طراحی برای جلوگیری از ایجاد شیار، هم زدن محلول، هوادهی محلول و به گردش انداختن آن به منظور ایجاد یکنواختی در غلظت اکسیژن و نمکهای اکسید کننده در تمام محلول استفاده کرد. تمیز کردن دوره‌ای سطوح فلزی در تماس با محلول خورنده به وسیله تمیز کننده‌های قلیایی و به کارگیری سیستم در حداقل دمای ممکن، راهکارهای دیگری هستند که قادرند از خوردگی حفره‌ای جلوگیری کنند. به علاوه لازم است تا طراحی سیستم به گونه‌ای باشد که تخلیه کامل محلول از تمامی قسمت‌ها و همچنین امکان تمیز کردن تمامی بخش‌ها در هنگام تعطیلی سیستم مهیا باشد [۵].

به کارگیری سیستم حفاظت کاتدی با استفاده از جریان اعمالی در محلولهایی با هدایت الکتریکی کم و با استفاده از آندهای مصرفی در محلولهایی با هدایت الکتریکی بالا، از روشهای دیگر کنترل خوردگی حفره‌ای است. آندهای مصرفی روی، آهن و آلومینیم را می‌توان در این موارد به کار گرفت. در کنار این روشها می‌توان با :

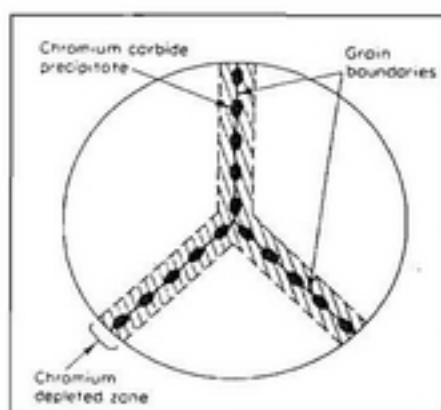
- تولید فولادهای کروم - نیکلی همگن تر
 - کاهش آخالهای غیرفلزی بویژه سولفیدها در هنگام تولید آلیاژ
 - استفاده از قطعاتی با سطوح تمیز و پوشش داده شده
 - آلیاژ سازی فولاد زنگ نزن با مولیبدن
- نرخ خوردگی حفره‌ای را به مقدار چشمگیری کاهش داد. افزایش عنصر کروم و وانادیم در فولاد زنگ نزن ۸-۱۸ می‌تواند مقاومت این آلیاژ به خوردگی حفره‌ای را افزایش دهد.

۲-۴- خوردگی مرز دانه‌ای^۱

این نوع خوردگی یک نوع از خوردگی موضعی می‌باشد که در شرایط خاص به وجود می‌آید. در این نوع خوردگی به نحوی مرزدانه از خود دانه فعال تر گردیده و یک پیل گالوانیک بین دانه و مرز آن به وجود می‌آید. به این طریق مرزدانه خورده می‌شود و قطعه از روی مرزدانه‌های خود دچار زوال می‌گردد. این نوع خوردگی در فولادهای زنگ‌نزن حساس شده بسیار دیده می‌شود. شکل ۲۴ این نوع

۱- Intergranular Corrosion

خوردگی را برای فولادهای زنگنزن نشان می‌دهد. در این فولادها فلز کروم با تشکیل یک لایه محافظ، از خوردگی بقیه فلز محافظت می‌کند، اما در مرز دانه ممکن است کربن با کروم، تشکیل کاربید کروم دهد و به این ترتیب مرز دانه از کروم تهی شده و مستعد به خوردگی گردد. در این حالت حمله خوردگی از مرز دانه آغاز شده و ادامه خواهد یافت [۳].



شکل ۲۴: تشکیل کاربید کروم در مرز دانه فولادهای زنگنزن و مستعد شدن این مناطق به خوردگی مرز دانه‌ای [۳].

۲-۵- جدایش انتخابی^۱

در این نوع خوردگی که در بعضی از آلیاژها با ترکیب درصد خاصی دیده می‌شود یکی از عناصر تشکیل دهنده آلیاژ به صورت انتخابی دچار خوردگی می‌گردد. به عنوان مثال این نوع خوردگی در آلیاژهای برنج دیده می‌شود. در این آلیاژها فلز روی هنگامی که در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد به صورت انتخابی در محلول حل گشته و سبب زوال قطعه می‌گردد. در مورد آلیاژهای دیگر نیز احتمال رخ دادن این نوع خوردگی وجود دارد. به عنوان مثال در چدن خاکستری نیز آهن به صورت انتخابی خورده می‌شود و گرافیت دست نخورده باقی خواهد ماند [۴].

^۱- Selection Leaching

۲-۶- خوردگی سایشی^۱

خوردگی سایشی یکی دیگر از انواع خوردگی موضعی می باشد که در آن علاوه بر فاکتور محیط خورنده، فاکتور دیگری نیز دخیل می باشد. در این نوع خوردگی یک سیال با سرعت با سطح فلز برخورد می کند. در این حالت سایش مکانیکی بین سیال و جسم جامد به وجود خواهد آمد. در این حین واکنش خوردگی نیز در حال انجام می باشد. در این خوردگی یون های فلزی حل شده، روی سطح باقی نمی مانند و محصولات خوردگی نیز، کنده شده و از روی سطح جدا می گردند. به این ترتیب در خوردگی سایشی لایه پسیو ایجاد شده کنده می شود و فلز محافظت نخواهد شد. در شکل ۲۵ نمایی از یک لوله خورده شده در اثر این نوع خوردگی نشان داده شده است [۴].



شکل ۲۵: لوله خورده شده در اثر خوردگی سایشی [۴].

۲-۷- خوردگی فرسایشی^۲

در این خوردگی نیز فاکتور تنش مکانیکی اثر دارد اما در این خوردگی، دو جسم جامد با دامنه نوسان کم بر روی یکدیگر حرکت رفت و برگشت انجام می دهند. در اثر این حرکت از یک سو فیلم

۱- Erosion Corrosion

۲- Fretting Corrosion

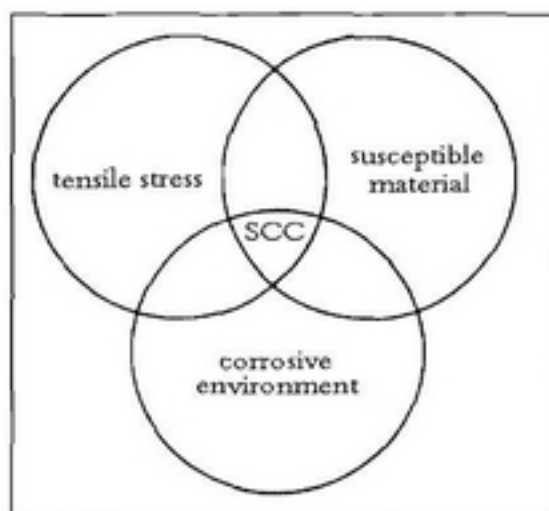
اکسیدی بر روی سطح تشکیل می‌گردد و از سوی دیگر این فیلم در اثر سایش دو سطح بر روی یکدیگر از بین می‌رود و در هر لحظه سطح فلز با محیط خورنده در ارتباط بوده و خوردگی با شدت ادامه می‌یابد [۳].

۲-۸- ترک دار شدن در اثر خوردگی توام با تنش (SCC)

این نوع خوردگی نیز از جمله خوردگی‌های متداول بوده که در آن علاوه بر قابلیت خوردگی محیط فاکتور تنش مکانیکی نیز شرط لازم برای وقوع آن می‌باشد. در این خوردگی فلزی که در معرض محیط خورنده قرار دارد یا مقداری تنش باقیمانده می‌باشد و یا اینکه درون محلول بر اساس شرایط کاری، قطعه تحت تنش می‌باشد. این موارد سبب به وجود آمدن ترک در سیستم می‌گردند که وجود این ترکها در قطعه سبب زوال آن می‌شود [۴]. در حقیقت خوردگی تنشی عبارتست از زوال یک فلز یا آلیاژ که در محیط خورنده واقع شده و تحت تنشهای کششی نسبتاً کوچک اما مداوم قرار دارد. ظاهراً اولین مرتبه‌ای که ترک خوردگی ناشی از تنش گزارش شد، به ترک خوردگی‌های فصلی آلیاژ برنج در محیط‌های آمونیاک در اوایل قرن بیستم باز می‌گردد. این مسئله مشکلات زیادی را به لحاظ زوال گلوله‌های برنجی در هر دو جنگ جهانی اول و دوم پدید آورده بود. در دهه ۱۹۲۰ نیز ترک خوردگی و انفجار لوله‌های کربنی بکار گرفته شده در بویلرها به عنوان مسئله‌ای خطرناک و جدی مطرح گردید.

از سالهای دور عقیده بر آن است که برای وقوع ترک خوردگی ناشی از تنش حضور همزمان سه عامل الزامی است. این سه عامل عبارتند از یک محیط خورنده، وجود یک فلز یا آلیاژ حساس به این نوع ترک خوردگی و همچنین وجود تنش کششی بر روی فلز یا آلیاژ. عوامل مخرب محیطی ممکن است بر روی برخی آلیاژها تأثیر منفی داشته باشند، در حالی که بر روی آلیاژهای دیگر تأثیری ندارند. به طور مثال محلولهای آبی کلریدی داغ قادرند با سرعت قابل توجهی در فولادهای زنگ نزن ترک ایجاد نمایند در حالی که بر روی فولادهای کربنی، آلومینیم و دیگر آلیاژهای غیر آهنی چنین تأثیری ندارند. به این ترتیب می‌توان گفت که هر محیط خورنده‌ای قادر نیست بر روی تمامی آلیاژها مؤثر بوده و ترک خوردگی ناشی از تنش را در آنها ایجاد کند، بلکه هر محیط خورنده فقط بر روی تعداد محدودی از فلزات و آلیاژها قابلیت ایجاد ترک تنشی دارد. در شکل ۲۶ ارتباط سه فاکتور یاد شده که برای ایجاد خوردگی تنشی لازم هستند، نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد در فصل

مشترک سه عامل، ترک ناشی از تنش اتفاق می‌افتد. بنابراین برای تمامی مهندسی‌ن لازم است تا با سیستم‌های مختلف آلیاژ/ محیط خورنده ای که در حضور تنش بر روی آلیاژ قادرند تولید ترک برداری ناشی از تنش نمایند، آشنا بوده و در طراحی‌ها و انتخاب آلیاژها از این سیستمها اجتناب نمایند[۳].



شکل ۲۶: حضور همزمان محیط خورنده، آلیاژ حساس و تنش برای تولید ترک برداری ناشی از تنش[۴].

در این بخش رفتار خوردگی تنشی برخی آلیاژهای مهم مورد بررسی قرار می‌گیرد.

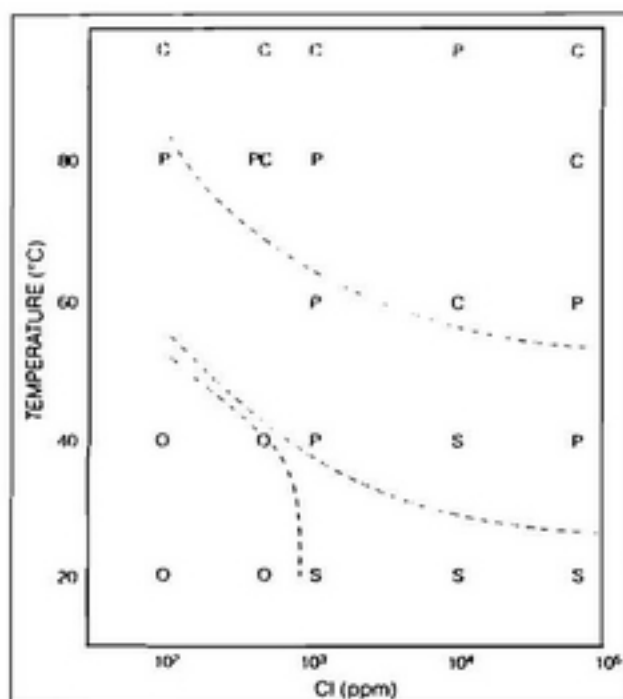
• فولاد زنگ‌نزن

خوردگی تنشی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی در محیط کلریدی داغ مشهورترین خوردگی تنشی است که مطالعات فراوانی را به خود اختصاص داده است[۷]. یون کلراید در آب دریا، فرآیندهای صنعتی و سیالات جاری در بدن پستانداران به وفور یافت می‌شود. هر چند ممکن است غلظت این یون در اغلب محیط‌ها پایین باشد، اما تغلیظ سیستم‌های آبی نظیر مبدل‌های حرارتی^۱ سبب افزایش موضعی غلظت کلراید در محلول آبی شده و این غلظت می‌تواند تا حدی افزایش یابد که منجر به شروع ترک خوردگی تنشی گردد. بنابراین زوال قطعات فولاد زنگ‌نزن غالباً در محیط‌هایی که ظاهراً

^۱-Heat Exchanger

غلظتی در حد چند قسمت در میلیون^۱ از کلراید دارند مشاهده می‌گردد. حساسیت این آلیاژ به خوردگی تنش با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند، هر چند وقوع ترک‌برداری ناشی از تنش در محیط‌هایی با دمای پائین در این آلیاژ و از نوع بین دانه‌ای^۲ نیز مشاهده شده است. ترومان^۳ نتایج تحقیقات خود در رابطه با شرایط مرزی دما و غلظت کلراید برای وقوع خوردگی تنش در فولاد زنگ نزن آستنیتی را به صورت شکل ۲۷ ارائه داده است.

همان طور که ملاحظه می‌گردد در دما و غلظت کلراید پائین، خوردگی تنش جای خود را به خوردگی حفره‌ای داده است. بقیه هالیدها نیز در شرایطی مشابه کلراید می‌توانند سبب ترک‌برداری تنش در این آلیاژ گردند [۴].



شکل ۲۷: شرایط دما و غلظت کلراید برای خوردگی در فولاد زنگ نزن آستنیتی، D: بدون تأثیر، P: خوردگی حفره‌ای، S: لکه‌های زنگ و C: ترک‌برداری تنش [۴].

۱- Part Per Million (ppm)

۲- Transgranular

۳-Truman

ترک‌برداری تنش‌ی در فولادهای زنگ نزن آستنیتی غالباً به صورت بین دانه‌ای اتفاق می‌افتد. غلظت بالای کلراید و دمای بالا، این نوع از ترک‌برداری را تشدید می‌کنند. هر چند مقاومت این آلیاژ به محیط‌های بویلر و مبدل‌های حرارتی خوب است و به عنوان گزینه مناسب برای چنین محیط‌هایی مطرح است، هنوز دقت کافی در خصوص کنترل غلظت یون کلراید و اکسیژن حل شده لازم است. در واقع پایین نگه‌داشتن غلظت اکسیژن حل شده و یون کلراید برای عملکرد صحیح چنین سیستم‌هایی ضروری است. وقوع ترک‌برداری ناشی از تنش به صورت مرز دانه‌ای در لوله‌های آب‌های خنک کننده در نیروگاه‌های هسته‌ای اتفاق افتاده و بسیار هزینه بر است [۸].

پلی تیونیک اسید^۱ و اسید سولفوریک دو محیط خورنده هستند که به دلیل دارا بودن سولفور احیا شده، می‌توانند سبب ایجاد ترک برداری تنش‌ی از نوع مرزدانه‌ای در فولادهای زنگ نزن آستنیتی گردند [۹]. پلی تیونیک اسید از احیای لایه‌های سطحی سولفیدی با رطوبت و اکسیژن، به ویژه در تجهیزات تصفیه در فرآیندهای پتروشیمیایی به وجود می‌آید.

فولاد زنگ نزن فریتی در برابر ترک خوردگی ناشی از تنش در محیط‌های کاری معمول که محیط‌های مخربی برای فولادهای زنگ نزن آستنیتی هستند، مقاومت خوبی از خود نشان می‌دهند. نکته جالب توجه آن است که حضور ۱/۵ تا ۲٪ وزنی نیکل در این آلیاژ، سبب افزایش حساسیت به خوردگی تنش‌ی می‌گردد. بایستی در نظر داشت که غیاب نیکل نیز مضر بوده و سبب افزایش سرعت خوردگی این آلیاژها در محیط‌های دیگر خواهد شد. حساسیت فولادهای زنگ نزن فریتی به خوردگی تنش‌ی در محیط‌های سولفید هیدروژن، آمونیوم کلراید و کلرید جیوه نیز گزارش شده است [۱۰].

فولادهای زنگ نزن دوبلکس^۲ عموماً دارای کروم بالاتر هستند تا مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی را داشته باشند، اما در مقابل دارای نیکل کمتری هستند تا اینکه حساسیت آن‌ها به خوردگی تنش‌ی، نسبت به فولادهای زنگ نزن فریتی، افزایش یابد. به طور کلی این آلیاژها حساسیت کمتری به خوردگی تنش‌ی در مقایسه با فولادهای زنگ نزن آستنیتی و فریتی دارند اما نه به این معنی که اصلاً دچار خوردگی تنش‌ی نمی‌گردند [۴].

۱-Polythionic Acid ($H_2S_nO_8, n: 2-5$)

۲-Duplex Stainless Steels

• فولادهای کربنی و کم آلیاژی

یکی از اولین و مشهورترین زوالهای ترک برداری تنش در محیط آب بویلرها و در شیارهای ناشی از اتصالات پیچی و پرچی مشاهده شده است. در چنین شرایطی تغلیظ آب بویلر سبب بالا رفتن موضعی غلظت سود شده و پیچ ها و پرچ هایی که بر روی آنها کار سرد انجام شده است در چنین محیطی با ترک برداری ناشی از تنش، زوال یافته اند. این مشکل در مناطق جوش نیز به دلیل تنشهای باقیمانده اتفاق می افتد.

فولادهای کربنی در تعداد دیگری از محیط های خورنده نیز به خوردگی تنش حساس هستند. شاید معروفترین این محیط ها محلولهای حاوی نیترات و سیانید باشند که در فرآیندهای شیمیایی و پتروشیمیایی یافت می شوند. ترک برداری تنش اتفاق افتاده در فولادهای کربنی در این محیط ها غالباً از نوع مرزدانه ای است. چنین زوالهایی برای فولادهای کربنی در محلولهای آبی و اتمسفرهای گازی شامل مونوکسید کربن و دی اکسید کربن نیز گزارش شده است. چنین نشان داده شده است که کربن، نیتروژن و فسفر بین نشین در این آلیاژها، در مرزدانه ها جدایش یافته و سبب ترک برداری می گردند.

متأسفانه کاهش این عناصر تا مقادیر قابل قبول به لحاظ حساسیت به ترک برداری تنش، در آلیاژهای تجاری عملی نیست. البته باید توجه داشت که ترک برداری از نوع تنش علاوه بر نوع محیط خورنده (نیتريدی، هیدروکسید، کربنات، کلرید و آمونیاک) به نوع عملیات حرارتی نیز بستگی دارد. ترک برداری تنش از نوع مرزدانه ای در سطوح خارجی فولادهای کربنی و کم آلیاژی مدفون در خاک که برای انتقال نفت و گاز از آنها استفاده می شود نیز مشاهده شده است. محیط خورنده این مثال، ترکیبی از کربنات و بی کربنات در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد بوده است. این آنیون ها در حضور حفاظت کاتدی در زیر لایه های پوشش لوله ها یافت شده اند. پارکینز^۱ نشان داد که قراردهی فولاد در پتانسیلهای حفاظت کاتدی، حساسیت آن را به ترک برداری تنش افزایش می دهد [۴].

• نیکل و آلیاژهای آن

افزایش غلظت نیکل در آلیاژهای آستنیتی بالای ۸٪ می تواند سبب بهبود مقاومت به خوردگی تنش در محلولهای کلریدی داغ شود. از این رو آلیاژهای پرنیکل، انتخاب غالب برای فرآیندهای فرآوری مواد شیمیایی و نیروگاههای هسته ای و فسیلی می باشند. به طور کلی، همان عواملی که سبب

۱-Parkins

بروز خوردگی تنشی در فولادهای زنگ نزن استنیتی می گردند، در دما و غلظت های بالاتر، بروز ترک برداری تنشی در آلیاژهای نیکلی را به دنبال خواهند داشت. آلیاژ (۶۰۰) Ni-Cr-Fe به طور وسیعی در لوله های مبدل های حرارتی در فرآیندهای هسته ای تولید بخار استفاده می شود. هر چند این آلیاژ نسبت به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ مقاومت خوردگی بیشتری دارد، اما در این آلیاژ نیز خوردگی تنشی در آب های با دمای بالای ۳۰۰ درجه سانتیگراد، خصوصاً با غلظت بالای سود مشاهده شده است. آلیاژهای ۶۹۰ و ۸۰۰ نیز که از آلیاژ ۶۰۰ مقاومتر هستند، دچار این خوردگی تنشی گردیده اند. پلی تیونیک اسید محیطی است که در دمای اتاق قادر است بروز خوردگی تنشی بین دانه های را در آلیاژ Ni-Cr-Fe به دنبال داشته باشد. به طور کلی آلیاژهای نیکل بسیار مقاومتر از فولادهای زنگ نزن به خوردگی تنشی هستند و در این میان آلیاژ ۶۹۰ بیشتر قابل قبول است [۴].

• مس و آلیاژهای آن

همان طور که اشاره شد، ترک خوردگی فصلی برنج برای اولین بار در گلوله هایی از این جنس در مناطق حاره ای مشاهده شد. عوامل مخربی که در محیط حضور داشته اند، یون آمونیوم (NH_4^+)، آب و اکسیژن حل شده بوده اند. در صورتی که دمای هوا به اندازه کافی بالا باشد و اکسیژن حل شده هم وجود داشته باشد، خوردگی تنشی در برنج در محیط رقیق سولفات نیز اتفاق می افتد [۴].

• آلومینیم

ترک برداری تنشی در آلومینیم و آلیاژهای آن به استحکام آن، غلظت عناصر آلیاژی، عملیات حرارتی انجام شده بر روی آن و محلول خورنده بستگی دارد. آلومینیم خالص و آلیاژهایی که تا زیر حد ماکزیمم استحکام، تمپر شده باشند به خوردگی تنشی مقاومتر هستند. مقاومت خوردگی تنشی در آلیاژهای کار شده در جهت عمود بر راستای نور، کمترین است. خوردگی تنشی در آلیاژهای آلومینیم غالباً از نوع مرزدانه ای است. این آلیاژها به هوای مرطوب، آب دریا و آب آشامیدنی حساس هستند [۴].

• تیتانیوم

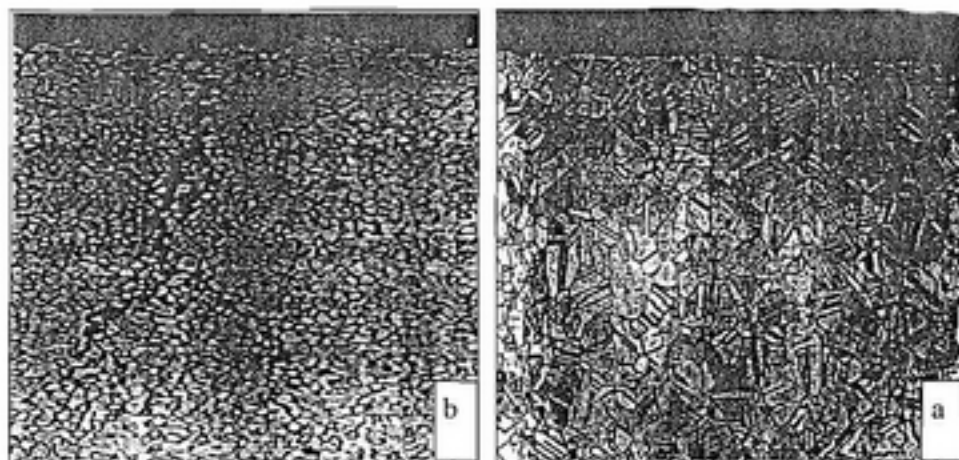
تیتانیوم و آلیاژهای آن بسیار به خوردگی عمومی مقاوم بوده، سبک هستند و به ترک برداری ناشی از تنش تقریباً در تمامی محیط های آبی مقاوم هستند، اما برخی از محلول های غیرآبی هستند که قادرند در آلیاژهای تیتانیوم ایجاد خوردگی تنشی نمایند. در این آلیاژها حضور مقدار کمی آب در

محیط (حدود ۲٪) می تواند از ترک خوردگی ناشی از تنش جلوگیری کند. مطالعات آزمایشگاهی نشان داده اند که آلیاژهای تیتانیوم در محیطهای آب مقطر و محلولهای آبی هالیدی به خوردگی تنشی حساس هستند، هر چند زوالی در این محیطها در شرایط عملی گزارش نشده است [۴].

۲-۸-۱- تأثیرات متالورژیکی

به طور کلی فلزات خالص نسبت به ترک برداری ناشی از تنش مقاومتر از آلیاژهایی با همان پایه هستند، هر چند فلزات خالص هم از این خوردگی مصون نیستند. برای مثال، مس خالص در آزمایش های با نرخ کرنش پایین دچار ترک برداری شده است، هر چند این شرایط بسیار شدیدتر از شرایط میدانی بوده است. به طور کلی تقریباً تمامی آلیاژها نسبت به محیطهای خاصی حساس هستند. این حساسیت در تمامی انواع آلیاژها با افزایش استحکام، افزایش می یابد.

وقوع ترک برداری ناشی از تنش یا به صورت مرزدانه های اتفاق می افتد و یا به صورت بین دانه ای، اما رشد ترک همواره الگوی میکروسکوپی مشخصی را دنبال می کند که در راستای نیروی کششی است. در نوع بین دانه ای، ترک ها در طول دانه هایی با صفات کریستالی خاص اشاعه پیدا می کنند که این صفحات، صفحاتی با اندیس پائین نظیر {۱۰۰}، {۱۱۰} و {۲۱۰} می باشند. در نوع مرزدانه ای اشاعه ترک ها از مرزدانه ها صورت می گیرد. عموماً حالت مرزدانه ای غالبتر از بین دانه ای است، اما ممکن است در یک سیستم آلیاژ/محیط خورنده و یا حتی در یک قطعه زوال یافته، هر دو حالت مرزدانه ای و بین دانه ای دیده شوند. در شکل ۲۸ مثالهایی از این نوع ترک ها در فولاد کربنی ۸۲۴۵ و برنج نشان داده شده است [۴].



شکل ۲۸: مقاطع متالوگرافی ترکهای ناشی از خوردگی تنش: (a) ترک بین دانه های در برنج (b) ترک مرزدانه ای در فولاد کربنی A۳۴۵، [۴].

در شکل ۲۹ تصویر SEM از سطح مقطع شکست فولاد آستنیتی زنگ نزن در محلول داغ کلریدی آورده شده است. حالت شکست مرزدانه ای نشاتگر برخی ناهمگونی ها در مرزدانه ها می باشد. به طور مثال، جدایش سولفور و فسفر در مرزدانه ها، مکانیزم محتمل ترک مرزدانه ای در فولادهای کم آلیاژی است. در واقع، حضور تنش در رابطه با ایجاد ترک مرزدانه ای بسیار حائز اهمیت است زیرا بدون حضور تنش، شواهد کمی از وقوع چنین پدیده ای وجود دارد [۴].

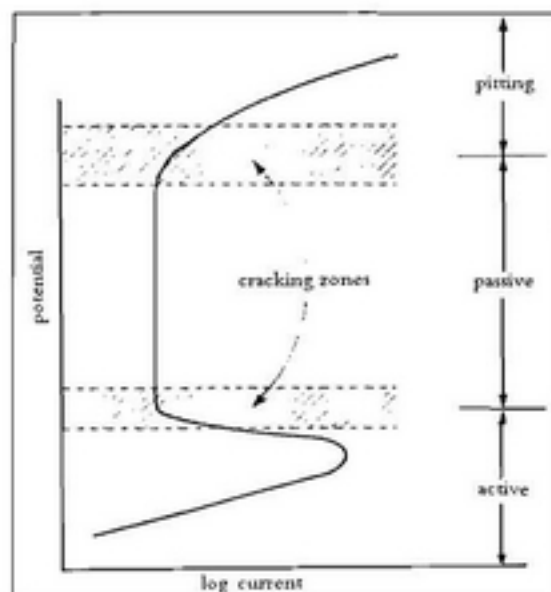


شکل ۲۹: تصویر SEM سطح شکست ترک بین دانه ای در فولاد زنگ نزن آستنیتی در محلول کلریدی داغ [۴].

۲-۸-۲- تأثیرات الکتروشیمیایی

پتانسیل الکتروشیمیایی نقش قابل توجهی در ترک‌برداری ناشی از تنش دارد. در شکل ۳۰ رفتار شماتیک پلاریزاسیون آندی یک فلز اکتیو/پسیو مقاوم به خوردگی و مناطق حساس به ترک‌برداری تنش‌ناشی نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود مناطق حساس به ترک‌برداری تنش‌ناشی دقیقاً همان مناطقی هستند که فیلم پسیو ناپایدار است. در منطقه I، وقوع خوردگی تنش‌ناشی و خوردگی حفره‌ای در یک محدوده خاصی از پتانسیل به طور همزمان اتفاق می‌افتد. مثال بارز خوردگی تنش‌ناشی نوع I، خوردگی تنش‌ناشی فولاد زنگ‌نزن استنیتی در محلول کلرید منیزیم است. هر چند ترک‌های خوردگی تنش‌ناشی ممکن است به دلیل تمرکز تنش از حفرات آغاز شوند، اما همواره اینگونه نیست.

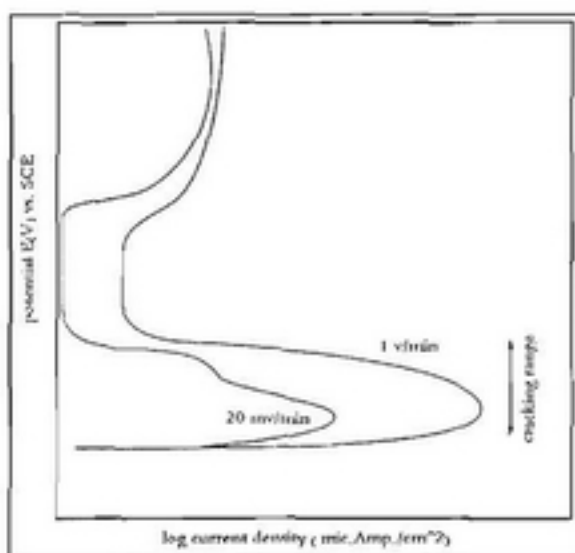
در منطقه II و دور از پتانسیلهای خوردگی حفره‌ای، ترک‌برداری تنش‌ناشی در موضعی که فیلم محافظ ضعیف بوده و قادر نیست تمامی سطح را بپوشاند، اتفاق می‌افتد. مثال بارز این نوع ترک‌برداری، خوردگی تنش‌ناشی فولاد کربنی ساده در محلول‌های کربناتی و بی‌کربناتی داغ است. حتی در منطقه فعال نیز برای فولاد ساده کربنی در محلول‌های قوی سود، خوردگی تنش‌ناشی مشاهده شده است [۴].



شکل ۳۰: منحنی پلاریزاسیون آندی شماتیک برای یک فلز اکتیو/پسیو و مناطق حساس به خوردگی تنش‌ناشی [۴].

از آنجا که شدت جریان‌های آندی با زمان کاهش پیدا می‌کند، تولید و رشد فیلم حتی در پتانسیل‌های فعال نیز اتفاق می‌افتد. در شکل ۳۱ منحنی‌های پلاریزاسیون آندی با سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل و همچنین محدوده پتانسیل فعال که در آنها ترک‌برداری تنشی اتفاق می‌افتد، نشان داده شده است.

نکته جالب توجه آن است که اگر یک فلز غیر حساس به ترک‌برداری تنشی در یک محیط خورنده در محدوده پتانسیل‌های حساس نگهداری شود، در آن ترکی ایجاد نخواهد شد. بنابراین دما و غلظت یون‌های مختلف در محلول قادرند رفتار پلاریزاسیون آندی فلز را تغییر دهند. لذا رفتار حساسیت به خوردگی تنشی را نمی‌توان صرفاً از منحنی‌های پلاریزاسیون تشخیص داد [۴].



شکل ۳۱: پلاریزاسیون آندی فولاد کربنی با سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل در محلول ۳.۵٪ سود جوشان [۴].

۲-۸-۳- مکانیزم‌های خوردگی تنشی

پیچیدگی‌های اندر کنش بین محیط‌های مختلف، ماهیت آلیاژ، ساختار متالورژیکی و غیره نشان می‌دهد که امکان وجود یک مکانیزم واحد برای خوردگی تمام سیستم‌های فلز/محیط خورنده وجود ندارد.

استرایکر در مقاله‌ای که در سال ۱۹۸۵ به چاپ رسانید، که برخی از مکانیزم‌های محتمل برای ترک‌برداری ناشی از تنش را که در سیستم‌های مختلف می‌توانند عمل نمایند به شرح زیر طبقه‌بندی کرده است:

الف) مکانیزمهای متالورژیکی

- هم صفحه بودن ناپجائی‌ها: مقاومت در برابر ترک خوردن ناشی از تنش به طرز قرارگیری ناپجائی‌ها مربوط می‌شود. در فولادهای زنگ نزن که مستعد به این ترک خوردگی هستند، ناپجائی‌ها به صورت دسته‌های هم صفحه قرار می‌گیرند، در صورتی که در آلیاژهایی که مقاوم هستند ناپجائی‌ها به صورت سلولی یا در هم پیچیده قرار می‌گیرند.
- پیر کرنشی و جدائی میکرونی: در پیرکرنشی فولادهای زنگ نزن آستنیتی، سیلانهای پلاستیکی ناگهانی و تند اتفاق می‌افتد. این پدیده با جدایش میکرونی اتمهای حل شونده به نواقص دینامیکی در ساختار کریستالی همراه است. این نوع جدائی می‌تواند باعث رفتار ترک خوردن در اثر تنش به طریق بین دانه‌ای شود. سرعت ترک خوردن، به وسیله نفوذ اتمهای حل شونده و همچنین پلاریزاسیون الکتروشیمیایی محدود می‌شود.
- جذب شدن: عوامل فعال سطحی به سطح جذب می‌شوند و با پیوندهای تحت کرنش در نوک ترک اندر کنش کرده و سبب کاهش استحکام پیوند و اشاعه ترک می‌گردند [۳].

ب) مکانیزمهای حل شدن

- تشدید حل شدن در اثر تنش: ترک با انحلال آندی موضعی گسترش می‌یابد. نقش اصلی تغییر شکل پلاستیکی تشدید فرآیند حل شدن می‌باشد.
- تشکیل فیلم در دیواره ترکها براساس مکانیزم هم‌صفحه‌ای بودن ناپجائی‌ها: ترکها در محلی که پله‌های لغزشی به سطح می‌رسند، شروع می‌گردند. رشد ترکها در نتیجه انحلال فلزی است که در حال تسلیم است. با رشد ترک، پوسته روی دیواره ترک مجدداً تشکیل می‌شود و به‌عنوان کاتد عمل خواهد کرد.
- غنی شدن نسبت به عنصر نجیب: ترکیب شیمیایی پله‌های لغزشی دارای غلظت کمتری از نیکل نسبت به سطح غنی شده است، لذا پله لغزشی آن قدر حل می‌شود تا مقدار نیکل به مقدار غنی شده سطح قبلی برسد.
- ترک خوردن در اثر خوردگی توام با تنش، با شکسته و پاره شدن مداوم فیلمهای غیر فعال پیشروی می‌کند. در محل پاره شدن، عمل انحلال صورت می‌گیرد تا مجدداً حالت پسیو به وجود آید.

- مهاجرت یون کلراید: یون کلراید از طریق فیلم پاره شده به مناطقی که دارای بالاترین تنش هستند مهاجرت می کنند. بنابراین نقش یون کلراید در پاره کردن فیلم بوده و در نتیجه امکان انحلال فلز را فراهم می آورد [۲].

ج) مکانیزمهای هیدروژنی

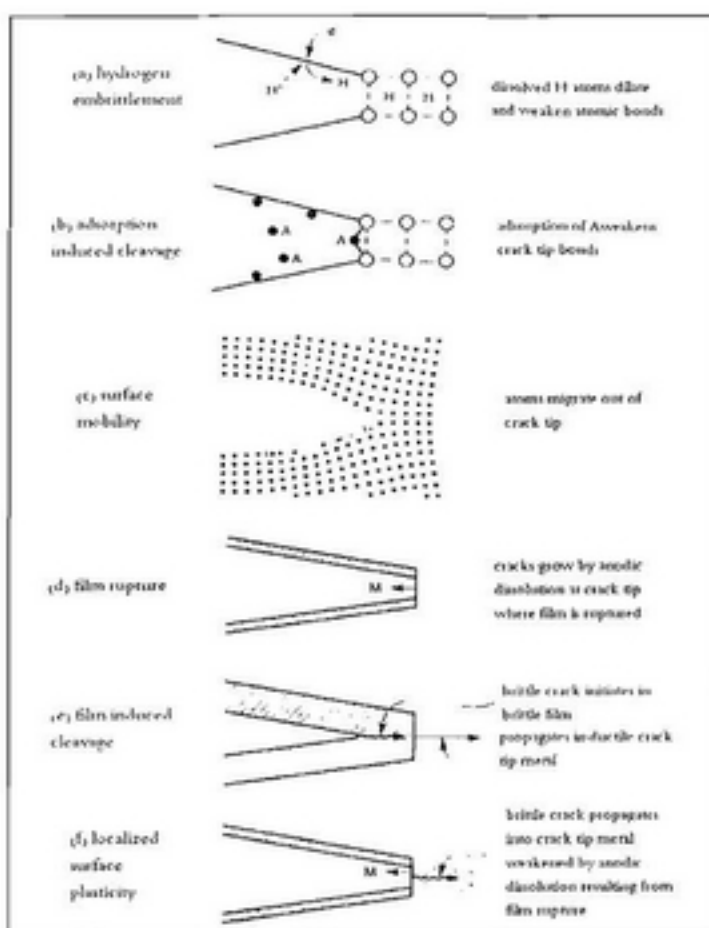
- تشکیل هیدرید: هیدروژن می تواند وارد فولاد زنگ نزن گردد و تشکیل مارتنزیت دهد. همچنین قادر است به داخل رشته های عمود بر جهت اعمال تنش نفوذ کرده و سپس سبب ترک خوردن گردد.

- تردی هیدروژنی: هیدروژن در داخل فلز در نوک ترک تجمع کرده و باعث تضعیف موضعی پیوندها می گردد و یا با تشکیل حفره ها یا کاهش استحکام باندها سبب پیشروی ترک می گردد [۲].

د) مکانیزمهای مکانیکی

- حفره های تونلی و پارگی: پیشروی ترک با تشکیل حفره های عمیق یا تونلهایی که در اثر انحلال به وجود می آیند و به یکدیگر متصل می شوند، صورت پذیرفته و منجر به پارگی می گردد.

- تأثیر گوه ناشی از محصولات خوردگی: محصولات خوردگی در ترکها تجمع کرده و با مکانیزمی شبیه عملکرد گوه، باعث باز شدن و پیشروی ترک می گردند [۲]. در شکل ۲۲ برخی از مکانیزمهای پیشنهاد شده برای رشد ترک ناشی از خوردگی تنشی نشان داده شده است.



شکل ۲۲: نمایش شماتیک برخی از مکانیزمهای پیشنهاد شده برای رشد ترک ناشی از خوردگی تنش [۴].

۲-۸-۴- جلوگیری از خوردگی تنش

به طور کلی برای مقابله با ترک برداری ناشی از تنش لازم است تا یکی از سه فاکتور اساسی که در تولید این نوع خوردگی نقش عمده ای را ایفا می کنند، حذف گردند این سه فاکتور عبارتند از محیط خورنده، آلیاژهای حساس به ترک برداری ناشی از تنش و تنشهای کششی به روی فلز یا آلیاژ به صورت تنشهای اعمالی از خارج یا تنشهای باقیمانده در ماده، در برخی مواضع حساس می توان با طراحی مجدد، تنشهای اعمالی خارجی (و نه تنشهای باقیمانده داخلی جسم) را حذف کرد. اجرای عملیات ساچمه زنی^۱ بر روی فلز یا آلیاژ قادر است سطح را در وضعیت تنش فشاری قرار دهد که البته این نوع

۱-Shot Peening

از تنش، خطری را به واسطه ترک‌برداری تنشی در بر نخواهد داشت. برای بر طرف کردن نوع دیگر تنش که تنش باقیمانده داخلی جسم است می‌توان از عملیات حرارتی تنش زدایی استفاده کرد.

آنیل کردن کافی قطعه در این عملیات حرارتی سبب آزاد شدن تنشهای باقیمانده در حین ساخت یا جوشکاری قطعه خواهد شد. لازم به یادآوری است که برخی از فولادهای زنگ نزن، قابلیت آنیل کاری ندارند زیرا با اجرای این فرآیند، فولاد زنگ نزن، حساس شده و مستعد به خوردگی بین‌دانه‌ای می‌گردد [۴]. کاهش تنش اعمالی به قطعه در صورت امکان تا زیر حد تنش مجاز از روشهای دیگر مقابله با خوردگی تنشی به واسطه تغییر شرایط تنشی است [۳].

روش دیگر، تغییر شرایط محیط خورنده است. کنترل محیط خورنده و کاهش اجزای اکسید کننده نظیر اکسیژن حل شده و دیگر اجزای خورنده، به عنوان یکی از بارزترین روشهای کنترل ترک‌برداری ناشی از تنش مطرح می‌باشد. در برخی موارد به کارگیری مواد بازدارنده خوردگی و افزودن آنها به محیط خورنده می‌تواند مؤثر واقع شود. در محیط‌های خورنده متوسط، ممانعت‌کننده‌های آلی و معدنی به طور موفقیت‌آمیزی خوردگی تنشی را کاهش داده‌اند. لازم به ذکر است که در به کارگیری ممانعت‌کننده‌ها، باید مقدار آن کافی باشد تا از احتمال خوردگی موضعی و حفره‌ای جلوگیری شود.

گاهی اوقات برای کاهش خوردگی تنشی، از پوششها استفاده می‌گردد که نقش آنها، ایجاد مانعی بین محیط خورنده و سطح فلز است. به طور کلی استفاده از پوششها برای این منظور چندان مفید واقع نمی‌شود، زیرا آنها توانایی مقاومت در برابر محیط‌های بسیار خورنده که در خوردگی تنشی وجود دارد را ندارند [۳ و ۴].

استراتژی آخر برای افزایش مقاومت به خوردگی تنشی، تغییر آلیاژ است. تغییر عناصر آلیاژی و ساختار متالورژیکی می‌تواند مقاومت به ترک‌برداری ناشی از تنش را افزایش دهد. قاعدتاً استفاده از یک آلیاژ مقاوم به خوردگی تنشی در یک محیط خاص و جایگزین کردن آن با آلیاژی که در همان محیط به خوردگی تنشی حساسیت نشان داده است، از راهکارهای بارز و واضح در این رابطه خواهد بود. به طور مثال زمانی که در یک محیط خورنده، فولاد زنگ نزن ۳۰۴ دچار خوردگی تنشی می‌گردد، روش معمول استفاده از اینکونل است که دارای درصد بالاتری از نیکل می‌باشد.

استفاده از حفاظت کاتدی می‌تواند سبب توقف خوردگی تنشی گردد اما نکته منفی در رابطه با به کارگیری این روش، افزایش حساسیت آلیاژ به ترک‌برداری ناشی از هیدروژن می‌باشد. در رابطه با آلیاژهای با استحکام بالا خطر ترک‌برداری ناشی از هیدروژن شدیدتر بوده و نیاز به دقت بیشتری دارد [۳ و ۴].

۲-۸-۵- جداول چند محیطی

در این بخش چند جدول که نشان دهنده تمایل فلزات و آلیاژهای مختلف به ترک خوردن ناشی از تنش در محیطهای مختلف هستند، آورده شده است. این جداول از دستورالعمل شماره ۱۵ انستیتو تکنولوژی مواد و صنایع شیمیایی امریکا با عنوان "راهنمای جلوگیری از خوردگی تنشی" استخراج شده‌اند. در این جداول، حرف A در نام آلیاژ بیاتگر استاندارد ASTM می‌باشد.

جدول ۷: مقاومت خوردگی تنشی آلیاژهای تیتانیوم و زیرکونیم در محیطهای مختلف [۳]

Type	UNS	Cl ⁻ , Acid	Cl ⁻ , Neutr.	Cl ⁻ , Oxid.	OH ⁻	NH ₃	NO ₃ ⁻	S ⁻²	S ⁻² /Cl ⁻
C.P. Gr. 1 Ti	R50250	1	1	1	X	1	4	1	1
C.P. Gr. 2 Ti	R50400	1	1	1	X	1	4	1	1
Ti-Pd Gr. 7	R52400	1	1	1	X	1	4	1	1
Ti-6Al-4V Gr. 5	R56400	2	2	2	X	1	4	1	1
Low Alloy Gr. 12		1	1	1	X	1	4	1	1
C.P. Zr	R70200	1	1	1	1	1	4	1	1
Zircaloy	R70400	A	A	A	1	1	4	1	1
Zircaloy	R70500	A	A	A	1	1	4	1	1

	O ₂ /SCC	MeOH	Br ₂	* I	Hg	Ga	Cd	Sn	Ag	Ce
C.P. Gr. 1 Ti	1	5		1	5	5	5	1	1	
C.P. Gr. 2 Ti	1	5		1	5	5	5	1	1	
Ti-Pd Gr. 7	1	5		1	5	5	5	1	1	
Ti-6Al-4V Gr. 5	1	5		5	5	5	5	5	5	
Low Alloy Gr. 12	1	5		1	5	5	5	1	1	
C.P. Zr	1	5		5	5	5				5
Zircaloy	1	5		5	5	5				5
Zircaloy	1	5		5	5	5				5

Notes: * Chlorinated solvents.
1 Resistant.
2 Resistant unless hardened or cold-worked.
3 Resistant unless sensitized.
4 Resistant except for special temperatures or concentrations—see text for discussion.
5 Nonresistant.
X Not recommended for this environment.
A Resistant unless anodically polarized—see text for discussion.

جدول ۸: مقاومت خوردگی تنشی برخی از فولادهای کم آلیاژی در محیطهای مختلف (۳)

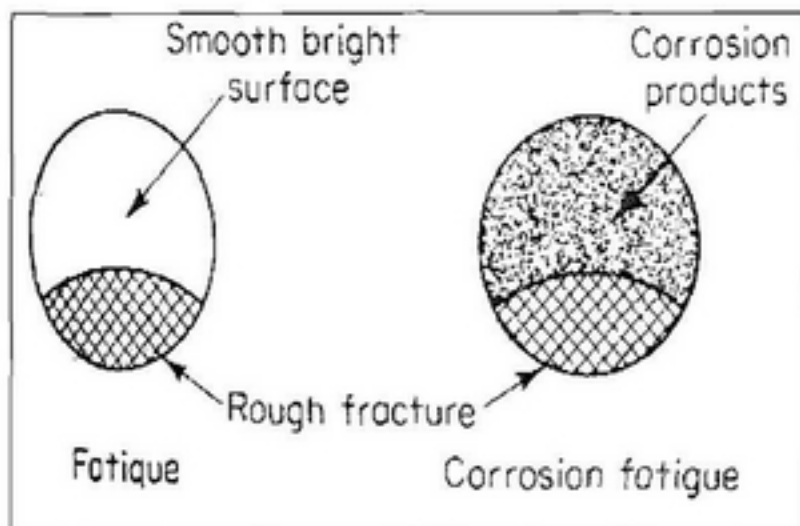
	Cl ⁻ Acid	Cl ⁻ Neutr.	Cl ⁻ Oxid.	Sea- water	High- Purity H ₂ O	OH ⁻	HCN	S ²⁻	S ²⁻ /Cl ⁻	Carbon- ates
A516 Gr. 70 C-M	X	1	1	1	A	5	2	2	2	4
A106B C-Mn	X	1	1	1	A	5	2	2	2	4
A285 Gr. C C-Mn	X	1	1	1	A	5	2	2	2	4
A242 HSLA	X	1	1	1		5	2	2	2	4
A517 Gr. F HSLA	X	1	1	1		5	5	5	5	4
A387(22)2 1/4 Cr-1Mo	X	1	1	1		5	2	2	2	4
AISI 4140	X	3	3	3	3	5	5	5	5	4
AISI 4340	X	3	3	3	3	5	5	5	5	4

	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CrO ₄	NO ₃ ⁻	NH ₃	CO-CO ₂ -H ₂ O	Amines	Hf	Cd	Al	Bi
A516 Gr. 70 C-M	1	A	1	5	4	4	4	1	5	X	1
A106B C-Mn	1	A	1	5	4	4	4	1	5	X	1
A285 Gr. C C-Mn	1	A	1	5	4	4	4	1	5	X	1
A242 HSLA	1	A	1		4	4	4	1	5	X	1
A517 Gr. F HSLA	1	A	1	5	4	4	4	1	5	X	1
A387(22)2 1/4 Cr-1Mo	4	A	1		4	4	4	5	5	X	1
AISI 4140	4	A	1	5	4	4	4	5	5	X	1
AISI 4340	4	A	1	5	4	4	4	5	5	X	1

	Hg	Li	Pb	Sn	Zn	PO ₄ ³⁻
A516 Gr. 70 C-M	1	5	1	1	5	4
A106B C-Mn	1	5	1	1	5	4
A285 Gr. C C-Mn	1	5	1	1	5	4
A242 HSLA	1	5	1	1	5	4
A517 Gr. F HSLA	1	5	1	1	5	
A387(22)2 1/4 Cr-1Mo	1	5	1	1	5	
AISI 4140	1	5	1	1	5	
AISI 4340	1	5	1	1	5	

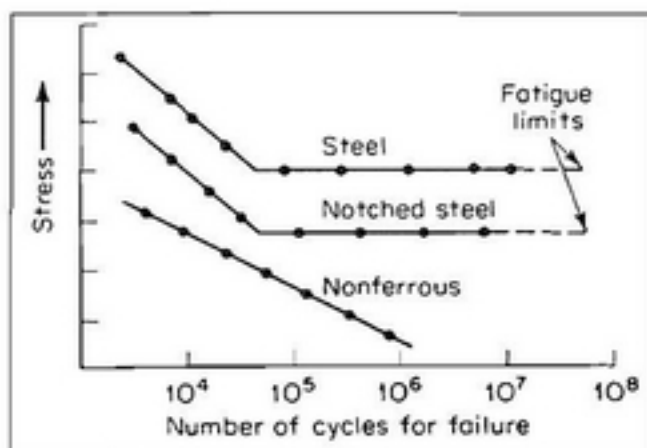
Notes: 1 Resistant.
2 Resistant unless cold-worked or hardened above R₂₂.
3 Resistant unless hardened above R₃₃.
4 Resistant except at certain temperature-concentration ranges—see text.
5 Nonresistant.
X Not recommended for this environment—rapid general attack or pitting.
A Resistant unless anodically polarized.

ادامه می یابد. شکست ترد معمولاً ظاهر زیرتری دارد. ظاهر معمول شکستهای ناشی از خستگی منجر به نامگذاری غلط آن به کریستالیزاسیون^۱ شده است [۳].



شکل ۳۳: نمایش شماتیک شکستهای ناشی از خوردگی و خوردگی خستگی [۳].

در آزمایشات خستگی، فلز تحت تنشهای متناوب قرار می گیرد و زمان لازم برای شکست را در دامنه های مختلف اندازه گیری می کنند. نتایج این گونه آزمایشها در شکل ۳۴ نشان داده شده است. عمر خستگی فولاد و سایر آلیاژهای آهنی معمولاً از تنش معینی به پایین تر، مستقل از تنش می گردد. همان طور که در این شکل نشان داده شده است، این تنش را حد خستگی می نامند. در حالت کلی اگر فلز تحت تنشی کمتر از حد خستگی قرار گیرد، تعداد بینهایت سیکل تنش را بدون شکسته شدن تحمل خواهد کرد. با کم شدن شعاع شیار، مقاومت خستگی نیز کم می شود. فلزات غیرآهنی مثل آلومینیم و منیزیم دارای حد خستگی نیستند. با تقلیل تنش خستگی، مقاومت خستگی یا عمر آنها افزایش می یابد لکن هیچگاه عمر آنها مستقل از تنش نمی گردد [۳].



شکل ۳۴: رفتار فلزات آهنی و غیر آهنی از نظر خستگی [۳].

خوردگی خستگی، تقلیل مقاومت خستگی در اثر وجود محیط خوردنده می‌باشد. بنابراین خوردگی خستگی بر طبق ظاهر شکست تعیین نمی‌گردد، بلکه برحسب خواص مکانیکی تعریف می‌شود. معمولاً سطح بزرگی از مقطع شکست به وسیله محصولات خوردگی پوشیده و قسمت کوچکی که در اثر شکست ترد به وجود آمده است، خشن و زبر می‌باشد. باید توجه شود که وجود محصولات خوردگی در محل شکست لزوماً بر خوردگی خستگی دلالت نمی‌کنند. در مرحله خستگی معمولی ممکن است اکسیداسیون سطحی انجام پذیرد و وجود زنگ یا محصولات دیگر خوردگی لزوماً دلیل بر کم شدن عمر خستگی فلز نیست. تاثیر خوردگی بر عمر خستگی را تنها می‌توان با آزمایشهای خوردگی خستگی تعیین کرد.

خوردگی خستگی حالت خاصی از خوردگی تنشی است لکن نحوه شکست و روشهای جلوگیری از آن متفاوت بوده و بهتر است جداگانه بررسی گردد. به علت انهدامهای فاجعه‌آمیز در اثر خوردگی خستگی در صنایع فضائی، هسته‌ای، اسکلت‌های دریائی (سکوهاى شناور و زیردریائی‌ها) توجه مجددی به این مسئله شده و آزمایشهای وسیع و مطالعات تئوریک عمیقی انجام گرفته است.

اگر چه مکانیزم و یا مکانیزمهای این نوع خوردگی هنوز روشن نشده ولی معلوم شده است که شروع ترکها و رشد آنها در برابر متغیرهای محیطی، عکس‌العملهای مختلفی نشان می‌دهد. فاکتورهای محیطی به شدت بر مقاومت فلز در برابر خوردگی خستگی تاثیر می‌گذارند. در خستگی معمولی، فرکانس سیکل تنش تاثیر کمی بر مقاومت خستگی می‌گذارد. این فاکتور باعث سهولت در آزمایشهای خستگی می‌گردد زیرا آزمایش را می‌توان در فرکانس بالا و زمانهای کوتاه‌تر انجام داد ولی مقاومت

خوردگی خستگی بستگی شدیدی به فرکانس سیکل تنش دارد. در فرکانسهای تنشی پایین، خوردگی خستگی شدیدتر است.

محیط خورنده نیز بر خوردگی خستگی اثر می‌گذارد. به عنوان نمونه مقدار اکسیژن، درجه حرارت، فرکانس، pH و ترکیب شیمیایی محلول بر خوردگی خستگی تاثیر می‌گذارند. مثلاً آهن، فولاد، فولادهای زنگ نزن و برنزهای آلومینیم دارای مقاومت خوبی در آب می‌باشند. در آب دریا آلومینیم و فولادها تنها ۷۰ تا ۸۰ درصد از مقاومت خستگی معمولی خود را دارند. آلیاژهای با کروم بالا در آب دریا، تنها حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد مقاومت خستگی معمولی خود را دارند. پدیده‌ای است که خستگی خوردگی همواره بایستی بر حسب فلز و محیط آن بیان گردد.

کروکر و بوگار آلیاژهای فولاد، آلومینیم و کروم را در آب دریا و محلول ۳٪ کلرید سدیم آزمایش کردند و نشان دادند که ترکیب شیمیایی محلول تاثیر مهمی بر نتایج آزمایشهای خوردگی خستگی در آب دریا می‌گذارد [۳].

۲-۹-۱- مکانیزم خوردگی خستگی

مکانیزم خوردگی خستگی کاملاً روشن نیست، لکن علت این نوع خوردگی به طور کیفی مشخص شده است. آزمایشهای خوردگی خستگی آهن و آلیاژهای آهنی نشان می‌دهند که رفتار این آلیاژها شبیه رفتار فلزات غیرآهنی در آزمایشهای خستگی معمولی است. همچنین به نظر می‌رسد که خوردگی خستگی در محیط‌هایی که باعث حفره‌دار شدن می‌شوند، رایج‌تر است. این دو واقعیت دلالت بر این دارند که علت کم شدن مقاومت خستگی در حضور محیط خورنده این است که حفره‌ها به عنوان منابعی برای تمرکز تنش عمل کرده و باعث ایجاد ترک‌هایی در فلز می‌گردند. به احتمال زیاد در راس ترک، خوردگی شدیدتر است. شکست‌های ناشی از خوردگی معمولاً بین دانه‌ای بوده و فاقد شاخه شاخه شدن که از ویژگی‌های اکثر شکستهای ناشی از خوردگی تنشی است، می‌باشند. مراحل نهائی خوردگی خستگی شبه مراحل نهائی خستگی معمولی است. شکست نهایی صدد درصد مکانیکی بوده و به محلول خورنده نیازی ندارد.

تاناکا بر اندر کنش پیچیده بار، محیط و متغیرهای متالورژیکی تاکید می‌کند. برای اینکه نتایج آزمایشهای انجام شده در مورد طراحی به کار رود، یک مدل بایستی به طور کمی رشد ترک را بر حسب فرایندهای مختلف مشخص کند که شامل انتقال عوامل مخرب به نوک ترک، واکنشهای شیمیایی موضعی در نوک ترک، ورود و نفوذ هیدروژن و اثرات ترد کننده آن می‌باشد [۳].

۲-۹-۲- روشهای جلوگیری از خوردگی خستگی

با روشهای مختلف می توان از خوردگی خستگی مانع شد. افزایش استحکام کششی فلز یا آلیاژ، عمر خستگی معمولی را بهبود می بخشد لکن برای خوردگی خستگی مضر است. در مورد مقاومت خستگی معمولی، آلیاژهایی که دارای استحکام کششی بالایی هستند، در مقابل جوانه زدن و شروع ترکها مقاومت بیشتری می کنند. باید توجه کرد که در یک فلز با استحکام بالا و انعطاف پذیری کم (ترد) به مجرد اینکه ترک شروع شد، سرعت رشد بیشتر از سرعت رشد در ترکهای فلزی است که دارای استحکام کمتری می باشد. در خوردگی خستگی، ترک به سهولت در اثر خوردگی ایجاد می گردد، بنابراین از نقطه نظر مقاومت خوردگی خستگی، فلزی که دارای استحکام بیشتری است نا مناسب تر است [۳۴].

با کم کردن تنش روی فلز می توان خوردگی خستگی را کم و یا کاملاً حذف کرد. همچنین با تغییر طراحی جسم، عملیات حرارتی تنش گیری و یا با ساچمه زنی به منظور ایجاد تنشهای فشاری روی سطح می توان تنش روی جسم را کاهش داد. بازدارنده های خوردگی در کم کردن یا حذف اثرات این نوع خوردگی موثرند. همچنین با استفاده از پوششهایی مثل روی، کادمیم، نیکل و مس و نیترا نه کردن، مقاومت خوردگی خستگی افزایش می یابد. زمانی که اعمال پوششها، توسط الکترو لیز انجام می شود بایستی از روشهایی استفاده شود که تنشهای کششی در پوشش به وجود نیاورند و همچنین هیدروژن وارد فلز نگردد.

عده زیادی از مهندسين، خستگی و خوردگی خستگی را به همراه قطعات در حال حرکت، در نظر می گیرند، ولی انواع دیگر تجهیزات (که معمولاً استاتیک در نظر گرفته می شوند) نیز می توانند با همین مکانیزمها منهدم شوند.

۲-۹-۳- مقایسه خوردگی خستگی با ترک برداری ناشی از تنش

خوردگی خستگی و ترک برداری ناشی از تنش زمانی که یک محیط خورنده موجبات بروز شکست ترد را در آلیاژ فراهم کند، به یکدیگر شبیه هستند. آلیاژ مذکور حتی ممکن است در شرایط غیر خورنده آلیاژی نرم باشد اما محیط خورنده می تواند سبب ایجاد شکست ترد آن گردد. تنشی که در خوردگی خستگی وجود دارد، بر خلاف خوردگی تنشی، سیکیلی است اما به هر حال بایستی دارای مؤلفه ای کششی شبیه به خوردگی تنشی باشد. همان طور که قبلاً نیز اشاره شد، رشد ترک ناشی از

خوردگی خستگی به مانند ترکهای ناشی از خوردگی تنشی، در راستای عمود بر راستای تنش کششی اصلی اتفاق می‌افتد.

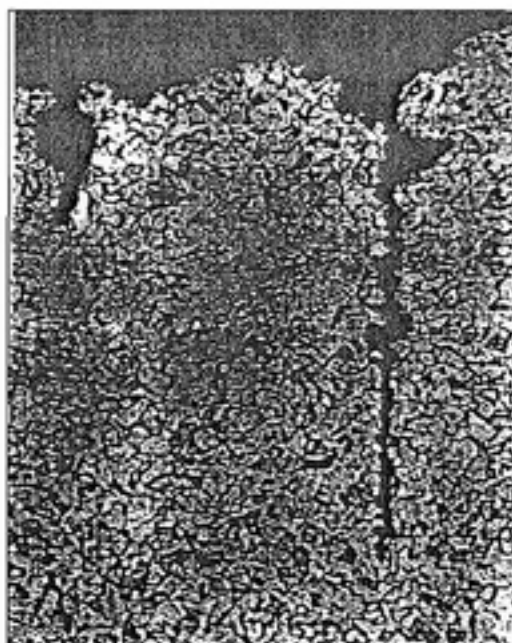
هر چند شباهت هایی بین ترکهای ناشی از خوردگی و ترکهای ناشی از خوردگی تنشی وجود دارد، تفاوت‌های قابل ملاحظه‌ای نیز دیده می‌شود. بر خلاف خوردگی تنشی، ترک‌برداری ناشی از خوردگی نیاز به یک عامل خورنده خاص دارد، نه سرعت خوردگی پایین. تغییر محیط خورنده از خلاء به هوای مرطوب در برخی محیط‌ها قادر است عمر خستگی را تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش دهد. مقاومت به خوردگی خستگی آلیاژهای پسیو شونده، زمانی که در حالت پسیو در محیط خورنده قرار داده شوند، کاهش پیدا می‌کند. به طور کلی هم برای فلزات خالص و هم برای آلیاژها، قرارگیری در هر محیط خورنده عمر خستگی را کاهش و شکستهای ناشی از آن را افزایش می‌دهد [۴].

ترکهای ناشی از خوردگی خستگی معمولاً آهسته‌تر از ترکهای خوردگی تنشی تشکیل می‌شوند و محصولات خوردگی در خوردگی خستگی تمایل بیشتری برای بقا در داخل ترک دارند. همان طور که در شکل ۳۵- a نشان داده شده است نوک ترکهای ناشی از خوردگی خستگی در مقایسه با ترکهای خوردگی تنشی و ترکهای ناشی از هیدروژن کندتر است. در شکل ۳۵- b نیز کند بودن یک ترک خوردگی خستگی در منطقه جوش در فولاد ساده کربنی قابل ملاحظه است. شکستهای ناشی از خوردگی خستگی بر خلاف خوردگی تنشی و به مانند شکستهای خستگی در هوا، عموماً شکستهای بین‌دانه‌ای هستند.

چه در محیط خورنده و چه در محیطهای غیر خورنده، ترکهای خستگی تمایل دارند که در مناطقی با لغزشهای موضعی در داخل دانه‌های سطحی تولید شده و رشد نمایند. به همین دلیل است که ترکهای ناشی از خستگی به ویژگیهای متالوگرافی فلز یا آلیاژ وابسته بوده و معمولاً در مرز دانه‌ها یافت نمی‌شوند.



(b)



(a)

شکل ۲۵: (a) ترک کندی ناشی از خوردگی خستگی در لوله فولادی بویلر. محصولات خوردگی در طول ترک وجود دارند (b) ترک کندی ناشی از خوردگی خستگی در منطقه جوش در فولاد ساده کربنی [۴].

۲-۱۰- خوردگی زیر رسوبی

این نوع خوردگی هنگامی روی می‌دهد که سطح فلز به وسیله رسوبات و یا هر جسم خارجی دیگری پوشیده شده باشد. این وضعیت می‌تواند سبب به وجود آمدن خوردگی شیاری گردد. در صورتی که رسوب تشکیل شده بر روی سطح فلز هادی جریان الکتریکی نیز باشد احتمال پدید آمدن خوردگی گالوانیک نیز وجود دارد [۱۱].

۲-۱۱- خوردگی در حالت عدم کارکرد^۱

همان طور که از نام این خوردگی مشخص می‌باشد، این نوع خوردگی زمانی روی می‌دهد که کارخانه در حالت عدم کارکرد باشد. معمولاً در این حالت رطوبت موجود در هوا و یا بخار مواد شیمیایی سبب بروز خوردگی بر روی سطوح فلزی می‌گردد [۱۱].

۲-۱۲- خوردگی توسط اسید چگال شده

در حین روشن و خاموش کردن کارخانه و همچنین در حین کارکرد کارخانه ممکن است شرایط به نحوی باشد که دما و فشار زیر نقطه شبنم^۱ بخارات موجود در محیط باشد، می‌تواند سبب چگالش این گازها بر روی سطوح فلزی شده و سبب پدید آمدن خوردگی گردد. به عنوان مثال درمحفظه‌های احتراق که سولفور سوزانده می‌شود ممکن است سولفور با بخار آب ترکیب شده، تولید اسید سولفوریک کرده و بعد از میعان بر روی سطوح فلزی سبب بروز انواع خوردگی گردد[۱۱].

۲-۱۳- خوردگی بیوشیمیایی^۲

این نوع از خوردگی توسط میکرو ارگانیسم‌ها ایجاد می‌شود. گاهی این میکرو ارگانیسم‌ها به صورت مستقیم به سطح فلز حمله می‌کنند. گاهی نیز این موجودات به صورت غیر مستقیم بر واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی اثر گذاشته و نتیجه این واکنش‌ها سبب تسریع و تسهیل در فرآیند خوردگی می‌شود.

مکان مناسب برای زندگی این موجودات در آب و یا خاک حاوی رطوبت که در آن مواد گیاهی و نمک نیز وجود داشته باشد می‌باشد. این موجودات بسیار مقاوم بوده و در محدوده دمایی ۸۰ تا ۱- درجه سانتیگراد و محدوده pH ۱ تا ۱۰ و تا فشار هیدرواستاتیک ۱۰۰۰ بار می‌توانند زندگی نمایند. این باکتری‌ها به دو نوع هوازی و غیر هوازی تقسیم می‌گردند که هر کدام در فصلی از سال فعال گردیده و سبب بروز پدیده خوردگی می‌گردند[۱۱و۳].

۲-۱۴- خوردگی در دمای بالا

در اثر واکنش سطح فلز با محیط حاوی گاز داغ روی سطح فلز یک لایه اکسیدی تشکیل می‌گردد^۳.

این لایه اکسیدی بر روی سطح به صورت محافظت عمل کرده و از ادامه واکنش‌های خوردگی جلوگیری می‌کند. اما در این لایه اکسیدی یون‌های فلزی، الکترون و همچنین یون‌های اکسیژن می‌توانند حرکت نمایند و به این طریق این لایه اکسیدی رشد کند.

۱- Dew Point

۲- Biochemical Corrosion

۳- Scaling

اگر بر روی سطح فلز ناخالصی های مایع و یا جامد وجود داشته باشد، آنگاه این ناخالصی ها می توانند با لایه محافظ اکسیدی واکنش داده و سبب تخریب این لایه گردند. این واکنش ها معمولاً در دمای بالای ۶۰۰ درجه سانتیگراد رخ می دهند و در این حالت لایه محافظ از بین رفته و فلز دچار خوردگی داغ و یا خوردگی در دمای بالا می گردد [۱۱].

علاوه بر خوردگی های ذکر شده چند نوع دیگر از خوردگی های موضعی وجود دارند که در شرایط خاص به وجود می آیند. از جمله این خوردگی ها می توان به تردی هیدروژنی^۱، تاول زدن هیدروژنی^۲ اشاره کرد که در هر دوی این خوردگی ها عامل مخرب هیدروژن تک اتمی می باشد که در تردی هیدروژنی این اتم به دلیل کوچک بودن از بین اتمهای فلز نفوذ کرده و با قسمت های فلزی، هیدرید فلز ایجاد می کند که این هیدریدها معمولاً ترد هستند و در اثر اعمال نیرو می شکنند. در تاول زدن هیدروژنی نیز اتم هیدروژن به درون فلز نفوذ کرده و در حفرات این اتم ها در کنار یکدیگر جمع شده و تشکیل مولکول هیدروژن را می دهند. این امر با افزایش حجم گاز همراه می باشد و به دلیل افزایش حجم فشار نیز بالا رفته و سبب شکافتن و یا تاول زدن فلز می گردد.

خوردگی حبابی^۳: نیز یکی دیگر از انواع خوردگی موضعی می باشد که در آن نیز عامل مکانیکی نقش دارد. این نوع خوردگی بیشتر بر روی سطوح فلزی در تماس با سیال دیده می شود. مکانیزم کار به صورت ساده به این صورت می باشد که در اثر حرکت سیال در قسمت های مختلف آن اختلاف فشار ایجاد می شود و این اختلاف فشار سبب ایجاد حباب درون سیال می گردد. حباب ها در برخورد با سطح فلز می ترکند و این امر فشار بالایی ایجاد می کند به نحوی که فیلم محافظ سطحی کنده شده و فلز بدون لایه محافظ در معرض محیط خورنده قرار می گیرد و واکنش های خوردگی ادامه می یابند. برای مقابله با این خوردگی در ابتدا باید در طراحی اولیه احتمال ایجاد حباب را به حداقل رسانید و در غیر این صورت باید سطح فلز را با یک لایه مقاوم (مثلاً یک لایه پلیمری) پوشش داد [۱۱].

۳- تئوری های خوردگی

تغییر در انرژی آزاد ΔG نشان دهنده بیشینه انرژی الکتریکی قابل استفاده از یک سیستم می باشد. اگر مقدار ΔG منفی باشد نشان دهنده این امر می باشد که انرژی آزاد محصولات واکنش از

۱- Hydrogen Embrittlement

۲- Hydrogen Blistering

۳- Cavitation

انرژی آزاد مواد اولیه کمتر بوده و بنابراین محصولات با سطح پایین انرژی پایدار بوده و واکنش در جهت رفت انجام می پذیرد. اگر ΔG واکنش مثبت باشد آنگاه سطح انرژی مواد اولیه پایین تر بوده بنابراین واکنش انجام نخواهد پذیرفت. در نهایت اگر G برابر با صفر باشد واکنش در تعادل به سر خواهد برد. تغییر در انرژی آزاد تابع حالت است و مستقل از مسیر واکنش می باشد.

برای بررسی واکنش های خوردگی از نظر ترمودینامیکی از رابطه زیر استفاده می گردد:

$$\Delta G = -nFE$$

در این رابطه ΔG تغییر در انرژی آزاد، n تعداد الکترون هایی که در واکنش شرکت می کنند، F ثابت فاراده و برابر با $96485/309$ می باشد و E پتانسیل پیل می باشد. پتانسیل پیل نیز از جدول EMF که در قسمت خوردگی گالوانیک توضیح داده شد به دست می آید. این جدول معمولاً جدول نیروی الکتروموتوری پتانسیل نیم پیل یا پتانسیل اکسیداسیون-احیا نامیده می شود. پتانسیل اکسیداسیون - احیا را غالباً به صورت خلاصه پتانسیل ردوکس^۱ نامیده می شود. البته باید توجه شود که تمام پتانسیل ها در اکتیویتی واحد و در ۲۵ درجه سانتیگراد می باشند. اما برای تعیین پتانسیل یک سیستم که در آن مواد شرکت کننده در واکنش در اکتیویتی واحد قرار ندارند از معادله نرنست^۲ می توان استفاده کرد.

$$E = E_0 + \frac{2.3RT}{nF} \cdot \log \left(\frac{a_{oxid}}{a_{red}} \right)$$

در این رابطه E پتانسیل پیل، E_0 پتانسیل استاندارد پیل، R ثابت گازها و a_{oxid} و a_{red} اکتیویتی (غلظت های) اجزاء اکسید و احیا شده می باشد.

با استفاده از این روابط دانشمندی به نام پوربه^۳ . کردارهایی را رسم کرده که در آن مناطق پایداری فلز در پتانسیل و pH های مختلف نشان داده شده اند. البته با توجه به اینکه این کردارها از طریق محاسبات ترمودینامیکی به دست آمده اند، و شرایط سینتیکی در آنها لحاظ نگردیده است بنابراین در استفاده از این کردارها باید به این نکته توجه کرد. از این کردارها تنها می توان به عنوان یک معیار اولیه برای تشخیص حالت فلز در شرایط محیطی استفاده کرد و برای طراحی های نهایی باید آزمایش های شبیه سازی شده انجام داد.

۱- Redox

۲- Nernst

۳- Pourbaix



تئوری های مربوط به سینتیک الکتروود نیز در بررسی شرایط خوردگی می توانند مؤثر باشند اما به دلیل اطاله کلام از بیان آنها در این قسمت خودداری می گردد. در صورت نیاز و یا علاقه خواننده می تواند به مراجع پایان فصل مراجعه کند [۱ و ۳ و ۴].

۴- روش های جلوگیری از خوردگی

به طور کلی راههای مختلفی برای جلوگیری از خوردگی وجود دارد که در این قسمت به اختصار به برخی از این راهها اشاره می گردد.

۴-۱- انتخاب مواد

اولین راه حل مناسب برای جلوگیری از خوردگی انتخاب مواد مناسب برای کارکردهای گوناگون می باشد. همان طور که در قسمت خوردگی گالوانیک نیز اشاره گردید به عنوان مثال برای اتصالات حتی الامکان باید از فلزات با جنس مشابه استفاده کرد. در محیط های اسیدی از فلزاتی که نسبت به خوردگی در اسید مقاوم تر هستند استفاده گردد. مواردی از این قبیل می تواند در کاهش نرخ خوردگی مؤثر باشد. در مکانهایی که استفاده از فلز ضرورت ندارد می توان از مواد غیر فلزی که دچار خوردگی نمی شوند استفاده کرد. باید دقت کرد که ممکن است هر فلز در برابر خوردگی در یک محیط مقاوم باشد و در محیط دیگر به شدت خورده شود به عنوان مثال در ادامه چند فلز و محیط که در آنها میزان خوردگی قابل قبول می باشد آورده می شود:

- ۱- فولاد زنگ نزن- اسید نیتریک
- ۲- نیکل و آلیاژهای آن- مواد قلیایی
- ۳- مونل- اسید سولفوریک
- ۴- هاستولی ها (کلریمیت ها)- اسید کلریدریک گرم
- ۵- سرب- اسید سولفوریک رقیق
- ۶- آلومینیوم- اتمسفرهای پاکیزه
- ۷- قلع- آب مقطر
- ۸- تیتانیوم- محلول های اکسیدان قوی و گرم
- ۹- تانتال- بیشترین مقاومت

۱۰- فولاد-اسید سولفوریک غلیظ

البته این موارد تنها لیست موفق نمی باشد و برای هر محیط می توان لیست مناسب آن محیط را تهیه کرد [۳].

۴-۲- طراحی مناسب

راه دیگر برای جلوگیری از خوردگی طراحی درست سیستم می باشد. با طراحی صحیح می توان از خوردگی هایی نظیر گالوانیک، شیار و یا خوردگی رفتگی جلوگیری کرد. با طراحی مناسب اتصالات می توان از کنار هم قرار گرفتن دو آلیاژ غیر هم جنس جلوگیری کرد (خوردگی گالوانیک)، و یا مانع محبوس شدن محلول خورنده در شیار اتصال گردید (خوردگی شیار)، همچنین با طراحی صحیح مجاری عبور سیال می توان از خوردگی سایشی نیز جلوگیری کرد. با طراحی مناسب سیستم می توان دمای کاری و سرعت سیال و حتی pH را طوری تنظیم کرد که در هر مرحله کمترین میزان خسارت از خوردگی به وجود آید. با تعبیه صحیح هواکش ها و مجاری خروج گازها می توان از میعان آن ها بر روی سطوح فلزی جلوگیری کرد و خوردگی را کاهش داد [۳].

۴-۳- استفاده از بازدارنده

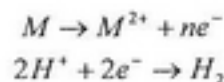
ممانعت کننده های^۱ خوردگی از دیگر مواردی هستند که برای کاهش مشکلات خوردگی پیشنهاد می شوند. اساس کار این مواد همان طور که از نام این مواد نیز مشخص می باشد، ممانعت و جلوگیری از واکنش های خوردگی می باشد. برخی از این مواد بر روی واکنش های آندی تأثیر می گذارند مانند ترکیبات حاوی مولیبدن که برخی واکنش های کاتدی را کند می کنند. برخی از این ممانعت کننده ها واکنش احیا هیدروژن را به تأخیر می اندازند که اصطلاحاً به سموم هیدروژن موسوم هستند. از جمله این مواد می توان به یون های آرسنیک و آنتیموان اشاره کرد. البته در استفاده از این مواد باید دقت کرد زیرا در صورتی که هیدروژن نتواند احیا گردد و به صورت تک اتمی بر روی سطح تجمع کند آنگاه احتمال بروز تردی هیدروژنی و تاول زدن هیدروژنی وجود دارد. دسته دیگر ممانعت کننده ها برای حذف اکسیژن از محیط مورد استفاده می گردند. از جمله این مواد می توان به هیدرازین و سولفیت

1- Inhibitors

سديم اشاره کرد. برای استفاده صحيح از ممانعت‌کننده‌های خوردگی باید با اشراف کامل به نوع و مکانیزم خوردگی، برای هر محیط ممانعت‌کننده مناسب را به کار برد [۳].

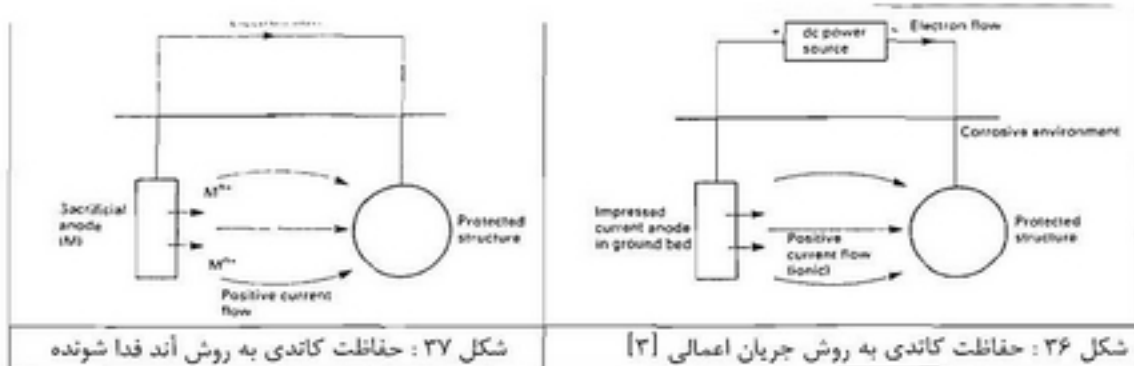
۴-۴- حفاظت کاتدی

یکی از راههای مهم و متداول برای کاهش دادن خسارات خوردگی استفاده از روش‌های حفاظتی می‌باشد. حفاظت کاتدی یکی از کاربردی ترین این روش‌ها بوده و حتی قبل از به وجود آمدن علم الکتروشیمی نیز کاربرد داشته‌است. در سال ۱۸۲۴ یک انگلیسی برای حفاظت از کشتی‌ها در برابر محیط خورنده آب دریا از این روش استفاده کرده‌است. همانطور که اشاره شد در حین فرآیند خوردگی، فلز با تولید الکترون، تبدیل به یون فلزی می‌گردد و به این طریق دچار خوردگی می‌شود. حال اگر به‌نحوی الکترون لازم برای عدم پیشرفت این واکنش تولید گردد، آنگاه دیگر فلز خورده نمی‌شود و اصطلاحاً حفاظت می‌گردد. اگر به واکنش‌های مربوط به خوردگی برای فلز فرضی M در یک محیط اسیدی دقت شود دیده می‌شود که در واکنش آندی (انحلال فلز)، با دادن الکترون به سیستم می‌توان واکنش انحلال را متوقف کرد:



دو روش برای حفاظت کاتدی وجود دارد، روش اول استفاده از یک منبع مولد برق برای تأمین الکترون می‌باشد و روش دوم استفاده از یک زوج گالوانیک مناسب می‌باشد. در شکل‌های ۳۶ و ۳۷ به صورت شماتیک این روش‌ها نشان داده شده‌اند.

در شکل ۳۶ حفاظت کاتدی یک تانک در زیر زمین به وسیله روش جریان اعمالی نشان داده شده‌است. در این شکل تانک به قطب منفی مولد جریان مستقیم و قطب مثبت مولد به یک آند خنثی (مثل گرافیت و یا آهن قراضه) متصل گردیده‌است. محل اتصال کابل به تانک و الکتروود خنثی باید به دقت عایق گردد تا از نشت جریان جلوگیری شود. معمولاً آند بوسیله پشت‌بند^۱، که شامل پودر کک، گچ یا بنتونیت می‌باشد پوشیده می‌شود تا برقراری جریان الکتریکی بین زمین و آند آسان تر برقرار گردد. جریان الکتریکی از زمین (الکترولیت) وارد تانک گردیده و سبب کاهش خوردگی آن می‌گردد.



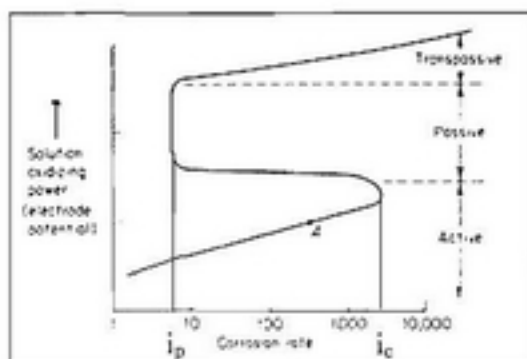
برخلاف این حالت در شکل ۳۷ حفاظت کاتدی توسط زوج گالوانیک نشان داده شده است. در این حالت دیگر آند، حالت غیر مصرفی نداشته و در طول مدت زمان از آن کاسته می‌شود و در حقیقت این الکتروود، الکتروود مصرفی می‌باشد. به همین دلیل به این نوع الکتروود، آند قربانی شونده^۱ گفته می‌شود زیرا با قربانی شدن خود سبب حفاظت از فلز دیگر (کاتد) می‌شود. در انتخاب الکتروود مصرفی باید دقت کرد که این الکتروود باید نسبت به فلزی که قرار است حفاظت شود فعال‌تر بوده تا با خورده شدن خود، جریان لازم برای حفاظت فلز دیگر را تأمین کند. معمولاً از سه فلز آلومینیم، منیزیم و روی استفاده می‌شود. با توجه به مقاومت الکتریکی محیطی که در آن قرار است عمل حفاظت انجام پذیرد از هر کدام از این الکتروودها و یا آلیاژ این عناصر با اندازه و وزن‌های مختلف استفاده می‌گردد. گاه برای حفاظت از یک لوله مدفون در خاک استفاده از چندین آند مصرفی ضروری به نظر می‌رسد. در حفاظت کاتدی تجهیزات زیر زمین باید دقت کافی مبذول داشت. اگر چند سازه در نزدیکی هم زیر زمین باشند و مبنای محاسبات برای حفاظت کاتدی تنها برای یکی از این سازه‌ها باشد، آنگاه با توجه به اینکه جریان حفاظتی علاوه بر سازه مورد نظر به بقیه سازه‌ها نیز می‌رسد، در بقیه سازه‌ها این جریان سبب بروز خوردگی می‌گردد. به این جریان اصطلاحاً جریان سرگردان^۲ می‌گویند که در طراحی‌های حفاظت کاتدی باید لحاظ گردد [۳].

۱- Sacrificial Anode

۲- Stray-current

۴-۵- حفاظت آنودی

برخلاف حفاظت کاتدی، در این نوع از حفاظت سعی بر آن است تا فلز تا حد قابل قبولی خورده شود تا بر روی سطح فلز یک لایه محافظ اکسیدی پسیو تشکیل شود. به این ترتیب بعد از تشکیل این لایه پسیو، عمل حفاظت در برابر خوردگی توسط این لایه انجام خواهد گرفت. با توجه به مکانیزم حفاظت می توان به این نکته اشاره کرد که این حفاظت فقط برای فلزاتی قابل انجام می باشد که از شرایط اکتیو-پسیو تبعیت می کنند. همانطور که در شکل ۳۸ نشان داده شده است.



شکل ۳۸: شماتیک کردار پلاریزاسیون یک فلز اکتیو-پسیو [۳].

در ابتدا باید به فلز مقداری جریان آنودی اعمال کرد تا به جریان i_c برسد. در این حین روی سطح فلز یک لایه پسیو تشکیل می گردد. و بعد از این مرحله جریان افت پیدا کرده و برای ادامه حفاظت باید جریان بسیار کوچک i_p بر روی فلز اعمال گردد تا این فیلم محافظ، حفظ گردیده و از فلز در برابر خوردگی محافظت کند [۳].

۴-۶- پوشش ها

یکی دیگر از راههای محافظت از فلز در برابر خوردگی استفاده از پوشش های مقاوم در برابر خوردگی می باشد. این پوشش ها دامنه وسیعی از مواد مختلف از مواد فلزی تا پلیمری و سرامیکی را شامل می گردد. معمولاً هدف از پوشش دادن فلز ایجاد یک مانع بر سر راه محیط خورنده می باشد تا

دسترسی به سطح فلز برای یون های مهاجم، سخت شده و واکنش های خوردگی انجام نپذیرند. رنگ، ضد زنگ، انواع روکش ها، فولاد گالوانیزه، فولاد قلع اندود همگی از این قانون تبعیت می کنند. برای اعمال پوشش بر روی سطح فلز راه های مختلفی وجود دارد که بسته به نوع فلز و پوشش انتخاب می گردند.

۵- راه های ارزیابی خوردگی

برای بررسی خوردگی و میزان خسارات آن باید پارامترهای کمی وجود داشته باشد. در قسمت های قبلی به برخی از این روش ها به صورت موردی اشاره گردید. در این قسمت نام چند روش متداول آورده می شود.

- تست دوره ای
- تست مه نمکی
- پلاریزاسون خطی
- پلاریزاسون تافل
- تست امپدانس
- تست نويزالکتروشیمیایی

البته علاوه بر این روش ها روش های جدیدتری نیز وجود دارد که بسته به حساسیت کار می توان از آنها استفاده کرد [۳۱].

مراجع

- ۱- D. L. Piron, the electrochemistry of corrosion, McGraw-Hill book company, USA, ۲۰۰۰.
- ۲- Cost of corrosion, supplement to materials performance, July ۲۰۰۲.
- ۳- M.G. Fontana, corrosion Engineering, ۳rd Ed., McGraw-Hill book company, USA, ۱۹۸۷.
- ۴- D. A. Jones, principles and prevention of corrosion, Macmillan Publishing Company, USA, ۱۹۹۲.
- ۵- S.N.Banerjes, An Introduction to science of corrosion and Its Inhibition, oxonion press PVT. LTD., India, ۱۹۸۵.
- ۶- R. W.Revie, uhlig's corrosion handbook, ۲nd Ed., John Wiley and sons, USA, ۲۰۰۰.
- ۷- N.A. Mariano and D. Spinelli, Stress corrosion cracking of stainless steel used in drill collars Materials Science and Engineering A, Volume ۳۸۵, Issues ۱-۲, ۱۵ November ۲۰۰۴, Pages ۲۱۲-۲۱۹.
- ۸ -Q. J. Peng, J. Kwon and T. Shoji, Development of a fundamental crack tip strain rate equation and its application to quantitative prediction of stress corrosion cracking of stainless steels in high temperature oxygenated water, Journal of Nuclear Materials, Volume ۳۲۴, Issue ۱, ۱ January ۲۰۰۴, Pages ۵۲-۶۱.
- ۹- Rokuro Nishimura and Yasuaki Maeda, Stress corrosion cracking of type ۳۰۴ austenitic stainless steel in sulphuric acid solution including sodium chloride and chromate, Corrosion Science, Volume ۴۶, Issue ۲, February ۲۰۰۴, Pages ۳۴۳-۳۶۰.



- ۱۰- Jane Deakin, Zehua Dong, Benjamin Lynch and Roger C. Newmanm, De-alloying of type ۳۱۶ stainless steel in hot, concentrated sodium hydroxide solution Corrosion Science, Volume ۴۶, Issue ۹, September ۲۰۰۴, Pages ۲۱۱۷-۲۱۳۳.
- ۱۱- European Welding Engineer Course, EWF ۰۵-۴۰۹-۹۴