

# مهندسی خوردگی

## و حفاظت از فلزات

کتابی برای: دانشجویان مهندسی خوردگی،  
مهندسی مواد، مهندسی نفت،  
مهندسی شیمی، مهندسی مکانیک

دکتر منصور فرزام

استادیار دانشکده مهندسی نفت اهواز  
دانشگاه صنعت نفت  
عضو موسس و هیئت مدیره انجمن خوردگی ایران

# مهندسی خوردگی و حفاظت از فلزات

تألیف: دکتر منصور فرزام

- عضو مؤسس و هیئت مدیره انجمن خوردگی ایران
- رئیس انجمن خوردگی استان خوزستان
- رئیس کتابخانه دانشکده مهندسی نفت اهواز
- معاون پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده مهندسی نفت اهواز
- عضو هیئت علمی دانشگاه صنعت نفت دانشکده مهندسی نفت اهواز

فرزام، منصور، ۱۳۴۰ -  
مهندسی خوردگی و حفاظت از فلزات / تالیف  
منصور فرزام. — تهران: موسسه چاپ و انتشارات  
یادواره کتاب، ۱۳۷۸.  
[۲۹۷] ص.: مصور، جدول، نمودار.  
ISBN 964-5543-26-6 ریال ۱۵۰۰۰.  
فهرستنويسي بر اساس اطلاعات قيپا .  
كتابنامه : ص. [۲۹۷].  
۱. خوردگی. الف. عنوان.

۶۲۰ / ۱۱۲۲۳

TA462/۹۹

۰۶۰-۲۲۰۶-۷۸۷۸

کتابخانه ملی ایران



### موسسه انتشارات یادواره کتاب

صندوق پستی: ۳۷۴۴ / ۱۹۳۹۵ یا ۱۳۱۴۵ / ۸۱۳

تلفن: ۰۶۱۹۹۸۳ - ۲۶۶۳۱۵

نام کتاب: مهندسی خوردگی و حفاظت از فلزات

تألیف: دکتر منصور فرزام

چاپ تحسیت: ۱۳۷۸

تیراز: ۳۰۰ سخنه

چاپخانه: هما

لینتوگرافی: وفا

قیمت:

حق چاپ برای ناشر محفوظ است.

## بنام خدا

بیا ای شیخ و از خمخانه ما  
شرابی خور که در کوثر نباشد  
که علم عشق در دفتر نباشد  
 بشوی اوراق اگر همدرس مایی

اینک که پس از چندین سال تلاش مستمر و انجام تحقیقات مستقل کتاب خورده‌گی و حفاظت از  
فلزات تألیف دوست و همکار عزیزمان جناب آقای دکتر منصور فرزام، استاد محترم دانشکده  
نفت اهواز و مسئول انجمن خورده‌گی استان خوزستان به چاپ می‌رسد، چادرد تا از زحمات این  
عزیز فرزانه تشکر و سپاسگذاری بنماییم.

انجمن خورده‌گی ایران بسیار مفتخر است که توانسته است در مدت عمر هفت ساله خود شاهد  
چاپ ششمین اثر علمی در زمینه مسائل خورده‌گی باشد. محتوای کتاب حاضر از نظر موضوعی  
چنان انتخاب شده است که کلیه دانشجویان مقاطع کارشناسی و کارشناسی ارشد و همچنین  
مدیران فنی و مسئولین بازرگانی فنی واحدهای مختلف صنعتی می‌توانند از آن بهره‌مند شوند.  
منابع این کتاب، جزء موثیق‌ترین کتبی است که تاکنون در جهان به چاپ رسیده و برای اکثر  
قریب باتفاق افرادی که با علم خورده‌گی آشنا بی دارند، شناخته می‌باشد. انجمن خورده‌گی ایران  
مجددآ از زحمات جناب آقای دکتر منصور فرزام تشکر و قدردانی نموده و از خالق متعال برای  
نامبرده آرزوی سلامتی و موفقیت می‌نماید.

باتشکر

سید محمود کثیریها

رئیس انجمن خورده‌گی ایران

دکتر منصور فرزام در سال ۱۳۴۰ در اهواز متولد شد. دبستان، مدرسه راهنمایی و دبیرستان را در همان شهرستان به پایان رسانید. سپس در سال ۱۳۵۷ جهت ادامه تحصیل عازم کشور انگلستان شدند و پس از اخذ لیسانس مهندسی مکانیک، فوق لیسانس متالوژی و دکترای متالوژی - مکانیکی به مدت دو سال در مقطع فوق دکتری به ادامه تحصیل پرداختند. تحقیقات دوران فوق لیسانس و دکترا و فوق دکترا نامبرده در زمینه های خوردگی از نوع تخریب هیدروژنی، خوردگی تنشی، خوردگی خستگی و کاویتاسیون بوده است. در سال ۱۳۶۹ به ایران مراجعت نمودند و در دانشگاه صنعت نفت مشغول به تدریس و تحقیق شده اند. نامبرده تا به حال مقالات متعددی را منتشر نموده اند و در برگزاری سمینار های خوردگی و مهندسی شیمی همکاری داشته اند و دروس مختلفی را تدریس نموده اند که می توان از آنجمله، خوردگی فلزات، حفاظت از خوردگی فلزات، علم مواد، آزمون های غیر مخرب، مقاومت مصالح، استاتیک و ... را نام برد.

## فهرست مطالب

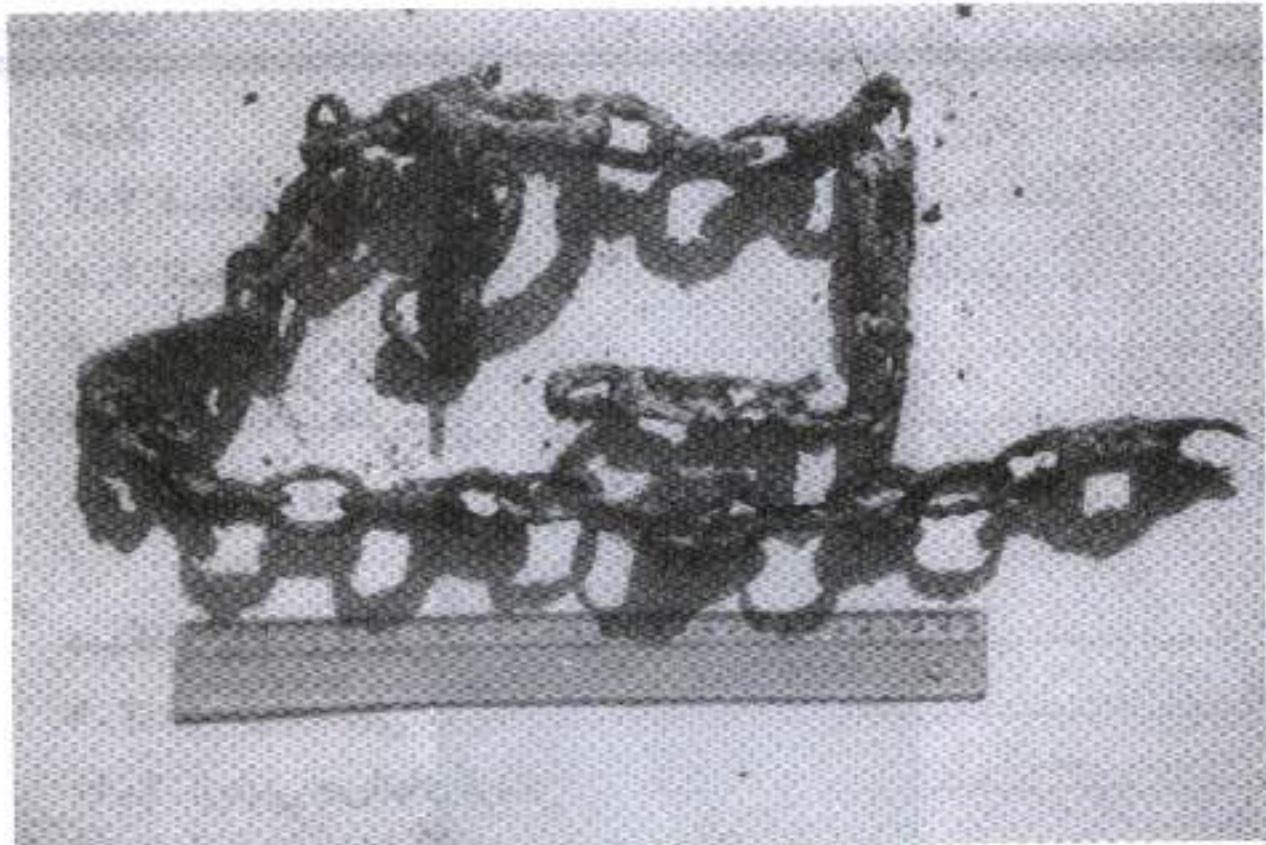
صفحه	عنوان
۱۱	مقدمه
۱۷	فصل اول: الکتروشیمی خوردگی در دمای پایین
۱۹	خوردگی، یک باتری الکتروشیمیایی
۲۲	۱-۱: ترمودینامیک
۲۷	۱-۲: سینتیک
۲۹	۳-۱: اندازه پتانسیل یک پل الکتروشیمیایی
۳۰	۳-۱-۱: پتانسیل استاندارد
۳۱	۴-۱: اندازه گیری جریان یک پل الکتروشیمیایی
۳۵	۴-۱-۱: نمودار ایوان (پلاریزاسیون)
۴۰	۴-۱-۲: نمودار پوریه
۴۳	فصل دوم: انواع فرمهای خوردگی
۴۶	۱-۲: خوردگی یکنواخت
۵۳	۲-۲: خوردگی شیاری
۵۵	۲-۳: خوردگی گالوانیکی
۵۹	۴-۲: اگسفولاتیون
۶۰	۴-۵: روی زدایی

صفحه	عنوان
۶۱	۲-۶: خوردگی گرافیتیک
۶۱	۲-۷: خوردگی حفره‌ای
۶۴	۲-۸: تخریب هیدروژنی
۶۹	۲-۸-۱: تاول هیدروژنی
۶۹	۲-۸-۲: ترک القایی هیدروژنی
۷۱	۲-۸-۳: تردی هیدروژنی
۷۲	۲-۹: خوردگی تنشی
۷۲	۲-۹-۱: پیدایش ترک در خوردگی تنشی
۷۵	۲-۹-۲: مکانیک شکست
۸۱	۲-۹-۳: مکانیزم پیشروی ترک خوردگی تنشی
۸۴	۲-۹-۳-۱: اثرات ترمودینامیکی جهت اکسیداسیون آندی
۸۵	۲-۹-۳-۲: اثرات ترمودینامیکی جهت تردی هیدروژنی
۸۵	۲-۹-۴: خوردگی تنشی از نوع سولفیدی
۸۷	۲-۹-۵: خوردگی تنشی از نوع کلراید
۸۸	۲-۱۰: خوردگی خستگی
۹۲	۲-۱۰-۱: پیدایش ترک خستگی
۹۵	۲-۱۰-۲: پیشروی ترک خستگی
۹۹	۲-۱۰-۳: شناخت سطوح شکست
۱۰۱	۲-۱۱: کاویتمیون
۱۰۳	۲-۱۲: خوردگی فرتینگ
۱۰۴	۲-۱۳: خوردگی بیولوژیکی
۱۰۹	فصل سوم: روش‌های پیشگیری از خوردگی
۱۱۱	۱-۱-۳: مقاومت فولادهای کربنی در برابر خوردگی
۱۱۱	الف-۱-۱-۳: مقاومت فولادهای کربنی در برابر خوردگی اتمسفری
۱۱۲	ب-۱-۱-۳: مقاومت فولادهای کربنی در برابر خوردگی عمومی
۱۱۳	ج-۱-۱-۳: مقاومت فولادهای کم آلیاژ اما با مقاومت بالا در برابر خوردگی

صفحه	عنوان
۱۱۴	۵ - ۱ - ۳: مقاومت فولادهای کربنی کلد شده در برابر خوردگی
۱۱۴	۵ - ۱ - ۳: مقاومت فولادهای زنگ نزن در برابر خوردگی
۱۱۴	۵ - ۱ - ۲ - ۱: فولادهای زنگ نزن آستینیتی
۱۱۶	۵ - ۱ - ۲ - ۲: فولادهای زنگ نزن فریتیک
۱۱۶	۵ - ۱ - ۲ - ۳: فولادهای زنگ نزن مارتنتیک
۱۱۷	۵ - ۱ - ۲ - ۴: فولادهای زنگ نزن پیر سختی شده
۱۱۷	۵ - ۱ - ۳: مقاومت چدن در برابر خوردگی
۱۱۸	۵ - ۱ - ۴: مقاومت نیکل و آلیاژهای آن در برابر خوردگی
۱۱۹	۵ - ۱ - ۴ - ۱: آلیاژ Ni - Cu (مونال)
۱۱۹	۵ - ۱ - ۴ - ۲: آلیاژ Ni - Mo (هیستولی)
۱۱۹	۵ - ۱ - ۴ - ۳: آلیاژ Ni - Cr - Fe (اینکوئل)
۱۲۰	۵ - ۱ - ۳: مقاومت مس و آلیاژهای آن در برابر خوردگی
۱۲۰	۵ - ۱ - ۵ - ۱: برنج (Cu - Zn)
۱۲۱	۵ - ۱ - ۵ - ۲: برنز فسفری (Cu - P یا Cu - Sn)
۱۲۱	۵ - ۱ - ۵ - ۳: برنز آلومینیومی (Cu - Al)
۱۲۲	۵ - ۱ - ۳: مقاومت آلومینیوم و آلیاژهای آن در برابر خوردگی
۱۲۳	۵ - ۲ - ۳: پوششها
۱۲۵	۵ - ۲ - ۱: تمیز نمودن سطوح
۱۲۷	۵ - ۲ - ۲: پوششها فسفاته
۱۲۸	۵ - ۲ - ۳: پوششها کروماته
۱۲۸	۵ - ۲ - ۴: پوششها فلزی
۱۲۹	الف - ۴ - ۳: آبکاری به روش الکتروشیمیایی
۱۳۱	ب - ۴ - ۲ - ۳: پوشش با استفاده از مشعل
۱۳۱	ج - ۴ - ۲ - ۳: ورق چسبانی گرم (کلد)
۱۳۲	د - ۴ - ۲ - ۳: غوطه وری در مذاب
۱۳۲	ه - ۴ - ۲ - ۳: رسوبات گازی
۱۳۳	ر - ۴ - ۲ - ۳: نفوذ اتمی

صفحه	عنوان
۱۳۳	س - ۴ - ۲ - ۳: تغییرات سطح با روش الکتروشیمیایی
۱۳۴	ع - ۴ - ۲ - ۳: تغییرات سطح با اشعه لیزر
۱۳۴	م - ۴ - ۲ - ۳: پوشش‌های سرامیکی
۱۳۵	۱ - ۵ - ۲ - ۳: پوشش‌های اورگانیکی
۱۳۵	۱ - ۵ - ۲ - ۳: اجزاء رنگ
۱۳۸	۲ - ۵ - ۲ - ۳: پوشش‌های دیگر
۱۳۹	۳ - ۵ - ۲ - ۳: پوشش‌های جدید بخصوص مورد استفاده در صنایع نفت و گاز
۱۴۰	۴ - ۵ - ۲ - ۳: آزمایشات لازم بر روی پوشش‌های اورگانیک
۱۴۱	۳ - ۳ - ۳: حفاظت کاتدی
۱۴۱	۱ - ۳ - ۳ - ۳: حفاظت کاتدی به روش جریان اعمالی
۱۴۲	۲ - ۳ - ۳ - ۳: فاکتورهای مورد نظر جهت طراحی سیستم حفاظت کاتدی
۱۴۲	۳ - ۳ - ۳ - ۳: رابطه مقاومت، جریان و پتانسیل با یکدیگر
۱۴۵	۴ - ۳ - ۳ - ۴: اندازه‌گیری پتانسیل
۱۴۵	۵ - ۳ - ۳ - ۵: اندازه‌گیری شدت جریان
۱۴۶	۶ - ۳ - ۳ - ۶: اندازه‌گیری مقاومت زمین
۱۵۰	۷ - ۳ - ۳ - ۷: طراحی بستر آندی
۱۵۱	۸ - ۳ - ۳ - ۸: حفاظت کاتدی به روش آند فداشونده
۱۵۲	۹ - ۳ - ۳ - ۹: حفاظت آندی
۱۵۳	۴ - ۳ - ۴ - ۴: ممانعت‌کننده‌های شیمیایی
۱۵۳	۱ - ۴ - ۳ - ۴: ممانعت‌کننده‌های معدنی
۱۵۵	۲ - ۴ - ۳ - ۴: ممانعت‌کننده‌های آلی
۱۶۱	فصل چهارم: بازرسی خوردگی و آزمونهای غیر مخرب
۱۶۰	دستگاههای در حین جریان
۱۶۰	۱ - ۴: مقاومت سنج
۱۶۷	۲ - ۴: دستگاه پلاریزاسیون خطی
۱۶۸	۳ - ۴: دستگاه هیدروژنیاب

صفحه	عنوان
۱۷۰	۴-۴: دستگاه مافوق صوت
۱۷۴	۴-۵: اشعه ایکس
۱۸۲	۴-۶: اشعه گاما
۱۸۳	۴-۷: دستگاه پ هاش سنج
۱۸۳	۴-۸: کوین گذاری
<b>دستگاههای بدور از جریان</b>	
۱۸۴	۴-۹: اکروستیک سنجی
۱۸۵	۴-۱۰: آزمایش جریانهای گردابی
۱۸۶	۴-۱۱: آزمایش مغناطیسی با استفاده از براده آهن
۱۸۹	۴-۱۲: آزمایش رنگ نافذ
۱۹۱	۴-۱۳: دیگر روشها
<b>فصل پنجم: تحقیقات و علت یابی</b>	
(۱) تأثیر خوردگی، خوردگی خستگی و خوردگی تنشی در سیمهای فولادی با استحکام بالا	
۱۹۷	۱۹۳
(۲) خوردگی تنشی از نوع کلرايد تیغه‌های خشککن P.V.C پتروشیمی آبادان	
(۳) بازررسی فنی مخازن تحت فشار هوا و آب و روغن کوره‌های ذوب و ریخته‌گری شرکت فولاد خوزستان	
۲۳۷	۲۲۳
(۴) اکسیداسیون دمای بالای دیگ حوضچه خط گالوانیزه شرکت نورد لوله اهواز	
۲۴۹	۲۰۱
(۵) خوردگی کشتی یدک کش پتروشیمی بندر امام	
۲۵۱	۲۵۳
(۶) کاویتاسیون و عملکرد فلزات آهنی و غیر آهنی	
۲۶۳	۲۸۳
(۷) تخریب هیدروژنی، مکانیزم و عملکرد	
(۸) بررسی مکانیزمهای شکست چند قطعه مهندسی مورد استفاده در صنعت نفت	
۲۹۷	مراجع



زنگیری رهاسده در آبهای ساحلی پتروشیمی بندر امام



سایش در لوله سیستم آب خنک کننده شرکت فولاد خوزستان

## مقدمه

خوردگی یعنی از بین رفتن مواد، از دست دادن جرم آنچنان که شکل ظاهری با تغییر اندازه‌های هندسی دگرگون گردد. حتی تغییرات در خواص مکانیکی از قبیل کاهش مقدار کشن و یا استحکام نیز می‌توانند نتیجه خوردگی باشند.

خوردگی را عموماً به دو دسته دمای پایین و دمای بالا تقسیم نموده آنها را خوردگی از نوع تر خشک (Dry) نیز نامند. خوردگی در دمای پایین: (Low Temperature Corrosion) و یا خشک (Dry) نیز نامند. خوردگی در دمای بالا (Wet) تابع واکنشهای الکتروشیمیایی بوده که خود با بالا رفتن دما شتاب می‌گیرد. خوردگی دمای بالا تابع واکنشهای الکتروشیمیایی بوده که خود با بالا رفتن دما شتاب می‌گیرد. خوردگی دمای بالا (High Temperature Corrosion) که آن را اکسیداسیون دمای بالا نیز نامند در دماهای بالاتر از ۲۰۰°C صورت پذیرفته باز از ماهیت الکتروشیمیایی برخوردار است. در این نوع برخلاف خوردگی دمای پایین که در محیطهای مایع اتفاق می‌افتد فلز در محیطهای گازی، گازهای سولفور یا اکسیژن، به سولفید و یا اکسید خود تبدیل می‌گردد. در دماهای پایین نیز عناصر با خوردگی شدن به پایداری رسیده، محصولاتی تشکیل می‌دهند که به شکل سولفات، اکسید یا فسفات و در برخی از موارد به صورت هیدرات (همراه با آب) موجود می‌باشند.

خوردگی را می‌توان با استفاده از اصل انرژی Energy Concept مورد بررسی قرار داد. اکسید فلزاتی همانند Al، Fe، Pb یا با کمک انرژی فسیلی و یا الکتریکی در مجاورت کربن احیاء می‌گردند:



انرژی لازم جهت احیاء در دمای ذوب بر حسب انرژی آزاد گیب  $G$  تعیین گردیده برای فلزات مختلف متفاوت است:

	$\Delta G \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$	Oxidation	Reduction	Reduction
		25°C	25°C	Melting
PbO	- 190		+ 190	+ 160
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 740		+ 740	+ 365
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 1580		+ 1580	+ 1380

مقدار انرژی مورد نیاز جهت احیاء به ساختمان اتمی، نوع پیوند اتمی (یونی، کوالانسی و...) و نهایتاً عدد اتمی بستگی داشته با اشتیاق مجدد فلز خالص جهت ترکیب و اکسیداسیون رابطه مستقیم دارد. به لحاظ متالوژیکی ساختمان میکروسکوپی نیز بر خوردگی فلزات تأثیر می‌گذارد. ناهمگنیهای میکروسکوپی، مرز دانه‌ها، ناخالصیها و آلیاژها همگی از نظر پتانسیل شیمیایی با یکدیگر تفاوت داشته، نسبت به هم کاتدها و آندهای متعددی ایجاد می‌نمایند. عناصر ناخالصی همانند H، N و... با قرار گرفتن در نقاط مختلفی از ساختمان میکروسکوپی خوردگی را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

روش‌های تولید نیز بر خوردگی تأثیر می‌گذارند، فلزات به هنگام عملیات سرد همانند نورد، پرس و... تغییرات ساختاری پیدا نموده انرژی نهفته تغییر یافته تجمع نابجاییها افزایش می‌یابد. در عملیات گرم، نوردگرم، اگسترودن و... فعل و انفعالات میکروسکوپی متعددی اتفاق افتاده تجمع ناهمگن می‌تواند خوردگی را تشدید نماید (Segregation یا Banding).

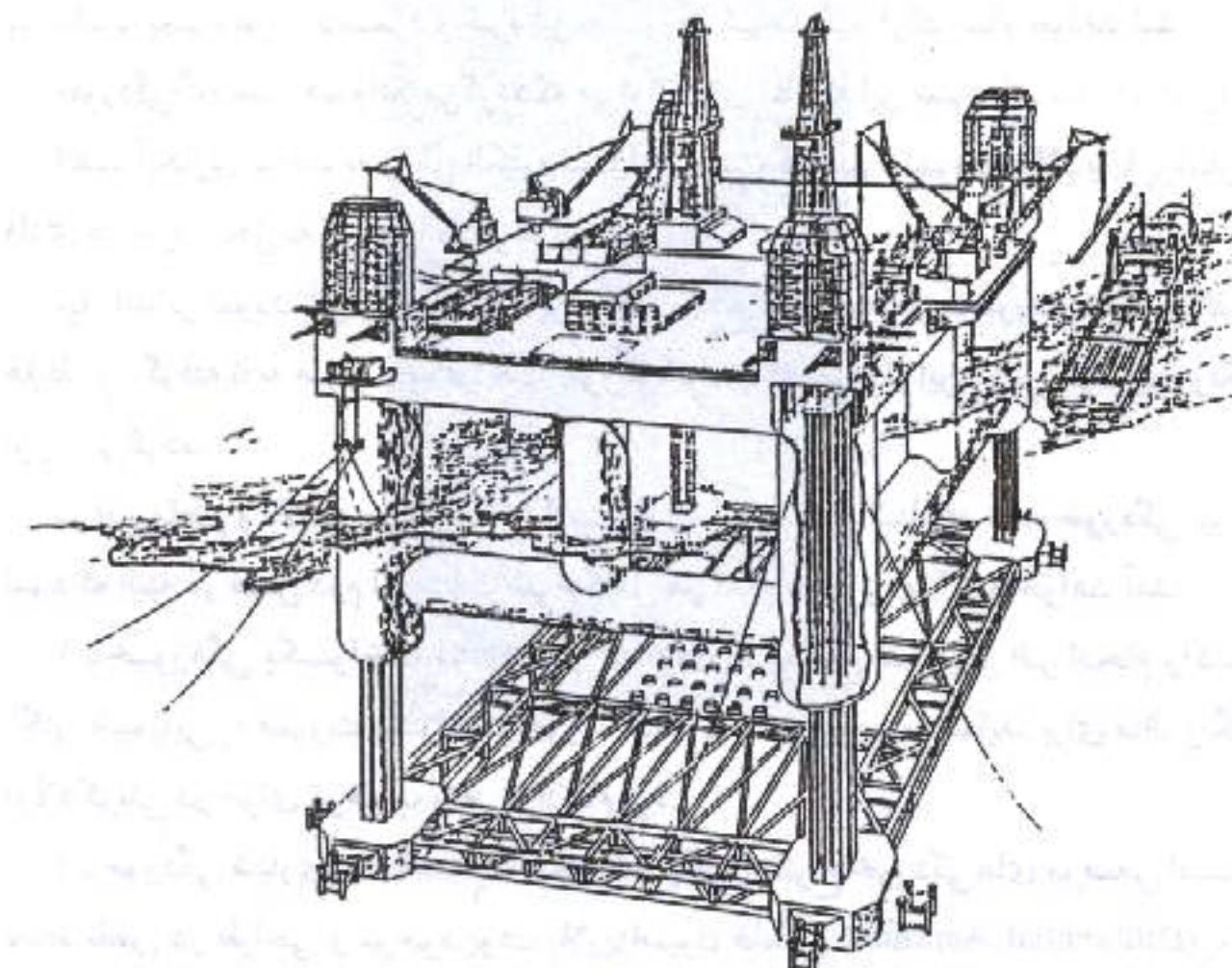
خوردگی می‌تواند شکل ظاهری را تغییر داده نقره را کدر نماید و یا سبب زنگ زدن فولاد گردد، این تغییرات می‌توانند گستردگی گردیده موجبات تغییرات در اندازه‌ها و یا باعث ایجاد ترک در قطعات مهندسی را فراهم آورده باعث از کار افتادن دستگاهها، خطوط تولید و نهایتاً پلها، پالایشگاهها و خیره گردد.

همانگونه که اشاره شد خوردگی چه در دمای بالا و چه در دمای پایین وابسته به جنس ماده، روش ساخت، چگونگی طراحی و نیز خواص محیط تماس است.

افزودن ترکیبات آلیاژی باعث تغییر خواص واکنشگرای می‌گردد برای مثال فولادی که دارای ۱۸٪ کرم باشد نسبت به فولاد کربنی در محیط‌های خنثی و اسیدهای اکسید کننده از

مقاومت بیشتری برخوردار است.

نحوه بکارگیری قطعات در ساختمانهای مهندسی، پل‌ها، سکوی دریایی و اسکله‌ها بر نوع و شتاب خوردگی تأثیرگذارده طول عمر آنها نیز تعیین می‌گردد.



شکل ۱: سکوی دریائی در کاربردی خورنده

ترکیبات شیمیایی؛ در صد نمک دریا، نحوه حفاظت از خوردگی در کنار دیگر عوامل طول عمر قطعات را مشخص می‌نمایند.

بدون داشتن محیطی شیمیایی نمی‌توان انتظار خوردگی را داشت. محیطی واکنشگرا چه در دمای پایین و چه در دمای بالا موجب از دست دادن جرم و تغییر ابعاد مهندسی می‌گردد.

pH محلول یکی دیگر از فاکتورهای بارز تأثیرگذاری محیط به حساب می‌آید. pH خنثی مختص آب بین ۷ تا ۷.۵ باعث سرعت مشخصی از خوردگی در فلزاتی همانند فولاد گردیده و به هنگام اسیدی و یا بازی شدن محلول شدت خوردگی با توجه به جنس و خواص فلز تغییر یافته انواع رسوبات تشکیل شده بر روی سطح بر سرعت جرم زدایی و دیگر فاکتورهای خوردگی مؤثر خواهد بود.

خوردگی چه در دمای پایین و چه در دمای بالا سالانه میلیاردها ریال خسارات وارد می‌آورد که البته خسارات غیرمستقیم آن از خسارات مستقیم به مراتب گرانتر است. یعنی تعویض پروانه پمپ سانتریفیوژ نه تنها هزینه‌ای را برای خود قطعه دربرمی‌گیرد (هزینه مستقیم) بلکه قطع جربان، باز و بسته شدن پمپ، هزینه دستمزد وغیره نیز به صورت غیرمستقیم گرانتر تمام خواهد شد.

خوردگی گاه مفید هم واقع می‌گردد که می‌توان برای مثال به این شیوه‌های سازنده اشاره نمود:  
الف: آبکاری فلزات به روش الکتروشیمیایی جهت گالوانیزه نمودن فولاد و یا پوشش دادن فلزی همچون نیکل به کرم و یا دیگر موارد.

ب: آندایز نمودن الومینیوم که در این روش سطح الومینیوم در مجاورت اسید سولفوریک غلیظ قرار گرفته تا به صورت یکنواخت خوردگ شود، با استفاده از این روش الومینیوم رنگی نیز تولید می‌گردد.

در این مقطع و مقدمه می‌توان به خلاصه‌ای از انواع مهم و شناخته شده خوردگی نیز اشاره نمود که البته در فصل دوم این کتاب شرح کامل هر کدام به طور جداگانه خواهد آمد:

۱- خوردگی یکنواخت (Uniform Corrosion): سطح فلز بر اثر انجام واکنشهای الکتروشیمیایی به صورت یکنواخت خوردگ شده، ایجاد رسوب می‌نماید؛ برای مثال زنگ زدن فولاد کربنی در هوای مرطوب را می‌توان نام برد.

۲- خوردگی شیاری (Crevice Corrosion): یکی از انواع خوردگی‌های موضعی است که به لحاظ نقص در طراحی و موجود بودن پلاریزاسیون غلطی (Differential Aeration) به وقوع پیوسته برای مثال می‌توان خوردگی در گوشه‌هایی از بدنه پمپها یا کمپرسورها را نام برد.

۳- خوردگی گالوانیکی (Galvanic Corrosion): زمانی که دو یا چند فلز با جنسهای متفاوت و یا ساختمانهای میکروسکوپی متفاوت در محیطی خورنده ارتباط داشته باشند یکی آند عمل نموده و خوردگ می‌شود و دیگری به عنوان کاتد عمل می‌نماید و باقی خواهد ماند. از این نوع خوردگی لوله‌های گالوانیزه مثال خوبی است که روی روکش شده آند عمل می‌نماید.

۴- اگزفولاسیون (Exfoliation): به خصوص در آلیاژهای الومینیوم ورق شده اتفاق افتاده به دلیل به وجود آمدن جهت خاص کریستالی و پیدایش پدیده تگسجر Texture بوقوع می‌پیوندد.

۵- روی زدایی (Dezincification): مختص آلیاژهای برنجی است، در این نوع از خوردگی روی وارد محلول گردیده مس بر روی سطح باقی می‌ماند، سطح فلز قرمز رنگ می‌گردد.

۶- گرافیت‌شدن (Graphitization): مختص چدن است، آهن الکترون از دست داده وارد محلول می‌گردد تیجتاً گرافیت بر روی سطح باقی می‌ماند.

- ۷- خوردگی حفره‌ای (Pitting Corrosion): بنا به موجودیت ناهمگنیهای سطحی و محیط خورنده سطح حفره - حفره می‌گردد. عملیات عمیق‌تر شدن حفره‌ها خودکار (Autocatalytic) پیشنهاد شده است (فصل دوم).
- ۸- تخریب هیدروژنی (Hydrogen Degradation): هیدروژن در فلزات نفوذ نموده خواص مکانیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد نهایتاً به شیوه‌هایی که در فصل دوم قید خواهد شد باعث شکست قطعات می‌گردد.
- ۹- خوردگی تنشی (Stress Corrosion): تحت تنشهای مکانیکی؛ نهفته، استاتیکی و یا دینامیکی و در محیطی خورنده قطعات مهندسی پاییتر از استحکام تسلیم می‌شکنند. ترک یا به دنبال مرز دانه‌ها و یا از بین دانه‌های خواهد گذشت.
- ۱۰- خوردگی خستگی (Corrosion Fatigue): همانند خوردگی تنشی عمل می‌نماید با این تفاوت که تنشهای واردہ از نوع سیکلی و متناوب خواهند بود.
- ۱۱- کاویتاسیون (Cavitation): اضمحلال جبابی است که بر اثر سرعت زیاد و افت فشار به فشار بخار (Vapour Pressure) باعث ایجاد هزاران هزار حباب میکروسکوپی می‌گردد تا در فشارهای بالاتر با از بین رفتن حباب‌ها باعث وارد آمدن ضربه و ساییدگی بر جداره گردند. اگر با محیط خورنده توأم گردد عمر قطعات را به سرعت کاهش خواهد داد، از بین رفتن و ساییدگی پره پمپها نمونه‌های خوبی از اضمحلال جبابی به شمار می‌آیند.
- ۱۲- سایش (Erosion): باز همانند کاویتاسیون پدیده‌ای مکانیکی است که بر اثر برخورد ذرات معلق موجود در سیال با بدنه موجبات ساییدگی را فراهم می‌آورد. شدت و ضعف خورنده محیط نیز بر سایش تأثیر می‌گذارد و پدیده خوردگی سایشی (Erosion - Corrosion) را موجب می‌گردد.
- ۱۳- خوردگی بیولوژیکی (Biological Corrosion): جلبکها و صدفهای دریایی پس از چسبیدن به سازه‌ها و کشتی‌ها می‌توانند موجبات خوردگی موضعی را فراهم آورند. اماً بسیار پر اهمیت‌تر فعل و انفعال باکتریهای میکروارگانیکی است که با ایجاد اسید و یا دیگر مکانیزم‌ها موجبات ایجاد انواع خوردگی‌ها را فراهم می‌آورند.
- ۱۴- دیگر فرمهای خوردگی همانند خوردگی فرتینگ (که در فصل دوم اشاره خواهد شد) نیز موجودند که شباهت زیادی از نظر عملکرد به یک یا چند نوع از انواع فوق خواهند داشت.
- دکتر منصور فرزام

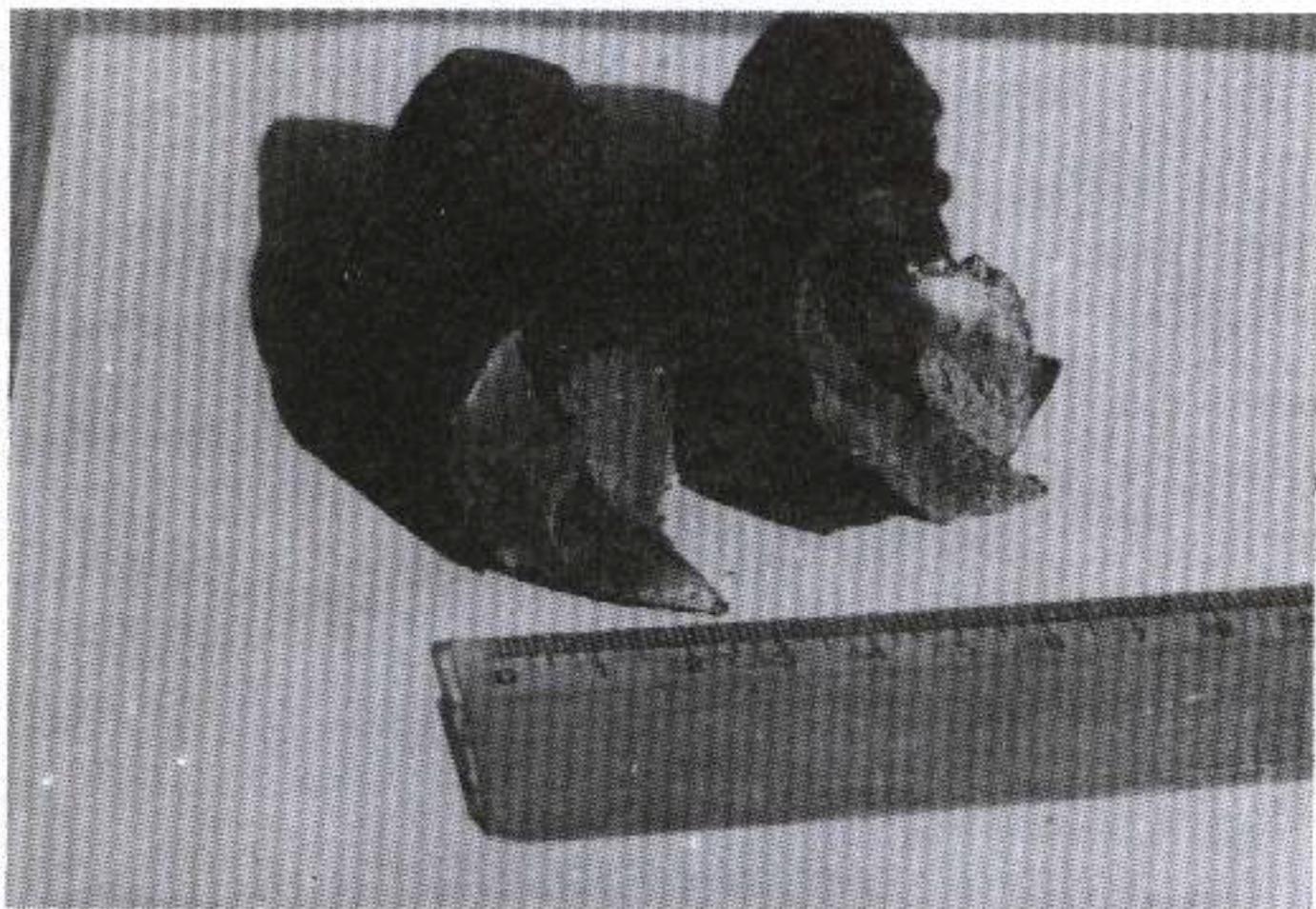
## مراجع (References)

- 1 - Corrosion Engineering, M.G. Fontana, 1987.
- 2 - The Science and Engineering of Materials, D.R. Askeland 1990.
- 3 - Environmentally Assisted Fracture of Wire Ropes for Offshore Application, Ph.D. Thesis, M. Farzam 1990.
- 4 - ASM, Metals Handbook: Corrosion, Vol.13, 1992.
- 5 - Corrosion Atlas, E.D.D. During, Vol. 1,2, 1991.
- 6 - Corrosion & Corrosion Protection Handbook, P.P. Schweitzer.
- 7 - Corrosion Monitoring in Industrial Plants using Non-Destructive Testing & Electrochemical Method, Moran / Labine, 1986.

۸- کلیه مراجعی که در فصل پنجم کتاب قید شده‌اند.

# فصل اول

الکتروشیمی خوردنگی در دمای پایین



مبله گرد ساختمانی

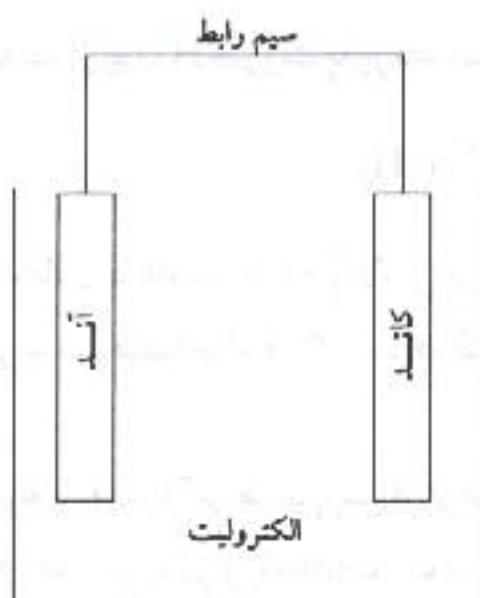
## فصل ۱

### الکتروشیمی خوردگی در دمای پایین

### Low Temperature Corrosion Electro-Chemistry

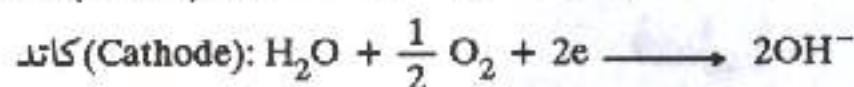
#### ۱- خوردگی، یک باتری الکتروشیمیایی

خوردگی را معمولاً می‌توان با استفاده از یک باتری الکتروشیمیایی تشریح نمود، یک پیل از آند، کاتد، الکترولیت و رابط آند و کاتد تشکیل شده است. در آند مصرف فلز (تولید الکترون) و در کاتد مصرف الکترون (احیاء یونهای کاتیونی) انجام می‌پذیرند. پس آند و کاتد لازم و ملزم یکدیگر بوده سیم رابط پدیده انتقال الکترونها را میسر و الکترولیت باعث به حرکت درآمدن یونها می‌گردد.

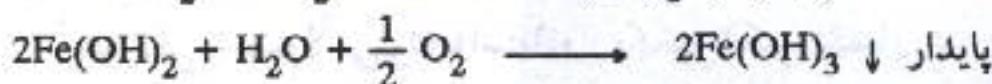


شکل ۲: یک باتری الکتروشیمیایی

معمولًا تمام انواع خوردگی‌ها به جز کاویتاسیون و در مواردی نیز خوردگی بیولوژیک تابع واکنشهای آندی و کاتدی ذیل می‌باشد.



در آند الکترون آزاد شده، کاتیونها  $M^{n+}$  وارد محلول الکترولیت گردیده و به سمت کاتد به حرکت درمی‌آیند. در کاتد الکترون به مصرف می‌رسد تا عمل احیاء صورت پذیرد. اگر  $O_2$  یا  $H^+$  و یا عناصری احیاء پذیر موجود باشند این الکترونها مصرف می‌گردند. برآیند دو واکنش کاتدی و آندی می‌توانند تولید رسبوب نمایند: اگر برای مثال آهن در نظر گرفته شود، در محیطی خنثی و حاوی آب، طبق واکنش ذیل هیدروواکسید آهن حاصل خواهد شد:



از دیگر واکنشها می‌توان واکنش روی در اسید کلریدریک را نام برد:



در این واکنش احیاء با استفاده از یون  $H$  صورت پذیرفته مصرف الکترون را انجام می‌دهد:



افزایش عدد والانس روی معادل با کاهش عدد والانس در کاتد است در نتیجه سرعت اکسیداسیون روی در آند برابر با سرعت احیاء در کاتد بوده کاهش یکی، دیگری را نیز کند می‌نماید.

گاز سولفید هیدروژن که همراه با نفت یا گاز طبیعی پس از ترخیص از مخازن زیرزمینی توسط لوله‌های فولادی حمل می‌گردد در کنار آب شور و یا بخارات آب سریعاً با  $Fe$  واکنش می‌نماید:



در اینجا آهن اکسید و  $H$  احیاء شده است.

در کنار اسیدهای معدنی، اسیدهای آلی همانند  $HCOOH$  (اسید فرمیک) و یا

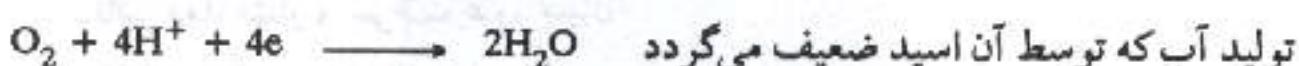
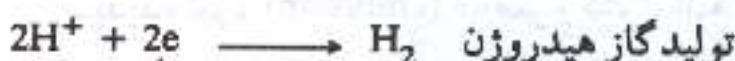
(اسید استیک) در صنعت موجودند که در مقایسه با اسیدهای معدنی تقریباً از خورندگی کمتری برخوردارند.

کلاً باید گفت: که در آند همیشه این واکنش اتفاق می‌افتد:



اما واکنشهای کاتدی به چهار دسته ذیل تقسیم می‌گردند:

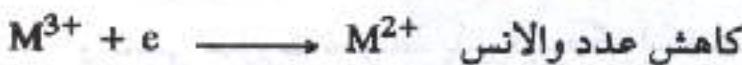
الف - محیطهای اسیدی:



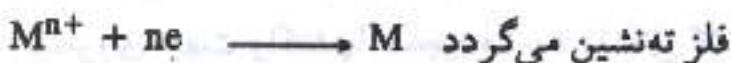
ب - محیطهای بازی و ختشی:



ج - مجاورت یون ناخالصی:



د - رسوب فلزات:



برای مثال می‌توان به واکنش زیر توجه نمود:



در پالایشگاهها و یا کارخانجات پتروشیمی و دیگر صنایع؛ در لوله‌ها و محفظه‌های فلزی و به محض عبور سیال از نقطه‌ای به نقطه‌ای دیگر گاه ناخالصیهای فلزی  $M^{n+}$  در حال انتقال در موقعیتی مناسب احیاء می‌گردند.

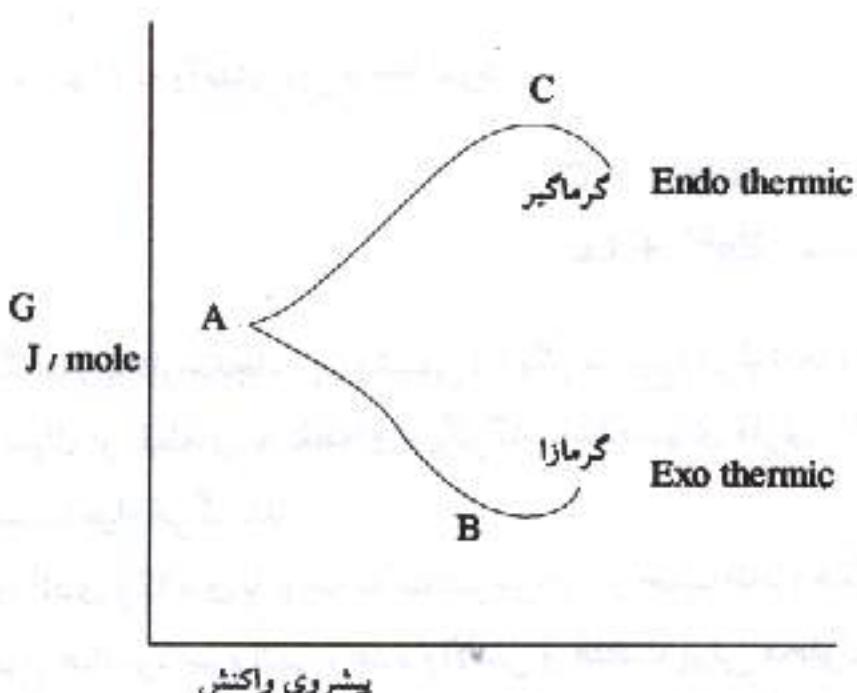
واکنشهای آندی و کاتدی با توجه به عناصر موجود و جهت انجام عمل اکسیداسیون و احیاء و وابسته به نوع عناصر، جرم اتمی، عدد والانس و غلظت یونی محلول، در کنار دما و فشار، ترکیبات حاصله و خواص این ترکیبات همگی بر سرعت و نوع واکنشهای الکتروشیمیابی تأثیر می‌گذارند. حتی کیفیت و جغرافیای میکرونی سطح فلزات هم بر شدت خورندگی مؤثرند (توبوگرافی).

این پدیده را در قالب ترمودینامیک و سینتیک مورد بررسی قرار می‌دهند. امروزه بحثی به عنوان سینتیک الکترود (Electrode Kinitics) که با توجه به عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی، خوردگی و مکانیسمهای آن را در نوک ترکها، حفره‌ها و سطوح بررسی می‌نماید موجود است و منظور از تعریف آن ارتباط دادن:

- نوع واکنش‌ها و پیامدهای آنها
- نوع ترکیبات حاصله و خواص آنها
- پدیده نفوذ (Diffusion) عناصر و کنترل آنها
- تأثیر دما، فشار و سرعت عبور سیال
- غلظت عناصر و ناخالصیها
- اتصال حلقه‌های گمشده در ارتباط ترمودینامیک و نفوذ (سینتیک).

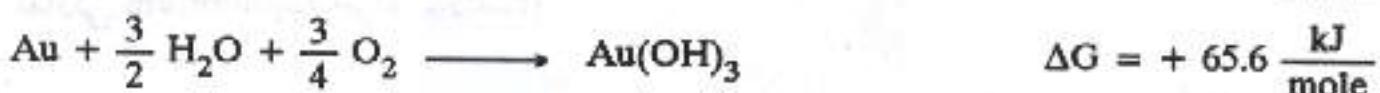
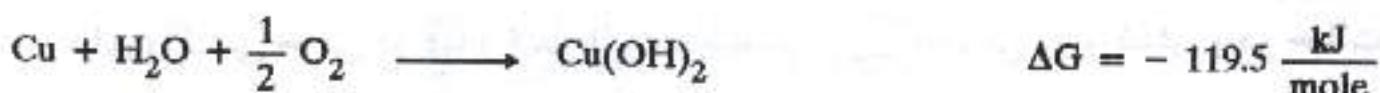
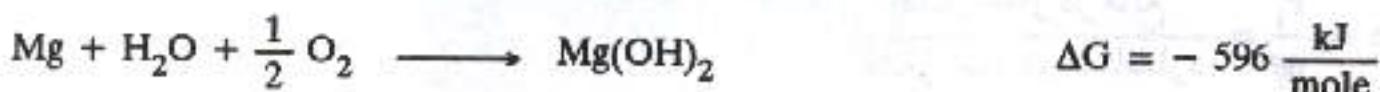
### ۱-۱ ترمودینامیک (Thermodynamics)

واکنشی صورت نخواهد پذیرفت مگر آنکه همراه با تغییرات انرژی باشد که این تغییرات در انرژی را با استفاده از انرژی آزاد گیب (Gibb's Free Energy)  $\frac{J}{mole}$  نشان می‌دهند تا نسبت به پیش روی جهت واکنشها سنجیده شود (شکل ۳).



شکل ۳: تغییرات G نسبت به جهت پیش روی واکنش

گرمایگر هستند (میر AC) که می‌توان مثالهای ذیل را در این خصوص نوشت:



که به طبع  $\Delta G$  مثبت همانند آنچه برای Au است نشانه گرمایگر بودن آن است.

از قوانین ترمودینامیک:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

است که تغییرات انرژی آزاد گیب  $\Delta G$  معادل با تغییرات در انرژی نهان انتالپی  $\Delta H$  (Enthalpy)  $\frac{\text{J}}{\text{mole}\cdot\text{k}}$ ، دما  $T_K$  و اندازه برخورد اتمها یا انتروپی  $\Delta S$  ( $\frac{\text{J}}{\text{mole}\cdot\text{k}}$ ) را نشان داده و سرعت و میل به واکنش را تعیین می‌کند.

پایداری یک عنصر در مقابل خوردگی به جرم اتمی و عدد والانس و نهایتاً همان انتالپی  $H$  بستگی داشته با افزایش دما و بدون در نظر گرفتن اثرات عوامل سیتیکی همانند رسوبات و یا تأثیر ناخالصیها، طبق فرمول فوق  $\Delta G$  مورد نیاز واکنش کاهش می‌باید.

البته مقدار و غلظت عناصر واکنشگرا نیز بر سرعت و نوع واکنشها تأثیر دارند، برای مثال فولادهای کربنی در مجاورت اسید سولفوریک غلیظ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  آهسته‌تر از  $\text{H}_2\text{SO}_3$  رقیق خوردگی می‌شوند. یا غلظت سولفور خالص S بر روی خوردگی فولاد تأثیر گذارده اکسیداسیون آن را تسريع می‌بخشد. همچنین غلظت یون کلر  $\text{Cl}^-$  بر خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن و یا آلومینیوم تأثیر می‌گذارد. این چنین اثراتی با تغییرات pH محلول و پتانسیل خوردگی همراه خواهند بود.

در نتیجه هرچقدر که درصد یا تعداد مولهای عنصری؛  $n$  در یک واکنش خاص افزایش یابند به لحاظ ترمودینامیکی واکنش سریعتر به پیش رفته تغییرات در انرژی  $\Delta G$  افزایش خواهد یافت. این واقعیت را با دو نوع فعالیت (Activity) نشان می‌دهند:

الف - فعالیت رولت:  $a$

ب - فعالیت هانری:  $h$

فعالیت که از قوانین هانری و فشار بخار Vapour Pressure در مایع ترجیح شده است برابر با نسبت فشار بخار عنصر در محلول به فشار بخار در حالت استاندارد فرض می‌گردد که حالت

استاندارد، فشاری برابر با یک اتمسفر دارد. در نتیجه برای عنصر  $i$ :

$$a = \frac{P_i}{P_i^\theta} = \frac{\text{فشار بخار در مایع}}{\text{فشار بخار در استاندارد}}$$

برای واکنشی خاص در دما و فشار ثابت و مینیمم انرژی مصرفی در واکنش و در حالت تعادلی Equilibrium خواهیم داشت:

$$\Delta G_i = \Delta G_i^\theta + RT \ln \frac{P_i}{P_i^\theta}$$

که  $\Delta G_i$  برای حالت استاندارد برای عنصر  $i$  در مراجع آورده شده است. در دمای خاص  $T$  و با ثابت گازهای خاص  $R$  برای فعالیت خاص  $a$  مقدار  $\Delta G_i$  محاسبه می‌گردد. که در واکنش فرضی:



ثابت تعادل آن  $K$  برابر است با:

$$K = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

مقدار انرژی مصرفی در واکنش از رابطه زیر به دست خواهد آمد:

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

اگر قرار باشد به جای فشار نسبی  $P$  از مولارته استفاده گردد:

$$K = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b}$$

پس:

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b}$$

در نتیجه برای عنصر  $i$ :

$$\Delta G_i = \Delta G_i^\theta + RT \ln \{i\}$$

که  $\{i\} = a$  و جهت صرف دقت بیشتر و پیشگیری از خطأ در محاسبات از ضریب فعالیت  $\gamma$  نیز استفاده می‌گردد.

$$\gamma = \frac{\{i\}}{\{i\}_M} = \frac{a}{M}$$

که [a] همان غلظت بر حسب مولاریته است که با ضرب شدن در لامقدار فعالیت  $\alpha$  حاصل خواهد شد.

از طرفی هر دو نوع فعالیت‌های قید شده یعنی  $a$  و  $n_i$  اندازه‌ای بین صفر تا یک را دارند که محلول اشباع دارای فعالیت یک ( $a = 1$ ) است. برای تعدادی از مولهای عنصر  $i$ :

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \sum n_i \ln a$$

البته با در نظر گرفتن حالت تعادلی برای مقدار بخار در گاز و مقدار بخار در محلول می‌توان نوشت که مقدار نسبی انرژی آزاد مولار: Partial molar Free Energy یا همان پتانسیل شیمیایی  $\mu$ : Chemical Potential است:

$$\mu = \frac{dG}{dn} = \frac{\text{مقدار جزئی انرژی}}{\text{تعداد کمی از مولها}}$$

یا می‌توان نوشت که تغییرات در  $G$  نسبت به تغییرات در تعداد مولهای واقع در واکنش برابر است با همان پتانسیل واکنش مثلاً با بالارفتن غلظت یونهای  $Cu^{2+}$  در واکنشی فرضی  $dG$  افزایش یافته در نتیجه پتانسیل حاصله افزایش می‌یابد که در قالب فرمول زیر بهتر بیان می‌گردد:

$$\Delta G = - ZFE$$

رابطه پتانسیل یک واکنش فرضی  $E$  با انرژی واکنش  $G$  تابع الکترو والانس  $Z$  و عدد فارادی 96500 است، جایگزین نمودن این رابطه در رابطه قبلی  $\Delta G$  فرمول مهم نرنست (Nernst) را حاصل می‌نماید:

$$- E = - E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln a$$

با اقتباس از حالت استاندارد است که معمولاً از جداول Force Series: E.M.F. Motive Electro که در آن اشتیاق اکسیداسیون عناصر نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن سنجیده می‌شود به دست می‌آید. می‌توان اختلاف پتانسیل دو نصف پیل آند و کاتد را با استفاده از فرمول نرنست اماً در حالت تعادلی به دست آورد:

$$\Delta E = E_{\text{پیل دانیال آند}} - E_{\text{کاتد}} = E_{\text{پیل آند}} - E_{\text{کاتد}}$$

$$\Delta E = (E_{\text{پیل آند}} - E_{\text{کاتد}}) - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{آنده}}}{a_{\text{کاتد}}}$$

پس تفاوت در  $E$  یک تفاوت مطلق خواهد بود بدون در نظر گرفتن علامت منفی اغلب آندها. که البته می‌توان فاکتور pH را هم به فرمول نرنست افزود:

$$\Delta E = \Delta E_{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{آند}}}{a_{\text{کاتد}}} - pH$$

فرمول نرنست به آسانی جهت محاسبات الکتروشیمیایی استفاده شده و با حالات تجربی مقایسه می‌گردد. یکی از موارد بسیار مهم کاربرد آن جهت محاسبه فشار نسبی گاز هیدروژن (فعالیت آن) حاصل از فعل و انفعالات گاز ترش ( $H_2S$ ) است.

برای مثال استفاده محاسباتی از فرمولهای فوق الذکر به شرح ذیل است:

$$\Delta G_{\circ} = - ZFE \quad \text{الف -}$$



$$\Delta G_{\circ} = - 2(96500) (1.137)$$

$$\Delta G_{\circ} = - 219.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \quad \text{انرژی آزاد شده استاندارد}$$

$$\Delta E = \Delta E_{\circ} - \frac{0.059}{Z} \log \frac{a(\text{oxid.})}{a(\text{red.})} \quad \text{یا} \quad \Delta E = \Delta E_{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a(\text{oxidation})}{a(\text{reduction})} \quad \text{ب -}$$



$$\Delta E_{\circ} = E_{\circ}^{Co} - E_{\circ}^{Ni}$$

$$\Delta E_{\circ} = - 0.282 - (- 0.236)$$

$$\Delta E_{\circ} = - 0.046$$

$$|\Delta E_{\circ}| = - 0.046 = \Delta E_{\circ}$$

و اگر غلظت عنصر (مولارت):

$$Co^{2+} = 0.1 \text{ M} \quad Ni^{2+} = 1 \text{ M}$$

$$\Delta E = 0.046 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{1}$$

$$\Delta E = 0.076 \text{ V}$$

## ۲ - ۱ سینیتیک (Kinitics)

سینیتیک که در تعریف، حرکت، برخورد و جابجایی اتمها و مولکولها را در برمی‌گیرد با دو جنبه متفاوت تحت بررسی قرار می‌گیرد:

## الف - سینیتیک الکترود (Electrode Kinitics)

## ب - ماکروسینیتیک (Macro - Kinitics)

اماً ترمودینامیک شیمیایی (Chemical Thermodynamics) که در قسمت قبل مورد بحث و بررسی قرار گرفت در سینیتیک هم کاربرد دارد. سینیتیک الکترود تابع انواع پلاریزاسیون‌ها (فصل دوم) و نوع رسوبات (Corrosion Products) می‌باشد. اصول ترمودینامیک که بر پایه حالت‌های تعادلی (Equilibrium) بنیان شده است حالت‌های غیرتعادلی ناشی از سینیتیک الکترود را در بر نمی‌گیرد (In-equilibrium). سرعت نفوذ عناصری که در واکنش شرکت می‌نمایند با تغییر غلظت، مقاومت الکتریکی سیال و ولتاژ پیل تغییر یافته سرعت خوردگی را کاهش و یا افزایش می‌دهند.

از علم شیمی به یاد آورده می‌شود که اگر دو نصف الکترود نقره یکی با غلظتی از یون نقره  $O.1M$  و دیگر  $1M$  به هم متصل گردند، جریان الکترونها از ظرف  $O.1M$  به طرف الکترود  $1M$  به حرکت درخواهد آمد. رسوبات سطحی می‌توانند باعث کند شدن و یا افزایش سرعت خوردگی گردیده منشاء شروع ترکهای سطحی و یا عامل تشدید کننده پیشروی ترک در خوردگی تشنج و یا خوردگی خستگی باشند (فصل دوم).

رسوباتی همانند  $CaCO_3$  که بر روی فولاد و در آب تشکیل می‌گردند ارتباط با محیط را کاملاً قطع نموده شدت خوردگی را کاهش می‌دهند. این به دلیل یکپارچگی لایه رسوب و نفوذ ناپذیری آن است.اماً در مجاورت گاز ترش ( $H_2S$ ) بر روی فولاد،  $FeS$  تشکیل می‌گردد، متخلخل و نفوذپذیر است و نسبت به  $CaCO_3$  از چسبندگی ضعیفتری نیز برخوردار است در نتیجه موجب پیدایش خوردگی حفره‌ای شده خود  $FeS$  به عنوان قطب کاتد نسبت به فولاد عمل می‌نماید و واکنشهای احیاء را تسريع می‌بخشد. معمولاً در مجاورت سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) مقداری سولفور  $S$  هم وجود دارد که اگر بر روی فولاد رسوب نماید موجبات افزایش واکنشهای آندی را فراهم می‌آورد.

با گذشت زمان استوکیومتری (Stoichiometry) سولفید هیدروژن تغییر می‌نماید مثلاً به  $FeS_2$ ، که گاه تغییرات  $pH$  و پتانسیل در نوک ترک و یا حفره نیز به همین تغییرات و یا در حضور رسوبات ارتباط دارند. یکی از انواع واکنشهای احیاء همان تولید هیدروژن است، تصاعد گاز

هیدروژن از سطح و یا نفوذ آن به درون فلز تابع عوامل سیستیکی می‌باشد. عوامل سطحی همانند وجود ناخالصیها، رسوبات یا صیقل آن به همراه اندازه پتانسیل بر تشکیل و آزادشدن جتابهای گاز هیدروژن مؤثرند. هر چقدر جتابهای گاز هیدروژن سریعتر متصاعد شود شدت مصرف الکترونها در واکنش احیاء یافته بوده شتاب خوردگی افزایش می‌یابد. به همین ترتیب تأثیر عوامل سیستیکی فولاد بر روی نفوذ هیدروژن به درون فولاد و یا دیگر فلزات شدت و ضعف تأثیر هیدروژن بر خواص مکانیکی فلزات را کنترل خواهند نمود.

هیدروژن بر روی خوردگی تنشی و خوردگی خستگی فلزات اثر داشته در برخی از فلزات همانند فولاد به تنهایی موجبات شکست آنها را نیز فراهم می‌آورد (فصل دوم).

جهت کنترل هیدروژن، آرسنیک As و یا آنتیمونی Sb به محلول افزوده شده و یا با کنترل pH و یا پتانسیل مقدار تصعید و یا نفوذ هیدروژن را کنترل می‌نمایند.

همانگونه که از بحث فوق تیجه گرفته می‌شود سینتیک بخش غیرتعادلی را در بر می‌گیرد که شامل عوامل ترمودینامیکی (pH و پتانسیل) می‌گردد. این فاکتورها به انضمام تغییرات سرعت که برخورد اتمها را در بردارد با فرمول ترمودینامیکی:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

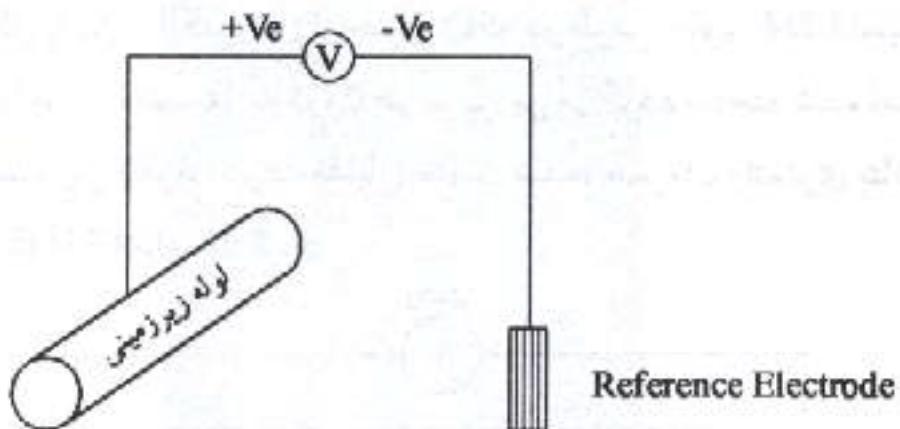
تعريف می‌گردند که به شکل تکامل یافته و با نام معادله نرنست در قسمت قبل معرفی گردید. با افزایش دما و سرعت، انتروپی افزایش می‌یابد، در تیجه انرژی مورد نیاز واکنش کاهش می‌یابد.

سیالی که با عدد رنولد (Re) (به مکانیک سیالات مراجعه شود) بالای حرکت می‌نماید موجبات ایجاد برخوردهای اتمی و مولکولی بیشتری را فراهم آورده احتمالاً واکنشها را افزایش داده و موجبات کنده شدن رسوبات سطحی را فراهم می‌آورد، این مثالی از پدیده ماکروسینتیک است.

همچنین دما می‌تواند ثابت واکنشها (K) را تغییر داده شکل و خواص رسوبات را با ایجاد تغییرات کریستالوگرافیک (بلوری) و فیزیکی در ساختمان رسوبات تغییر دهد. رسوبات در جهت از دست دادن حرارت تشکیل و از نظر کریستالوگرافیک رشد می‌نمایند تا به اندازه‌ها و ابعاد فیزیکی خاص خود برسند. فاکتورهای فوق در مبدل‌های حرارتی، بویلرهای پمپها و غیره بر روی سرعت خوردگی تأثیر می‌گذارند، که همه ساله تحقیقات گوناگونی در این زمینه‌ها به عمل آمده و منتشر می‌گردند.

در تیجه سینتیک خوردگی می‌تواند بسیار پیچیده، مهم و غیرقابل پیش‌بینی باشد.

۳- اندازه پتانسیل یک پیل الکتروشیمیایی اختلاف پتانسیل دو نصف پیل آند و کاتد به طور تئوریک از فرمول نرنسن محاسبه می‌گردد، لیکن در عمل و با استفاده از ولتمتری با مقاومت بالا اندازه گرفته می‌شود. گاه این ولتاژ نسبت به یک الکترود مرجع به شکل زیر سنجیده می‌گردد:



شکل ۴: اندازه‌گیری ولتاژ با استفاده از الکترود مرجع

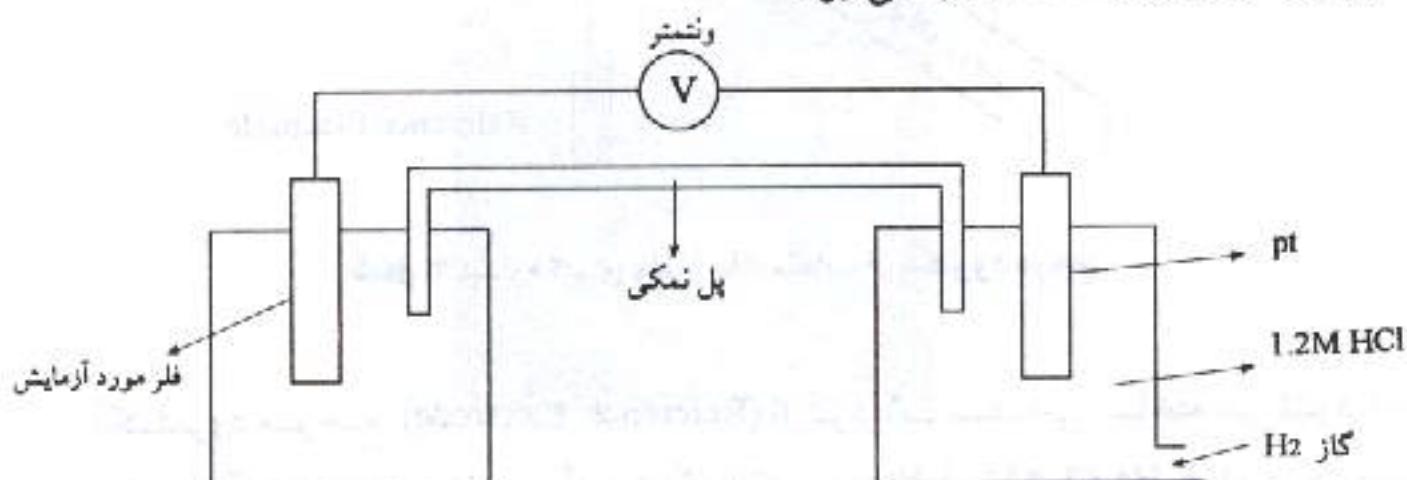
الکترود مرجع (Reference Electrode) از ترکیبات مختلفی ساخته می‌شود که معمولترین آنها جهت استفاده در آزمایشگاه الکترود کالامل  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  و در صنعت سولفات مس  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  است. اشتیاق فلزات به اکسیداسیون و در نتیجه افزایش عدد والانشان نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن (Standard Hydrogen Electrode) اندازه گرفته می‌شود و در جدولی که در قسمت بعد خواهد آمد نشان داده خواهد شد. این پتانسیل (E) در فرمول نرنسن قرار گرفته تا پتانسیل محاسبه شده با استفاده از فرمول، با آنچه که با استفاده از ولتمتر و الکترود مرجع اندازه گرفته می‌شود مقایسه گردد، که معمولاً دارای تفاوت شایانی می‌باشد. دلایل تفاوت‌ها بیشتر همانهایی هستند که در قسمت سینتیک مورد بحث قرار گرفت.

پس می‌توان نوشت که عوامل مؤثر بر  $\Delta E$  اندازه گرفته شده با ولتمتر تحت تأثیر سرعت سیال V، دما T، پتانسیل استاندارد E<sub>0</sub> (یا منظور همان طبیعت یک فلز است، یعنی در عمل مثلاً طلا اشتیاق کمتری به اکسیداسیون در مقایسه با فولاد دارد) و فعالیت a که تحت تأثیر غلظت یونی و pH می‌باشد خواهد بود. این عوامل با گذشت زمان تغییر خواهند نمود، پس پتانسیل ثابت نبوده و با گذشت زمان نیز تغییر خواهد کرد.

۱-۳-۱ پتانسیل استاندارد ( $E_{\text{h}}$ )

میل فلزات به اکسیداسیون را نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن (Standard Hydrogen Electrode; S.H.E) که در  $25^{\circ}\text{C}$  اندازه گرفته شده است و در جدولی به نام سری فلزات (Series of Metals) قرار می‌گیرند، می‌ستجند.

طبق شکل پایین از الکترودی از جنس Pt که در ظرفی حاوی ۱.۲M اسید کلریدریک به همراه گاز  $\text{H}_2$  که با فشار ۱ اتمفر به درون ظرف تزریق می‌گردد ساخته شده است که توسط یک پل نمکی به نصف پل (ظرف طرف مقابل) متصل شده، همزمان ولتمتری پتانسیل را مابین فلز مورد آزمایش و S.H.E اندازه می‌گیرد.

شکل ۵: دستگاه اندازه‌گیری  $E_{\text{h}}$ 

جدول ۱: مقدار پتانسیل استاندارد فلزات نسبت به S.H.E.

Metal	$E_{\text{h}}$ , V
Au / $\text{Au}^{3+}$	1.50
Pt / $\text{Pt}^{2+}$	1.20
Ag / $\text{Ag}^{+}$	0.80
Cu / $\text{Cu}^{2+}$	0.34
$\text{H}_2 / 2\text{H}^{+}$	0.00
Pb / $\text{Pb}^{2+}$	- 0.13
Fe / $\text{Fe}^{2+}$	- 0.44
Cr / $\text{Cr}^{3+}$	- 0.74
Zn / $\text{Zn}^{2+}$	- 0.76
Al / $\text{Al}^{3+}$	- 1.66
Li / $\text{Li}^{+}$	- 3.05

هرچقدر پتانسیل مثبت تر باشد اشتیاق به اکسیداسیون کمتر بوده، پایداری بیشتر است. فلزاتی که نسبت به هیدروژن (صفر) مثبت باشند را بی اشتیاق یا نجیب و آندسته‌ای که منفی تر هستند را مشتاق یا واکنشگرا نامند.

$E$  در فرمولهای مختلفی همانند نرنست کاربرد داشته با استفاده از جدول فوق می‌توان تشخیص داد که اگر در پل گالوانیکی فرضی، دو فلز به یکدیگر متصل گردند کدامیک خورده شده و به عنوان آند عمل می‌نماید و کدامیک باقی مانده و به عنوان کاتد واکنشهای احیاء بر روی آن انجام می‌پذیرد. اصولاً آندسته از فلزاتی که دارای  $E$  منفی تری باشند آند عمل می‌نمایند، مگر آنکه بنا به دلایل سیتیکی بطور غیرمعمول عمل نمایند. مثلاً آلومینیوم در محیطهای اکسید کننده لایه  $Al_2O_3$  تشکیل می‌دهد که کاملاً در آن شرایط حفاظت کننده است، اما این لایه در مجاورت  $Cl^-$  با تشکیل نمک آلومینیوم از بین می‌رود.

اگر  $Fe$  و  $Zn$  به یکدیگر متصل گردند،  $Zn$  که در جدول پتانسیلی برابر با  $V = 0.76$  - را دارد نسبت به  $Fe$  که از پتانسیلی برابر با  $V = 0.44$  - برخوردار است آند عمل نموده از بین می‌رود و البته آهن به عنوان کاتد و بر روی آن فقط واکنشهای احیاء صورت خواهد پذیرفت. از این پدیده جهت حفاظت فلزات استفاده شده پوششی نازک مثلاً از  $Zn$  بر روی  $Fe$  داده می‌شود که به آن حفاظت کاتدی به شیوه آند فدا شونده گویند (فولاد گالوانیزه) (فصل سوم).

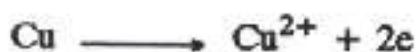
#### ۱-۴ اندازه‌گیری جریان یک پل الکتروشیمیابی

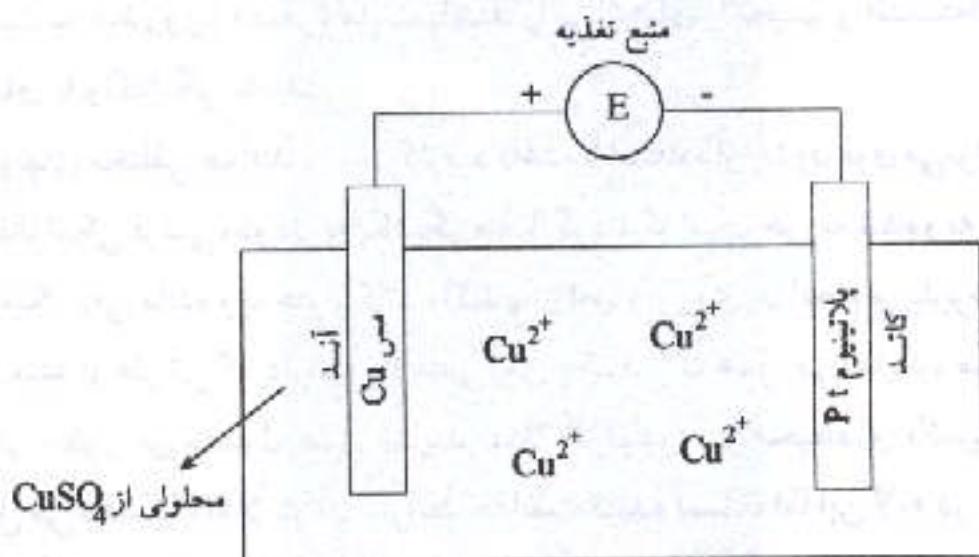
الکترونهای حاصل از واکنش آندی (قطب مثبت) به سمت کاتد (قطب منفی) حرکت نموده مقدار آنها یعنی جریان  $I$  بر حسب آمپر  $A$  توسط آمپر متری با مقاومت بسیار پایین اندازه گرفته می‌شود. طبق قانون اهم  $IR = E$  جریان  $I$  تابع اختلاف پتانسیل باتری  $E$  و مقاومت آن  $R$  می‌باشد. هرچقدر اختلاف پتانسیل باتری بیشتر گردد مقدار جریان آن نیز افزایش می‌یابد. هرچند که تولید الکترون در آند مقداری برابر با مصرف الکترون در کاتد دارد لیکن رابطه  $E$  و  $I$  در آند با کاتد متفاوت است. این تغییرات را می‌توان با استفاده از شبکه تافل (Tafel Slope) مورد بررسی قرار دارد.

اگر فرض نماییم که فلزی همانند  $Cu$  به صورت خالص در ظرفی حاوی محلولی اشباع از یونهای  $Cu^{2+}$  قرار گرفته است پس در آن عمل اکسیداسیون و احیاء به نسبت مساوی انجام می‌پذیرند:

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$$

حال اگر با قراردادن  $Cu$  به عنوان آند به شیوه گالوانیک و یا با وارد آوردن اختلاف پتانسیلی مثبت و با استفاده از یک منبع تغذیه و یا هر دو به سیستم وارد آید، واکنش از سمت چپ به پیش خواهد رفت:





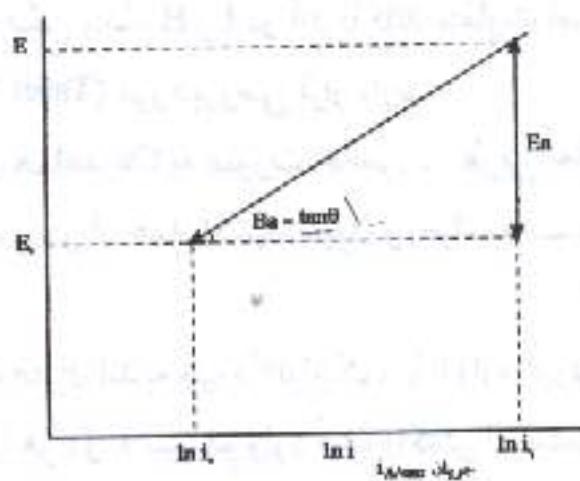
شکل ۶: پیلی که در آن  $\text{Cu}$  به عنوان آند عمل می‌نماید

هرچقدر پتانسیل مازاد آندی (Anodic Overpotential) (وارده توسعه منبع تغذیه بیشتر باشد  
پتانسیل آندی نیز افزایش می‌یابد:

پتانسیل مازاد آندی + پتانسیل استاندارد = پتانسیل آندی (پیل)

$$E = E_{\circ} + E_a$$

حال اگر  $i$  شدت جریان تعادلی متناسب با  $E$  یعنی پتانسیل آن در حالت استاندارد فرض گردد، مقدار جریان پیل آندی فوق  $i$  متناسب با افزایش  $E_a$  افزایش یافته در نتیجه  $E$  را افزایش خواهد داد: نتیجتاً رابطه  $i$  و  $E$  طبق دیاگرام ذیل توضیح داده می‌شود:



شکل ۷: رابطه  $i$  و  $E$  در حالت آندی

در حالت و موقعیت تعادلی که هیچ گونه پتانسیلی وارد نمی‌آید و در پتانسیلی معادل با  $E_0$  (از جدول ۱) جریانی برابر با  $i_0$  حاصل می‌شود. اما با وارد آوردن پتانسیل مازاد آندی  $E$ ، جریان نیز به افزایش می‌یابد. شیب این رابطه خطی را شیب تافل (Tafel Slope) نامند.

$$B_a = \frac{E_a}{\ln i_1 - \ln i_0} \quad \text{شیب تافل}$$

$$i_1 = i_0 \exp\left(\frac{E_a}{B_a}\right)$$

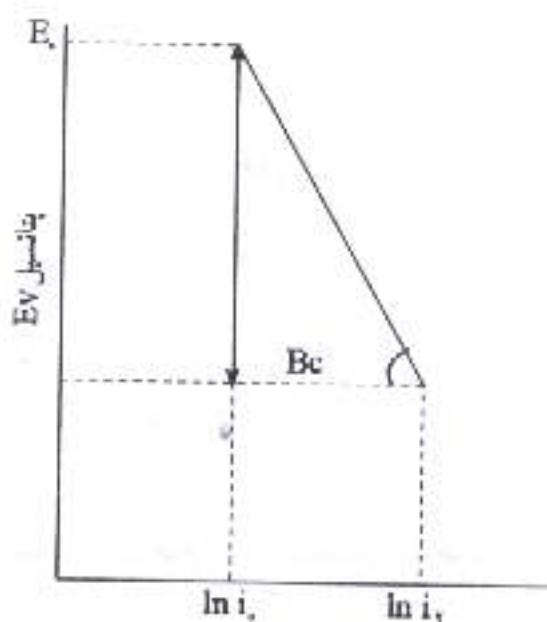
مقدار  $B_a$  برای فلزات مختلف متفاوت است اما به صورت تقریب اندازه‌ای حدود ۰.۰۳ را دارد. از آنجایی که با تغییر سطح مقطع مقاطع مقاومت الکتریکی تغییر می‌نماید، طبق رابطه اهم با تغییر مقاومت مقدار جریان هم تغییر خواهد نمود، به همین دلیل است که جریان اندازه گرفته شده بر حسب آمپر بر سانتیمتر مربع درج و محاسبه می‌شود. حال اگر در پیل فرضی دیگری عکس آنچه که در شکل ۶ آورده شده است در نظر گرفته شود مس احیاء می‌گردد:



با وارد آوردن پتانسیل مازاد کاتدی (Cathodic Overpotential) پتانسیل پیل کاتدی طبق فرمول ذیل محاسبه می‌گردد:

$$E = E_0 + E_c$$

که  $E_c$  همان پتانسیل مازاد کاتدی است، هر چقدر  $E$  افزایش یابد جریان حاصله از واکنش احیاء مس نیز افزایش می‌یابد، چگونگی تغییرات  $E$  با طبق نمودار ۸ نشان داده می‌شود:



شکل ۸: رابطه  $E$  و  $\ln i$  در حالت کاتدی

شیب تاول  $B_c$  در این حالت نیز شبیه به ناحیه آندی محاسبه می‌گردد:

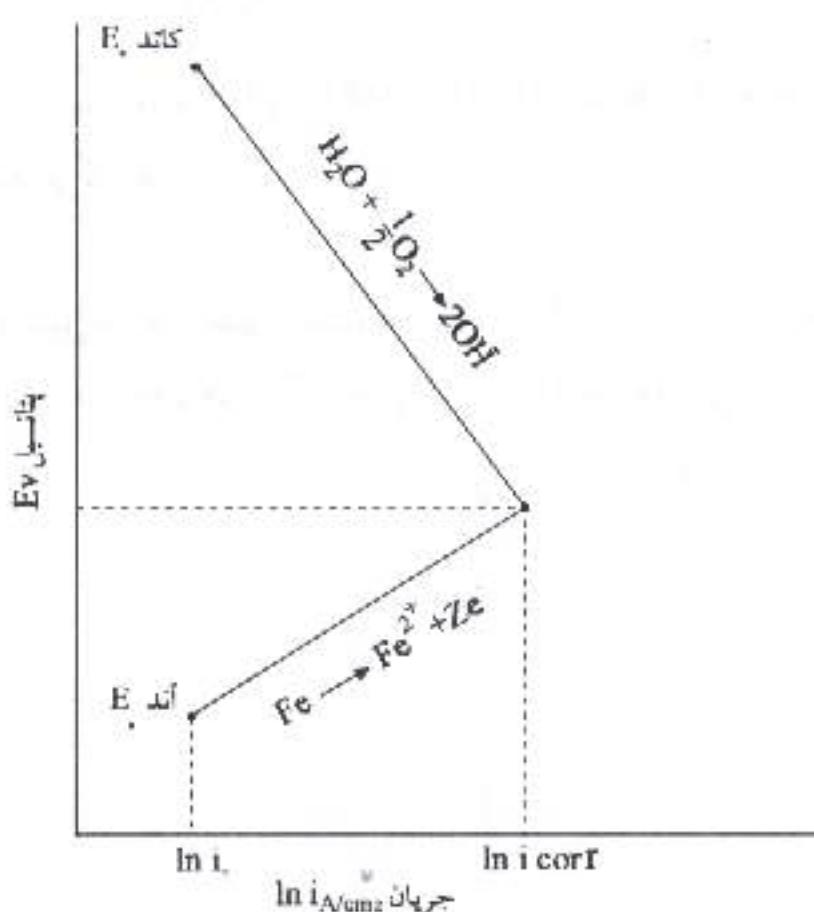
$$B_c = \frac{E_c}{\ln i_2 - \ln i_0}$$

$$i_2 = i_0 \exp \left( \frac{E_c}{B_c} \right)$$

مقدار  $E_c$  باز برای فلزات مختلف متفاوت است اما به صورت تقریب حدود 0.12 می‌باشد.

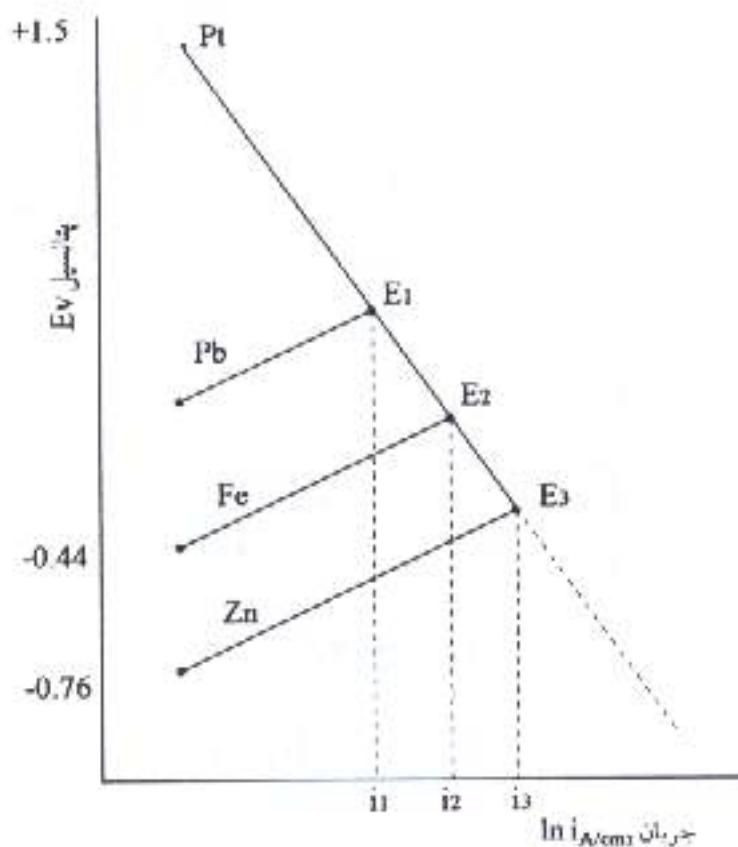
در هر حال اگه شاخص یک فلز در حالت استاندارد آن است اندازه‌ای ناچیز داشته و به طور تقریب مقداری حدود  $\frac{A}{cm^2} 10^{-5}$  دارد.

اگر تغیرات جریان آند و کاتد بر روی یک نمودار او  $E$  ترسیم گردند از برخورد دو خط آند و کاتد پتانسیل پل یا همان پتانسیل خوردگی  $E_{corrosion}$  به دست می‌آید که در آن نقطه وطبق نمودار ۹ جریانی برابر  $I_{corrosion}$  خواهد داشت.



شکل ۹: تقاطع آند و کاتد در دیاگرام ۱ –  $E$

اگر کاتدی فرضی مثلاً Pt ثابت نگه داشته شود و آند را از فلزات مختلف به آن متصل نمایند نقاط برخورد آند و کاتد و در نتیجه  $E$  و تغییر خواهند نمود: این مطلب در شکل ۱۰ ملاحظه می‌گردد. پل گالوانیک Zn - Pt جریانی بزرگتر از آن چه برای Pt - Pb و یا Pt - Fe هست را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰: تغییرات  $E$  و  $i$  در پیلهای گالوانیک

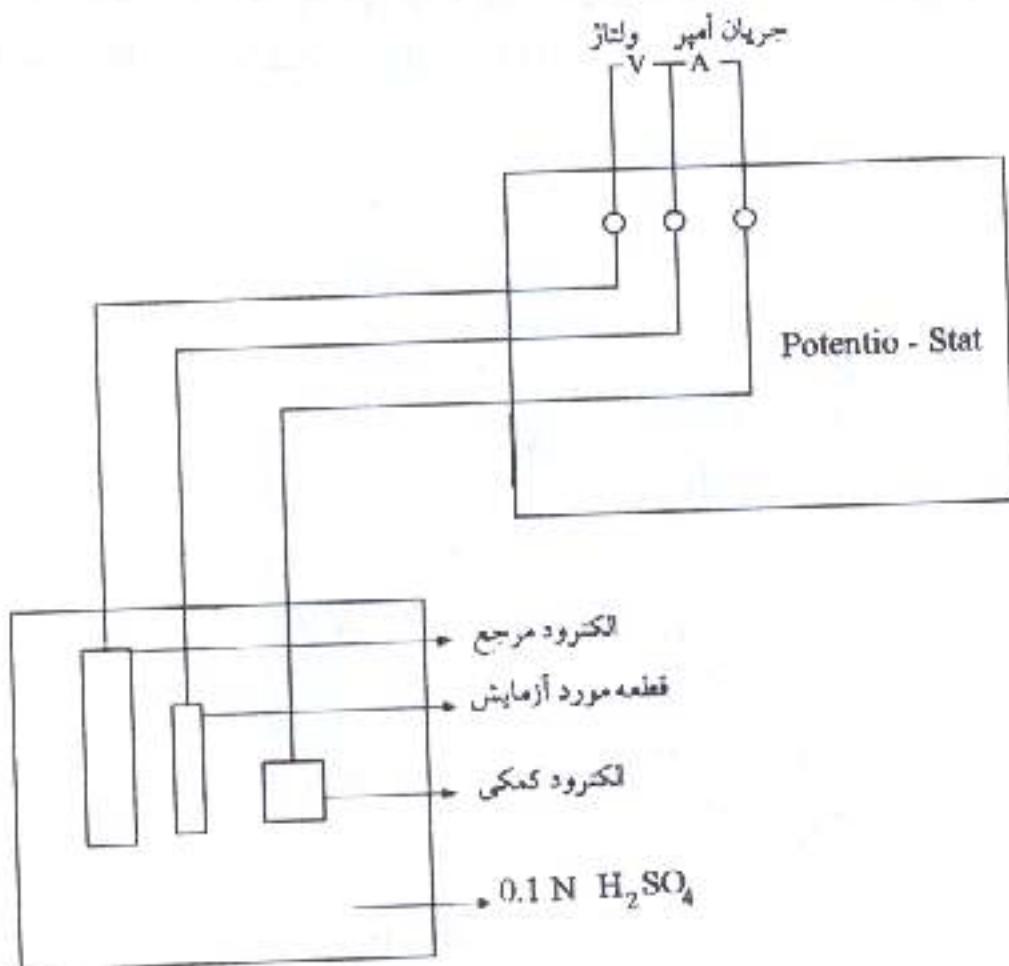
شب تافل در واکنشهای آندی و یا کاتدی تابع تعادل (equilibrium) بوده رفتار واقعی (رابطه  $i - E$ ) تحت آزمایشاتی با عنوان پلاریزاسیون نموداری با نام ایوان (Evan's Diagram) تشکیل می‌دهد. جهت انجام این چنین آزمایشاتی استانداردهای بین‌المللی National Association of Corrosion Engineers (NACE) رعایت می‌شوند تا رفتار فلزات در پتانسیلهای مازاد آندی و کاتدی سنجیده شوند، این چنین آزمایشاتی در صنعت کاربرد دارند و در نتیجه حائز اهمیت می‌باشند.

همچنین سرعت خوردگی با سرعت جرم زدایی نیز و با استفاده از فرمولهای تجربی که قيد خواهند شد به دست می‌آیند.

#### ۱-۴-۱ نمودار ایوان (Evan's Diagram)

آزمایشات پلاریزاسیون دینامیکی (Dynamic Polarization) با استفاده از پتانسیلی که به

صورت قدم به قدم (Step by Step) اعمال می‌گردد به قطعه مورد آزمایش داده شده و بطرور همزمان جریان حاصله از پتانسیل نیز ثبت و اندازه گرفته می‌شود.

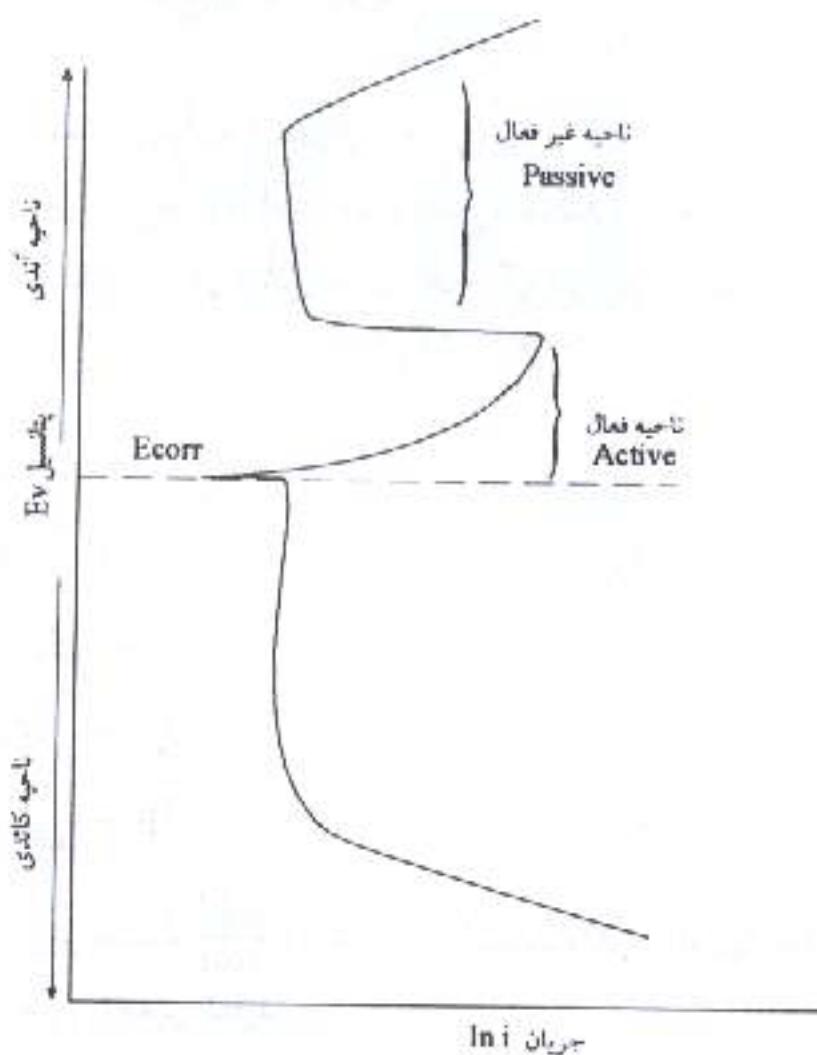


شکل ۱۱: دستگاه سنجش آزمایشات پلاریزاسیون دینامیکی

دستگاه پتانسیو است (Potentio-Stat) پتانسیل تعیین شده را به قطعه مورد آزمایش می‌دهد جریان حاصل از پتانسیل با آمپرسنجی، اندازه گرفته می‌شود. قطعه مورد آزمایش که طبق استاندارد دارای سطح مقطعی برابر با  $3.72 \text{ cm}^2$  است در ظرفی حاوی یک لیتر اسید سولفوریک یک دهم نرمال قرار می‌گیرد. الکترود کمکی نیز معمولاً از جنس Pt است.

پتانسیلهای مازاد آندی و کاتدی به قطعه داده می‌شوند، در هر پتانسیل مقدار جریان اندازه گرفته می‌شود و این عمل قدم به قدم مثلاً هر  $\frac{\text{mv}}{\text{min}}$  یا  $\frac{\text{mv}}{50}$  و غیره انجام می‌پذیرد تا دیاگرام ایوانز ساخته شود. امروزه معمولاً این آزمایشات با کنترل و ثبت کامپیوتری صورت می‌گیرند.

شکل ۱۲ یک نمونه از این دیاگرام را برای فولاد زنگ نزن نشان می‌دهد. نقطه  $E_{corr}$  (پتانسیل خوردگی) بدون اعمال هرگونه پتانسیل مازاد آندی و یا کاتدی اندازه گرفته می‌شود. با وارد آمدن پتانسیل مازاد آندی و در ناحیه فعال (Active)، با افزایش پتانسیل، جریان نیز افزایش

شکل ۱۲: نمودار ایوان برای فولاد زنك نزن در  $H_2SO_4$ 

می‌باید. در پتانسیلهای مثبت‌تر جریان یک باره افت نموده و وارد ناحیه پاسیو Passive یا همان غیرفعال می‌شود. در این ناحیه لایه‌ای اکسیدی از  $Cr_2O_3$  (در این آزمایش) بر روی سطح ایجاد شده ارتباط را با محیط کاملاً قطع می‌نماید.

اما با افزایش پتانسیل، لایه Passive با حل شدن Cr در محلول از بین می‌رود جریان شروع به افزایش یافتن می‌نماید.

برخلاف واکنشهای آندی که در آن فلز وارد محلول می‌گردد در ناحیه کاتدی فقط واکنشهای احیاء اتفاق می‌افتد مثلاً  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$  و اما با کاهش ولتاژهای کاتدی شدت واکنشهای کاتدی نیز افزایش می‌یابند، در نتیجه جریان افزایش می‌باید.

به صورت کلی می‌توان نوشت که دیاگرام ایوان همان دیاگرام  $E - E_{corr}$  بخش قبلی است (تافل) که با پتانسیلهای مازاد آندی و کاتدی عوامل سینیتیکی را نیز در بر می‌گیرد (یعنی حالتهاي

غیرتعادلی را) و اینکه از دیاگرام ایوان می‌توان:

الف - سرعت خوردگی

ب - احتمال پاسیو شدن (روئینه شدن) را ارزیابی نمود.

در کاربردهای روزمره می‌توان با استفاده از اندازه جریان، استخراج شده از دیاگرام ایوان، مقدار جرم زدایی (و یا مقاومت در مقابل شدت خوردگی) را و با استفاده از فرمولهای تجربی به دست آورده:

$$r = \frac{M i}{\rho F}$$

سرعت جرم زدایی =  $\frac{\text{mm}}{\text{year}}$

$$M = \frac{m}{Z} = \frac{\text{جرم اتمی}}{\text{عدد والانس}}$$

$$i = \frac{A}{\text{cm}^2} \quad \text{جریان خوردگی}$$

$$\rho = \frac{\text{kg}}{\text{چگالی}} \quad \text{چگالی}$$

$$F = 96500 \quad \text{عدد فارادیی}$$

سرعت جرم زدایی بر حسب  $\frac{\text{mm}}{\text{year}}$  عموماً در محاسبات و کارشناسیها به کار گرفته می‌شود تا عمر مفید قطعه مهندسی را معین نماید.

در روشی دیگر و با استفاده از فرمول تجربی ذیل مقاومت در برابر خوردگی بر حسب جرم از دست داده در ساعت محاسبه می‌گردد؛ در این روش قطعه برای مدت زمان ۱ در محیط خورنده قرار می‌گیرد.

$$W = \frac{I \cdot t \cdot M}{F}$$

جرم از دست رفته =  $\frac{\text{g}}{\text{h}}$

$$I \quad \text{جریان A}$$

$$t \quad \text{زمان غوطه‌وری S}$$

$$M = \frac{\text{جرم اتمی}}{\text{عدد والانس}}$$

$$F = 96500 \quad \text{عدد فارادیی}$$

فرمول دیگری هم که معادل فرمول فوق است موجرد است، که با قرار دادن کوین قطعه مورد آزمایش (طبق استاندارد) و اندازه گرفتن جرم از دست رفته در محیط خورنده سرعت خوردگی را اندازه می‌گیرد.

$$\tau = 87.6 \frac{W}{DAt}$$

$\tau$  سرعت جرم زدایی =  $\frac{mm}{year}$

W جرم از دست رفته milig

D چگالی =  $\frac{g}{cm^3}$

A سطح تماس =  $cm^2$

h زمان غوطه‌وری = s

به کرات از روش کوین‌گذاری که در آن وزن از دست رفته اندازه گرفته می‌شود، در صنعت استفاده می‌گردد.

با ایجاد تغیر در محیط‌های مورد آزمایش رفتارهای آندی و کاتدی ذکر شده در دیاگرام ایوان (قطعه مورد آزمایش) تفاوت خواهد کرد.

اگر به شکل ۱۲ مراجعه شود دیده می‌شود که فولاد زنگ نزن (طبق دیاگرام ایوان) زمانی که هیچ‌گونه پتانسیل مازادی به آن وارد نمی‌آید، مینیمم جریان را از خود نشان داده، به ترتیب این پتانسیل و جریان را  $I_{corr}$  و  $E_{corr}$  نامند. حال اگر پتانسیل مازاد آندی به سیستم وارد آید، با بالا رفتن پتانسیل شدت جریان نیز افزایش می‌یابد که تا آخرین نقطه ناحیه فعال (Active) ادامه می‌یابد. سپس و در پتانسیلی خاص لایه‌ای حفاظت کننده  $Cr_2O_3$  بر روی سطح فولاد زنگ نزن تشکیل و به مانند سدی سینیتیکی از فعل و انفعالات آندی جلوگیری می‌نماید. این لایه را لایه پاسیو (Passive) یا روثینه و ناحیه آنرا غیرفعال نامند. با افزایش پتانسیل،  $Cr$  به لحاظ ترمودینامیکی میل به حلایت پیدا نموده لایه پاسیو از بین خواهد رفت، ارتباط مجدد فلز و الکتروولیت فراهم شده جریان خوردگی افزایش می‌یابد.

واکنشهای شیمیایی در ناحیه آندی از نوع اکسیداسیون بوده یونهای فلزی ایجاد می‌نمایند:

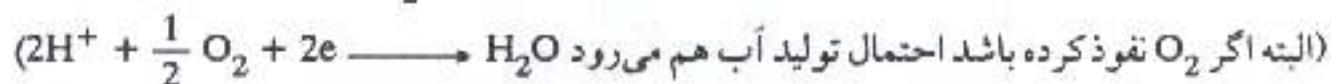


واکنشهای آندی تحت کنترل عناصر واکنشگرا و مؤثر تغیر می‌یابند. مثلاً با افزودن S (سولفور) به فولاد، سرعت واکنش  $Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe$  افزایش می‌یابد.

تکرار آزمایش در ناحیه آندی و برای فولاد زنگ نزن و در  $H_2SO_4$  باعث ایجاد مجدد لایه پاسیو خواهد گردید لیکن اگر این آزمایش در HCl انجام پذیرد دیگر لایه‌ای پاسیو تشکیل نخواهد شد، این به دلیل عدم خاصیت اکسید کنندگی اسید کلریدریک است.

این رفتار به خواص خود فلز نیز ارتباط دارد، فلزاتی همچون فولادهای کربنی در محیط‌های

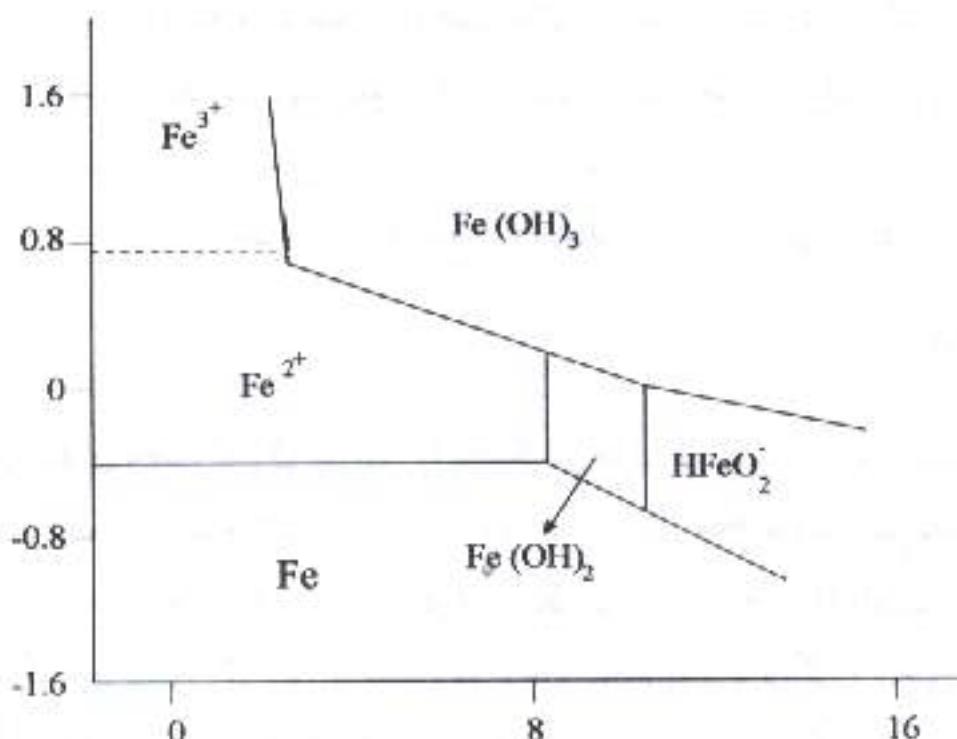
اکسید کننده معمولاً لایه پاسیو حاصل نخواهد نمود. و در ناحیه آندی با افزایش پتانسیل، جریان هم افزایش یافته تا دیگر فلزی برای حل شدن باقی نماند. در ناحیه کاتدی و با کاهش پتانسیل فولاد تا حدود ۰.۹ V جریان تقریباً ثابت می‌ماند که حاکی از انجام محدود واکنشهای کاتدی است. این واکنشها در محلول اسیدی غالباً تصاعد هیدروژن هستند.



در ولتاژهای پایینتر مقدار بیشتری الکترون به سطح رسیده مقدار بیشتری  $\text{H}_2$  آزاد می‌گردد جریان افزایش می‌یابد. شدت احیاء بستگی به مقدار ولتاژ، نوع فلز و pH محیط مورد آزمایش دارد. پتانسیلهای ناحیه غیرفعال کاتدی را که در آنها شدت جریان مینیمم است جهت حفاظت از خوردگی اعمال کرده به این شیوه حفاظت کاتدی گویند (فصل سوم).

#### ۲-۴-۱- دیاگرام پوربیه (Pourbaix)

از دیگر روابط ترمودینامیکی می‌توان رابطه پتانسیل - pH را نام برد که با استفاده از آن مشخص می‌شود که کدام ترکیب یا یون در کدامین pH و پتانسیل معین حضور دارند.



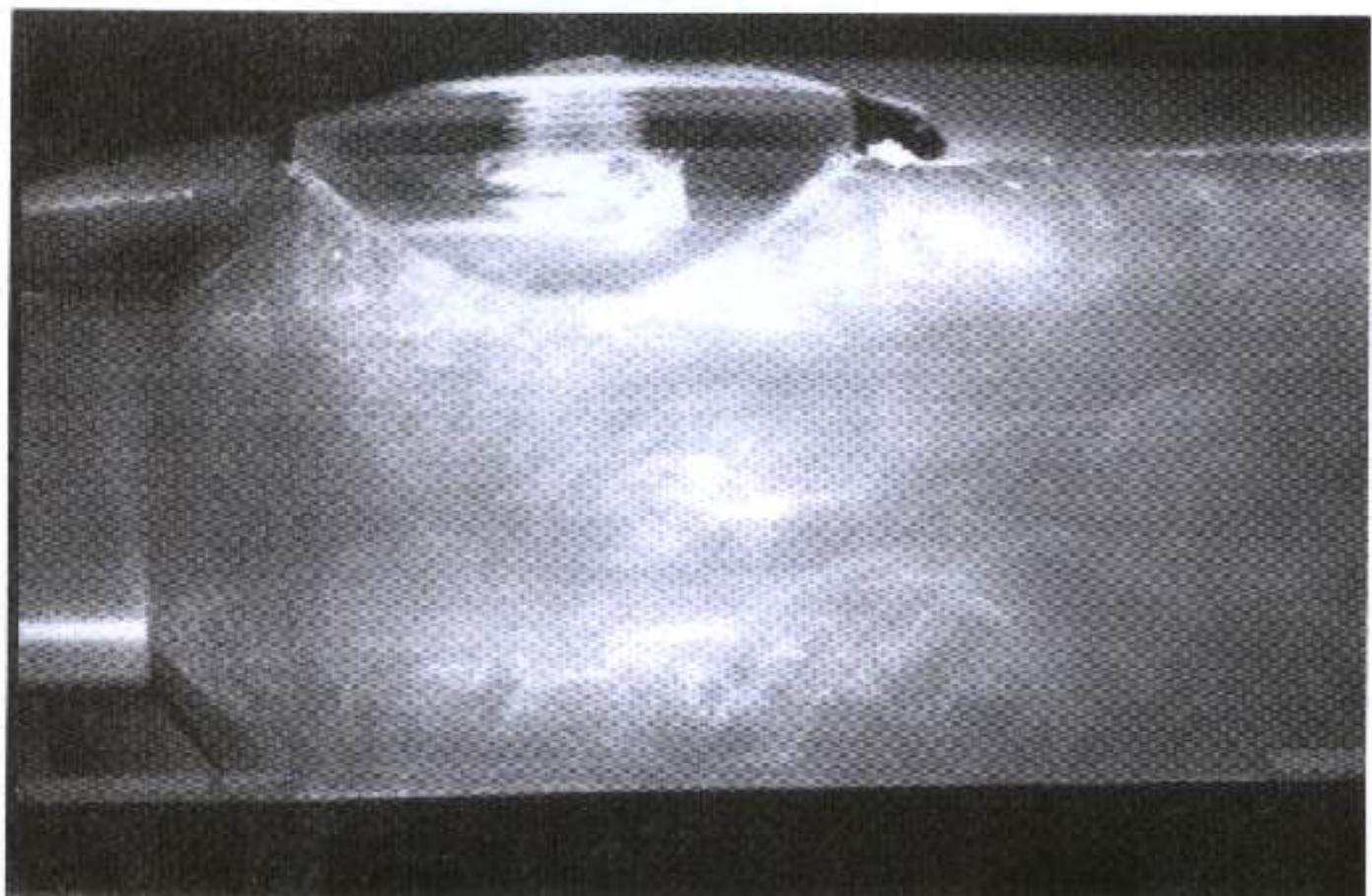
شکل ۱۳: نمودار پوربیه برای سیستم  $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$

به طبع برای هر فلزی و در محیطی خاص نموداری متفاوت به دست می‌آید. از این نوع نمودارها می‌توان پیش‌بینی نمود که جهت واکنش‌ها کدام است و اینکه کدامین ترکیبات موجودند و یا اینکه در چه pH و پتانسیلی فلز حفاظت می‌گردد.

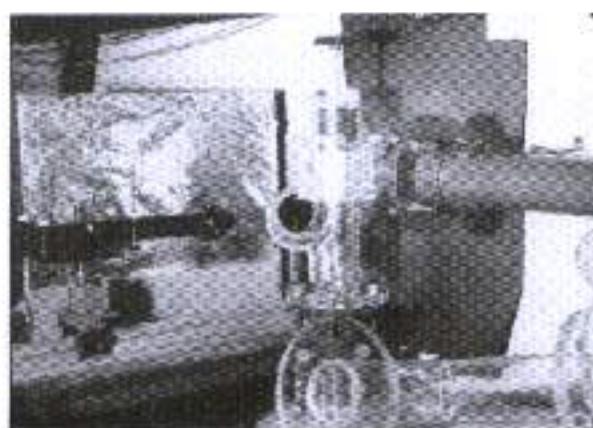
باز این نوع نمودارها بر حسب معادلات تعادلی (Equilibrium) محاسبه و تدوین شده‌اند و در عملیات‌های واقعی، در صنعت، عوامل سینتیکی و ترکیبات ناخواسته ناشی از حضور ناخالصیها باعث ایجاد تفاوت‌هایی با دیاگرامهای موجود می‌گردند.

## فصل دوم

### انواع فرمهای خوردگی



ابر کاویتاسیون



## فصل ۲

# انواع فرمهای خوردگی

محیط‌های خورنده خنثی، اسیدی، و بازی همچنین ساختمان و خصوصیات فلزی (یعنی خواص متالورژیکی و مکانیکی)، طراحی و روش‌های تولید و طرز قرار گرفتن قطعه و جایگاه آن نسبت به دیگر دستگاهها، همگی این عوامل بر روی خوردگی تأثیر گذارده و از نظر ترمودینامیکی و سیستیکی بر عملکرد و طول عمر قطعات فلزی تأثیر می‌گذارند.

در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی قطعات مهندسی از روش‌های گوناگونی تهیه و در محیط‌های متفاوتی استفاده می‌گردند. فلزات آهنه و خیرآهنه در محیط‌های خورنده‌ای همچون آب، انواع اسیدهای معدنی؛ همانند  $H_2SO_4$ ،  $H_2S$  و  $HCl$  و همچنین اسیدهای آلی؛ همانند  $HCOOH$ ،  $CH_3COOH$  و یا گازهای همانند  $O_2$ ،  $CO_2$  و یا  $H_2S$ ، مورد حمله قرار می‌گیرند. باکتریهای خورنده‌ای هم در آب، خاک و یا دیگر محیط‌ها قرار دارند که با توجه به ژنتیک و متابولیسم زیستی خاص خود به صورت هوازی و یا بی‌هوازی و در فشارها و دماهای متنوعی فعالیت داشته با تولید اسیدهای معدنی و یا مصرف آهن و یا دیگر مکانیزمها موجبات تشدید خوردگی را فراهم می‌آورند. از مهمترین این باکتریها می‌توان باکتری احیاء‌کننده سولفات را نام برد:

Sulphate Reducing Bacteria :SRB که با تولید گاز ترش ( $H_2S$ ) موجبات خوردگی شدید فولاد را فراهم می‌آورد، بر اثر نفوذ هیدروژنی که در این فرآیند بوجود می‌آید، امکان تخریب هیدروژنی نیز افزایش می‌یابد. باکتری اکسید کننده سولفات (Sulphate Oxidizing Bacteria) هم موجودند که با تولید  $H_2SO_4$  طیفی از اثرات زنجیره‌های ترمودینامیکی - سیستیکی را فراهم می‌آورند.

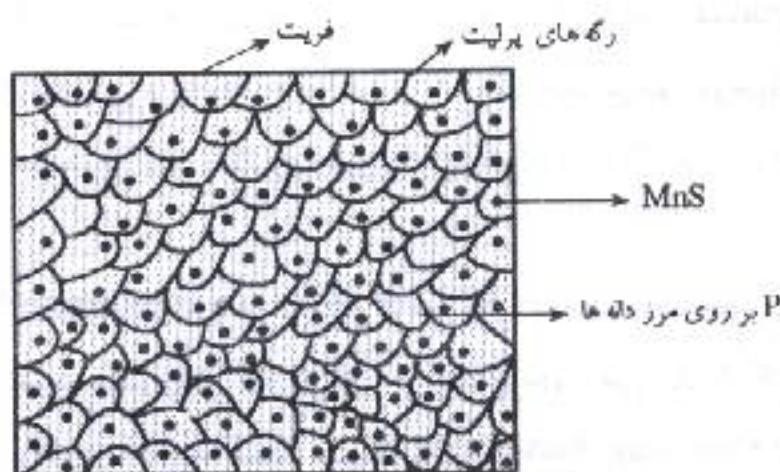
در صنایع و به خصوص صنعت نفت، گاز و پتروشیمی تعامی آن قسم از انواع خوردگی که در مقدمه این کتاب آورده شده‌اند به چشم می‌خورند. شناخت صحیح مکانیزم‌های خوردگی قدمی است الزامی که می‌توان پس از آن راههای حفاظت از خوردگی را مورد بررسی قرار داد.

## ۱-۲ خوردگی یکنواخت (Uniform Corrosion)

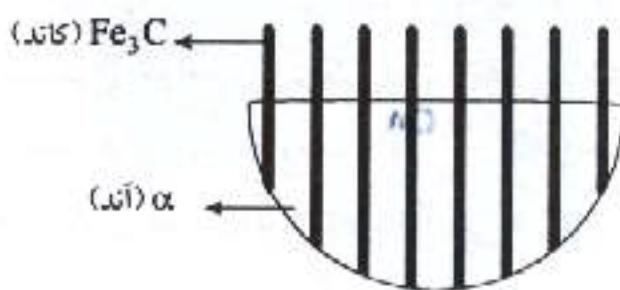
وجود ناخالصیها در فلزات حتی تا کمتر از ۰.۰۰۱٪ (درصد وزنی) و به واسطه اختلاف پتانسیل شیمیایی که دارند، ایجاد پلهای الکتروشیمیایی می‌کنند که موجبات جرم‌زدایی را فراهم می‌آورند.

شاید در ظاهر امر باعث تعجب باشد که قطعه فلزی (فولادی) مثلاً یک تیر آهن که دارای ترکیبات خاص شیمیایی است  $\%Si = 0.23$  و  $\%Mn = 0.6$  و  $\%C = 0.2$ : AISI 1020 زنگ زده، خوردگی می‌شود. هرچند که در زیر میکروسکوپ ساختمان میکروسکوپی آن هم همگن به نظر می‌رسد اما وجود فازهای مختلف (فریت و پرلیت) و یا ناخالصیهای ترکیبی (MnS) یا تجمع عناصری همانند P و غیره بر روی مرز دانه‌ها، تعداد بسیاری آند و کاتند را ایجاد می‌نمایند. البته همین که تعداد زیادی فعل و افعال شیمیایی انجام پذیرد و باگذشت زمان رسوبات حاصله از خوردگی بر سطح و یا نزدیک کاتندها رسوب نمایند خود باعث تغییر و جابجائی مکان کاتندها و آندها می‌گردد.

پس بنا به این تنوع و جابجاییهای مکرر خوردگی در سطح قطعه به صورت یکسان دیده می‌شود و به همین دلیل به آن خوردگی یکنواخت گویند (Uniform Corrosion).



شکل ۱۴: ساختمان میکروسکوپی ۱۰۲۰ AISI

شکل ۱۵: ساختمان پرلیت؛ سماتیت  $\text{Fe}_3\text{C}$  و فریت «

ترکیب  $\text{Fe}_3\text{C}$  (سماتیت) نسبت به  $\alpha$  (فریت) کاتد عمل نموده، فریت خورده خواهد شد. ذرات ریز  $\text{MnS}$  و دیگر ناخالصیها همانند  $\text{P}$  موجب به وجود آمدن تعداد زیادی آند و کاتد بر روی سطح فولاد گردیده، همچنین تنشهای نهفته و یا متغیر کششی و یا فشاری بر روی ترمودینامیک واکنشها تأثیر می‌گذارند و خوردنگی را تحت تأثیر درمی‌آورند.

روشهای تولید همانند چکشکاری، نورد یا پرس با افزایش انرژی نهفته و در نتیجه به وجود آوردن تنشهای نهفته (Residual Stresses) خوردنگی را تشدید می‌نمایند.

عدم وارد آمدن همگن نیروهای شکل دهنده موجبات وارد آمدن نیروهای برشی غیریکنواخت می‌شود که خود باعث افزایش تنشهای نهفته در نقطه‌ای نسبت به نقطه دیگر خواهد شد، در نتیجه دو نقطه به لحاظ ترمودینامیکی باهم تفاوت داشته خوردنگی را تشدید می‌نمایند. شیمی محیط خورنده از نظر درصد یونها، وجود ناخالصیهای معدنی یا آلی بر روی خوردنگی یکنواخت تأثیر دارند. برای مثال و در سیستم  $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$  عامل سختی آب بر خوردنگی فولاد تأثیر بسزائی می‌گذارد.

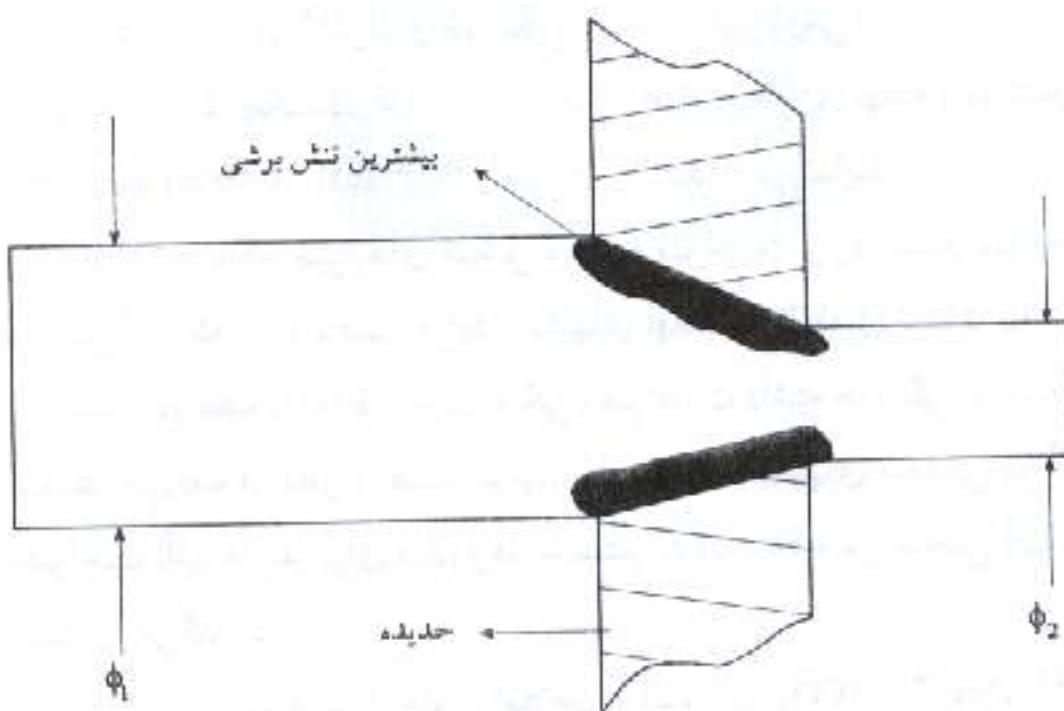
آب در با ۳.۵% (درصد وزنی) حاوی املاحی مشتمل بر  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  و ... است که از نظر شیمیایی خنثی و  $\text{pH} = 8$  را دارا می‌باشد. واکنشگرای آب همچنین وابسته به مقدار  $\text{O}_2$  موجود در آن است که حدود ۱۰ ppm بوده و نسبت به عمق کاهش می‌یابد.

آب باران وابسته به شرایط جغرافیایی همراه با ناخالصیهای همچون  $\text{H}_2\text{SO}_4$  در مناطق صنعتی است که می‌تواند خوردنگی را افزایش دهد.

شیمی خاک هم متغیر است، pH خاک از نقطه‌ای به نقطه دیگر تفاوت نموده به هنگام جاری شدن رودخانه‌ها مقدار  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^-$  و یا فسفاتها  $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_5$  می‌توانند خواص حفاظتی اعمال نمایند و

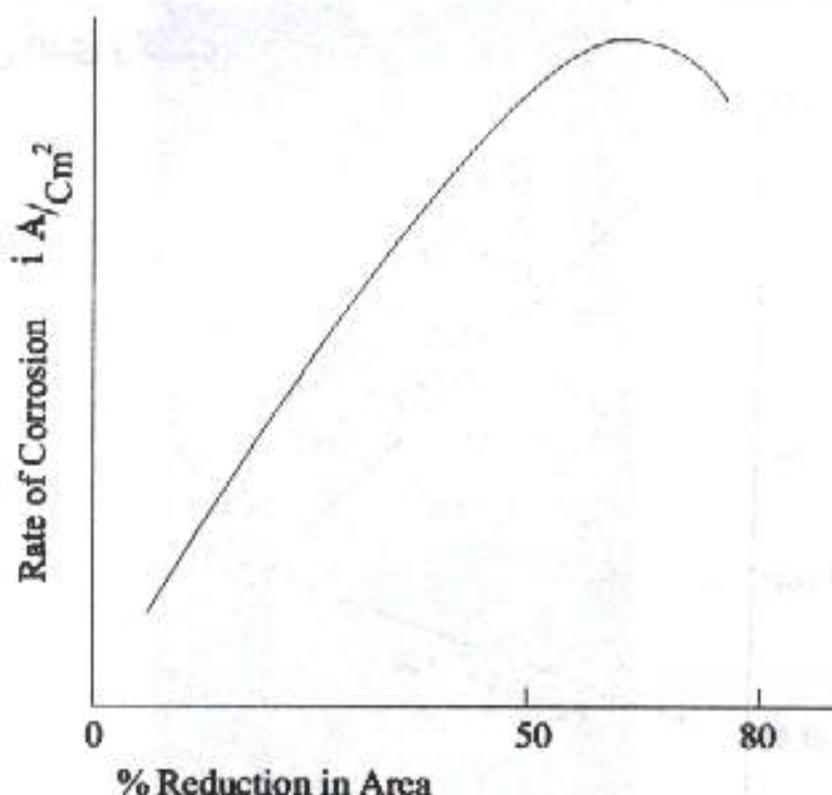
ارتباط فلزاتی را که بر روی آنها رسوب نموده‌اند با محیط اطراف قطع نمایند. آب خالص (آب صنعتی) خواصی نزدیک به آب مقطر داشته می‌باشد از ناخالصیها و  $O_2$  تصفیه گردند، تا با این عمل و افزایش مقاومت آن ( $\Omega^{CM} 10^6$ ) خوردگی را به مینیمم کاهش دهند. این گونه آبها که حداقل حاوی فقط چند ppm ناخالصی هستند در صنایعی همانند کاغذسازی، فولادسازی و یا انرژی اتمی و غیره به کار گرفته می‌شوند.

کار پلاستیکی نیز بر روی خوردگی یکنواخت تأثیر می‌گذارد. برای مثال اگر میله‌ای فولادی را از حدیده‌ای عبور دهند تا قطر آن متناسب با حدیده کوچک گردد، تنش برشی وارد در نواحی تماس میله و حدیده بیشترین خواهد بود، کار پلاستیکی در همین نقاط بیشترین است در نتیجه کار پلاستیکی به صورت یکنواخت انجام نپذیرفته است (شکل ۱۶).



شکل ۱۶: کاهش قطر میله و انجام کار پلاستیک

به همین لحاظ است که اگر آزمایش خوردگی بر روی میله‌های که با درصدهای متفاوتی قطرشان کاهش یافته است انجام گیرد مشخص خواهد شد که سرعت خوردگی با کار پلاستیکی ارتباط مستقیم دارد. این مهم در شکل ۱۷ آورده شده و مشاهده می‌گردد که جریان خوردگی تا حدود بالای 60% (کاهش در سطح مقطع) تصاعدی بوده اما بعد از آن کاهش می‌یابد.



شکل ۱۷: رابطه سرعت خوردگی با کار پلاستیکی برای میله گرد فولاد کربنی

گاز  $\text{H}_2\text{S}$  همراه با آب شورکه با نفت خام و یا گاز طبیعی وارد تأسیسات نفتی ساخته شده از فولاد می‌گردد ایجاد واکنش‌های شدید می‌نماید. گاز  $\text{H}_2\text{S}$  از فعالیت باکتریهای احیاء کننده سولفات نیز تولید شده باز در مجاورت فلزاتی همانند فولاد واکنش سریع و زیانبار ایجاد خواهد نمود.

حال اگر قطعه فولادی AISI 1020 را در ظرفی حاوی آب دریا اشباع شده با گاز ترش ( $\text{H}_2\text{S}$ ) قرار دهیم، پس از مدت زمانی کوتاه و طبق واکنشهای زیر قطعه سیاه رنگ می‌گردد:



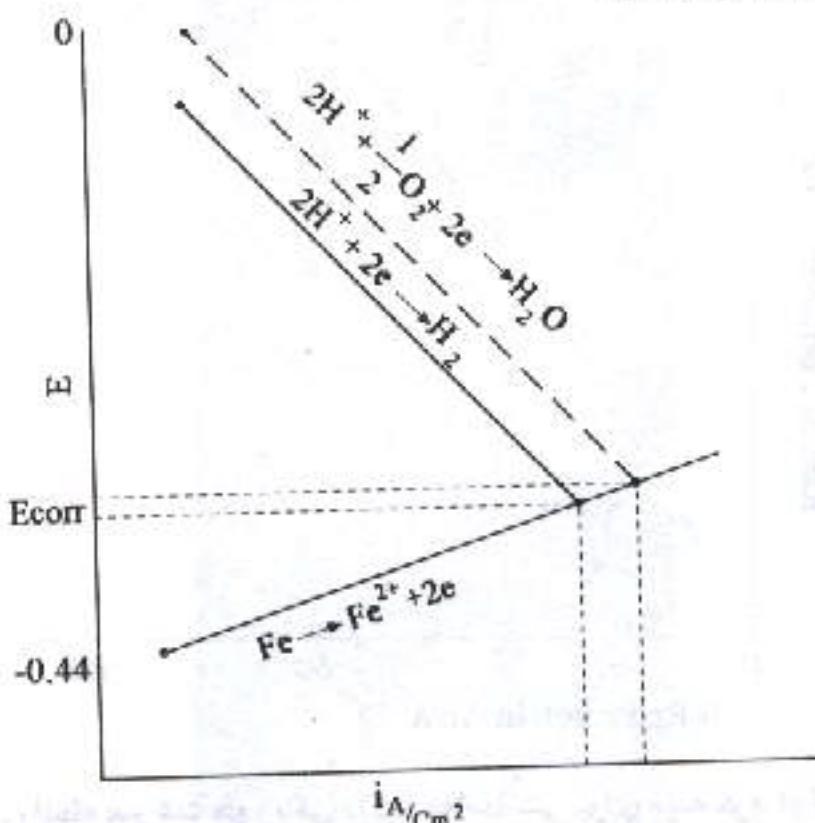
واکنش آندی یعنی اکسیداسیون همان حل شدن آهن است:



و واکنش احیاء:

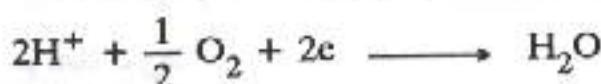


پتانسیل خوردگی (یا مختلط Mixed) طبق آنچه در فصل اول آورده شده برابر است با برخورد دو واکنش آندی و کاتدی:



شکل ۱۸: نمودار تابع که واکنشهای آند و کاتد و برخورد آنها را نشان می‌دهد.

حال اگر و بنا به دلایل  $O_2$  هم به درون ظرف نفوذ نماید شدت جریان افزایش می‌باید که دلیل آن افزایش مصرف الکترونها خواهد بود:



شکل ۱۸ ارتباط افزایش  $i_A$  را نشان می‌دهد. این پدیده تابع عمل نفوذ (Diffusion) بوده با افزایش حضور و غلظت عناصر مربوط گردیده به آن پلاریزاسیون غلظتی گویند (Fick's Second Law). نفوذپذیری بر حسب قانون دوم فیک (Concentration Polarization) تعریف می‌گردد:

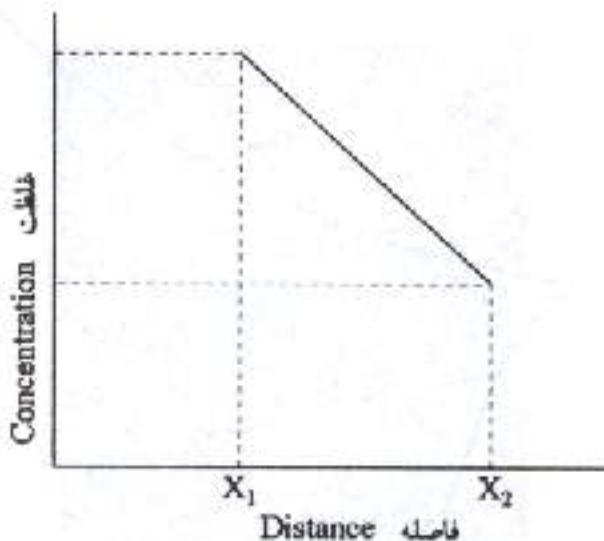
$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

$$J = \text{مقدار نفوذ} = \frac{\text{cm mole}}{\text{s}}$$

$$D = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad \text{ثابت نفوذ}$$

$$C = \text{غلظت عنصر} \quad \text{mole}$$

$$X = \text{فاصله} \quad \text{cm}$$



شکل ۱۹: تغییرات غلظت با فاصله

شکل ۱۹ نشان می‌دهد که تغییرات غلظت با فاصله دارای شیب معینی است. ثابت نفوذ  $D$  خود تابع انرژی و دما می‌باشد:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

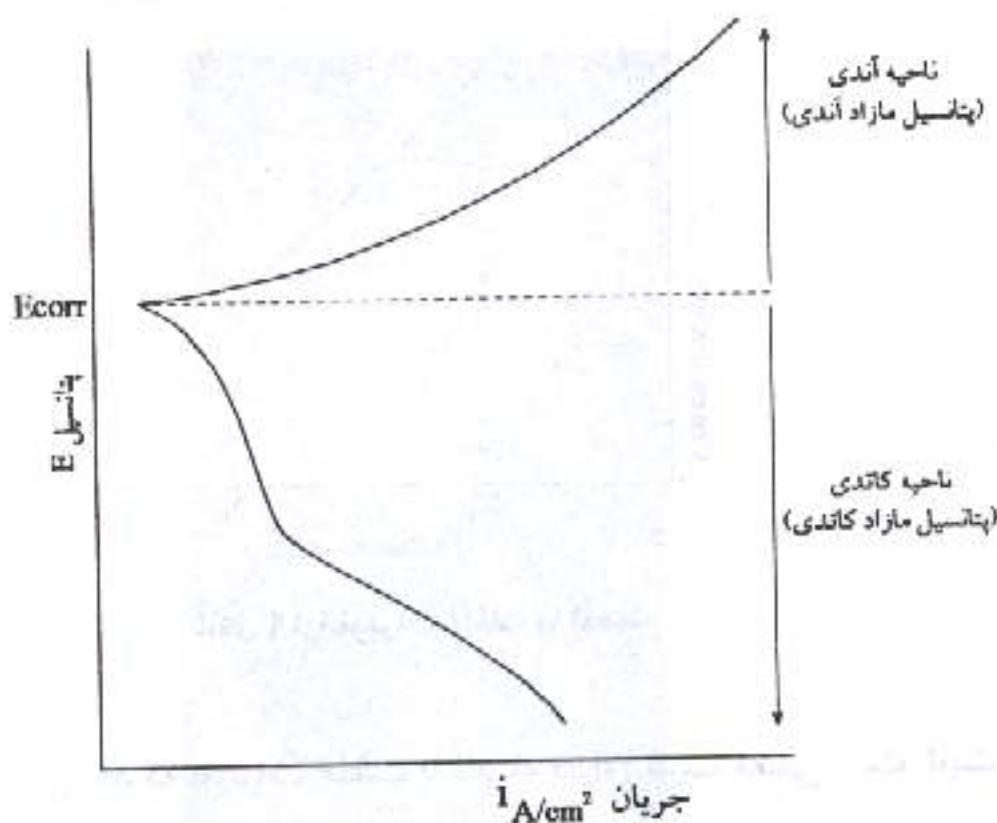
عدد ثابت	$D_0$
انرژی فعال	$Q$
ثابت گازها	$R$
دما	$K$

از آنجایی که عمل نفوذ گلاسینیتیکی است تابع تغییرات دما، فشار و غلظت بوده بر فعل و انفعالات خوردگی تأثیر می‌گذارد.

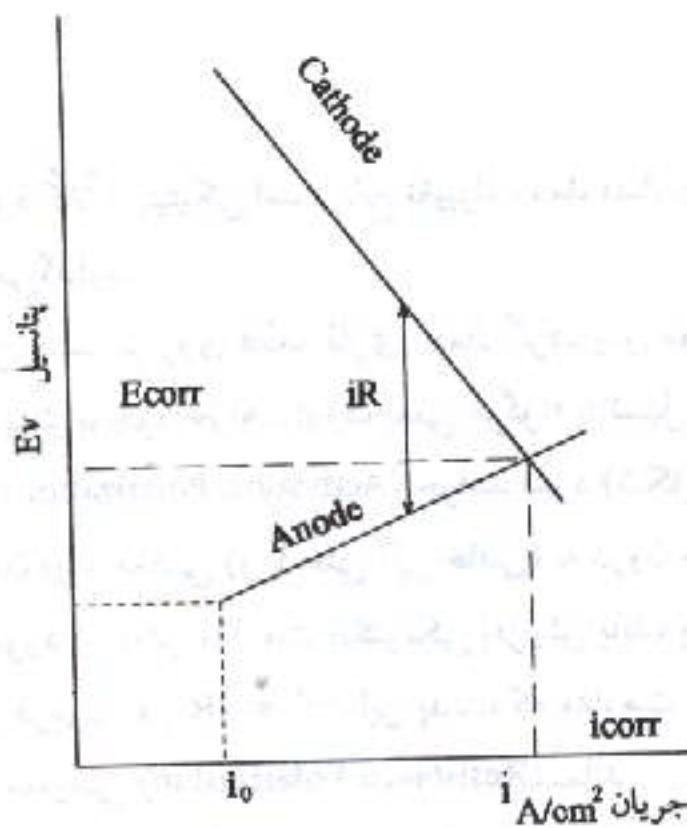
اگر به فرض پتانسیلی مثبت بر روی قطعه فلزی اعمال گردد پس موجبات تغییر سرعت خوردگی را طبق نمودار ایوانز بوجود خواهد آورد، یعنی هرگونه پتانسیل مازاد آندی و یا کاتدی ایجاد پلاریزاسیون فعال (Activation Polarization) خواهد نمود (شکل ۲۰).

حال اگر با وارد نمودن مواد معدنی (و یا حتی آلی خاص) به درون سیال و یا رسوب شدن ترکیباتی بر روی قطعه مورد آزمایش مقاومت الکتریکی افزایش یابد، پتانسیل خوردگی نیز تغییر خواهد نمود (طبق فرمول اهم  $E = IR$ ). این پدیده که مقاومت الکتریکی آنرا کنترل می‌نماید را پلاریزاسیون مقاومتی (Resistance Polarization) نماند.

در نقطه  $i_{corr}$  که ماکزیمم جریان است مقاومت الکتریکی برابر حداقل فرض گشته با افزایش مقاومت، جریان کاهش می‌یابد تا نهایتاً در آن دیگر خوردگی اتفاق نمی‌افتد.



شکل ۲۰: نمودار ایوان برای فلز فرضی در محیطی فرضی



شکل ۲۱: تعریف افزایش مقاومت با استفاده از نمودار ۱ -

در نتیجه خوردگی عموماً در مورد خوردگی یکنواخت مشخصاً تحت تأثیر انواع پلاریزاسیون قرار گرفته کاربردهای صنعتی پلاریزاسیون را می‌توان به ترتیب ذیل قید نمود:

الف - در انواع لوله‌ها، پمپها، برجهای خنک کننده و دیگر دستگاهها با تغییر غلظت عناصری همانند  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{O}_2$  و غیره پلاریزاسیون غلظتی اتفاق می‌افتد.

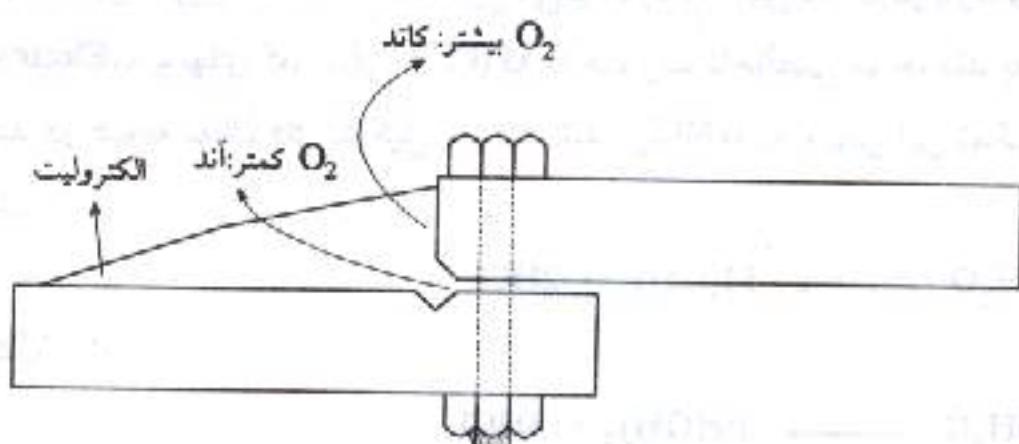
ب - انواع کوپلینگها، جوشکاری‌های ناصحیح (استفاده از الکترودها با ترکیبات شیمیایی کاملاً متفاوت و غیر استاندارد) و جریانهای الکتریکی ناخواسته القاء شده در دستگاهها همگی می‌توانند باعث ایجاد پلاریزاسیون فعال گردند.

ج - تفاوت در خاکها، آبها و دیگر سیالات به لحاظ ترکیباتشان باعث افت و یا افزایش مقدار  $iR$  به دلیل تغییرات مقاومتی گردیده باعث ایجاد پلاریزاسیون مقاومتی می‌شوند.

روشهای پیشگیری از خوردگی یکنواخت متنوع‌اند و با ایجاد پوشش‌های سطحی، حفاظتهاي الکتروشیمیایی و یا تغییرات شیمیایی در محیط انجام می‌پذیرند.

## ۲- خوردگی شیاری (Crevice Corrosion)

این نوع خوردگی مکانیزمی شیه به خوردگی یکنواخت (۱-۲) داشته با این تفاوت که پلاریزاسیون غلظتی (Concentration Polarization) بیشترین سهم انجام این نوع خوردگی را به خود اختصاص می‌دهد.



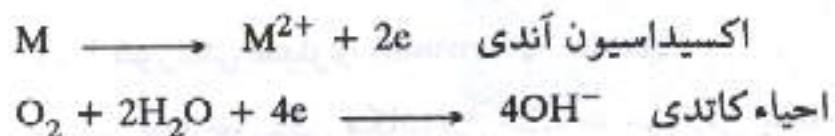
شکل ۲۲: خوردگی شیاری

همانگونه که در شکل دیده می‌شود این نوع خوردگی در مدخل‌ها و گوشه‌ها و کناره‌ها اتفاق افتد از همین رو است که گاه به آن خوردگی موضعی نیز گویند به هر حال نقااطی که از  $\text{O}_2$  کمتری برخوردار باشند نسبت به نقااطی که  $\text{O}_2$  بیشتری دارند آند عمل نموده خورده می‌شوند و

دیگر نقاط به عنوان کاتد و باقی می‌مانند.

این نوع پلها در گوش و کنار دستگاهها و نقاطی که مستعد بروز تفاوت در غلظت هوا هستند و بنایه دلیل طراحی ناصحیح بروز می‌نمایند. و گاه زانده‌های ناشی از جوشکاری و یا عدم پوشش یکنواخت و فراگیر باعث آن می‌گردند. نوع خاصی از این نوع خوردگی را که در کنار چسبهای کاغذی و بر روی قوطیهای کنسرو اتفاق می‌افتد را فیلی فرم (Fili-form) نامند. که پس از برداشتن برچسب مشاهده خواهد شد که در امتداد محیط برچسب زنگار بر روی فلز قوطی چسبیده شده است.

اینکه مکانیزم پیش روی این نوع خوردگی در غیاب  $O_2$  و در نزدیکی آند چگونه است فرض می‌شود که شیار ایجاد شده به صورت اتوماتیک به پیش رفته است که به واکنشهای آن اوتوکاتالیتیک (Autocatalytic) گویند. این مکانیزم در نوع دیگری از انواع خوردگی موضعی که به نام خوردگی حفره‌ای شناخته شده است تکرار می‌گردد (۲ - ۵). واکنشهای انجام شده عبارتند از:



حال اگر فرض شود که پس از مدتی و در مجاورت نقطه آند دیگر اکسیژنی برای احیاء موجود نیست، اما در آخرین لحظه  $M^{2+}$  تشکیل می‌گردد بنا به اصل تعادل در بارهای الکتریکی (Electro-Neutrality)، یونهای کلر منفی ( $Cl^-$ ) که به صورت ناخالصی موجودند به درون آند نفوذ می‌نمایند در نتیجه نمک فلز تشکیل خواهد شد ( $MCl_2$ ، که سپس این نمک هیدرولیز خواهد گردید):



یا برای مثال:



که در این حالت و بنایه ایجاد شدن اسید کلریدریک pH محلول موجود در شیار تا مقدار ۲ الی ۳ پایین خواهد آمد.

پس هیدرولیز موجود از تجزیه HCl عمل احیاء را ادامه داده دیگر نیازی به اکسیژن ندارد پس شیار به پیش خواهد رفت:



سرعت تصاعد هیدروژن بر روی اندازه خوردگی تأثیر گذارد، هر چقدر که هیدروژن بیشتری آزاد گردد مصرف الکترونها افزایش یافته خوردگی نیز افزایش می‌یابد. در این رابطه جنس فلز و غلظت محلول بر سرعت متصاعد شدن هیدروژن تأثیر می‌گذارند. جغرافیای سطح (Surface Topography) نیز بر روی چسبندگی و نهایتاً اندازه حبابهایی که آزاد می‌گردند تأثیر می‌گذارند.

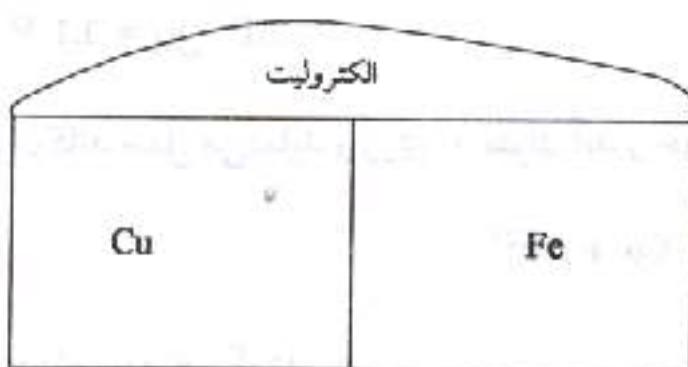
موجودیت خوردگی شیاری باعث ایجاد تمرکز تنفس خواهد شد که می‌تواند موجات شروع خوردگی تنفس و یا خوردگی خستگی را فراهم آورند.

فلزاتی که برای حفاظت از خود از لایه‌های اکسیدی (Passive Film) استفاده می‌نمایند در مقابل خوردگیهای موضعی و از آنجمله خوردگی شیاری از خود مقاومت کمی نشان می‌دهند، که برای مثال می‌توان آلومینیوم و یا فولاد زنگ‌زن را نام برد.

البته فلزاتی همانند تیتانیم، و نیکل و آلیاژهای آنان مقاومت خوبی را از خود نشان می‌دهند. از دیگر موارد بسیار مؤثر تصحیح طراحی دستگاههای است که با پیش‌بینیهای اولیه و حذف شیارها و استفاده از روش جوشکاری به جای پیچ و یا پرج می‌تواند بسیار مؤثر واقع افتد.

### ۲- خوردگی گالوانیکی (Galvanic Corrosion)

همانگونه که در مقدمه نیز اشاره گردید این نوع خوردگی بر اثر ارتباط دو فلز با جنسهای متفاوت و در ترتیبی با اختلاف در  $E^\circ$  آنان پس از قرار گرفتن در محیطی هادی (Conductive) اتفاق می‌افتد.



شکل ۲۲: پیل گالوانیک مس-آهن

فلزی که دارای  $E^\circ$  مثبتتری باشد به عنوان کاتد عمل می‌نماید و پایدار می‌ماند اما آنکه  $E^\circ$  منفی‌تری دارد به عنوان آند عمل نموده و خوردگی شود، که البته می‌توان از این پدیده جهت جلوگیری از خوردگی استفاده نمود.

هرچقدر که اختلاف پتانسیل دو فلز تشکیل دهنده پیل گالوانیک در جدول پتانسیل استاندارد (e.m.f) بیشتر باشد سرعت خوردگی بیشتر خواهد بود. این اختلاف پتانسیل نسبی  $\Delta E^\circ$  در حقیقت همان نیروی حرکتی و یا مشتابده (Driving Force) یک واکنش است که در حالت تعادلی Equilibrium برقرار است. اما پتانسیل یک واکنش برابر است با:

$$E_{corr} = E^\circ_{cat} - E^\circ_{anod} + \Delta E^\circ$$

که  $E_{corr}$  و  $E_{cathodic}$  به ترتیب پتانسیل مازاد آندی و کاتدی می‌باشند و  $E_{corr}$  همان پتانسیل خوردگی و یا پتانسیل مختلط (Emixed) است. از فصل اول داریم که:

$$E_{anodic} = B_a \ln \frac{i}{i_0}$$

$$B_a = \frac{RT}{\alpha ZF}$$

که  $Z$  عدد والانس و  $\alpha$  ضریب پیشروی واکنش نام دارد.

$$E_{cathodic} = B_c \ln \frac{i}{i_0}$$

$$B_c = \frac{RT}{(1-\alpha) ZF}$$

حال اگر پیل فرضی  $Cu - Zn$  در نظر گرفته شود از جدول استاندارد  $V$   $E^\circ_{Cu} = + 0.32 V$  و

$$\Delta E^\circ = 1.1 V \quad E^\circ_{Zn} = - 0.76 V$$

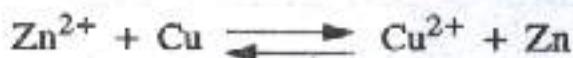
در اینجا مس به عنوان کاتد عمل می‌نماید و روی به عنوان آند و خوردگی می‌شود:



اگر واکنش از چپ به راست فرض گردد:

$$\Delta E^\circ = + 1.1 V$$

و اگر واکنش از راست به چپ اتفاق افتد یعنی:

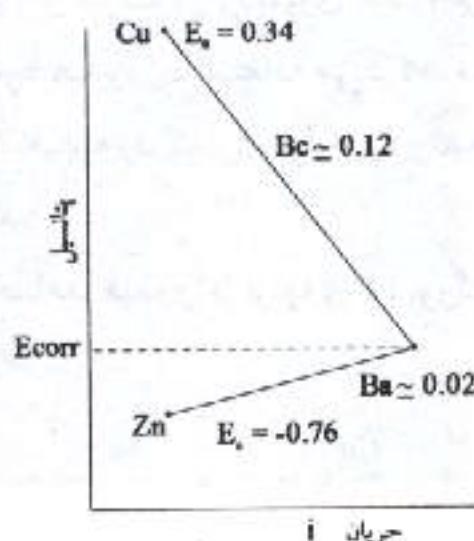


$\Delta E^\circ = -1.1 \text{ V}$  که نمی‌تواند صحیح باشد.

معمولاً  $\Delta E^\circ$  را اختلاف مطلق فرض نموده همیشه مثبت می‌نویسند و پتانسیل باتری همانگونه که در بالا قید گردید برابر است با:

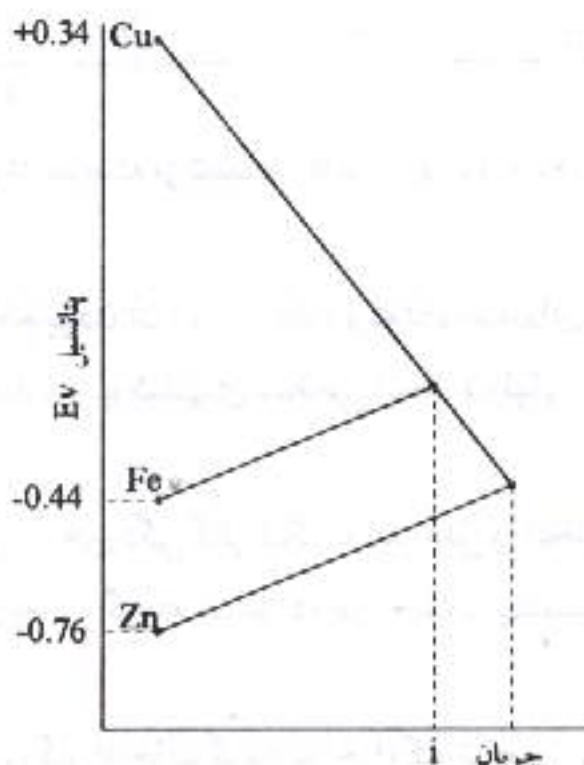
$$E_{\text{mixed}} = E_{\text{corr}} = E_a + E_{\text{anodic}} = E_a - E_{\text{cathodic}}$$

که طبق شکل ذیل نیز قابل تعریف می‌باشد:



شکل ۲۴: برخورد واکنشهای آند و کاتد برای  $\text{Cu} - \text{Zn}$

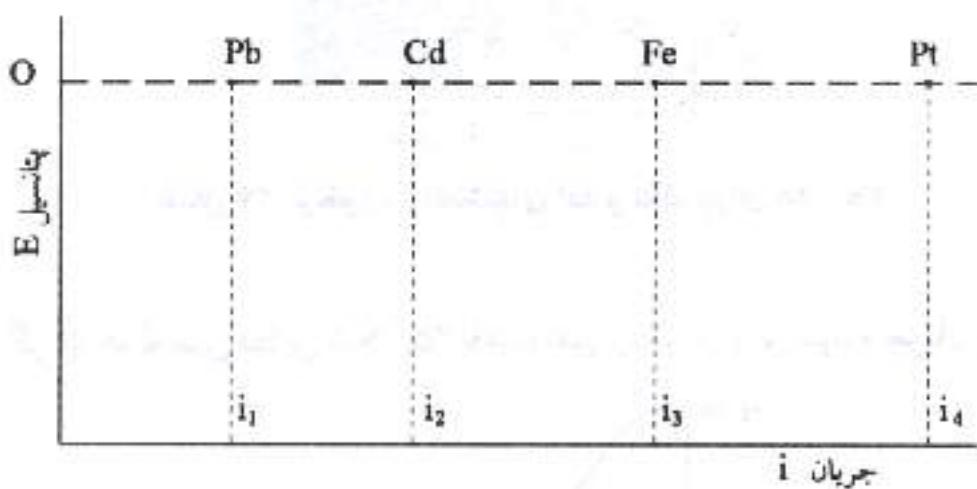
اتصال دیگر آندها به مس مطابق شکل ۲۵ باعث تغییر پتانسیل و در نتیجه جریان خواهد شد.



شکل ۲۵: مقایسه درجه رسوب کاله آندک  $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Fe}$

البته در آزمایشات واقعی که عوامل سینیتیکی مدنظر هستند پتانسیل مختلط (خوردگی) نزدیک به آنچه از فرمولهای قید شده محاسباتی استخراج می‌گردند خواهد بود و با توری تفاوت دارند چراکه فرمولهای  $E_{corr}$  همانند نرنست (فصل ۱) فقط حالات تعادلی را در نظر می‌گیرند. در سیتمهایی که مکانیزم احیاء آنان تصاعد هیدروژنی است، جنس فلز مورد آزمایش (کاتد) و خواص الکتروشیمیایی آن بسیار اهمیت دارد، هیدروژن بر روی سطح Pt بهتر از دیگر فلزات آزاد می‌گردد، پتانسیل مورد نیاز جهت احیاء هیدروژن پایین است (Low Hydrogen Overpotential) آهن، کادمیوم و سرب در ردیفهای بعدی قرار می‌گیرند (شکل ۲۶). از این پدیده کاهش پدیده نفوذ هیدروژن استفاده می‌گردد. مثلاً روکش نازکی از کادمیوم را بر روی فولاد اعمال می‌نمایند تا هیدروژن کمتری تولید و در نتیجه هیدروژن کمتری احتمال نفوذ و تخریب فولاد را داشته باشد.

نتیجتاً جریان حاصله از تصاعد هیدروژن بر روی Pt بزرگتر از آن برای آهن و کادمیوم و ... خواهد بود.



شکل ۲۶: جریان حاصله از تصاعد  $H_2$  بر روی  $Pt < Cd < Fe < Pb$

صیقل سطح و درجه مسطح بودن آن نیز بر اندازه و تعداد حبابهای تشکیل شده هیدروژن اثر دارند. تولید هیدروژن می‌تواند زیر پوششهای سطحی ایجاد تاولهای ریز نماید و باعث جدایش این نوع پوششهای گردد.

جهت کاهش اثرات ناشی از خوردگی گالوانیک تدبیر ذیل را اتخاذ می‌نمایند:

الف - فلزاتی در کنار هم به کار گرفته شوند که در جدول پتانسیل استاندارد (e.m.f.) به یکدیگر نزدیکتر باشند.

ب - کاتد کوچکتر و آند بزرگتر انتخاب گردد تا احیاء کندر صورت پذیرد چراکه احیاء تابع

رسیدن به سطح است که اگر سطح کاتد محدود باشد مصرف الکترون محدود و در نتیجه سرعت خوردگی کاهش می‌یابد.

ج - در صورت امکان ارتباط با محیط را قطع نمایند.

#### ۴- اکسفو لاسیون (Exfoliation)

این پدیده معمولاً مختص آلیاژهای آلومینیوم است که پس از شکل دادن ورقهای آلومینیومی به روش نورد سرد عارض می‌شود و نتیجه کار پلاستیکی است که موجب ایجاد جهات خاص کریستالوگرافیک (Crystal Orientation) می‌گردد، این پدیده را تگسچر (Texture) نامند.

تگسچر که موجب تغیر جهات دانه‌ها می‌گردد بستگی به جنس و نوع عملیات سرد دارد (عبور از حدیده، پرس سرد یا نورد سرد). به هر حال در محیط خورنده آندسته از کریستالهایی که دارای جهات پرانرژی هستند زودتر واکنش نموده تولید اکسید آلومینیوم می‌نمایند ( $Al_2O_3$ )، اکسید آلومینیوم حجم بیشتری نسبت به فلز  $Al$  اشغال نموده باعث وارد آمدن نیرو بر دانه‌های مجاور شده شبکه آلومینیوم از هم گسته می‌گردد (شکل ۲۷). البته حمله معمولاً از سطح ورق و از مرز دانه‌ها شروع می‌گردد.

هر چند که با انجام عملیات حرارتی احتمال بروز این نوع خوردگی پس از کار سرد کاهش می‌یابد لیکن وجود برخی از ناخالصیها هم بر این نوع از خوردگی مؤثرند. آلیاژهای  $Al 1100$ ،  $Al 5052$  و  $Al 3003$  نسبت به انواع معمول آلومینیوم در برابر این نوع از خوردگی مقاومترند.



شکل ۲۷: پدیده اکسفو لاسیون

تأثیر محیط گاه بسیار شدید است مثلاً سپر اتومبیل اسپرتی ساخته شده از برنز ( $Al - Cu$ ) می‌تواند سالها در تهران دوام داشته باشد لیکن در هوای مرطوب بندرعباس یکی - دو سال بیشتر دوام نمی‌آورد. گاه به این نوع از خوردگی، خوردگی مرزدانه‌ای نیز اطلاق می‌شود.

## ۵-۲ روی زدایی (Dezincification)

روی زدایی پدیده‌ای است که در آلیاژهای مس و روی یعنی برنج‌ها اتفاق افتاده باعث حل شدن روی در محلول می‌گردد، نتیجتاً مس واکسید مس بر روی سطح برنج باقی می‌مانند. سطح از رنگ زرد-به رنگ قرمز تغییر یافته قطعه برنجی دیگر خواص مکانیکی اولیه خود را نخواهد داشت و به صورت اسفنجی با ساختاری ضعیف درمی‌آید.

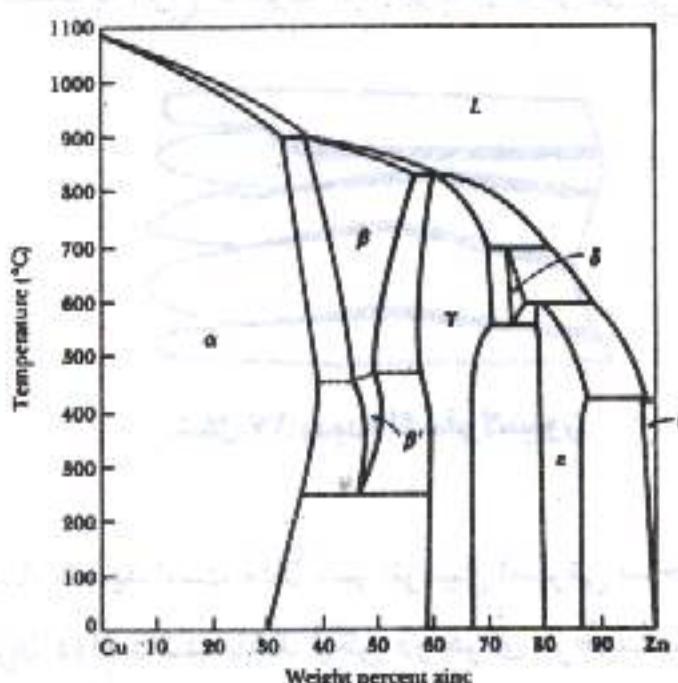
این نوع خوردگی که معمولاً در برنجهایی که دارای درصد روی بالاتر از ۱۵% هستند اتفاق می‌افتد دو نوع است:

الف - یکنواخت (Uniform) یا لایه‌ای (Layer) که مختص برنجهای با درصد آلیاژ روی بالا که در محیط‌های اسیدی اتفاق می‌افتد.

ب - موضعی (Localized) یا لکه‌ای (Plug) که معمولاً مختص برنجهای با درصد آلیاژ روی پایین که در محیط‌های خنثی، بازی و یا اسیدی رقیق به وقوع می‌پیوندد در نقاطی بطور متغیر متمرکز عمل می‌نماید. در هر حال روی طبق واکنش ذیل وارد محلول می‌گردد:



به طور کلی می‌توان نوشت که محیط‌های حاوی  $\text{O}_2$  و  $\text{CO}_2$  این نوع خوردگی را تشدید می‌نمایند. با مراجعه به دیاگرام فازهای برنج مشخص می‌گردد که با افزایش روی به بالای 37% ساختار متالوژیکی از  $\alpha$  به  $\beta$  تغییر نموده فاز  $\beta$  که غنی‌تر در روی است شدیدتر و قبل از  $\alpha$  مورد حمله قرار می‌گیرد.



شکل ۲۸: دیاگرام فازهای Cu - Zn

هر قدر که در صد Zn کاهش یابد احتمال بروز این نوع خوردگی نیز کاهش یافته، برنج قرمز (Red Brass) با ۱۵% روی کمتر مورد حمله قرار می‌گیرد، لیکن برنج نیروی دریایی (Naval Brass) با ۳۵% روی همانند برنج مانتز (Muntz) سخت مورد حمله قرار می‌گیرند. روش‌های پیشگیری از این نوع خوردگی عبارتند از: حفاظت کاتدی، پوشش دادن سطح و یا استفاده از ممانعت کننده‌های شیمیایی، همچنین افزودن آلیاژهای As، P و Sb می‌توانند خوردگی روی زدایی را کاهش دهند.

## ۶- خوردگی گرافیتیک (Graphitic Corrosion)

چدن خاکستری (Gray Cast Iron) زمانی که در محیط خورنده قرار گیرد مورد حمله قرار گرفته آهن وارد محلول می‌شود پس، گرافیت بر روی سطح باقی می‌ماند و از آنجایی که گرافیت خاکستری رنگ است، سطح رنگی متمایل به خاکستری پیدا خواهد نمود. گرافیت به عنوان کاتد عمل می‌نماید و آهن اکسید می‌گردد:



سرعت این نوع خوردگی گلاً پایین است و در چندینهای داکتیل (Ductile)، مالابل (Malleable) و سفید (White) و به دلیل حل بودن کربن در ساختار و عدم تشکیل گرافیت اتفاق نمی‌افتد.

این نوع از خوردگی به کرات در لوله‌های مدفون شده اتفاق افتاده و در لوله‌های انتقال آب آتش‌نشانی کارخانجات پتروشیمی بندر امام دیده شده است.

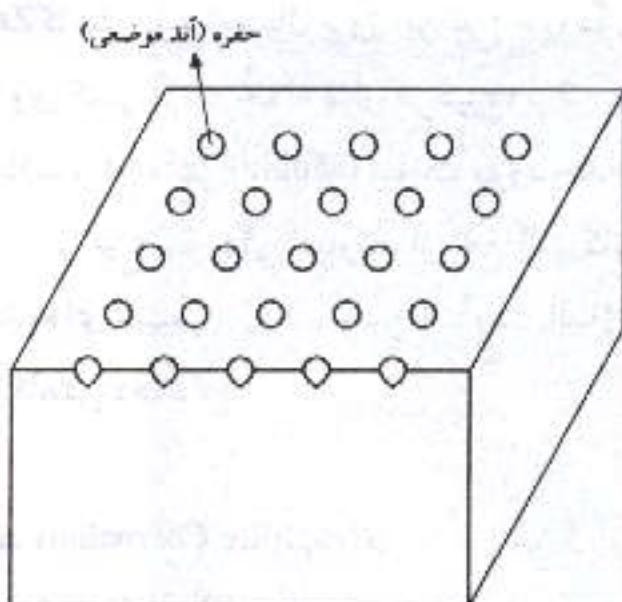
## ۷- خوردگی حفره‌ای (Pitting Corrosion)

این نوع خوردگی نیز مرکز و موضعی است و نقاط معینی از سطح فلز را مورد حمله قرار می‌دهد تا سطح حفره‌دار گردد. این نوع خوردگی دو پیامد مهم را به همراه دارد:

الف - موجات جرم‌زدایی و تغییرات جغرافیای سطح را فراهم می‌آورد.

ب - حفره‌های تشکیل شده غالباً مخروطی شکل‌اند و ایجاد تمرکز تنش می‌نمایند.

بنابراین ایجاد تمرکز تنش قطعه مهندسی که قبل از حفره‌دار شدن در حد مطمئن مهندسی به سر می‌برد، پس از آن دیگر مورد اطمینان تلقی نمی‌گردد. در صنایع شیمی و پتروشیمی قریب به ۹۵٪ از شکستها منشاء حفره‌دار شدن را دارند.



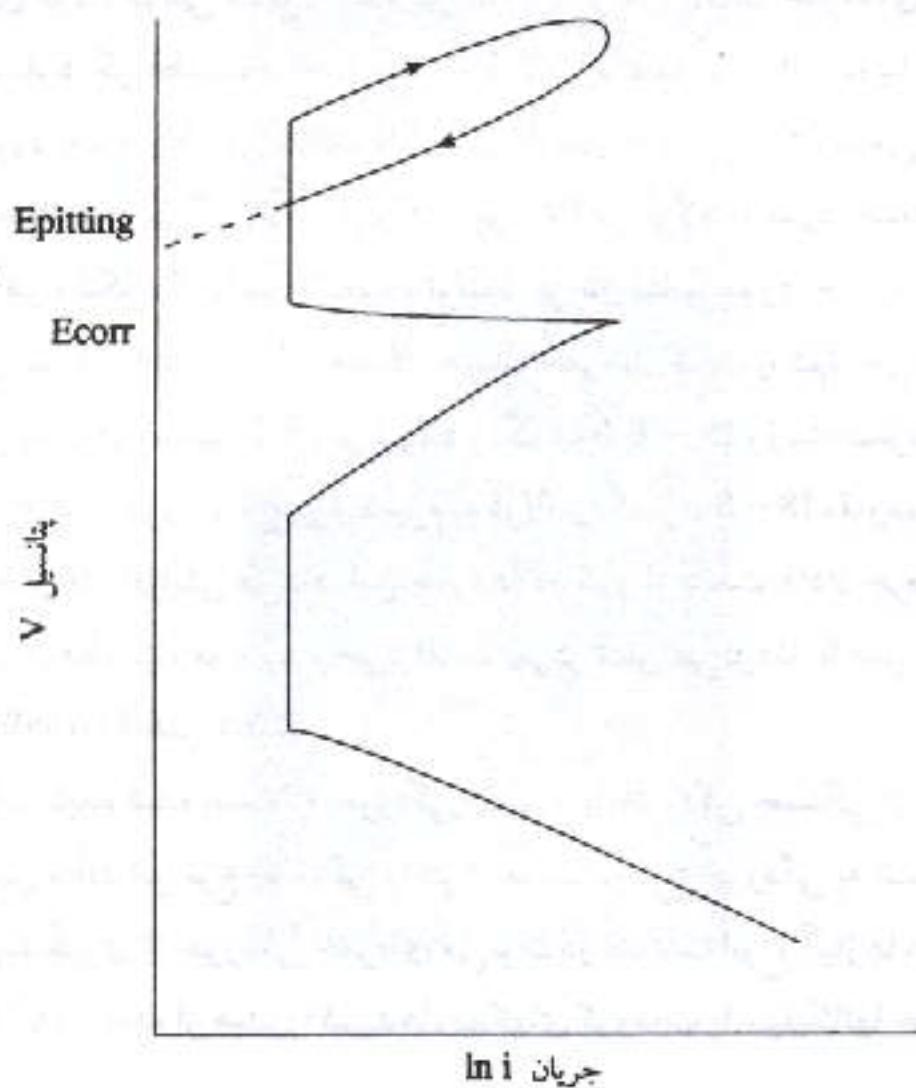
شکل ۲۹: خوردگی حفره‌ای

منشاء پیدایش حفره‌ها عدیده است که از آنجمله می‌توان خوشباهای سطحی - (Surface Scratches)، نابجاییهای برآمده (Emerging Dislocations)، تغییرات محیطی و یا رسوبات سطحی را نام برد.

اگر خوردگی حفره‌ای در سطح وسیعی از فلز گسترده شده باشد معمولاً حفره‌ها از عمق کمتری برخوردار می‌باشند که آنها را کم عمق (Shallow) نامند. اما اگر حمله در سطح کوچکی از فلز تمرکز یافته باشد، حفره‌ها عمیقتر شده به آنها عمیق (Deep) گویند. حفره‌ها پلهای آندی هستند که توسط زمینه کاتدی محاصره شده‌اند، بنا به دلیل تفاوت زیاد دو سطح آندی و کاتدی اختلاف پتانسیل ایجاد می‌شود که طبق قانون اهم شدید خواهد بود.

جنس و مکانیزم ایجاد آند نیز بر این اختلاف پتانسیل موضعی تأثیر خواهد گذارد. نهایتاً با افزایش سریع پتانسیل، جریان متناسب با پتانسیل افزایش خواهد یافت.

آزمایشات الکتروشیمیایی همانند ASTM G61 جهت محاسبه پتانسیلی که در آن حفره‌دار شدن شروع و بوقوع می‌پوندد انجام می‌گیرد. این آزمایش که با نام پلاریزاسیون دینامیکی (Dynamic Polarization) و یا پلاریزاسیون میکلی (Cyclic Polarization) شناخته شده است و از همان قوانین ایوانز (فصل ۱) استفاده می‌نماید. بدین ترتیب که در ناحیه آندی و پس از پایان ناحیه غیرفعال (Passive) با معکوس نمودن پتانسیل داده شده به قطعه فلزی و کاهش تدریجی آن، پس از برخورد خط حاصل از کاهش پتانسیل نسبت به جریان با ناحیه (خط) آندی که بوقت رفت (افزایش پتانسیل) حاصل شده بود، طبق شکل ۳۰ پتانسیل حفره‌دار شدن بدست می‌آید (Pitting Potential).



شکل ۳۰: چگونگی بدست آمدن پتانسیل حفره‌دار شدن.

حفره‌ها بدرود قطعه نفوذ نموده بصورت عمقی به پیش می‌روند. خوردگی حفره‌ای همانند خوردگی شیاری (۲ - ۲) پس از طی مرحله پیدایش (Initiation) طبق یک فرآیند اتوماتیک یا اتوکاتالیتیک (Self Stimulating; Autocatalytic) به پیش خواهد رفت. سپس نمک ایجاد شده هیدرولیز می‌گردد:



همانگونه که در خوردگی شیاری گفته شد pH به ۲ الی ۳ افت می‌نماید، نتیجتاً مکانیزم احیاء توسط اکسیژن صورت نمی‌گیرد، هیدروژن است که احیاء می‌گردد. محلولهای حاوی آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی را هم مورد حمله حفره‌دار شدن قرار داده  $\text{FeCl}_3$  یا  $\text{CuCl}_2$  ترکیباتی همانند  $\text{NaCl}$  یا  $\text{CaCl}_2$  بمقدار کمتری این نوع خوردگی را باعث می‌گردد.

لوله‌های فولاد کربنی مدفون شده در خاک با بروجود آمدن حفره‌های کم عمق مورد حمله قرار می‌گیرند دیگر قطعات ساخته شده از فولاد زنگ نزن در آب دریا با ایجاد حفره‌های عمیق‌تر مورد حمله واقع می‌شوند. آلیاژهای آلومینیوم و برنز آلومینیومی در محیط‌های حاوی Cl مورد حمله قرار می‌گیرند. در کنار کلر، یون Br نیز فولاد را مورد حمله قرار می‌دهد. اغلب آلیاژهای آهن، نیکل، کوبالت و تیتانیوم توسط این دو عنصر مورد حمله قرار می‌گیرند.

افزایش سرعت انتقال سیال معمولاً احتمال حفره‌دار شدن را کمتر می‌نماید، این موضوع را می‌توان در پمپهای ساخته شده از فولاد زنگ نزن 8 - 18 رویت نمود. همچنین تغییرات متالوژیکی از قبیل افزودن 2% مولیبدنیوم به فولاد زنگ نزن 8 - 18 مقاومت این آلیاژ را در برابر خوردگی حفره‌ای افزایش می‌داد. این حفره‌ها در کنار از دست دادن جرم و ایجاد تغییرات در شکل ظاهری قطعات، موجب بروجود آمدن تمرکز تنفس می‌گردند تا ضریب اطمینان مهندسی (Safty Factor) را کاهش دهند.

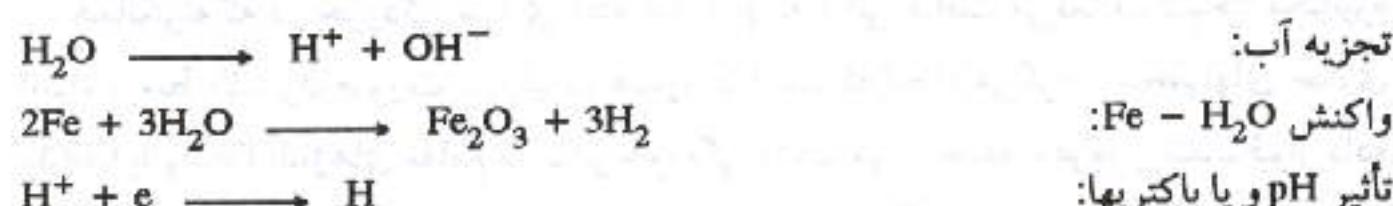
به دفعات دیده شده است که خوردگی تنفسی و یا خوردگی خستگی از همین حفره‌ها شروع شده‌اند، پس شاید این نوع خوردگی را بتوان مهمترین نوع خوردگی به شمار آورد. جهت پیشگیری از خوردگی حفره‌ای می‌توان در انتخاب انواع آلیاژها دقت کافی بعمل آورد و یا سیال را با استفاده از هیدروواکسیدها، نمکهای کرومات یا سیلیکاتها خنثی نمود.

## ۲-۸ تخریب هیدروژنی (Hydrogen Degradation)

هیدروژن اتمی پس از تشکیل بر روی سطح فلز به درون آن نفوذ می‌نماید. فلزات آهنی همانند فولادهای کربنی، آلیاژی پائین، زنگ نزن فریتیک و مارتزیتی و یا آلیاژی پائین با استحکام بالا، بیشتر از فلزات غیرآهنی همانند مس، تیتانیوم و ... معمولاً مورد حمله قرار می‌گیرند.

هیدروژن نفوذ یافته به تنها یی و یا در کنار نیروهای تنفسی داخلی و یا خارجی موجبات ایجاد سستی، ترک و شکست قطعات مهندسی را فراهم می‌آورد.

منابع تولید هیدروژن در صنعت بسیارند که از آن جمله می‌توان واکنشهای زیر را قید نمود:



هیدروژن اتمی پس از تشکیل در ناحیه کاتدی، بدرون فولاد نفوذ نموده در کنار اتمهای شبکه آهن بصورت مابین اتمی (Interstitial)، همراه با نابجاییها، در مرز دانه‌ها، در درون حفره‌ها، در کنار ناخالصیها و یا برخی دیگر از عناصر آلیاژی، نشست نموده، پیوند تشکیل می‌دهد. انرژی پیوندی در این موارد متفاوت بوده و در مورد نابجاییها یکی از بیشترین مقادیر را دارد (59 KJ/mole)، هیدروژن در شبکه اتمی محصور گشته به تله می‌افتد. این تله‌ها به دو نوع تقسیم می‌گردند، تله‌های موقت (برگشت‌پذیر: Reversible) و یا دائم (برگشت‌ناپذیر Ir-reversible). برای فولادهای کربنی تقریباً تمامی هیدروژن ذخیره شده در تله‌های دائم با رسیدن به  $250^{\circ}\text{C}$  از شبکه اتمی تخلیه گشته، بدین ترتیب احتمال بروز تخریب هیدروژنی در دماهای پائین تیز به حداقل می‌رسد.

هیدروژن فولاد زنگ نزن آستینیتی را ماهیتاً اشبع نمی‌نماید پس احتمال تخریب هیدروژنی این دسته از فلزات و نیز بسیاری از فلزات غیرآهنی ضعیف است اما فولادهای کربنی، زنگ نزن فریتیک و مارتزیتیک اشبع شده (Saturate) و مورد حمله قرار می‌گیرند.

کلاً تخریب هیدروژنی به سه شیوه انجام می‌پذیرد:

(۱) تردی هیدروژنی (Hydrogen Embrittlement)

(۲) تاول هیدروژنی (Hydrogen Blistering)

(۳) ترک القائی هیدروژنی (Hydrogen Induced Cracking)

مقداری حتی کمتر از 1 ppm هیدروژن موجود در شبکه اتمی کافیست تا اثرات مخربی بر روی فولاد داشته باشد. شکل ذیل نمونه‌ای از تاول هیدروژنی در لوله  $20^{\circ}$  انتقال نفت منطقه چشم خوش مناطق نفت خیز جنوب را نشان می‌دهد که البته، با توجه به استحکام کششی فولاد، فشاری برابر با  $10^4$  اتمسفر می‌باشد در آن ایجاد شده باشد تا بدین شکل درآید.



شکل ۳۱: تاول هیدروژنی لوله  $20^{\circ}$  مناطق نفت خیز جنوب

شوریهای موجود در زمینه چگونگی ایجاد تخریب هیدروژنی به عبارت زیر هستند:

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| ۱- تئوری فشار<br>(Pressure Theory) | ۲- تغییرات انرژی سطح ترک                         |
| (Surface Energy)                   | ۳- کار پلاستیکی مضاعف<br>(Enhanced Plastic Flow) |
| (Transport model)                  | ۴- انتقال توسط نابجایها                          |
| (Hydride Formation)                | ۵- تشکیل هیدرات                                  |
| (Decohesion Theory)                | ۶- سستی پیوند اتمی                               |

که به ترتیب ذکر شدن این شوریهای در هر مورد بخصوص می‌توان نوشت که: با توجه به عدم اشبع شدن و عدم افزایش فشار گاز  $H_2$  در فولادهای زنگنزن آستینیتی شماره یک نمی‌تواند عمومیت داشته باشد. در مورد تئوری تغییرات انرژی سطح ترک و عدم تأثیر اکسیژن بر این انرژی و با توجه به انرژی بالاتر آن نسبت به هیدروژن و نهایتاً عدم تأثیرگذاری اکسیژن بر سرعت پیشروی ترک، این تئوری هم نمی‌تواند مکانیزم تخریب هیدروژن تلقی گردد.

شوری شماره سه که در خصوص افزایش کار پلاستیکی در حضور هیدروژن بحث می‌نماید بسیار نادر بوده، در مورد تئوری شماره چهار می‌توان نوشت که هر چند که انتقال هیدروژن توسط نابجایها امری بدیهی است لیکن موارد بسیاری هم موجودند که هیدروژن در غیاب نابجایها و با سرعت نفوذ می‌نماید. از طرفی تشکیل هیدراتها همانند  $H - Nb$  که نقش آنها در تخریب هیدروژنی باز اصلی نمی‌باشد کمرنگ است.

آخرین تئوری یعنی تئوری که سستی پیوند اتمهای  $Fe - Fe$  را تعریف می‌نماید می‌تواند خود به تنها یو و یا همراه با دیگر شوریهای موجبات تخریب هیدروژنی را فراهم آورد. شدیدترین اضمحلال هیدروژنی در حدود دمای  $25^\circ C$  صورت می‌پذیرد و در موقعی که پیشروی ترک بخصوص تحت نفوذ هیدروژن مدنظر باشد شدت یافته سرعت این پیشروی نیز افزایش می‌یابد.

نفوذ هیدروژن (Hydrogen Diffusion) با پیروی از قانون فیک (Fick's Law) تعریف می‌گردد:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

حجم هیدروژن نفوذ یافته = $J$	ثابت نفوذ = $D$
غلظت = $C$	فاصله = $x$

$$D = D_0 \cdot \exp \frac{-Q}{RT}$$

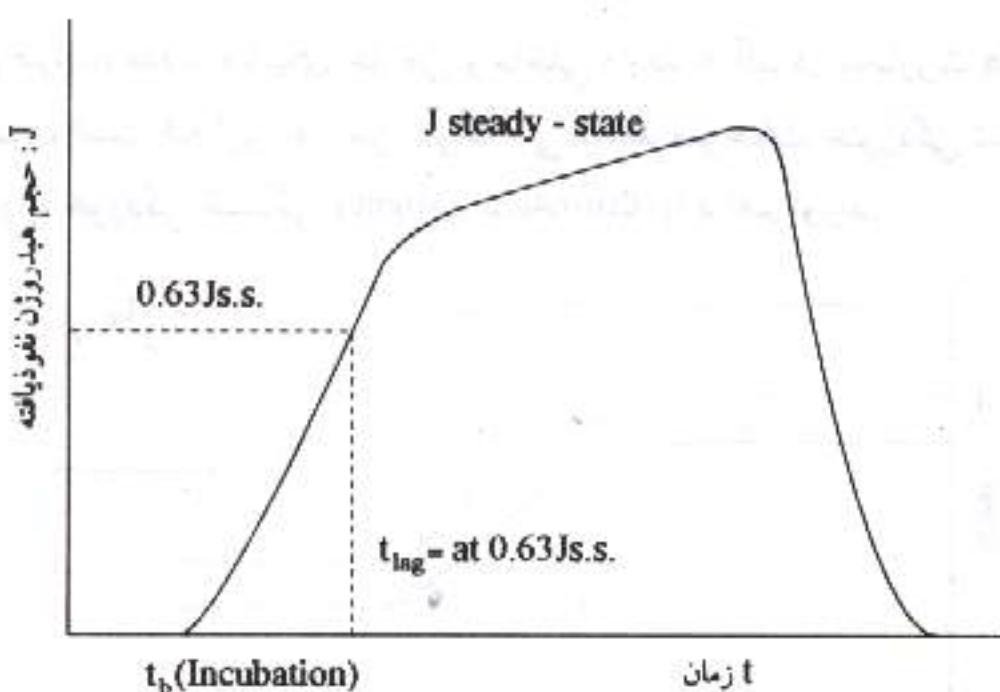
$D_0 =$	عدد ثابت
$Q =$	انرژی
$R =$	ثابت گازها
$T =$	دما

که مقدار  $D$  با فرمول تجربی زیر هم بدست می‌آید:

$$D = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad L = \text{ضخامت}$$

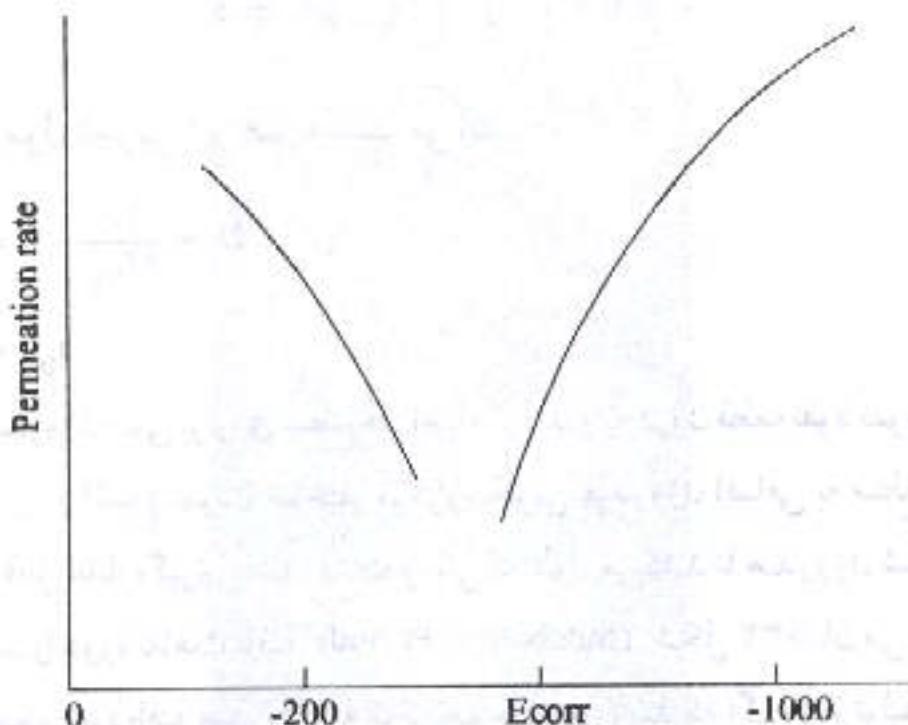
$$t_{lag} = \text{زمان}$$

پس از آنکه هیدروژن اتمی بر روی سطح فلز احیاء گردید و به درون قطعه نفوذ نمود، در شبکه اتمی به تله می‌افتد تا پس از اشیاع نمودن ساختار میکروسکوپی هیدروژن اضافی به سطح بیرونی مقابله برسد، تا در آنجا قابل اندازه‌گیری باشد. مدت زمانی که طول می‌کشد تا هیدروژن شبکه را اشیاع و به سطح بیرونی برسد را دوره نقاوت نامند (Incubation Period). شکل ۳۲ نشان می‌دهد که با افزایش تدریجی زمان، حجم نفوذیافته هیدروژن به ماکریسم خود می‌رسد که اگر منع تولید هیدروژن بنا به دلایلی قطع شود نمودار از حالت ماکریسم (Steady - state) به یکباره افت خواهد نمود.



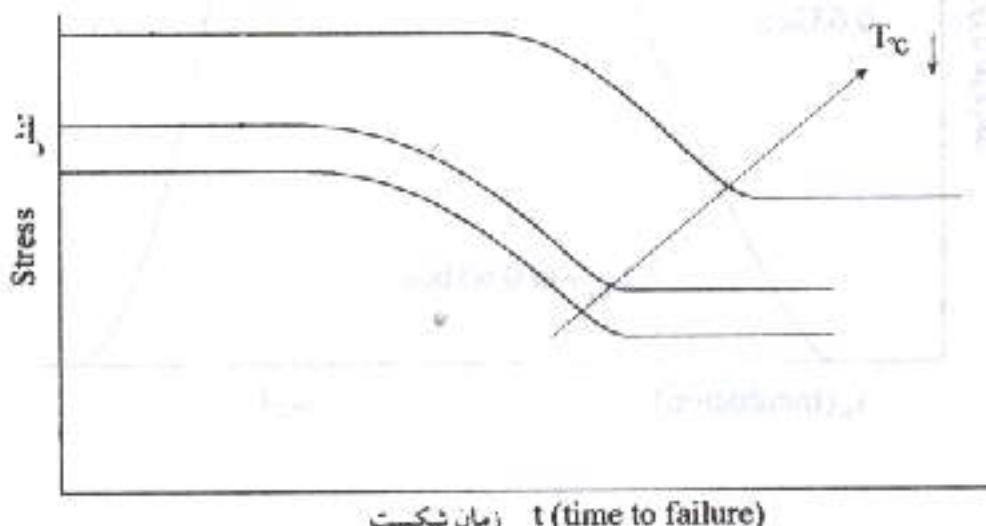
شکل ۳۲: نمودار نفوذ هیدروژن

در پتانسیلهای مختلف حجم نفوذ یافته هیدروژن  $J$  (Permeation rate) تغییر خواهد یافت، بخصوص که این حجم در پتانسیلهای حفاظت کاتدی ( $-850 \text{ mV}$ ) برای فولاد از مقادیر قابل ملاحظه‌ای برخوردار است (شکل ۳۳).



شکل ۳۳: تغییرات حجم (سرعت) نفوذ با پتانسیل

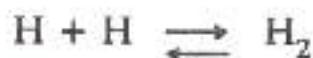
استحکام فلزات، مقدار تنشهای خارجی و داخلی واردہ به آنها در مجاورت هیدروژن تابع عامل زمان بوده است که این عوامل توأمًا می‌توانند موجبات خوردگی تنشی (Stress Corrosion Fatigue) یا خوردگی خستگی (Corrosion Fatigue) را فراهم آورند.



شکل ۳۴: سه عامل تنش، زمان و دما در تخریب هیدروژنی آلیاژ  $\text{Ni} + \text{Cu}$

## ۲-۸-۲- تاول هیدروژنی (Hydrogen Blistering)

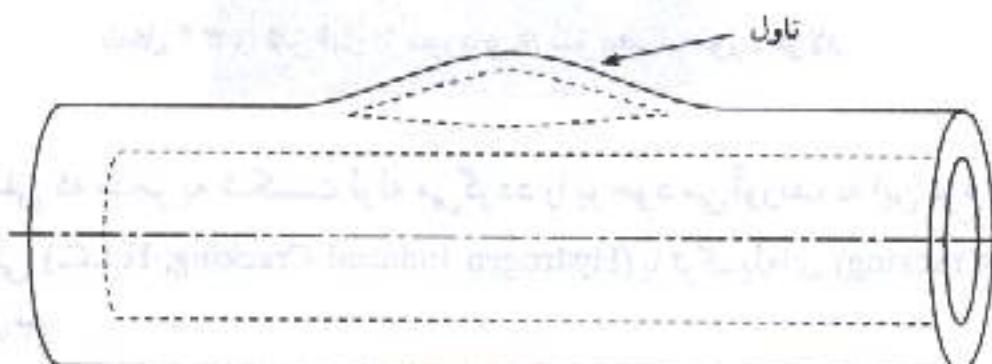
همانگونه که قبل آن قید گردید هیدروژن اتمی به درون شبکه اتمی نفوذ نموده در کنار حفره‌ها و یا ناخالصیهای MnS جمع شده، با ایجاد فشارهای بالاتر از  $10^4$  اتمسفر، اتمهای شبکه را از هم می‌گسلد تا با رسیدن اتمهای هیدروژن و تولید گاز آن ایجاد تاول نماید:



این مسئله به کرات در لوله‌های انتقال نفت و گاز دیده می‌شود (شکل ۳۵) بخصوص که اسیدهای همانند گاز ترش هم موجود باشند:



البته گاه در موارد خاصی تاولهای ریز سطحی در اندازه‌های میلیمتری و یا کوچکتر هم یافت می‌گردد که مکانیزم آنها نیز به ترتیب فوق است.



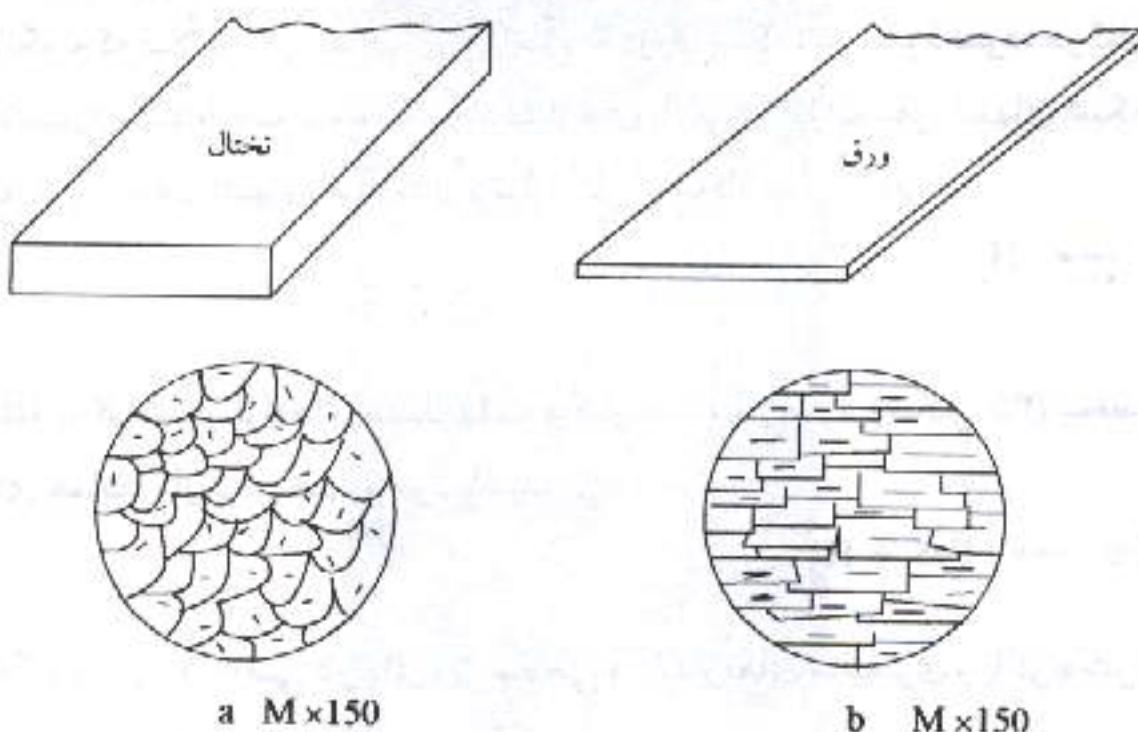
شکل ۳۵: تاول هیدروژنی در لوله فولادهای

## ۲-۸-۲- ترکالقائی هیدروژنی (Hydrogen Induced Cracking)

لوله‌های انتقال نفت از ورقهای نورد شده ساخته می‌شوند که در این عملیات ورقهای نورد شده با عرضهای مختلف (معمولًاً  $1.5\text{ m}$ ) متناسب با قطر لوله درخواستی بریده، سپس به شکل استوانه درآمده، در حاشیه درز لوله و معمولاً با روش قوس الکتریک جوش داده می‌شود تا به آن لوله درز جوش گویند.

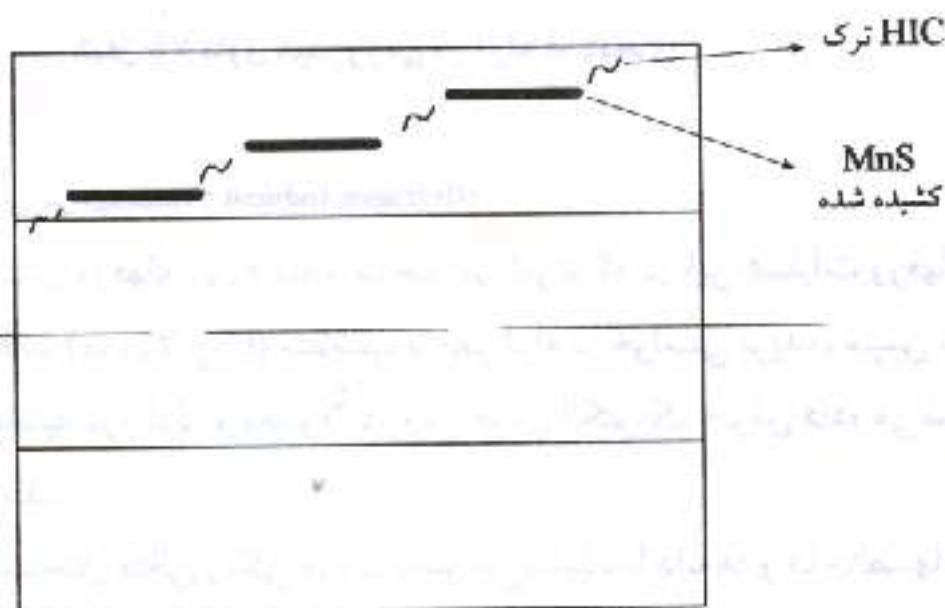
پس از نورد سرد ساختار متالورژیکی فولاد تغییر می‌نماید، تا دانه‌ها و ناخالصیهای کشیده شوند (شکل ۳۶).

هیدروژن بدوز MnS جمع شده ایجاد شکاف می‌نماید، این شکافها (ترکها) به هم متصل



شکل ۳۶: (a) فلز قبل از نورد و (b) فلز بعد از نورد فولاد

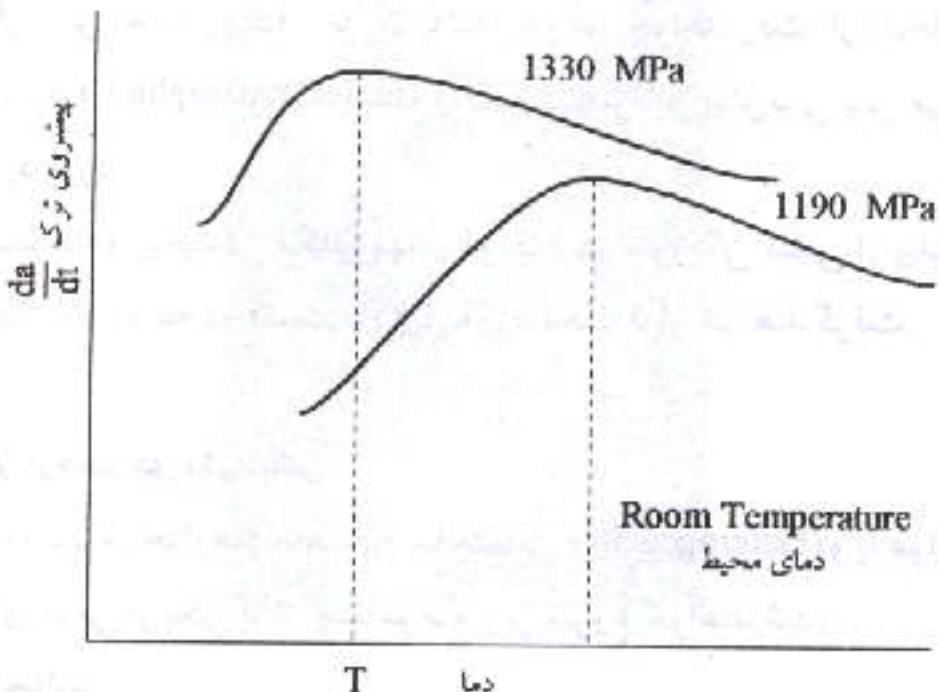
گشته، ترک اصلی که منجر به شکست لوله می‌گردد را بوجود می‌آورند، به این نوع ترک، ترک القائی هیدروژنی (Stepwise Cracking; H.I.C.) یا ترک پله‌ای (Hydrogen Induced Cracking; H.I.C.) گویند (شکل ۳۷).



شکل ۳۷: نمای از ترک القائی هیدروژنی (H.I.C.) در لوله

## (Hydrogen Embrittlement) ۲-۸-۳ تردی هیدروژنی

نوع دیگر تأثیرات مخرب هیدروژن همانگونه که قبلاً قید گردید تردی هیدروژنی (Hydrogen Embrittlement) است که موجبات سست شدن پیوند اتمی فلزات را فراهم می‌آورد. که اگر با تشکیلاتیکی و یا سیکلی همراه گردد موجبات ایجاد ترکهای خوردگی تنشی و خوردگی خستگی را فراهم می‌آورند.



شکل ۳۸: پیشروی ترک  $\frac{da}{dt}$  فولاد AISI 4130 در مجاورت گاز  $H_2$

نمودار ۳۸ نشان می‌دهد که احتمال بوجود آمدن تردی هیدروژنی با افزایش استحکام فولاد افزایش یافته، در دمای محیط (Room Temperature) بیشترین سرعت پیشروی ترک حادث می‌گردد.

کلّاً بحث در خصوص روش‌های پیشگیری از این نوع خوردگی طولانی و عمیق است که استفاده از آلیاژهای مناسب، انجام عملیات‌های حرارتی، استفاده از پوششها و ممانعت کننده‌های شیمیایی را شامل می‌گردد.

آلیاژهای فولاد زنگ نزن فریتیک، آلومنیم، تیتانیوم، نیکل و مس مورد حمله هیدروژن واقع می‌شوند، که فولاد زنگ نزن آستینیتی بخصوص سری AISI 316 جایگزین خوبی است. در دماهای بالا تأثیرات مخرب هیدروژن را تردی فلز مایع (Liquid Metal Embrittlement) نامند.

## ۹-۲ خوردگی تنشی (Stress Corrosion Cracking)

زمانی که قطعه مهندسی تحت تنش داخلی (نهفته) و یا خارجی در مجاورت محیط‌های خورنده اسیدی یا بازی قرار می‌گیرد، ضریب اطمینان مهندسی آن کاهش یافته و می‌شکند، و این نوع شکست در غیاب یکی از دو عامل محیط خورنده یا تنش اتفاق نمی‌افتد، به همین دلیل به آن خوردگی تنشی گویند. معمولاً این نوع خوردگی از حفره‌ها یا خراشهای سطحی شروع می‌گردد و اگر تنش به اندازه کافی بزرگ باشد به پیش خواهد رفت. از آنجایی که این نوع شکست غیرمتربقه (Catastrophic) است و معمولاً غیرقابل پیش‌بینی پس می‌تواند خسارات هنگفتی را وارد آورد.

با به حساسیت و پیچیدگی مکانیزم‌های موجود در خوردگی تنشی از پیدایش تا شکست نهایی ترک مطالب مربوطه در قسمتها ذیل مورد بحث قرار خواهد گرفت.

### ۱-۹-۲ پیدایش ترک در خوردگی تنشی

با به موجودیت ساختارهای ناهمگن ساختمانی (Heterogeneity) و یا عوامل برخواسته از طراحی ترکهای مولی از یکی یا از چند موضع زیر شروع خواهند شد:

- تجمع نابجاییها

- ناهمگینهای موضعی

- تنشهای نهفته

- رسوبات سطحی

- نقاط سائیدگی سطحی

- تنشهای خارجی

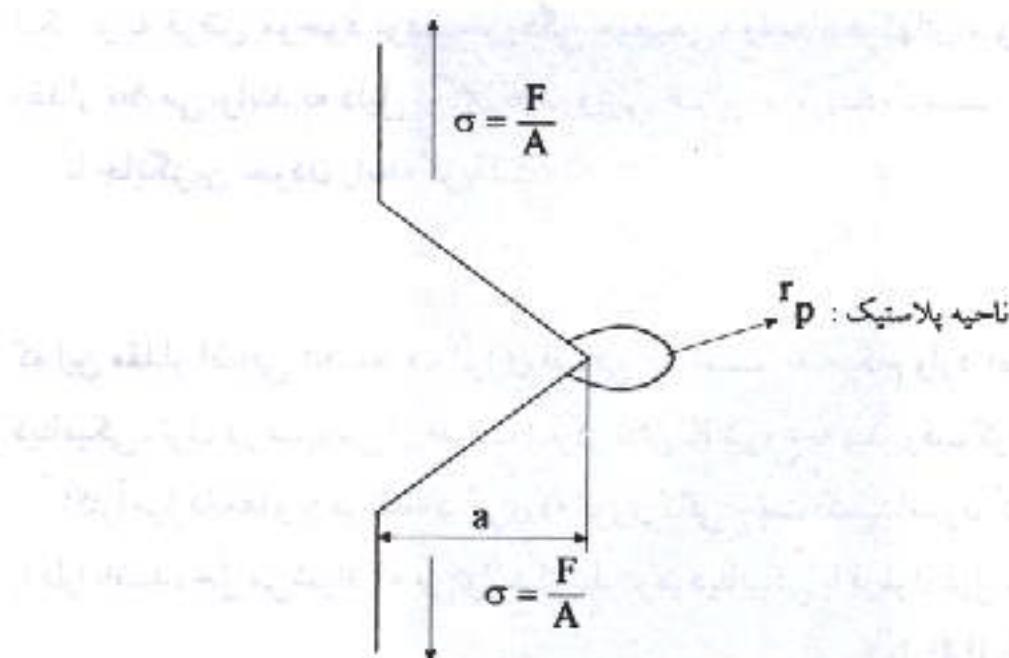
که این عوامل با ایجاد نقاط تمرکز تنش (Notch effect) می‌توانند مقدار تنش موضعی را افزایش داده، این افزایش تمرکز تنش با ضریب شدت تنش  $K$  طبق فرمول ذیل اندازه گرفته می‌شود:

$$K = 1.77\sigma\sqrt{a}$$

ضریب شدت تنش :  $K$

تنش وارد :  $\sigma$

اندازه ترک :  $a$



شکل ۳۹: ترک سطحی

نمودار ۳۹ فرمول شدت تنش را در قالب شکل نشان می‌دهد این فرمول را با استفاده از علم مکانیک شکست (Linear Elastic Fracture Mechanics) می‌توان اینچنین نوشت:

$$K = 1.12\sigma \left(\frac{\pi a}{Q}\right)^{\frac{1}{2}} M_k$$

فاکتور شکل ترک: Q:

فاکتور از ۱ الی ۲

 $(M_k = \text{Kobayashi factor})$ 

و برای یک ترک سریع می‌توان تنش بحرانی جهت پیشروی ترک را نوشت:

$$\sigma_c = K_c (2a)^{-\frac{1}{2}}$$

که البته  $K_c$  هم ضریب تمرکز تنش بحرانی می‌باشد که فرمول دیگری هم طبق قانون گریفیت (Griffith's) دارد:

$$\sigma_c = \left(\frac{K_g E}{4a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ثابت: K:

انرژی سطحی:  $\gamma_s$ :

ضریب الاستیستیه: E:

لیکن و به فرض موجود بودن خوردگی موضعی، وایجاد ترکهای مویی، تنشهای مازادی به مقدار  $\Delta\sigma$  می‌توانند به دلیل تردی هیدروژنی هم بوجود آمده باشند:

$$\sigma = \sigma_c - \Delta\sigma$$

با جایگزین نمودن رابطه گرفت:

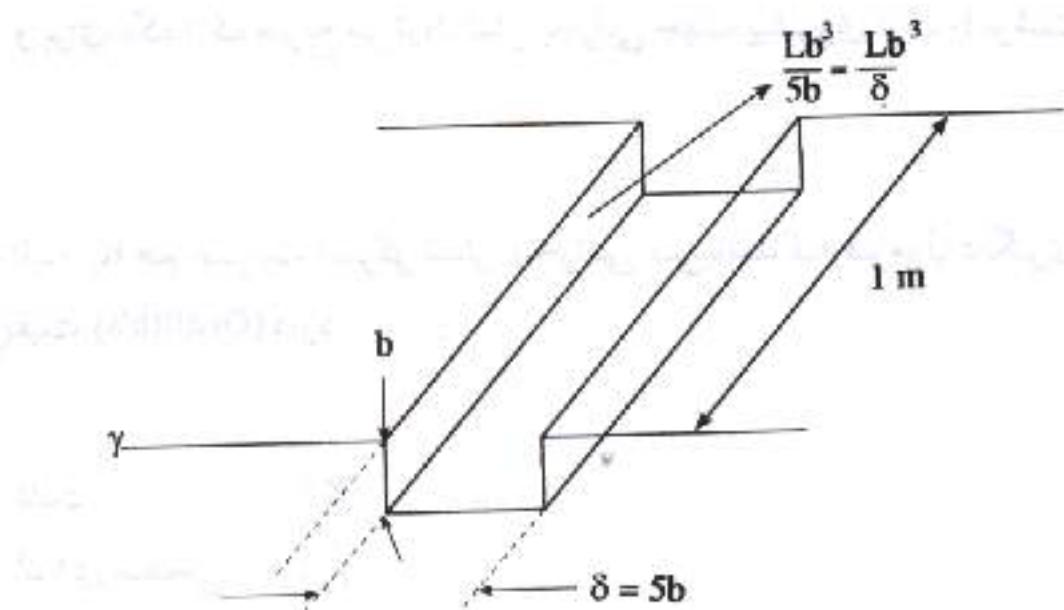
$$\sigma = (\gamma - \Delta\gamma) \left( \frac{KE}{4a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

که این مقدار اضافی  $\Delta\sigma$  معرف انرژی اضافی  $\Delta\gamma$  است: به هنگام وارد آمدن تنشهای استاتیکی و یا دینامیکی، ترک در میانیمی از ضریب تمرکز تنش K متروع به پیش رفت کرده تا نهایتاً قطعه بشکند.

اکثرآ مرز دانهها و یا هر نقطه دیگری که انرژی کافی جهت اکسیداسیون آندی Anodic Dissolution را دارا باشند، حل می‌شوند که می‌توانند از نظر ترمودینامیکی با فرمول ذیل تعریف شوند:

$$\Delta G = -ZF\mu - Ugb + 0.4Lb^2\gamma$$

$\Delta G$ :	انرژی آزاد گیب
Z:	عدد والانس
F:	عدد فارادی
$\mu$ :	پتانسیل مازاد آندی
$Ugb$ :	انرژی مازاد شبکه در مرز دانه
L:	عدد آوگادور
b:	فاصله اتمی شبکه
$\gamma$ :	انرژی سطحی



شکل ۴۰: مرز دانه فعال

این مقدار انرژی در صورت موجود بودن در شیاری در نوک ترک برابر است با

$$\Delta G = -ZF\mu + \frac{2Lb^3\gamma}{\delta}$$

که  $5b = \delta$  و اگر مقدار انرژی بیشتر از  $\frac{2Lb^3\gamma}{\delta}$  باشد حالت از نظر ترمودینامیکی ناپایدار خواهد شد خوردگی اشتیاق و میل بیشتری به انجام پیدا خواهد نمود.

به هنگام وارد آمدن تنش‌های کششی (در حالت I : mode I) انرژی الاستیک در نوک ترک

$$\frac{J}{m^2} - \frac{J}{mole} \cdot \frac{\delta}{Lb^3} \text{ واحد} \quad \frac{K_c^2}{E} \text{ برابر با} \quad \text{تبديل خواهد شد:}$$

$$\Delta G = -\left(\frac{\delta}{Lb^3}\right) ZF\mu + 2\gamma - \frac{K_c^2}{E}$$

و اگر ترک به مرحله پلاستیک برسد پس:  $\Delta G = 0$  و:

$$\frac{K_c^2}{E} = 2\gamma + \gamma_p - \frac{\gamma}{Lb^3} \cdot ZF\mu$$

$$2\gamma \rightarrow 2\gamma + \gamma_p \quad J / m^2 \quad \text{البته}$$

در نتیجه سرعت پیشروی ترک  $\frac{da}{dt}$  متناسب با  $\frac{K_c^2}{E} - \frac{\delta}{Lb^3} ZF\mu$  بوده و مقدار  $\frac{da}{dt}$  اندازه جهت اکسیداسیون آندی خواهد بود.

از طرف دیگر طبق قانون سیورت (Sievert's law) غلظت هیدروژن متناسب با فشار گاز هیدروژن است:

$$C \propto P_{H_2}^{\frac{1}{2}}$$

پس:

$$\frac{da}{dt} \propto \frac{K_c^2}{E} \propto \Delta\gamma \propto RT \ln\left(\frac{c}{c_\alpha}\right)^2 \propto RT \ln \frac{P_{H_2}}{P_0}$$

که فشار اتمسفری ( $P_0$ ) متناسب با غلظت ( $C \propto$ ) است.

## ۲-۹-۲- مکانیک شکست (Fracture Mechanics)

شکست ترد (Brittle) که شکستی بدون کمترین کار پلاستیکی است هر چند که به

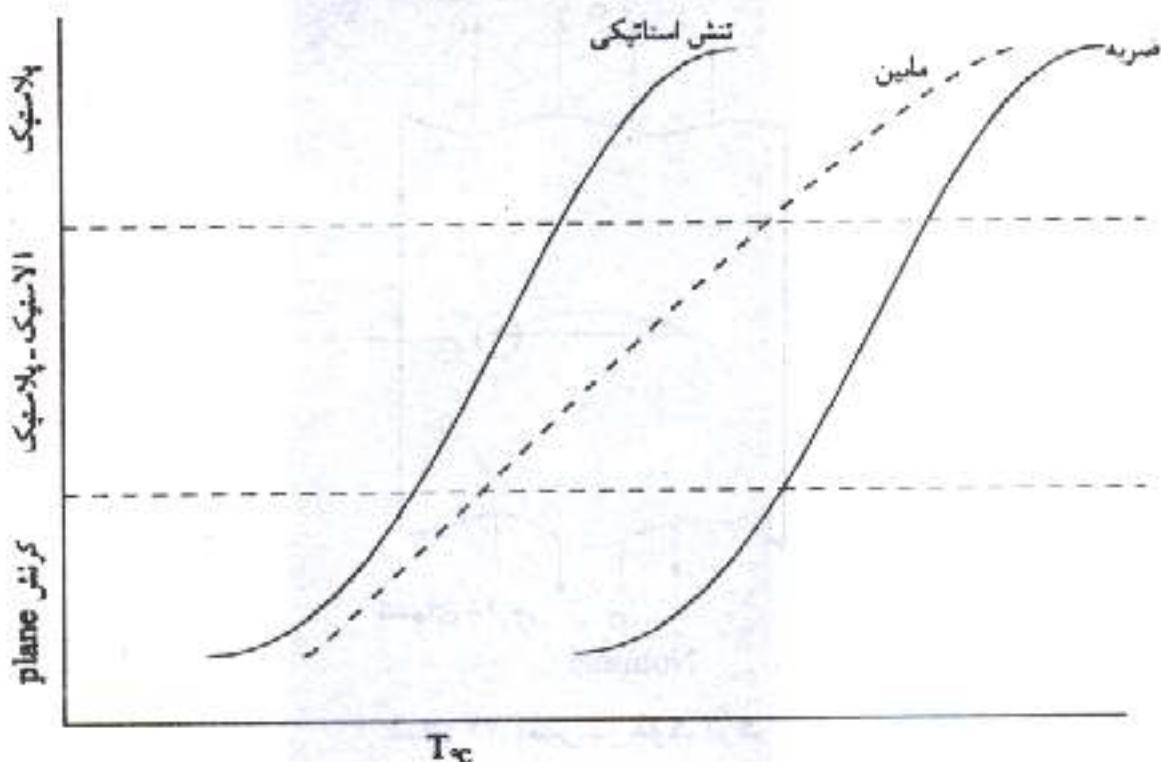
ندرت اتفاق می‌افتد لیکن غیرمتربقه (Catastrophic) بوده و به همین دلیل است که می‌تواند خسارات جانی و مالی سنگینی را به بار آورد. از نشانه‌های بارز این نوع شکست دارا بودن سطح شکستی مسطح است، که می‌تواند نقشه‌های میکروسکوپی خاصی را نیز به همراه داشته باشد. این نوع ترک برای وارد آمدن کرنش سریع و بیش از اندازه و یا عوامل متعدد خوردگی بوجود می‌آید و اغلب به صورت ترکهای ریز در قطعات هواپیما و موتور موشکها و غیره به عنوان ترکهای ناشی از خوردگی خستگی یا خوردگی تنشی دیده می‌شود.

بررسیها نشان می‌دهد که ساختار متالوژیکی، آلیاژی و مکانیکی فلزات به همراه عیوب در طراحی و دمای کاربردی قطعات همگی بر این نوع شکست تأثیر گذارده، به صورت محسوس از سالهای 50 - 1940 به بعد با دقت بیشتر در طراحی، انتخاب صحیح مواد و جوشکاری استاندارد، تعداد این نوع شکست به حداقل رسیده است.

مکانیک شکست علمی است که با فرض در ناحیه الاستیک بودن یک ترک فرضی برپایه شکستهای ترد و شبه‌ترد (Quasi - Brittle) بیان گذاری شده و در آن رابطه تنش، تمرکز تنش، اندازه ترک، شکل ترک و ... طبق فرمولهای قید شده سنجیده می‌شود.

از طرفی مقاومت در مقابل پیشروی ترک نیز به واسطه همین علم اندازه گرفته می‌شود. یکی از عوامل مهم، قابلیت جذب انرژی است که با انجام آزمایشات دینامیکی (Notch Toughness) بر روی قطعات شیاردار (Notched) و طبق امتحانداردهای موجود صورت می‌پذیرد. دو نوع از این آزمایشات با عنایین شارپی (Charpy V notch) و دیگری دینامیکی (Dynamic tear test) موجودند. موجودیت شیار احتمال ایجاد شکست ترد را افزایش می‌دهد. در این آزمایشات قابلیت جذب انرژی توسط فولاد و شکست آن بصورت نرم (Ductile) و یا ترد (Brittle) بستگی به دما، سرعت وارد آمدن نیرو و شکل شیار دارد.

شکست نرم معمولاً همراه با مقدار زیادی کار پلاستیکی است و در آن سطح شکست معمولاً  $45^\circ$  نسبت به افق است. شکست ترد باز عموماً بدون کار پلاستیکی است و سطح شکست در جهت عمود بر محور تنش وارد بوده و مسطح است. تغییرات در حالات شکست از ترد به نرم یا برعکس تحت تأثیر دما، سرعت وارد آمدن کرنش و یا نوع تنش انجام می‌پذیرد.



شکل ۴۱: تأثیر دما و شرایط وارد آمدن نیرو بر مکانیزم شکست

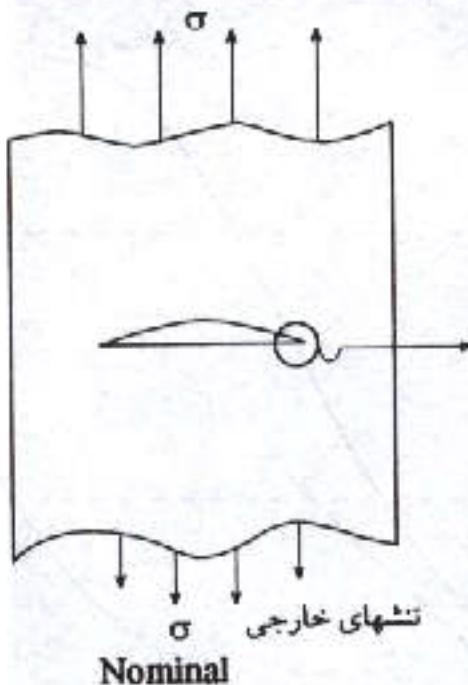
قابلیت انتقال نیرو، تحمل کار پلاستیکی و یا مقاومت در برابر پیشروی ترک در حضور شیار را با  $K_c$ ,  $K_{Ic}$ ,  $K_{Id}$ , (Material Toughness) اندازه می‌گیرند.

در شرایط الاستیک - پلاستیک؛  $I_c$  محاسبه گردیده فاکتورهای ذیل این ضریبها تمرکز تنش را تحت تأثیر قرار می‌دهند:

- عوامل متالوژیکی و عملیات حرارتی
- سرعت وارد آمدن نیرو
- شکل ترک
- چگونگی انتشار نیروها در نوک ترک.

تنشهای خارجی (Nominal) و نهفته (Residual) به همراه مقدار  $K$ ، اندازه ترک، دما و سرعت وارد آمدن نیرو مکانیک شکست را تعیین می‌نماید. شکل ۴۲ این موضوع را مشخص می‌کند:

با استفاده از شکل رابطه‌های زیر قابل توضیح می‌باشد:



شکل ۴۲: تنش در نوک ترک

$$\sigma_x = \frac{K_I}{(2\pi r)^2} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right)$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{(2\pi r)^2} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right)$$

که البته رابطه تنش و کرنش نیز به ترتیب زیر است:

$$\epsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)]$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \mu(\sigma_x + \sigma_z)]$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)]$$

که  $\mu$  همان کرنش،  $E$  ضریب الاستییته یا یانگ و  $\mu$  ضریب پایسون است و رابطه  $K$  و  $\sigma$  با نوع ترک تغییر می‌نماید، این مطلب در شکل ۴۳ آورده شده است.

ترک در عمق ضخامت:

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a}$$

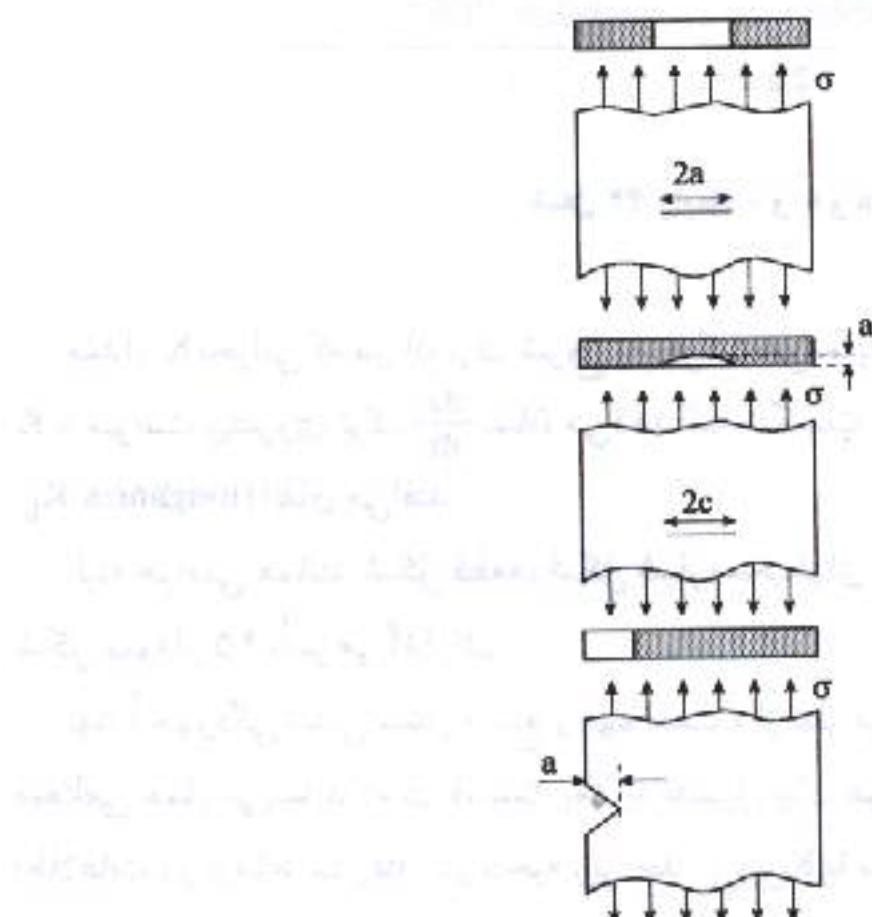
ترک سطحی:

$$K_I = 1.12 \sigma \sqrt{\frac{\pi a}{Q}}$$

$$Q = f\left(\frac{a}{2c}, \sigma\right)$$

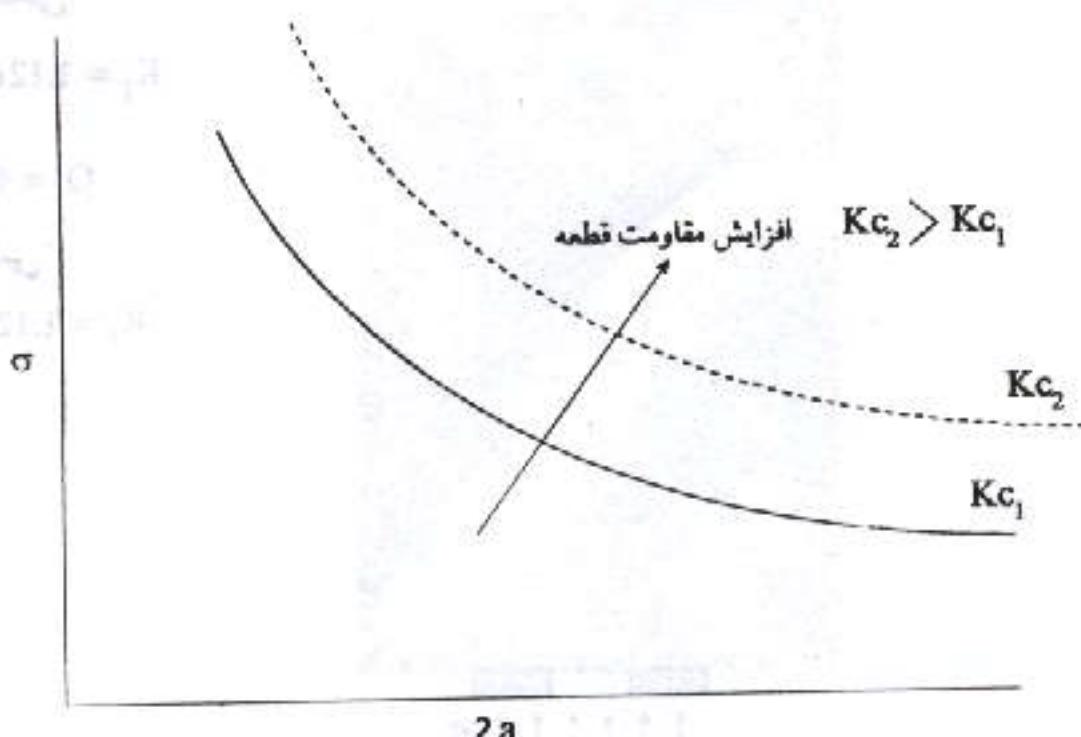
ترک نبشی:

$$K_I = 1.12 \sigma \sqrt{\pi a}$$



شکل ۴۳: رابطه  $K_I$  و  $\sigma$  با نوع ترک

پس در  $K = C\sigma\sqrt{a}$  فاکتور شکل قطعه  $C$  می‌باشد. و مقدار  $K$  که شکست در آن اتفاق می‌افتد همان مقدار بحرانی است یعنی  $K_{Ic}$ ، رابطه  $\sigma$ ،  $a$  و  $K$  در شکل ۴۴ آورده شده است. با افزایش مقاومت قطعه در مقابل پیشروی ترک (افزایش  $K$ ) تنشی ( $\sigma$ ) که در آن ترک  $a$  بحرانی نامیده می‌شود، افزایش می‌یابد.

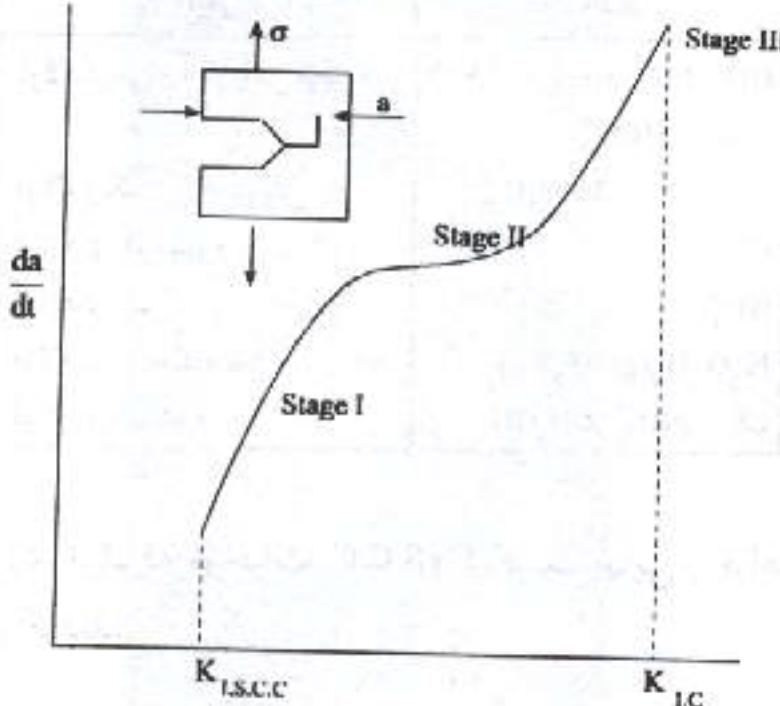


شکل ۴۴: رابطه  $\sigma$  و  $K$  و  $a$

مقدار  $K$  بحرانی که در آن ترک شروع به حرکت می‌نماید را  $K_{I.S.C.C}$  نامند، شکل ۴۵ رابطه  $K$  با سرعت پیشروی ترک  $\frac{da}{dt}$  نشان می‌دهد که شکست نهایی در همان مقدار (Fracture toughness)  $K_{Ic}$  اتفاق می‌افتد.

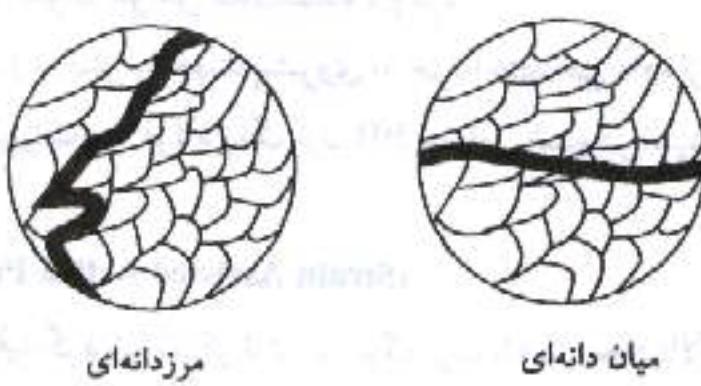
البته عواملی همانند شکل قطعه، شکل شیار، محیط‌های خورنده و عوامل طراحی همگی بر شکل نمودار ۴۵ تأثیر می‌گذارند.

نهایتاً خوردگی تنشی بسیار وسیع و مهم است و از نظر فرمهای خوردگی تحت مکانیزمهای مختلفی عمل می‌نماید که در قسمت بعد به تفصیل بیان خواهد شد و نباید فراموش نمود که اطلاعات در ارتباط با رفتار در ناحیه زیر حد  $K_{I.S.C.C}$  یا مرحله شروع ترک (رسیدن به ترک بحرانی) آنچنان وسیع نمی‌باشد.



شکل ۴۵: رابطه  $\frac{da}{dt}$  با  $\sigma$

۹-۲- مکانیزم پیش روی ترک خوردگی ننتنی: S.C.C  
ترکهای S.C.C. یا مرز دانه‌ای (Intergranular) و یا میان دانه‌ای (Transgranular) هستند.  
(شکل ۴۶)



شکل ۴۶: شکل ترکهای S.C.C.

آلیازهای مختلف در محیط‌های متفاوتی مورد حمله قرار می‌گیرند، جدول ذیل فلزاتی را که در سه دسته محیط‌های بازی، اسیدی و در مجاورت یون کلر مورد حمله قرار می‌گیرند را نشان می‌دهد:

جدول شماره ۲: S.C.C. فلزات مهم در محیط‌های خاص

محیط	آلیاژ
$\text{OH}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{CO}/\text{CO}_2$ , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$	فولادکربنی و آلیاژ پائین فریتیکی
$\text{Cl}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{O}(\text{O}_2)$	فولادزنگ نزن استینبینی
$\text{Cl}^-$	آلیاژهای آلومینیوم
$\text{NH}_4^+$	آلیاژهای مس
$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{S(g)}$ , $\text{H}_2\text{S(g)}$	فولاد با استحکام بالا
$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{OH}$	آلیاژهای تیتانیوم

مکانیزم‌های پیشروی ترک که موجبات S.C.C. و شکست نهایی را فراهم می‌آورند به سه نوع متفاوت تقسیم می‌گردند:

### الف - گذرگاه فعال (Pre-existing Active Path)

این مکانیزم معمولاً در ارتباط با ترکهای مرز دانه‌ای بوده و متناسب با انرژی در مرز دانه‌ها (گذرگاه فعال) است. این مسیر فعال به دلیل ماهیت انرژی بالای مرز دانه‌ها و تجمع ناخالصیها بر روی دانه‌ها بوجود می‌آید. برای مثال تجمع فاز B در آلیاژ Mg - Al بر روی مرز دانه‌ها، یا تخلیه عناصر حفاظت‌کننده (حساس شدن Sensitization) در آلیاژهای Cu - Al و Ni - Cr در مرز دانه‌ها را می‌توان به عنوان عوامل فعال کننده نام برد.

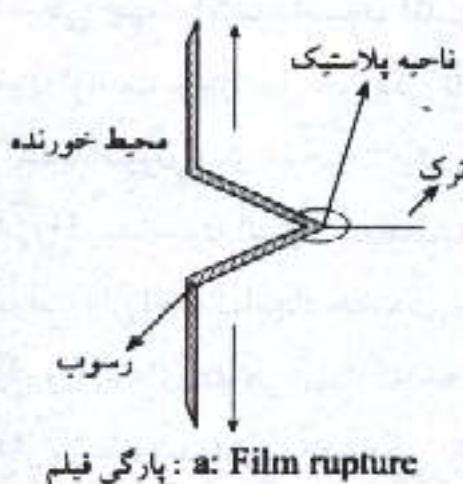
این مکانیزم کمترین نیاز به تنش را جهت پیشروی به خود اختصاص داده از این نوع می‌توان S.C.C. فولادکربنی را در محیط نیترات و یا فولادزنگ نزن 304 حساس شده در اسید اکسپلیک را نام برد.

### ب - کنترل کرنشی (Strain Assisted Active Path)

همانگونه که قبلاً نیز قید گردید، تمرکز تنش در نوک ترک باعث ایجاد بالاترین مقدار K می‌شود. هرگونه اکسیداسیون آندی در نوک ترک باعث کاهش مقدار K شده ترک به پیش خواهد رفت. در نوک ترک تجمع نابجاییها ماکرویم است و احتمال اکسیداسیون آندی بنا به انتالپی فعال (Activation Enthalpy) بالا، بیشترین است، پس به دلیل طبیعت و تعایل انرژی به کاهش، و برای انجام واکنشهای آندی ترک به پیش خواهد رفت.

این واقعیت که هسته نابجاییها (Dislocation Core) و یا ناخالصیهای اطراف نابجاییها ایجاد سطوح بالاتر انرژی را نموده و نهایتاً خوردگی را افزایش می‌دهند توسط میکروسکوپ

الکترونی (Transmission Electron Microscope: T.E.M.) قابل بررسی است. معمولاً این مکانیزم باعث ایجاد ترک میان دانه‌ای (Transgranular) می‌شود. جهت اکسیداسیون مؤثر در نوک ترک تشوریهای همانند پارگی فیلم رسوی (Film rupture) (Mechanism) و یا فیلم رسوی ترد (Brittle Film) موجودند. طبق شکل ۴۷ نشان داده می‌شود که جداره کناری نوک ترک در هر دو حالت محافظت شده، به عنوان کاتد عمل می‌نماید. این مکانیزم در پتانسیل و pH که فیلم رسوی پایدار است مؤثرترین است.



شکل ۴۷: نشان دهنده دو مکانیزم اکسیداسیون آندی همراه با فیلم رسوی

که البته همانگونه که اشاره خواهد شد (بنا به اثرات ترمودینامیکی) با استفاده از دیاگرام پوریه می‌توان پتانسیل و pH خطرناک را تعیین نمود.

### ج - تردی هیدروژنی (Hydrogen Embrittlement)

گاه این نوع مکانیزم را جذب سطحی (Adsorption) و یا زیرسطحی (Absorption) هم نامند چرا که با جذب شدن بر روی سطح ترک، عناصر خارجی باعث کاهش انرژی مورد نیاز جهت پیشروی ترک می‌گرددند.

قانون گریفیت (Griffith's law) نشان می‌دهد که با کاهش انرژی سطح  $\gamma$ ، تنش ( $\sigma$ ) مورد نیاز جهت پیشروی ترک کاهش می‌یابد:

ضریب الاستیته :  $E$

$$\sigma = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{4a}}$$

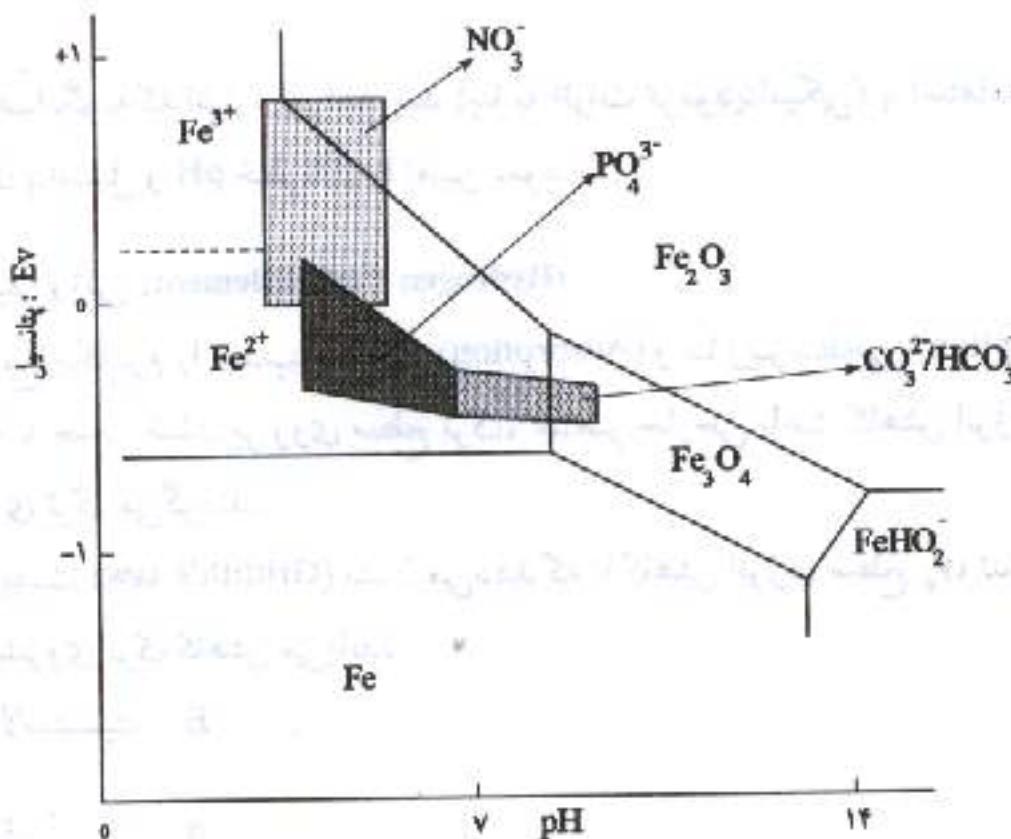
اندازه ترک :  $a$

اینکه هیدروژن پس از نفوذ به درون فولاد طبق کدامین مکانیزم باعث تضعیف قطعه می‌گردد قبلًا مورد بحث قرار گرفته است (۲-۸). یعنی تشوری سستی پیوند (Decohesion) مهمترین تشوری پیشنهادی جهت کاهش  $\sigma$  است.

به هر حال در بسیاری از موارد مکانیزم‌های S.C.C. دو یا سه نوع فوق الذکر می‌باشند که در فوق مورد بحث قرار گرفته‌اند.

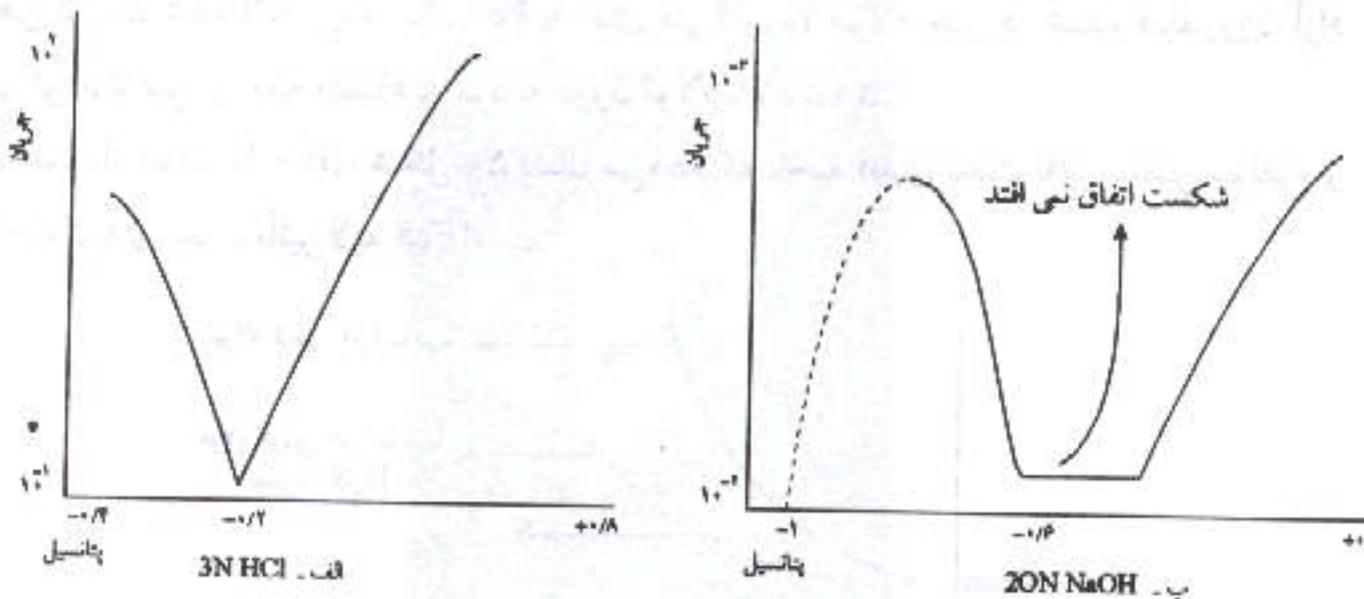
### ۱-۳-۹-۲- اثرات ترمودینامیکی جهت اکسیداسیون آندی

غلظت و پتانسیل که طبق فرمول فرنست بر پتانسیل خوردگی تأثیر می‌گذارند عوامل ترمودینامیکی هستند که در نوک ترک و با عمل اکسیداسیون آندی موجبات پیشروی ترک را فراهم آورده ترک را نهایتاً کل می‌نمایند. لیکن با ادامه مکانیزم اکسیداسیون آندی ترک همیشه تیز باقی می‌ماند. اگر اکسیداسیون منقطع گردد ترک به پیش نخواهد رفت ولی احتمال ایجاد خوردگی حفره‌ای در سطوح نزدیک نوک ترک می‌رود. در نتیجه در عمل پتانسیل و pH‌های مدنظر است که خطرساز باشند. در واقع اگر لایه‌های گربنات، فسفات و یا نیترات پایدار باشند، شدیدترین خوردگی تنشی اتفاق می‌افتد. شکل ۴۸ نشان می‌دهد که برای فولاد در کدامین پتانسیل - pH لایه‌ها پایدار می‌مانند در نتیجه بیشترین و شدیدترین احتمال S.C.C. فولاد دار آنجا خواهد بود.



شکل ۴۸: رابطه pH - E و رسمیات پایدار برای فولاد کربنی

شکل ۴۹ نشان می‌دهد که برای فولاد زنگ‌زن AISI 304 در اسید کلریدریک برعکس سود لایه غیرفعال (پاسیو) (Passive) عاید نشده و پدیده روئینه شدن اتفاق نمی‌افتد پس حفاظت صورت نمی‌پذیرد.

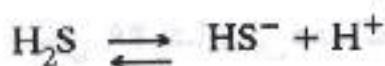


شکل ۴۹: الف - فولاد زنگ‌زن در ۳N HCl ب - ۲۰N NaOH

۲-۹-۳-۲-۲-۹-۳-۲ اثرات ترمودینامیکی جهت تردی هیدروژنی همانگونه که قبلاً بحث گردیده شد هیدروژن یونی در توک ترک به اتم تبدیل می‌شود تا با نفوذ به درون قطعه و در کنار نش، حرکت نابجاییها را آسانتر نموده به همراه نابجاییها خود تیز حرکت می‌نمایند. هیدروژن پس از جذب شدن بر روی سطح ترک انرژی سطحی را کاهش می‌دهد. هرچقدر فاکتور پتانسیل کاهش یابد (منفی تر) هیدروژن بیشتری آزاد می‌گردد غلظت هیدروژن و فشار سطحی آن بیشتر می‌گردد (قانون نرنست)، احتمال تخریب هیدروژن بیشتر خواهد شد. پس از رسیدن مقدار هیدروژن به تله افتاده در فلز به حد بحرانی (در چند لایه اتمی زیرسطح) و زمانی که مقدار  $K_{I.S.C.C} = K$  ترکهای درونی شروع به پیشروی خواهند نمود تا پس از رسیدن ترک به  $a$  شکست نهایی اتفاق افتد و قطعه در  $K_{IC}$  کاملاً پاره گردد.

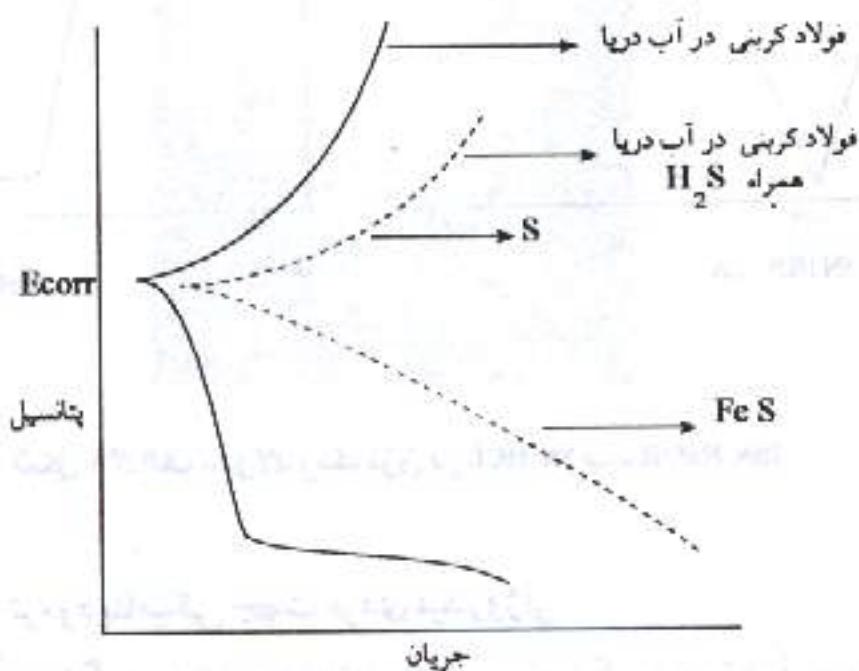
۲-۹-۴-۲ خوردگی تغشی از نوع سولفیدی (S.S.C.C.) (Sulphide Stress Corrosion Cracking)

فولادهای کربنی در مجاورت  $H_2S$  (گاز ترش) شدیداً مورد حمله قرار می‌گیرند:



مقدار  $\text{H}^+$  معرف pH محیط بوده نسبت مستقیم با غلظت  $\text{H}_2\text{S}$  دارد. گاز سولفید هیدروژن با آهن ترکیب شده لایه سیاه رنگ  $\text{FeS}$  به جای می‌گذارد، فولاد خورده شده هیدروژن آزاد می‌گردد تا قبیل از آنکه متضاد شود به درون فولاد نفوذ نماید.

نمودار ایوانز (E - I)، شکل ۵۰ نشان می‌دهد که ناحیه آندی تحت تأثیر عنصر سولفور و ناحیه کاتدی تحت تأثیر لایه  $\text{FeS}$  است.



شکل ۵۰: تأثیر  $\text{H}_2\text{S}$  بر رفتار آندی و کاتدی فولاد کربنی

عنصر سولفور باعث تشدید جریان آندی می‌گردد و  $\text{FeS}$  واکنش‌های کاتدی را تشدید می‌نمایند. از آنجاکه  $\text{FeS}$  یا  $\text{FeS}_2$  تشکیل لایه‌ای که دارای خلل و فرج است می‌دهد، خود موجبات ایجاد خوردنی حفره‌ای را فراهم می‌آورد. از این رو است که در مجاورت  $\text{H}_2\text{S}$  مقدار زیادی حفره که خود می‌تواند منشاء پیدایش ترک خوردنی تنشی باشند به وجود می‌آیند از طرف دیگر هیدروژن آزاد شده می‌تواند منشاء تردی هیدروژنی باشد:



FeS نیز موجب تسریع واکنشهای کاتدی می‌گردد. مصرف مضاعف الکترونها در کاتد مستلزم اکسیداسیون آندی بیشتر است، در نتیجه خوردگی سرعت بیشتری به خود می‌گیرد. پس نهایتاً و با توجه به مباحث پیش روی ترک (۲-۹) اگر مکانیزم:

الف - اکسیداسیون آندی Anodic Dissolution باشد FeS تشکیل شده نشانه از، اضمحلال آهن و پیشروی ترک دارد،

ب - اگر تردی هیدروژنی Hydrogen Embrittlement باشد نقش تشدید واکنشهای کاتدی مشهود و مؤثر خواهد بود.

اگر به طریقی سولفور بر روی و یا نزدیکی ترک قرار گیرد با تشدید واکنش آندی ترک را به پیش خواهد برد.

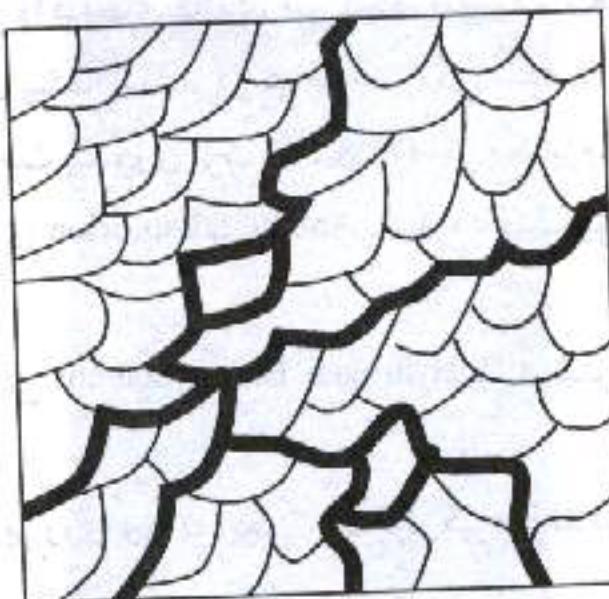
۹-۲- خوردگی تنفسی از نوع کلراید (Chloride Stress Corrosion Cracking : Cl<sup>-</sup>-S.C.C.) فولادهای زنگ نزن از نوع آسینیتی (۷) همانند AISI 304 در مجاورت Cl<sup>-</sup> شدیداً مورد حمله قرار گرفته تا در کنار H<sub>2</sub> این عمل تشدید گردد.

لایه اکسید کرم Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که نقش حفاظت کنندگی را داراست توسط Cl<sup>-</sup> مورد حمله قرار می‌گیرد و از بین می‌رود، این عمل معمولاً به صورت موضعی انجام می‌پذیرد و بر روی سطح فولاد خوردگی حفره‌ای که شامل حفره‌های ریز و درشت است ایجاد می‌گردد:



که حفره‌های ایجاد شده زمانی که تنفس خارجی وارد آید منشاء تمرکز تنفس خواهند بود. یونیزه شدن HCl و تولید H<sup>+</sup> و نفوذ H<sup>+</sup> اتمی پس از احیاء به درون فولاد ترکهای ناشی از Cl-S.C.C را تشدید نموده ترکهای میان دانه‌ای و یا مرز دانه‌ای هستند. اغلب ترکهای ثبت شده از نوع میان دانه‌ای هستند که خود حکایت از وجود داشتن مکانیزم کنترل تنفسی و پارگی لایه‌های اکسیدی (Film Rupture) جهت پیشروی ترک را دارد.

معمولاً اگر فولاد زنگ نزن به دلیل جوشکاری و یا بر اثر عملیات‌های حرارتی به نوعی حساس (Sensitized) شده باشد آنگاه احتمال بروز شکست از نوع مرز دانه‌ای بیشتر می‌رود. اغلباً در این حالت پدیده شاخه، شاخه شدن ترک نیز می‌رود: (Crack Branching) (شکل ۵۱).



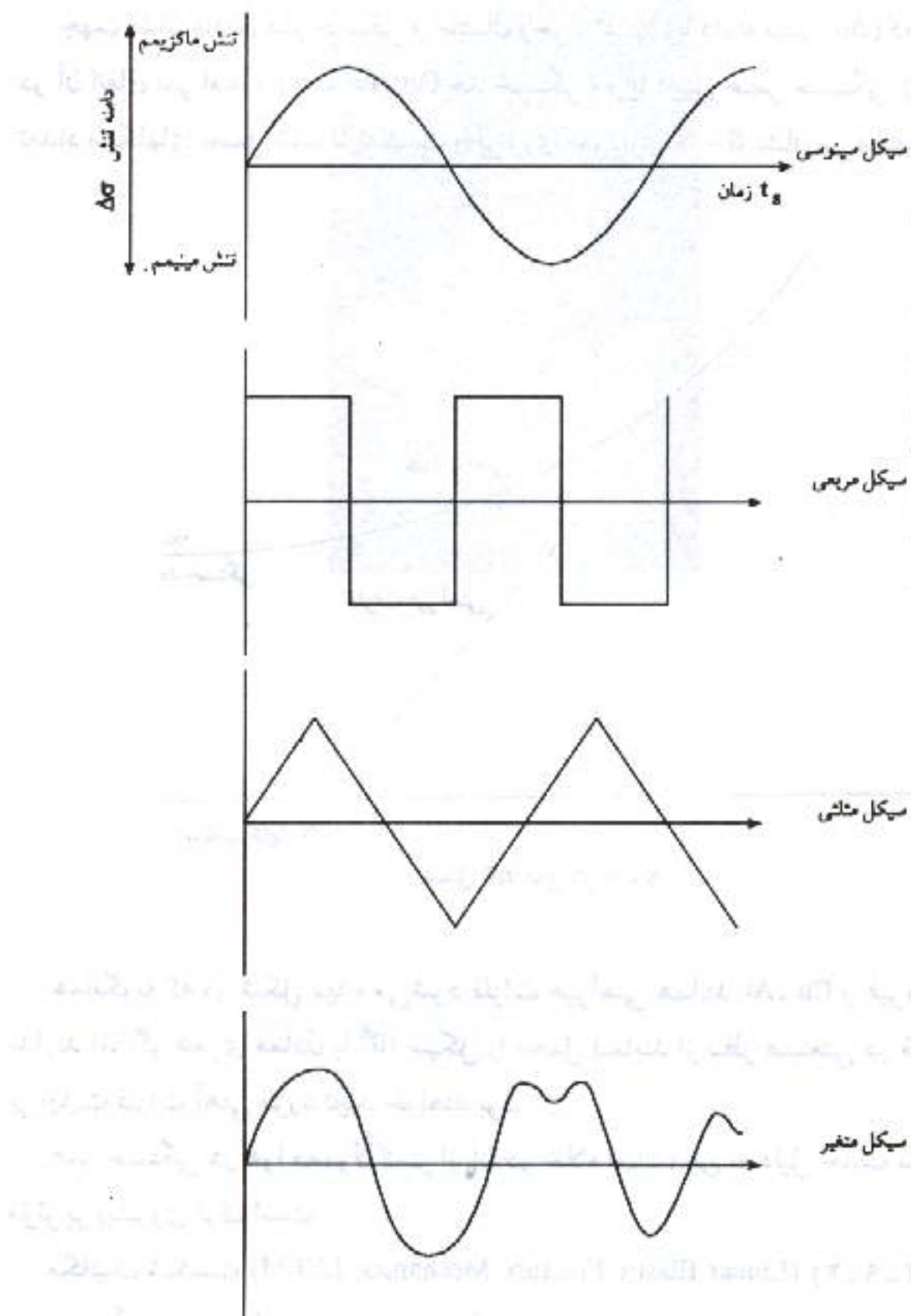
شکل ۵۱: پدیده شاخه شدن ترک در AISI 304

## ۱۰-۲- خوردگی خستگی (Corrosion Fatigue)

قسم بزرگی از شکستها در صنایع به دلیل خستگی و یا خوردگی خستگی ایجاد می‌گردد. اصولاً خستگی بر اثر وارد آمدن تنشهای دینامیکی، کشتی- فشاری و به طور متناوب طی معمولاً سیکلی معین اتفاق می‌افتد. شکل ۵۲ چند نوع سیکل مهم را نشان می‌دهد، در سیکلی که طول موج معینی ندارد میانگین اثر طول موج هاست که تأثیر می‌گذارد. به صورت کلی ماکریتم نیروست که بیشترین تأثیر را دارد، هرچند که اگر طول موج به اندازه کافی بلند و ماکریتم و مینیتم نیرو آنچنان وارد شوند که به فرض دهانه ترک به قدری باز شود که محیط خورنده وارد آن گردد تا همان مکانیزم‌های مورد بحث در خوردگی تنشی به کار افتد، طول موج کوتاه تأثیر عکس داشته و اجازه ورود مواد خورنده به دهانه ترک را نخواهد داد پس احتمال خوردگی تنشی کاهش می‌یابد.

یک سیکل که همان طول موج است بر حسب فرکانس  $f = \frac{1}{T}$  معنی محاسبه می‌شود. اگر مدت زمان وارد آمدن هر سیکل کوتاه باشد به آن خستگی با تعداد سیکل بالا (High Cycle Fatigue) و اگر تعداد سیکلهای وارد کم باشند به آن خستگی با تعداد سیکل پایین گویند (Low Cycle Fatigue).

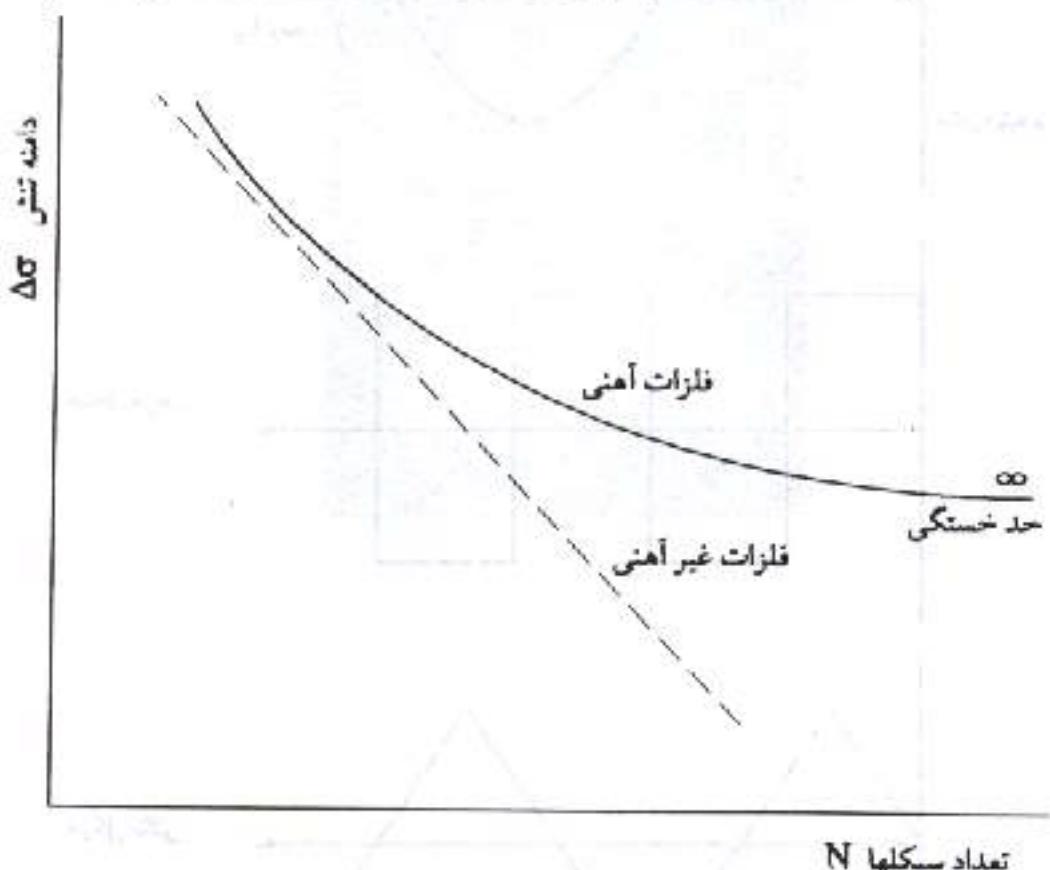
از نظر نتایج متشره، خستگی در خلا و هوا بیشترین سهم را در قیاس با خوردگی خستگی به خود اختصاص می‌دهد. اصولاً مکانیزم خستگی در هوا و خلاکار پلاستیکی است که توسط تابجایها در نوک ترک اتفاق می‌افتد. تنشهای نهفته در چند فاصله اتمی زیر سطح بر روی شروع ترک خستگی و در نتیجه عمر خستگی تأثیر دارند.



شکل ۵۲: چند نوع سیکل مهم خستگی

برای مثال با ایجاد تنشهای نهفته فشاری بر روی سطح، خستگی دیرتر شروع می‌گردد. که با عملیاتی تحت عنوان ساچمه‌زنی Shot Peening که در آن ساچمه‌های فلزی با سرعت به سطح برخورد می‌نمایند انجام می‌پذیرد.

جهت نشان دادن رفتار خستگی و احتمال وجود تنشی (یا دامنه تنشی  $\Delta \sigma$ ) که دیگر شکست در آن اتفاق نمی‌افتد (Fatigue Limit حد خستگی) و یا تعیین عمر خستگی (Fatigue Life) تعداد سیکلهای تحمل شده تا شکست را بر روی نموداری  $N - S$  نشان می‌دهند (شکل ۵۳).



شکل ۵۳: نمودار  $N - S$

همانگونه که در شکل دیده می‌شود فلزات غیرآهنتی همانند Al، Cu و غیره حد خستگی ندارند اما اگر عمری معادل با  $10^8$  سیکل را تحمل نمایند از نظر صنعتی در قیاس با عمر بی‌نهایت فلزات آهنی مورد تأیید خواهند بود.

عمر خستگی در هوا معمولاً کمتر از آن در خلاء است، این به دلیل جذب سطحی عناصر مؤثر بر پیشروی ترک است.

mekanik شکست (LEFM) (Linear Elastic Fracture Mechanics: LEFM) (۲-۹-۲) در خستگی و تشریح آن کاربرد فراوان و مفید دارد. یک فرضیه اساسی در این بررسیها حداقل اندازه این چنین ترکها است و اینکه کمتر از  $100 \mu\text{m}$  نمی‌باشد. البته بررسیهای زیادی هم بر

روی ترکهای کوچکتر از  $100 \mu\text{m}$  که با نام ترکهای کوتاه (Short Fatigue Crack) شناخته شده‌اند انجام گرفته است. این دسته از ترکها معمولاً سرعتهای بالاتری نسبت به ترکهای معمولی را دارند. در خوردگی خستگی  $K$  شکست بنا به اثرات محیط خورنده کمتر از  $K_{IC}$  در هواست. رابطه  $K$  و  $\sigma$  در خستگی بر حسب دامنه فاکتور تمرکز تنش و دامنه تنش است:

$$\Delta K = 1.77 \Delta \sigma \sqrt{a} \quad (\text{برای ترک در عمق ضخامت})$$

پس هر قدر که دامنه تنش  $\Delta \sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$  بیشتر باشد. فاکتور تمرکز تنش بیشتر خواهد بود یعنی  $\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$ . مقدار ثابت 1.77 فاکتوری است که تغییر شکل و جغرافیای ترک را در نظر می‌گیرد.

همانگونه که در فوق قید گردید در خوردگی خستگی  $K_{\max}$  به وقت شکستن از اهمیت خاصی برخوردار بوده از  $K_{IC}$  کمتر است که به روش معمول محاسبه خواهد گردید:

$$K_{\max} = 1.12 \sigma_{\max} \left( 3.14 \frac{a}{Q} \right)^{0.5} \quad (\text{برای ترک سطحی})$$

که  $Q$  همان فاکتور شکل ترک بوده و مقدار  $K_{\max}$  با  $K_{IC}$  مقایسه می‌گردد. اندازه ترک نه فقط از روش‌های مقاومت الکتریک به وقت آزمایش قابل اندازه‌گیری است بلکه از روش فراکتوگرافیک هم قابل اندازه‌گیری است (عکسبرداری از سطوح شکست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی).

$$\text{گاه اثرات} \sigma_{\text{mean}} = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2} : \text{تش میانگین و یا نسبت تنشهای مینیم به ماکزیم یعنی}$$

$R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}$  هم بر خستگی تأثیر داشته، به صورت کلی می‌توان گفت این عوامل در آزمایشات خستگی سنجیده می‌شوند:

$$\sigma_{\max} \longrightarrow K_{\max}$$

$$\Delta \sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min} \longrightarrow \Delta K = K_{\max} - K_{\min}$$

$$\sigma_{\text{mean}} = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2} \longrightarrow K_{\text{mean}} = \frac{K_{\max} + K_{\min}}{2}$$

$$R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} = \frac{K_{\min}}{K_{\max}}$$

اندازه ناحیه پلاستیک در نوک ترک (Plastic Zone) هم از اهمیت برخوردار بوده مقدار آن معمولاً برابر با  $10 \mu\text{m}$  است.

در این صورت اگر  $\sigma = 0$  باشد:

$$\sigma_{\text{applied}} = \frac{K}{(2\pi r)^{\frac{1}{2}}} \text{ تنش دارد}$$

$$K = \pi^{\frac{1}{2}} \sigma_{\text{applied}} \cdot a^{\frac{1}{2}}$$

#### ۱۰-۲- پیدایش ترک خستگی (Crack Initiation)

در آزمایشات خستگی در هوا، حدوداً ۹۰٪ عمر خستگی قطعات در مرحله پیدایش ترک (Initiation) صرف می‌شود و فقط ۱۰٪ عمر باقی مانده در مرحله پیشروی ترک (Crack growth) طی می‌گردد. در محیط‌های خورنده قسم مدت زمان طی شده جهت شروع ترک نیز تا ۱۰٪ عمر نهایی کاهش می‌یابد. این امر به خصوص زمانی اتفاق می‌افتد که خوردگی حفره‌ای موجود و با ایجاد حفره‌های کوچک و بزرگ موجب بوجود آمدن تمرکز تنش در نوک آنها شده کار پلاستیکی را یاری می‌نمایند. هر قدر که این حفره‌ها تیزتر و عمیق‌تر باشند شدت تمرکز تنش بیشتر است و مقدار  $K$  در نوک ترک بالاتر خواهد بود.

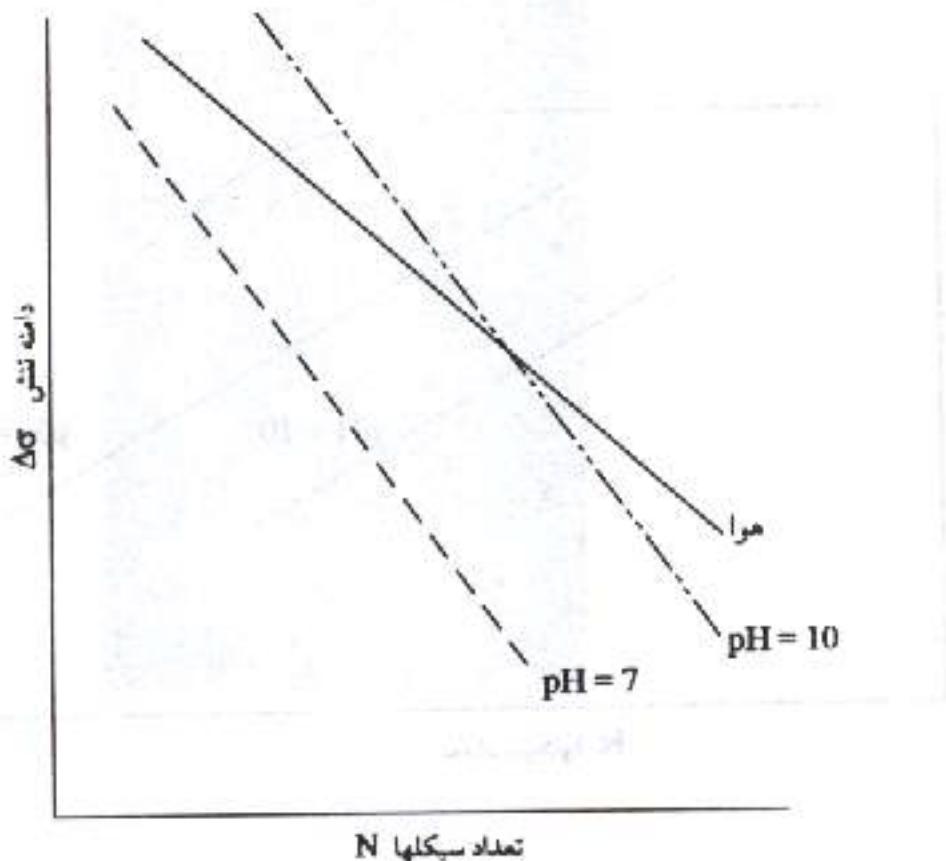
البته و با توجه به مطالب توضیح داده شده در خوردگی تنشی (۳-۹-۲) اگر مکانیزم پیشروی ترک از نوع اکسیداسیون آندی باشد وجود حفره‌ها نیز امری الزامیست، لیکن در محیط‌های اسیدی و به دور از حفره‌ها نیز ترک به پیش می‌رود چرا که، در محیط‌های اسیدی خوردگی تنشی و یا خستگی با مکانیزم تردی هیدروژنی اتفاق می‌افتد.

در برخی از موارد و بنا به ماهیت خستگی و تجمع نابجاییها در نوک ترک و در ناحیه پلاستیک منبعی از انرژی و نقطه فعالی جهت خوردگی ایجاد می‌گردد. همین پدیده می‌تواند بر روی سطح فلز ایجاد حفره نماید (خوردگی حفره‌ای).

مکانیزم‌های پیشروی ترک قید شده برای خوردگی تنشی (۳-۹-۲) در مورد خوردگی خستگی نیز کاربرد دارند و در راستای پیشروی ترک معمولاً یکی از مکانیزمها نسبت به دیگر سبقت می‌گیرد. آلومینیم در هوا و در تنشهای پایین خستگی، از لغزش‌های لایه‌ای (Slip Bands) شروع، اما در تنشهای بالا از مرز دانه‌ها ترک به پیش خواهد رفت.

همین آلیاز در محیط خورنده (3.5% NaCl) و در  $pH = 7$  در اغلب دامنه تنشها و از همان

لغزشها لایه‌ای (Slip Bands) شروع و به پیش می‌روند. این به آن دلیل است که  $\text{Cl}^-$  لایه حفاظتی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  را در مجاورت لغزشها لایه‌ای (Slip Bands) (که دارای انرژی مضاعف هستند) از بین برده تولید حفره می‌نماید.



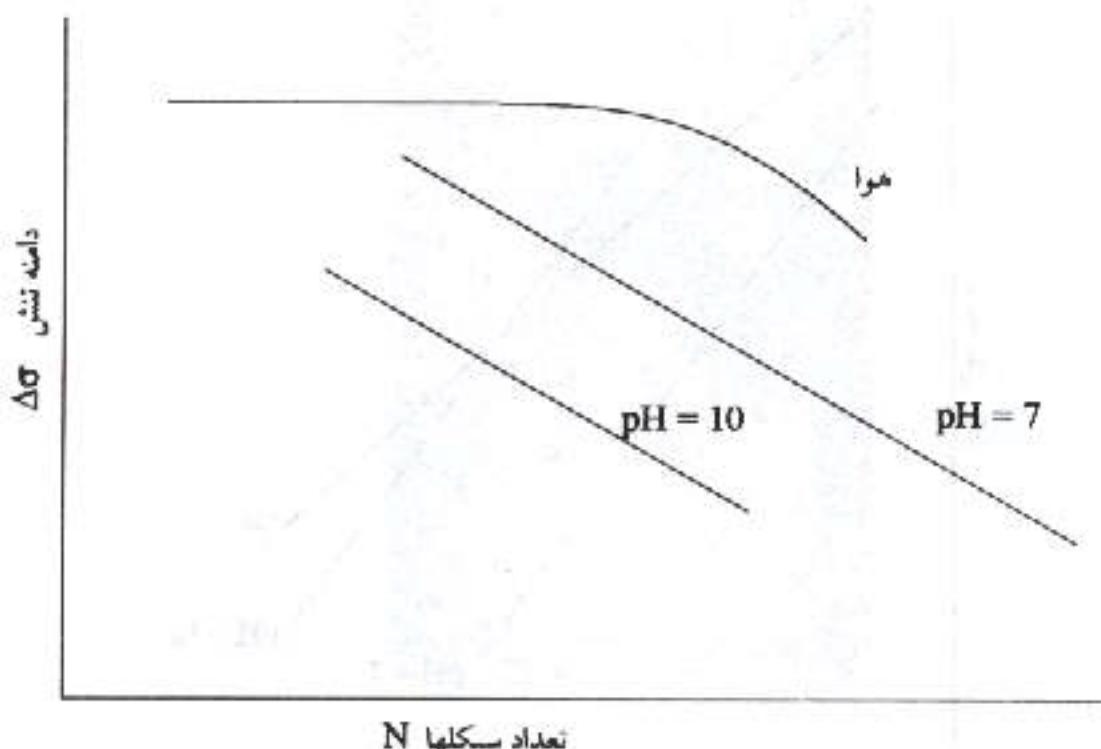
شکل ۵۴: رفتار Al در ۳.۵%  $\text{NaCl}$

شکل ۵۴ نشان می‌دهد که در تنشهای پاییتر و در pH کمتر عمر Al کوتاه‌ترین است. این به دلیل پایداری بیشتر لایه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  است و اینکه فقط در مجاورت لغزشها لایه‌ای از بین می‌رود، پس ترک تیز شده و تمرکز یافته به پیش خواهد رفت.

در pH بالاتر از 7، بیشتر لایه حفاظت کننده  $\text{Al}_2\text{O}_3$  از بین رفته حفره‌ها پهتر اما با عمق کمتر خواهند بود. ترک کل گردیده و آهسته‌تر به پیش خواهد رفت. اما در pH بسیار بالاتر این مرزدانه‌ها هستند که ترک را به پیش خواهند برد.

فولاد 50D (BS 4360) که در سازه‌های دریابی به کار گرفته می‌شود از نظر پیشروی ترکهای خوردگی خستگی رفتاری به عکس Al از خود نشان می‌دهد، یعنی در pH بالاتر ترک سریعتر پیش خواهد رفت پس عمر کوتاه‌تر است. این به آن دلیل است که در pH بالاتر از 7 رسوبات تشکیل شده بر روی فولادی که در آب دریا قرار دارد همانند کربناتها و یا هیدروواکسیدها

$\text{Fe(OH)}_3$ ) پایدارتر بوده، خوردگی حفره‌ای اتفاق می‌افتد. لیکن در pH پایین این خوردگی یکنواخت است که مکانیزم خوردگی به شمار می‌رود تمرکز تنشی ناشی از خوردگی حفره‌ای نیست عمر طولانی‌تر خواهد بود (شکل ۵۵).



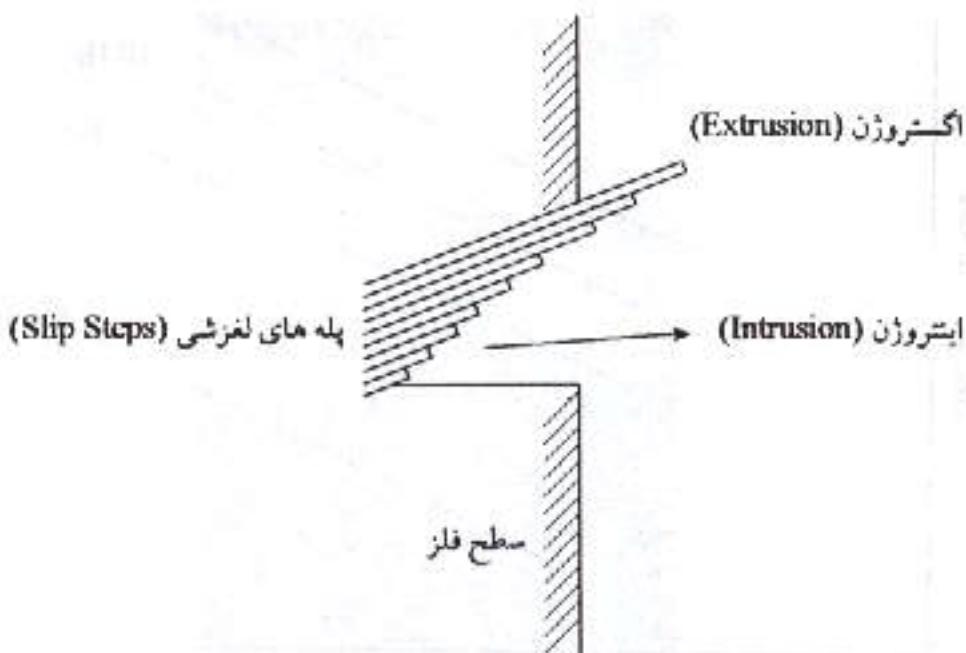
شکل ۵۵: رفتار فولاد ۵۰D در  $\text{NaCl} = 3.5\%$

اتفاقاً شکل ترکهای ایجاد شده در pH پایین در این محیط و برای این فلز به شکل شاخه‌ای (Branched) و تمرکز نیافته است.

در هر حال و در خوردگی خستگی شکل و نوع ترک از نوع میان دانه‌ای (Transgranular) است مگر در مواردی که خوردگی تنشی از نوع مرزدانه‌ای (Intergranular) بر خوردگی خستگی غالب شده باشد.

در هوا ترک از پله‌های لغزشی (Slip Steps) که نام اختصاصی ایترروژن (Intrusion) و اگستروژن (Extrusion) را دارد شروع می‌گردد (شکل ۵۶).

چه وقتی اندازه ایترروژن به اندازه کافی بزرگ است که K<sub>th</sub> مورد نیاز جهت پیشروی ترک را باعث گردد و یا به چه شیوه‌ای این پدیده در محیط‌های خورنده با نحوه پیدایش و ترک خوردن فیلمهای سطحی (اکسیدی) تداخل می‌باید نیاز به بررسیهای موردنی و عمیقت‌تری را دارد.



شکل ۵۶: چگونگی پیدایش ترک خستگی در هوا

تأثیرات متالوژیکی، طراحی وغیره بر چگونگی پیدایش ترک خود نیاز به بحث و بررسی جداگانه نیز دارد.

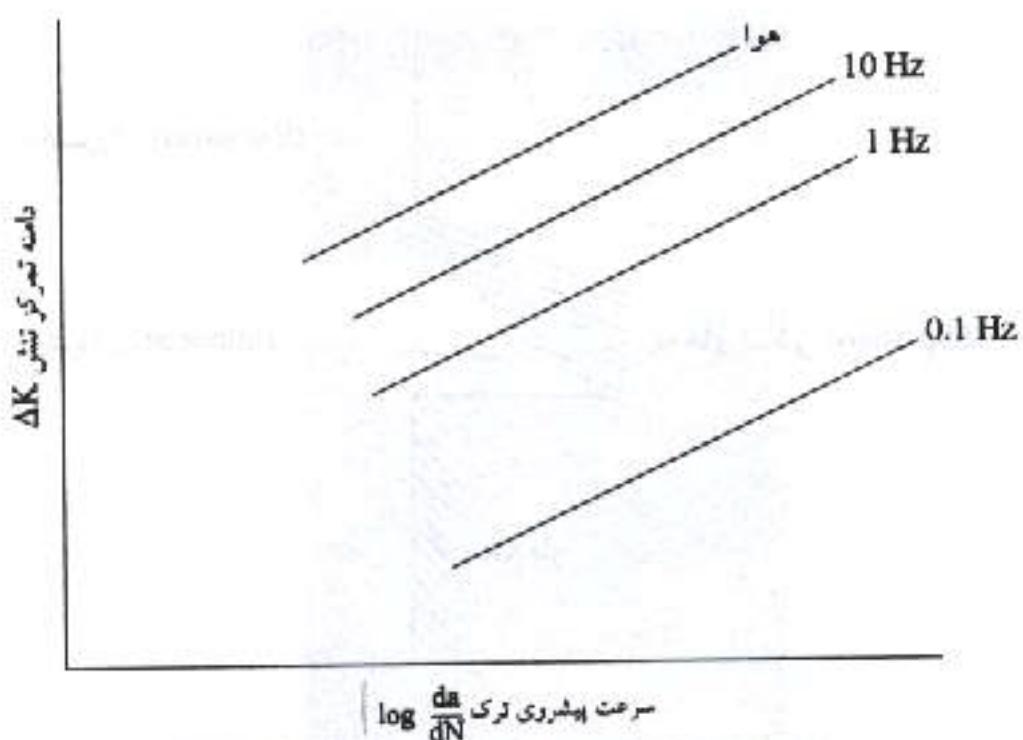
#### ۲-۱۰-۲ پیشروی ترک (Crack growth rate)

در بسیاری از موارد فرض بر اینست که قطعات مهندسی دارای ترکهای نهفته سطحی و یا زیرسطحی هستند که پس از وارد آمدن تنش‌های سیکلی به پیش می‌روند. پس اگر سرعت پیشروی ترک مشخص گردد می‌توان بر طول عمر و یا رفتار خستگی اشراف داشت.

همانگونه که در قسمت قبل اشاره گردید یکی از عوامل مهم که بر پیشروی ترک در خوردگی خستگی تأثیر مستقیم می‌گذارد فرکанс یا تعداد سیکلها در ثانیه است. در خستگی با فرکанс بالا (High Cycle Fatigue) دهانه ترک سریعاً باز و بسته شده فرصتی برای نفوذ رطوبت و یا سیال (الکتروولیت) به درون ترک نبوده تأثیر خوردگی به حداقل خود خواهد رسید.

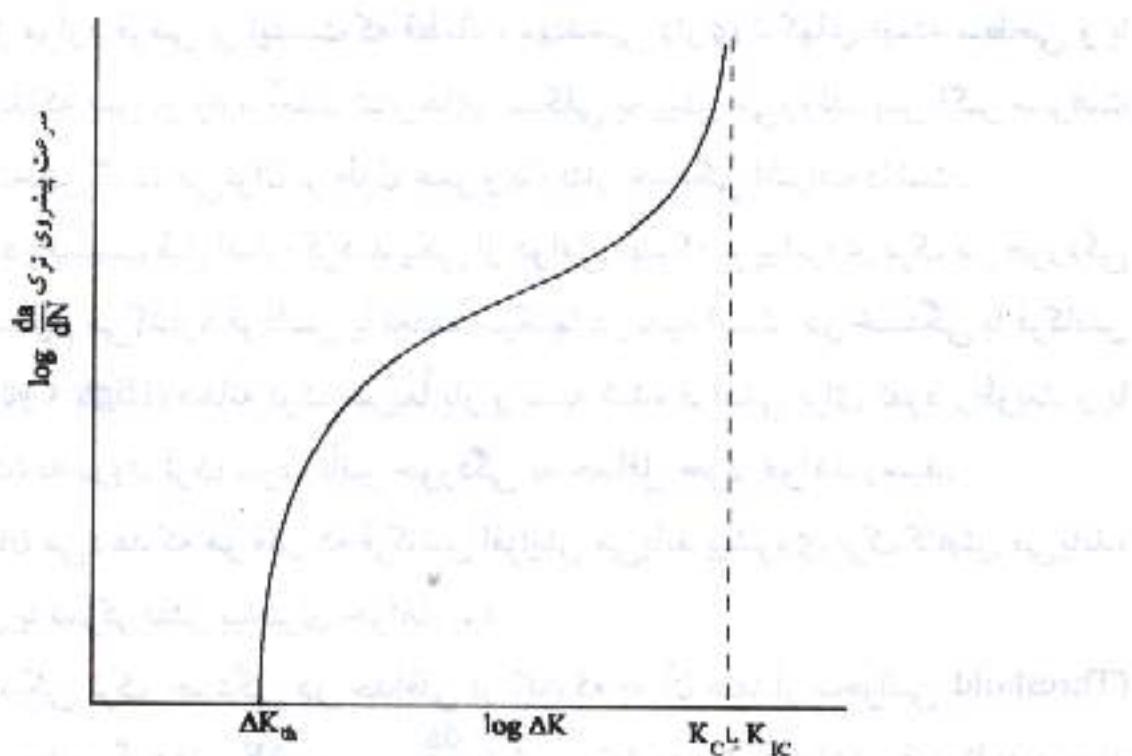
شکل ۵۷ نشان می‌دهد که هر قدر که فرکанс افزایش می‌یابد پیشروی ترک کاهش می‌یابد، نیاز به دامنه تنش یا تمرکز تنش بیشتری خواهد بود.

به لحاظ مکانیکی ترک خستگی در حداقلی از  $\Delta K$  که به آن مقدار بحرانی (Threshold Value) گویند شروع می‌گردد:  $\Delta K_{th}$ ، پس  $\frac{da}{dN}$  با شیبی تند به پیش خواهد رفت تا به مرحله شبکه کمتر (مرحله دوم) برسد و منطقه سوم در نزدیکی  $K_{IC}$  یا  $K_{Ic}$  شکست نهایی است که



شکل ۵۷: تاثیر فرکانس بر رفتار خستگی فولاد در محیط خورنده

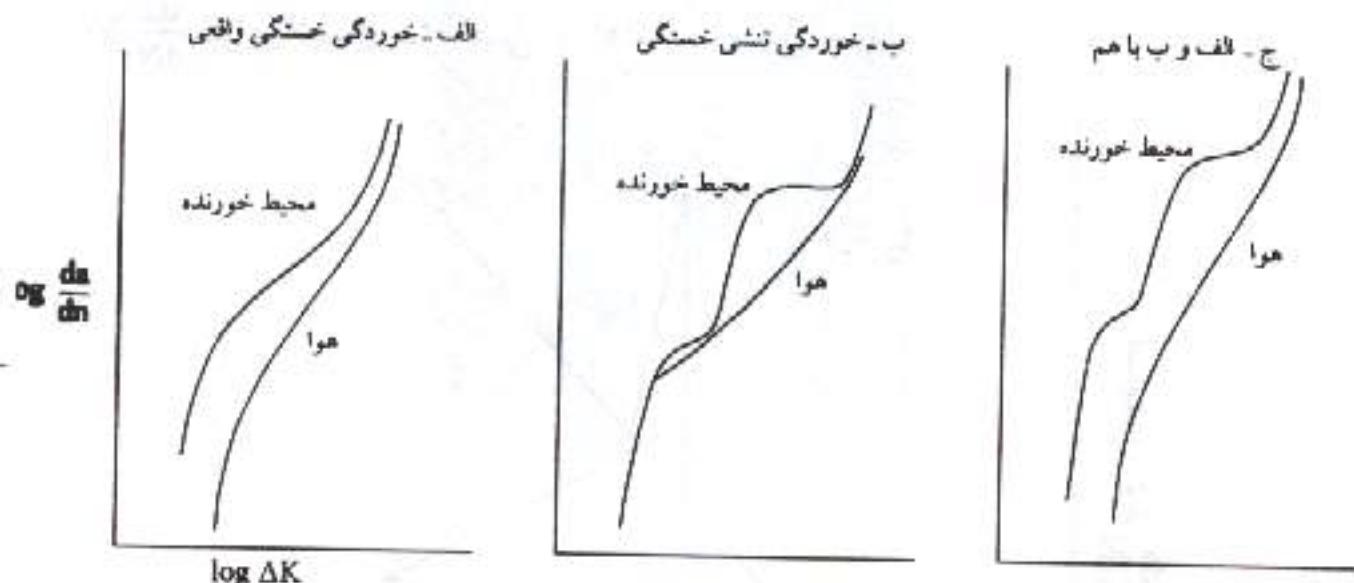
اتفاق خواهد افتاد. اگر ترک همراه با صدا باشد پیشروی ترک نزدیک سرعت صوت تصور می‌گردد اما گاهی از اوقات این سرعت آنقدر زیاد است که فرکانس‌های بالای چند مگا هرتز را دارد در نتیجه هوا با آنچنان سرعتی جابجا می‌گردد که دیگر هیچگونه صدایی به گوش انسان نمی‌رسد (شکل ۵۸).



شکل ۵۸: رابطه  $\frac{da}{dN}$  با مقدار دامنه تغیر کرنش  $\Delta K$  (در هوا)

در بسیاری از موارد و در مجاورت محیط‌های خورنده این مقدار  $K_{\max}$  (ماکزیمم) و یا نسبت  $\frac{K_{\min}}{K_{\max}} = R$  و یا هر دو هستند که بر خوردگی خستگی تأثیر می‌گذارند. اثرات شبیه آنچه است که در خوردگی تنشی اتفاق می‌افتد (شکل ۴۵).

در عین حال خوردگی خستگی اگر تحت تأثیر خوردگی تنشی باشد، دو نمودار ۴۵ و ۵۸ بر روی هم منطبق می‌گردند و نتیجه در شکل ۵۹ خلاصه خواهد شد. سه حالت خوردگی خستگی واقعی (الف - ۵۹)، خوردگی تنشی - خستگی (ب - ۵۹) و ادغام الف و ب معرف تداخل فاکتورهای قید شده فوق در خوردگی خستگی است.



شکل ۵۹: تداخل خوردگی خستگی و تنشی

پیش روی ترک خوردگی خستگی طبق قانون پاریس (Paris equation) تعریف می‌گردد:

$$\frac{da}{dN} = C \Delta K^n$$

$C$  تابعی از جنس فلز و  $n$  هم که با نام ضریب پاریس شناخته شده است از شیب نمودار

$$\frac{da}{dN} \text{ vs } \Delta K$$

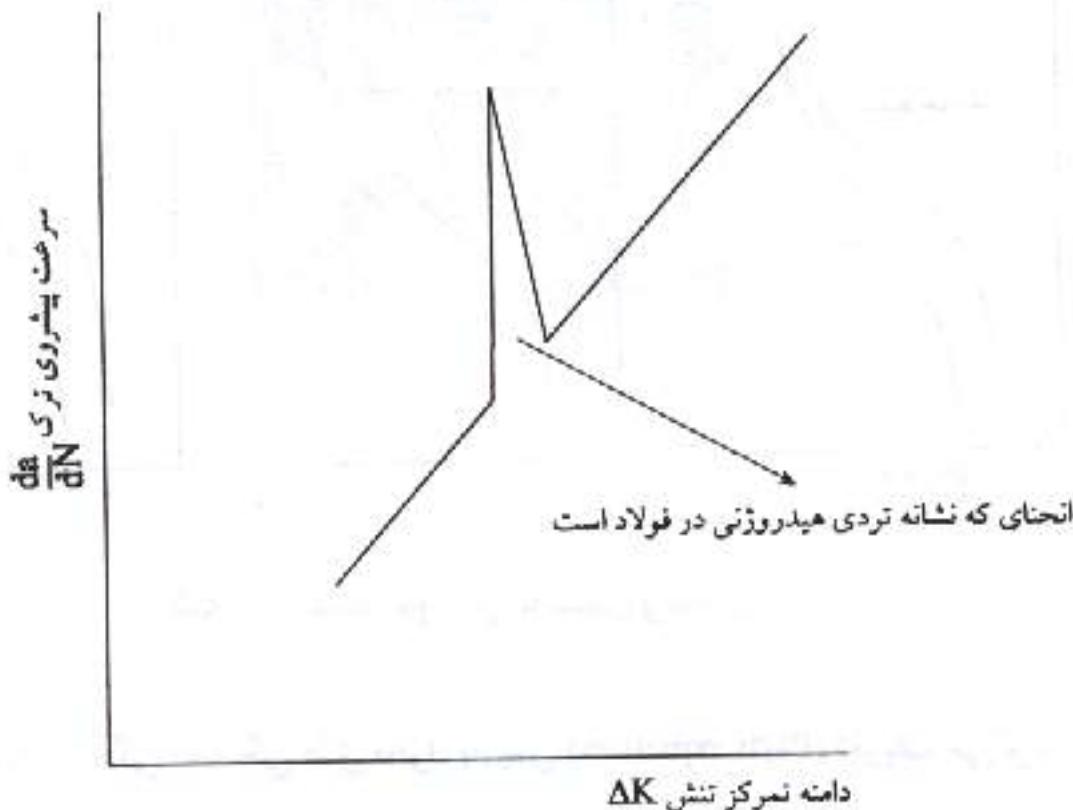
همانگونه که قبل آن قید گردید و با استفاده از ثوری لایه اکسیدی (Film rupture)، هرگاه که تنش خستگی در ناحیه کشی قرار گیرد، لایه اکسیدی در نوک ترک می‌شکند، اکسیداسیون آندی باعث پیش روی ترک می‌گردد. این عملیات تابع ترمودینامیک و سینتیک محیط است و

پس از حل شدن فلز در نوک ترک ( $M \xrightarrow{\text{ترک}} M^{n+} + ne^{-}$ ) ترک کُل شده در راه بازگشت و در وقت وارد آمدن تنش فشاری ترک مجدداً تیز می‌گردد.

pH و پتانسیل نوک ترک با دیواره ترک تفاوت دارند، و در مواردی که نفوذ هیدروژن یعنی واکنشهای کاتدی تعیین کننده هستند (تردی هیدروژن مکانیزم پیشروی ترک است)، ضخامت قطعه و زمان تعیین کننده خواهد بود:

$$D = \frac{L^2}{6t} \quad (\text{به ۲-۸ مراجعه شود})$$

در محیطهای ترش ( $H_2S$ ) که مکانیزم پیشروی ترک عمدتاً تردی هیدروژنی است، نمودار  $\frac{da}{dN}$  دارای انحنای مشخصی خواهد بود (شکل ۶۰).



شکل ۶۰: انحنا در  $\frac{da}{dN}$  در فولاد که نشانه تردی هیدروژنی است.

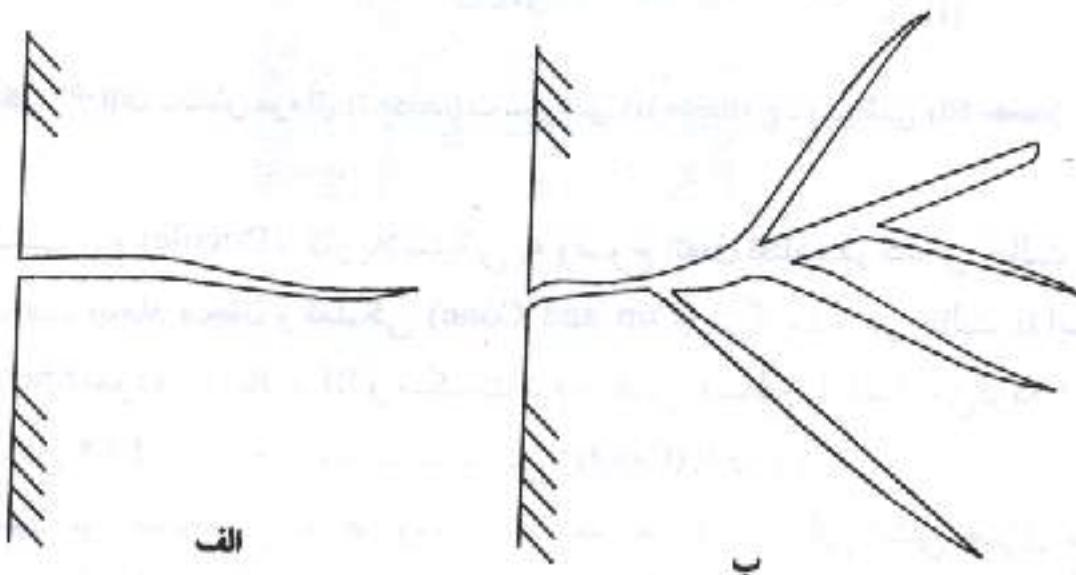
همانگونه که قبلاً نیر قید گردید سه پدیده در مجاورت  $H_2S$  ثبت خواهد شد:

- ۱- خوردگی حفره‌ای بر روی سطح فولاد ایجاد خواهد شد.
- ۲- تشدید واکنشهای احیاء توسط  $FeS$  که نهایتاً واکنشهای آندی را تشدید می‌نماید.
- ۳- تشدید نفوذ هیدروژن بنا به دلیل تسریع واکنشهای احیاء.

## ۳-۱۰-۲- شناخت سطوح شکست (Fractography)

گلایا بررسی سطوح شکست می‌تواند در تشخیص هویت مؤثر واقع گردد که در این رابطه عوامل زیر را می‌بایست مدنظر داشت:

- ۱- کاربرد قطعه: الف- تنشهای مکانیکی واردہ به قطعه مهندسی
- ب- خصوصیات محیطهای شیمیایی مورد تماس با قطعه مهندسی
- ۲- ترکیبات و جنس قطعه مهندسی
- ۳- روشهای تولید آن
- ۴- ترکیبات و خواص اکسیدها و رسوبات سطحی
- ۵- شکل ظاهری و جایگاه قرار گرفتن آن (شکل ۶۱):
  - الف- ترک شیبدار (و زاویه آن نسبت به افق).
  - ب- ترک شاخه‌ای.



شکل ۶۱: الف- ترک شیبدار ب- ترک شاخه‌ای

۶- شکل ترک با توجه به نیروهای واردہ از چه نوع است:

الف- تنش نرمال (کششی یا فشاری)

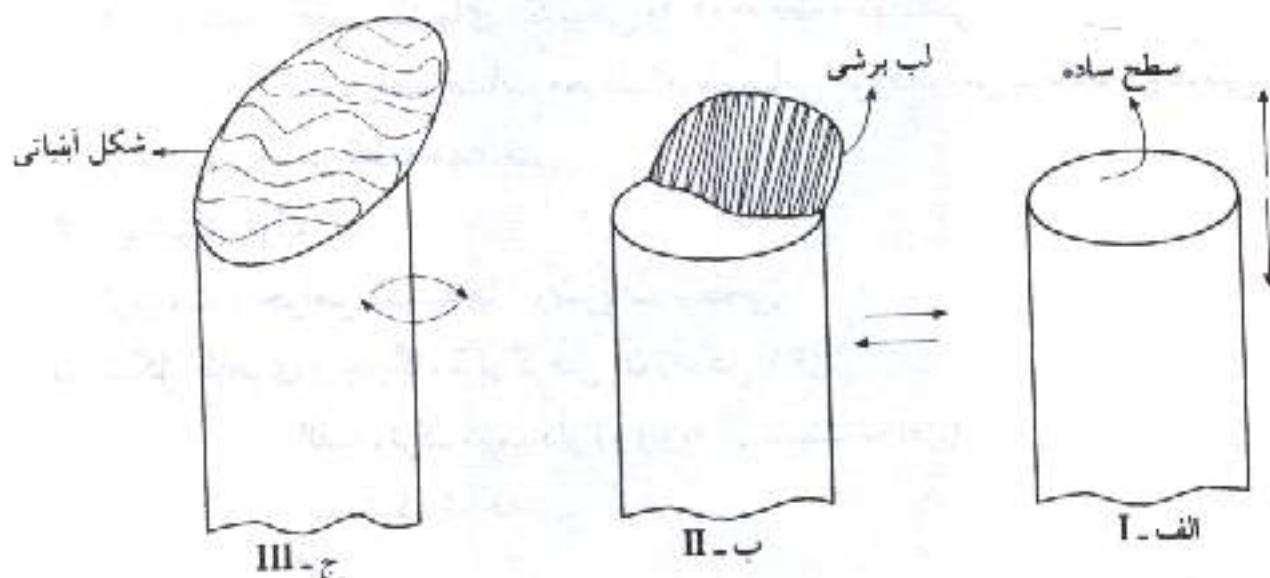
ب- تنش برشی

ج- تنش پیچشی

شکل ۶۲ با نشان دادن خلاصه‌ای از مبحث بند ۶ نشان می‌دهد که تنشهای برشی و پیچشی تمايل به شیبدار نمودن سطح را دارند.

۷- انواع شکست: (شکل ۶۳)

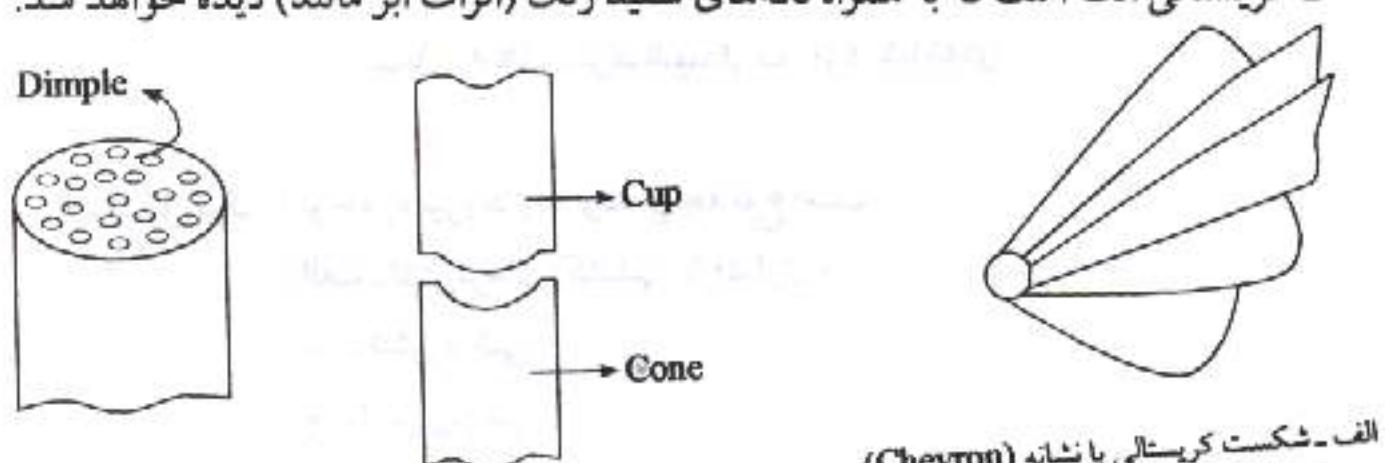
الف - شکست ترد (Brittle): کمترین نشانه از حرکت نابجاییها را ندارد و سطح شکست معمولاً به دنبال صفحات کریستالی که نیاز به کمترین انرژی جهت تداوم را دارند حرکت می نمایند. سطح شکست صاف و یا پله‌ای (Chevron Pattern) است.



شکل ۶۲: الف - تنش نرمال (mode I) ب - برشی (mode II) ج - پیچشی (mode III)

ب - شکست نرم (Ductile): کار پلاستیکی به وضوح اتفاق افتاده در کشش حالت I (شکل ۶۲) باعث ایجاد فنجان و نعلبکی (Cup and Cone) می گردد و در حالت II ایجاد لب برشی Shear lip نموده در حالت III شکست نرم سطحی مسطح را باعث می گردد (برخلاف حالت ترد شکل ۶۲ که در پیچش شکست آبنباتی (Candy) را دارد).

ج - شکست ترد متأثر از تردی هیدروژنی: در خستگی و خوردگی تنشی چیزی شبیه به حالت کریستالی الف است که به همراه لکه‌های سفید رنگ (اثرات ابر مانند) دیده خواهد شد.

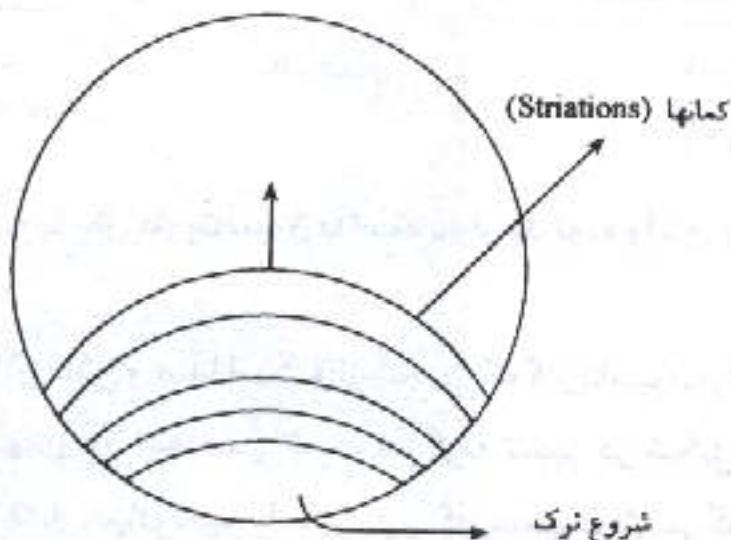


ب - شکست نرم حالت I (کشش)

الف - شکست کریستالی با نشانه (Chevron Pattern)

ب - شکست نرم با سوراخهای کششی (Dimple)

هـ- ترک خستگی: میان دانه‌ای است که در هوا دارای کمانهای به نام **Striations** است و در محیط خورنده بر اثر خورنده می‌بیند و یا ساییدگی که بر اثر وجود رسوبات حاصل از خوردگی در ترک ایجاد شده است اغلب این کمانها از بین خواهند رفت. اثرات خوردگی حفره‌ای بر مرحله شروع ترک و همچنین تأثیر هیدروژن بر تردی فولاد و یا دیگر فلزات هم در قالب بحثهای گذشته قابل انطباق با این نوع شکست می‌باشند (شکل ۶۴).

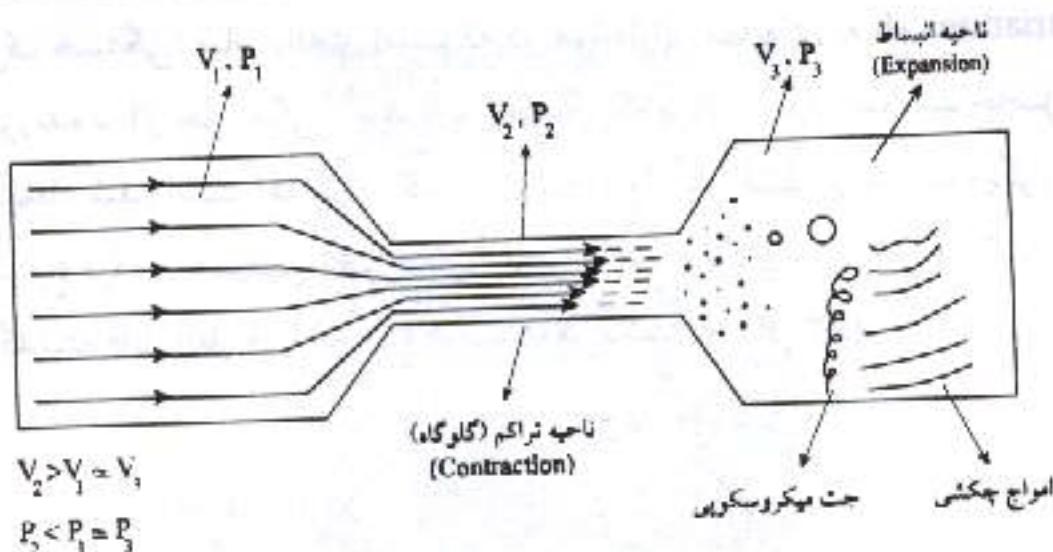


شکل ۶۴: یک ترک خستگی

## (۲-۱) کاویتاسیون (Cavitation)

کاویتاسیون که به آن اضمحلال حبابی نیز گویند در پمپها، پروانه کشتیها، شیرهای خفه‌کن و حتی زانوی انسانها اتفاق می‌افتد و با از بین بردن قطعات فلزی و غیرفلزی باعث تغییرات در شکل و اندازه‌ها می‌گردد.

کاویتاسیون را می‌توان به جوش آمدن موضعی نامید که هرگاه افت فشار به فشار تبخیر (Vapour Pressure) بر سد، اتفاق افتاده سیال به بخار تبدیل می‌گردد و از آنجایی که تبخیر صورت می‌پذیرد همراه با افت دما نیز خواهد بود. کاویتاسیون از حباب کوچکی پدیدار و قطر این حباب تا اندازه‌ای ماکریم افزایش خواهد یافت تا به مرکز خود سقوط نموده انرژی را به دو صورت امواج فشاری (اثر چکشی) و یا گردابی ناشی از یک جت میکروسکوپی آزاد نماید (شکل ۶۵). این مؤلفه‌ها بر بدنه قطعه مهندسی اثر گذارده باعث انجام کار پلاستیکی و خوردگی سایشی می‌گردند.



شکل ۶۵: چکونگی پیدایش کاویتاسیون با استفاده از یک لوله وانتوری

پدیده کاویتاسیون همراه با ارتعاش و صدا است و از آنجایی که کاویتاسیون ارتباط مستقیم با سرعت سیال دارد و در سرعتهای بالا ایجاد می‌شود، هرگونه تغییر در شکل دستگاههای مهندسی که در آنها سرعت و فشار سیال تغییر یابد بر روی کاویتاسیون اثر می‌گذارد. همچنین وجود ناخالصیهای همانند گازها، ذرات جامد و عناصر حل شده در سیال که ویسکوزیته (Viscosity) را تغییر می‌دهند بر شروع و عملکرد کاویتاسیون تأثیر می‌گذارند. ابرهای کاویتاسیون که شامل میلیونها عدد حباب هستند در زمان کوتاهی سطح را تخریب می‌نمایند. تحقیقات نشان می‌دهد که از نظر هیدرودینامیکی کاویتاسیون تابع عدد کاویتاسیون (Cavitation Number) که خود تابعی از فشار و سرعت است می‌باشد: هر قدر عدد کاویتاسیون پایینتر باشد احتمال تخریب کمترین است.

$$C_v = \frac{2(P_c - P_v)}{\rho V^2}$$

$$\text{فشار در گلوگاه} = P_c$$

$$\text{فشار تبخیر} = P_v$$

$$\text{چگالی سیال} = \rho$$

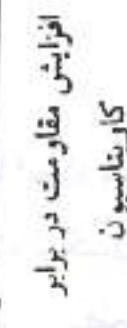
$$\text{سرعت در گلوگاه} = V$$

همچنین خواص خورندگی سیال و خواص مکانیکی و متالوژیکی قطعات مهندسی نیز بر شدت تخریب کاویتاسیونی تأثیر دارند؛ سختی، استحکام کششی، مقاومت در برابر پیشروی ترک (Toughness) و آرایش سطوح (Surface Morphology) بر مقاومت در برابر کاویتاسیون مؤثرند.

جدول شماره ۳ نشان می‌دهد که نوعی تداوم و هماهنگی بین مقاومت فلزات در برابر تخریب کاویتاسیونی و سختی و استحکام فلزات موجود است، فلز برنز آلومینیومی در بین فلزات قید شده در جدول مقاومترین فلزات است (آزمایشات توسط نویسنده انجام شده‌اند).

جدول ۳: رابطه سختی و استحکام فلزات با مقاومت در برابر کاویتاسیون

فلز	استحکام MPa	سختی HRB
فولاد کربنی	۳۹۵	۸۹
برنز	۶۷۳	۶۳
فولاد زنگ نزن	۵۱۷	۸۵
برنز فسفری	۴۵۵	۸۶
برنز آلومینیومی	۷۵۹	۹۵



از بین کلیه فلزات، ترکیب کروم و کوبالت (Stellite) مقاومترین است. گاه روکش نمودن سطح با لاستیک و یا پلیمرها هم می‌تواند مقاومت سطح در برابر کاویتاسیون را افزایش دهد. عامل خوردگی محیط هم بر کاویتاسیون تأثیر دارد و نمی‌توان فقط با در نظر گرفتن عوامل مکانیکی در پیشگیری از آن کوشایش pH و اشتیاق به واکنشگرای عناصر موجود هم بر شدت خوردگی و اضمحلال حبابی فلز تأثیر دارند.

پدیده سایش (Erosion) هم از انواع مکانیکی تخریب مواد است که از نظر مکانیزم شبیه به کاویتاسیون است و بر اثر برخورد ذرات معلق با بدنه قطعات موجبات ساییدگی قطعات مهندسی را فراهم می‌آورد. همچنین تأثیر خوردگی محیط بر سایش هم می‌تواند تعیین کننده باشد که به آن خوردگی سایشی (Erosion Corrosion) گویند.

## ۱۲- خوردگی فرتینگ (Fretting Corrosion)

این نوع خوردگی در محل تقاطع دو قطعه فلز تحت ارتعاش و لرزش و در محیط خورنده به وقوع پیوسته دارای مکانیزمی شبیه به خوردگی سایشی (Erosion Corrosion) است، گاه اگر با خستگی پیوند خورد به آن فرتینگ - خستگی (Fretting - Fatigue) نیز گویند.

اگر دو سطح در حال تماس با یکدیگر جوش خورند، ذراتی از فلز تحت سایش میکروسکوپی کنده شده با هوا و یا محیط شیمیایی اطراف خود واکنش نموده، همین امر باعث ایجاد حفره‌ها و نهایتاً شکافهایی می‌گردد. برای مثال ترکیبات به جای مانده در محل فرتینگ

برای آلمینیوم سیاه رنگ و برای فولاد قرمز رنگ می‌باشد. از همین حفره‌ها امکان پیدایش ترکهای خستگی رفته باعث کاهش ۷۰% - ۵۰ حد خستگی می‌گردند.

ناحیه تماس می‌تواند قطری کمتر از  $100 \mu\text{m}$  داشته باشد حتی تا اندازه  $1 \mu\text{m}$  نیز می‌تواند ایجاد فرتینگ نماید. در مواردی که اجزاء دستگاههای همانند یاتاقانها (وساچمه‌های آنها) مدام در حال گردش و سایش هستند امّا دامنه ارتعاش وجود ندارد، به آن فقط ساییدگی گویند و فرتینگ نمی‌باشد.

mekanizmehای انجام فرتینگ عبارتند از:

الف - جابجایی مواد به وسیله جوش موضعی و ساییدگی: در این روش با ایجاد شدن جوش موضعی به دلیل بالابودن ضرب اصطکاک (ul), فلز ساییده می‌شود و اغلب شکتهای ناشی از فرتینگ در هوا هم به همین ترتیب اتفاق می‌افتد. در اینجا اکسیدشدن سطح تماس و کنده شدن فلز باعث سرعت بخشیدن عمل فرتینگ می‌گردد.

ب - جابجایی مواد به وسیله ساییدگی و خوردگی: که همواره همراه با اکسیداسیون آندی است و خوردگی محیط و مقاومت فلزات در حال تماس در برابر خوردگی از اهمیت به سزاوی برخوردار است. روش‌های پیشگیری از خوردگی فراتینگ عبارتند از:

- افزایش سختی با روش‌های آبکاری با کروم (Chrom - Plating)، نیتراته نمودن (Nitriding) و یا ساچمه‌زنی (Shot Peening).

- فسفاته نمودن (Phosphate Coating) تا با این پوشش هوا دفع گردد و چسبندگی را زیاد نماید تا از لرزش جلوگیری شود.

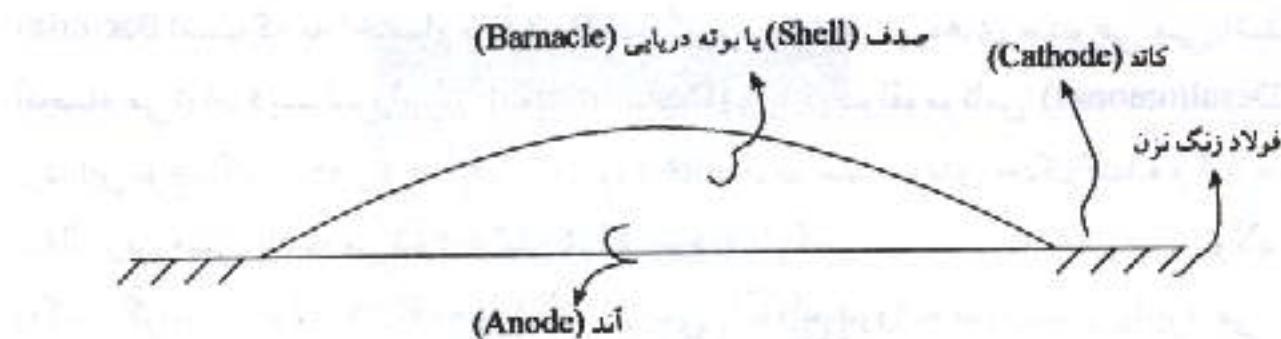
- افزایش ضرب اصطکاک و نتیجتاً کاهش فرکانس لرزش.

- استفاده از فلزات و یا مواد مناسب.

## ۱۳- ۲- خوردگی بیولوژیکی (میکروبی، باکتریایی)

### (Biological, Microbial or Bacterial Corrosion)

این نوع خوردگی با جانداران زنده (وگاه آبزی) ارتباط دارد و به صورت موضعی عمل می‌نماید. تأثیر پلازمازیونها به خصوص نوع غلظتی در این نوع از خوردگی بسیار محسوس است. برای مثال چسبیدن صدف بر روی فولاد زنگ تزن ایجاد باتری غلظتی (Concentration Cell) می‌نماید و تفاوت غلظت اکسیژن در زیر و اطراف صدف خوردگی را تشدید نموده، محل صدف خورده می‌شود (شکل ۶۶).

شکل ۶۶: تشکیل پیل غلظتی حاصل از تفاوت در غلظت  $O_2$ 

خوردگی بیولوژیک می‌تواند توسط جانوران ریزتر (باکتریها) نیز اتفاق افتد. باکتریها با مکانیزم‌هایی که توضیح داده خواهد شد می‌توانند قطعات مهندسی را از رده خارج نموده مشکلات و هزینه‌های گزافی را به وجود آورند. نمونه‌های صنعتی خوردگی بیولوژیک در صنایع شیمیایی، هسته‌ای و نفت دیده می‌شوند.

شاید بتوان خوردگی بیولوژیک را به دو دسته ماکروسکوپی (Macro-Biological Corrosion) و میکروسکوپی (Micro-Biological Corrosion) تقسیم نمود. یعنی اگر خوردگی توسط صدفها و جانداران چسبنده اتفاق افتد به آن ماکروسکوپی و اگر توسط باکتریها باشد میکروسکوپی گویند. باکتریها که از نظر اندازه بسیار کوچک هستند و طولی کمتر از  $10\mu m$  و ضخامتی حدود  $2\mu m$  دارند خود به دو دسته هوازی (Aerobic) و غیرهوازی (Anaerobic) تقسیم می‌گردند.

جدول شماره ۴ خصوصیات چند باکتری مهم را قید می‌نماید البته باکتری‌های دیگری همانند باکتری نیتراته (Nitriding Bacteria) هم موجودند که تولید اسید نیتریک  $HNO_3$  نموده و هوازی هم می‌باشد.

جدول ۴: خصوصیات چند نوع باکتری و مکانیزم اثر آنها

مکانیزم	فلز مورد حمله	هو	T°C	دمای	pH	باکتری
$H_2S$	فولاد کربنی - فولاد زنگی نزن - آلومینیوم - روی	غیرهوازی	10 - 40	4 - 8		دیسولفوفایبریو Desulfovibrio
$H_2SO_4$	فولاد کربنی - مس - بتون	هوازی	10 - 40	0.5 - 8		تیاسیلوس تایواکسیدانس Thiobacillus Thio - Oxidans
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	فولاد	هوازی	10 - 40	1 - 7		تیاسیلوس فرواکسیدانس Thiobacillus Ferro - Oxidans

امروزه مهمترین باکتری شناخته شده باکتری احیاء‌کننده سولفید (Sulphate - Reducing Bacteria)

است که به اختصار به آن S.R.B (Bacteria) گویند و دارای تیره‌های متنوعی می‌باشد که از آنجمله می‌توان دیسولفوموناس (Desulfomonas) و یا دیسولفوبایبریو (Desulfovibrio) را نام برد. این نوع باکتری که زیر صدفها، کف رودخانه‌ها، در سیستمهای خنک کننده و کناره لوله‌ای انتقال زیرزمینی یافت می‌شود تولید  $H_2S$  نموده،  $H_2S$  بر فلزات و به خصوص فولاد بسیار واکنش گراست. تولید  $H_2S$  که با کمک آنزیمی با نام هیدروژن صورت می‌پذیرد می‌تواند به ۸۰۰ ppm برسد تا هیدروژن تولید شده توسط آنزیم در فرایند زیر تولید  $H_2S$  نماید:



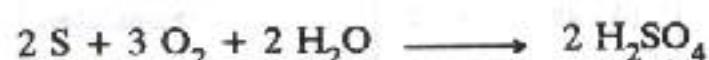
سولفید هیدروژن تولید شده با آهن واکنش نموده رسوب سیاه رنگ FeS بر روی سطح نشت می‌نماید گاز هیدروژن تولید شده هم می‌تواند پس از تبدیل شدن به شکل اتمی به درون فولاد نفوذ کند تا ایجاد تخریب هیدروژنی نماید:



وقتی که سطح پوشیده شده از سولفید آهن تمیز گردد احتمال دیدن حفره‌های ناشی از خوردگی حفره‌ای بسیار زیاد است. از طرفی وجود FeS باعث تشدید واکنشهای احیاء شده باعث دیپلاریزاسیون کاتدی (Cathodic Depolarization) می‌گردد (شکل ۹۷). همچنین اگر سولفید هیدروژن با اکسیژن موجود (به طریقی) واکنش نماید باعث تشدید خوردگی می‌گردد. سولفور تنها هم اگر بر روی سطح نشست نماید باعث دیپلاریزاسیون آندی (Anodic Depolarization) می‌شود (شکل ۶۷).

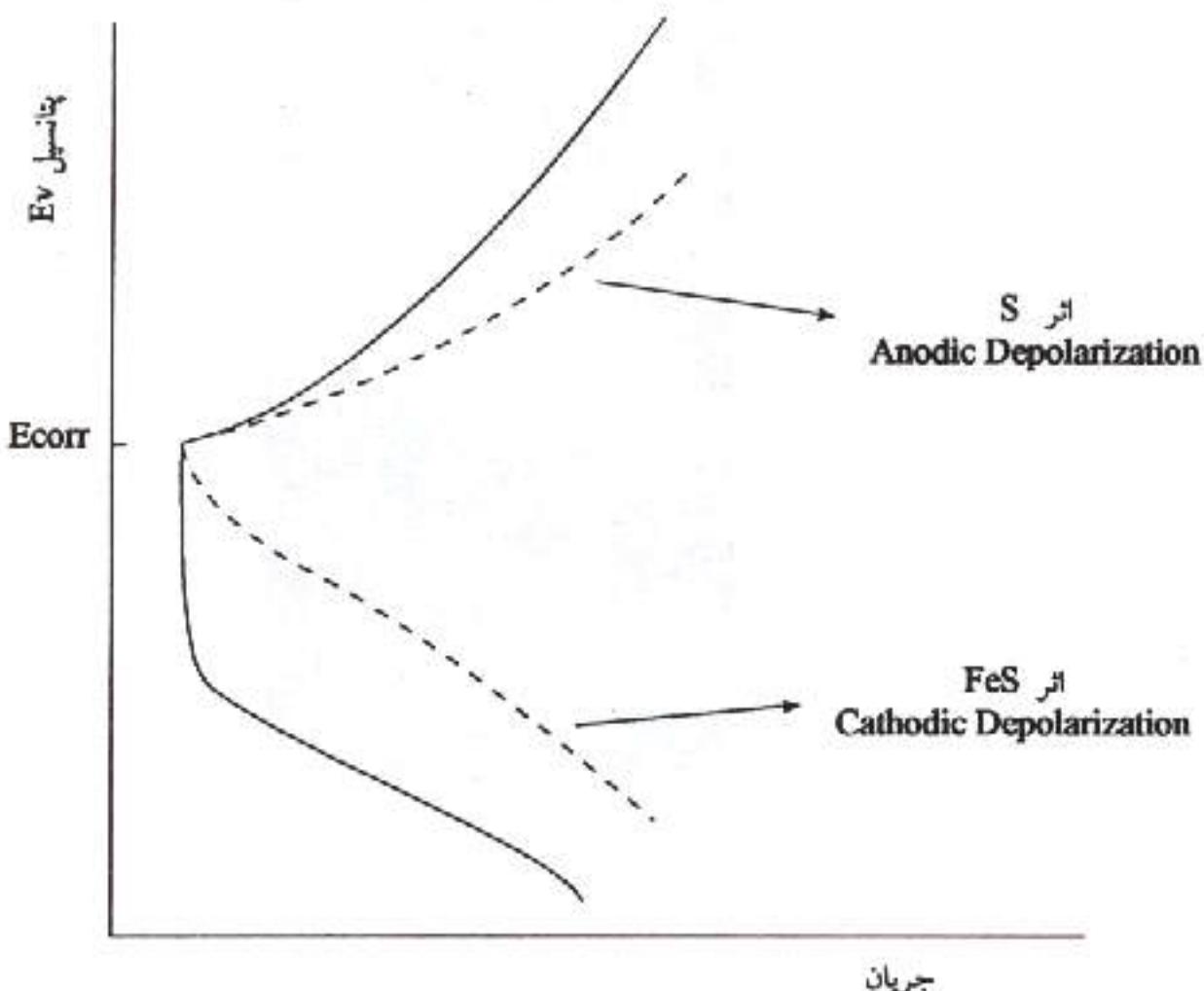
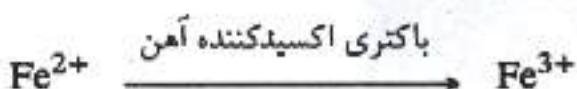


باکتریهای هوایی تولید کننده  $H_2SO_4$  تیره تایواکسیدانس طبق واکنش زیر توانایی پایین آوردن pH تا ۲ - ۱ را داشته حجمی تا ۵% محلول را از اسید سولفوریک اشباع می‌نمایند:



باکتریهای هوایی تیره فرو اکسیدانس مستقیماً آهن را مورد مصرف قرار می‌دهند و آنرا

اکسید نموده باعث خوردگی آهن می‌شوند.



شکل ۹۷: تأثیر  $\text{FeS}$  و  $\text{S}$  بر واکنشهای کاتدی و آندی فولاد

باکتریها عموماً در چرخه حیات خود نیاز به  $\text{C}$  و  $\text{H}_2$  و دیگر عناصر دارند که از نشاسته و دیگر مواد آلی و حتی معدنی موجود در محیط که به همراه جلبکها، فارچها و غیره هستند به دست می‌آورند. برای مثال جلبکهای دریایی انترومورفا (Enteromorpha) که تعداد زیادی باکتری را به صورت کلی همراه دارند در چرخه خود سوخت و ساز باکتریها را امداد نموده، تا زمانی که اکسیژن در محیط موجود است باکتریهای سولفیدی فقط به حیات خود ادامه می‌دهند و تولید سولفید هیدروژن نمی‌نمایند اماً به محض یافتن محیط بدون  $\text{O}_2$  این باکتریهای غیرهوازی فعال گردیده تولید  $\text{H}_2\text{S}$  می‌نمایند.

به لحاظ مکانیکی و هیدرودینامیکی چسیدن جانداران و جلبکها به بدنه سازه‌های دریایی باعث افزایش نیروی درگ (Drag Force) گردیده، قطر مؤثر یا ضخامت مؤثر و یا جغرافیایی سطح را تغییر می‌دهند.

## فصل سوم

### روش‌های پیشگیری از خوردگی



ترکهای خستگی در محیط خورنده



ترک ستاره‌ای پس از واردشدن نیروی بالاتر از تنش تسلیم

## فصل ۳

### روشهای پیشگیری از خوردگی

#### مقدمه

جهت حفاظت از مواد پیشگیری‌های اولیه در مقطع طراحی صورت می‌گیرند. مهندسین طراح مسئولیت انتخاب صحیح مواد را بر عهده داشته می‌باشند از شرایط محیط، نوع نیروهای وارده و احياناً مکانیزم شکست اطلاعات کافی داشته باشند تا انتخابی بدون نقص انجام پذیرد. گاه چندین عامل ذیل را مدنظر دارند تا وافق و فراگیری لازم به کار گرفته شود:

- ۱- وظیفه و عملیات قطعه مهندسی
- ۲- تنشهای وارده (نیروهای تنفسی، فشاری، سیکلی، خزشی و نهفته)
- ۳- خواص مواد (استحکام، سختی، سبکی، مقاومت در برابر خوردگی)
- ۴- روشهای تولید
- ۵- هزینه‌ها

روشهای پیشگیری از خوردگی به شیوه‌های ذیل انجام می‌پذیرند و معمولاً چند نوع از آنها بطور همزمان به کار گرفته می‌شوند، تا اطمینان حاصله به حد صد درصد افزایش یابد:

الف - انتخاب صحیح مواد.

ب - خشی‌سازی محیط با استفاده از معانعت کننده‌های شیمیایی.

ج - حفاظت کاتدی و یا آندی.

د - استفاده از انواع پوشش‌های سطحی.

اگر حفاظت به طور صحیح انجام نپذیرد قطعات مهندسی می‌شکنند، دلایل شکست را می‌توان به ترتیب ذیل برشمود:

### خطا در طراحی

اگر مواد به طور ناصحیح انتخاب شده باشند و یا در جایگاه مناسب خود به کار گرفته نشوند نمی‌توان ضریب اطمینان مهندسی بالا و یا مقاومت در برابر خوردگی خوبی را انتظار داشت. طراحی بهتر هزینه فزوتری را در بر خواهد داشت، در نتیجه قطعات مقاومتر شده قابلیت تحمل نیروهای بیشتری را خواهند داشت.

### نقص در ماده

این نقصها شامل ترکهای طولی، عرضی، ستاره‌ای، گوشه‌ای و... که در قطعات ریخته گری به چشم می‌خورند هستند، همچنین قطعاتی که به شیوه پرسکاری و یا جوشکاری تولید شده‌اند نیز می‌توانند حامل نقصهای به شکل ترک و یا حبابهای به تله افتاده باشند. عملیات‌های حرارتی نیز با ایجاد تنفس می‌توانند باعث به وجود آمدن ترک گردند.

همچنین به وقت موتاز، جازدن و یا چسباندن آنها نیز احتمال ایجاد ترک می‌رود. البته آزمایشات در کارخانه و یا در خط مصرف معمولاً جهت تعیین موجودیت اینچنین نقصهایی انجام می‌پذیرند.

### اضمحلال مواد به هنگام کاربرد

پایداری مواد و مقاومتشان در برابر محیط‌های خورنده، ساییدگی و مقاومت در برابر نیروهای وارد در وهله اول به عوامل طراحی بستگی دارد لیکن مواردی همانند خوردگی تنشی که غیرقابل پیش‌بینی و تذریجی است می‌تواند باعث شکست و جدایش قطعه گردد. بسیاری از دستگاهها نیاز به تعمیر دارند؛ کیفیت و رعایت قوانین و بعضی استانداردهایی که می‌بایستی در حین تعمیر آنان رعایت گرددند بسیار اهمیت داشته می‌تواند منشاء کاهش عمر به لحاظ ایجاد تنشها و ترکها شوند.

گاه روانکاری و یا شیوه‌های از حفاظت می‌توانند از خوردگی پیشگیری نمایند، باور زیادی در صنعت وجود دارد که بسیاری از قطعات تعمیر شده، در سرویس مجدد و با همان شیوه‌های حفاظتی پیشین عمری کوتاه‌تر از معمول خواهند داشت.

### ۱ - ۳ - مقاومت فولاد کربنی در برابر خوردگی

#### الف - ۱ - ۳: مقاومت فولاد کربنی در برابر خوردگی اتمسفری

این نوع مقاومت تابع جغرافیای محیطی است که در آن فولاد کربنی در جایگاه‌ها و فضاهای متعددی که بکار گرفته شده است از میزان شدت خوردگی متفاوتی برخوردار است. در هوا

معمولًاً ترکیبات حاصل از خوردگی بر روی فولاد کربنی اکسیدها و یا کربناتها هستند. در محیط‌های صنعتی مثلاً در مجاورت اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) و یا در حاشیه اقیانوسها و بدليل افزایش نمک معلق در هوا، خوردگی شتاب می‌یابد. امروزه معضل بارانهای اسیدی که حاوی ترکیباتی همچون سولفات و یا کلراید هستند با از بین بردن لایه حفاظتی فلزاتی همانند فولاد، به تدریج فلز را مورد حمله قرار می‌دهند.

اگر در فولادهای کربنی آلیاژ مس بکار گرفته شده باشد  $Cu = 0.32\%$  می‌تواند با تشکیل لایه حفاظتی اکسید مس  $CuO$  از خوردگی اتمسفری فولاد پیشگیری می‌شود. اماً افزایش مقدار  $Cu$  همیشه افزایش مقاومت در برابر خوردگی را به همراه ندارد، اتفاقاً فولادی که دارای  $0.32\%$  نسبت به  $0.5\%$  مس باشد عمری و مقاومتی دو برابر بیشتر در برابر خوردگی اتمسفری از خود نشان می‌دهد. از طرفی داشتن آلیاژهای دیگری همانند  $Cr$  و  $Ni$  مقاومت در برابر خوردگی اتمسفری را دو برابر فولاد کربنی با  $0.35\%$  مس خواهد نمود.

عموماً خوردگی محیطی (اتمسفری) با افزایش غلظت اسید و یا اکسیژن در هوای مرطوب افزایش می‌یابد. در بتون مسلح با توجه به خواص سیمان فولاد می‌تواند عمر طولانی داشته باشد البته اگر سیمان دارای خواص بازی باشد و آن را با گذشت زمان حفظ نماید اماً گاه و با گذشت زمان بتون ترک برداشته محیط خورنده به درون ترک نفوذ می‌نماید و بر اثر پیری (Aging) خوردگی با کاهش خواص بازی افزایش می‌یابد.

از طرفی قرار گرفتن فولاد در آب باعث کاهش خواص مکانیکی آن می‌گردد. این بدليل نفوذ هیدروژن ناشی از واکنشهای احیاء بدرون فولاد است، در آزمایشاتی که بدین منظور توسط نویسنده صورت پذیرفت دیده شد که پس از سه ماه غوطه‌وری در آب دریا استحکام نهایی به میزان ۷% کاهش یافت.

### ب - ۱ - ۳ - مقاومت فولاد کربنی در برابر خوردگی عمومی

اگر مانند فوق الذکر فولاد کربنی حاوی آلیاژهایی باشد که لایه‌ای اکسیدی تشکیل دهد، در این صورت مقاومت فولاد کربنی در برابر خوردگی عمومی بستگی به همین لایه دارد.

فولاد کربنی در مجاورت اسید سولفوریک غلیظ ( $H_2SO_4 > 90\%$ ) مشکلی ندارد، همچنین اگر اسید سولفوریک داغ باشد برای اسیدهای  $98\% - 90\%$  مشکلی نیست لیکن در دمای اتاق بهتر است اسید سولفوریک غلظتی بین  $90\% - 80\%$  را داشته باشد.

فولادهای کربنی معمولاً در مجاورت اسید کلریدریک ( $HCl$ )، اسید فسفریک ( $H_3PO_4$ ) و

یا اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) بیار ضعیف عمل می‌نمایند.

برای بازهای همانند سود  $\text{NaOH}$  تا 75% غلظت و تا دمای  $100^\circ\text{C}$  در مجاورت فولاد مشکلی دیده نمی‌شود، البته در مجاورت تنشهای نهفته و یا خارجی و در محیط‌های حاوی سود احتمال خوردگی تنشی (Caustic Embrittlement) می‌رود. اما اگر فولاد تنش زدایی گردد و یا تنشهای خارجی آن به حداقل تقلیل یابند احتمال این شکست کاهش می‌یابد.

خوردگی فولادهای کربنی در آب رودخانه و یا آب دریا نسبت به دیگر محیط‌های خورنده از سرعت خوردگی پایین‌تری برخوردار است. اسیدهای آلی، مواد شیمایی آلی و یا آب مقطر (آب نمک) کمترین اثر را به لحاظ خوردگی بر روی فولادهای کربنی دارند. بنا به همین دلایل است که اغلب لوله‌های انتقال و یا مخازن ذخیره‌سازی از فولادهای کربنی ساخته شده‌اند.

### ج - ۱ - ۳ - مقاومت فولادهای کم آلیاژ اما با مقاومت بالا در برابر خوردگی

(High Strength Low Alloy Steel: H.S.L.A.)

این دسته از فولادها با داشتن 2 الی 5% آلیاژ، استحکام و مقاومت در برابر خوردگی فولاد را افزایش داده نسبت به فولادهای زنگ نزن ارزان‌تر تمام می‌شوند. استفاده از آلیاژهای  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$  و  $\text{V}$  به اندازه حداقل دو، سه درصد یا کمی بیشتر جهت تنظیم خواص فولاد گاه ضروریست تا کاربرد H.S.L.A قابل توجیه باشد.

در مقایسه با فولادهای کربنی از استحکام بالاتر و مقاومت در برابر خوردگی اتمسفری و  $\text{pH} = 7.8$  (ختنی) بهتری برخوردارند.

آلیاژ 11 - H با استحکامی برابر با  $2000 \text{ MPa}$  دارای ترکیبات زیر است:

$$\text{C} = 0.35\% \quad \text{و} \quad \text{V} = 0.4\% \quad \text{و} \quad \text{Mo} = 1.5\% \quad \text{و} \quad \text{Cr} = 5\%$$

اگر  $\text{Al}$  هم به عنوان یک آلیاژ افزوده شود همانند  $\text{Cr}$  با تشکیل یک لایه اکسیدی از خوردگی جلوگیری می‌نماید. مولیبدنیوم (Mo) هم بر مقاومت در برابر خوردگی تأثیر مثبت دارد، همچنین  $\text{Cu}$ ، اما در آب دریا امکان پیدایش لایه‌های اکسیدی  $\text{FeOOH}$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  رفته مقاومت در برابر خوردگی را بخصوص در مجاورت  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$  و Mo افزایش می‌دهد و اگر خوردگی حفره‌ای بوقوع پیوندد عمق آنها کم خواهد بود.

### ۱-۱-۳ مقاومت فولادهای کربنی کلد شده در برابر خوردگی

از آنجایی که استفاده از فولادهای آلیاژی و یا آلیاژهای غیر آهنی گران تمام می‌شود، لهذا اگر فولاد کربنی توسط لایه نازکی از این گونه آلیاژهای مقاوم پوشیده شود، ساخت سازه‌ها و یا عرضه کشتی‌ها و غیره در برابر خوردگی مقاوم و ارزان قیمت تمام خواهد شد.

این لایه نازک که در یک و یا دو طرف مثلاً ورق فولاد کربنی پس از عملیات نورد گرم می‌چسبد می‌تواند از فولاد زنگ نزن، نیکل، مونال (Ni - Cu)، اینکرونل (Ni - Cr - Fe) و یا تیتانیوم و یا دیگر فلزات مناسب باشد. ضخامت این لایه می‌تواند از ۵ تا ۰.۵٪ لایه اصلی باشد هر چند که ضخامت معمول آن فقط ۱۰ تا ۲۰٪ بیشتر نمی‌باشد. این دسته از فلزات کلد شده در صنایع شیمیایی، غذا، دارو و یا نفت استفاده می‌گردد.

پوشش‌های فلزی، همانگونه که در مباحث آتی دیده خواهد شد می‌توانند به شیوه‌های همچون استفاده از دیگر مذاب، الکترو شیمیایی و یا غیره و با استفاده از فلزاتی همانند  $\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$  و .... اعمال گردند. استفاده از پوشش  $\text{Sn} = 12 - 25\%$  به همراه  $\text{Pb} = 75 - 88\%$  بر روی ورقهای فولاد کربنی ( $0.1\% \text{C}$ ) که برای پوشیدن سقف خانه‌ها استفاده می‌گردد تحت عنوان ورق ترن (Terne plate) امری متداول است.

### ۲-۱-۳ مقاومت فولادهای زنگ نزن در برابر خوردگی

مهمنترین دلیل ساخت این دسته از فولادها مقاومت آنها در برابر خوردگی آنها است. به همین منظور عمدتاً از آلیاژهای کرم و نیکل استفاده گردیده گاه  $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$  و غیره نیز جهت کنترل خواص خوردگی، متالوژیکی و یا مکانیکی بکار گرفته می‌شوند. مقدار کرم معمولاً از ۱۱٪ کمتر نمی‌باشد، کرم می‌تواند در محیط‌های اکسید کننده با تشکیل لایه حفاظت کننده‌ای از خوردگی پیشگیری نماید. پدیده تشکیل لایه غیرفعال (حفاظت‌کننده) را روئینه شدن نیز نامند. از آنجایی که تشکیل  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و یا دیگر اکسیدها نیاز به اکسیژن دارد، کمیت و کیفیت لایه تشکیل شده در محیط‌های مختلف متفاوت و در نتیجه میزان خوردگی و یا حفاظت از خوردگی بستگی به همین فاکتور دارد.

### ۱-۲-۳ فولادهای زنگ نزن آستینیتی

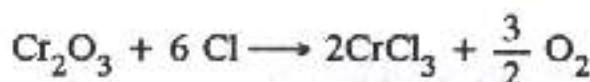
فاز تشکیل دهنده ساختمان آنها آستینیت (۷) است که دارای خاصیت مغناطیس شدن نمی‌باشد، به لحاظ خواص متالوژیکی هم آبدیده نمی‌گردد و تنها راه کار سختی آنها بوسیله

انجام عملیات سرد است. نیکل و کرم هر دو پایدار کننده (Stabilizer) فاز آستینیت هستند و در این راستا گاه از منگنز نیز استفاده می‌گردد. هر چقدر که مقدار کربن کمتر باشد احتمال خوردگی در مرز دانه‌ها کمتر است در غیر اینصورت و در مجاورت تنش، احتمال خوردگی تنشی در مرز دانه‌ها (S.C.C.) می‌رود. این گروه نسبت به باقی دسته‌های فولادهای زنگ نزن از قابلیت جوشکاری بهتری برخوردارند.

#### جدول ۵: آنالیز شیمیایی برخی از فولادهای زنگ نزن آستینیتی

AISI	%C	%Cr	%Ni	%Others
304	0.08 max	18 - 20	8 - 12	1 Si
304L	0.03 max	18 - 20	8 - 12	1 Si
316	0.1 max	16 - 20	10 - 14	2 - 3 Mo

بهترین کاربرد این دسته از فولادهای زنگ نزن در محیط‌های اکسید کننده است چرا که با ایجاد لایه حفاظت کننده  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و عملکرد آن به عنوان پوششی سینیتیکی که ارتباط فلز با محیط را قطع می‌نماید از خوردگی پیشگیری خواهد نمود. اگر Cl با لایه حفاظت کننده ارتباط پیدا نماید واکنش نموده اکسید کرم از بین رفته تشکیل نمک می‌دهد:



البته معمولاً کلر که ناشی از محیط احیاء کننده است همراه با یون H وارد عمل می‌شود که هیدروژن خود می‌تواند موجبات تردی را حتی در حد پایین در فولاد زنگ نزن موجب گردد:



در کنار این پدیده اگر تنش هم موجود باشد باعث ایجاد خوردگی تنشی از نوع کلراید می‌گردد (Cl - S.C.C.) البته در کنار Cl و تنش دیگر عواملی همانند، دما و جنس (مقدار آلیاژهای) فولاد زنگ نزن آستینیتی هم بر این نوع شکستن تأثیر دارند. برای مثال فولاد زنگ نزن AISI 304 توسط Cl مورد حمله قرار گرفته می‌شکند اما همین فولاد و در محیط حاوی اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) و در تمامی غلظتها و دمایا از خود مقاومت نشان داده و حفاظت می‌گردد (جدول ۵).

به همین ترتیب فولاد زنگ نزن 316 بدون استفاده از هرگونه سیستم حفاظتی (مثلًاً ممانعت‌کننده‌های شیمیایی) در مجاورت اسید سولفوریک  $H_2SO_4$  بکار گرفته می‌شود. حتی در شرایط سخت با کمتر از ۵% و یا شتر از ۸۵%  $H_2SO_4$  و در دمای جوش بکار گرفته می‌شود.

### ۲-۱-۳- فولادهای زنگ نزن فریتیک

این گروه دارای ساختمانی با فاز فریت است و از شکل پذیری و جوشکاری ضعیفتری نسبت به فولادهای زنگ نزن آستینیتی (بخصوص AISI 304) برخوردارند، و اگر با درصدهای بسیار پایینی از N و C ساخته و جوش داده شوند، در موقع خمش هم نخواهند شکست. بنا به موجودیت Cr به مقدارهای بالا این دسته نیز قابلیت آبدیده شدن را ندارند.

همچنین دارای مقاومت خوبی در برابر محیطهای خورنده به جزء اسیدهای احیاء‌کننده می‌باشند، نوع AISI 430 به کرات در صنایع اسیدنیتریک به کار گرفته می‌شود (جدول ۶):

جدول ۶: آنالیز شیمیایی برخی از فولادهای زنگ نزن فریتیک

AISI	%C	%Cr	%Mn	%Others
405	0.08	14.5 max	1	0.3% Al
409	0.08	11.75 max	1	(6C - 0.72)% Ti
430	0.12	18max	1	-
44	0.25	23max	1	(0.2 + 4(C + N) - 0.8)% Nb + Ti

با افزایش Cr مقاومت در برابر اسیدهای اکسید کننده به خصوص در دماهای بالا افزایش می‌یابد و در محیطهای شیمیایی حاوی نمکهای  $MgCl_2$  و  $NH_4Cl$  و محیطهای ترش و در مجاورت تنש‌های نهفته و یا خارجی، ترکهای خوردگی تنشی (S.C.C.) ایجاد شده قطعات مهندسی را می‌شکنند. که تعیین مکانیزمهای شروع و پیش روی ترک در هر محیط و تحت هر شرایط تنشی خاص می‌بایستی مجزاء بررسی گردند، هر چند که شروع ترکها معمولاً بر اثر خوردگی حفره‌ای و از حفره‌ها می‌باشند (به ۹-۲ مراجعه شود).

### ۲-۱-۴- فولادهای زنگ نزن مارتزیتی

این دسته همانند فولادهای کربنی آبدیده می‌شوند و دارای ساختار میکروسکوپی تیغی شکل هستند، استحکام آنها بالا و افزایش طول (Elongation) پایین دارند، همچنین سختی آنها

نیز در حد بالایی است. به لحاظ مقاومت در برابر اکسیداسیون دمای بالا نیز از عملکرد مطلوبی برخوردارند. از نظر مقاومت در برابر خوردگی نسبت به فولادهای کربنی ضعیفتر عمل نموده البته در محیطهای خورنده ضعیف تا متوسط همانند: اتمسفر، آب تازه و اسیدهای آلی کاربرد فراوان دارند. اگر عملیات حرارتی تمپر (Tempering) بر روی آنها صورت پذیرد به لحاظ خواص خوردگی ضعیفتر عمل خواهند نمود.

جدول ۷: آنالیز شیمیایی برخی از فولادهای زنگ نزن مارتفزیتی

AISI	%C	%Cr	%Others
440A	0.75 max	18 max	-
420	0.45 max	14 max	-
416	0.15 max	14 max	Se, Mo, Zr

فولاد زنگ نزن AISI 440A به عنوان تیزبرها و تیغهایی که در برابر مواد خورنده مقاومند استفاده شده، AISI 420 به عنوان ظروف پزشکی و AISI 416 به عنوان آلیاژی که برای قابلیت ماشینکاری دارد استفاده می‌گرددند.

در مواردی که خوردگی تنشی و یا خستگی و یا توأم خوردگی تنشی - خستگی در این نوع از فلزات مورد بررسی قرار گیرد، دیده شده است که خوردگی حفره‌ای شروع کننده این نوع شکست بوده و کمیت پیشروی ترک تحت تأثیر دمای تمپر (Tempering) قرار گرفته، بهترین دما حدود ۶۰۰ می‌باشد.

#### ۴-۲-۳- فولادهای زنگ نزن پیر سختی شده

پس از انجام عملیات حرارتی مناسب (Solution Quenching) این نوع از فولادهای زنگ نزن سخت می‌گردد و به لحاظ مقاومت در برابر خوردگی نسبت به فولاد زنگ نزن آستانه‌ی (AISI 304) ضعیفتر عمل می‌نمایند اما از نظر مقاومت در برابر سایش و خوردگی مایشی به مراتب بهتر عمل کرده در تیجه در مواردی همانند والوهای استفاده می‌گرددند.

#### ۴-۳- ۱- مقاومت چدن در برابر خوردگی (Cast Iron)

چدن که در مقایسه با فولادها از درصد کربن بالایی (۴-۲٪) برخوردار است با کمک

سیلیس (۳٪ - ۱)، کربن به شکل گرافیت در آمده تا از مقاومت در برابر خوردگی نسبتاً خوبی برخوردار باشد و ارزان تمام شوند. چدن خاکستری که به لحاظ دارا بودن گرافیت به آن خاکستری گویند قابلیت تحمل تنشهای فشاری بالایی را دارند اما قابلیت چکش خواری نداشته زود می‌شکنند. چدن سفید که در آن تمام کربن به شکل  $Fe_3C$  درآمده است سخت و شکننده است. چدن مالابل که پس از عملیات حرارتی چدن سفید ساخته می‌شود، گرافیت را به شکل برگ درخت دایره‌ای شکل به همراه دارد.

در چدن داکتیل گرافیت به شکل کروی در می‌آید. هر قدر که درصد سیلیس در چدنها افزایش یابد مقاومت در برابر خوردگی آنها نیز افزایش می‌یابد. دیبور آیورن (Dur - Iron) با  $Si = 0.95\%$  و  $C = 3\%$  به عنوان آلیاژی مقاوم در برابر خوردگی استفاده می‌گردد.

#### ۱-۳-۲- مقاومت نیکل و آلیاژهای آن در برابر خوردگی

این گروه از فلزات بخصوص در صنایع شیمیایی کاربرد فراوان دارند و بیشتر در دودهه اخیر بکار گرفته شده‌اند. در دماهای بالا و در توربینهای گازی و کوره‌ها بکار گرفته می‌شوند و در دماهای پایین و در مجاورت اسیدهای احیاء‌کننده‌ای همانند  $HCl$  نیز کاربرد دارند. پتانسیل آزاد نیکل (پتانسیل خوردگی) نزدیک به پتانسیل آزاد پلاتینیوم است.

پتانسیل مازاد هیدروژن (Hydrogen Over Potential) آن نیز بالاست به همین دلیل سرعت مصرف اکسیژن آن در واکنشهای احیایی که بر روی سطح آن انجام می‌پذیرد پایین است.

نیکل بدلیل اختلاف پتانسیلی که در سری جدول گالوانیک با دیگر فلزات همانند آهن دارد شروع به خوردگی شدن می‌نماید. نیکل در مجاورت اسیدهای اکسیدکننده تشکیل لایه روئین (Passive) می‌دهد، بخصوص در مجاورت اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) که در آن لایه  $NiO$  در برابر خوردگی مقاوم اما در کنار  $Cl^-$  و  $O_2$  حفره حفره می‌گردد.

نیکل از قابلیت متالوژیکی بالایی جهت آلیاژ شدن با  $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Mo$  و  $Cr$  برخوردار است اما گاه با تشکیل فاز خاصی (Second Phase Particles) خوردگی آلیاژهای آن شتاب می‌گیرند.

در آلیاژ  $Cr - Fe - Ni$  با پایین نگه داشتن کربن در حدود ۰.۰۳٪ می‌توان مقدار ذرات کاربید تشکیل شده را نیز پایین آورد. آلیاژهای نیکل عموماً بصورت نسبی در برابر خوردگی حفره‌ای، شیاری و خوردگی تنشی مقاوم بوده با افزودن مقداری  $Mo$  مقاومت آنها یافته خواهد شد.

افزودن  $Cr$  مقاومت این آلیاژها را در برابر محیطهای اکسیدکننده افزایش می‌دهد. نیکل

خالص بیشتر در برابر دماهای بالا ( $600^{\circ}\text{C}$ ) مقاوم است. نیکل در برابر محیط‌های بازی (سرد و گرم) حتی از زرکونیوم (Zr) و نقره (Ag) بهتر عمل نموده در غلظتی‌های کمتر از  $0.5\%$  (NaOH) سرعت خوردگی آن کمتر از  $2\text{ mpy}$  خواهد بود. در مجاورت  $\text{Cl}^-$  خوردگی تنشی بروز نمی‌دهد. اما احتمال این شکست در محیط‌های بازی می‌رود.

#### ۱-۴-۳- آلیاژ $\text{Cu} - \text{Ni}$ (مونال (Monel

برای مثال مونال ۴۰۰ که در کنار نیکل دارای آلیاژ‌های:  $2\% \text{Fe}$ ,  $31.5\% \text{Cu}$ ,  $0.2\% \text{C}$  است در ساخت انواع پره قایقه‌ها، اجزاء پمپها و یا لوله گندانسورها و در محیط‌های خورنده‌ای همانند آب دریا، آب مرداب و یا آب رودخانه‌ها بکار گرفته می‌شود.

آلیاژ آهن این فلز مقاومت در برابر ساییدگی حاصل از کاویتانسیون را افزایش می‌دهد. اگر آب دریا بر سطوح ساخته شده از این آلیاژ بدون تحرک باقی بماند باعث تشدید خوردگی حفره‌ای خواهد شد. این آلیاژ در برابر  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{HCl}$  نسبت به نیکل خالص (برای مثال ۲۰۰ Ni) مقاومتر است و احتمال خوردگی تنشی از نوع کلراید آن نیز پایین است. بهترین مقاومت این آلیاژ در محیط اسید فلوریدریک (HF) است و در محیط‌های  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}_3$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$  و  $\text{M}$  از نظر مکانیکی دارای خواص ایده‌آل از خود نشان نمی‌دهد، اما آلیاژ ۵۰۰ -  $M$  از ۴۰۰ -  $M$  بهتری می‌باشد.

#### ۱-۴-۴- آلیاژ $\text{Ni} - \text{Mo}$ (هستولی (Hastelloy

برای مثال آلیاژ هستولی ۲B که در کنار نیکل از:  $0.5\% \text{Cr}$ ,  $26\% \text{Mo}$ ,  $1\% \text{Fe}$ ,  $0.1\% \text{C}$  استفاده می‌کند در واحدهای نمک‌زدایی و یا در مجاورت  $\text{HCl}$  استفاده شده بهترین مقاومت را زیر  $100^{\circ}\text{C}$  دارد، این مقاومت بیشتر بنا به موجودیت Mo است. در برابر اسیدهای اکسید کننده مقاومت آنچنان خوبی ندارد اما در مجاورت  $\text{H}_2\text{SO}_4$  خالص خوب عمل می‌کند. در مجاورت اسید فسفریک مقاومت نسبی داشته و در کنار کاتالیستهای همانند  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  هم خوب عمل می‌نماید.

#### ۱-۴-۵- آلیاژ $\text{Ni} - \text{Cr} - \text{Fe}$ (اینکونل (Inconel

این آلیاژ در کنار Ni و به همراه ترکیباتی همانند  $15\% \text{Cr}$ ,  $8\% \text{Fe}$ ,  $0.2\% \text{C}$  دارای خواص خوب مکانیکی است و در برابر محیط‌های اکید کننده مقاومت خوبی از خود نشان می‌دهد. در برابر اسیدهای آبها و آمونیاک و در اغلب دماها خوب عمل می‌نماید. لیکن در محیط‌های بازی

احتمال خوردگی تنفسی آن می‌رود.

### ۱-۱-۳ مقاومت مس و آلیاژهای آن در برابر خوردگی

از آنجایی که مس جزء فلزات نجیب (Noble) جدول سری گالوانیک است بعنوان یک فلز با میزان خوردگی پائین محسوب می‌شود، در محیطهای اتمسفری، دریابی و صنعتی مقاوم است و به کرات به شکل ورق و یا لوله تولید و مصرف می‌گردد.

امروزه در ساخت باتریهای خورشیدی، در رادیاتورها، کتریها و مبدلها حرارتی استفاده می‌شود. در صدهای آلیاژی آن بسیار کم است برای مثال 10400 C و 12500 C دارای آلیاژهای ذیل هستند:

C 10400:	Cu = 99.95% ,	Ag = 0.027%
C 12500:	Cu = 99.88% ,	Ar = 0.012 % , Sb = 0.003%
	Te = 0.025% ,	Ni = 0.05% , Bi = 0.003%
	Pb = 0.004%	

لوله‌های انتقال آب که از مس ساخته شده‌اند به ندرت بر اثر خوردگی حفره‌ای و یا سایشی می‌شکند اما اگر سولفات، نیترات و یا کلراید موجود باشند خوردگی حفره‌ای اتفاق افتاده، در سرعتهای بالای سیال (بالای  $\frac{ft}{s}$ ) احتمال خوردگی سایشی هم می‌رود.

### ۱-۱-۴ برنج (Cu - Zn)

قبل‌اً در فصل دوم کتاب و در خصوص پدیده روی‌زدایی (Dezincification) بحث مفصل بعمل آمد. اگر  $Zn > 11\%$  باشد احتمال روی‌زدایی افزایش می‌یابد، روی‌زدایی در محیطهای حاوی اسیدهای آلی، بازهای خلیط و یا در سیالاتی که  $Cl$  و  $SO_4^{2-}$  به همراه دارند اتفاق می‌افتد اما افزودن درصد کمی از قلع مقاومت در برابر روی‌زدایی را افزایش می‌دهد. آن‌دسته از برنجها بیایی که دارای  $Zn$  بالائی هستند در برابر سولفیدها، بخصوص  $H_2S$  مقاومند، به همین دلیل برنج نوال (Naval) و آدمیرالتی (Admiralty) که  $Zn > 34\%$  دارند در پالایشگاهها بیشتر استفاده می‌شوند و اما آلیاژهایی با  $Zn < 15\%$  در برابر برخی از اسیدها و بازها و نمکها مقاومند. نمکهای آهن،  $Cl$  و هوای حل شده در آب این نوع آلیاژ را شدیداً مورد حمله قرار داده همچنین  $NH_3$  و  $S$  مستقیماً با  $Cl$  واکنش می‌نمایند. با افزایش  $Zn$  مقاومت در برابر خوردگی تنفسی (S.C.C) افزایش می‌یابد افزودن الومینیوم به میزان ۲٪ مقاومت برنجها در برابر خوردگی

را افزایش می‌دهد. برای نمونه می‌توان آنالیز درصدهای دو نوع برقع را قید نمود:

C 27000                  %Cu = 63 - 68.5 , %Pb = 0.1 , Fe = 0.07

مابقی =

(آدمبراتی)          C 44300                  %Cu = 70 - 73 , %Pb = 0.07 , %Fe = 0.06

%Sn = 0.8 - 10.2 , %As = 0.02 , %Zn =

شایان ذکر است که سرب کمک به ماشینکاری و آلومینیوم هم اگر افزوده شود حفاظت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهند.

### ۱-۵-۳- برنز فسفری (Cu - P یا Cu - Sn)

ایندسته قلع برنز یا فسفر برنز نامیده می‌شوند که آلیاژهای قلع و فسفر را جزء اجزاء اصلی خود به همراه دارند. گاه از Zn , Pb , Ni هم بعنوان آلیاژ استفاده می‌شود. از نظر مقاومت در برابر خوردگی آنها بخصوص در آب و اتمسفر بسیار خوب عمل نموده و به عنوان فلز مقاوم در ساخت بدنه و پره پمپها و یا انواع شیرآلات بخصوص برای مقاومت در برابر سایش و همچنین کاویتاسیون بکار گرفته می‌شوند. در برابر آب ساکن هم خوب عمل می‌نمایند. از نمونه این نوع آلیاژها می‌توان آنالیز زیر را قید نمود:

C 51000                  %Pb = 0.05 , %Zn = 0.3 , %Fe = 0.1

مابقی =

### ۱-۵-۳- برنز آلومینومی (Cu - Al)

زمانی که در کنار استحکام نسبی بالا، مقاومت در برابر خوردگی و سایش هم مد نظر باشد از این آلیاژ استفاده شده به آنها Fe , S و Mn هم افزوده می‌شود.

در محیطهای حاوی آب شور و در واحدهای نمک زدایی و آب شیرین کن‌ها استفاده می‌گردند و در صنایع نفت و انرژی اتمی برای ساخت شیرها، پمپها، لوله کنداسورها و غیره استفاده می‌شوند. برای نمونه می‌توان آلیاژ زیر را نام برد:

C 60800 %Cu = 92.5 - 94.8 , %Al = 5 - 6.5 , %Fe = 0.1

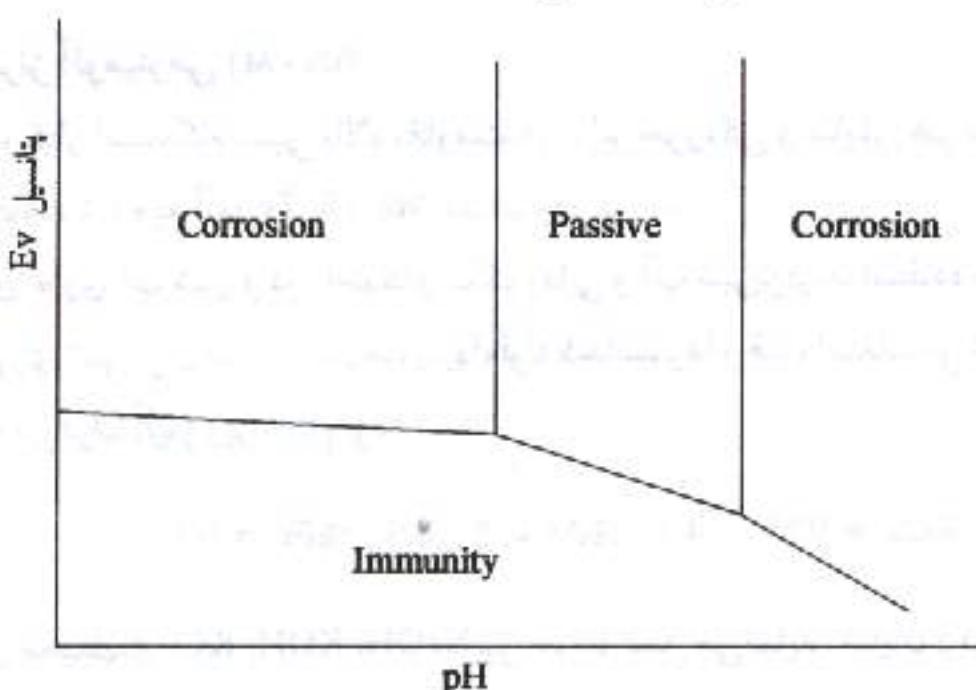
این آلیاژ در محیطهای NaOH, KOH, KCl نیز خوب عمل می‌نماید. شایان ذکر است که در مبارزه با کاویتاسیون می‌توان از آلیاژهای نیکل دار بجای برنز آلومینومی نیز استفاده نمود.

۳-۱-۳ مقاومت آلومنیوم و آلیاژهای آن در برابر خوردگی به لحاظ تولید و مصرف، آلومنیوم دومین آلیاژ پس از فولاد است. مقاومت در برابر خوردگی اتمسفری آن عالی است و در برخی از محیط‌های شیمیایی و آب شیرین هم خوب عمل می‌نماید. ترکیبات حاصل از خوردگی آلومنیوم همانند نمکهای آن ( $\text{AlCl}_3$ ) با محیط زیست سازگارند. آلومنیوم دارای خاصیت انتقال حرارت و الکتریسیته خوبی است اما خاصیت مغناطیسی ندارند.

آلومینیوم در صنایع خوراکی (کنرو)، نوشابه، داروسازی و الکتریسیته استفاده فراوان دارد. در آلومنیوم روت (Wrought Aluminium) عناصر آلیاژی همانند Mo، Mg و Si که در سریهای 1xxx، 4xxx و 5xxx بکار گرفته می‌شوند تأثیر چندانی بر روی خوردگی نخواهند گذاشت. اما سری 6xxx با فاز  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (Magnesium Silicide)  $\text{Al} - \text{Mg}_2\text{Si}$  دارای مقاومت بسیار بالایی در برابر خوردگی هستند. سری 7xxx که عملیات حرارتی می‌شوند دارای ترکیبات Zn، Mg بوده مقاومت خوبی در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهند.

آندرسته از آلیاژهای آلومنیومی که دارای Cu نیستند و به روش ریخته گری ساخته شده‌اند با افزایش مقدار Cu مقاومت در برابر خوردگی آنها نیز افزایش می‌یابد.

دلیل عدمه مقاومت آلیاژهای آلومنیوم در برابر خوردگی تشکیل لایه روئین (اکسیدی) (Passive) است که در pH و پتانسیل خاصی تشکیل می‌گردد و از دیاگرام پوربه (Pourbaix) جهت تشخیص آن استفاده می‌شود (شکل ۶۸).



شکل ۶۸ رابطه pH با E° برای آلومنیوم در آب

امکان تشکیل لایه پاسیو (روشن) بستگی به pH، پتانسیل و دما داشته میزان حفاظتی آن باز بستگی به دما، شکل و نوع اکسید دارد. کمترین مقدار pH که اکسیدهای Al را در خود حل می‌کند ۵ است (شکل ۶۸). ضخامت لایه تشکیل شده در آب فقط چند نانومتر ( $10^{-9} \text{ m}$ ) است و از نظر کرستالوگرافیک ساختمان خاصی هم ندارد.

با افزایش دما ضخامت لایه اکسیدی هم افزایش می‌یابد، در نزدیکی دمای جوش آب هیدرواکسید آلومینیوم (AlOOH) تشکیل می‌گردد که البته در محیط‌های بازی ضخامت آن نیز افزایش می‌یابد. هر چند که لایه روئین در اغلب محیط‌های اسیدی و بازی حل می‌شود لیکن در  $80\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ،  $30\% \text{ NH}_3\text{OH}$ ،  $100\% \text{ HNO}_3$  ایجاد نمی‌شود پس حفاظت صورت نمی‌پذیرد. ناخالصیهای شیمیایی لایه اکسیدی می‌توانند تأثیر مثبت و یا منفی داشته باشند یعنی این ناخالصیهای یا تشکیل اکسید می‌دهند و یا خود بصورت گالوانیک عمل نموده خوردگی را تشدید می‌نمایند.

آلیاژهای آلومینیومی با توجه به عملکرد Mg، Cu، Zn و Si امکان خوردگی تنشی را بخصوص در نزدیک pH که امکان خوردگی حفره‌ای می‌رود را می‌دهند و اگر قطعات نورد شده باشند امکان خوردگی تنشی در امتداد طول قطعه یشتر از عرض آن خواهد بود.

### ۲-۳ پوششها (Coatings)

پوششها به دو دسته فلزی و غیر فلزی تقسیم می‌گردند و با قطع ارتباط با محیط از خوردگی پیشگیری نموده و یا آنرا کند می‌نمایند. هنگام استفاده از پوششها فلزی که اغلب ایجاد پیوندی متالوژیکی بر روی سطح فلز می‌نمایند می‌بایست دو عامل مقاومت در برابر خوردگی و جلا (زیبایی) را مد نظر داشت. به همین ترتیب پوششها غیرفلزی با ایجاد پیوندی مولکولی - شیمیایی و یا مکانیکی ارتباط با محیط را قطع نموده، زیبایی و زینت را هم مد نظر دارند.

به هر حال و در تمامی موارد می‌بایست به عوامل زیر توجه داشت:

۱- نوع فلز یا ماده‌ای که به عنوان پوشش استفاده می‌شود،

۲- محیط کاربرد و خواص شیمیایی آن،

۳- طراحی و جنس قطعه‌ای که می‌بایست حفاظت گردد،

۴- روش اعمال پوشش،

۵- طول عمر پوشش،

۶- هزینه تمام شده.

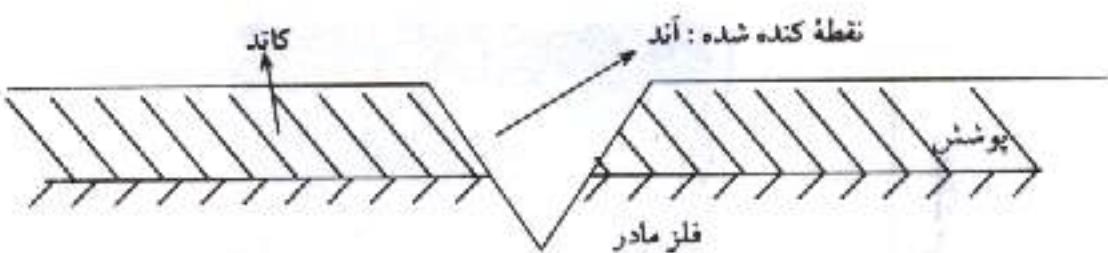
پوششها طبق جدول شماره ۸ دسته‌بندی می‌گردد:

جدول شماره ۸: انواع پوششها طبق استاندارد DIN 50900

ماده	جنس	کاربرد
۱ - فلزی	روی	فلزات و تأسیسات
	قلع	مخازن
	کرم	قطعات خودرو
	نیکل	لوازم مصرفی
	فلزات ناب	لوازم مصرفی گرانقیمت
۲ - معدنی	سبلیکات	لوازم مصرفی گرانقیمت
۳ - شیمیایی	اکسیدها	صیقل کاری فولاد
	فسفاتها	آماده سازی سطح
	کرومانتها	بهبود سطح
۴ - آلی	رزینهای مصنوعی	اتومبیل و تأسیسات
	پلیمر	لوازم مصرفی
	لاستیک	مخازن
	قیر	فلزات و تأسیسات زیرزمینی

در تمامی موارد فوق تمیزی سطح قبل از اعمال هر نوع پوشش بسیار اهمیت دارد چراکه میزان چسبندگی سطح که ایجاد پیوند بین سطح فلز و پوشش را می‌کند تعیین می‌نماید. پیوند پوشش و فلز بر اثر عوامل مکانیکی و یا شیمیایی می‌تواند از بین رفته یا ضعیف گردد. برخورد ذرات معلق موجود در سیال و یا نفوذ حلالها به درون پوشش از عوامل تخریب‌کننده به شمار می‌آیند.

نازکی پوشش و یا خلل و فرج موجود در آن و یا کنده شدن موضعی آن می‌تواند باعث تمرکز خوردگی در اینگونه نقاط شود، تا مابقی به عنوان کاتد عمل نماید، که همین نقاط می‌توانند شروع کننده خوردگی حفره‌ای و در نتیجه ایجاد تمرکز تنش کافی جهت ایجاد خوردگی تنشی و یا خستگی گردد (شکل ۶۹).



شکل ۶۹: کنده کاری در پوشش و تمرکز خوردگی

پس اگر پوشش بعنوان کاتد عمل نماید، قابلیت هدایت الکتریکی آن مهم خواهد بود. از دیگر عوامل مؤثر اجرای غلط یک پروسه پوشش دادن، انتخاب ناصحیح مواد اولیه، دما و غلظت نامناسب و دیگر عواملی که به آنها اشاره خواهد شد.... را نیز می‌توان نام برد. قطعاً که توسط انواع پوشش‌های فلزی حفاظت می‌گرددند عبارتند از سپر، دستگیره‌ها و کناره‌های اتومبیل، لوله‌های گالوانیزه، ابزار جراحی و... غیره. پوشش‌های غیر فلزی هم عمدها در لوله‌ها و بشکه‌ها و معمولاً با استفاده از انواع رنگها اعمال می‌گردند.

#### ۱-۲-۲- تمیز نمودن سطوح:

تمیزکاری با استفاده از روش‌های صحیح چسبندگی را افزایش داده معمولاً از اسیدهای معدنی با در نظر گرفتن غلظت، زمان، دما و... جهت این کار استفاده می‌شود که می‌بایست سه فاکتور اصلی ذیل را رعایت نمایند:

۱- سطح کاملاً از مواد آلوده کننده پاک گردد.

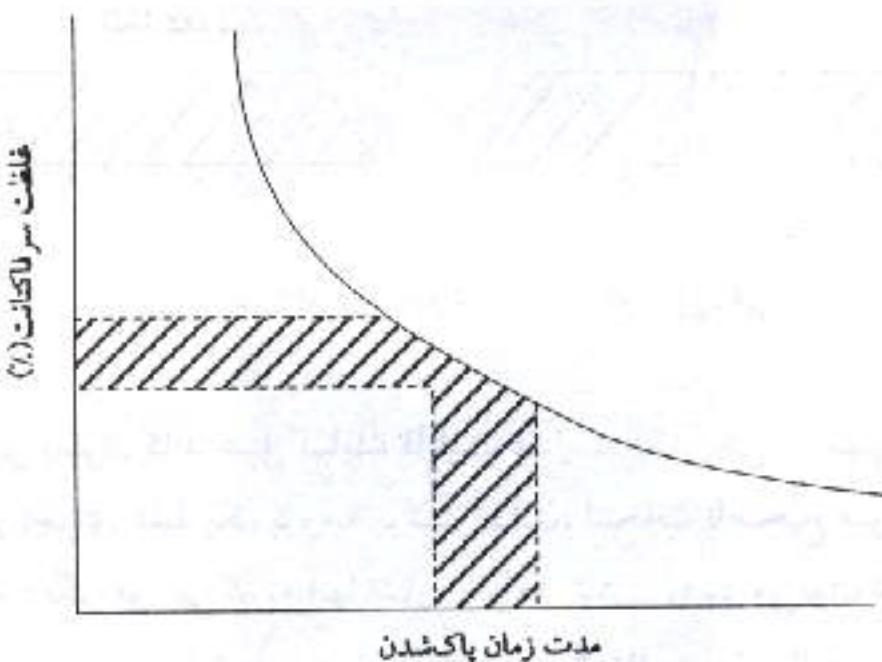
۲- سطح از ترکیبات ناخواسته پس از تمیز شدن کاملاً پاک شده باشد.

۳- در پایان و با استفاده از آب داغ سطح در مرحله نهایی پاکیزه شود.

در همین راستا می‌توان به برخی مواد آلوده کننده سطح اشاره نمود:

۱- روغنها: انواع مختلفی از روغنها پس از طی مراحل تولید همانند نورده، ماشینکاری و پرس بر روی سطوح فلزی تهشین و چسبیده می‌شوند. پاک نمودن روغنها روانکاری به مراتب سه‌تراز از روغنها حفاظت‌کننده از خوردگی خواهد بود.

جهت تمیز نمودن سطوح از روغنها، از مواد شیمیایی که همان حلالها هستند استفاده می‌شود که به آنها سرفاکتانت گویند (Surface Active Agents: Surfactants)، که غلظت این مواد شیمیایی به صورت تجربی تعیین می‌گردد (شکل ۷۰).



شکل ۷۰: رابطه غلظت با زمان پاک نمودن روغنها

شکل فوق نشان می‌دهد که گاه با افزایش غلظت حلالهای شیمیایی زمان پاک شدن دیگر کاهش نمی‌یابد.

۲- کربن: کربن بر روی فلزاتی که با استفاده از روشهای نورد و یا ریخته‌گری مداوم ساخته شده‌اند می‌نشیند. غالباً این به آن دلیل است که در دماهای بالا روغنها می‌سوزند و باعث رسوب شدن کربن بر روی سطح می‌گردند. کربن با مواد شیمیایی به راحتی تمیز نمی‌گردد مگر آنکه از اسیدهای قوی استفاده شود. اما معمولاً با استفاده از روشهای مکانیکی (بروس زدن) کربن تمیز خواهد شد.

۳- رسوبات سطحی (Scales): این دسته شامل ذرات ریز فلزی و یا اکسیدهای آنان هستند که به سطح می‌چسبند. این گروه بوقت وارد آمدن نیروهای مکانیکی باعث جدا شدن پوششها و حفاظت کننده می‌شوند که نتیجتاً باعث تشدید خوردگی خواهد شد. جهت تمیز نمودن اینگونه رسوبات سطحی از روشهای مکانیکی و یا اسیدشویی (Pickling) استفاده می‌گردد.

۴- لایه‌های رویین (غیرفعال: Passive): فلزاتی همانند آلومینیوم، کروم، روی و یا ترکیبات آنان قابلیت ایجاد لایه‌های اکسیدی غیرفعال حفاظت کننده را دارند. اگر اینگونه لایه‌ها بر روی سطح ایجاد گردند گاه نیاز به تمیز شدن نداشته مگر اینکه قصد اعمال پوشش ظرف و خاص دیگری باشد.

اگر اکسیدهای سیلیکاتی بر روی سطح بچسبند، نه فقط تمیز نمودن آنان به سختی

امکان پذیر است بلکه اعمال پوشش‌های فسفاتی و یا کروماتی هم غیر ممکن خواهد شد.

**۵- اکسیدهای فلزی (Metal Oxides):** بخصوص در مجاورت  $H_2O$  اکسید فلزات تشکیل می‌گردد، اگر شکل این اکسیدها اسفنجی باشد چسبندگی خوبی پس از اعمال پوشش‌های بخصوص آلی ایجاد نخواهد کرد. اگر فقط پوشش‌های فسفاتی و یا کروماتی بر روی این نوع اکسیدها اعمال گردند هیچگونه پیشگیری از خوردگی انجام نپذیرفته حتی امکان تشدید خوردگی هم خواهد بود.

جهت تمیز نمودن اکسیدهای آهن، روی و یا آلومینیوم از مواد ذیل استفاده می‌گردد:

NaOH	بازهای همانند	—————	برای آلومینیوم
KOH	اسیدها و یا بازها	—————	روی
$H_3PO_4$	اسید فسفریک	—————	آهن

استفاده از این بازها و یا اسیدها می‌تواند باعث ایجاد اکسیدها و یا هیدرو اکسیدهای همانند  $Zn(OH)_2$  و یا  $Al(OH)_3$  گردد که استفاده از ممانعت کننده‌های شیمیایی همانند نمکهای فسفات و یا سیلیکات از پیدایش آنها جلوگیری خواهد نمود.

#### ۴-۳- پوشش‌های فسفات

پوشش‌های فسفاته معمولاً قبل از انجام پوشش‌های فلزی اعمال می‌گردد تا مقاومت در برابر خوردگی و سایش را افزایش داده باعث ایجاد خاصیت چسبندگی بهتر رنگ گردد. فسفاتها به چند دسته مهم تقسیم می‌شوند:

- فسفات‌های آهن: این دسته سبک هستند و ساختمان کریستالی ندارند و معمولاً با مقدارهای  $0.16g/m^2$  -  $0.8g/m^2$  استفاده می‌گردد.

- فسفات‌های منگنزی وزن سنگینی دارند و دارای ساختمانی کریستالی هستند و با مقدارهای  $30g/m^2$  -  $7.5g/m^2$  استفاده می‌شوند.

آندهسته از فسفات‌های که دارای ساختمان کریستالی هستند روغها و واکسها را به خوبی نگه داشته با این عمل مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهند. نمک فسفاتها در اسیدها حل می‌شوند و باعث افزایش  $pH$  و خنثی شدن اسید گشته رسوب فلزی هم عاید می‌گردد:





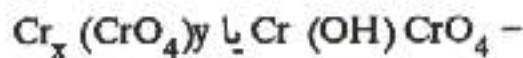
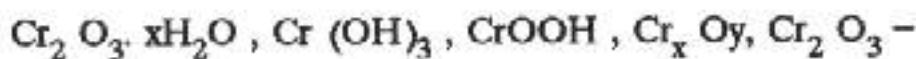
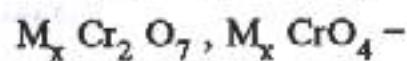
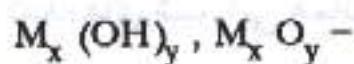
البته با قرار گرفتن فلزات در اسید فسفریک امکان رسوب شدن فسفات هم می‌رود:



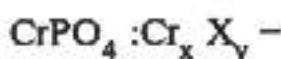
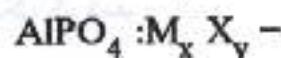
### ۲-۳- پوشش‌های کرومات

با استفاده از روش‌های الکترو شیمیایی و معمولاً با استفاده از  $\text{Cr}^{6+}$  رسوبات سطحی کرومات ساخته می‌شوند، با این عمل مقاومت در برابر خوردگی و همچنین چسبندگی رنگ افزایش می‌یابد. بر روی این لایه فلزاتی همانند: Al, Sn, Cd, Cu, Zn, Ni, Ag و.... پوشانیده می‌شوند.

قبل از آنکه پوشش کروماتی اعمال گردد فلز در ظرف اسید و یا باز تمیز گشته سپس با آب داغ شستشو داده می‌شود. پس از آن در استخراج کرومات قرار گرفته (اسید کرومیک) احتمال تشکیل لایه‌های ذیل هم داده می‌شود:



-کروم متالیت (فلزی)



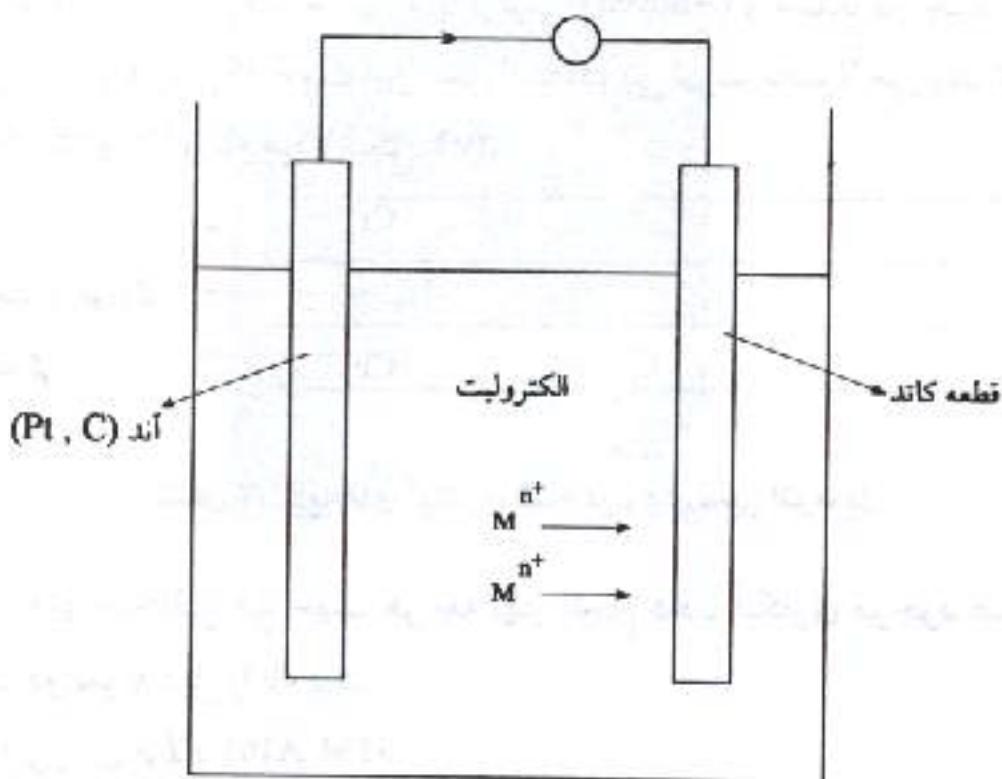
### ۲-۴- پوشش‌های فلزی

پوشش‌های فلزی که از عمر نسبتاً خوبی برخوردارند جهت پیشگیری از خوردگی و یا به عنوان جلا دهنده و پوشش تزئینی استفاده می‌گردند. ضخامت این نوع پوششها چند میکرون بیشتر نمی‌باشد و اغلب اگر ضخامت این نوع پوشش از حد خاصی (که به تجربه معین می‌گردد) بیشتر شود ایجاد ترک و یا باعث بوجود آمدن خواص نامناسب خواهد شد. پوشش‌های فلزی به روش‌های مختلفی اعمال می‌گردند.

## الف - آبکاری به روش الکترو شیمیایی

در این شیوه و با استفاده از یک پیل الکترو شیمیایی فلز مورد نظر جهت پوشش بر روی فلز مادر که در کاتد قرار گرفته است می تشنیند.

کاتیون مورد نیاز یا مستقیماً از قطب آند کنده می شود و یا از نمکها و سولفات‌های حال شده در الکتروولیت به سمت کاتد جهت تهشین شدن حرکت می نماید. در حالت دوم آند از فلزات خنثی همانند Pt و یا کربن ساخته می شود (شکل ۷۱).



شکل ۷۱: پیل الکترو شیمیایی جهت آبکاری

کیفیت پوشش به چندین فاکتور بستگی دارد:

۱ - چبندگی: این روش عکس روشهای گرم (نوردگرم و یا حوضجه مذاب) فقط ایجاد پیوندی مکانیکی با سطح را می نماید و به لحاظ متالوژیکی هیچگونه تغییری را در سطح ایجاد نمی نماید. در نتیجه پیوند شیمیایی مولکولهای پوشش و پیوند مکانیکی مولکولهای پوشش و سطح می باشند با هم و با فلز مادر هماهنگی داشته باشند.

۲ - تمیزی سطح: اگر سطح به هرگونه ناخالصی آلوده باشد پوششی پیوسته بوجود نخواهد آمد.

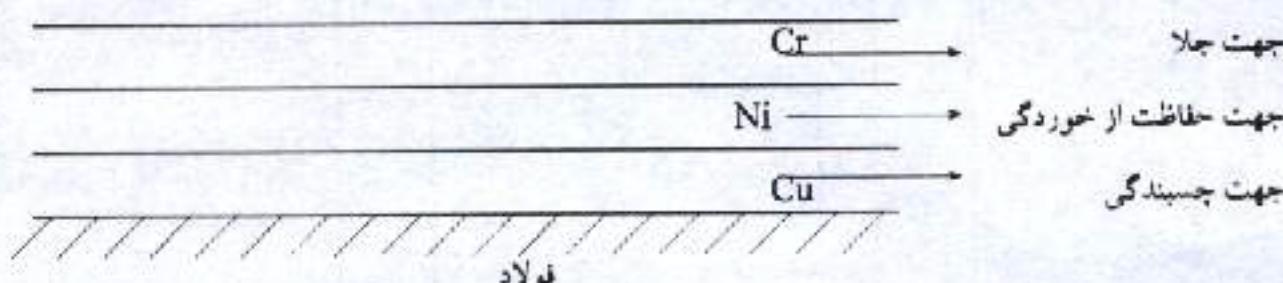
۳ - غلظت الکتروولیت: غلظت محلول و درصد ترکیبات موجود در آن با تجربه و آزمایش به دست می آیند.

۴ - جریان: شدت جریان در رابطه با مدت زمان مورد نیاز جهت انجام عمل آبکاری باز با

تجربه بدست می‌آید.

۵- دما: تأثیر دما هم خاص است و با تجربه و آزمایش، دمای مناسب آبکاری تعیین خواهد شد. فاکتورهای فوق می‌توانند در مدت زمانی معین با اندازه‌های از هزارم میل (هر هزار میل یک اینچ است) تا چند میل ضخامت پوشش را ایجاد نمایند. نرمی و یا تردی - (Brittleness or Ductility)، شفافیت یا کدری (Brightness or Dullness) و یا سختی (Hardness) پوشش بستگی به جنس فلز مورد نظر جهت حفاظت (فلز مادر) دارد.

جنس و نوع فلز پوشش گاه خالص و یا ترکیبی (Alloyed) و عمدتاً در چند لایه متعدد اعمال می‌گردد و از فلزاتی که جهت این عمل استفاده می‌شوند معمولاً می‌توان Cr، Zn، Cr، Ni، Cd، Ag، Sn و Cu را نام برد (شکل ۷۲).



شکل ۷۲: لایه‌های آبکاری شده بر روی سپر اتومبیل

استانداردهای مختلفی هم جهت هر چه بهتر انجام دادن آبکاری موجود هستند که برای مثال می‌توان دو نمونه ذیل را نام برد:

برای Cd بر روی فولاد ASTM A165

برای Zn بر روی فولاد ASTM B633

محاسبه مقدار و زمان پوشش:

مسئله: محاسبه نمائید مقدار و مدت زمانی که نیاز است تا مس با جریانی برابر با  $A_1 = 10 \text{ cm}^2$  بر روی سطح فولادی با ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}$  بنشینند.

الف - وزن مس:

$$W = \frac{ItM}{nF} = \frac{\text{وزن اتمی} \times \text{زمان} \times \text{جریان}}{\text{عدد فارادی} \times \text{عدد الائنس}}$$

$$W = \frac{10 \times 3600 \times 63.54}{2 \times 96500}$$

$$W = 11.85 \text{ g / h}$$

ب - مدت زمان:

$$\rho_{\text{cu}} = 8.96 \quad \text{Mg/m}^3 \quad A = 1\text{cm}^2$$

$$\frac{\text{Vol}}{h} = \frac{11.85}{8.96} = 1.323 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}}$$

Vol. = thickness × area

$$= 0.1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}^2 = 0.1 \text{ cm}^3$$

$$t = \frac{0.1}{1.323} = 0.076 \text{ h} = 4.6 \text{ min}$$

ب - پوشش با استفاده از مشعل

این روش را با نامهای «پوشش توسط اسپری حرارتی» (Thermal Spray Coating) و یا متالایزینگ (Metallizing) نیز می‌شناسند. در این روش با استفاده از سیم و یا پودر فلزی که در معرض یک شعله مستقیم قرار گرفته است، مواد مذاب بر روی سطح می‌ریزند. مذاب تحت تأثیر فشار گاز خروجی مشعل بر روی سطح فلز چسبانده می‌شود.

گاز شعله از سوختن گازهای پروپان یا استیلن با اکسیژن بوجود می‌آید. پوشش دارای خلل و فرج نسبتاً زیادی است و از کیفیت بالای برخوردار نیست. البته اگر برای پوشش دادن از فلزاتی با نقطه ذوب پایینتری همانند Zn، Sn یا Pb استفاده شود (نسبت به Fe، فولاد زنگ نزن و یا آلومینیوم) از خلل و فرج کمتری برخوردار خواهد بود. قبل از انجام عملیات ذوب سطح فلز مادر معمولاً با دستگاه شنپاش (Sand Blast) کاملاً تمیز می‌گردد در این صورت پیوند خوب مکانیکی بین پوشش و بدنه ایجاد خواهد شد. گاه برای پُر کردن خلل و فرج عملیات پوشش دادن مجدد با استفاده از برخی سرامیکها انجام می‌پذیرد.

کاربرد این روش بخصوص برای ترمیم قطعات ساییده شده‌ای همانند غلتکهای نورد و یا جداره پمپها است.

اگر دمای ذوب فلز پوشش بالا باشد از انرژی پلاسمای (Plasma Jet Spray) استفاده می‌گردد.

ج - ورق چسبانی گرم (Cladding)

در این روش لایه فلزی که محافظت کننده است با ضخامت نسبی بسیار نازک و با استفاده از

نورد سرد یا گرم و یا پرس گرم بر روی فلز مادر چسبانیده می‌شود. برای مثال لایه نازکی از فلز نیکل (۱/۸") بر روی ورق ضخیمی از فولاد (۱") قرار داده شده از غلتکهای نورد عبور داده می‌شود، البته عملیات پیش گرم می‌بایست رعایت گردد. به همین ترتیب آلومینیوم معمولاً توسط آلیاژ آلومینیومی که استحکامی بالاتر از فلز مادر دارد کلد می‌گردد.

برای کلد نمودن فولاد از لایه‌های نازک آلومینیوم، مس، تیتانیم، فولاد زنگ نزن و غیره استفاده می‌شود. امروزه در بسیاری از مخازن از فولاد کلد شده توسط فولاد زنگ نزن AISI 304 استفاده می‌گردد. فولاد کربنی بدنه مخازن در برابر آب تهشیش شده در کف آنان بخصوص بهنگام اباحت نفت بدین شیوه محافظت می‌شوند.

در کنار چسبندگی و خواص خوب مکانیکی لایه کلد هزینه این روش هم در مقایسه با دیگر روشها مناسب است.

#### د - غوطه‌وری در مذاب (Hot dipping)

در این روش قطعات در ظرفی که حاوی فلز مذاب است قرار گرفته تا پس از مدت زمانی کوتاه از آن خارج گردند، این امر باعث متجمد شدن لایه نازکی از پوشش بر روی فلز مادر می‌گردد. معمولاً فلزاتی که در این پروسه استفاده می‌شوند دارای دمای ذوب پایینی هستند (Al, Pb, Sn, Zn) و ضخامت تشکیل شده در مقایسه با روش الکتروشیمیایی بیشتر است. به لحاظ پیوند پوشش و سطح و از آنجایی که در این روش پیوند متالوژیکی و نه مکانیکی ایجاد می‌شود، استحکام و دوام این پوشش به مراتب بالاتر است.

گاه از آلیاژهای همانند A1-Zn هم استفاده می‌شود، برخی از استانداردهای موجود در این مورد عبارتند از: ASTM A123, A153

#### ه - رسوبات گازی (Vapor deposition)

فلزات مورد نظر جهت این نوع پوشش با استفاده از جریان الکتریستی به بخارشان تبدیل گشته تا گاز ایجاد شده با گذشت زمان بر روی قطعه مهندسی رسوب نماید. از آنجایی که این عمل در محفظه‌ای در بسته انجام می‌پذیرد، لایه پوشش داده شده عاری از هر گونه ناخالصی خواهد بود. ماده پوشش بصورت اتم و یا مولکول نشست نموده بدون هر گونه خلل و فرج خواهد بود و از ضخامتی یکسان و یکتواخت برخوردار است. از این شیوه برای پوشش دادن قطعات هواپیما و یا سفینه‌های فضایی استفاده شده و برای مثال از A1 می‌توان برای پوشانیدن فولاد بهره برد.

## ر - نفوذ اتمی (Diffusion)

در این شیوه با حرارت دادن عنصر و یا عناصری می‌توان قابلیت نفوذ آنان را به درون قطعه فلز مادر فراهم آورد. توابع نفوذ همان توابع قوانین اول و دوم فیک (Fick) هستند؛ یعنی غلظت، دما، فاصله و زمان (به کتب علم مواد و فرمول قید شده در قسمت ۸-۲ این کتاب مراجعه شود). عناصر نفوذ کننده به شکل اتمی نفوذ نموده منبع این عناصر یا گاز و یا جامد است که پس از نفوذ خواص ماده اصلی را تغییر خواهند داد. از نظر متالوژیکی اتفاقات خاصی انجام می‌پذیرند. برای مثال می‌توان قید کرد که بر آلیاژ Fe - Al ساخته شده از این شیوه لایه  $Al_2O_3$  تشکیل می‌گردد که این در مواردی است که فلز مادر آلونایز (Alonizing) شده باشد معمولاً فولادهای کربنی، فولادهای آلیاژ پایین و یا زنگ نزن آلونایز می‌گردد. به لحاظ استحکام فلزات آلونایز شده خوب عمل نموده در برابر خوردگی هم مقاومند، تا دمای  $850^{\circ}C$  و در مجاورت سولفور خوب دوام نمی‌آورند. فولادهای آلونایز شده بخصوص در صنایع نفت، پتروشیمی و شیمیایی کاربرد فراوان دارند اما در محیطهای مایع توصیه نمی‌گردد.

استفاده از کرم شیوه کرومایزینگ (Chromizing) را به دنبال دارد که در صنعت تا حدودی بهتر پذیرفته شده و کاربرد فراواتری نسبت به آلونایزینگ دارد. استفاده از روی (Zn) را هم شردایزینگ (Sheradizing) نامند. به هر حال شیوه نفوذ اتمی نقش خاص خود و جایگاه ویژه‌ای دارد که قوانین نفوذ عناصر را در این مورد و دیگر موارد همانند عملیات حرارتی سطح، یکسان و مکانیزم‌های مشابهی را دارند.

## س - تغییرات سطح با روش شیمیایی

با استفاده از تغییرات شیمیایی سطوح و بوسیله واکنشهای الکتروشیمیایی می‌توان با ایجاد لایه‌های سطحی از خوردگی فلزات در برابر محیطهای خورنده پیشگیری نمود.

آنودایزینگ (Anodizing) روشی است که در آن آلومنیوم در ظرف اسید سولفوریک قرار گرفته، آلومنیوم اکسید شده ( $Al_2O_3$ ) لایه‌ای محافظ بر روی سطح تشکیل می‌دهد. این لایه در مرحله اول متخلخل و حفره دار است که این مشکل با قرار دادن در آب جوشان و پرشدن این محافظ از بین می‌رود. گاه برای پر نموده حفره‌ها و ایجاد آلومنیوم رنگی، پس از مرحله آنودایزینگ آلومنیوم را در رنگ قرار می‌دهند، بدین ترتیب آلومنیومی با سطحی رنگین و با کیفیت بالا تولید خواهد شد.

از دیگر موارد مشابه فسفاتایزینگ است که با قرار دادن در ظرف اسید فسفریک و کرومایزینگ با قرار دادن در ظرف اسید کرومیک انجام می‌پذیرند. (به ۲-۲-۳-۲-۳ مراجعه شود).

در روش فسفاتایزینگ (یا فسفاته نمودن) که به کرات در صنایع مثلاً اتومبیل سازی استفاده می‌گردد، فولاد راتمیز نموده سپس در محلول اسید فسفریک قرار داده و پس از آن رنگ‌آمیزی انجام می‌پذیرد (بدنه اتومبیل).

فلزاتی همانند روی و مگنیزیم اغلب با استفاده از شیوه کرومایزینگ پوشش داده می‌شوند.

#### ع - تغییرات سطح با اشعه لیزر

از آنجایی که استفاده از فلزات محافظت‌کننده (Zn, Ni, Cr...) گران تمام می‌شود یکی دیگر از راههایی که بدون استفاده از پوشش فلزی اما با ایجاد همگنی متالوژیکی سطوح می‌توان قطعات را در برابر خوردگی مقاوم نمود استفاده از اشعه لیزر است. لیزر  $\text{CO}_2$  یکی از انواع عمومی لیزر است که برای آلومینیوم، فولاد و مس استفاده می‌شود و در مدتی کوتاه سطح را به شکل مذاب در آورده که با گذشتن اشعه از محل فلز سریعاً سرد خواهد شد.

#### م - پوشش‌های سرامیکی

سیمانهای سیلیکاتی و پوشش‌های چینی حفاظت کننده‌های خوبی در برابر محیط‌های خورنده هستند و به لحاظ تبادل حرارتی هم عایق‌های خوبی به شمار می‌آیند. پوشش‌های چینی مقاوم در برابر خوردگی بوده با سختی بالایی که دارند در برابر سایش هم مقاومند و در دمای  $425^\circ\text{C}$  بر روی فولاد پوشش داده می‌شوند. بخصوص در برابر محیط‌های بازی هم مقاومند و بر روی فلزاتی همانند آلومینیوم، چدن و .... و برای استفاده در قطعات هواپیما، لوازم خانگی، راکتورهای شیمیایی و .... کاربرد دارند.

پوشش‌های چینی به دو دسته: پوشش‌های زیرین و روین تقسیم می‌گردند، پوشش‌های زیرین چسبندگی را افزایش می‌دهند و پوشش‌های روین تماس با محیط را قطع می‌کنند.

برای فولادها معمولاً از بورسیلیکات‌بازی (Alkali Borosilicate) جهت لایه زیرین استفاده شده که هر قدر که اکسیدهای تیتانیوم و سیلیس آن افزایش یابند مقاومت در برابر خوردگی آن نیز افزایش می‌یابد.

برخی از استانداردهایی که در این مورد موجودند عبارتند از:

جهت چسبندگی	ASTM C313
جهت ضخامت	ASTM C664
جهت مقاومت در برابر خوردگی	ASTM C282
جهت مقاومت در برابر سایش	ASTM C448

## ۳-۲-۵ پوشش‌های اورگانیکی

این نوع پوششها شامل انواع رنگ، پلیمرها و رزینها هستند و از نظر مقدار مصرف نسبت به پوشش‌هایی که قبل از شده‌اند به مراتب بیشترند. در این روش با چسباندن لایه‌ای نازک بر روی سطح فلز ارتباط با محیط قطع گردیده از خوردگی پیشگیری خواهد شد. در این رابطه سه عامل اصلی را می‌بایست مد نظر داشت:

۱- آماده سازی سطح،

۲- انتخاب صحیح پرایمر (لایه زیرین)،

۳- انتخاب صحیح لایه روین.

آماده سازی سطوح که در قسمت ۱-۲-۳ مورد بحث قرار گرفت بسیار اهمیت داشته باشد ایجاد پیوند مستحکم مکانیکی بین رنگ و بدنه می‌گردد (لایه محافظ و فلن).

در این مرحله تمامی اکسیدها، زنگها و مواد ناخواسته پاک می‌شوند، یکی از دستگاههای مناسب جهت این کار استفاده از دستگاه شنپاش است. همانگونه که قبل نیز بحث شد روش‌های شیمیایی و مکانیکی هم موجودند که عمر پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهند. عمر رنگ با استفاده از روش شنپاشی ۱۰.۳ سال، شیمیایی ۹.۶ و مکانیکی ۲.۳ سال است.

رنگ که یکی از متداول‌ترین شیوه‌های حفاظتی است با سادگی و ارزانی که دارد و از آنجایی که زیست بخش است بسیار کاربرد داشته موارد زیر می‌بایستی مد نظر قرار گیرند:

الف - ساده بودن روش اعمال رنگ،

ب - به وقت مناسب وارد آمدن رنگ سطح کاملاً خیس گردد،

ج - از خوردگی جلوگیری نماید،

د - با دوام باشد.

## ۱-۵-۲-۳ اجزاء رنگ

اجزاء رنگ تعیین‌کننده خواص اصلی فوق می‌باشند و عبارتند از:

۱- بایندر (Binder) که عمل تشکیل لایه‌ای مداوم و یکنواخت را بر روی سطح را می‌دهد و ۲۰ الی ۵۰٪ رنگ را شامل می‌شود.

۲- پیگمنت (Pigment) که ظاهر رنگ (زرد - سبز و یا غیره) را مشخص می‌نماید و پودر رنگ هم نامیده می‌شود.

دارای خواص حفاظت‌کننده است و مقاومت در برابر آب را کنترل می‌نماید. اگر با قلع

ترکیب گردد دوام بیشتری خواهد داشت و در مجاورت اکسید تیتانیوم دوام کمتری دارد. پودر روی که اثر کاتدی بخصوص در مجاورت فولاد دارد با ایجاد پیل گالوانیک و با شیوه حفاظت کاتدی (قسمت بعد این فصل) از خوردگی پیشگیری می‌نماید.

موجود بودن پودرهای کرومات روی و فسفات روی یا سرب اثر ممانعت‌کننده‌های شیمیایی را دارد و از خوردگی پیشگیری می‌نمایند (قسمت آخر این فصل)، پودر رنگ (پیگمنت) به مقدار ۱۵٪ الی ۶۰٪ استفاده می‌گردد.

**۳- حلال (Solvent)**، حلالها که پودر رنگ را در خود حل می‌نمایند به دو دسته آکی (Chemical Base) و یا شیمیایی (Water Base) تقسیم می‌گردند. حلالهای شیمیایی خود نیز به دو دسته خشک و غیر خشک تقسیم شده، حلالهای شیمیایی غیر خشک عبارتند از واکسها، روغن ماهی و یا ژله‌های نفتی.

حلالهای شیمیایی خشک شونده عبارتند از آن دسته‌ای که دارای پایه‌های سیلیکات روی، فنولیکس، روغن‌های گیاهی و... و مقدار مصرفی آنها از ۵٪ الی ۵۵٪ است.

**۴- تینر (Thinner)** غلظت رنگ مایع را تنظیم می‌نماید، یعنی یک روان‌کننده است و مقدار مصرفی آن از ۵/۵٪ الی ۶٪ می‌باشد.

**۵- خشک کننده (Drier)** سرعت خشک نمودن رنگ را تنظیم می‌نماید و ماکریم تا ۳٪ از رنگ را تشکیل می‌دهد.

**۶- سخت‌کننده (Hardner)** رنگ را سخت و مقاوم می‌نماید و مقدار آن مشخص و به تجربه تعیین می‌گردد.

**۷- تکس و تراپیک (Thixotropic)** این ماده ضخامت رنگ را کنترل می‌کند و مقدار مصرفی آن در رنگ می‌تواند تا ۵٪ باشد.

**۸- ضد پوست (Anti - Skinning)** از ترک خوردگی و پوسته پوسته شدن رنگ جلوگیری می‌نماید و تا ۲٪ از رنگ را تشکیل می‌دهد.

رنگ زیرین (پرایمر: Primer) می‌بایست چسبندگی خوبی داشته باشد و رنگ روین را به خوبی نگه داشته و از خوردگی آن جلوگیری نماید.

چسبندگی تمامی پوششهای اورگانیک در مجاورت رطوبت کاهش یافته حتی رنگهای اپوکسی و پلی اورتان نیز پس از توقف زیاد در آب چسبندگی عالی از خود نشان نخواهد داد. فلزات هم پس از انجام واکنشهای الکتروشیمیایی تشکیل اکسید رسوبات خوردگی داده، اغلب این ترکیبات متخلخل بوده و دارای خاصیت هیدروفیلی هستند، نتیجتاً رنگهای حاوی هیدروکسیل، آمین و اسید کربنیک به خوبی

جذب این چنین لایه‌هایی می‌گردد. اما به تجربه ثابت شده است که این چنین پوشش‌های فقط در محیط‌های خشک کاربرد داشته و در محیط‌های مرطوب مضر عمل می‌نمایند. باز هم به تجربه ثابت شده است که آب جذب لایه‌های رنگ می‌شود و اگر آب دارای نمک باشد خوردگی را افزایش می‌دهد. آب معمولاً بین ذرات پیغمبنت و رزین ذخیره می‌گردد.

املاح معدنی موجود در آب همانند  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{Cl}^-$  به خوردگی شتاب می‌بخشد. اگر همانگونه که قبلًاً قید گردید رنگ دارای خاصیت حفاظت کاتدی باشد در صورت پارگی پوشش از فلز به سرعت محافظت خواهد شد، اما اگر دارای خاصیت حفاظتی نباشد بر عکس می‌تواند خوردگی را شتاب هم بخشد. پس معمولاً رنگها را از نظر بارهای الکتریکی و خواص حفاظت الکتروشیمیایی قبلًاً طراحی می‌نمایند.

#### جدول ۹: مشخصات رنگهای ضد خوردگی

<u>کاربرد</u>	<u>نوع رنگ و پایه رزینی آن</u>
عوامل جوی	۱- الف - رنگهای روغنی
عوامل جوی	ب - پایه رزین الکبیدی
عوامل جوی	ج - پایه نیترو سلولز
عوامل شیمیایی	۲- الف - پایه رزین کلر کاتوفچر
عوامل شیمیایی	ب - پایه رزین اپوکسی
عوامل شیمیایی	ج - پایه رزین پلی کربنات
عوامل شیمیایی	د - پایه رزین فیر و اپوکسی
عوامل حرارتی	۳- رزین سیلیکاتی

برخی از استانداردهای موجود در خصوص رنگ عبارتند از DIN 55945 ، 50900 ، ۵۰۹۰۰ که می‌توانند جهت رعایت ضخامت و جنس رنگهای مختلف (جدول ۹) بکار گرفته شوند. تعداد و ضخامت لایه‌ها بنا به انتظارات صنعتی تغییر خواهند نمود: شکل ۷۳

رویه دوم	50µm	رویه	120 - 150mm
رویه اول	50µm		
آستری دوم	40µm		
آستری اول	30µm	آستری	50 - 60µm

شکل ۷۳: مقایسه دو لایه عادی و ضخیم

همچنین جدول ۱۰ نشان می‌دهد که در کدامین محیط‌ها چند لایه رنگ استفاده خواهد شد:

جدول ۱۰: ضخامت لایه‌های رنگ در آب و هوا مختلف

ضخامت	لایه	کاربرد
80 - 120 $\mu\text{m}$	الف - ۱ لایه آستری	۱ - در محیط‌های سرپوشیده بدون خوردگی محسوس
	ب - ۱ لایه رنگ رویه	
120 - 140	الف - ۱ لایه آستری	۲ - آب و هوا شهری
	ب - دو لایه میانی	
	ج - یک لایه رویه	
160 - 180	الف - دو لایه آستری	۳ - آب و هوا صنعتی
	ب - یک لایه میانی	
	ج - یک لایه رویه	
180 - 250	۴ تا ۶ لایه رنگ (کلا)	۴ - محیط خورنده و آب دریا

با توجه به جدول ۱۰ و آنچه که در صنعت تجربه می‌شود، برای آب و هوا شهری ضخامت از  $140 \mu\text{m}$  تجاوز نمی‌نماید همچنین برای آب و هوا صنعتی  $180 \mu\text{m}$ ، خورنده صنعتی  $250 \mu\text{m}$ ، آب دریا  $200 \mu\text{m}$  و سیالات بسیار خورنده  $300 \mu\text{m}$  می‌باشد.

قدرت پوشش‌دهی رنگ: ایپسیتی (Ipacity) مقدار رنگ مصرفی است که بتوان سطح مشخصی را با ضخامت معینی پوشانید، این مطلب در سیستمهای مختلف متفاوت است (جدول ۱۱):

جدول ۱۱: قدرت پوشش‌دهی (Ipacity)

سطح پوشانیده	ضخامت رنگ	مقدار رنگ	سیستم
$10 \text{ m}^2$	$100 \mu\text{m}$	۱ لیتر	متريک
$160.4 \text{ ft}^2$	$0.001_{\text{in}}$	۱ گالن	آمريکائی
$192.5 \text{ ft}^2$	$0.001_{\text{in}}$	۱ گالن	انگليسي

## ۲ - ۵ - ۳ - پوشش‌های دیگر

- آنامل (Enamel) که به دو صورت قطران زغال سنگ (Coal Tar) و یا اسفالت و به صورت گرم شده و با ضخامتی در حد  $\frac{3}{32}$  اینچ استفاده می‌شود.
- مومها که جهت افزایش مقاومت در برابر عوامل مکانیکی و با ضخامت‌های ۲ تا  $4/5$

میلیمتر استفاده می‌گردد.

۳- گریسهای باز با توجه به حذف دو عامل خوردگی و مکانیک با ضخامت‌های کافی استفاده می‌شوند.

۴- نوارهای پلی وینیل کلراید (P.V.C) و پلی اتیلنی که بر روی لوله‌های فولادی چسبانده می‌شوند.

۵- انواع دیگری از پلیمرها که بصورت اگستروژن (تزریق گرم) بر روی معمولاً لوله‌ها وارد می‌آیند.

۶- فیرگلاس (الیاف شیشه‌ای) که از الیاف مصنوعی و یا طبیعی به همراه رزین ساخته شده‌اند.

۷- پوشش‌های وزنی همانند چدن و یا بتن که جهت سنگین نمودن لوله‌ها برای استفاده در زیر دریا و یا بستر رودخانه‌ها استفاده می‌گردد.

۸- پوشش‌های بتنی که صرفاً جهت پیشگیری از خوردگی استفاده می‌شود.

### ۳-۲-۵-۳- پوشش‌های جدید بخصوص مورد استفاده در صنایع نفت و گاز

۱- پلی‌اتیلن (Poly Ethylene): این پوشش هم‌اکنون در شرکت لوله‌سازی اهواز (N.I.O.C) بر روی سطوح اعمال می‌گردد، این پوشش‌ها از پلی‌اتیلن و رزینهای مصنوعی ساخته می‌شود که بصورت اگستروژن (تزریق گرم) اعمال می‌گردد، از مواد موازی همانند پلی‌پروپیلن، اپوکسی و یا کول تاراپوکسی هم استفاده می‌شود. البته سالها پیش از پوششی به نام بیتیومینوس (Bituminous) استفاده می‌شد که از کیفیت خوبی برخوردار نبوده است. به هر حال استفاده از پلی‌اتیلن با وزن مخصوص بالا و چسبندگی فوق العاده و مقاوم در برابر تنشهای حرارتی و مکانیکی بسیار مناسب به نظر می‌رسند (پلی‌اتیلن در دماهای  $40^{\circ}$  - تا  $80^{\circ}$  و پلی‌پریلین  $20^{\circ}$  - تا  $110^{\circ}$  کاربرد مؤثر دارند).

۲- پلی‌أریتین (Polyurethane): جهت پوشش‌های داخلی و یا خارجی لوله‌ها مناسب بوده در برابر اسیدها، بازها، نمکها، مواد آکلی و سایش مقاوم است. ترکیب دیگری با نام کول تار اپوکسی اریتین که جدید است و از دوالایه ضدزنگ (پرایمن) و کول تاراپوکسی اریتین ساخته شده است، موجود است. این پوشش بخصوص در برابر خمش بسیار مقاوم و انعطاف‌پذیر است. جهت حفاظت شیر فلکه مخازن تحت فشار و لوله‌های آب، گاز و نفت بکار گرفته می‌شود.

۳- فیوژن باند اپوکسی (Fusion Bond Epoxy): مقاوم در برابر خوردگی و جریان برق مستقیم ناشی از حفاظت کاتدیست که در صورت عدم مقاومت پدیده جدایش (Disbonding) را بدببال خواهد داشت (۴-۵-۲).

این پوشش دارای خواص خوب مکانیکی است که کاربرد آن از ۴۰°C تا ۱۰۰°C می‌باشد و بیشتر بر روی لوله‌های آب ساخته شده از چدن داکتاپل استفاده می‌گردد، معمولاً پس از تمیز نمودن کامل سطح فلز، لایه پرایمری حاوی کروماتها قبل از هر گونه پوششی بر روی سطح اعمال می‌گردد.

#### ۴-۵-۳ آزمایشات لازم بر روی پوشش‌های اورگانیک

۱- آزمایش کاتودیک دیس باندینگ (Cathodic Disbonding)، این آزمایش در دمای ۶۵°C الی ۲۵°C و تراز ۳V الی ۱.۵V و جریان ۳۰mA الی ۱۰mA با اعمال جریان مستقیم انجام می‌پذیرد، تا سپس چسبندگی پوشش سنجیده شود، چراکه در چنین شرایطی حرارت ایجاد شده در مرز برخورد لایه و فلز باعث جدایش لایه و فلز می‌گردد. معمولاً پلی اتیلن و پلی پروپیلن آمپر کمی مصرف و چسبندگی خوبی ایجاد می‌نمایند. دیگر آزمایشات که عنوان آنان معرف هدف از انجام آن است به ترتیب ذیل هستند:

۲- مقاومت مکانیکی پوشش

۳- مقاومت حرارتی پوشش

۴- تأثیر پرایمر (لایه زیرین) بر عمر و عملکرد پوشش

۵- تعیین ضخامت پوشش

۶- سختی پوشش

۷- مقدار خلل و خروج پوشش

۸- وزن مخصوص پوشش

۹- مراحل پخت و عملیات حرارتی پوشش

۱۰- مقاومت خمی پوشش

۱۱- چسبندگی پوشش

۱۲- مقاومت الکترو شیمیایی پوشش

۱۳- جذب رطوبت پوشش

## (Cathodic Protection) ۳-۳- حفاظت کاتدی

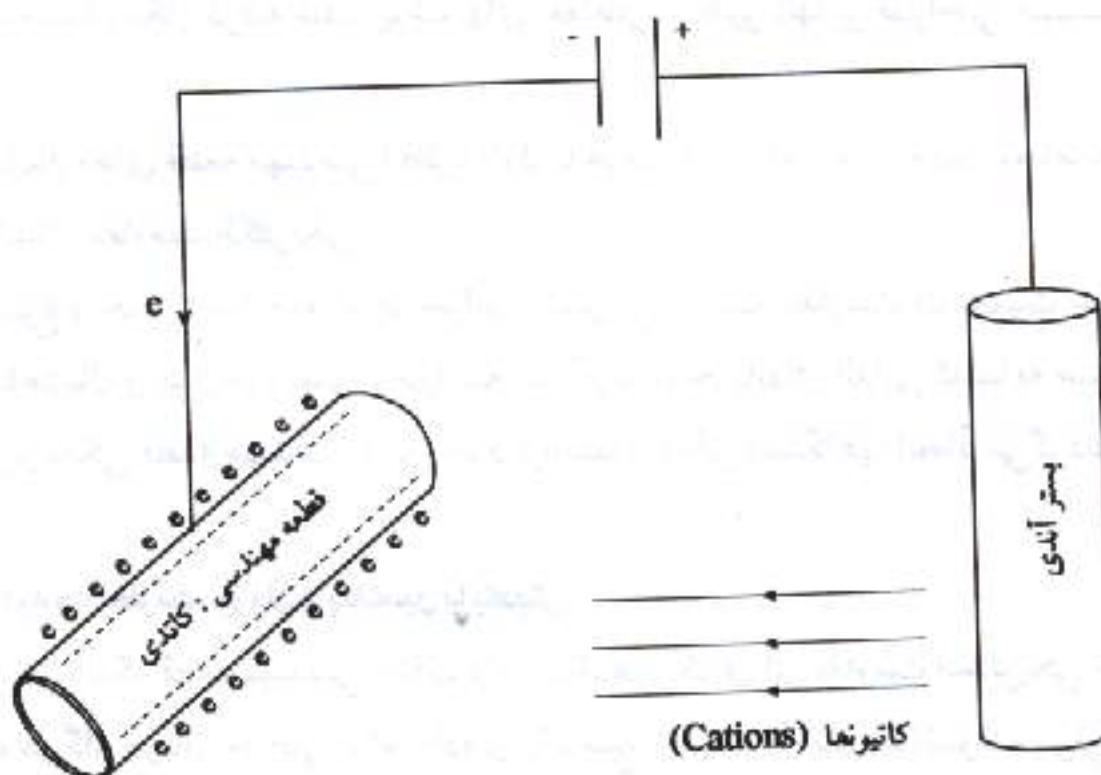
همانگونه که در فصل اول این کتاب بحث گردید اصول خوردگی بر اساس خواص فعل و انفعالات الکتروشیمیایی است که در آند تولید الکترون و در کاتد مصرف الکترون صورت می‌پذیرد. اگر با وارد شدن یک پتانسیل کاتدی و با توجه به دیاگرام ایوانز (۱-۴)، قطعه مهندسی به یک کاتد (قطب منفی) تبدیل گردد دیگر خوردگی اتفاق نمی‌افتد، در نتیجه قطعه مهندسی حفاظت می‌گردد و بر روی آن فقط واکنشهای احیاء صورت می‌پذیرد. به این نوع حفاظت، حفاظت کاتدی گویند که به دو شیوه اعمال می‌گردد:

الف: جریان اعمالی (Impressed current)

ب: آند فدا شونده (Sacrificial anode)

## ۳-۳- ۱ جریان اعمالی

جریان مستقیمی (D.C.) و معمولاً از طریق یک یکسوکننده (Rectifier) به قطعه‌ای که می‌بایست حفاظت گردد وارد می‌شود. بدین ترتیب قطعه مهندسی (مثلًاً لوله) به قطب منفی یکسوکننده و قطب مثبت آن به یک آند متصل می‌گردد (شکل ۷۴):



شکل ۷۴: حفاظت کاتدی به روش جریان اعمالی

مقدار اختلاف پتانسیل از دیاگرام ایوانز (قسمت ۱ - ۴ - ۱) آنچنان تعیین می‌گردد که واکنشهای سطح قطعه مهندسی فقط احیاء‌کننده باشند و هیچ‌گونه واکنش آندی اتفاق نمی‌افتد. جهت تکمیل مداری که در شکل ۷۴ نشان داده شده است کاتیونها از آند و از طریق سیال و یا خاک به سمت کاتند حرکت می‌نمایند.

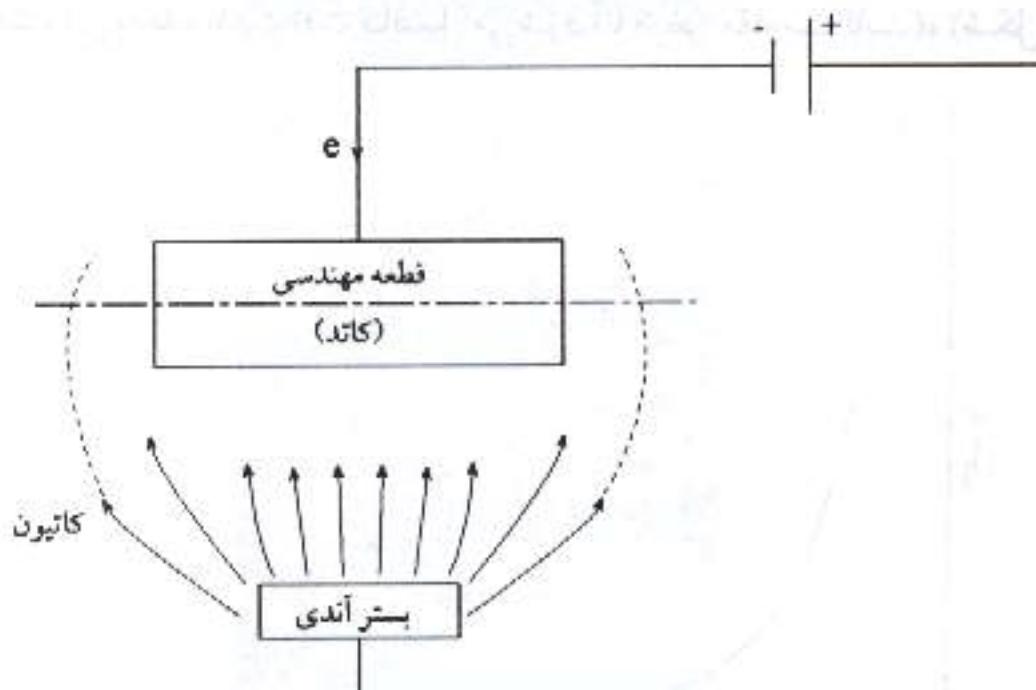
### ۲-۳-۳- فاکتورهای مورد نظر جهت طراحی سیستم حفاظت کاتندی عوامل مهمی که می‌بایستی مد نظر قرار گیرند عبارتند از:

- ۱- اندازه پتانسیل: که با توجه و با استفاده از دیاگرام ایوانز آنچنان اختیار می‌شود که فلزات متفاوت در ناحیه کاتندی حفاظت می‌گردند.
- ۲- جریان مدار: شدت جریان (آمپر) مورد نیاز جهت رسیدن به پتانسیل حفاظت‌کننده می‌بایستی محاسبه شود.
- ۳- فاصله بسترهای آندی: هر قدر که فاصله آندها از قطعه بیشتر باشد جریان بیشتری در مدار می‌بایست تزریق گردد تا حفاظت کامل‌تری صورت پذیرد.  
نزدیکی بیش از حد آند به قطعه از رسیدن جریان به تمامی سطح (باخصوص طرف پشت قطعه) جلوگیری خواهد نمود.
- ۴- احتمال بکار گرفته شدن پوشش‌های حفاظتی و تأثیر آنها بر طراحی سیستم حفاظت کاتندی.
- ۵- اندازه‌های قطعه مهندسی؛ قطر، طول یا عرض قطعه مهندسی جهت محاسبه سطح و در تیجه اندازه مقاومت الکتریکی آن.
- ۶- نوع و جنس خاک؛ به لحاظ خواص شیمیایی و تعیین مقاومت آن اهمیت خاص دارند.
- ۷- احتمال وجود جریانهای ناخواسته (سرگردان) جریانهای القایی که بنا به عبور برق فشار قوی از نزدیکی قطعه مهندسی و یا وجود ترانسها و دیگر دستگاهها ایجاد می‌گردند.

### ۲-۳-۴- رابطه مقاومت، جریان و پتانسیل با یکدیگر

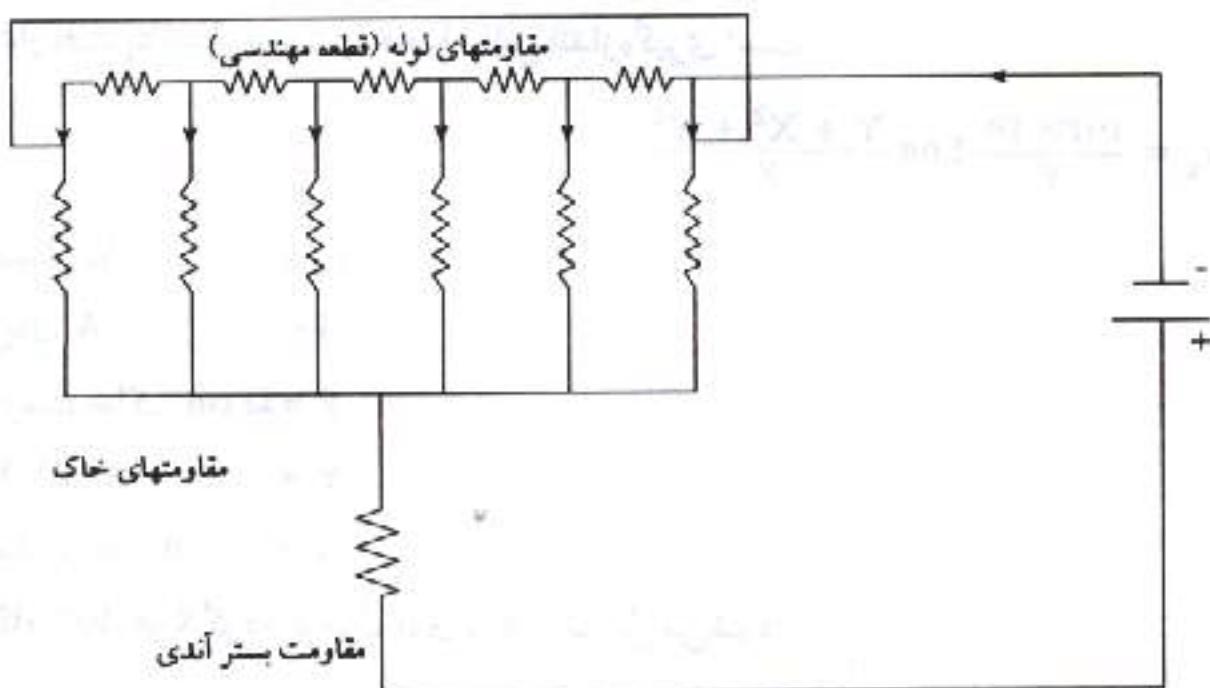
با فرض اینکه قطعه مهندسی، خاک و یا سیال هر یک دارای مقاومت الکتریکی خاص خود هستند، هر گاه جریان حفاظتی با استفاده از یک منبع تغذیه و یا آند فداشونده برقرار گردد، در نزدیکی آند مقاومت کمتری بوجود آمده شدت جریان بیشترین خواهد بود، لهذا هر قدر که از منبع آندی دورتر شویم مقاومت الکتریکی افزایش یافته جریان کمتر خواهد شد، در تیجه حفاظت کامل

نخواهد بود، این پدیده را اصطلاحاً «افت ولتاژ» نامند (شکل ۷۵، ۷۶ و ۷۷). اگر ولتاژ به اندازه‌ای افت نماید که از ناحیه حفاظت کاتدی (ایوانز) خارج شود، دیگر حفاظتی صورت نمی‌پذیرد.



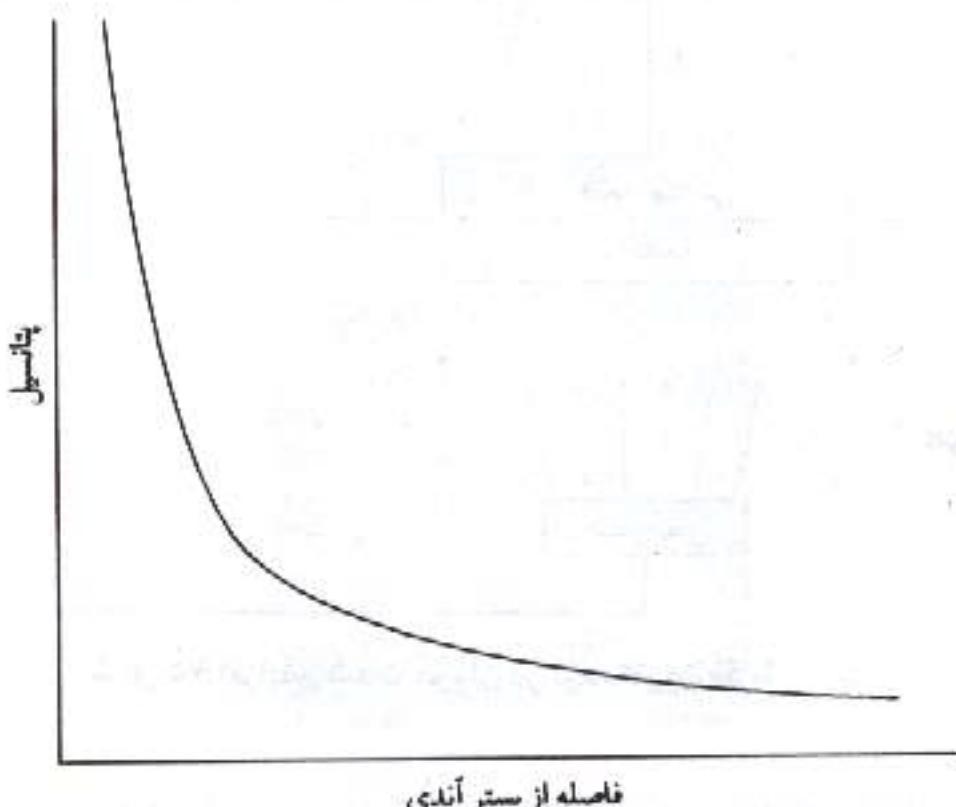
شکل ۷۵: افزایش شدت جریان در نزدیکترین نقاط به آند

همین پدیده را می‌توان با استفاده از یک مدار مقاومتی نشان داد که جریان در مقاومتهای نزدیک به بستر آندی بیشترین خواهد بود (شکل ۷۶).



شکل ۷۶: افزایش شدت جریان در نزدیکترین نقاط به آند

شدت جریانی که از واحد سطح زمین و در نزدیکی بستر آندی خارج می‌شود به مراتب از شدت جریان عبوری در فواصل دورتر از آند بیشتر است در نتیجه به ازای بعد مسافت جریان کاهش خواهد یافت، این پدیده باعث افت پتانسیل می‌شود (با فرض مقاومت ثابت)، (شکل ۷۷).



شکل ۷۷: رابطه افت پتانسیل نسبت به فاصله از بستر آندی

مقدار افت پتانسیل نسبت به فاصله قابل اندازه‌گیری است:

$$V_x = \frac{0.038 \text{ IP}}{Y} \log \frac{Y + X^2 + Y^2}{X}$$

پتانسیل:  $V$

جریان:  $A$

مقاومت خاک:  $\Omega \text{ cm}$

طول آند:  $ft$

فاصله از آند:  $ft$

هرگاه  $Y > 10X$  فرمول فوق به ذیل تبدیل می‌شود:

$$V_x = \frac{0.0052 \text{ IP}}{X}$$

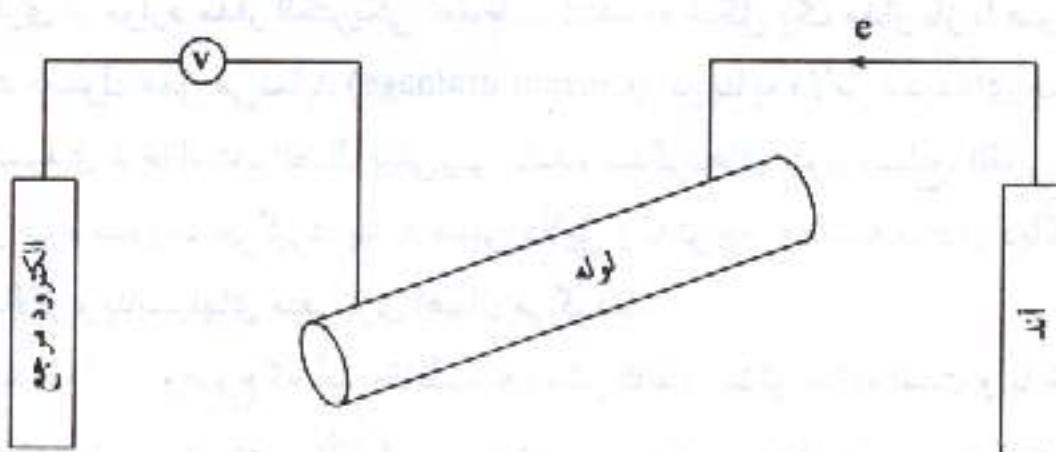
در سیستم حفاظت کاتدی به روش آند فداشونده این افت پتانسیل نیز می‌بایستی در نظر گرفته شود، هر چند که آند معمولاً از قدرت کمتری برخوردار است.

مقدار جریان لازم از فرمول  $IR = V$  محاسبه و با استفاده از ولتاژ حفاظتی (طبق دیاگرام ایوانز و برای فولاد ۸۵۰<sub>MV</sub>) برای شرایط خاص یک قطعه مهندسی و در محیطی مخصوص و با استفاده از یک یکسوزکننده یا آند فداشونده میسر می‌گردد.

این مقدار جریان برای مثلاً لوله لخت با یک لوله پوشیده شده بسیار تفاوت دارد و برای لوله ۳۶ اینچی که طولی برابر با ۱۰ مایل دارد و در خاکی با مقاومت  $1000 \Omega \text{ cm}$  قرار گرفته است برابر با  $500$  آمپر برای هر فوت مربع لوله مدفون شده خواهد بود. حال آنکه اگر همین لوله کاملاً پوشیده شده باشد فقط مقداری برابر با  $10 \times 58$  آمپر برای فوت مربع خواهد بود.

#### ۴-۳-۲ اندازه‌گیری پتانسیل

صحت حفاظت کاتدی و مقدار پتانسیل قطعه مهندسی با استفاده از ولت‌متر نسبت به الکترود مرجع  $\text{Cu} / \text{CuSO}_4$  سنجیده می‌شود (شکل ۷۸):

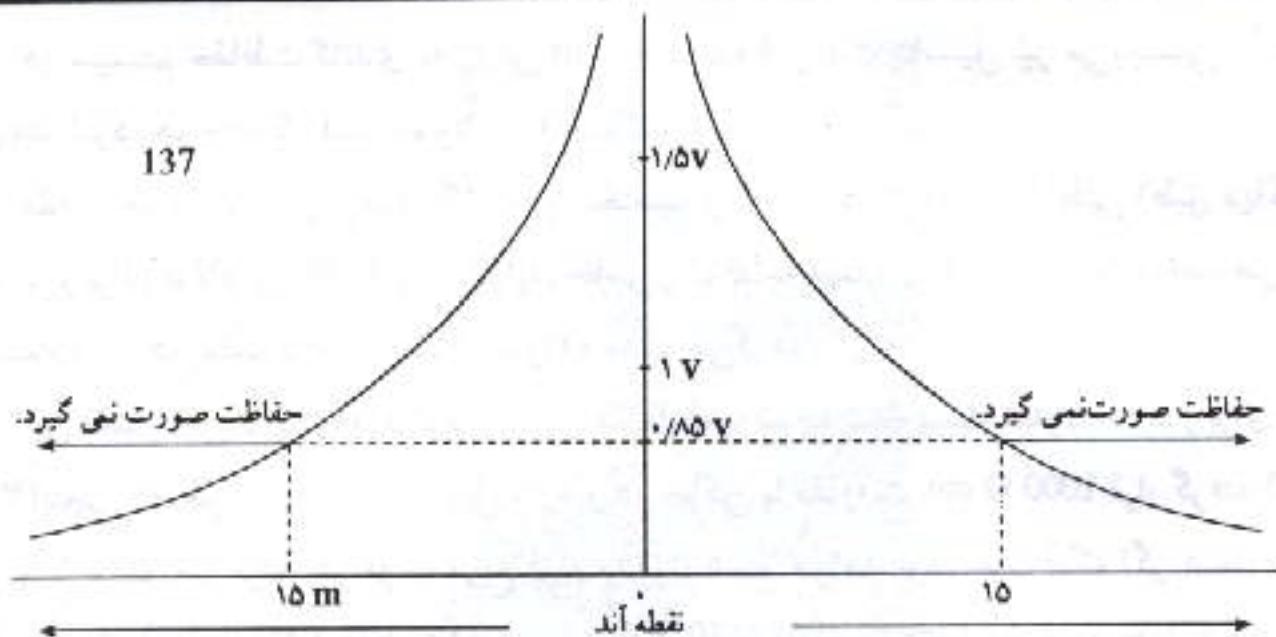


شکل ۷۸: اندازه‌گیری پتانسیل خط لوله

برای یک خط لوله فولادی، تقریباً تا پانزده متر در دو طرف یک آند حفاظت کاتدی صورت می‌پذیرد و نطاچی که پتانسیلی کمتر از  $850$  - میلی ولت دارند دیگر حفاظت نمی‌شوند (شکل ۷۹).

#### ۴-۳-۳ اندازه‌گیری شدت جریان

جهت حفاظت از خوردگی لوله‌های فولادی نو مدفون شده در خاک بوسیله اندازه‌گیری به شیوه فوق یعنی اعمال جریان مستقیم تا رسیدن به پتانسیل مورد نظر جهت حفاظت یعنی بالاتر



شکل ۷۹: افت ولتاژ و عدم حفاظت کاتدی بعد از ۱۵ متر فاصله از آند

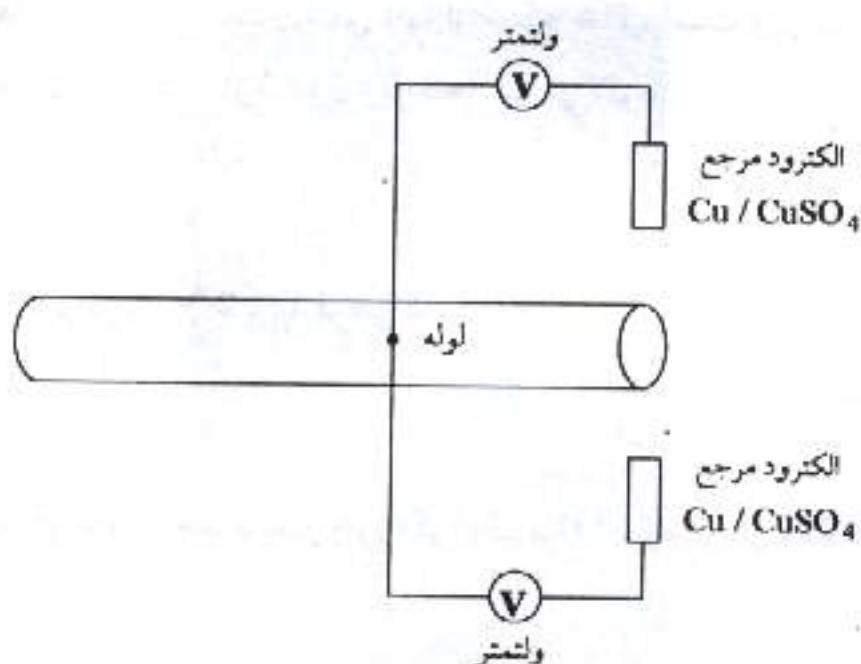
از  $850 \text{ mA/ft}^2$  - میلی ولت صورت می‌پذیرد که جریان مورد نیاز در این خصوص فقط حدود  $1 \text{ mA/ft}^2$  برای لوله کهنه است.

در بسیاری از موارد مدار الکتریکی حفاظت کننده به شکل یک مدار باز با صرف جریان بیشتر از حد معمول عمل می‌نماید (Current drainage). این بنا به دلایل عدیده‌ای همانند ایجاد لایه‌های اکسیدی ناخواسته، اتصال پیش‌بینی نشده میلگردهای بتن مسلح، القایی جریانهای سرگردان و غیره صورت می‌گیرد. بنا به همین دلایل و با توجه به ناحیه کاتدی دیاگرام ایوانز، جریانهای بالاتر و پتانسیلهای منفی تری اعمال می‌گردند.

جهت کشف این موضوع که آیا حفاظت به روش کاتدی مؤثر افتاده است و یا خیر، طبق شکل ۸۰ از دو الکترود مرجع  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  به همراه دو ولتمتر استفاده می‌شود که در یک نقطه به قطعه (لوله) متصل می‌گردند. اگر اختلاف پتانسیل اندازه گرفته شده توسط دو دستگاه ولتمتر بیشتر از  $5 \text{ mV}$  باشد حفاظت به صورت کامل انجام نمی‌پذیرد اما بر عکس اگر کمتر باشد حفاظت از خوردگی کامل خواهد بود.

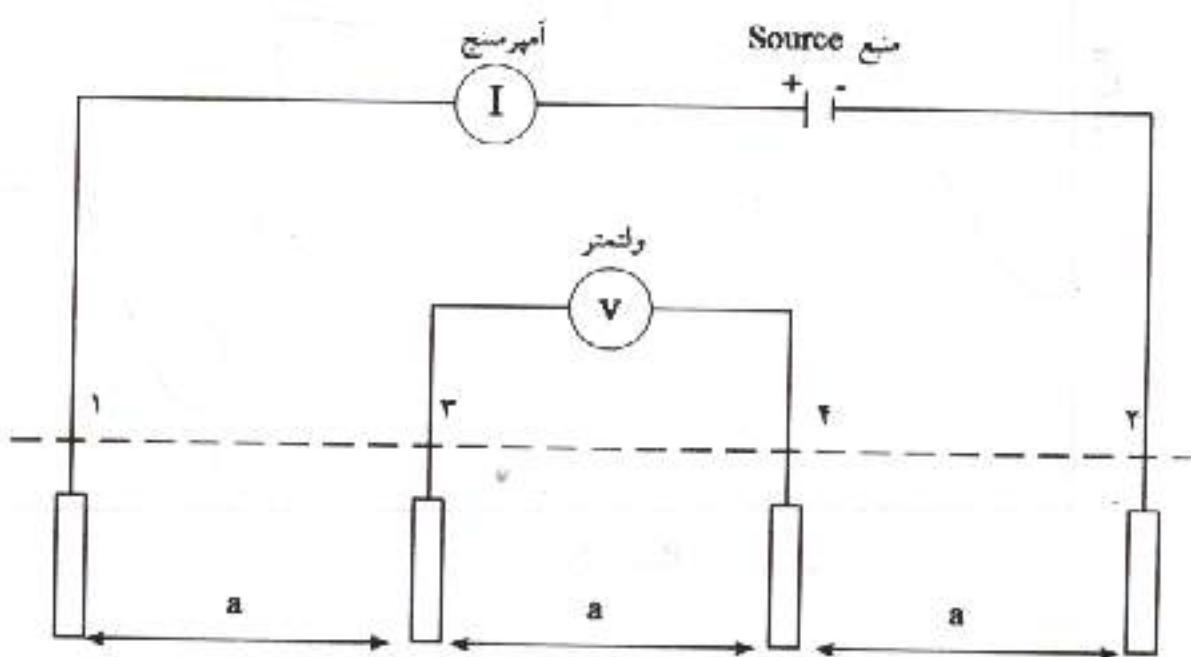
### ۳-۲-۳- اندازه‌گیری مقاومت زمین

خاکهایی که دارای ضریب مقاومت الکتریکی بالایی هستند از شدت جریان خوردگی پایینی برخوردارند. و اماً نقااطی که دارای پتانسیل بالایی (ثبت) هستند، دارای مقاومت الکتریکی پایینی هستند چراکه در آنها شدت جریان خوردگی بالاست. بررسی ضریب مقاومت الکتریکی



شکل ۸۰: شیوه اندازه‌گیری برای حصول اطمینان از حفاظت کامل کاتدی

خاک می‌تواند راهنمای خوبی جهت تعیین مکان به کار گذاردن بستر آندی و عمق آند از سطح زمین باشد. جهت اندازه‌گیری مقاومت خاک از روش چهار میله و نر استفاده می‌شود، شکل ۸۱ نشان می‌دهد که ۴ میله به صورت عمودی در خاک قرار می‌گیرند. دو میله ۱ و ۲ با استفاده از یک منبع تغذیه، جریانی را به درون خاک می‌فرستند و دو میله دیگر ۳ و ۴ ولتاژ را اندازه‌گیری می‌کنند.



شکل ۸۱: دستگاه اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی خاک موسوم به ۴ میله و نر

فاصله میله‌ها از یکدیگر معادل عمق آنها از سطح خاک است و برابر با مقدار  $a$  می‌باشد.  
نهایتاً مقاومت خاک با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$R = 2\pi a \frac{E}{i}$$

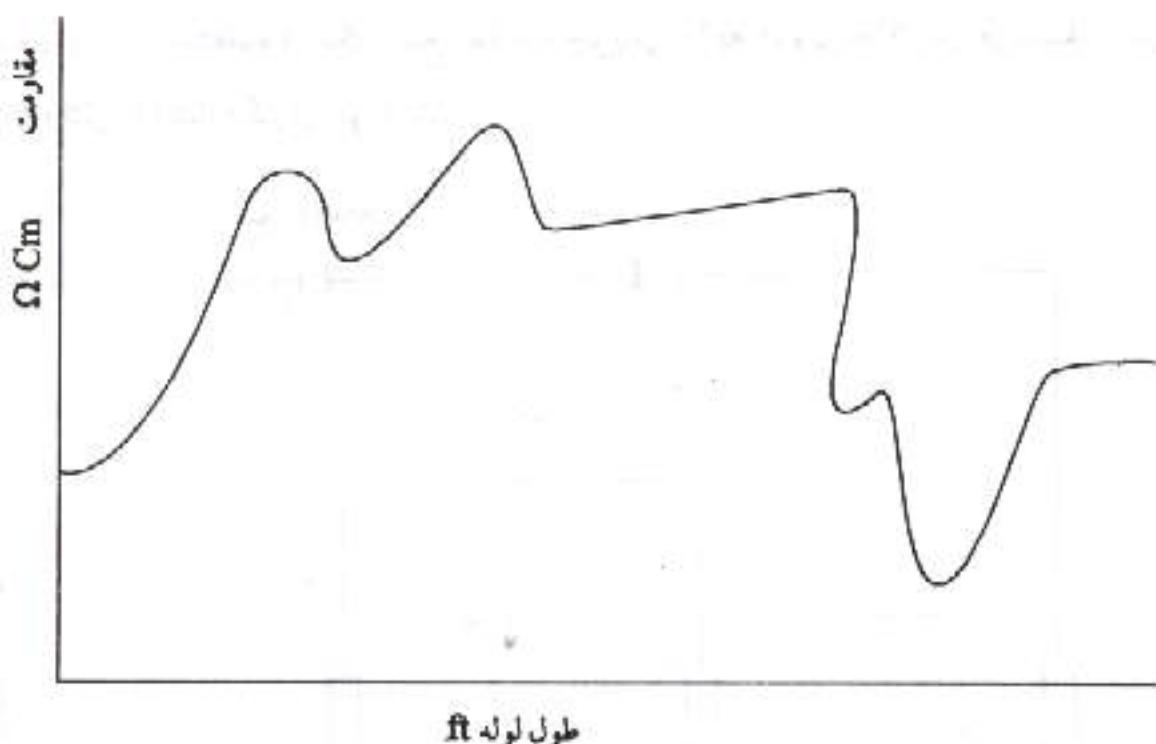
که اگر مقدار  $a$  برابر با  $2\frac{1}{2} \text{ ft}$  فرض شود:

$$R = 1000_{\text{cm}} \frac{E}{i}$$

که برای مثال اگر جهت حفاظت از خوردگی یک لوله زیرزمینی از  $A = 0.22 \text{ cm}^2$  استفاده شود،  
خواهیم داشت:

$$R = 1000_{\text{cm}} \times \frac{0.85 \text{ V}}{0.22 \text{ A}} = 3864 \Omega \text{ cm}$$

در امتداد طول لوله و با استفاده از روش ۴ میله و نر مقاومت اندازه گرفته شده یکنواخت  
نخواهد بود (شکل ۸۲):



شکل ۸۲: تغییر مقاومت در طول مسیر یک خط لوله

کیفیت شیمیایی خاک با تغییر دادن مقاومت الکتریکی آن نیز بر خوردگی تأثیر می‌گذارد. خاک در بسیاری از مناطق دارای pH و در نتیجه خواص خشی است، خاکی که دارای خواص بازی باشد بر خوردگی تأثیر چندانی نخواهد گذاشت.

در یک سیستم حفاظت کاتدی و زمانی که قطعه مهندسی به قطبی منفی تبدیل شده است نقش خاک ارائه دادن انتقال آسان کاتیونها است که هر قدر که شدت انتقال این یونها بیشتر باشد جریان الکترونی بیشتری به سمت لوله کشیده می‌شود (از طریق منبع تغذیه و سیم رابط). با کاهش pH خاک شدت جریان بیشتری برای رسیدن به پلاریزاسیون کاتدی و حفاظت از خوردگی نیاز دارد.

در pH بالا لوله و قطعات فولادی به راحتی حفاظت می‌گردند اماً فلزاتی همانند Al با مشکل روی رو می‌شوند، بررسی تأثیرات pH و سینیتیک خوردگی می‌تواند با مراجعه به دیاگرام پوربه Pourbaix diagram مورد مطالعه دقیقتر قرار گیرد (فصل اول شکل ۱۳).

جهت اندازه‌گیری pH خاک و یا دیگر الکترولیتها از pH متر و یا کاغذ معرف استفاده می‌شود.

از دیگر فاکتورهای تشدیدکننده خوردگی در خاک موجودیت باکتریهای احیاء‌کننده سولفات (Sulphate Reducing Bacteria : SRB) است که باعث کاهش پتانسیل آزاد خوردگی تا حدود ۹۵۰<sub>mV</sub> می‌گردند. موجودیت گاز سولفید هیدروژن در پتانسیلهای منفی و بوقت حفاظت کاتدی باعث نفوذ هر چه بیشتر هیدروژن به درون قطعه مهندسی گردیده می‌تواند خوردگی را تشدید نماید:



طبق واکنشهای فوق هر قدر که هیدروژن بیشتری تولید شود امکان نفوذ حجم بیشتری از هیدروژن فراهم است.

برای یافتن نشانه‌های از موجودیت این گونه از باکتریها و یا دیگر انواع آنان از دستگاههای مخصوص و معرفهای خاص استفاده می‌شود و برای یافتن SRB دستگاه پروب احیاء‌کننده اکسیژن (Oxygen Reducing Probe) موجود است.

به هر حال با اندازه‌گیری پتانسیل در حضور باکتریهای SRB می‌توان شدت خوردگی را برابر

فولاد کربنی معین نمود:

- در پتانسیل کمتر از  $100 \text{ mV}$  خوردگی شدید است.
- در پتانسیل بیشتر از  $100$  و کمتر از  $200 \text{ mV}$  خوردگی متوسط است.
- در پتانسیل بیشتر از  $200$  و کمتر از  $400 \text{ mV}$  خوردگی ضعیف است.
- و در پتانسیلهای بالاتر از  $400 \text{ mV}$  خوردگی احتمالاً اتفاق نمی‌افتد.

### ۷-۳-۳ طراحی بستر آندی

عوامل متعددی در قسمتهای گذشته مورد بحث و بررسی قرار گرفتند، در همین راستا و در جهت طراحی یک بستر آندی مناسب می‌بایستی فاکتورهای ذیل را مد نظر قرار دارد:

- ۱- مقدار ضریب مقاومت خاک (بر حسب  $\Omega \text{ cm}$ )
  - ۲- وجود شبکه‌های فلزی که در حیطه مؤثر بستر آندی واقع گردیده‌اند،
  - ۳- فاصله بستر آندی تا لوله و دیگر قطعاتی که جداگانه حفاظت می‌گردند،
  - ۴- موجودیت برق مستقیم جهت اعمال جریان حفاظتی (Impressed Current)،
  - ۵- بررسیهای لجستیکی به لحاظ موقعیت قطعات و دستگاههایی که می‌بایست حفاظت گردد.
- اصولاً استفاده از آندهای فداشونده آسانتر از آندهای مورد نیاز جریان اعمالي است چراکه نیاز به برق مستقیم ندارند، لیکن آندهای فداشونده در فواصل کوتاه‌تری از قطعه (مثلاً لوله) قرار می‌گیرند و نیاز به تغییرات آنچنانی موقعیت آنها نسبت به تغییرات خواص خاک نمی‌باشد اماً در سیستم جریان اعمالي گاه نیاز است تا آندی از زمینی با مقاومت کم به زمینی با مقاومت بالاتر تغییر مکان پیدا کند.

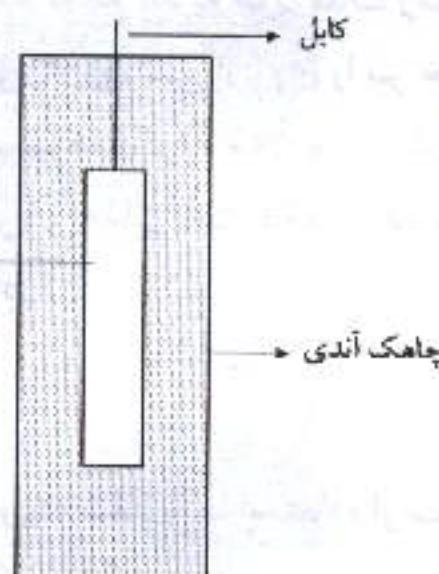
به هر حال در هر دو شیوه حفاظتی آند فداشونده و یا جریان اعمالي آند توسط ذرات کُکی که در اطراف آن ریخته می‌شود در جایگاه خود قرار گرفته، کابلی که به آند متصل می‌گردد می‌بایست از مقاومت کمی (هدایت الکتریکی بالایی) برخوردار باشد و کاملاً عایق‌بندی شده باشد تا خود بخود خورده نشود (شکل ۸۳).

مقدار مصرفی آند در جریان اعمالي برای جنسهای مختلف، به شرح ذیل تفاوت دارد:

۱- آهن قراضه (فولاد قراضه)  $\frac{\text{lb}}{\text{A}} 20$  در سال

۲- کربن یا گرافیت  $\frac{\text{lb}}{\text{A}} 1$  در سال

۳- چدن (C)  $\frac{\text{lb}}{\text{A}} 0.3$  (14.5% Si + 3% C) در سال

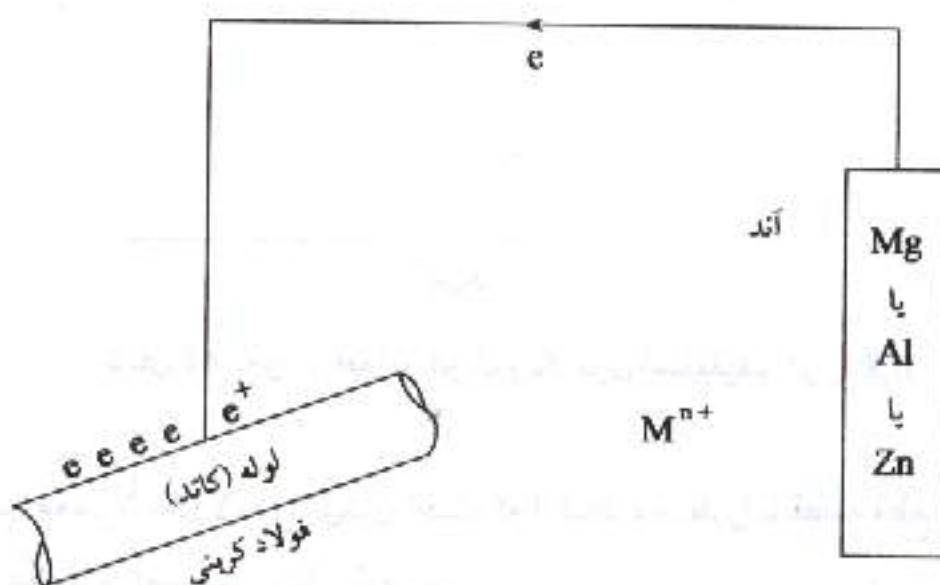


شکل ۸۳: چگونگی ساخت یک چاهک آندی

در نتیجه چدن عملکرد نسبی خوبی به لحاظ عمر داشته اماً گرانتر است.

#### ۳-۳-۸- حفاظت کاتدی بروشن آند فداشوونده

این روش به شیوه یک پل گالوانیک و با استفاده از جدول استاندارد الکتروشیمیایی (جدول شماره ۱ فصل ۱) و با اتصال فلزات منفی‌تر در جدول باعث تبدیل شدن فلز مادر به قطب کاتد و فلز متصل شده به عنوان قطب آند، فلز منفی‌تر خود را قادری قطعه مهندسی می‌نماید، در واقع یک پل گالوانیک ایجاد شده است (شکل ۸۴).



شکل ۸۴: تصویری از یک مدار آند فداشوونده

### ۴-۳- ممانعت‌کننده‌های شیمیایی

مانعت‌کننده‌های شیمیایی افزودنیهایی هستند که با ایجاد تغییر و تحول بر روی سطح فلزات، محیط (الکرولیت) و یا هر دو خوردگی را تحت کنترل در آورده، شیوه عمل آنها ایجاد تغییرات در واکنشهای آندی، کاتدی و یا هر دو آنها است.

جهت کاربرد مناسب ممانعت‌کننده‌ها با فرمولی خاص ساخته و به لحاظ اقتصادی و عوامل زست - محیطی مورد تحقیق و بررسی قرار می‌گیرند. ممانعت‌کننده‌های شیمیایی به دو دسته اصلی معدنی (Organic) و آلی (Inorganic) تقسیم می‌گردند. ممانعت‌کننده‌های شیمیایی غالباً به نوعی جذب سطح شده و یا بر روی سطح رسوب تشکیل می‌دهند. با تشکیل این لایه (فیلم) نازک اتمی بر روی سطح ارتباط با محیط قطع و از فلز محافظت بعمل می‌آید. اغلب ممانعت‌کننده‌های تشکیل دهنده فیلم از ترکیبات معدنی همچون کروماتها، نیتراتها، مولیبداتها و غیره ساخته شده‌اند که باعث تغییرات پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، و معمولاً به سمت مثبت تر می‌گردند. دسته‌ای از ممانعت‌کننده‌های معدنی هم دارای یونهای  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  و غیره هستند که باعث ایجاد ترکیبات شیمیایی شده، بدین ترتیب موجب خارج شدن عنصر واکنشگرا گردیده و خوردگی را کاهش می‌دهند.

کاربرد ممانعت‌کننده‌های شیمیایی می‌تواند در صنایع ذیل باشد:

الف) سیستمهای خنک‌کننده، کندانسورها؛ آب طبیعی با  $pH = 6 - 8.5$ ،  
ب) اسیدشویی و در آب نمک،

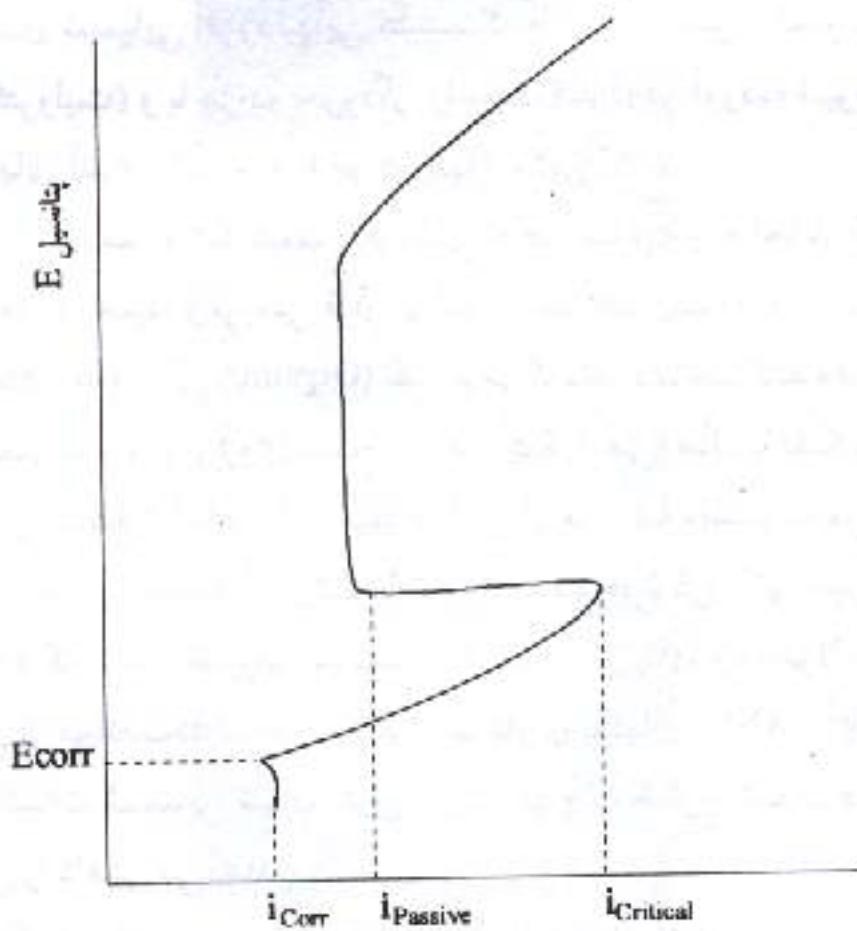
ج) در صنایع نفت، در مجاورت نفت خام و یا مشتقات آن،

د) در صنایع تولیدی، در تراشکاریها، ابزار زنی و غیره.

### ۴-۴- ممانعت‌کننده‌های معدنی

این دسته به دو گروه واکنشگرا و تشکیل دهنده فیلم تقسیم می‌گردند. گروهی که تشکیل دهنده فیلم شامل کروماتها، نیتراتها، مولیبداتها و غیره بوده عمل حفاظت را با تغییر پتانسیل به سمت مثبت انجام می‌دهند.

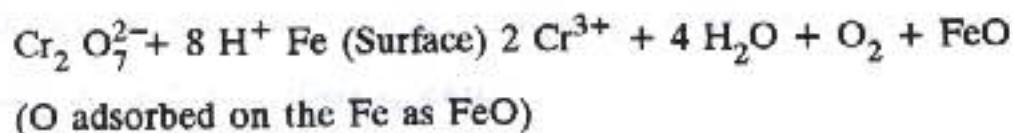
عملکرد این دسته در  $pH = 6 - 9$  است، نیتراتها از نیتراتها به دلیل احیاء‌شوندگی بیشتر، آساتر تشکیل فیلم سطحی می‌دهند. در ارتباط با مکانیزم تشکیل فیلم می‌توان نوشت که این ممانعت‌کننده‌ها عمل قطب‌زدایی (Depolarizer) را ایفا نموده شروع به افزایش جریان، طبق شکل ۸۶ می‌نمایند تا جریان به  $pH_{critical}$  برسد، در این لحظه لایه رویین (Passive) تشکیل شده، در نتیجه ارتباط با محیط قطع گردیده و خوردگی کاهش می‌یابد.



شکل ۸۶: پتانسیل نسبت به جریان در حضور ممانعت کننده شیمیایی

این لایه روین معمولاً از اکسیدها و یا هیدرو اکسیدها تشکیل می‌گردد. در ادامه عمل ممانعت کننده جهت حفظ لایه روین در جریان  $i_{passive}$  واکنش تشکیل فیلم اکسیدی ادامه می‌یابد. برای مثال واکنش کرومات بر روی فولاد را می‌توان قید نمود:

و عبارت است از:



این واکنش چگالی جریانی برابر با  $\frac{\text{mA}}{\text{m}^2}$  ۳ نیاز دارد. با ادامه این چنین واکنشهای اکسید آهن و کرمات ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) بر روی سطح تجمع می‌نمایند. اگر  $\text{pH}$  کاهش یابد واکنش فوق سریعتر انجام گرفته باعث افزایش  $i_{passive}$  می‌گردد.

می‌بایست به خاطر داشت که کرماتها سمی هستند و مشکلات زیست محیطی را بدنبال

دارند پس به اندازه حداقل از آنها استفاده می‌گردد، استفاده از فسفاتها به همراه کروماتها این معضلات را کاهش می‌دهد.

اگر مقدار کرومات از حداقلی کمتر شود دیگر لایه کامل روین تشکیل نمی‌گردد، که این مسئله موجب ایجاد خوردگی حفره‌ای هم خواهد شد.

استفاده از نیترات ( $\text{NO}_2^-$ )، کرومات ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) و مولیبدات ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) به مقدارهای  $10^{-4}$  تا  $10^{-3}$  مولار کافیست، اما با کاهش pH و افزایش سولفات و دما این مقدار می‌بایست افزایش یابد. در حضور  $\text{Cl}^-$  حفاظت با این شیوه چندان مؤثر نیست. نقش اکسیژن هم به مقدار کافی جهت تشکیل لایه روین ضروریست. عناصری همچون فسفاتها، سیلیکاتها و بورکسها هم با ارتقاء بخشیدن جذب سطحی اکسیژن به تشکیل لایه روین کمک شایانی می‌نمایند. البته این عناصر خود باعث افزایش pH هم می‌گردند.

ترکیباتی همانند بنزات سدیم  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCOONa}$ ، سینمات سدیم  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  و پلی ففات سدیم هم باعث تشکیل لایه روین می‌شوند.

در مواردی هم با تشکیل ترکیباتی خاص و حل نشدنی بر روی سطح فلزات حفاظت از خوردگی بعمل می‌آید، که برای مثال می‌توان نشستن سولفات سرب در محلول اسید سولفوریک را نام برد.

گاه در آب و بخصوص در محیط‌های حاوی اسیدهای آلی، جهت حفاظت فلزاتی همانند آلومینیوم و فولادهای زنگ نزن استفاده از ترکیبات معدنی تا ۱٪ موجب حفاظت از خوردگی پس از تشکیل لایه روین می‌شود.

در سیستمهای آبرسانی خنک کننده و برای حفاظت از فولاد، مس، آلومینیوم و برنج از استفاده از ترکیبات کرومات، ففات، پلی اکریلتها، دی سدیم فسفاتها، دی فسفوناتها و استر فسفاتها هم مناسب می‌باشند (شکل ۸۷):

البته فسفاتها و پلی فسفاتها باعث افزایش رشد باکتریها نیز می‌گردند.

#### ۲-۴-۳- ممانعت کننده‌های آلی:

ممانعت کننده‌های آلی جذب مطروح فلزی شده بدین وسیله حفاظت از خوردگی را انجام می‌دهند. این جذب بصورت فیزیکی و به دلیل موجودیت بار الکتریکی صورت می‌پذیرد، یعنی بار الکترواستاتیکی یونهای ممانعت کننده شیمیایی باعث جذب به سطح فلز می‌شوند. دیگر روش جذب، اشتراک الکترونی است که ممانعت کننده با سطح فلز باردار الکترون به اشتراک می‌گذراند.



شکل ۸۷: چند ترکیب معدنی

آب بطور طبیعی دارای خاصیت قطبی شدن است و بنابر همین دلیل بر روی سطح فلز می‌چسبد تا به محض وارد شدن ممانعت‌کننده شیمیایی جذب مولکولهای باردار آب و چسبیدن به سطح فلز گردد.

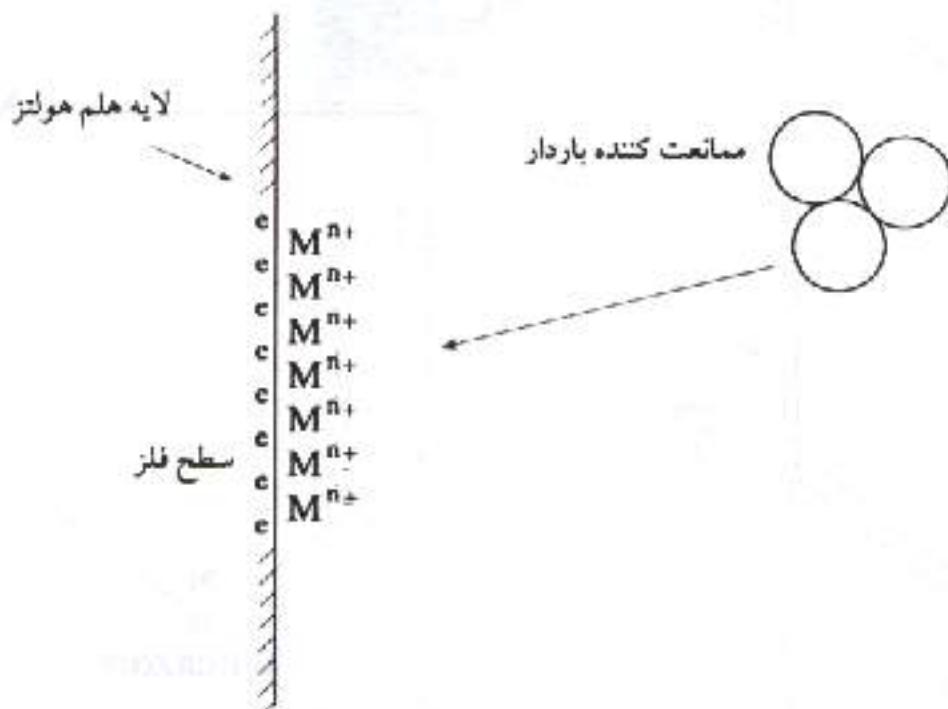
#### ممانعت‌کننده



سطح فلزی می‌تواند به دلیل لایه هلم هولتز Helmholtz Layer (شکل ۸۸) باردار شده جذب را سهولتر از روش اشتراک الکترونی انجام دهدن چراکه روش اشتراک الکترونی به وزن اتمی ممانعت‌کننده نیز بستگی دارد.

با زدهی و شدت اثر یک ممانعت‌کننده آلی بستگی به نوع و عناصر تشکیل دهنده آن دارد: فسفر، سلینیوم، سولفور، نیتروژن و اکسیژن از عناصر اصلی هستند، فسفر و سلینیوم قابلیت قطبی شدن بیشتری نسبت به باقی عناصر دارند (چراکه دارای الکترونگاتیویته کمتری دارند). ترکیباتی همانند سولفور اکسید و استیلینیک باعث انجام واکنشهای فرعی هم می‌گردند. این واکنشهای فرعی معمولاً موجب تشکیل کمپلکس گردیده که خود می‌تواند از یک واکنش پلیمرازیون یا دیگر ترکیبات سطحی تیجه شده باشد.

افزایش سولفور اکسیدها باعث کاهش خوردگی در محله اول گردیده و واکنش فرعی آنها (دوم) موجب تشکیل ترکیبات سطحی شود.

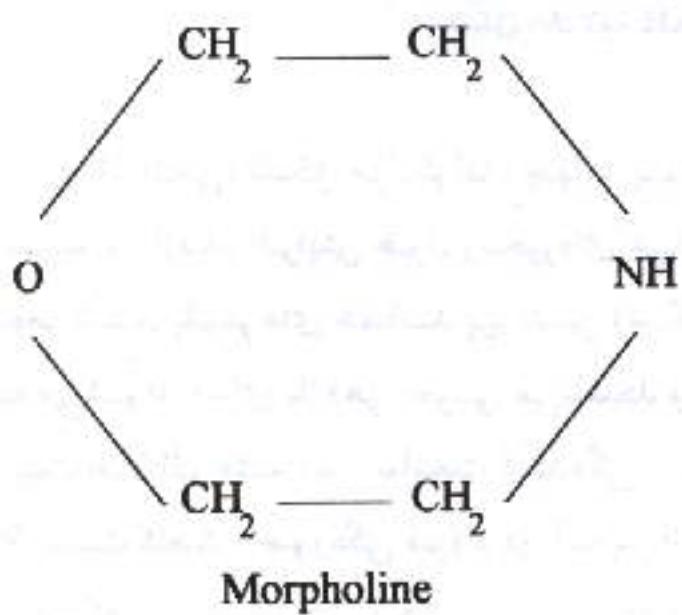
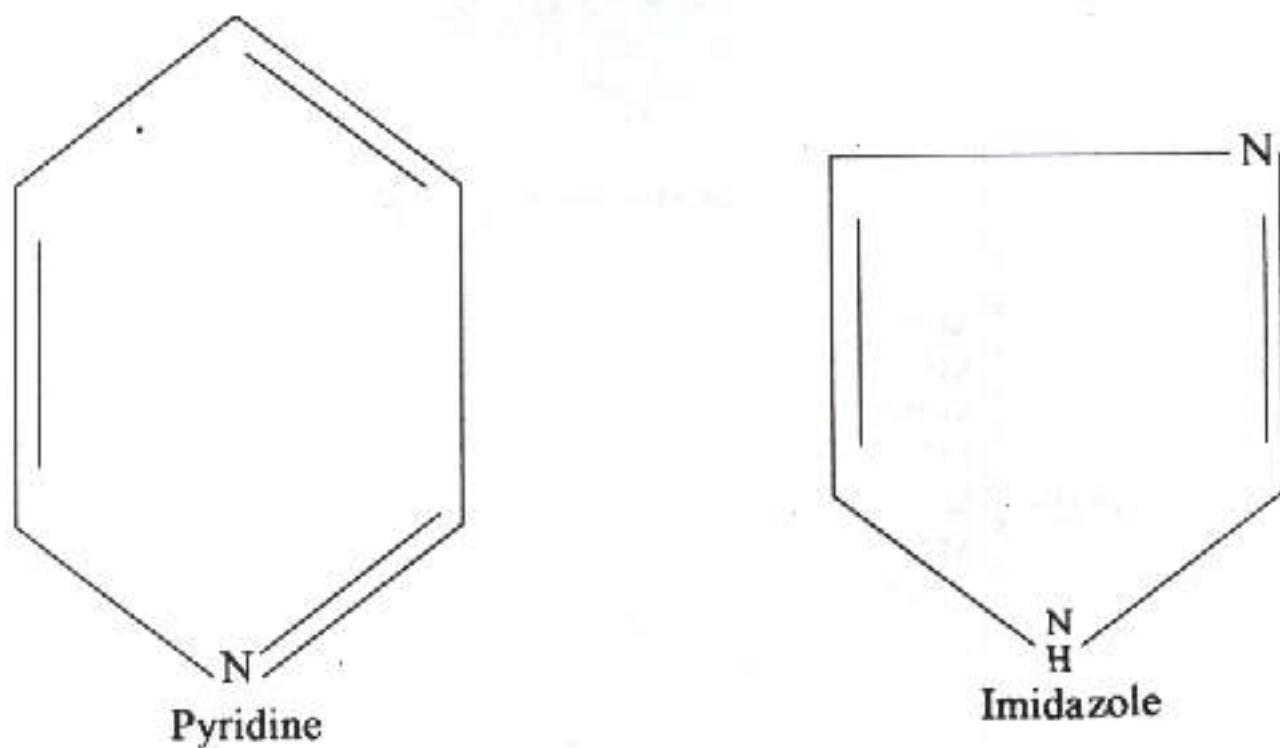


شکل ۸۸: لایه هلم هولتز

ساختمان اتمی، شکل مولکولها (جهات پیوندها) و.... بر عملکرد ممانعت کننده‌ها تأثیر مستقیم دارند. افزایش طول زنجیره‌ای هیدروکربوری باعث افزایش تأثیر ممانعت کننده‌ها شده، پلیمرهای همانند پیرندین (شکل ۸۹) که در اسیدشویی فولاد بکار گرفته می‌شوند دارای بازدهی خوبی می‌باشند و قدرت قطبی شدن بالایی دارند، این خاصیت آنان اثر مثبت بر ممانعت کننده‌گی آنها دارد. استفاده از پلی اتیلن اکسید تا مقدار ۵۰ ppm باعث کاهش خوردگی فولاد در آب پر از اکسیژن می‌گردد، بخصوص در لوله‌های انتقال آب که در واقع در کنار کاهش خوردگی باعث کاهش اصطحکاک آب با سطح فلز نیز می‌گردد.

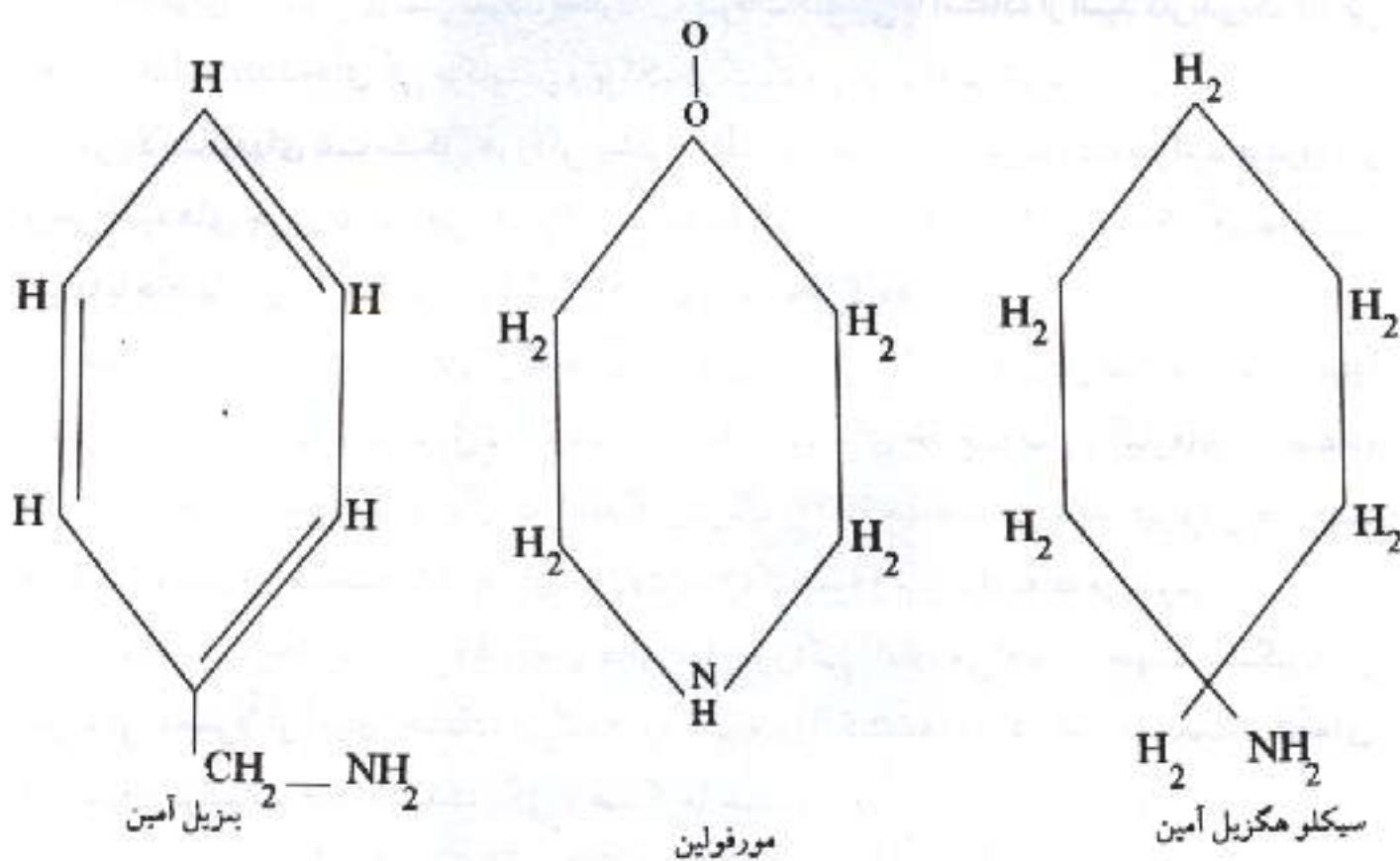
از ترکیبات دیگری که در آب استفاده می‌شوند، می‌توان به بنتزوات سدیم، اتانول آمین بنتزوات، سدیم فتالت و غیره اشاره نمود.

بنتزوتیریزول ممانعت‌کننده‌ای است که در مجاورت مس و آلیاژهای آن استفاده می‌شود و هگزامیتیلن تراآمین هم برای حفاظت از آلومینیوم (سدیم بنتزوات) استفاده می‌شود.



شکل ۸۹: چند ترکیب آلی معانعه کننده

در سیستمهای خنک کننده، مبدل‌های حرارتی و برجهای خنک کننده که مشکل حاد خوردگی هم موجود است از آمینهای خنثی کننده‌ای همانند سیکلوهگزیل آمین، بتزیل آمین و مورفولین استفاده می‌شود (شکل ۹۰):



شکل ۹۰: چند ممانعت کننده آلی

در اسیدشویی فلزات آهنی و رسوب‌زدایی سطح فولادهای زنگ نزن در صنایع شیمیایی، نفتی و هسته‌ای و در مجاورت انواع اسیدها از ممانعت‌کننده‌های شیمیایی استفاده می‌گردد که با کاهش تصاعد هیدروژن و گازهای ناشی از محیط‌های اسیدی از خوردگی پیشگیری بعمل می‌آید.

در این موارد انتخاب ممانعت‌کننده به نوع اسید، غلظت، دما و سرعت سیال بستگی داشته، فاصله‌های موجود در محیط هم بر این انتخاب تأثیر خواهد گذاشت. گاه اتفاق می‌افتد که برای تأثیر مناسب‌تر از اسیدهای معدنی و اسیدهای آلی در کنار ممانعت‌کننده‌ها استفاده می‌شود، بدین ترتیب که مثلاً برای خنثی‌سازی تأثیرات اسید نیتریک، سولفوریک و یا کلریدریک بر فولاد از ترکیبی از اسید تایبورا و سولفات آلمینیوم استفاده می‌گردد. اکثر ممانعت‌کننده‌هایی که در اسیدشویی‌ها استفاده می‌شوند با تشکیل لایه‌ای اتمی بر روی سطح فلز عمل حفاظت را انجام می‌دهند که این لایه از احیاء شدن یون هیدروژن جلوگیری خواهد نمود. مکانیزم پیشگیری از خوردگی فولاد توسط کوینولین در مجاورت HCl به همین ترتیب است. دیگر ترکیباتی که به این نحوه عمل می‌نمایند عبارتند از پی‌ریدین، نفتیل آمین و..... این دسته اغلب با درصدهای پایین از ۰.۰۳ تا ۰.۱٪ استفاده می‌شوند، مثلاً از ۱٪ هگزامتیلن بهمراه اسید کلریدریک ده درصد جهت رسوب‌زدایی بویلهای استفاده می‌شود.

در چاههای نفت و برای تمیز نمودن مخازن از رسوبات کلسیتی با استفاده از اسید کلریدریک ۱۰ الی ۱۵٪ از ممانعت‌کننده‌های آلی مرکاپتنس و یا گلایکوگساناتام استفاده می‌شود.

در پالایشگاههای نفت مشکل خوردگی بیشتر به دلیل ارتباط با اسید کلریدریک، سولفید هیدروژن و برخی اسیدهای چرب بوجود می‌آید. برای رفع این مشکل بیشتر از امیدازولین، آلفتیک آمینها و پلی آمینها با غلظتهاي يين ۴ تا ۶ جزء در ميليون (ppm) استفاده می‌گردد.

جهت حفاظت فلزات غیر آهنی از ممانعت‌کننده‌های آلی نیتروژن و سولفوردار همانند آمینها، آنيلینها و پایریدین استفاده می‌شود. بنزیل تایبو اوسمینت و فرافرال نیز برای حفاظت مس و آلیاژهای آن استفاده می‌شود. فرافرال برای مس را حتی در اسید کلریدریک ۱۰۰٪ حفاظت می‌نماید. کیونولین هم جهت حفاظت آلومینیوم و همچنین تایبوریا برای حفاظت روی، کادمیوم و سرب استفاده می‌شود.

در مجاورت بخارات الكل، فنولها و هالوژنهای خوردگی اتفاق می‌افتد که جهت پیشگیری از خوردگی معمولاً از آمینها استفاده می‌شود. روغنها و روانکننده‌ها نیز در کنار ممانعت‌کننده‌های آلی دارای ترکیبات ضدآسیدکننده‌ی و ضدگرمایشی هستند.

صنایعی همانند نفت که با  $H_2S$  و  $CO_2$  در ارتباطند در مجاورت آب و بخصوص آب شور و دیگر ناخالصیها مشکلات ناشی از خوردگی را دو چندان می‌نمایند، ممانعت‌کننده‌هایی همانند نفتیک، آمینها و دی‌آمینها ( $(CH_2)_nNH$ ) بکار گرفته می‌شوند که  $R$  یک زنجیره هیدروکربوری و  $n = 2 - 10$  است.

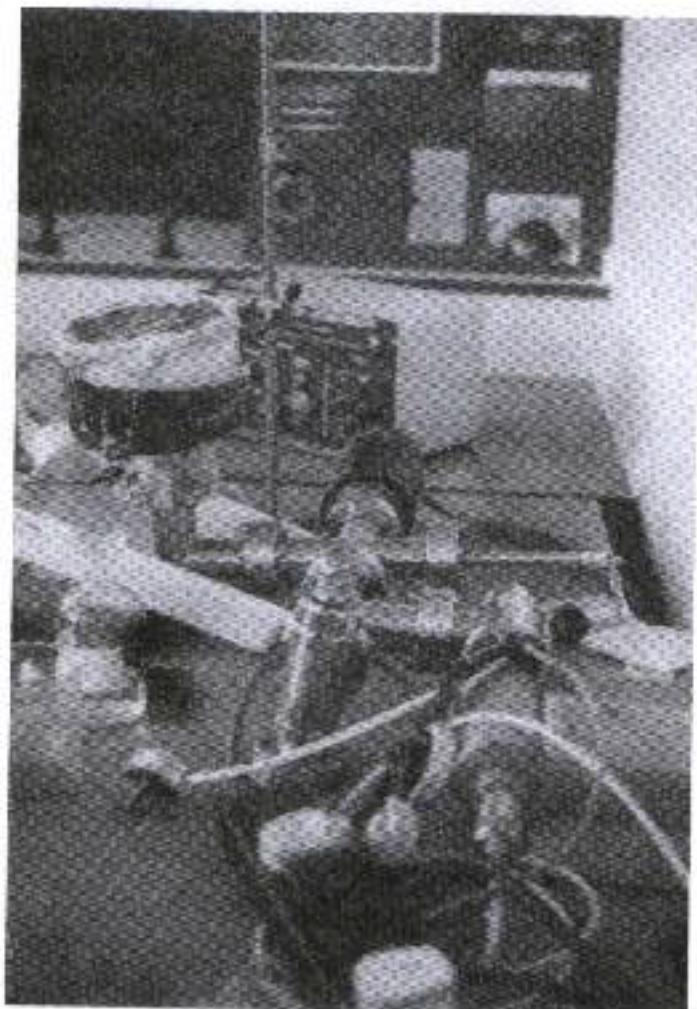
گاه جهت ازدیاد برداشت چاههای نفت از روش تزریق آب استفاده می‌شود. این امر می‌تواند باعث خوردگی شدید گردد، یکی از عوامل تشدید کننده خوردگی باکتریهای احیاء‌کننده سولفید می‌باشد، در نتیجه و جهت رفع این معضل در کنار استفاده از ممانعت‌کننده‌های نیتروژن دار  $[X^- : N(R_1R_2)(R_3R_4)^+]$ ، آمینها، سولفیدها و فسفاتها از باکتری کش‌ها هم استفاده می‌شود.

ممانعت‌کننده‌هایی که به صورت بخار در می‌آیند برای حفاظت از خوردگی دستگاهها و قطعات مهندسی که بخصوص در جعبه‌ها و فضاهای بسته قرار گرفته‌اند استفاده می‌شوند. از آنجایی که با افزایش رطوبت هوا به حدود ۶۰٪ و در مجاورت گازهای  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  خوردگی اتمسفری هم افزایش می‌یابد می‌بایست فضای اطراف از همین ممانعت‌کننده‌های قابل تبخیر پر شود. فشار این بخارات از  $10^{-4}$  تا  $1 mmHg$  متغیر است. فشارهای بالاتر باعث افزایش هزینه‌ها می‌گردد.

استفاده از آمینها جهت حفاظت فولاد و دی‌سیکلوهگزیل آمین نیترات برای کادمیوم، روی و سرب مناسب است. بنزووتری آزول هم برای محافظت از خوردگی مس بکار گرفته می‌شود.

## فصل چهارم

### بازرسی خوردگی و آزمونهای غیر مخرب



پبل الکتروشیمیایی جهت اندازه‌گیری سرعت نفوذ هیدروژن

## فصل ۴

### بازرسی خوردگی و آزمونهای غیر مخرب

جهت بررسی وضعیت قطعات و دستگاههای مهندسی بکار گرفته شده در صنایع؛ پالایشگاهها، کارخانجات و غیره می‌بایستی آزمایشات غیر مخرب (N.D.T. Non - Destructive Testing) انجام گیرند تا از خوردگی و فساد، ضخامت و یا احیاناً ترکهای ناشی از خوردگی و شکست آنان با اطلاع گشت. روش‌های بکار گرفته شده در آزمایشات غیر مخرب جهت بررسی خوردگی داخلی و یا خوردگی خارجی عموماً دقیق و معمولاً کم هزینه هستند این دستگاهها به عنوان عوامل اعلان خطر نیز استفاده می‌شوند تا به خصوص وقت تغییرات شرایط سینیتیکی و ترمودینامیکی ناشی از تغییرات فشار، دما، سرعت و غلظت بتوان پیشگیریهای لازم را به عمل آورد.

خوردگی با کاهش سطح مقطع میله‌ای، پیچی و یا غیره می‌تواند باعث عدم تحمل قطعه در برابر نیروهای وارد شده موجبات شکست را فراهم آورد. از طرفی خوردگی با ایجاد شیارها و یا حفره‌ها می‌تواند باعث ایجاد ترکهای خوردگی تنشی و یا خوردگی خستگی گردد. نقصهای موجود در قطعات می‌توانند ناشی از:

الف) نقصهای ناشی از ریخته‌گری: - مغزه بندی

- ناخالصیهای سریارهای

- حفره‌های محصور شده

- ترکها

**ب) ترکهای ناشی از مومنتاژ:** - ترکهای موبی زیرسطح

- ترکهای جوشکاری

- ترکهای عملیات حرارتی

- ترکهای ماشین کاری (تراشکاری)

- فشار بیش از اندازه

**ج) ترکهای در حین عملیات:** - تنش بیش از حد تسلیم

- خستگی

- خوردگی تنشی

- خوردگی خستگی

- سایش

- خزش

- فرتینگ

که در این ارتباط شاید از انواع میکروسکوپها و دستگاههای اندازه گیری خاص هم استفاده شود اما آن چه در این فصل بیشتر مورد تأکید قرار می گیرد، دستگاههای سنجش در حین جریان و به دور از جریان هستند که وابسته به طرز قرار گرفتن دستگاههای مهندسی واقع در کارخانجات به لحاظ فیزیکی، اندازه، جنس و غیره بکار گرفته می شوند.

**دستگاههای در حین جریان عبارتند از:** (On - Stream Monitoring Equipments)

۱- مقاومت سنج (Electrical Resistance)

۲- پلاریزاسیون خطی (Linear Polarization)

۳- هیدروژن یاب (Hydrogen Test Probe)

۴- مافوق صوت (Ultrasonic Testing)

۵- رادیوگرافی (Radiography)

۶- سنج pH (pH Instrument)

۷- ماورای قرمز (Infrared Thermograph)

۸- کوپن گذاری (Corrosion Coupon)

**و دستگاههای به دور از جریان:** (Off-Stream Monitoring Equipment)

## ۹- آکوستیک (Acoustic Emission Testing)

## ۱۰- جریان گردابی (Eddy Current Inspection)

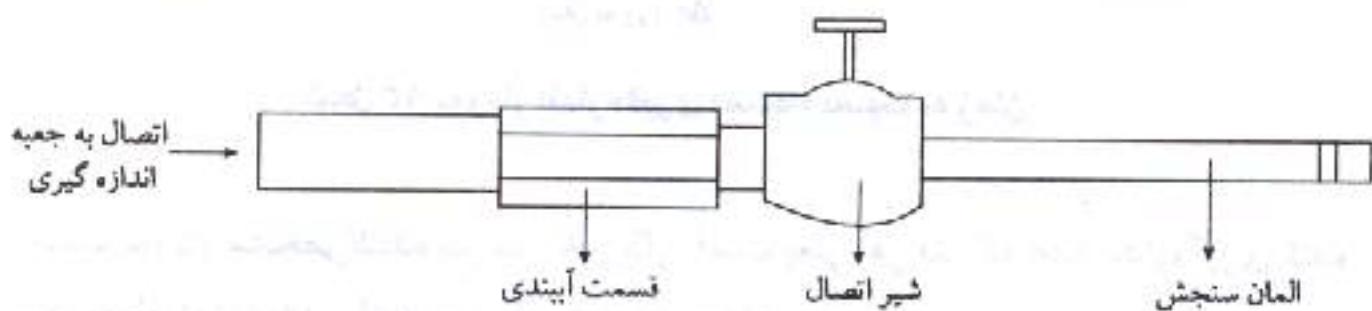
## ۱۱- روش مغناطیسی (Magnetic Particle Inspection)

## ۱۲- روش رنگ (Liquid Penetrant Inspection)

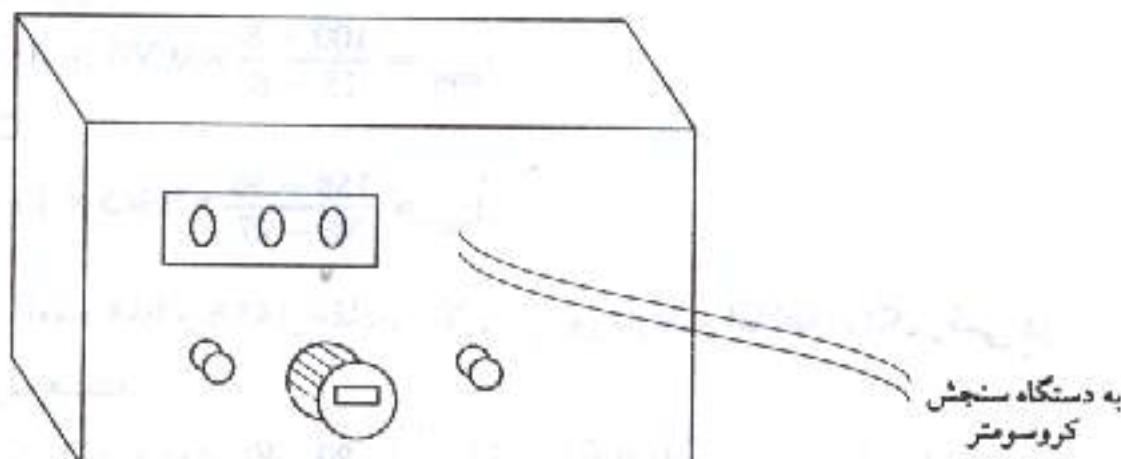
## ۱۳- روش‌های متفرقه (Miscellaneous Equipment)

## دستگاه‌های در حین جریان

۴- مقاومت سنج: دستگاه کروسومتر که یکی از انواع آن ساخت کارخانجات روربک (Rohrback) است (شکل ۹۱) و براساس مقاومت الکتریکی عمل می‌نماید. قطعه نشان داده شده در شکل از المان سنجش که معمولاً، لوله، سیم و یا یک برش فلزی است و همجنسباً فلز در حال خوردگی شدن می‌باشد ساخته می‌شود. زمانی که این المان در مجاورت سیال خورنده و یا گاز اکسید کننده‌ای قرار می‌گیرد واکنش الکتروشیمیابی انجام داده خوردگی می‌شود. نتیجتاً سطح مقطع آن کوچک گشته باعث افزایش مقاومت الکتریکی می‌گردد، که خود موجب تغییر جریان الکتریکی خواهد شد. اعدادی که بر روی جعبه اندازه‌گیری ثبت می‌گردند (شکل ۹۲) متناسب با ضخامت تغییر یافته المان سنجش خواهند بود.



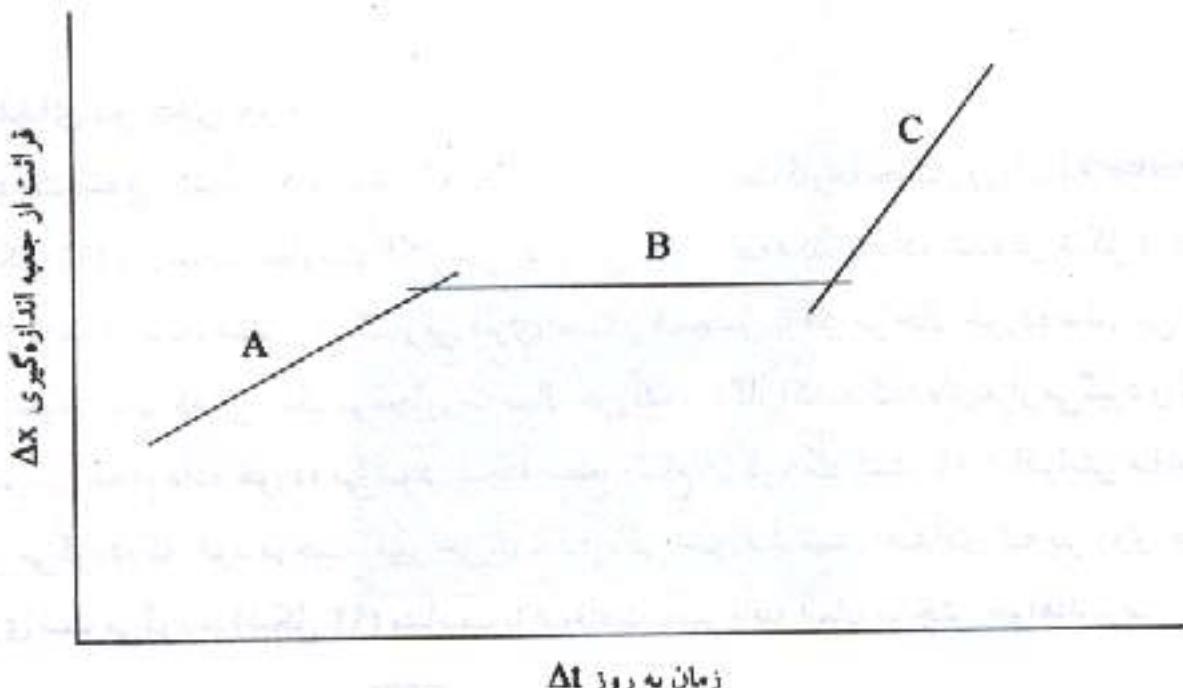
شکل ۹۱: دستگاه سنجش کروسومتر



شکل ۹۲: جعبه اندازه گیری کروسومتر

اعداد بدست آمده از جمعه اندازه گیری نسبت به زمان طبق شکل ۹۳ ترسیم شده از فرمول ذیل محاسبه سرعت خوردگی در قسمتهای مختلف نمودار انجام می گیرد:

$$\text{ثابت المان} \times 0.365 \times \frac{\Delta x}{\Delta t} \text{ mpy} = \text{سرعت خوردگی}$$



شکل ۹۳: نمودار اندازه گیری دستگاه نسبت به زمان

شیب نمودار مشخص کننده سرعت خوردگی است یعنی هر قدر که عدد اندازه گیری شده در یک مقطع زمان بیشتر باشد خوردگی شدیدتر خواهد بود:

- برای مثال در شیب A:

$$I_{mpy} = \frac{100 - 8}{15 - 8} \times 0.365 \times 10 = 10.4 \text{ mpy}$$

- برای شیب C:

$$I_{mpy} = \frac{158 - 98}{32 - 27} \times 0.365 \times 10 = 43.8 \text{ mpy}$$

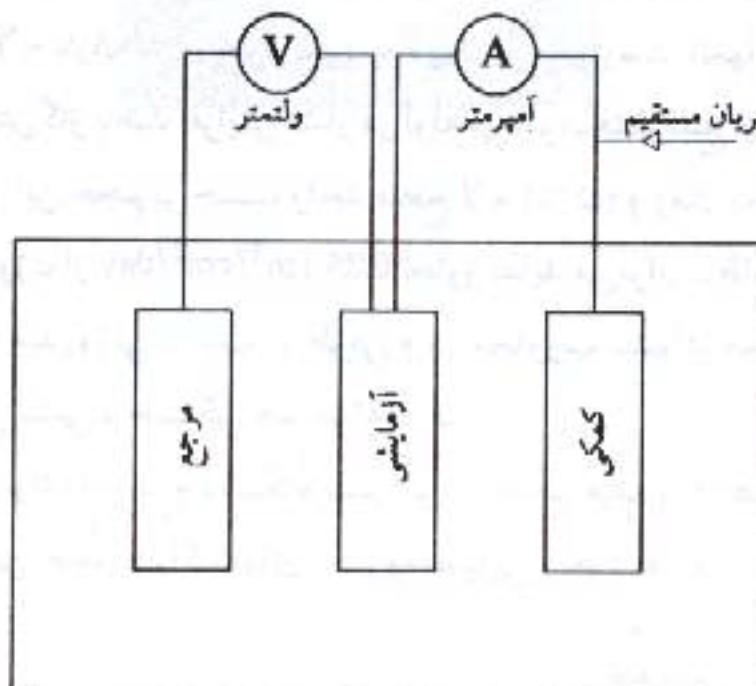
هر دو عدد بدست آمده 10.4 و 43.8 از مقادیر بالایی برخوردارند و اماً اعداد تک رقمی در نزدیک ۲ و ۳ قابل قبول هستند.

دستگاههای کروسومتر در اندازه های 40 و 80 میلیمتر قطر و با آکیازهای متنوعی منطبق با جنسهای مورد آزمایش ساخته می شوند. از آنجایی که جهت بررسی دقیق تر خوردگی گاه هفته ها وقت مورد نیاز

است تا داده‌های کافی کسب و ضبط شوند و یا در حین اندازه‌گیری و بر اثر خوردگی شدید توسعه می‌الی بسیار خورنده عمر المان سنجش آنقدر کاهش می‌یابد که دیگر ادامه آزمایش میسر نمی‌باشد، در نتیجه در هر دو مورد المان سنجش می‌بایست تعویض گردد، که این امر شیوه بازرسی را به زیر سؤال خواهد برد. به هر حال المانهای سنجش در دو نوع ثابت و قابل تعویض موجود بوده و تا فشارهای 600 psi و دماهای 100°C کاربرد دارند.

#### ۴-۲: دستگاه پلاریزاسیون خطی

یکی از انواع دستگاههایی که به روش پلاریزاسیون خطی عمل می‌نماید نوع پترولایت است، البته این نوع دستگاه می‌تواند با اسامی خاص دیگری هم در دسترس قرار گیرد لیکن اساس عملکرد همگی آنها بر حسب همان پلاریزاسیون خطی (یعنی یک تابع خطی از قطبی شدن) است. مدار الکتریکی این دستگاه طبق شکل ۹۴ از مهندس الکترونیک مرجع، آزمایشی و کمکی ساخته شده است.



شکل ۹۴: اصول طراحی دستگاه پلاریزاسیون خطی

قطعه مورد آزمایش از جنسی است که در حال خوردگی شدن است، الکترودهای کمکی و مرجع می‌توانند از دو فلز نجیب اماً متفاوت همانند Pt و Ag ساخته شده باشند. بدنه دستگاه هم از جنس فولاد کربنی و یا فولاد زنگ نزن ساخته می‌گردد.

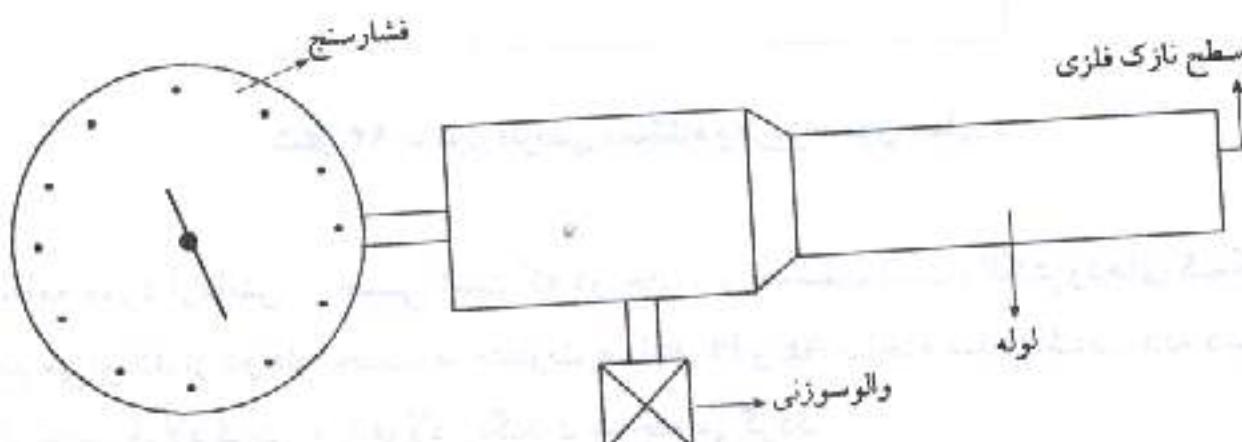
سرعت خوردگی به وسیله شدت جریان ماین دو الکترود آزمایشی و کمکی قابل اندازه‌گیری بوده،

این جریان یا کاتدی و در نتیجه حفاظت‌کننده و یا آندی و در نتیجه اکسید کننده است. این جریان توسط میکروآمپرمتری که معمولاً از قبل کالیبره شده است، شدت خوردگی را مستقیماً بر حسب  $\text{mpy}$  می‌سنجد. این دستگاه در هر نقطه از لوله، مخزن و غیره نصب و معمولاً تا فشارهای  $3000 \text{ psi}$  و در دمای  $400^\circ\text{C}$  بکار گرفته می‌شود. از مزایای این نوع دستگاه، اندازه‌گیری مستقیم و پیش‌بینی تأثیر دما، فشار، سرعت، غلظت و  $\text{pH}$  بر روی این نوع سنجش است.

### ۳-۴: دستگاه هیدروژن‌یاب

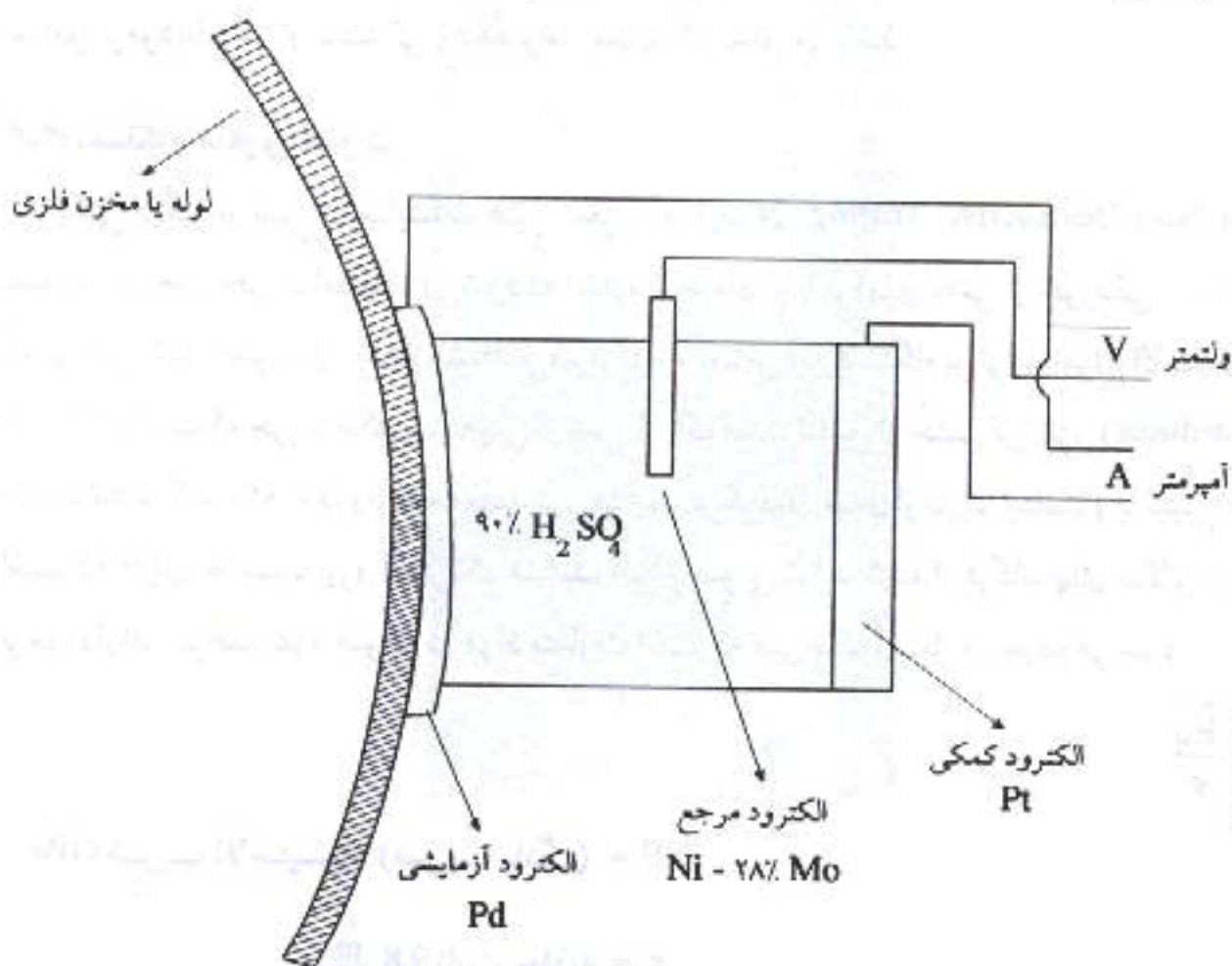
همانگونه که در فصل دوم این کتاب قيد گردید هیدروژن می‌تواند عامل تخریب قطعات مهندسی به طور مستقیم و یا غیرمستقیم باشد. پس اندازه‌گیری مقدار و حجم نفوذ یافته هیدروژن در صنایع بسیار پراهمیت است. دستگاههای موجود به دو شیوه مکانیکی و الکتروشیمیایی عمل می‌نمایند. نوع اول (شکل ۹۵) پروب هیدروژن‌یاب کوساسکو نام دارد، این دستگاه از لایه نازک فلزی ساخته شده که در مجاورت محیط خورنده قرار می‌گیرد. هیدروژن اتمی پس از رسیدن به سطح این دستگاه از لایه نازک فلزی عبور نمود به درون لوله می‌رسد. اتمها جمع شده ایجاد گاز هیدروژن نموده، افزایش گاز باعث افزایش فشار در لوله می‌شود، فشار سنج نیز حجم هیدروژن نفوذ یافته را اندازه می‌گیرد. این حجم بر حسب واحد سطح لایه (نازک) و زمان محاسبه می‌شود، که اگر حجم نفوذ یافته هیدروژن از  $0.25 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{day}$  تجاوز نماید می‌توان انتظار تشديد خوردگی را و احتمالاً به شکل تاول هیدروژنی داشت. از طرفی و در مجاورت تنشهای محوری و یا سیکلی به ترتیب امکان خوردگی تنشی و خستگی هم خواهد رفت.

البته یکی از مضرهای این نوع دستگاه نسبی بودن حجم هیدروژن نفوذ یافته است چرا که رابطه مستقیمی بین این حجم و واکنشهای الکتروشیمیایی وجود ندارد.



شکل ۹۵: دستگاه فشار سنج هیدروژن (نوع مکانیکی)

روش الکتروشیمیایی سنجش هیدروژن بر پایه همن پلاریزاسیون خطی بنیان گذارده شده است (شکل ۹۶).



شکل ۹۶: دستگاه سنجش هیدروژن به روش الکتروشیمیایی

الکترود آزمایش (آزمایشی) با ضخامت ۰.۰۱ اینچ از جنس پلادیوم (Pd) بوده که سرعت نفوذ هیدروژن در آن معادل با فولاد است، همچنین امکان تشکیل رسوب اکسیدی بر روی سطح آن که منجر به عدم نفوذ هیدروژن گردد ضعیف است.

الکترود مرجع هم معمولاً از جنس آلیاژ هستولی Ni + 28% Mo است، الکترود کمکی هم از جنس پلاتینیوم (Pt) است.

الکترولیت موجود در دستگاه اندازه‌گیری اسید سولفوریک با غلظت ۹۰٪ و به مقدار ۲۰ الی ۳۰ ml مدار، الکترود کمکی یعنی Pt را پلاریزه نموده باعث اکسید شدن هیدروژن طبق واکنش ذیل می‌گردد:



در نتیجه جریان اندازه‌گیری شده مابین الکترود آزمایش و الکترود کمکی معادل با مقدار جریان حاصل از اکسیداسیون هیدروژن است، معادل بودن و مساوی نبودن آن هم به دلیل آن است که نفوذ هیدروژن تابع عوامل ترمودینامیکی و سینیتکی و بخصوص سینیتیک سطح می‌باشد.

### ۳-۴: دستگاه ماقووق صوت

یکی دیگر از انواع آزمایشات غیر مخرب (Non-Destructive Testing: N.D.T.) است که بصورت در حین جریان استفاده می‌شود که اندازه ضخامتها و یا ترکهای ناشی از خوردگی را در اجسامی که توانایی انتقال صوت را داشته باشند می‌گیرد. پایه و اساس این دستگاه بر تولید امواج الاستیک صوتی قرار گرفته است که جریان الکتریستیک پس از عبور از یک مبدل تبدیل از جنس کوارتز، (Transducer) به صوت تبدیل گشته که به درون قطعه مهندسی هدایت می‌گردد. مبدل از باریم تیتانات و یا لیتیوم سولفات است که دارای خاصیت پیزو الکتریک هستند. امواج صوتی تولید شده از فرکانس‌های بالاتر از  $10^5 \text{ Hz}$  برخوردارند. سرعت نفوذ صوت در مواد متفاوت است که طبق فرمول ذیل منجیده می‌شود:

$$V = \sqrt{\frac{E\varphi}{\rho}}$$

ضریب الاستیتیک (ضریب یانگ)  $E$  GPa

$$g = 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

$$\varphi = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

البته فرمولهای پیچیده‌تری برای محاسبه سرعت صوت در قطعات ضخیم نیز موجودند. جدول ۱۲ سرعت نفوذ صوت در مواد مختلف را نشان می‌دهد، که فلزات میانگین سرعتی در حدود  $10^3 \times 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  را به خود اختصاص می‌دهند.

جدول ۱۲: سرعت صوت در چند ماده

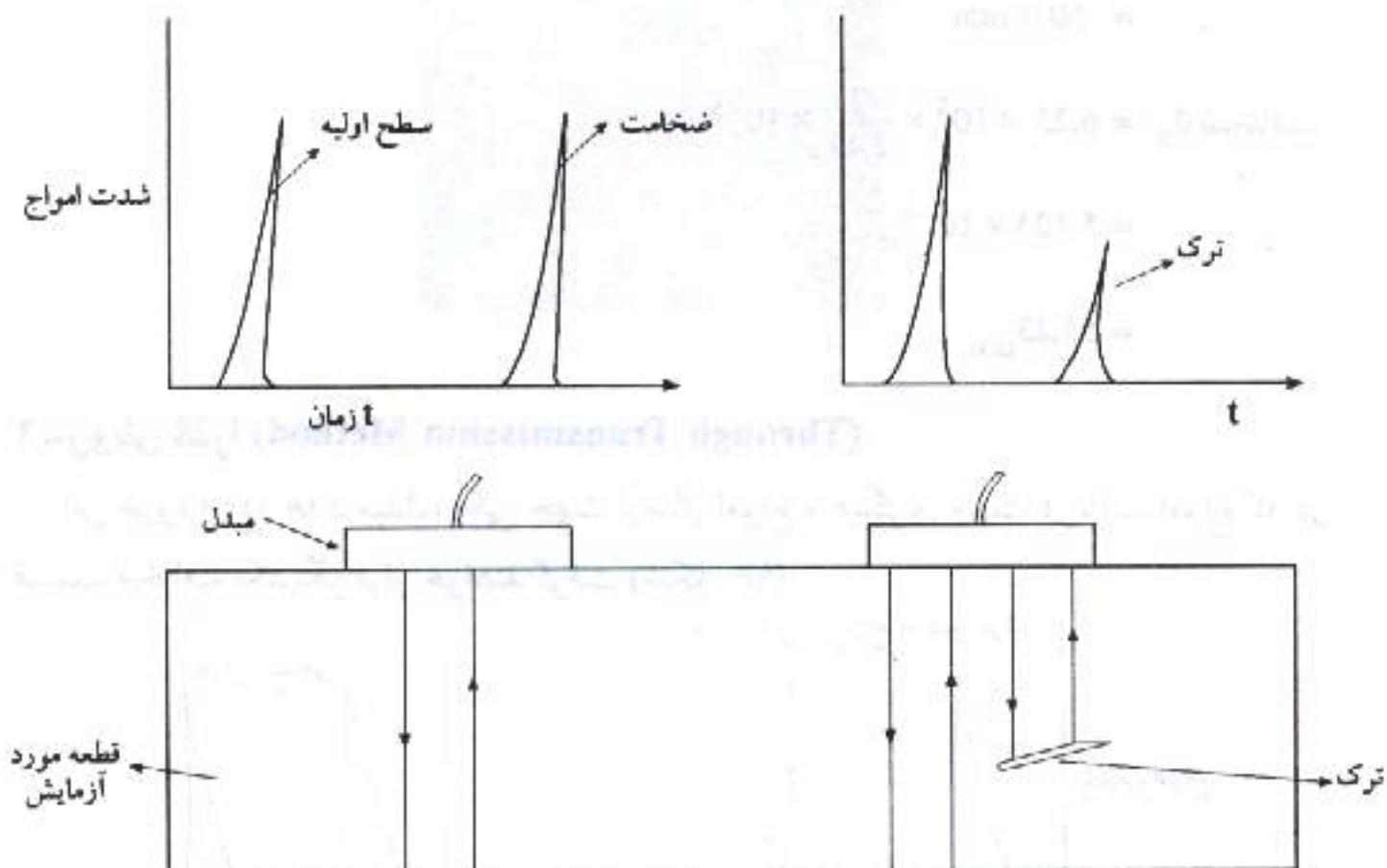
جنس	$\frac{V \text{m}}{\text{s}} \times 10^3$	$E \text{GPa}$	$\varphi \text{Mg/m}^3$
Al	6.25	70	2.7
فولاد زنگ نزن	5.74	210	7.9
Cu	4.63	127	8.96
Ni	6.02	209	8.9
پلی اتیلن	1.96	78	0.9
کوارتز	5.74	67	2.65

۳ شیوه انجام آزمایشات مافوق صوت عبارتند از:

### ۱-روش انعکاسی (Reflection Method)

امواج مافوق صوت پس از برخورد به سطح انعکاس می‌یابند، یعنی امواج تولید شده توسط مبدل همگنی به درون سطح فلز نفوذ نمی‌نمایند بلکه، مقداری از آن در بدو امر بازگشته که بر روی صفحه اسیلوسکوپ دیده خواهد شد.

مابقی که به درون قطعه نفوذ نموده‌اند پس از رسیدن به یک سطح تماس همانند: ترک و یا انتهای ضخامت مجدداً منعکس و بازمی‌گردند که با رسیدن به مبدل بر روی صفحه اسیلوسکوپ دیده خواهد شد (شکل ۹۷).



شکل ۹۷: چکونگی انعکاس امواج

با توجه به تصویر دریافتی بر روی اسیلوسکوپ و جایگاه برآمدگی (یک) از نظر فاصله زمانی می‌توان ضخامت و یا فاصله ترک را از سطح با استفاده از فرمول ذیل محاسبه نمود:

$$d = \frac{Vt}{2} = \text{فاصله}$$

زمان:  $s$

از جدول:  $V$

## مسئله

اگر برای قطعه‌ای از جنس آلومینیوم سه برآمدگی (پیک) در زمانهای به ترتیب  $V = \frac{m}{s} = 6.25 \times 10^3$ ,  $1.63 \times 10^{-5}$ ,  $2.44 \times 10^{-5}$  ثانیه بدست آیند ضخامت و جایگاه ترک را اگر باشد بدست آورید.

$$d_1 = 6.25 \times 10^3 \times \frac{0}{2} = 0 \text{ سطح}$$

$$d_2 = 6.25 \times 10^3 \times \frac{1.63}{2} \times 10^{-5} \\ = 5.09 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$= 50.9 \text{ mm}$$

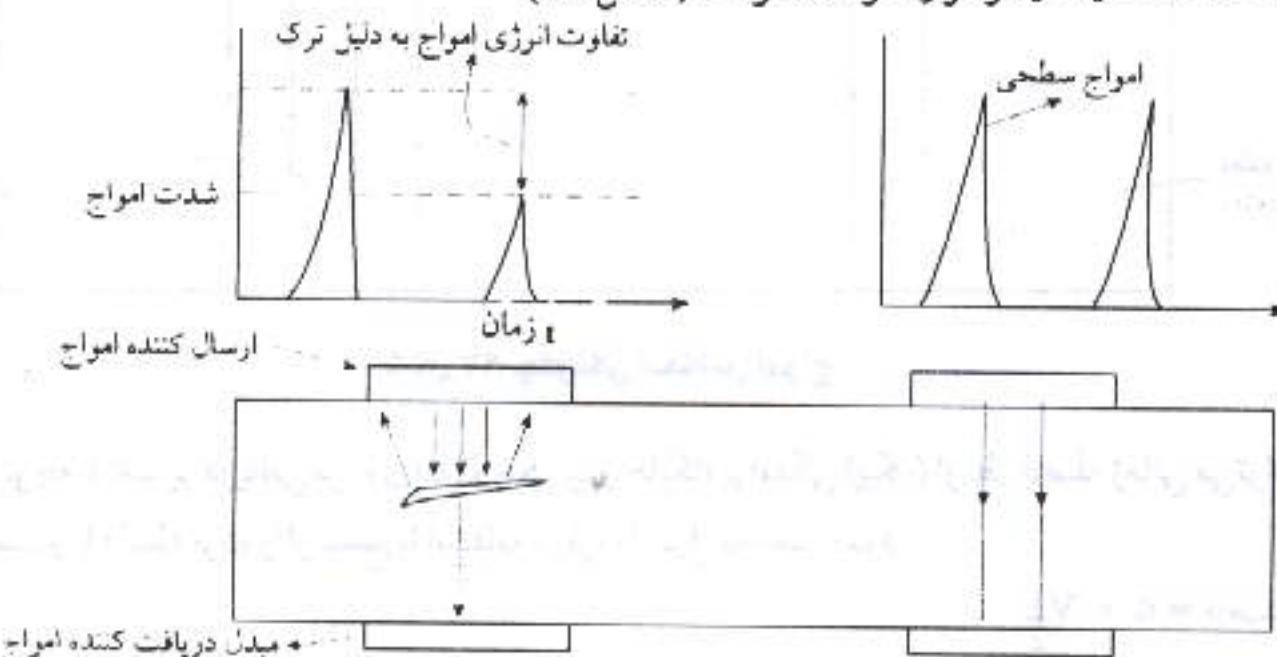
$$d_3 = 6.25 \times 10^3 \times \frac{2}{2.44} \times 10^{-5} \text{ ضخامت}$$

$$= 5.123 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$= 51.23 \text{ mm}$$

## ۲- روش گذرا (Through Transmission Method)

این شیوه از دو عدد مبدل، یکی جهت ارسال امواج و دیگری جهت دریافت امواج که در قسمت مخالف یکدیگر قرار خواهند گرفت (شکل ۹۸).

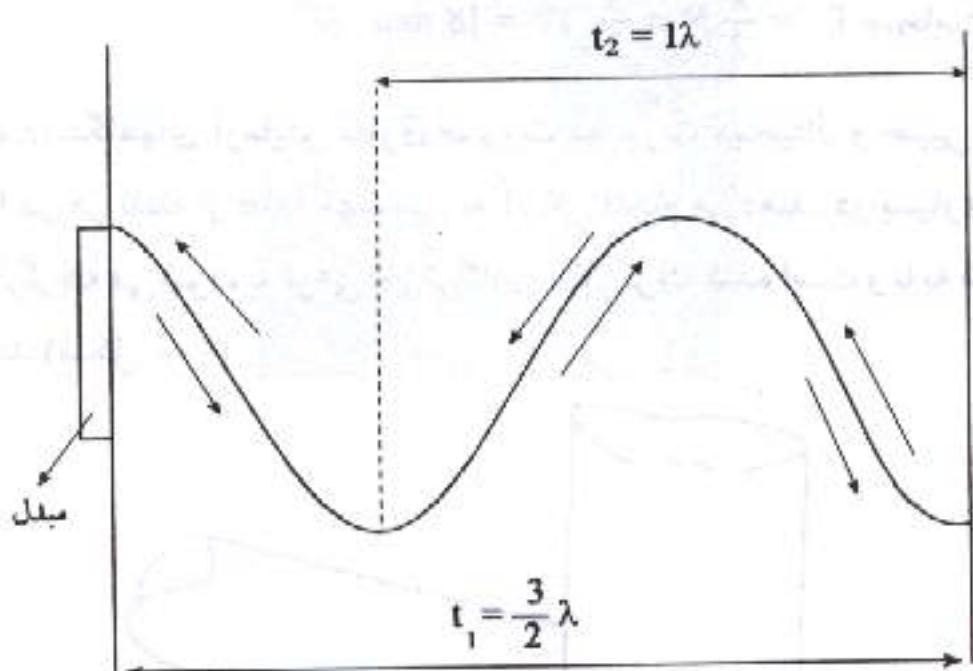


شکل ۹۸: دستگاه مافوق صوت روش گذرا

هر دو برآمدگی (پیک) اولیه و ثانویه بر روی صفحه اُسیلوسکوپ دیده خواهد شد انرژی از دست داده شده در برخورد با ترک به اندازه و متناسب با ترک خواهد بود.

### ۳-روش رزوونانس (Resonance Method)

هر دو روش فوق الذکر یعنی انعکاسی و گذرا از امواج مافوق صوت یا به اصطلاحی دیگر ذرات فونون (ذرات انرژی) استفاده می نمایند اما در روش رزوونانس از پدیده شبیه موج (Wave-like) استفاده می شود، که امواجی مداوم به صورت امواج الاستیک هستند که به قطعه تزریق می گردند (شکل ۹۹).



شکل ۹۹: روش رزوونانس که تولید امواج الاستیک می نماید

فرکانس امواج می باید به طریقی انتخاب گردد که ضخامت قطعه برابر با عددی ضربدر نصف طول موج باشد یعنی:  $\frac{N}{2} d = \text{ضخامت}$ . این روش فقط جهت اندازه گیری ضخامت استفاده می شود (آزمایش (چک) نمودن ضخامت) ولی واز آنجایی که اگر ترکی در مسیر این امواج باشد از بوجود آمدن ارتعاش (طول موج خاص) جلوگیری می نماید، موجودیت هرگونه ترک هم ثبت خواهد شد.

مسئله:

اگر جهت تشخیص ضخامت قطعه ای مسی (Cl) با استفاده از این شیوه، از فرکانسی برابر با 1213000HZ استفاده شود، 12 نصف موج تولید می شود.

$$V_{eu} = 3.72 \times 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad \text{سرعت صوت در مس}$$

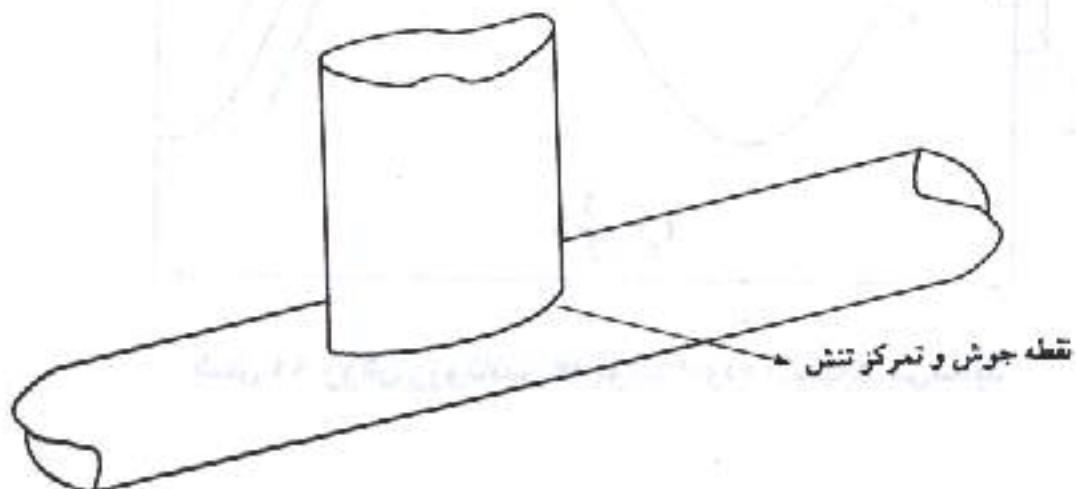
$$\frac{\text{سرعت}}{\text{طول موج}} = \frac{V}{\lambda} = \text{افرکانس}$$

$$\therefore \lambda = \frac{V}{f} = \frac{3.72 \times 10^3}{1213000} = 3 \text{ mm}$$

$$\frac{\lambda}{2} = 1.5 \text{ mm}$$

$$T = \frac{\lambda}{2} \cdot N = \frac{3}{2} \cdot 12 = 18 \text{ mm}$$

امروزه دستگاههای آزمایش ماقوّق صورت بصورت دیجیتال و جیبی موجودند و کار سنجش را در هر نقطه از قطعه مهندسی به آسانی انجام می‌دهند. در بسیاری از موارد که این شیوه به کارگرفته می‌شود، به نوعی جوشکاری بکار گرفته شده است و یا به شکلی نقاط تمرکز تنش هستند (شکل ۱۰۰).



شکل ۱۰۰: اتصالات جوشکاری شده.

#### ۵-۴: اشعه ایکس (X - Ray)

برخورد اشعه با طول موجها و انرژیهای متفاوت با مواد باعث ایجاد خواص خاص فیزیکی گردیده، اشعه‌ها جذب شده، تغیر رنگ ایجاد نموده، نور فلورنس آزاد شده و یا باعث ایجاد تغییرات الکترونیکی می‌گردند. می‌توان از این خواص در تشخیص نقاط حساس همانند ترکها و حبابها در قطعات مهندسی استفاده نمود.

انرژی اشعه با استفاده از فرمول پلانک (Plank) محاسبه می‌گردد:

$$E = h\nu = \frac{h.c}{\lambda}$$

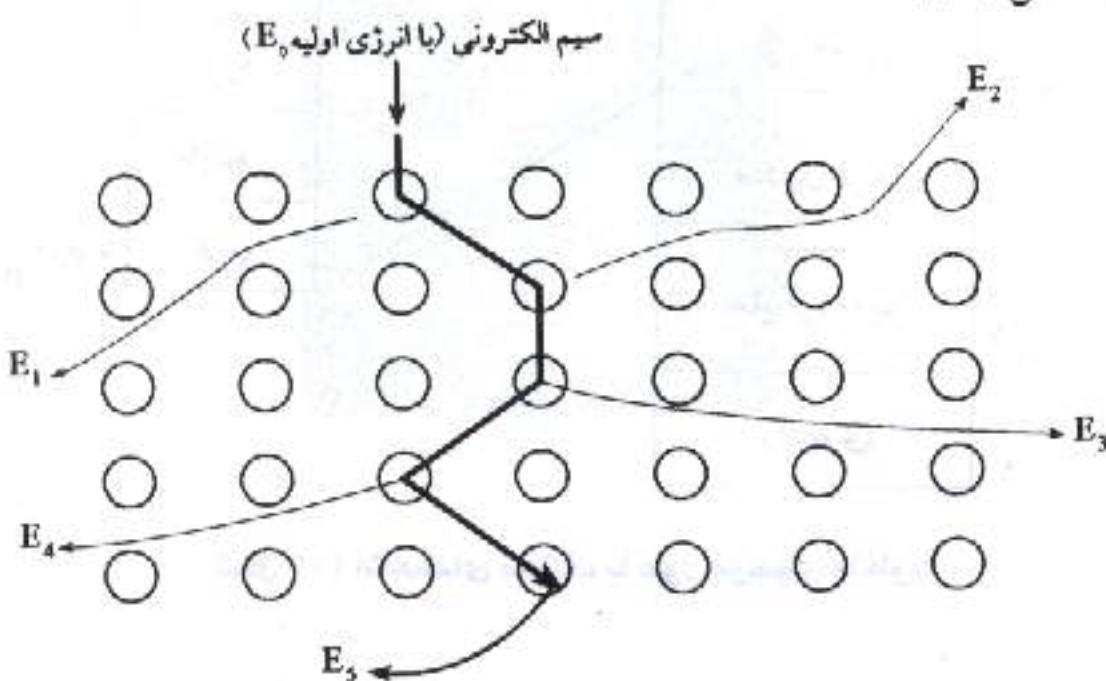
انرژی J: E

ثابت پلانک h:  $6.62 \times 10^{-34}$  J.S

سرعت نور C:  $3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>

طول موج λ: m

پس از برخورد یک بیم الکترونی به یک ماده هادی، اشعه‌های بالانرژی‌های متفاوت آزاد می‌شوند: شکل ۱۰۱:



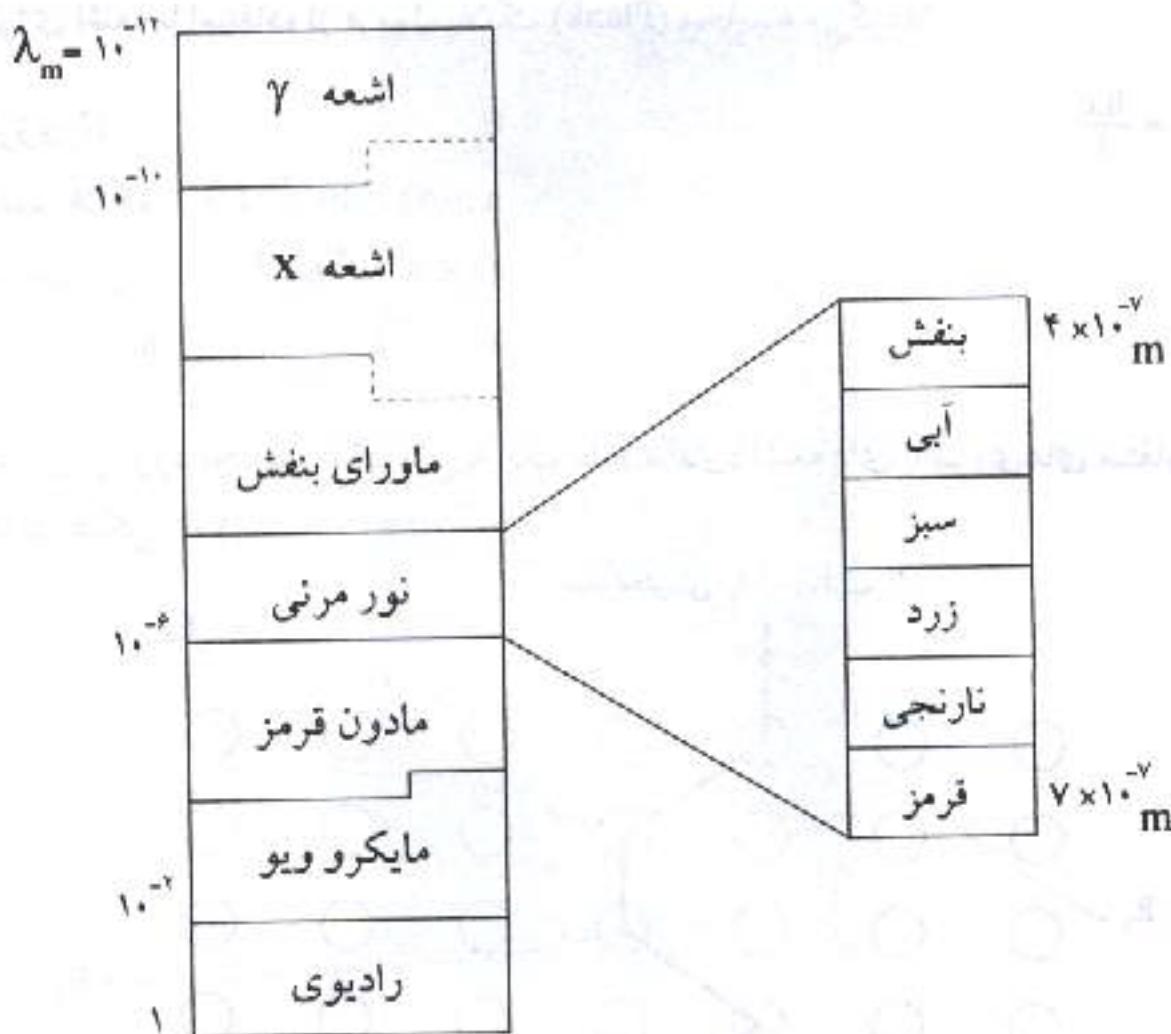
شکل ۱۰۱: برخورد بیم الکترونی و آزاد شدن اشعه‌های متفاوت

پس از این برخورد، اشعه‌های مختلفی ایجاد می‌گردند:

$$E_0 = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \dots$$

این اشعه‌ها دارای طول موج‌های مختلفی هستند: شکل ۱۰۲.

اما اشعه X که در آزمونهای غیر مخرب کاربرد فراوان دارد تشعشعی با طول موج‌های بسیار کوتاه دارد که به هنگام عبور از قطعه مهندسی با ساختمانی ناهمگن به مقدار غیریکسان جذب فازهای مختلف گردیده برخورد اشعه‌ای که از قطعه عبور نموده و با فیلم برخورد می‌نماید از شدت متغیری برخوردار است در نتیجه می‌توان به جزئیات درون قطعه مهندسی پی برد.

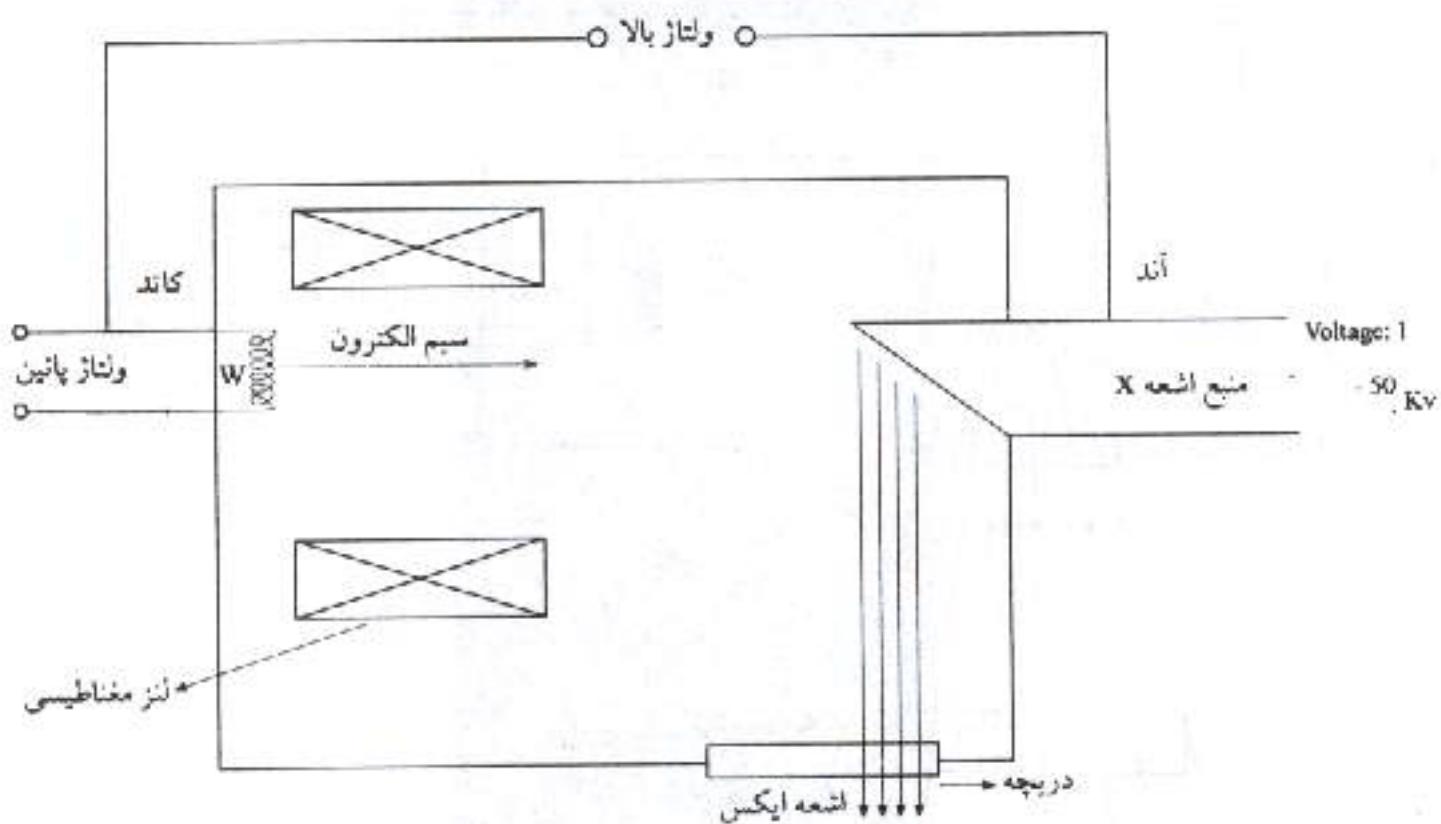


شکل ۱۰۲ اشعه‌های مختلف با طول موجه‌ای متفاوت

پس فیلم ظاهر شده متاثر از چگالی، خواص فازها و ضخامت قطعه و احياناً ترکها خواهد بود. می‌توان نوشت که قسمتهایی از فیلم که تاریکترند بیشتر تحت تأثیر اشعه بوده‌اند و آن نقاطی که در جسم (قطعه مهندسی) جذب بیشتری داشته‌اند در فیلم روشنتر هستند. پس حفره‌ها و ترکهای درون قطعات بر جذب تشعشع تأثیر گذارده می‌توان از این پدیده جهت یافتن عیوب و بازرسی فنی قطعات استفاده نمود.

در حین استفاده تابش اشعه X می‌بایستی به شدت تحت کنترل قرار گیرد چراکه در صورت تابیدن مستمر به بدن باعث عارضه‌های جسمانی خواهد شد. اشعه ایکس بوسیله تفنگ الکترونی لوله کاتدی (Cathode Ray Tube) (شکل ۱۰۳) تولید می‌گردد:

الکترونهای تولید شده در کاتد توسط ولتاژ بسیار بالای مابین آند و کاتد به سمت آند شتاب گرفته که پس از برخورد با آند تولید اشعه X می‌نمایند. معمولاً هر دو قطعه فلز آند و کاتد از جنس تانگستن ساخته می‌شوند (دماه ذوب تانگستن  $3380^{\circ}\text{C}$  است).



شکل ۳:۱: تفنگ الکترونی (لوله کاتدی)

شدت اشعه تولید شده  $I_0$  به سه فاکتور بستگی دارد:

۱- هر قدر که ولتاژ منبع (لوله) بیشتر باشد اشعه X شدت بیشتری خواهد داشت.

۲- هر قدر که فاصله منبع و فیلم بیشتر باشد شدت اشعه X کمتر خواهد شد.

۳- افزایش جریان منبع (لوله) باعث افزایش شدت اشعه ایکس خواهد شد.

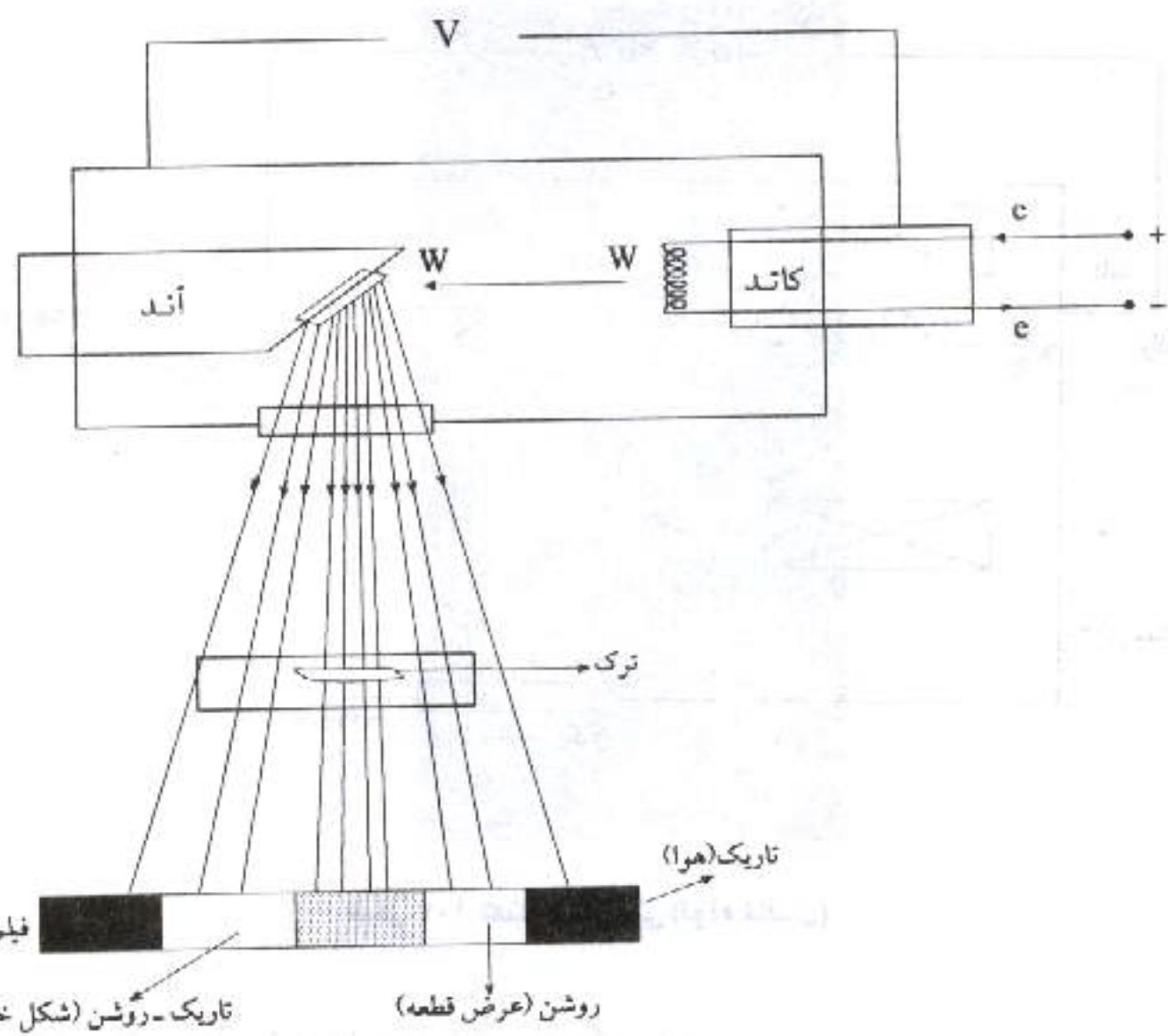
اشعه ایکس پس از عبور از قطعه مهندسی فیلم را متأثر خواهد ساخت شکل ۴:

شدت (مقدار) اشعه ایکس نفوذ یافته ( $I$ ) بستگی به ضریب جذب ( $\mu$ ) و ضخامت ( $X$ ) در کنار شدت اولیه اشعه  $I_0$  دارد؛ این شدت واحد ندارد:

$$I = I_0 \exp(-\mu X) = I_0 \exp(-\mu_m \varphi X)$$

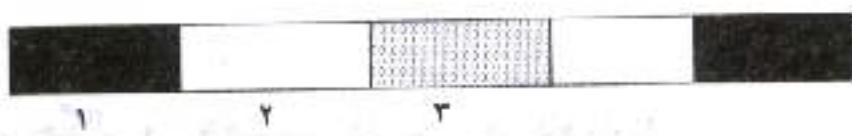
$$\therefore \mu = \mu_m \varphi$$

که البته  $\varphi$  همان چگالی و  $\mu_m$  ضریب جذب جرمی نام دارند.



شکل ۴: چگونگی متأثر شدن فیلم توسط اشعه ایکس

مسئله: قطمه‌ای مسی با ضخامت  $25 \text{ mm}$  و نقص حبابی با ضخامت  $6.25 \text{ mm}$  حاوی هوا در مقطعه ۳ موجود است. محاسبه نمائید آرا در نقاط ۱، ۲، ۳ و ۴ اگر فاصله فیلم تامینع  $\lambda = 0.098 \text{ } \text{\AA}$  و  $762 \text{ mm}$



شکل مسئله

حل:

در هوا:

(مقدار  $f : O_2 / N_2$ )

$$\begin{aligned}\mu_m &= f_{O_2} \mu_m^{O_2} + f_{N_2} \mu_m^{N_2} \\ &= (0.2 \times 0.144 \times 10^2) + (0.8 \times 0.143 \times 10^2) \\ &= 0.143 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{Mg}\end{aligned}$$

(چگالی  $\varphi : O_2 / N_2$ )

$$\begin{aligned}\varphi_{air} &= f_{O_2} \varphi_{O_2} + f_{N_2} \varphi_{N_2} \\ &= (0.2 \times 1.33 \times 10^{-3}) + (0.8 \times 1.16 \times 10^{-3}) \\ &= 1.19 \times 10^{-3} \text{ Mg m}^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{I}{I_0} &= \exp(-\mu_m \varphi X) \\ &= \exp(-14.3)(1.19 \times 10^{-3})(0.762) \\ &= \exp(-0.013) \\ &= 0.987\end{aligned}$$

يعنى تقریباً جذبی در هوا صورت نمی‌گیرد:

ضخامت فلز:

$$\begin{aligned}\mu_m^{cu} &= 0.325 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \\ \frac{I}{I_0} &= \exp(-\mu_m \varphi \cdot X) \\ &= \exp(-32.5)(8.96)(0.025) \\ &= \exp(-7.28) \\ &= 6.89 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

پس تقریباً هیچ اشعه‌ای عبور نمی‌نماید.

نقص حبابی: ۳:

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= \exp(-\mu_m \varphi X) \\ &= \exp(32.5)(8.96)(0.01875) \\ &= \exp(-5.46) \\ &= 4.25 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

از آنجایی که تقریباً ده برابر بزرگتر است (از ۲) فیلم را تاریکتر می‌نماید.

حساسیت دستگاه اندازه‌گیری توسط اشعه  $X$  به درصد سنجیده شده برابر است با:

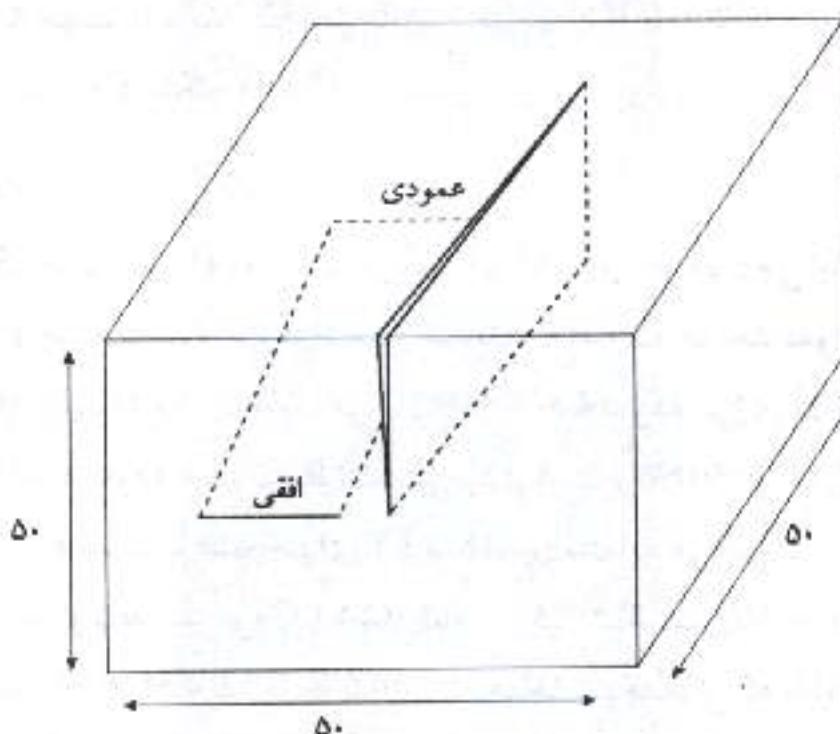
$$\frac{\Delta X}{X} \times 100 = \% \text{ حساسیت}$$

که  $X$  ضخامت قطعه و  $\Delta X$  کمترین تغییرات در ضخامت که قابل اندازه‌گیری باشد یا همان کوچکترین ترک و یا نقص است. یعنی اگر این حساسیت برابر با ۳% باشد به ترتیب کوچکترین ترک قابل اندازه‌گیری برای ضخامت‌های ۰.۷۵ و ۰.۲۵ میلیمتر برابر با ۰.۷۵ و ۰.۲۵ میلیمتر خواهد بود. شکل و اندازه و خواص فیزیکی ترکها و نقصهای نهانی در قطعه بر روی امکان تشخیص آنها تأثیر خواهد گذاشت. اگر اندازه ترک بیشتر از حداقل اندازه (حساسیت) باشد پس قابل اندازه‌گیری خواهد بود. اگر ترک و یا ذرات ترکیبی همانند  $MnS$  در جهت موازی با تابش اشعه ایکس قرار گیرند احتمال تشخیص آنها بر روی فیلم ضعیف است. اما اگر در راستای عمود به اشعه‌ها باشند دیده خواهند شد (به شکل ذیل مراجعه شود).

### مثال

با در نظر گرفتن قطعه‌ای آلومینیومی با اندازه‌های را برابر  $50 \times 50 \times 50$  و داشتن ترکهای عمودی و افقی به ترتیب با اندازه‌های  $0.1_{mm}$  و  $0.1_{mm}$  شدت اشعه  $X$  تابیده شده بر روی فیلم را محاسبه نمایید.

$$\varphi_{Al} = 2.7 \frac{Mg}{m^3}, \mu_m^{Al} = 0.156 \times 10^2 \frac{m^2}{Mg}$$



شکل:

حل:

شدت بدون ترک

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= \exp(-\mu_m \varphi x) \\ &= \exp(-15.6)(2.7)(0.05) \\ &= \exp(-2.1) \\ &= 0.12 \end{aligned}$$

ترک افقی

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= \exp(-15.6)(2.7)(50 - 0.1) \times 10^{-3} \\ &= \exp(-2.1) \\ &= 0.12 \end{aligned}$$

ترک عمودی

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= \exp(-15.6)(2.7)(50 - 30) \times 10^{-3} \\ &= \exp(-0.84) \\ &= 0.43 \end{aligned}$$

دستگاه اشعه X جهت آزمایش قطعات با ضخامت‌های ۰.۱۲۵ تا ۰.۷۵ اینچ استفاده می‌شود و نیاز به برق شهری دارد و دستگاه ماهیتاً از حجم زیادی برخوردار است.

#### ۴-۴: اشعه کاما (γ)

این اشعه از یک ماده رادیو اکتیو و پس از بعباران الکترونی بوجود می‌آید، اشعه γ از اشعه X پرانرژی‌تر است و وابسته به منبع تولید اشعه و شدت آن تفاوت خواهد نمود.

کبالت ۶۰ (Co) تولید اشعه γ با طول موج  $\lambda_{\text{av}} = 0.009 \times 10^{-6} \text{ m}$  نموده انرژی آن  $E_{\text{av}} = 1.33 \times 10^6 \text{ eV}$  است که به مراتب از اشعه X تولید شده توسط تانگستن بیشتر است  $E_w = 0.098 \times 10^6 \text{ eV}$ . کبالت جهت بررسی قطعات با ضخامت‌های ۲.۵ تا ۸ اینچ استفاده می‌شود.

انرژی تولید شده توسط سیزیوم ۱۳۷ (Cs) کمتر از کبالت است  $E_{\text{Cs}} = 0.66 \times 10^6 \text{ eV}$  و برای ایندیوم ۱۹۲ (In) بین  $0.31 \times 10^6$  تا  $0.6 \times 10^6$  است. ضخامت قطعاتی که با ایندیوم ۱۹۲ سنجیده می‌شوند بین ۰.۲۲ تا ۳.۵ اینچ است.

این دسته از دستگاهها بصورت قابل حمل موجودند و از برق شهری استفاده نمی‌کند. شدت تابش اشعه γ با گذشت زمان کاهش می‌یابد، این کاهش را با نیمه عمر اشعه طبق فرمول ذیل محاسبه می‌نمایند:

$$\text{ثابت کاهش عمر} = \lambda \\ \text{زمان} = t$$

نیمه عمر (یا Half life) مدت زمانی است که ۱ به ۰.۵ کاهش می‌یابد و برای کبالت ۵.۲۷ سال و برای ایندیوم ۷۴ سال است. معمولاً پس از گذشت دو مدت زمان نیمه عمر دیگر منبع مناسب کار نیست و می‌بایستی تعویض گردد. مسئله

بدست آورید ثابت کاهش عمر کبالت ۶۰ را اگر  $t = 5.27$  سال؛ حل:

$$I = I_0 \exp(-\lambda t) \quad \text{و} \quad t = 5.27$$

$$0.5 I_0 = I_0 \exp(-5.27\lambda)$$

$$0.5 = \exp(-5.27\lambda)$$

$$\ln(0.5) = -5.27\lambda$$

$$\lambda = \frac{-0.693}{-5.27}$$

$$= 0.311 / \text{year} = 4.15 \times 10^{-9} / \text{s}$$

دستگاههای رادیوگرافی به صورت کلی جهت تشخیص خوردنگی و سایش در زانوها، نقاط جوش، لوله‌ها و غیره کاربرد دارند، اما خرید این چنین دستگاههای هزینه نسبتاً بالایی را در برداشت و نیاز به نیروی متخصص و ماهر دارد.

#### ۷-۴ دستگاه پ هاش سنج (pH)

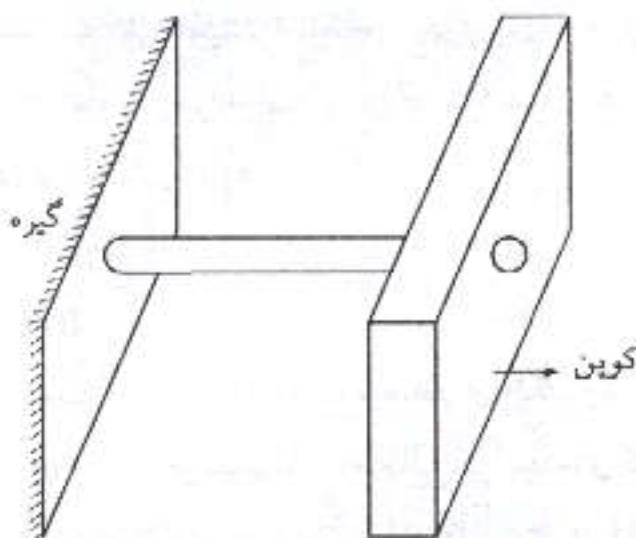
از دیرباز اندازه pH معیار سنجش شدت و ضعف محیط‌های الکتروشیمیایی به حساب آمده است. با تعیین و تعقیت عدد pH می‌توان از تغییرات احتمالی فرآیندهای که موجب تغییر شدت خوردنگی می‌شوند با اطلاع گشت در نتیجه مهندسین باید قلمروی از pH را انتخاب نمایند که فلز در آن محدوده خوب عمل نموده بتوان با استفاده از نمودار پوریه (شکل ۱۳) با دقت نظر بیشتری عمل نموده و پی برد که در کدامین pH چه واکنشی و چه رسوبی اتفاق می‌افتد.

دستگاه pH سنج از دو قسمت الکترود pH و جعبه الکترونیکی تشکیل شده است. که با استفاده از محلولهای بافر (Buffer) که به عنوان استاندارد استفاده می‌شوند دستگاه تنظیم می‌گردد (معمولًاً با در نظر داشتن دو عدد  $pH = 4$  و  $pH = 7$  این عمل صورت می‌پذیرد).

گاه دستگاه سنجش pH قابلیت تنظیم شدن در دمای که آزمایش در آن صورت می‌پذیرد را هم دارد، که این عمل دقت سنجش pH را بالا می‌برد. کلاً با چند بار سنجش و محاسبه میانگین عده‌های بدست آمده خطا در اندازه گیری نیز کاهش می‌یابد. از آنجایی که امکان خشک شدن الکترود pH در هوا می‌رود، این الکترود همیشه در محلول مخصوصی نگهداری شده و یا در پوشش آن گذارده می‌شود.

#### ۸-۴ کوین گذاری

کوین گذاری یکی از کم هزینه‌ترین و کاربردی‌ترین شیوه‌های بررسی خوردنگی است که در صنعت کاربرد فراوان دارد. کوینها که از جنس قطعات مهندسی مورد آزمایش ساخته شده‌اند در جایگاهی خاص و بدون هرگونه ارتباط گالولائیک با اطراف و در معرض خوردنگی و در مجاورت سیال قرار می‌گیرند. اندازه کوین و کیفیت سطح آن طبق استانداردهای موجود بین‌المللی رعایت شده، معمولاً وزن از دست رفته است که اندازه گرفته می‌شود و در فرمولهای همانند ذیل قرار گرفته تا سرعت خوردنگی محاسبه گردد. جهت این عمل پس از خارج نمودن کوین از محلول آنرا نمیز می‌نمایند و دوباره وزن می‌کنند. شکل ۱۰۵ یک کوین را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰۵: کوپن و گیره

سرعت خوردگی بر حسب m.p.y:

$$m.p.y = \frac{534W}{D.A.t}$$

وزن از دست رفته: W

چگالی  $\frac{g}{cm^3}$

سطح مقطع  $in^2$

زمان t

## دستگاههای بدور از جریان

### ۴-۹ آکوستیک سنجی (Acoustic Emission Testing)

این نوع آزمایش بخصوص جهت ارزیابی مخازن تحت فشار بکار گرفته می‌شود. پایه و اساس کار این نوع دستگاه بر آزادشدن انرژی کرنشی (Strain Energy) بهنگام پیشروی ترک و یا تغییرات فازها بنیان نهاده شده است. این انرژی که ماهیتاً امواج تنفسی الاستیکی هستند دارای فرکانس بالا بوده و شبیه به امواج زلزله هستند. این انرژی (امواج) و تیجتاً تغییرات در آن توسط یک مبدل دریافت شده و به جریان الکتریستیک تبدیل می‌گردد تا میزان از طریق یک آمپلی‌فایر (تقویت‌کننده) هدایت گردیده و نهایتاً ثبت شود.

با این شیوه ترکهای ریز تا  $10^{-6} mm \times 25$  قابل دریافت می‌باشند که جهت تشخیص ترک در

مواد غیرفلزی هم بکار می‌رود.

بخصوص در صنایع هوا - فضا از این شیوه استفاده می‌شود. دستگاه سنجش اکوستیکی بهنگام انجام آزمایشات هیدرواستاتیکی مخازن بر روی نقاط حساس بدنه (نقاط جوش، پرج شده و غیره) قرار می‌گیرد تا تغییرات انرژی حاصل از احیاناً پیشروی ترک را منعکس نماید. امروزه نتایج بدست آمده توسط کامپیوتر بررسی می‌گردند. اما این نوع از دستگاهها از هزینه بالایی برخوردارند.

#### ۱۰-۴ آزمایش جریانهای گردابی (Eddy Current)

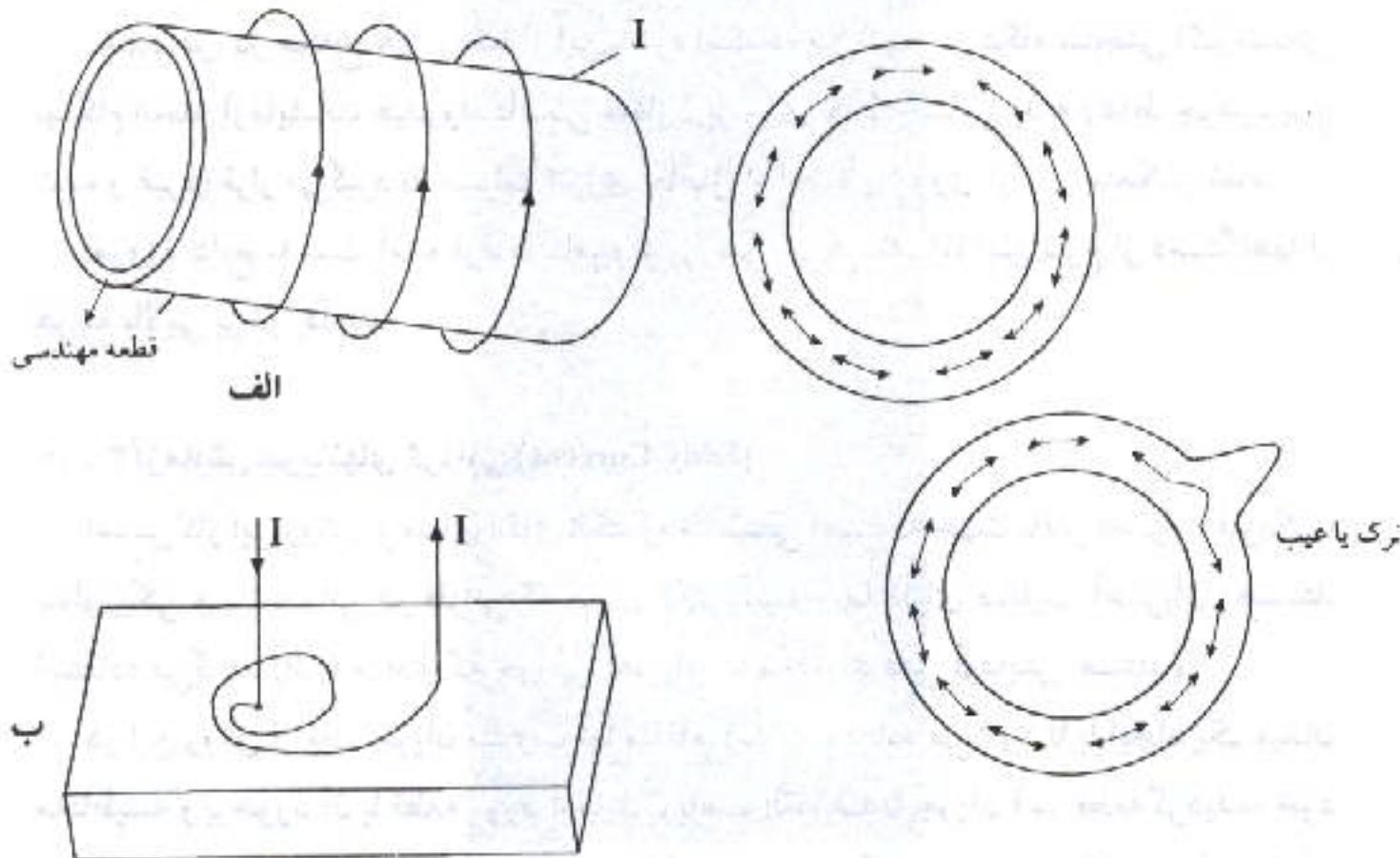
اساس کار این روش بر مبنای القای الکترومغناطیسی است که جهت یافتن تغییرات فیزیکی، متالوژیکی و ساختمانی در فلزاتی که هادی الکتریسیته و یا دارای قابلیت آهنربایی هستند استفاده می‌گردد (البته موادی که خواص آهنربایی هم ندارند قابل آزمایش هستند).

در این روش از یک جریان متناوب اما منقطع (AC) استفاده می‌شود تا با ایجاد یک میدان مغناطیسی و برخورد آن با قطعه مورد آزمایش، باعث القاء شدن جریان I در قطعه گردیده، خود این جریان القاء شده باعث ایجاد میدان مغناطیسی جدیدی گردیده تا با میدان مغناطیسی اولیه برخورد نماید. این برخورد باعث بوجود آمدن تغییراتی در میدان اولیه مغناطیسی می‌گردد که اندازه گیری این تغییرات اطلاعاتی را راجع به قطعه مهندسی عاید خواهد نمود. ایجاد میدان مغناطیسی‌ای که قطعه به درون آن هدایت می‌گردد توسط دو شیوه متفاوت انجام می‌گیرد (شکل ۱۰۶).

جهت هرچه حسامتر شدن این روش می‌توان اندازه و شکل سیم پیچ را بهینه نمود و یا طرز قرار گرفتن قطعه را و یا فرکانس و شدت جریان را به گونه‌ای تنظیم نمود که بهترین انعکاس و نتیجه حاصل گردد. این انعکاس بستگی به قابلیت شدت‌گذار مغناطیسی در قطعه مهندسی (Magnetic Permeability) داشته می‌تواند آنقدر صحیح و دقیق تنظیم شود که حتی مشخص نماید که آیا عملیات حرارتی به طور دقیق صورت پذیرفته است و یا خیر.

از دیگر قابلیتهای این شیوه تعیین ضخامت پوشش‌های آبکاری شده و یا تشخیص ترکهای سطحی است، جریانهای گردابی، بخصوص در فرکانس‌های بالا، قابلیت نفوذ به داخل قطعه را ندارند.

این آزمایش در مقایسه با دیگر روشها سریع است و تعداد زیادی قطعه در مدت زمانی کوتاه بررسی می‌شوند به همین دلیل از نظر اقتصادی مقرر نمی‌باشد.



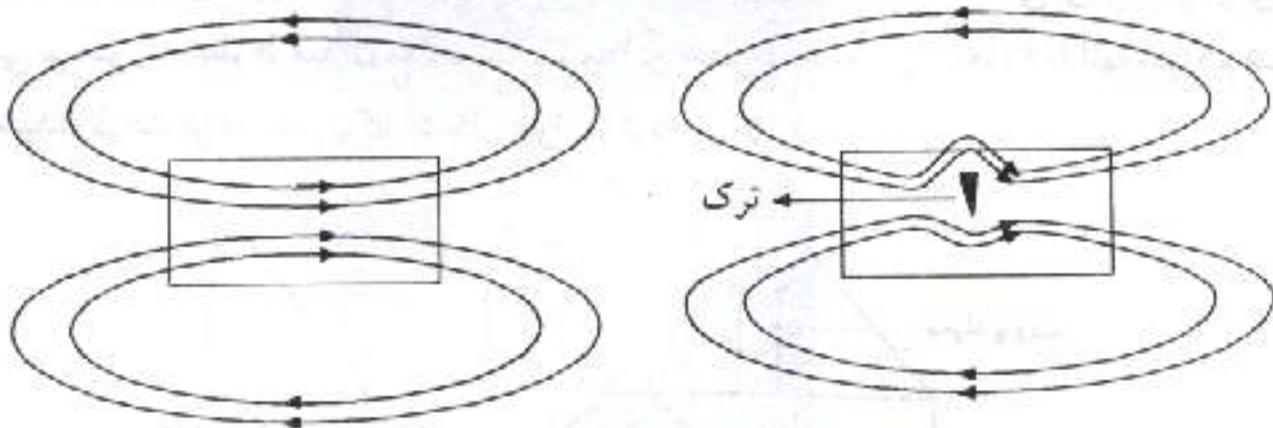
شکل ۱۰۶: دستگاههای جریان گردابی **الف - سیم پیچ** **ب - دو میله عمودی (پروپ)**

#### ۱۱-۴ آزمایش مغناطیسی با استفاده از براده آهن

جهت تشخیص ترکهای سطحی در فلزاتی که قابلیت مغناطیسی شدن را دارند استفاده می‌شود. قطعه مورد آزمایش در وحله اول کاملاً مغناطیسی می‌گردد سپس ذرات ریز براده آهن بر روی سطح پاشیده می‌شوند تا اگر قطعه دارای ترک و یا شیار سطحی باشد خطوط میدان مغناطیسی قطع گردیده قابل تشخیص شوند. خطوط میدان مغناطیسی در نزدیکی ترک متراکم می‌گردند تا باعث تجمع براده‌ها در آن نقاط شوند (شکل ۱۰۷).

جهت ایجاد بهترین حساسیت، خطوط میدان مغناطیسی می‌بایستی ترک را قطع نمایند یا بهتر است که گفته شود جریان القاء شده در قطعه موازی با ترک باشد. رابطه میدان مغناطیسی با جریان الکتریسیته از طریق قانون انگشتان دست راست تعیین می‌گردد یعنی اگر انگشتان دست راست در جهت خطوط میدان مغناطیسی باشند انگشت شست در جهت جریان قرار خواهد گرفت.

روشهای انجام این آزمایش عبارتند از:



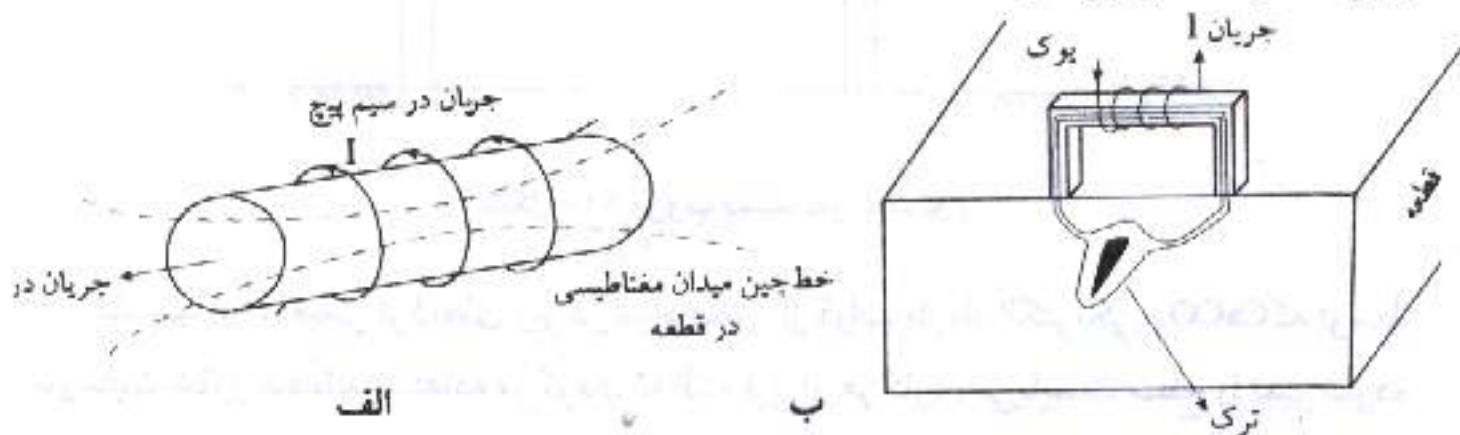
شکل ۱۰۷: چگونگی انتشار خطوط میدان مغناطیسیه و برخورد آنها با ترک

الف - استفاده از سیم پیچ یا یوک

ب - استفاده از دو میله موازی (پروب)

## الف - سیم پیچ یا یوک

همانگونه که در شکل ۱۰۸ دیده می‌شود با عبور جریان از سیم پیچ و ایجاد میدان مغناطیسیه و گذراندن قطعه مهندسی از سیم پیچ آزمایش را انجام داد. سپس برآده آهن بر روی قطعه ریخته می‌شود، برآده آهن معمولاً در روغن صنعتی حل شده است تا با استفاده از بُرس قطعه به روغن حاوی برآده آگشته شود تا اگر ترکی موجود است تجمع برآده در اطراف آن بیشترین گردد. استفاده از یوک هم که قطعه‌ای یو شکل است و بدور خود سیم پیچی دارد بر پایه و اساس توضیحات بالا عمل می‌نماید.

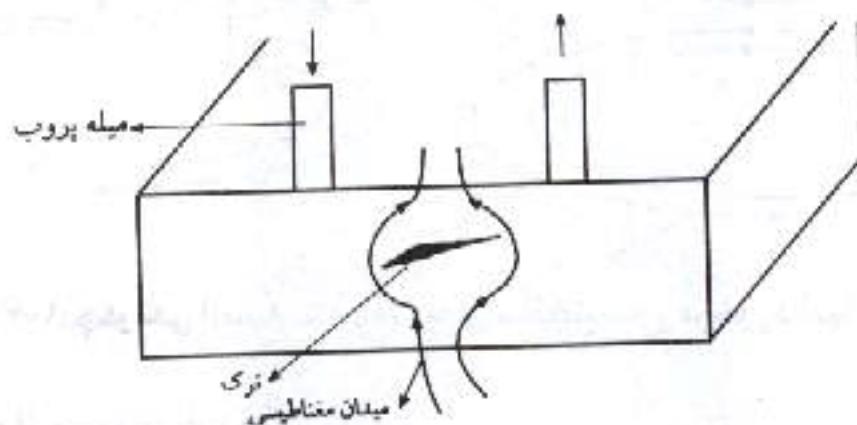


شکل ۱۰۸: آزمایش مغناطیسیه با برآده آهن به روش الف - سیم پیچ ب - یوک

ب - دو میله موازی (پروب)

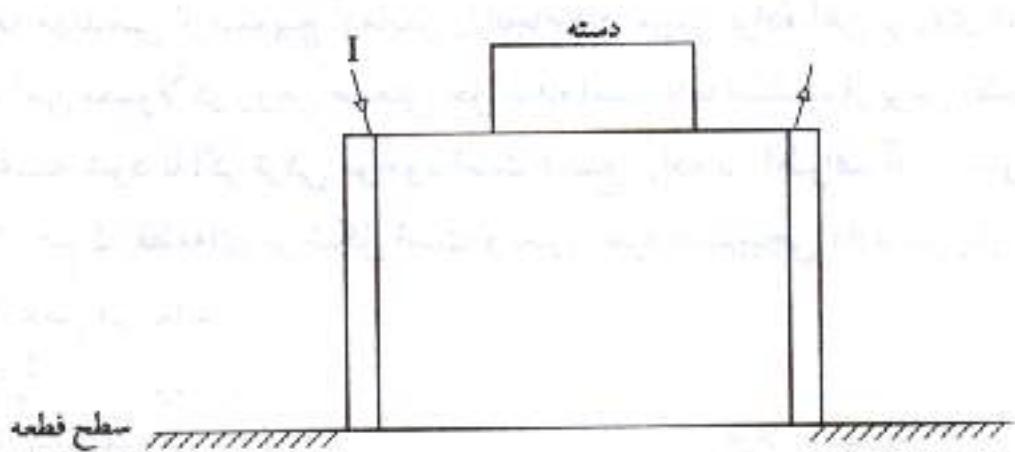
این میله‌ها که از جنس مس هستند به عنوان دو منبع ورود و خروج جریان به قطعه متصل

گردیده، با گذشتن جریان از قطعه میدان مغناطیسی‌ای در اطراف آن القاء می‌گردد، اگر ترکی یا نقصی بر سر راه خطوط میدان مغناطیسی باشد، این خطوط به محض برخورد با آنها متراکم شده با پاشیدن ذرات براده آهن ترک آشکار خواهد شد (شکل ۱۰۹):



شکل ۱۰۹: استفاده از پروب (دو میله موازی)

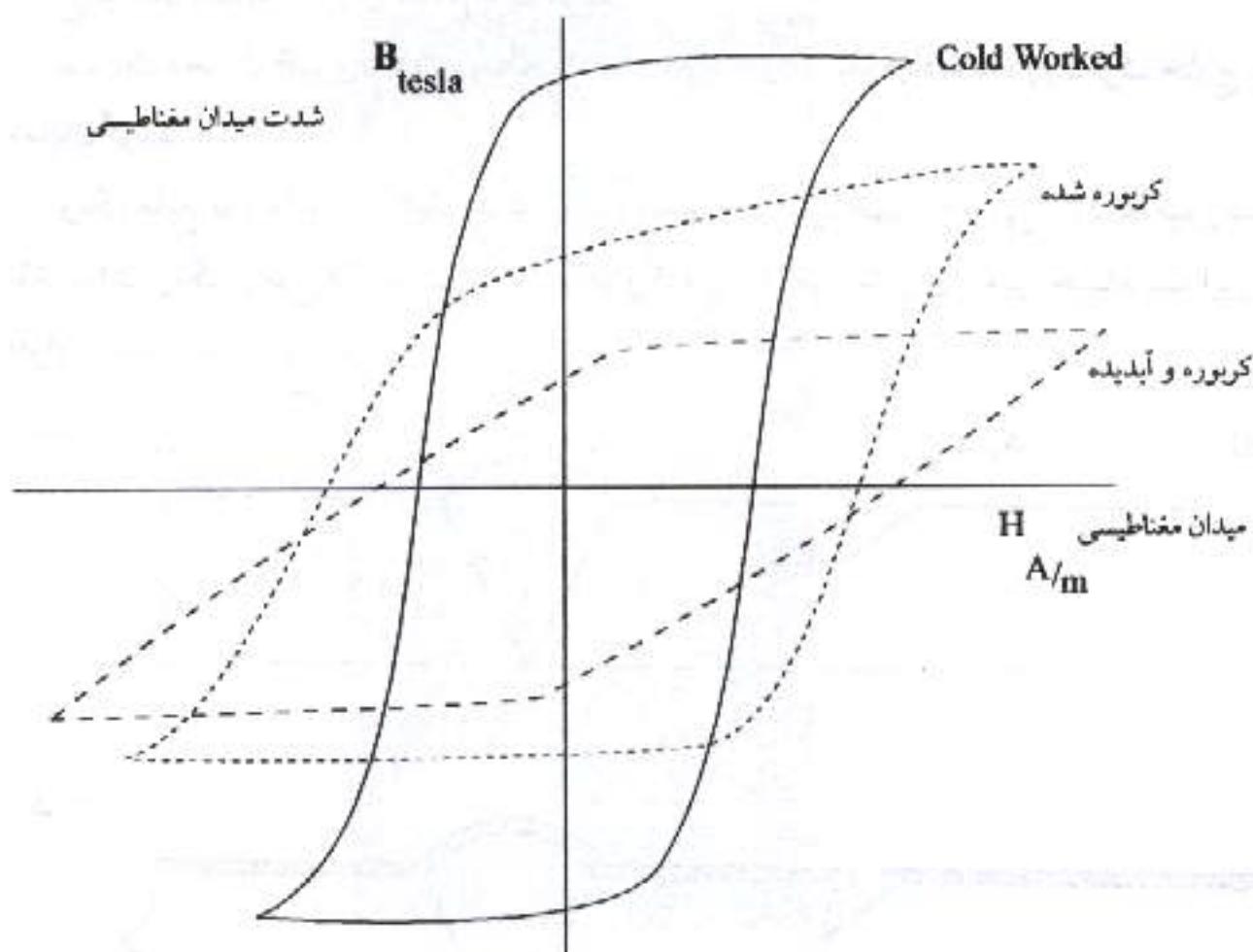
این دو میله گاه توسط یک دسته حایق شده با هم ارتباط پیدا خواهند نمود تا بصورت کلی شکل‌إن (n) کوچک بخود گیرند (شکل ۱۱۰):



شکل ۱۱۰: پروب دسته‌دار (n شکل)

گاه جهت تشخیص ترک‌های ریز در مواد حایق، از ذرات باردار الکتریکی  $\text{CaCO}_3$  که توسط بار مثبت شارژ شده‌اند استفاده می‌گردد. که البته قبل از هر کاری می‌بایست سطح را تمیز نموده تا با استفاده از تفنگ مخصوصی این ذرات بر روی سطح پرتاپ گردد.

آزمایش الکترومغناطیس که در آن نمودار  $H - B$  ترسیم می‌شود، با استفاده از اصل مقایسه نسبی، تفاوت‌ها در ساختمان‌های میکروسکوپی را نشان می‌دهد و جزء آزمایشات غیرمخرب به حساب می‌آید (شکل ۱۱۱).



شکل ۱۱۱: نمودار H - B

این روش برای جداسازی و طبقه‌بندی قطعات بر اساس خواصی خاص صورت می‌گیرد، همچنین برای کنترل ساختمان میکروسکوپی و آگاهی از کیفیت عملیات حرارتی بکار می‌رود. این مقایسه و سنجش با بدست آمدن نمودار H - B (Hysteresis loop) امکان‌پذیر است. چرا که برای فلزات فرومغناطیس با تغییر ساختمان، ترکیبات عملیات حرارتی، سختی و حتی تنش نهفته نمودار H - B آنها نیز تغییر خواهد یافت.

#### ۱۲-۴- آزمایش رنگ نافذ

در این روش ترکهای سطحی با استفاده از رنگ نافذ مورد بررسی قرار می‌گیرند. این روش دارای چهار مرحله است:

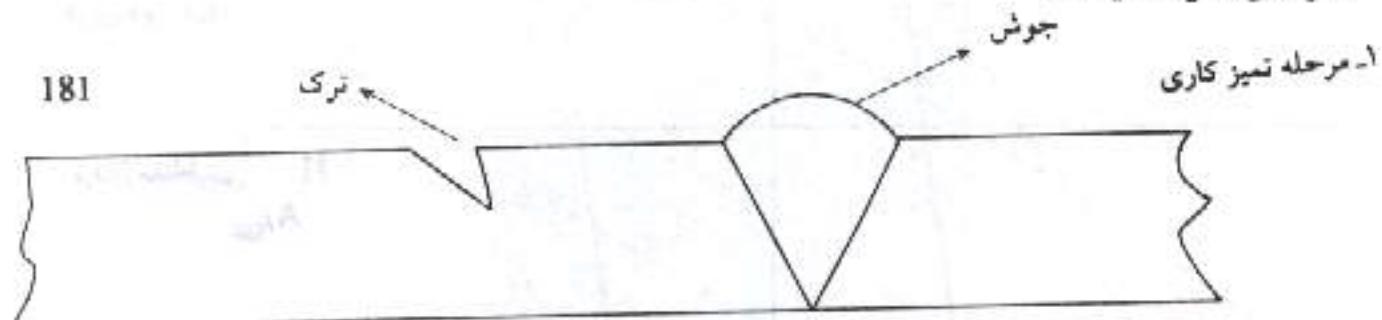
- الف - سطح قطعه باید کاملاً تمیز گردد.
- ب - رنگ مایع بر روی سطح پاشیده شود و مدت زمان ۱ تا ۳۰ دقیقه جهت جذب آن اجازه داده شود.

ج- رنگ اضافه از روی سطح پاک گردد.

د- یک محلول ظهور بر روی سطح پاشیده شود تا رنگ نفوذ یافته به درون ترک خارج و ترک نمایان گردد.

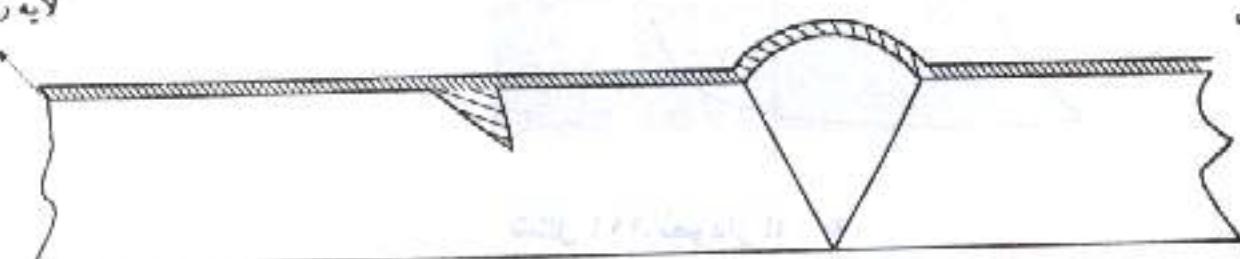
رنگ مایع توسط برس و یا اسپری پاشیده شود، ترکیب ظهور هم می‌تواند به صورت پودر باشد. اگر رنگ از نوع فلورسنس باشد با قرار گرفتن زیر نور ماوراء بنفش حساسیت این روش افزایش خواهد یافت.

181



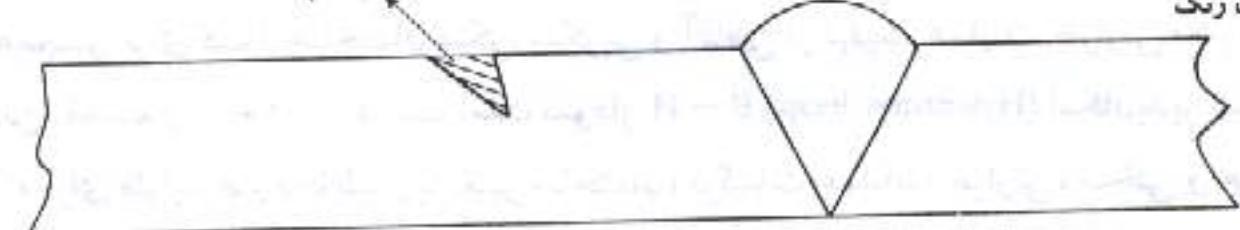
لایه رنگ

۲- رنگ پاشی



رنگ به تله افتاده

۳- پاک نمودن رنگ



شکل ۱۱۲: روش رنگ نافذ: پس از مرحله ۳ با اسپری ظهور رنگ به تله افتاده خارج خواهد شد.

#### ۱۲-۴- روش ذرات فیلتر شده

ترک یابی به روش رنگ در قطعات متخلخل مشکل است لیکن با استفاده از مایعی که حاوی ذرات معلق است و بر روی سطح پاشیده می‌شود، می‌توان اینگونه ترکها را تشخیص داد، چراکه اگر ترکی موجود باشد مایع به درون ترک نفوذ نموده و ذرات معلق به دور ترک جمع می‌شوند. این ذرات می‌توانند دارای خاصیت فلورسنس و یا از قبل رنگ شده باشند تا حساسیت تشخیص را افزایش دهند.

از مصارف عمدۀ این روش می‌توان استفاده آن جهت قطعات سرامیکی و بتنه را نام برد.

#### ۱۲-۴- روش گاز نفوذی کریپتون

از این گاز جهت تشخیص و هویدا نمودن ترکهای ریز طبق مراحل ذیل استفاده می‌شود:

الف - قطعه در خلاء قرار می‌گیرد تا هوا از آن کاملاً خارج شود.

ب - گاز رادیواکتیو کریپتون وارد محفظه حاوی قطعه می‌شود، این گاز به دورن ترکها نفوذ خواهد نمود.

ج - ترکیبی از هیدرات نقره که به رادیواکتیو حساس است بر روی سطح پاشیده می‌شود.

د - اشعه رادیواکتیو از نوع انرژی پائین ( $\beta$ ) که از گاز پرتاپ خواهد شد هیدرات نقره را کدر خواهد نمود تا این امر در کنار ترکها بیشترین باشد، تیجتاً ترک هویدا گردد.

#### ۱۳- دیگر روشها

دستگاههای مخصوص دیگری نیز موجودند که جهت بررسی و تشخیص خوردگی در دستگاهی خاص و یا در شرایطی مخصوص بکار گرفته می‌شوند که از آنجمله می‌توان موارد ذیل را قید نمود:

الف - بروسکوپ: دستگاهی حاوی لنزهای مخصوص است که جهت بررسی سطحی لوله‌ها، پمپها و کمپرسورها بکار گرفته می‌شود.

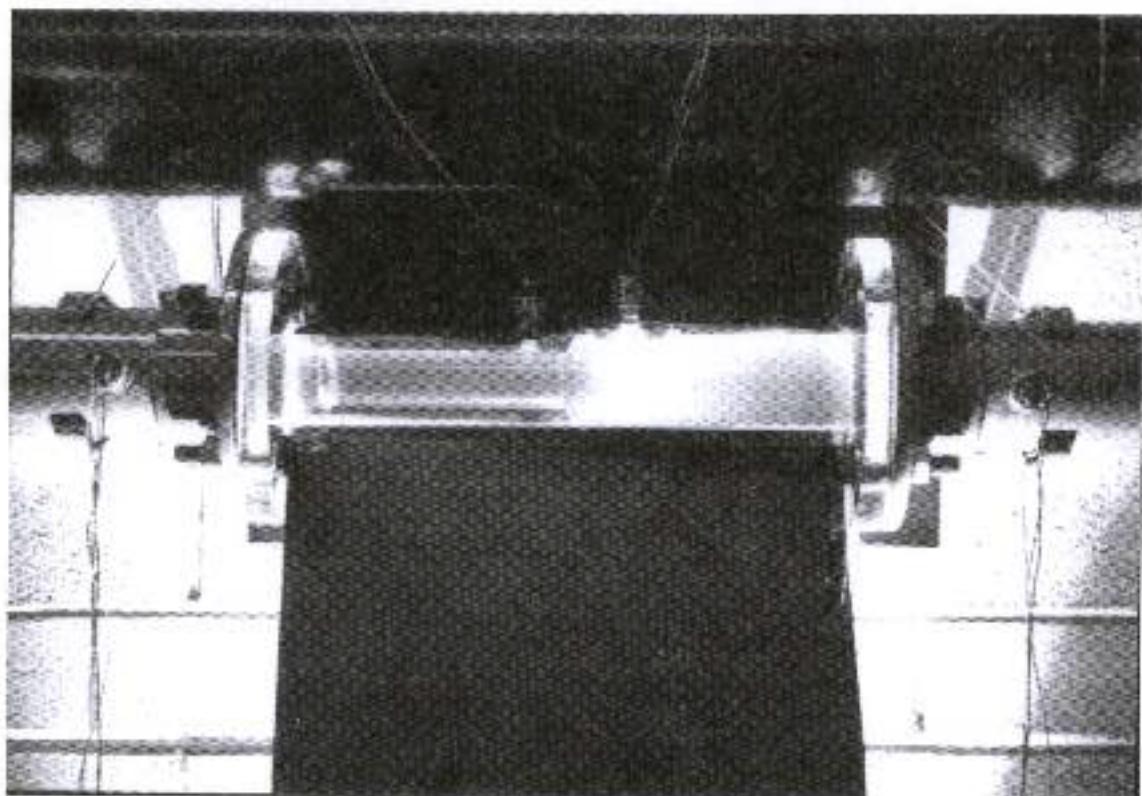
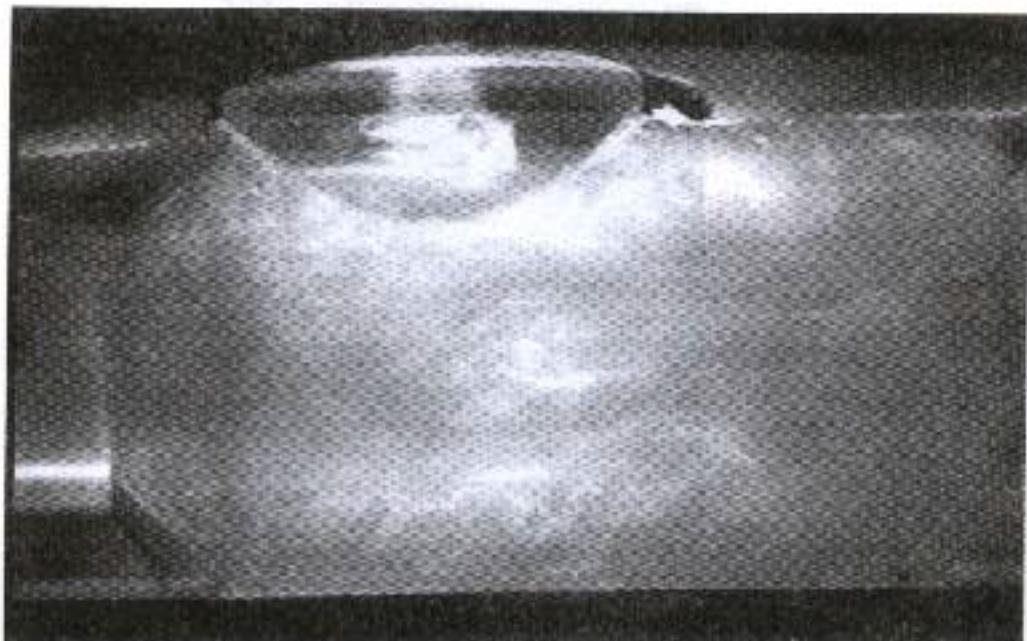
ب - انواع روشهای آنالیز شیمیائی: که گاه مخرب و امروزه به صورت غیرمخرب با آنالیز در محل انجام می‌پذیرد و درصدهای آلیاژی مواد و فلزات را معین می‌نماید که می‌تواند با خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی آنان ارتباط داشته باشد.

ج - هولوگرافی: که با ایجاد تصویری سه بعدی از قطعات نقاط تخریب و شکسته شده را مشخص می‌نماید.

د - آنالیز هسته‌ای: که جهت آنالیز و تشخیص مواد رادیواکتیوت بکار گرفته می‌شود.

## فصل پنجم

### تحقیقات و علت‌یابی



ابر کاویتاسیون در لوله وانتوری

---

## فصل ۵

### تحقیقات و علت‌یابی

---

در فصولی که گذشت عوامل اساسی و مؤثر بر خوردگی از نظر الکتروشیمیایی، متالوژیکی، مکانیکی و طراحی تا حدودی مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

سه عامل ماده، محیط خورنده و مهندسی قطعات به کار گرفته شده می‌توانند منشاء شکستها و از رده خارج شدن قطعات و دستگاهها باشند. بنا به همین دلیل است که تحقیق، بررسی و علت‌یابی در خوردگی و حفاظت از آن بسیار اهمیت دارد.

آنچه در این فصل ارائه می‌گردد شمه‌ای از کارهای تحقیقاتی است که پس از رعایت کلیه قواعد و استانداردهای معمول تنظیم و قبلًا در سطوح ملی و بین‌المللی توسط نویسنده کتاب ارائه شده‌اند.

## خوردگی، خوردگی خستگی و خوردگی تنشی سیم‌های طناب فولادی با استحکام بالا

دکتر منصور فرزام

اولین سمپوزیوم متالوژی ایران

اسفند ۱۳۷۰

### چکیده

تأثیر محیط‌های خورنده، بر سیم‌های طناب از جنس فولاد با استحکام بالا، طبق استانداردهای AISI، CI055، CI074، 50B60 تنشی، خوردگی خستگی و حفاظت کاتدی، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند.

آزمایش‌های غوطه‌وری در محیط‌های حاوی باکتری احیاء‌کننده سولفات با سولفید هیدروژن تا غلظت  $500 \text{ ppm}$  نشان از کاهش استحکام و کرنش نسبت به خشی و آب دریا دادند. این تأثیر در آلیاز 50B60 چشمگیرتر از سایرین بود. زمینه شکست آلیاز فوق الذکر که در اثر افزایش بار بوجود آمد بصورت شکست ستاره‌ای مشاهده گردید.

آزمایش‌های پلاریزاسیون دینامیکی در آب مردابی دریا ( $\text{H}_2\text{S} = 200 \text{ ppm}$ ) نشان داد که پتانسیل آزاد خوردگی فولاد در این محیط کمتر از در آب دریا بوده و آلیاز 50B60 دارای پایین‌ترین میزان پتانسیل آزاد خوردگی است. شایان ذکر است که سولفید هیدروژن در رفتار آندی فولاد تغییر بوجود نمی‌آورد در حالی که باعث افزایش جریان کاتدی و کاهش پتانسیل خوردگی می‌گردد.

در آزمایش‌های کشش با سرعت کرنش ثابت و در محیط‌های آبی، سیم گالوانیزه طول عمری مشابه طول عمر در هوا را دارا بود. در حالی که در حفاظت کاتدی در  $1100 \text{ mV}$  - کاهش  $66$  درصدی مشاهده می‌گردد. زمینه شکست کاملاً بر شیوه  $45$  درجه‌ای در هوا و پارگی نسبی مسطح در محیط‌های خشنی و سنتز شده در آب مردابی دریا است.

آزمایش‌های خوردگی تنشی با نیروی ثابت نشان داد که با افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{S}$  عمر کاهش می‌یابد. آزمایش‌های انجام شده همچنین نشان دادند که سیم‌های مورد آزمایش عمر طولانی‌تری را نسبت به طناب فولادی دارا می‌باشند. زمینه شکست باز هم به صورت پارگی مشاهده گردیده شد.

آزمایشات خستگی، با دامنه ثابت  $167 / 0$  هرتز و دامنه تنشی در محدوده  $10 - 30$  درصد M.B.L و حداکثر تنش در محدوده  $20 - 30 \text{ % M.B.L}$ ، انجام شدند، تایج حاصله بیانگر یکسان بودن تایج حاصل از فولاد  $5 / 0 \text{ % کربن}$  و سیم طناب  $7 \times 7$  در آب دریا، با اطلاعات موجود در گزارش‌های سنتزه بودند در صورتی که عمر خستگی در آب مردابی دریا ( $\text{H}_2\text{S} = 200 \text{ ppm}$ ) و

برای فولاد ۵ میلی‌متری AISI C1074 به نصف تقلیل یافت. فولاد AISI 50B60 نیز مانند فولاد AISI C1055 رفتار نمود.

خوردگی حفره‌ای و تأثیر عوامل بازدارنده منشعب از پوشش گالوانیزه نشان داد که مکانیسم شکست آندی است، در حالی که تأثیر غلظت  $H_2S$  و حفاظت کاتدی، بیانگر مکانیسم شکنندگی هیدروژنی می‌باشند. شکست خستگی شدیداً تحت تأثیر بارهای چندمحوری قرار گرفت به طوری که شکنندگی هیدروژنی و خستگی به علت خوردگی تنفس باعث تشکیل ترک‌های کوتاهی گردیدند که کمک مؤثری به مکانیسم شکست نمود.

نتایج حاصله براساس انتخاب موادی است که برای تهیه سیم‌های طناب در چهار محیط مختلف خورنده مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

## Corrosion, Stress Corrosion and Corrosion Fatigue of High Strength Steel Wire Ropes

Dr. M. FARZAM

First Metallurgy Symposium of Iran

9 - 16 March 1991

Shahid Chamran University

Ahvaz, Iran

### Abstract

The effect of corrosive environments on high strength, high carbon, steel wire rope materials of AISI designation Cl055, Cl074 and 50B60 have been examined using aqueous immersion, dynamic polarisation, stress corrosion, corrosion fatigue and cathodic protection techniques.

Immersion tests in cultures of sulphate-reducing bacteria with hydrogen sulphide concentrations up to 500 ppm revealed that the loss in strength and elongation was higher than in natural seawater; the 50B60 alloy was the material most affected.

The fracture morphology of the above material following rising load to fracture was 'star fracture'.

Dynamic polarisation tests revealed that in putrid seawater ( $H_2S = 200\text{ppm}$ ) the free corrosion potential was lower than in seawater; 50B60 had the lowest free corrosion potential; Tafel extrapolation showed that natural seawater had the larger  $i_{corr}$ . In the presence of hydrogen sulphide the anodic behaviour stayed the same as in the absence of  $H_2S$  while the cathodic current increased rapidly with decreasing potential.

Constant strain rate test in all of the aqueous environments studied revealed that galvanized wires gave a life time approaching the life in air while cathodic overprotection at - 1100 mv decreased life by 66%. The fracture morphology changed from 45° shear in air to tearing in natural, synthetic and putrid seawater.

Stress corrosion tests under constant load showed that, as the concentration of H<sub>2</sub>S increased, the life decreased. These tests also showed that wire gave a longer life than the rope. The fracture morphology was again tearing.

Constant amplitude fatigue testing at 0.167 Hz, using stress ranges between 10 and 30 %M.B.L. (minimum break load) and maximum stress in the range 20 to 60 %M.B.L. was also carried out. The fatigue data of the 0.5% carbon 6X7 wire rope (AISI Cl055) in seawater was close to the published data whilst the fatigue life in putrid seawater (H<sub>2</sub>S = 200 ppm) was halved; The wire (5 mm) AISI Cl074 and AISI 50B60 behaved rather similar to that of rope (5 mm) AISI Cl055.

Pitting corrosion and the inhibitory effects of galvanized coating pointed to the yield assisted anodic dissolution mechanism, whilst the effect of H<sub>2</sub>S concentration and the cathodic over-potential pointed to the hydrogen embrittlement mechanism.

The fatigue failure was found to be dictated by a multiaxial loading criteria, this was dominated by hydrogen embrittlement in stress corrosion fatigue with the properties of short cracks contributing to the failure mechanisms.

The results are discussed in the light of material selection for wire rope in sour environments.

## Introduction

The possible use of tension leg platforms (TLP) positioned by steel wire ropes of diameters more than 15 cm for exploration of oil and gas reserves created the need for the following research.

High strength steel wire ropes for offshore (1,2) are traditionally made from steels within the range of AISI Cl055 to Cl075 grades. The use of high carbon steels would contribute to high strength and high hardness but while optimum strength may be achieved, the corrosion response and toughness could be catastrophic. For instance the amount of deformation of the wire during drawing could affect the rate of anodic dissolution (3,4), as at 65% reduction the highest rate of anodic

dissolution would occur (wires used in this research in cross-sectional area are typically drawn to 85% of the original diameter).

When wire ropes are immersed in natural seawater then macro - and micro-fouling organisms can attach and alter both the mechanical loading and the corrosion response by changes in drag force, volume, inter-wire and inter-strand motion, production of differential aeration and pH cells and introduction of microbial activity. Edyvean et al (5,6,7) have made detailed studies of the corrosion response of selected steels in the presence of putrifying Enteromorpha spp (where Sulphate Reducing Bacteria, SRB, have colonies) and found that the free corrosion potential increased and cathodic depolarisation took place. Microbial corrosion can occur due to different species of bacteria, of which SRB are the most potent.

As a consequence of their metabolism under anaerobic conditions, SRB will consume hydrogen (enhance cathodic reaction) and produce  $H_2S$  which reacts readily in the presence of steel to liberate hydrogen together with iron sulphide, which will convert to the form of Pyrrhotite  $Fe_{(1-x)}S$ . This in turn will stimulate the cathodic reaction and increase the corrosion current. On the other hand FeS will poison the hydrogen recombination process.

Thus hydrogen embrittlement, as well as anodic dissolution, may impair the integrity of steel.

Hydrogen would diffuse into the lattice and reside in interstitial sites, impurities and associated and aided by the presence of dislocations would impair the integrity of steel resulting in premature fracture (hydrogen embrittlement).

Iverson (8), Hamilton (9) and Booth et al (10) have investigated the mechanisms of corrosion in the presence of SRB, and proposed a two-fold mechanisms for microbial corrosion in terms of the classical theory (8,9) and the role of FeS and its stoichiometry (10). In this model (classical theory) the presence of sulphide ions poison the normal hydrogen recombination reaction, leaving hydrogen on the surface of the metal and this increases their availability to enter the metal. The

corrosion reaction is also enhanced by the presence of the iron sulphide which will act cathodic to the steel substrate while the ability of SRB through the enzyme hydrogenase, to "depolarise" (re-enhance) the cathodic reaction by the removal of hydrogen from the surface will contribute to the overall reaction kinetics.

High strength, carbon-steel wires should be expected to be particularly sensitive to the catastrophic effects of hydrogen due to their microstructure and mechanical properties (high carbon and large deformations in drawing). These high carbon steel wire microstructures consist of elongated pearlitic grains containing cells of high dislocation density and stacking faults together with elongated inclusions and internal voids. It has been reported that the sulphide stress corrosion cracking, SSCC, susceptibility increases with strength. Bombara et al (11) conducting a series of SSCC tests on wires of AISI C1075 showed that as the strength increased, life decreased similar to Protsiv et al's (12) findings. But Bombara et al, unlike Protsiv et al, showed an adverse effect of stress relieving on SSCC.

In rough seas such roping materials, anchored under tension, as a result of waves, winds and underwater currents can become subject to a cyclic motion where both maximum stress and stress ranges between 10 to 40 %M.B.L. (Minimum Break Load: load below which no wire in the rope bundle would fail) can be present (13). The studies of the dynamic response was complex, the cyclic frequency in the horizontal direction (surge) was 0.40 Hz while in the axial direction the calculations indicated 0.167 Hz (14,15,16).

The literature survey on the fatigue of high carbon, high strength steel wire ropes pointed to the following remarks;

- (i) The effects of the rope's construction on fatigue life in air and seawater (17).
- (ii) The existence of a fatigue limit in air (18).
- (iii) The importance of stress range on fatigue life in seawater (18).
- (iv) The advantageous effects of preloading on the fatigue life (19).
- (v) The benefit of cathodic protection by an impressed current and galvanizing in

seawater (20).

(vi) The similarity of fatigue lives of different size wire (21), rope (22) and wire (23) if they were reported correctly.

(vii) Contradictory effects of mean stress on life by Hanzawa et al (24) (no effect) and Thorpe et al (25) have also been reported.

Sulphate reducing bacteria is active at temperatures upto 50°C making this work that much more relevant to the warmer waters of Persian Gulf.

## Experimental

The chemical composition and the mechanical properties of these roping materials are given in table 1 and 2; AISI Cl055, Cl074 and 50B60. The 6X7 stranded rope of nominal diameter 5 mm was of type Cl055 steel and consisted of seven strands, six outer and one core strand, each strand consisted of six 0.45 mm outer and one 0.60 mm inner wire.

The microstructures were fine elongated pearlitic grains in the range of 4  $\mu\text{m}$  width.

Green algae Enteromorpha spp having large living colonies of SRB, collected from the north east coast of England was isolated under anaerobic conditions in filtered natural seawater. The concentration of  $\text{H}_2\text{S}$  produced was monitored using the iodometric titration method (26).

Immersion tests were conducted by placing AISI Cl074 and 50B60 wires of length 350 mm in natural and putrid seawater ( $\text{H}_2\text{S} = 500 \text{ ppm}$ ) for periods of 60 and 90 days before tested to fracture under a rising tensile load. The load Vs extension curves were recorded and compared with those from as-received samples.

Dynamic polarisation tests were conducted following the ASTM G61-86, ASTM G5-87 and ASTM G3-87 standards in 3.5 wt% NaCl, 1.0N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and putrid seawater ( $\text{H}_2\text{S} = 200 \text{ ppm}$ ). The potentiostat used was controlled by computer software. The polarisation scan rates were usually 10 mv/min for all alloy wires

except for AISI 1055 (50 mv/min) due to its smaller diameter (0.54 mm).

Stress corrosion tests at 80% M.B.L. on AISI Cl055 alloy in wire, strand and rope form were conducted in putrid seawater.

Slow strain rate testing (SSRT) was used for a rapid assessment of sensitivity to stress corrosion cracking. The tests were conducted on AISI Cl055 alloy (bare and galvanized) in synthetic (BS 3900 2011), natural and putrid seawater at the optimised strain rate of  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . The concentration of  $\text{H}_2\text{S}$  was varied from 200 to 600 ppm and susceptibility to SSCC (Sulphide Stress Corrosion Cracking) recorded.

Constant load stress corrosion tests on the wire, strand and the rope of alloy AISI Cl055 were conducted at 80 %M.B.L. in putrid seawater.

The stress corrosion cracks initiated at the wire surface were associated with corrosion pits at the surface. The fracture surfaces were studied using scanning electron microscopy. The fracture surface in air (SSRT method) was by shear at  $45^\circ$  which changed to tearing in natural and putrid seawater. The constant load SSCC fractures were also by tearing and identical to those by the SSRT method.

Fatigue tests using a constant displacement machine were conducted on AISI Cl055 (wire; 0.54 mm, strand; 1.65 mm and rope; 5 mm), AISI Cl074; 5 mm and AISI 50B60; 5 mm diameter in air, natural and putrid seawater. The effectiveness of the stress range (10 to 30 %M.B.L.) and maximum stress (20 to 60 %M.B.L.) were recorded at the test frequency of 0.167 Hz. Galvanized strand was tested both in its as received condition and leached for 8 mm of its length. A rope sample was cathodically protected at -850 mv.

The fatigue micro-cracks associated with corrosion pits initiated away from the contact points and lines eliminating any primary role for fretting - fatigue. The smooth thumb nail corrosion fatigue cracks were not always consistent in their geometry (short cracks), their morphology comprised micro-cleavage. The overload rupture was by tearing and the presence of shear lips pointed to the presence of mode III shear stresses.

## Results and Discussion

The alloys AISI Cl074 and 50B60 immersed in natural and putrid seawater ( $H_2S = 500 \text{ ppm}$ ) when loaded to fracture revealed a substantial amount of loss in ductility (fig.1,2). The most affected material was AISI 50B60, this was in contradiction with the general belief that the highest strength material should show a greater loss in ductility. The role of Cr addition in AISI 50B60 was to increase the U.T.S. by as much 100 MPa therefore alleviating the need for further reduction in area, thus the amount of residual stresses in AISI Cl074 would be greater and if hydrogen is to be taken as the degrading element its amount trapped should have been higher.

Naumann (27) has also conducted tests on the same material (AISI Cl074) in water and reported loss in ductility.

The greater loss in ductility in  $H_2S$  solution than seawater (fig.1,2) was attributed to the deleterious effects of  $H_2S$  where the presence of FeS would depolarise the cathodic reaction and poison the hydrogen recombination process.

When the wire surfaces were examined numerous corrosion pits were evident.

The fracture surface of these wires (under rising load to fracture) were star fracture (fig.3) where radial shear connected the periphery to a usually fibrous core. When the fracture surface of the severest case (AISI 50B60 in  $H_2S = 500 \text{ ppm}$ ) was compared to that of the as received condition it seemed that the secondary cracks had increased in number (fig.4).

Figure 5 showed that as the concentration of  $H_2S$  increased pH decreased and that for a sample material AISI 50B60, with time,  $E_{corr}$  increased an indication of the changes in FeS stoichiometry.

The dynamic polarisation tests revealed that in putrid seawater ( $H_2S = 200 \text{ ppm}$ ) (when compared to tests in 3.5% NaCl) the free corrosion potential decreased and a cathodic depolarisation was recorded with the limiting cathodic current densities increased by more than  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (fig.6). This was due to the lack of oxygen and the presence of the  $H_2S$  and the FeS. Wanklyn (28) and Duquette (29) also reported

such a decrease in  $E_{corr}$  which they attributed to the protective  $\text{FeCO}_3$  (9).

Congleton et al (21) conducted dynamic polarisation tests on a comparable alloy steel wire and obtained a similar response in both anodic and cathodic scans. However they showed, for a galvanised wire, that the  $E_{corr}$  decreased to -1200 mv, with larger limiting anodic current densities; indicative of its sacrificial behaviour when coupled to the steel substrate at the free corroding potentials.

The SSRT tests conducted on AISI Cl055 showed that as the concentration of  $\text{H}_2\text{S}$  increased elongation to fracture decreased (fig.7), but the material tested in natural and synthetic seawater had a shorter life compared to that of a solution with  $\text{H}_2\text{S} = 200 \text{ ppm}$ . When the  $i_{corr}$  was greater in the salt solution ( $50 \mu\text{A/cm}^2$ ) compared to solution with  $\text{H}_2\text{S} = 200 \text{ ppm}$  ( $30 \mu\text{A/cm}^2$ ).

The galvanized wire gave a life time equal to that in air. Cathodically polarised wires showed that as the potential decreased the elongation to fracture decreased (fig.8).

The fracture morphology was by shear  $45^\circ$  in air and by tearing in the corrosive solutions (fig.9) with crack initiation closely related to the corrosion pits.

With considerations into fracture mechanics a stress corrosion crack initiates and propagates under the direct influences of the corrosive environment where effectively the  $K_{max}$  at fracture is reduced. The grand debate on the degrading mechanisms; anodic dissolution, hydrogen embrittlement or a combination of both may be investigated for the conditions of this research.

While the presence of the corrosion pits, with its notch effect as a result of anodic dissolution, would initiate a crack at  $K_{ISCC}$  and the effectiveness of the galvanizing in reaching an elongation similar to that in air would point to a dominant role of anodic dissolution, the effect of  $\text{H}_2\text{S}$  concentration and the negative potential would indicate hydrogen embrittlement. Thus at this stage evidence points to a dual role.

Kaneko et al (30) using the SSRT method showed that the SSCC susceptibility

was a function of the tensile strength of the steel and increased with increased strength. Townsend (31) investigating the SSCC susceptibility of similar AISI steels confirmed that hydrogen embrittlement was the cause of failure.

The SSCC tests at constant load (table 3) showed that, at the same H<sub>2</sub>S concentration of 300 ppm, rope had a shorter life than that of the single wire. Mechanical considerations revealed that for a rope inter-wire contact stresses would be higher than the axial stress (32);

$$F_c = 0.1745 T \sin\alpha \cos\alpha$$

where  $F_c$  = contact force,  $T$  = axial load and  $\alpha$  = lay angle

at 80 %M.B.L. and  $\alpha = 14^\circ$

$$F_c = 124 \text{ N}$$

For a contact zone of 100  $\mu\text{m}$  radius the contact stress would be as high as 4000 MPa; a reasonable hypothetical consideration.

The primary fatigue parameters; stress range and the mean stress both had influence on the fatigue life however considering the Goodman's relationship no systematic agreement was achieved (fig.10). Thus an empirically derived relationship was created in the form of a normalized stress;

$$\sigma_N = \frac{\sigma_{\max}}{\text{U.T.S.}} (\Delta\sigma) = \frac{\sigma_{\max}^2}{\text{U.T.S.}} (1 - R)$$

Figure 11 illustrated that for AISI C1055 rope had a longer life than the strand and strand a longer life than the single wire. Life in natural seawater was longer than that in the putrid seawater, galvanized strand in as received conditions did not fail while when leached for 8 mm of its length gave a longer life than the bare strand and a rope tested in air terminated after  $10^7$  cycles did not fail. AISI C1074 and 50B60 (5 mm diameter) gave a similar life to the AISI C1055 rope (5 mm diameter). The micro-cracks initiated at the surface were associated with corrosion pits and away from the contact points (fig.12). The corrosion fatigue thumb nail cracks were

associated with micro-cleavage and the over-load rupture was by tearing (fig.13).

The material diameter and metallurgical dimensions would constrain the applicability of linear elastic fracture mechanics (LEFM) however work by Kitagawa et al (33) showed that with an approximation LEFM could be applied to such short cracks. Short cracks grow faster than the long cracks (34), using the striation spacings (fig.14) a crack growth rate of  $5 \times 10^{-7}$  was recorded which for the low stress intensities involved was quite fast.

To elaborate on the mechanisms of degradation; anodic dissolution and hydrogen embrittlement,  $K_{max}$  at fracture was estimated following the work by Rolfe and Barson (35) (fig.15) by using the fractographs. For the conditions of:

- (i) figure 13 where  $\sigma_{max} = 531$  MPa, calculated  $K_{max}$  was  $8.315 \text{ MPam}^{0.5}$ ,
- (ii) figure 16 where  $\sigma_{max}$  was higher; 885 MPa, calculated  $K_{max}$  was  $8.19 \text{ MPam}^{0.5}$ , and
- (iii) for the galvanized sample (leached) (fig.17) where  $\sigma_{max}$  was 1593 MPa a  $K_{max} = 40 \text{ MPam}^{0.5}$  was obtained.

If anodic dissolution was to be taken as the primary factor (ii) should have had a larger  $K_{max}$ , otherwise the similarity in  $K_{max}$  was an indication of hydrogen embrittlement. On the other hand the much larger  $K_{max}$  for the galvanized wire could be taken as the role of anodic dissolution, this value compared to that measured for a wire fractured in air (21).

On the other hand fatigue tests conducted at the higher  $H_2S$  concentration resulted in a shorter life and a rope sample cathodically protected at -850 mv fractured at a similar number of cycles to that of the unprotected material, these would eliminate any primary role for anodic dissolution.

## Conclusions

High carbon, high strength steel wire roping materials if unprotected would degrade rapidly both in natural and sour seawater. Galvanizing is very effective

however for the bare material in sour conditions cathodic protection by means of an impressed current would be detrimental and the recommendation of this work would be to operate at free corrosion potentials.

The mechanisms of degradation seems to be an interaction of both anodic dissolution and hydrogen embrittlement with the latter having the edge.

## References

- 1 - N.Jones, Wire Industry, June 1984, p471
- 2 - W.S.Utting and N.Jones, Wire Industry, Sept. 1984, p623
- 3 - M.Y.Ustimenko, E.T.Shapovalou and L.A.Pisarevskii, Sov. Mater. Sci., vol. 18(3), 1982, p280.
- 4 - D.Mukherjee, Tool Alloy Steels, vol. 21(6), 1987, p177
- 5 - R.G.J.Edyvean, L.A.Terry and G.B.Picken, Inter. Biodeterioration, vol. 21(4), 1985, p277
- 6 - R.G.J.Edyvean and L.A.Terry, Proc. U.K. Corrosion conference, 1984, p195
- 7 - R.G.J.Edyvean, Inter. Biodeterioration, vol. 23, 1987, p199
- 8 - W.P.Iverson, Advance in Applied Microbiology, vol. 32, 1987, p1
- 9 - W.A.Hamilton and S.Maxwell, Proc. Biologically-Induced Corrosion Conference, Gaithersburg Maryland, NSCE, 10-12 June 1985, p131
- 10 - G.H.Booth, L.Elford and D.S.Wakerley, Br. Corrosion J., vol 3, 1968, p242
- 11 - G.Bombara and V.Bernabai, Corrosion Sci., vol. 21(6), 1981, p409
- 12 - I.M.Protsiv, G.N.Guryanov, V.P.Ivanov, I.Z.Oikii and A.N.Isaev, Sov. Mat. Sci., vol. 21(5), 1985, p488
- 13 - H.Shimada, Marine Corrosion and Fouling, Proc. 6th Inter. Congress on Marine Corrosion, 1984, p59
- 14 - G.E.Strickland and A.B.Mason, OTC, Paper No. 4071, 1981, p45
- 15 - K.Yoshida, OTC, Paper No. 4073, 1981, p75
- 16 - T.S.Gic and W.C.deBoon, OTC, Paper No. 4074, 1981, p490

- 17 - F.Matanzo, OTC, Paper No. 1579, 1972, p649
- 18 - W.A.Lucht and F.W.Donecker, OTC, Paper No. 2924, 1977, p361
- 19 - F.R.Stonesifer and H.L.Smith, OTC, Paper No. 3419, 1979, p539
- 20 - B.Falcy, A.Vaudan, C.C.Gorcy and B.LeBoucher, OTC, Paper No. 4052, 1981, p407
- 21 - J.Congleton, I.Hussain and R.N.Parkins, Br. Corr. J., vol. 20(1), 1985, p5
- 22 - D.Waters, D.Eggar and H.Plant, OTC, Paper No. 5000, 1985, p361
- 23 - J.Fairbrain, NEL (U.K.), Internal Report ENER/14, March 1984
- 24 - M.Hanzawa, H.Yokota, Y.Toda and K.Yokoyama, OTC, Paper No. 3999, 1981, p435
- 25 - T.W.Thorpe and A.Rance, OTC, Paper No. 4638, 1983, p483
- 26 - Vogel, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longman, U.K., 1978, pp370-375
- 27 - F.K.Naumann in Failure Analysis, Case Histories and Methodology, ASME, 1983, p454
- 28 - N.Wanklyn and C.J.P.Spruit, Nature, vol. 169, 1952, p929
- 29 - D.J.Duquette and R.E.Ricker, Proc. Biologically-Induced Corrosion Conference, Gaithersburg Maryland, NACE, 10-12 June 1985, p121
- 30 - T.Kaneko, Y.Okada and A.Ikeda, Corrosion Sci., vol. 45(1), 1989, p2
- 31 - H.E.Towsend, Corrosion Sci., vol. 28(2), 1972, p39
- 32 - W.L.Starkey and H.A.Cress, J. of Eng. for Industry, Nov. 1959, p307
- 33 - H.Kitagawa and S.Takahashi, Proc. Second Int. Conf., The Mechanical Behaviour of Metals, Boston, 1976, p627
- 34 - R.O.Ritchie, in Slow Crack Growth, in Fracture and Fracture Mechanics Case Studies, Edit. R.B.Tail an G.G.Garrett, Pergamon Press, 1984, p93
- 35 - S.T.Rolfe and J.M.Barson, Fracture and Fatigue Control in Structures (Application of Fracture Mechanics), Prentice-Hall Publishers 1977.

**Table 1: Materials: Chemical analysis (wt%):**

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Sn
AISI Cl055	0.50	0.26	0.63	0.022	0.022	0.04	0.005	0.03	—	—
AISI Cl074	0.82	0.22	0.69	0.026	0.021	0.020	$\leq 0.005$	0.02	0.04	$\leq 0.005$
AISI 50B60	0.81	0.26	0.78	0.021	0.028	0.029	$\leq 0.005$	0.02	0.03	$\leq 0.005$

**Table 2: Mechanical Properties:**

Material	Dia. mm	0.2%PS MPa	U.T.S. Specified MPa	U.T.S. Measured MPa	%Elong.	Hv
AISI Cl055	0.54	1535	1770	1886	3.80	494
AISI Cl074	4.94	1739	1850	1915	3.20	520
AISI 50B60	5.20	1440	1790	1736	4.20	470

**Table 3: Static stress corrosion results for AISI Cl055 in bright form:**

Material	Load %M.B.L.	Environment ppm	Failure time hr
Wire	80	$C_s = 300$	400
Strand	80	$C_s = 600$	73
Rope	80	$C_s = 300$	351

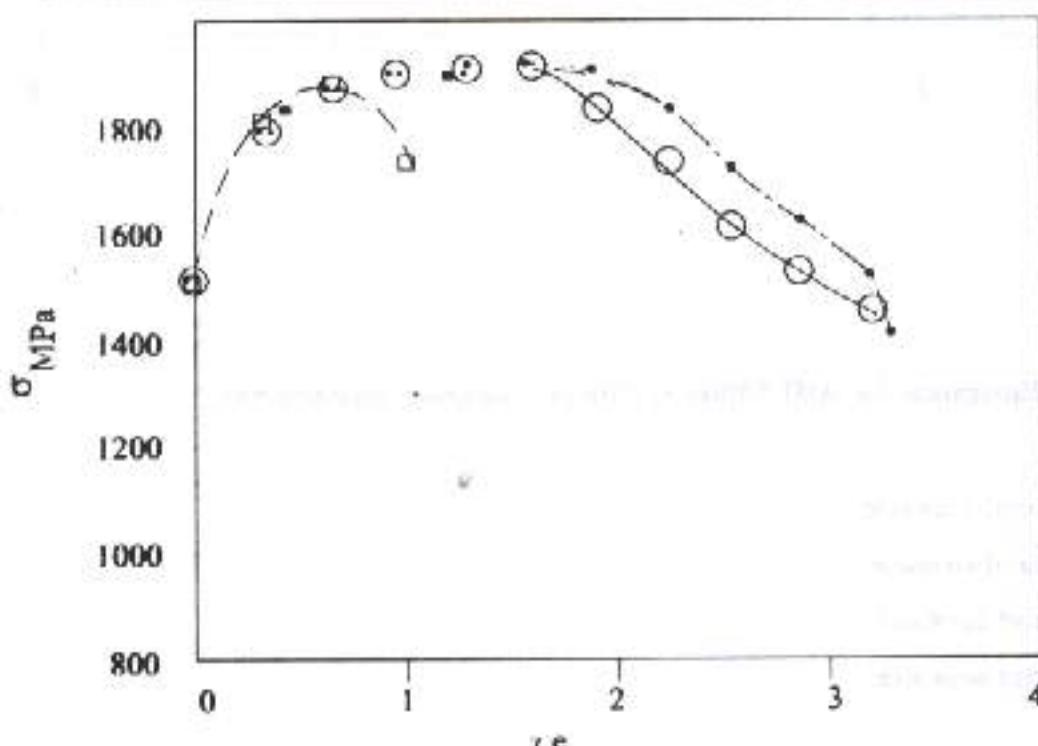


Fig.1. Stress Vs Elongation for AISI Cl074 in different corrosive environments:

- As received
- 60 days in natural seawater
- 90 days in natural seawater
- ▲ 60 days in putrid seawater
- 90 days in putrid seawater

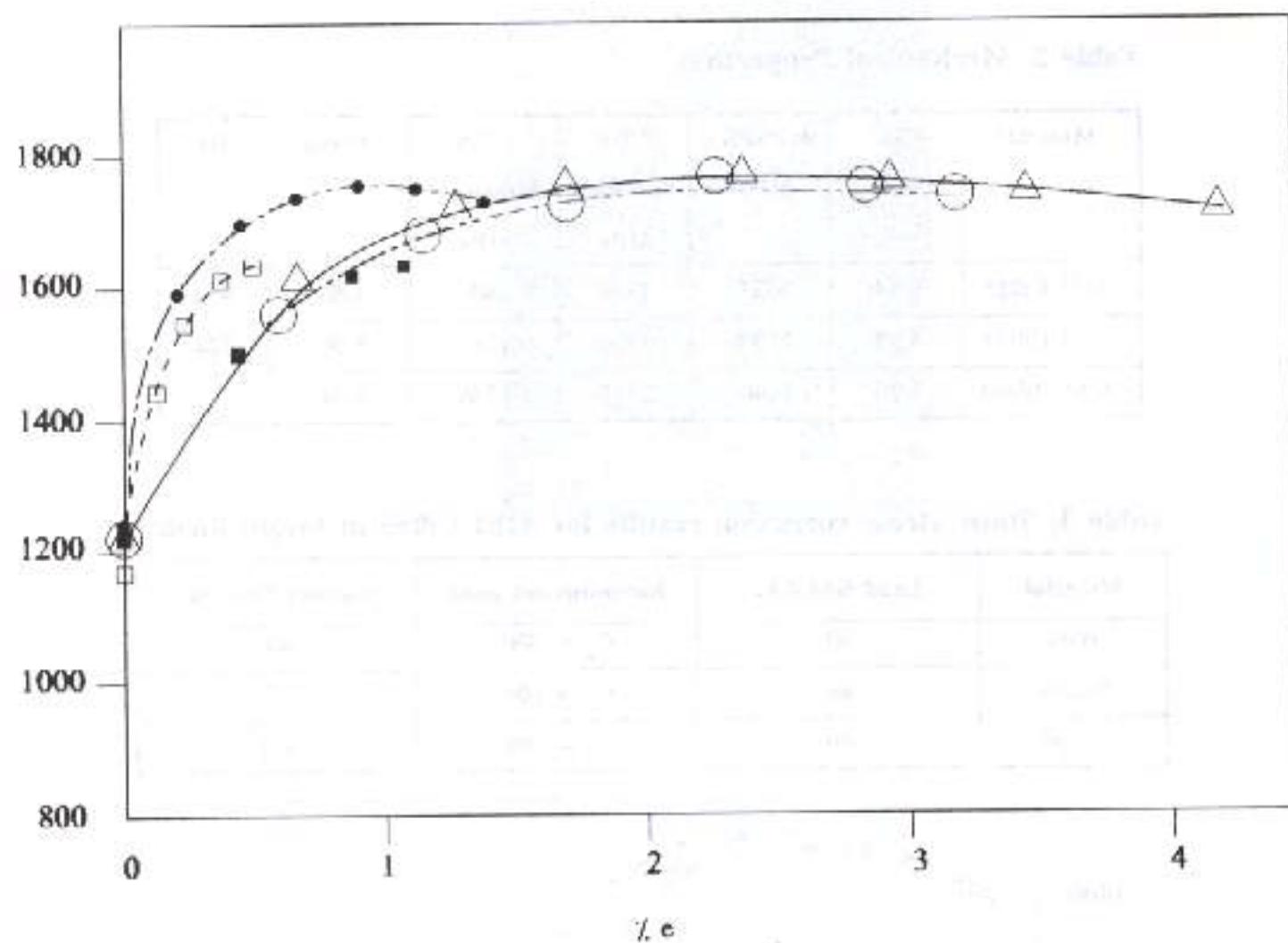


Fig.2: Stress Vs Elongation for AISI 50B60 in different corrosive environments:

- △ As received
- 60 days in natural seawater
- 90 days in natural seawater
- 60 days in putrid seawater
- 90 days in putrid seawater



Fig.3: Typical fracture surface of the as received 5 mm diameter wires (AISI 1074 and 50B60) fractured under the rising load showing radial shear and longitudinal facets Mag. x 20.



Fig.4: The most degraded material AISI 50B60 in putrid seawater ( $H_2S = 500$  ppm) showed increased numbers of secondary cracks Mag. x 320.

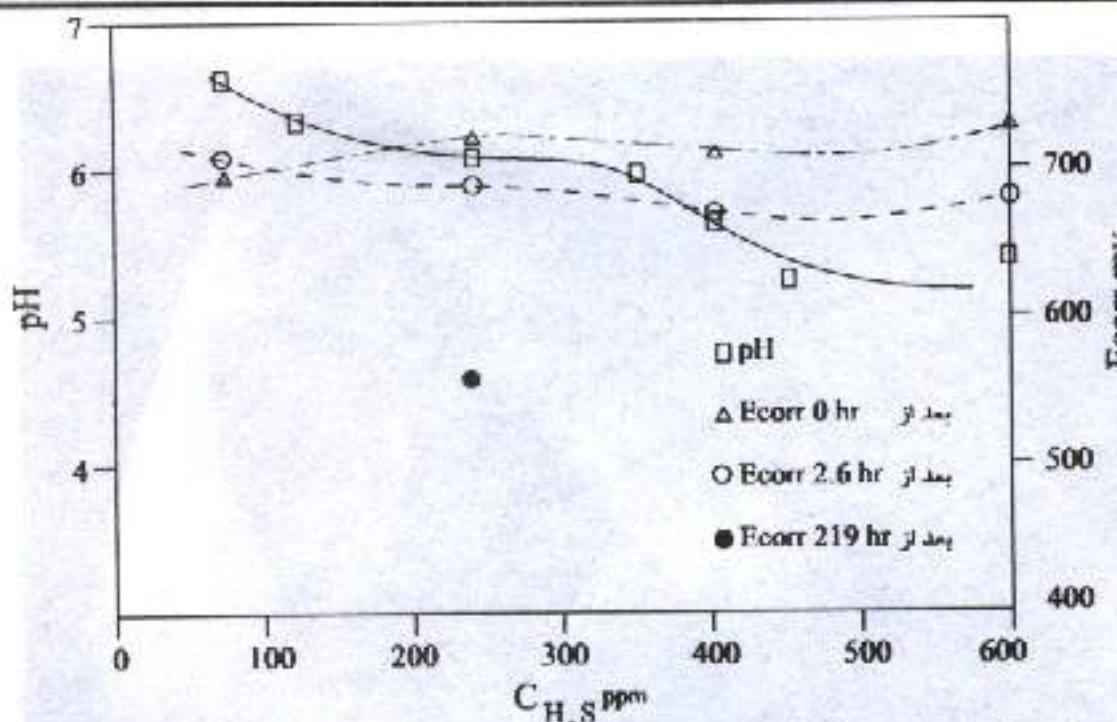


Fig. 5: pH and  $E_{corr}$  variation with respect to the hydrogen sulphide concentration for AISI 50B60:

□ pH

△  $E_{corr} = 0$

○  $E_{corr} = 2.5 \text{ hr}$

●  $E_{corr} = 219$

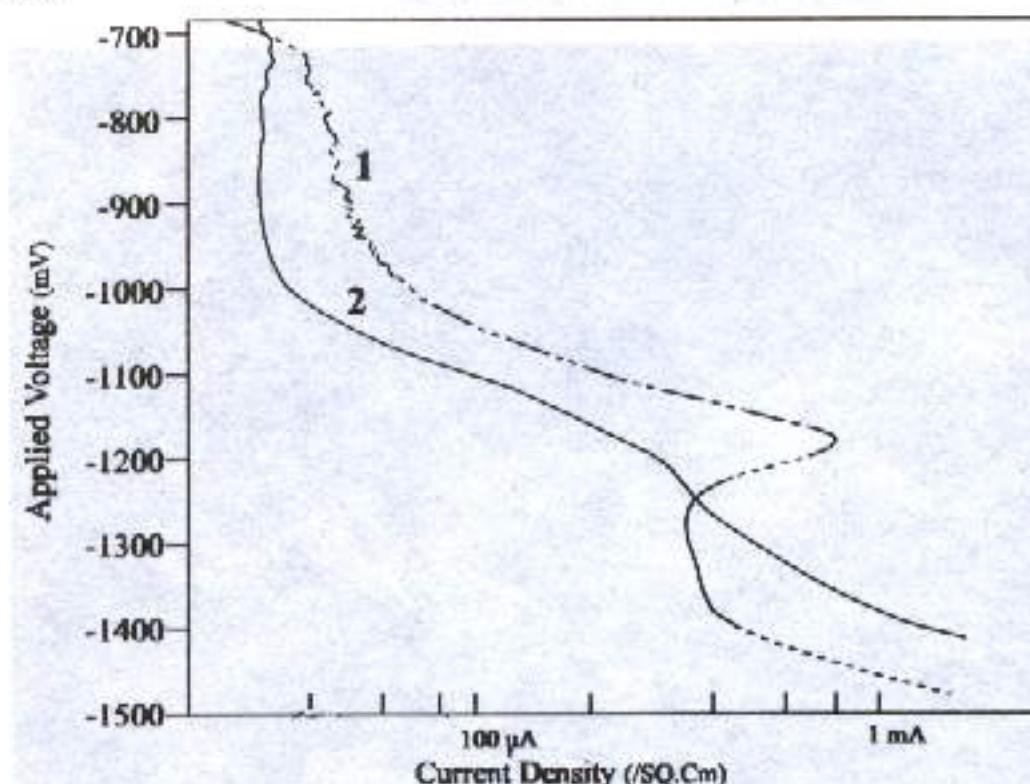


Fig. 6: Dynamic polarisation on AISI Cl074: a comparative plot between test in 3.5% NaCl and putrid seawater ( $H_2S = 200 \text{ ppm}$ ):

1 in 3.5% NaCl

2 in putrid seawater.

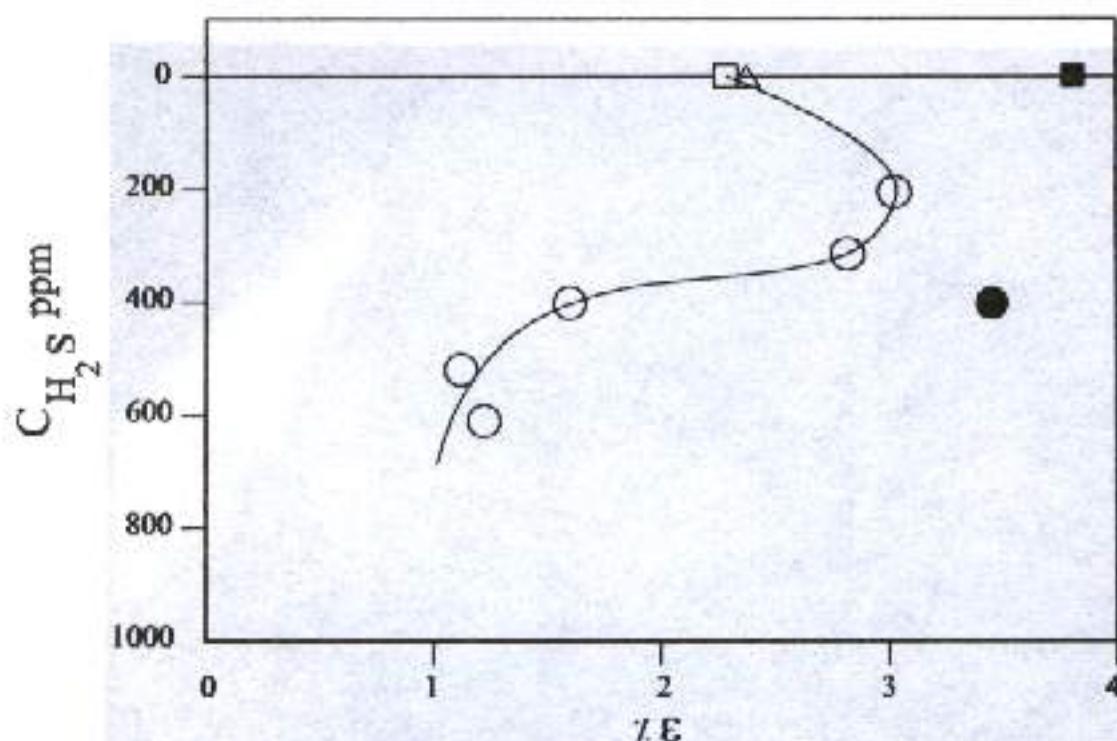
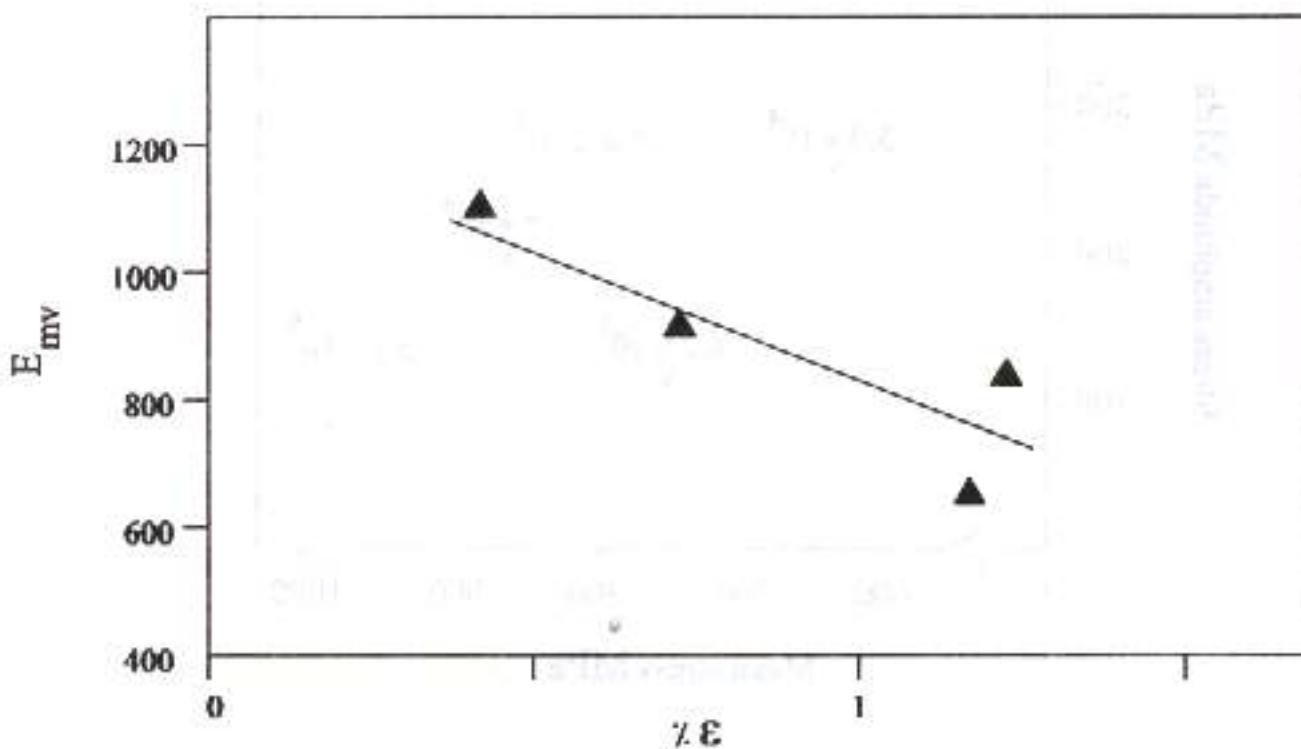


Fig.7: SSRT; Elongation as a function of environment for alloy AISI Cl055:

- Bright in putrid seawater
- Galvanized in putrid seawater
- Bright in natural seawater
- △ Bright in synthetic seawater
- Bright in air

Fig.8: SSRT; cathodic protection by means of impressed current, potential Vs elongation in putrid seawater ( $\text{H}_2\text{S} = 600$  ppm).

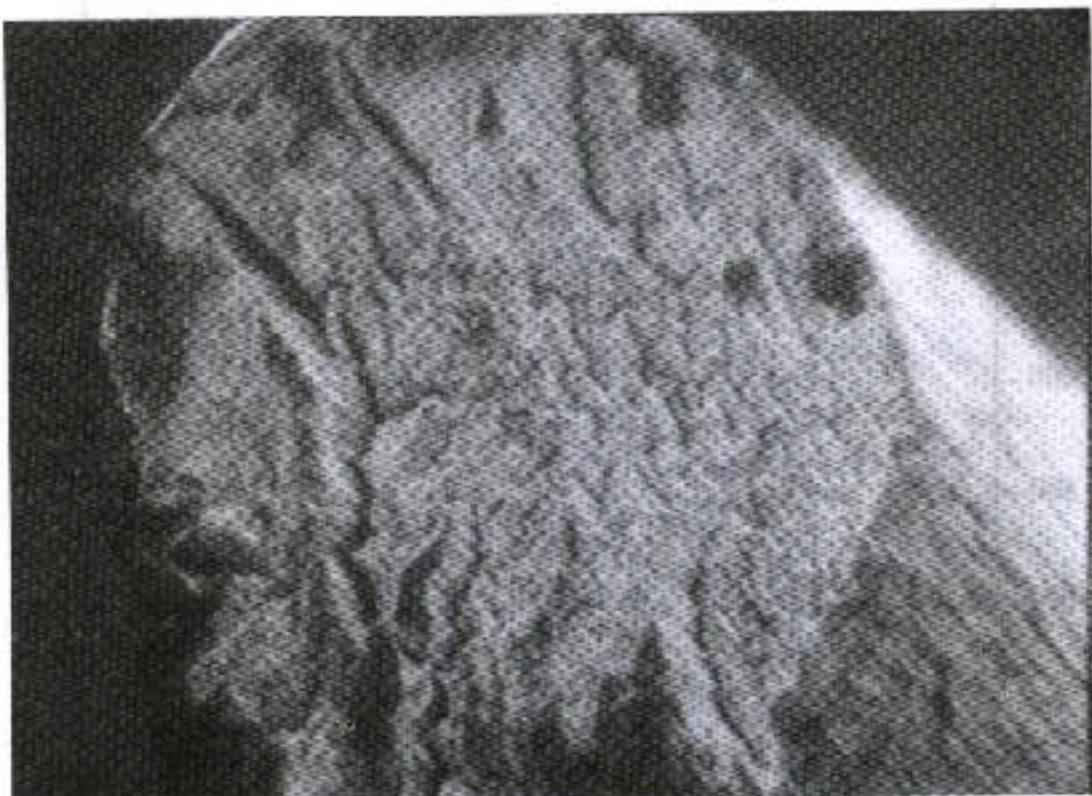


Fig.9: SSRT; fracture surface of sample tested in putrid seawater ( $H_2S = 600 \text{ ppm}$ ) at the strain rate of  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  Mag. x 200

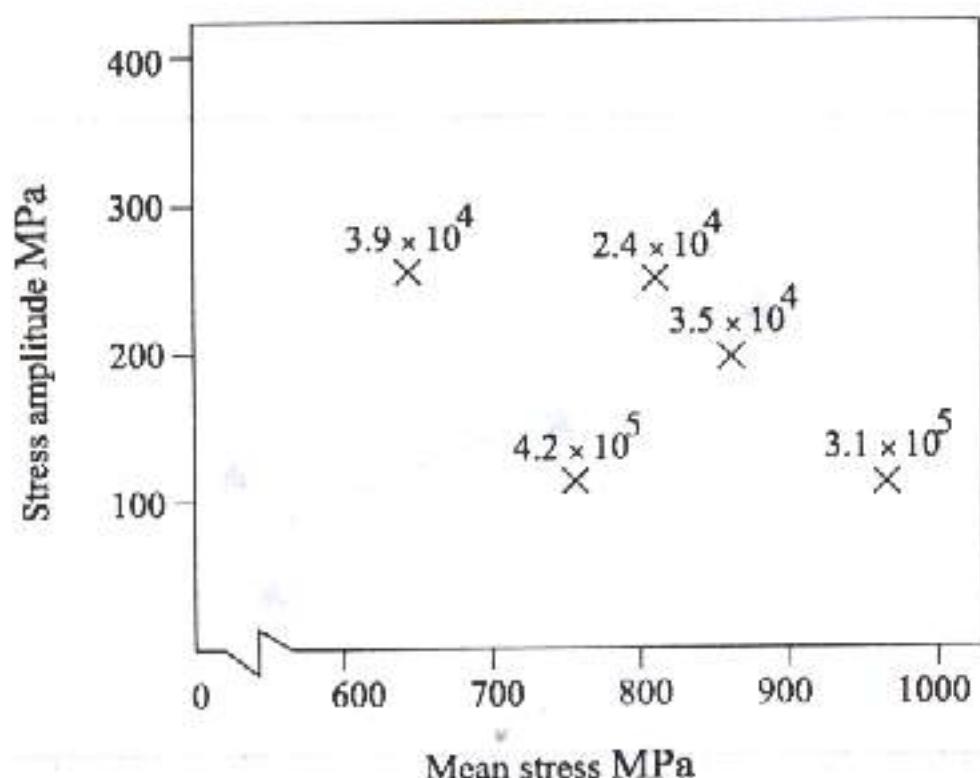


Fig.10: Stress amplitude Vs mean stress for bare strand:

Goodman's plot:

$$\sigma_{\text{amplitude}} = \sigma_{\text{yield}} \left(1 - \frac{\sigma_{\text{mean}}}{\text{U.T.S.}}\right)^x$$

where  $x = 1$  for Goodman and 2 for Gerber.

On the diagram X is No. of cycles to failure.

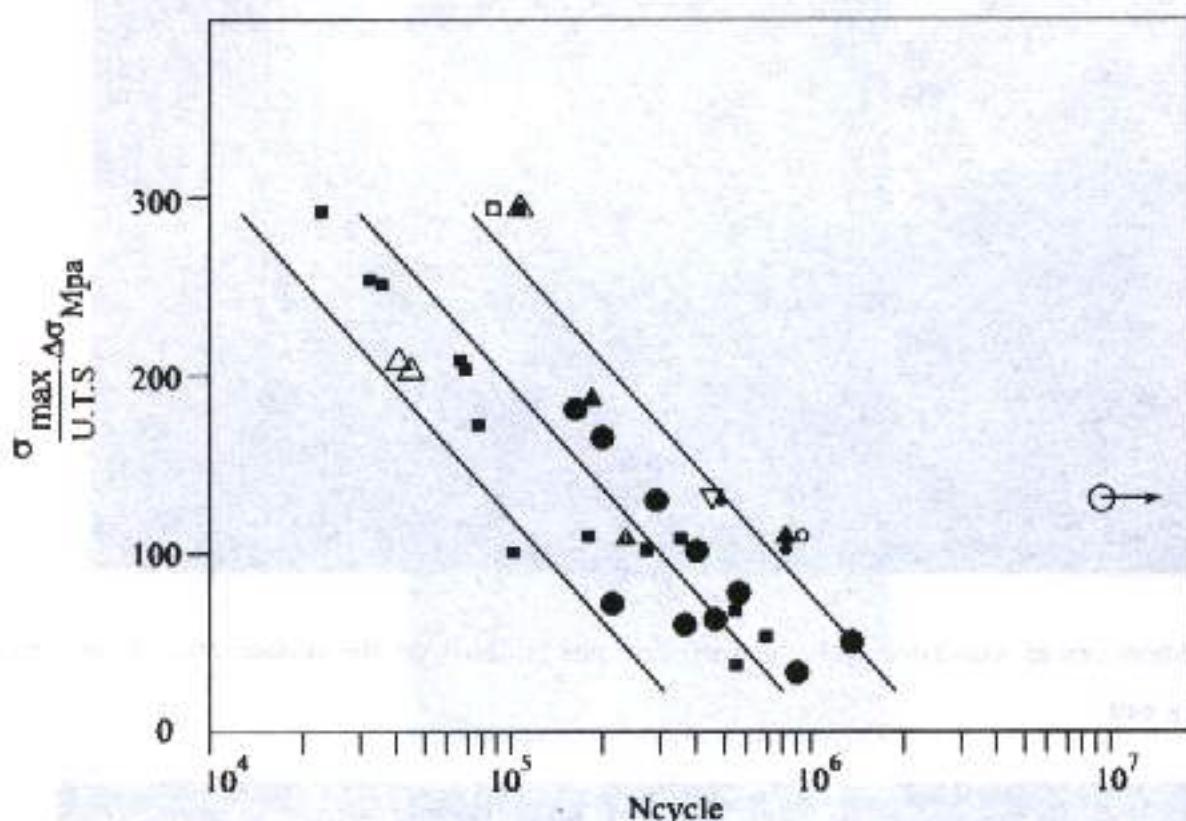


Fig.11: Normalized stress Vs fatigue life of rope and its constituents (all AISI Cl055) and wire (AISI Cl074 and 50B60):

- Δ AISI Cl055 wire, 0.54 mm in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm)
- AISI Cl055 strand, 1.65 mm in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm)
- AISI Cl055 rope, 5 mm in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm)
- X AISI Cl055 strand, 1.65 mm, galvanized in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm) (discontinued)
- + AISI Cl055 strand, 1.65 mm, galvanized but leached for 8 mm length in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm) (failed)
- AISI Cl055 strand, 1.65 mm in natural seawater
- ▲ AISI Cl055 strand, 1.65 mm in synthetic seawater (BS 3900 2011)
- AISI Cl055 rope, 5 mm in natural seawater
- ▽ AISI Cl055 rope, 5 mm in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm) but cathodically protected at -850 mv
- AISI Cl055 rope, 5 mm in air
- ▲ AISI Cl074 wire, 5 mm in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm)
- AISI Cl074 wire, 5 mm in natural seawater
- ▲ AISI 50B60 wire, 5 mm in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm).

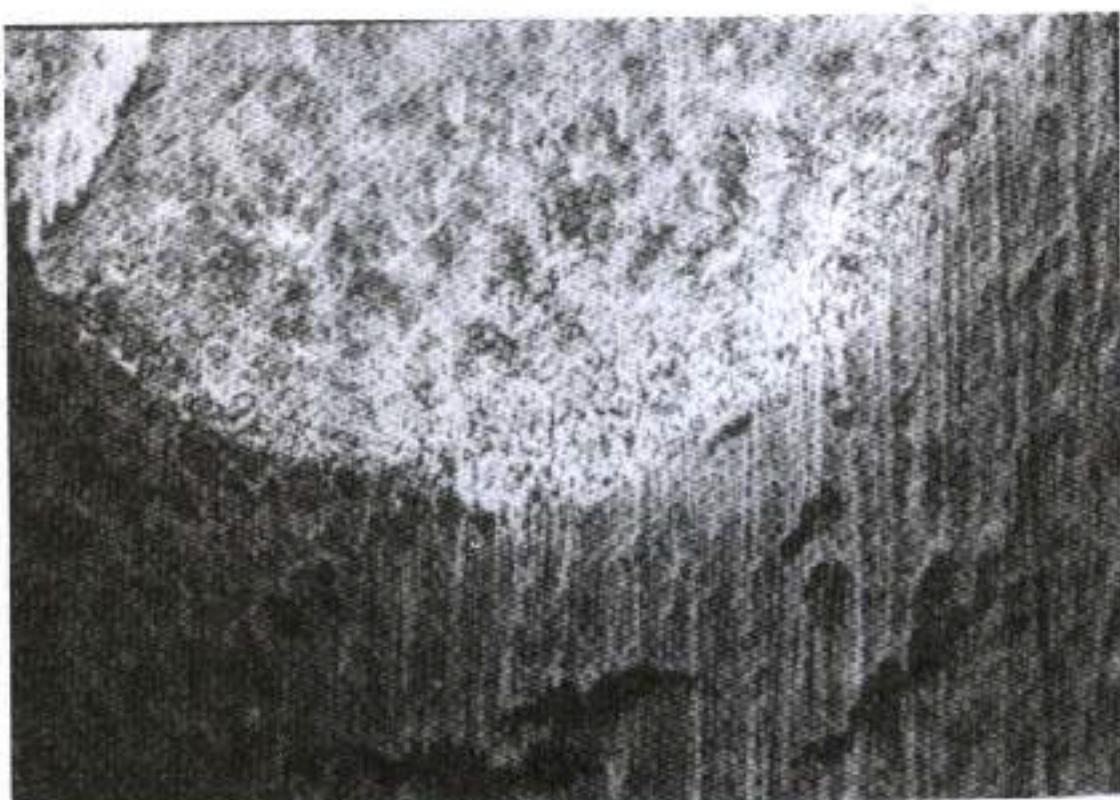


Fig.12: Micro-cracks associated with the corrosion pits initiated on the surface away from contact points Mag. x 440.

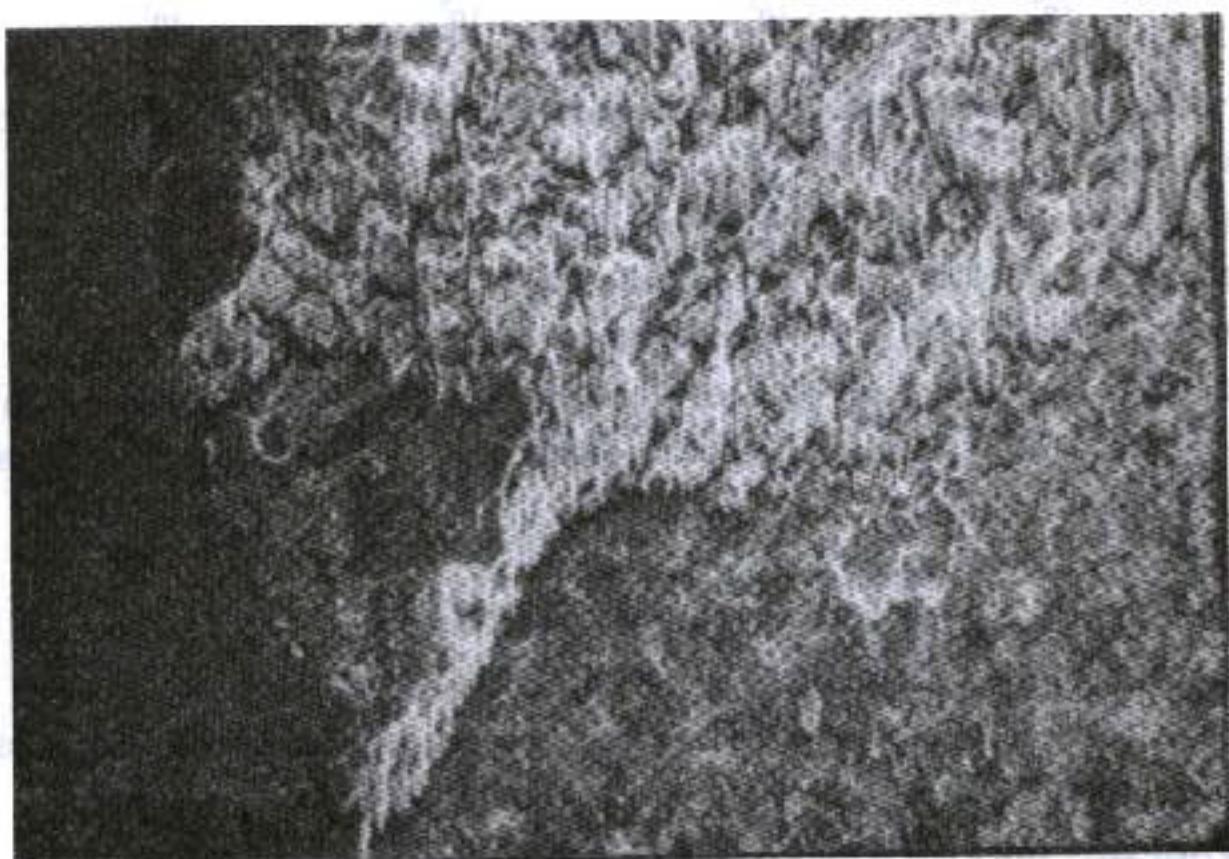


Fig.13: Bare strand fatigued in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm) at a normalized stress of 108 MPa and  $\sigma_{max} = 531$  MPa, Mag. x 500.



Fig.14: The same sample and condition as in fig. 15 showing the striations, Mag. x 2000.

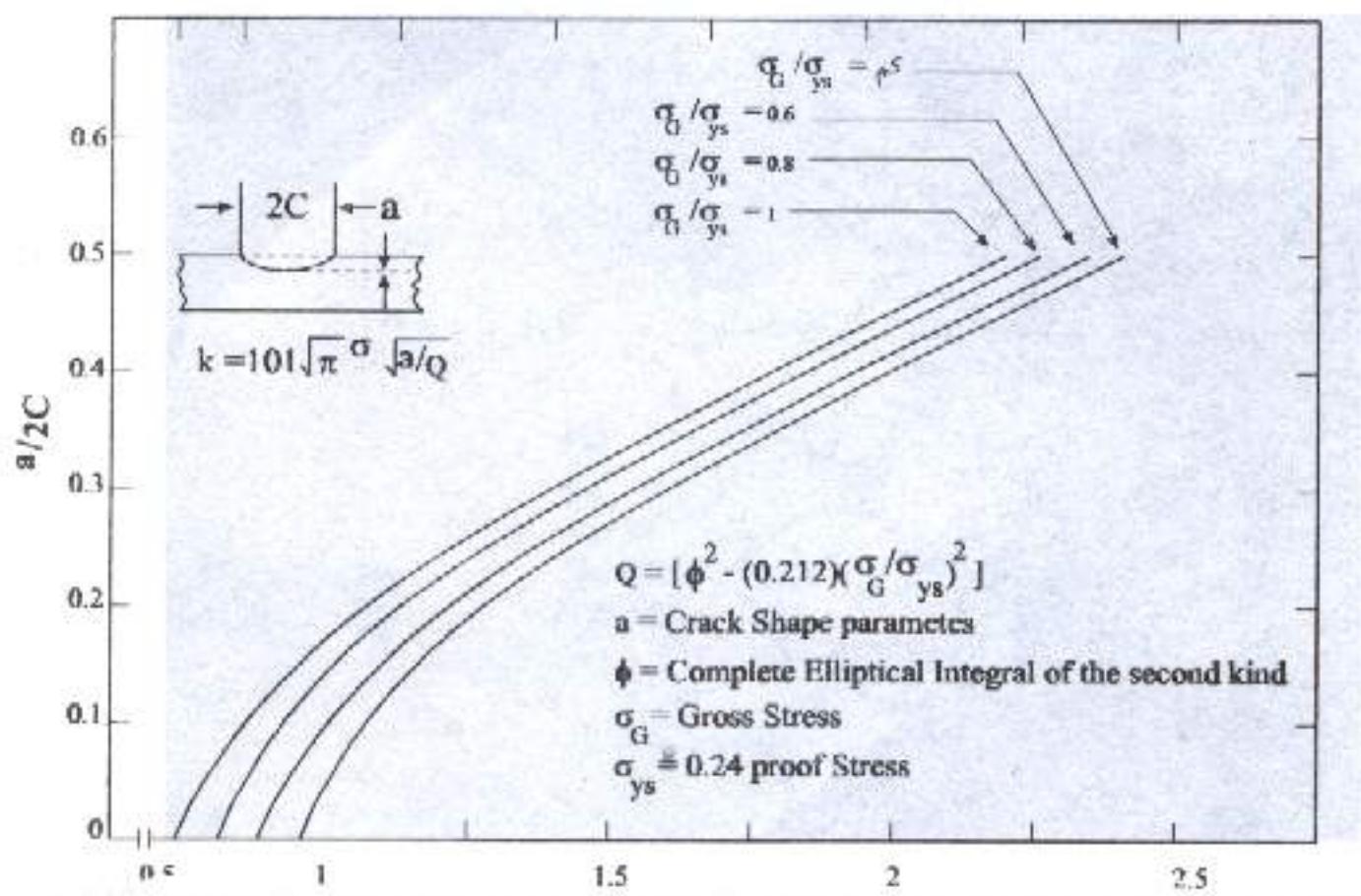


Fig.15: Crack shape factor,  $Q$ , for a semi-circular surface flaw (35).

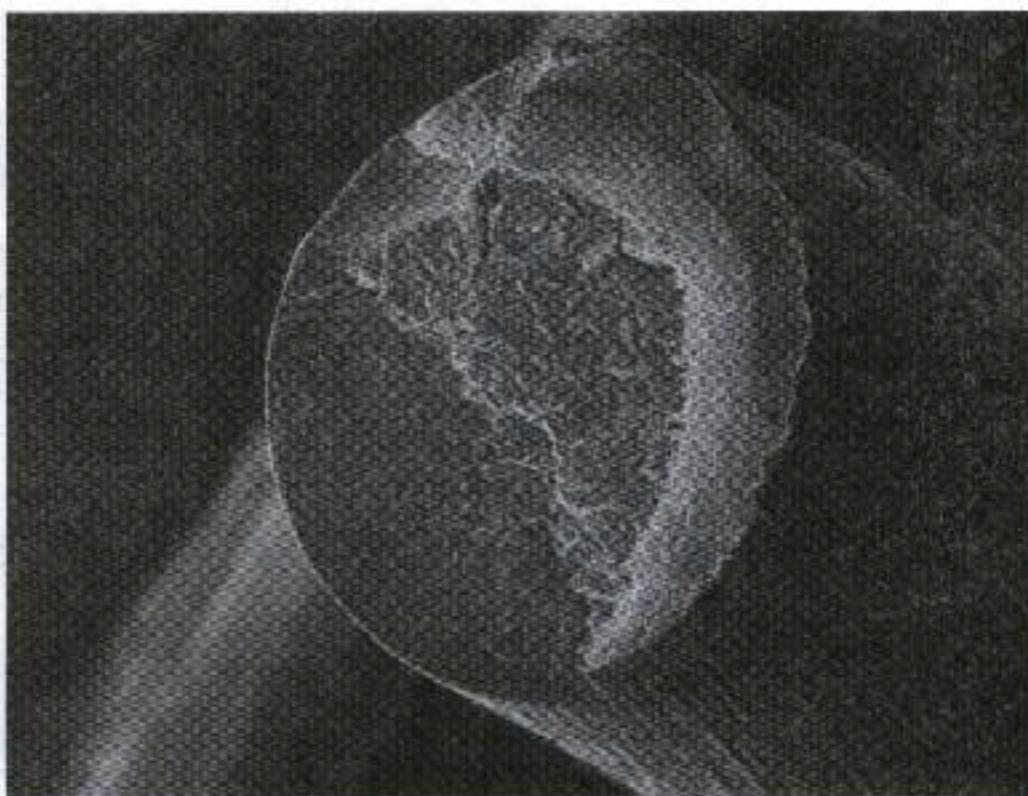


Fig.16: Fatigue fracture of a bare strand in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm) at a normalised stress of 208 MPa and  $\sigma_{max} = 885$  MPa, Mag. x 200.



Fig.17: Fatigue fracture of the galvanized strand leached for 8 mm of its length in putrid seawater ( $H_2S = 200$  ppm) at a normalized stress of 391 MPa and a  $\sigma_{max} = 1593$  MPa, Mag. x 200.

## Chloride Stress Corrosion Cracking of Abadan Petrochemical Complex P.V.C. Dryer

Dr. M. Farzam<sup>۱</sup> - A. Abdulvand<sup>۲</sup> - F. Khostravi<sup>۳</sup>

### **Abstract**

To Produce Poly Vinyl Chloride (P.V.C) using the suspension method, water is added to Monomer Vinyl Chloride (M.V.C) from which HCl is Produced. To dry the final product, large stainless steel (AISI 304) drums are used, during which the internal blade like pieces of dryer at the welded joints are fractured. Examinations revealed that failure was concentrated at the Heat Affected Zone (H.A.Z.)

The reasons of fracture were mechanical and metallurgical factors. Increased tension due to heat, weight of the P.V.C and the presence of the H.A.Z. led to a mostly transgranular Failure. Microscopical examination showed that the start of the cracks were from the surface through the H.A.Z. interface near the region of the martensite induced transformation (M.I.T). The fracture had also been influenced by the presence of ferrite and gamma phases. Finally suggestions on changing material and welding electrode were given.

---

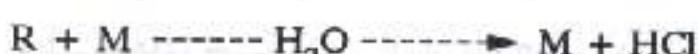
۱- Faculty of Petroleum Engineering, University of Petroleum Industry, Ahwaz  
۲, ۳- Faculty of Chemical Engineering, University of Petroleum Industry, Abadan

# خوردگی تنشی از نوع کلراید تیغه‌های خشک‌کن پی‌وی‌سی پتروشیمی آبادان

منصور فرزام - علیرحم عبدالوند و فریدون خسروی  
دانشگاه صنعت نفت

## مقدمه

P.V.C یکی از مهمترین محصولات پتروشیمی آبادان می‌باشد که به روش تعلیق تولید می‌شود. در این روش آب و مونومر کلرید وینیل (V.C.M.) و کاتالیست با فرمول عمومی (ROOR) در داخل راکتور مخلوط شده و دما را ابتدا به  $40-50^{\circ}\text{C}$  می‌رسانند. در این شرایط مولکولهای کاتالیست تجزیه شده و به صورت یون آزاد می‌گردند و عمل پلیمریزاسیون شروع می‌شود. کاتالیست پس از شکسته شدن به صورت رادیکال با مونومرهای کلرید وینیل ترکیب شده تا رادیکال مونومر تولید کنند، این واکنش به صورت زنجیری ادامه می‌یابد تا پلمر به وزن مولکولی معین خود برسد. فاز آب برای کنترل بهتر محصول، و نیز تبادل حرارت بیشتر به سیستم اضافه می‌گردد. کلرید وینیل با اکسیژن واکنش داده و پراکسید کلرید تولید می‌شود و این پراکسید در حضور آب هیدرولیز شده اسید کلریدریک تولید می‌کند که این اسید باعث خوردگی فولادهای زنگ نزن آستینی می‌گردد:



ابتدا حد مجاز HCl در این سیستم ۵ ppm تعیین گردیده که می‌بایست کنترل شود چون در <http://www.mohandes-iran.com>

صورت بالارفتن باعث خوردگی شدید می‌شود، بنابراین به هنگام پلیمریزاسیون در داخل راکتور عامل خورنده تولید می‌گردد. این عامل خورنده را نمی‌توان کاملاً از بین برد ولی می‌توان با افزایش pH محیط (۷-۵/۰) اثرات خوردگی آن را کاهش داد (مثلاً با اضافه نمودن بیکربناتها به سیستم P.V.C. تولید شده به صورت دو غاب است که برای خشک شدن وارد یک خشک‌کن<sup>۱</sup> در حال چرخش می‌شود و جنس بدنه و تیغه‌های آن از فولاد زنگ نزن آستینی می‌باشد. درام خشک‌کن به شکل سیلندر با طور ۵۰ و قطر ۱۰ ft به ۴ قسمت با دماهای متفاوت تقسیم می‌گردد، درون سیلندر و بر روی بدنه آن تیغه‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ جوش داده شده‌اند، این تغیه‌ها وظیفه به جریان درآوردن خمیر P.V.C و خشک نمودن آن را دارند. ماکریسم دمای موجود در خشک‌کن ۱۸۵ °C است. در نتیجه بنا به موجودیت اسید کلریدریک و تنشهای ناشی از وزن P.V.C. تنشهای نهفته در جوش و تنشهای حرارتی هر از چندگاه و تقریباً پس از گذشت شش ماه در محل جوش تیغه‌های شکسته می‌شوند، که با توجه به فاکتورهای مشخص شده احتمال خوردگی تنشی در حضور کلر می‌رود.

در تحقیق قبلی [۱] تشخیص داده شده بود که:

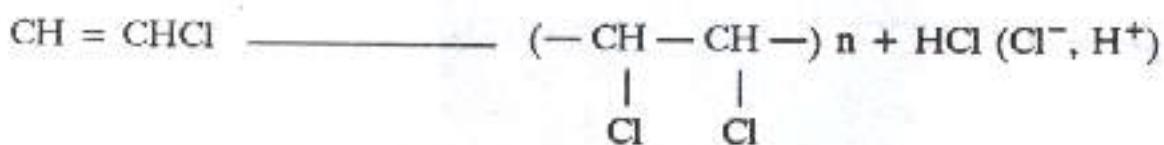
- ۱- شکست در ناحیه جوش تیغه به بدنه در قسمت حرارتی H.A.Z. به وقوع پیوسته است.
- ۲- پس از انجام آزمایش خیرمخرب (N.D.T.) به روش رنگ، در ناحیه جوشکاری شده درام نیز ترک یافت شد و گزارش گردید که وزن بیش از اندازه بر روی تیغه‌ها باعث وارد آمدن گشتاور خمی شده است که تیجتاً باعث S.C.C. می‌گردد، که البته پیشنهاداتی در خصوص رفع معطل با کاهش مقدار Cl و جایگزینی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به جای ۳۰۴ و استفاده از دو ردیف جوشکاری با تقویت‌های فلزی در نقاط جوش داده شده است. زمانی که تیغه‌ها می‌شکند رطوبت زدایی P.V.C. کامل انجام نگرفته قابل اندازه‌گیری می‌باشد. از طرفی نیز تیغه‌های شکسته شده با ایجاد سر و صدا در درام نشان از افت در بازدهی آن را می‌دهند.

## آزمایشات و مشاهدات

شکل ۱ نشان می‌دهد که درام گردان دارای چهار ناحیه مجزا است که در هر کدام جنس بدنه و تیغه‌های خشک‌کن آن از نوع فولاد زنگ نزن ۳۰۴ (جدول ۱) است. جنس الکترود جوشکاری از نوع فولاد زنگ نزن E308 (جدول ۲) که از نظر خواص فیزیکی و مکانیکی و

متالوژیکی و الکتروشیمیایی با جنس بدنه خشککن و تیغه‌ها هماهنگی دارد. تیغه‌های جوش داده شده با روش جوشکاری تیگ (T.I.G) طبق شرایط استاندارد انجام شده بودند و هیچ‌گونه ترکی که ناشی از هر گونه عدم رعایت استانداردها در عملیات جوشکاری باشد مشاهده نگردید. برای مدت سه روز متوالی خمیر (دوغاب مانند) P.V.C. ورودی به خشککن مورد آزمایش قرار گرفت. همانگونه که در جدول ۳ آورده شده است حداقل pH اندازه گرفته شده ۲/۴ و حداقل آن ۲/۸ گزارش گردیده است. به طور میانگین مقدار HCl برابر ۱۸۰ ppm بوده در صورتی که حد مجاز آن ۵ ppm است. این عامل می‌تواند عامل اصلی خوردگی به حساب آید. چراکه حد مجاز pH در استانداردها ۵-۷ قید شده است.

یون کلر در درون راکتور طبق واکنشهای زیر آزاد می‌گردد:



پس H و Cl هر دو به صورت یون آزاد گردیده‌اند. باز همانگونه که در جدول ۳ آمده دمای ورودی به خشککن ۷۱ °C و دمای داغترین نقطه داخل خشککن ۱۸۵ °C می‌باشد. دما از آن جهت اهمیت دارد که می‌تواند نفوذ و سیستیک واکنشها را سرعت بخشد.

تنشهای مکانیکی موجود در سیستم به دو دسته تقسیم می‌گردد:

الف - تنشهای نهفته در ناحیه H.A.Z و تنش حاصل از گرما در حین چرخش خشککن. از آنجایی که در هنگام انجام در ناحیه جوشکاری و به لحاظ تفاوتها در آلیاژها و انتشار ناهمگن انرژی سرعت خنک شدن در نقاط مختلف متفاوت است تنش نهفته به وجود می‌آید.

تنش وارد آمده حاصل از گرما نیز به راحتی از فرمول زیر قابل اندازه‌گیری است.

$$\sigma = E \alpha T$$

که در آن  $\sigma$  (تنش)،  $\alpha$  (ضریب حرارتی)، E (ضریب الاستیسیته)، T (دما) می‌باشد.

اگر فرض کنیم که  $T = ۱۸۰ ^\circ\text{C}$ ،  $E = ۱۷۳ \text{ GPa}$ ،  $\alpha = ۱/۷ \times ۱۰^{-6} / ^\circ\text{C}$  باشد در

آن صورت:

$$\sigma = 173 \times 10^9 \text{ GPa} \times 11/7 \times 10^{-6} / {}^\circ\text{C} \times 180 {}^\circ\text{C}$$

$$\sigma = 364/32 \text{ MPa}$$

پس در داغترین نقطه مقدار تنش برابر با  $364/32 \text{ MPa}$  می‌باشد.

ب - تنشهای خارجی: این تنشها شامل وزن P.V.C. می‌باشد که طبق محاسبات زیر اندازه گرفته می‌شود:

$$\text{دقیقه / کیلوگرم} = 85 = \text{روز / تن} = 120 = \text{مقدار P.V.C. خشک}$$

$$\text{دقیقه / کیلوگرم} = 200 = \text{روز / تن} = 220 = \text{مقدار P.V.C. یکیک}$$

$$\text{P.V.C.} = 71 {}^\circ\text{C} = \text{درجه حرارت}$$

$$\text{دقیقه / فوت مکعب} = 14980 = \text{میزان هوای داغ}$$

$$185 {}^\circ\text{C} = \text{درجه حرارت هوای داغ}$$

که با توجه به ضرایب اطمینان ۵ برای این تیغه‌ها و یا مراجعته به جدول ۱ که استحکام این فلز  $517 \text{ MPa}$  قید شده است می‌توان فرض نمود که وزن واردہ تنشی معادل با  $103/4 \text{ MPa}$  می‌باشد. اما تنش واردہ از محاسبات فوق  $364/32 \text{ MPa}$  بود که بیش از سه برابر حد مجاز است.

همچنین دیده شد که پدیده شکست این تیغه‌ها تابع زمان است و تیغه‌ها پس از گذشت ۶ - ۵ ماه شکسته شده‌اند که عموماً از نوع بین دانه‌ای (شکل ۲) می‌باشند. اما اگر آلیاژها حساس شده باشد، شکست می‌تواند از نوع مرزدانه‌ای هم باشد. نهایتاً تمامی آثار خوردگی تنشی به شرح زیر مشاهده گردیدند.

الف - محیط آلوده و خورنده، pH پایین،  $\text{Cl}^-$  بالا.

ب - فولاد زنگ نزن آستینی حساس به Cl-S.C.C. به خصوص در نقاط جوشکاری شده.

ج - وجود تنش، وزن P.V.C. و تنش حاصل از هوای داغ در جریان داخل درام گردن. شایان ذکر است که قطعات فولاد زنگ نزن ۳۰۴ با استفاده از الکترود فولاد زنگ نزن ۳۰۸ جوش داده شده و سپس در ظرف محتوی HCl به مدت سه ماه و در آزمایشگاه به شیوه غوطه‌وری نگهداری شدند لیکن پس از تمیز نمودن و بررسی توسط میکروسکوپ هیچگونه

ترکی یافت نگردید.

## بحث

فولادهای زنگ نزن آستینی در محیط‌های اکسیدکننده همانند اسیدهای  $H_2SO_4$  و یا  $HNO_3$  طبق دیاگرام ایوانز (شکل ۳) رفتار پسیو (روثیه شدن) از خود نشان می‌دهند و حفاظت می‌گردد لیکن اگر در محیط‌های احیاء‌کننده و در مجاورت تنش‌های استاتیکی و یا دینامیکی استفاده گردد می‌توانند موجبات S.C.C. را فراهم آورند. [2].

در محیط‌های P.V.C. آلوده به  $Cl^-$  لایه حفاظتی فولاد زنگ نزن با مشکل روپوشده جذب  $Cl^-$  بر روی سطح موجب عدم تشکیل مؤثر  $Cr_2O_3$  می‌گردد همچنین تفاوت در غلظت  $Cl^-$  جذب شده باعث ایجاد پیلهای موضعی می‌گردد. و اگر هم لایه‌ای از قبل موجود باشد در این محیط وزیر تنشهای وزنی و حرارتی ترک برداشته باعث تمرکز خوردگی در نوک ترک و حفره‌ها می‌شود، ترکهای مویی به پیش رفته بزرگ می‌گردد. که البته همین مکانیزم به عنوان دلیل تشکیل ترک بین دانه‌ای پیشنهاد شده است که فاز شبیه مارتنتزیت (M.I.T) خود نیز فعال گردیده با ایجاد ناحیه‌های فعال در کنار این فازها ترک به پیش می‌رود و در شرایطی که  $30^{\circ}C$  حساس شده باشد ترک مرزدانه‌ای را باعث می‌شود. [3].

باز قبلاً نیز گزارش شده است که فولادهای زنگ نزن آستینی در محیط‌های HCl داغ تحت S.C.C. می‌شکنند که به آن خوردگی تنشی از نوع کلراید<sup>1</sup> Cl-S.C.C. گویند [4] و عموماً برای پیشنهاد شده است که به آن خوردگی تنشی S.C.C. آزمایشات استاندارد نیز صورت می‌پذیرند [5].

اصولاً همانگونه که در انتشارات قبلی آمده است [6] فولادهای زنگ نزن آستینی در مقابل Cl-S.C.C. بیشتر از دیگر فولادهای زنگ نزن (همانند فریتی و یا مارتنتزیت) ضعف از خود نشان می‌دهند، به طوری که محربترین حالت در اثر Cl و S.C.C. این فولادها بالای  $65^{\circ}C$  است [7]. فاکتورهای لازم جهت چنین شکستی عبارتند از تنش، محیط خورنده، دما، زمان، آلیاژ ضعیف و pH لازم. همانگونه که در آزمایشات و مشاهدات آورده شده است، تنشهای موجود در خشک کن هم نهفته و هم خارجی بودند که مجموعاً از مقدار Yield = ۲۰۰ MPa بیشتر محاسبه گردیدند هر چند که طبق استاندارد ASTM فقط ۸٪ استحکام تسلیم برای انجام

آزمایشات خوردگی تنشی کافیست.

Cl اسیدی تولید شده در واکنش پلیمریزاسیون pH را تا ۱/۵ - ۲/۵ کاهش داده و ترکیب Cl و هیدروژن لازمه Cl-S.C.C. است.

از آنجایی که خشک کن در حال چرخش پس از گذشت مدت زمانی معین می‌شکند عامل زمان هم مؤثر واقع می‌افتد. هوای داغ هم ۷۱ - ۱۸۵ °C عامل حرارتی را برای ایجاد تنشهای نهفته و در نتیجه شتاب دادن Cl-S.C.C. فراهم می‌آورد. مطالعات نشان داده است که تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح تیغه‌های فولاد ۳۰۴ ناقص و در نتیجه پیشروی ترک به شیوه بین دانه‌ای را باعث می‌گردد. نهایتاً ترک با رسیدن به اندازه بحرانی به پیش خواهد رفت. همچنین با به حرکت در آمدن نابجاییها، پله‌های لغزشی (شکل ۴) [8] ایجاد ترک در فیلم جداره ترکهای اصلی خواهند نمود. در نتیجه در این مرحله سرعت پیشروی ترک با سرعت انحلال آندی فلز کنترل می‌گردد. این تیغه‌ها به بدنه جوش داده شده‌اند و باور عمومی بر این است که فولادهای زنگ نزن آستیتی قابلیت جوشکاری بهتری نسبت به دیگر فولادهای زنگ نزن دارند که به همین دلیل است که این فولادها به عکس فولادهای فریتی تغییرات آشکار ساختمانی نخواهند داشت. فولاد زنگ نزن آستیتی ۳۰۴ با کردن نسبتاً بالا قابلیت بالایی برای تشکیل کاربیدها با مکانیزم مرزدانه‌ای گردد. پس در این رابطه شاید بهتر باشد از S.S.316L استفاده شود. برای دیگر فولادهای گاما استفاده از Nb و Ta جهت پایداری و پیشگیری از تشکیل کاربید کرم مفید واقع می‌شود حتی اگر دمای کاربردی تا ۸۷۰ °C افزایش یابد.

تیغه‌های فولاد زنگ نزن از نظر متالوژیکی ناپایدارند<sup>۱</sup> و در نتیجه ۴۲۵ - ۸۷۰ °C تشکیل کاربید می‌دهند. هرچند که می‌توان با عملیات اصلاحی Solution Annealing در دماهای ۱۰۹۵ - ۱۰۲۵ کاربید را حل نمود. اما در بسیاری از موارد مثلاً در همین تیغه‌ها این عمل غیرممکن است چرا که مشکل ایجاد خلا و پیشگیری از اکسیداسیون دمای بالا اتفاق می‌افتد. پس سعی باید شود تا از فولادهای ۳۰۴ با حداقل کردن استفاده شود.

البته همان گونه که در پایان آزمایشات قید شد هیچ گونه نشانی از پدیده Microfissuring (یک نوع ترک من دانه‌ای I.G.C.) دیده نشد. البته الکترودهای به کار گرفته شده E308 بین ۵ - ۱۰٪ فریت تولید می‌نمایند که خود از پیدایش این نوع ترکها (ترکهای گرم) جلوگیری می‌نمایند.

در انتخاب صحیح الکترود به نمودار شفلر (شکل ۵ و جدول ۴) مراجعه شود.

برخی از مواقع به دلیل کرنشهای ایجاد شده در حین جوشکاری کار پلاستیکی نیز اتفاق می‌افتد، که موجبات پیدايش M.I.T. (مارتنزیت القاء شده) را فراهم می‌آورد. مقدار کمی از فریت دلتا باقی مانده از عملیات جوشکاری نسبت به لبه عنوان آند عمل نمی‌نماید. M.I.T. به وجود آمده نیز به عنوان آند عمل نموده ترک در امتداد آن به پیش می‌رود. مشابه همین روال در جوشها مشاهده شد که ناحیه جوشکاری شده تیغه‌ها (شکل ۶) - Fusion Zone به عنوان آند عمل نموده و بدنه به عنوان کاتد و خوردگی بر روی جوش تمرکز یافته بود. در تیجه در این ناحیه پیلهای پیچیده‌ای موجودند (جدول ۵).

همچنین مشاهده گردید که لایه‌های تشکیل شده بر روی جوش و بدنه (از خواص حفاظتی Cr، Ni) یکسان نبوده که به هر حال این عدم هماهنگی خود به شکستن لایه فیلم و پیشروی ترک با پروسه لغزشی Slip کمک نموده است. از دیگر مشاهدات خوردگی فریت و در تیجه تولید ترک از همین حفره‌ها می‌باشد. پس به نظر می‌رسد تشکیل حفره‌ها و شکستن پوششها ناقص باعث شروع S.C.C. بوده و تمرکز خوردگی در همین نقاط ترک را به پیش می‌برند.

جهت پیشگیری از خوردگی تنی از نوع کلراید (Cl-S.C.C.) این آلیاژ (۳۰۴) نمی‌توان دما را کاهش داد (کاهش دما کاهش تنی را به همراه خواهد داشت) چراکه خشک نمودن P.V.C. با اشکال روپرور می‌شود. دیگر آنکه امکان تنی زدایی هم وجود ندارد چرا که جهت این عمل می‌بایستی دما را به  $926 - 898^{\circ}\text{C}$  برسانند، همچنین نیاز به کوره بسیار بزرگ و خلاً نیز می‌باشد. حفاظت کاتدی نیز با به دینامیک دستگاه قابل اجراء نمی‌باشد. همچنین به خاطر وجود هیدروژن در سیستم هرگونه حفاظت کاتدی نفوذ هیدروژن را تشدید خواهد نمود.

## راههای پیشنهادی جهت جلوگیری از Cl-S.C.C. که مورد قبول هستند عبارتند از

الف - کنترل الکتروشیمایی یعنی کنترل pH در حدود ۸/۵، جهت انجام این کار باید  $\text{NaHCO}_3$  به سیستم اضافه گردد، تا pH به ۵/۸ - ۷ افزایش یابد علت این افزایش جذب Cl توسط  $\text{NaHCO}_3$  می‌باشد.

ب - به جای جوشکاری تیغه‌ها از پیچ و مهره استفاده شود. چراکه همانگونه که مطرح گردید بسیاری از ترکها از ناحیه جوش شروع گردیدند.

ج- استفاده از آلیاژهای مقاوم در برابر Cl-S.C.C. همانند فولاد زنگ نزن سوپر و دوبلکس. فولاد زنگ نزن دوبلکس دارای دو فاز  $\alpha$ ,  $\gamma$  با درصدهای ۵۰/۵۰ می‌باشد که از لحاظ خوردگی مقاومتر از فولادهای فربتنی و یا آستینیتی است و از نظر حفره‌دارشدن و خوردگی شیاری مقاومتر است.

استحکام و مقاومت آن در مقابل پیشروی ترک <sup>۱</sup> افزایش می‌باید و هزینه آنها نصف فولاد ۳۰۴ است.

همچنین فولاد زنگ نزن آستینیتی سوپر در کنار Cr, Ni و C دارای Cu و Mo است که مقاومت بالایی در مقابل Cl-S.C.C. دارد.

### نتیجه‌گیری

- ۱- فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در فرآیند پلیمریزاسیون مورد حمله کلر اسیدی قرار گرفته با توجه به وزن درام گردان خشک کن، وزن خمیر P.V.C. و تنشهای ناشی از حرارت هوای گرم مورد حمله Cl-S.C.C. قرار می‌گیرد که در مدت ۶-۵ ماه این عمل اتفاق می‌افتد.
- ۲- حالت غیرفعال در شرایط اسیدی HCl (احیاء‌کننده) ضعیف و ناپایدار خواهد بود.

- ۳- شکل ترکها از نوع میان دانه‌ای رؤیت گردیدند.
- ۴- مکانیزم پیشروی ترک از نوع Slip dissolution تشخیص داده شد.
- ۵- فاز مارتنزیت القاء شده M.I.T. در ناحیه جوش ملاحظه و دیده شد که مسیر فعال از کنار این فاز گذشته و مکانیزمهای ترک Cl-S.C.C. تشخیص داده شد.
- ۶- با توجه به موجودیت فازهای مختلف فربتنی، M.I.T. و در جوش پیلهای پیچیده‌ای تشکیل شده‌اند.
- ۷- از آنجایی که فولاد ۳۰۴ مورد حمله Cl-S.C.C. قرار می‌گیرد بهتر است این فولاد با فولاد زنگ نزن دوبلکس و سوپر جایگزین گردد.

### مراجع

- ۱- گزارش بازرگانی فنی شرکت سهامی پتروشیمی ۱۹۷۷/۵/۱۵

- 2 - A.J Forty and P. Humble, Philos. Magazine, Vol.8 P.247 1963.
- 3 - ASM Corrosion Vol. 13, P.325., 1992.
- 4 - Standard SCC test; ASTM G35. Annual Book of American Society for Testing Metals.
- 6 - Paul K. Whitcraft Engineering, High - Tech. Steels to the Rescue P.116 Jan. 1992.
- 7 - مهندس علیرحیم عبدالوند و مهندس فریدون خسروی پژوهشگاه فارغ التحصیلی خوردگی تشنی فولاد ضد زنگ ۳۰۴ خشک کن PVC پتروشیمی آبادان ۱۳۷۵.
- 8 - R.W. Staehle, Stress CORrosion Cracking and Hydrogen embrittlement of Iron Based Alloys, N.A.C.E P 180, 1977.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی AISI 304 (بدنه و تیغه ها)

%C	%Cr	%Ni	T.S.	Y.S.	کشش نسبی
۰/۰۶۵	۱۹/۲	۹/۲۸	۵۱۷ MPa	۲۰۷ MPa	۷/۳۰

جدول ۲: ترکیب شیمیایی الکترود E 308

%C	%Cr	%Ni
۰/۰۲	۲۲	۱۴ - ۱۵

جدول ۳: مقدار HCl, pH و دمای P.V.C. اندازه گیری شده طی مدت سه روز (۷۲ ساعت)

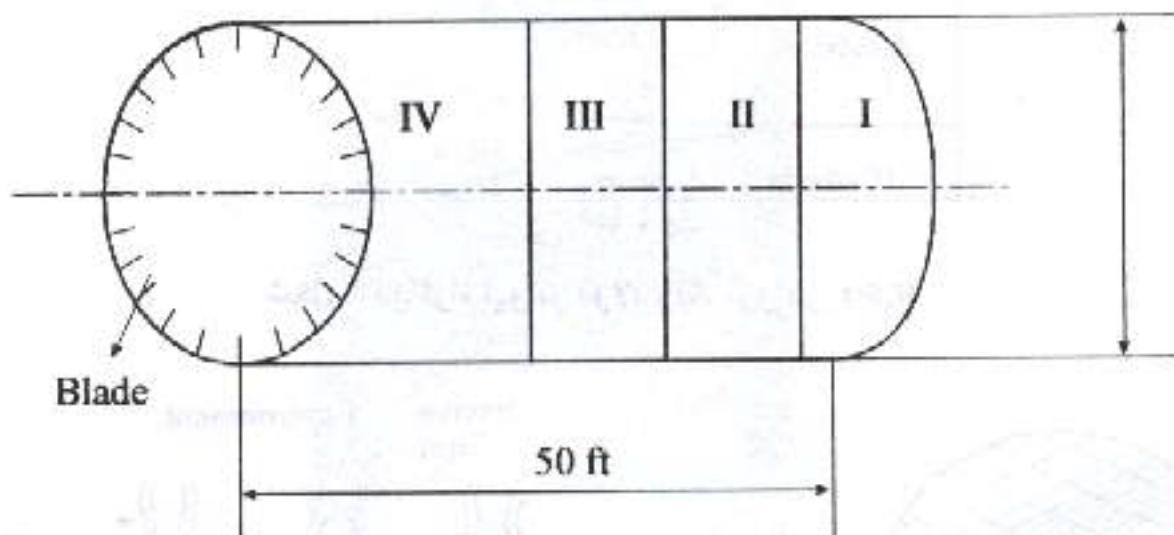
زمان ساعت ۷۲	ساعت ۴۸	ساعت ۲۴	کمیت
۲/۸	۲/۶۴	۲/۴	pH
۱۹۰/۸	۱۸۰	۱۶۲	HCl (PPm)
۷۱	۷۱	۷۱	دمای درودی °C
۱۸۵	۱۸۵	۱۸۵	دمای خروجی °C

## جدول ۴: انتخاب صحیح الکترود جهت جوشکاری فولادهای زنگ نزن

Base metal	201 و 202	304L	309	310	316	316L	317	317L
Alloy	301 و 302 302B و 303 304 و 305 308		3008	310s 314				
201 و 202								
301 و 303	E308	E308	E308	E308	E308	E308	E308	E308
302B و 303								
304 و 305								
308								
304L		E308L	E308	E308	E308	E308	E308	E308
309 و 3095			E309	E309	E309	E309	E309	E309
310 و 3105				E310	E316	E317	E308	E308
314								
316					E316	E316	E316	E316
316L						E316L	E316	E316L
317							E317	E317
317L								E317L
321.347								
348								
330								
403.405								
410 و 414								
416 و 420								
430 و 430F								
431 و 440A								
440B و 440C								
446								
501 و 502								
505								

جدول ۵: پاتریهای موضعی (گالوانیک) تشکیل شده در منطقه جوش

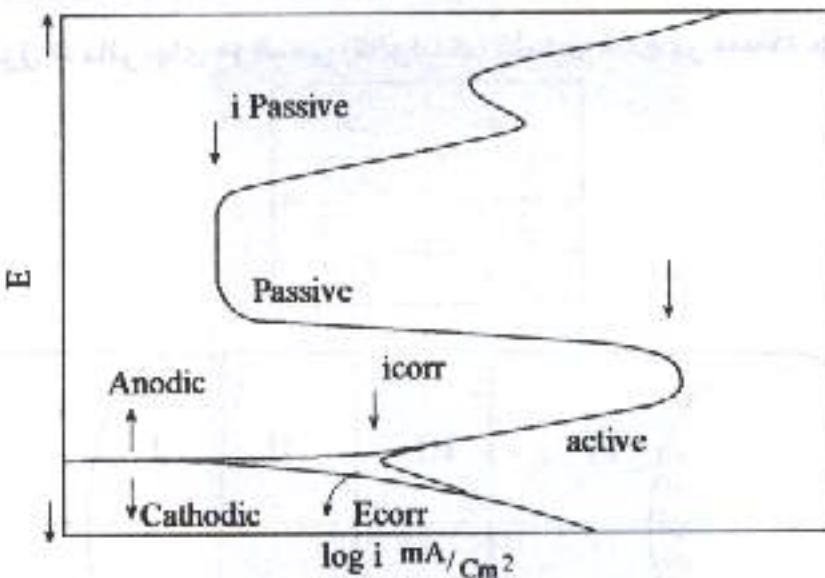
کاتد	آنود
بدنه	جوش
جوش	فریبت
جوش	M.I.T.



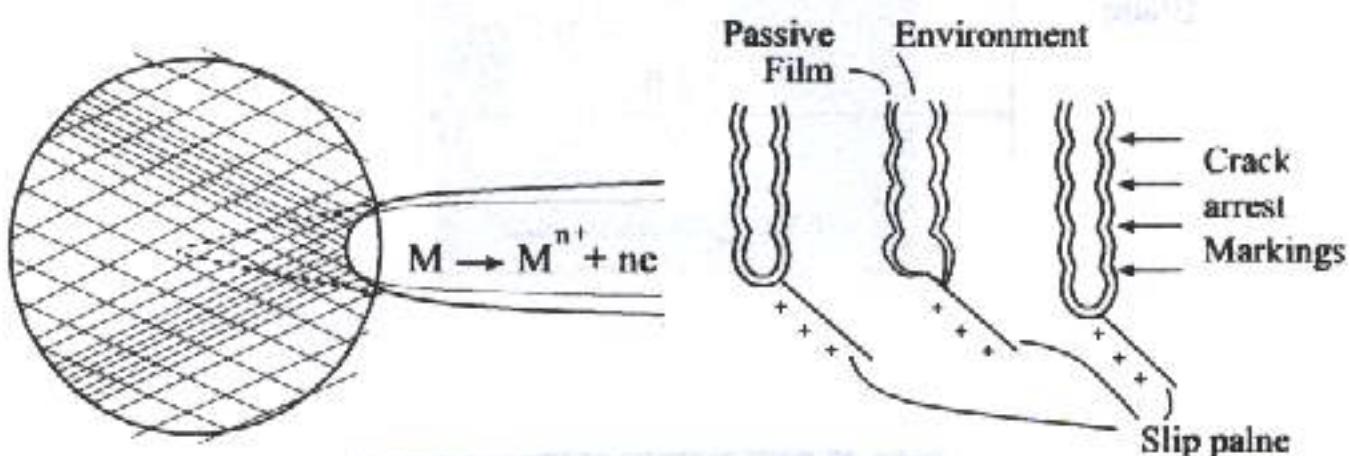
شکل ۱: خشککن P.V.C.



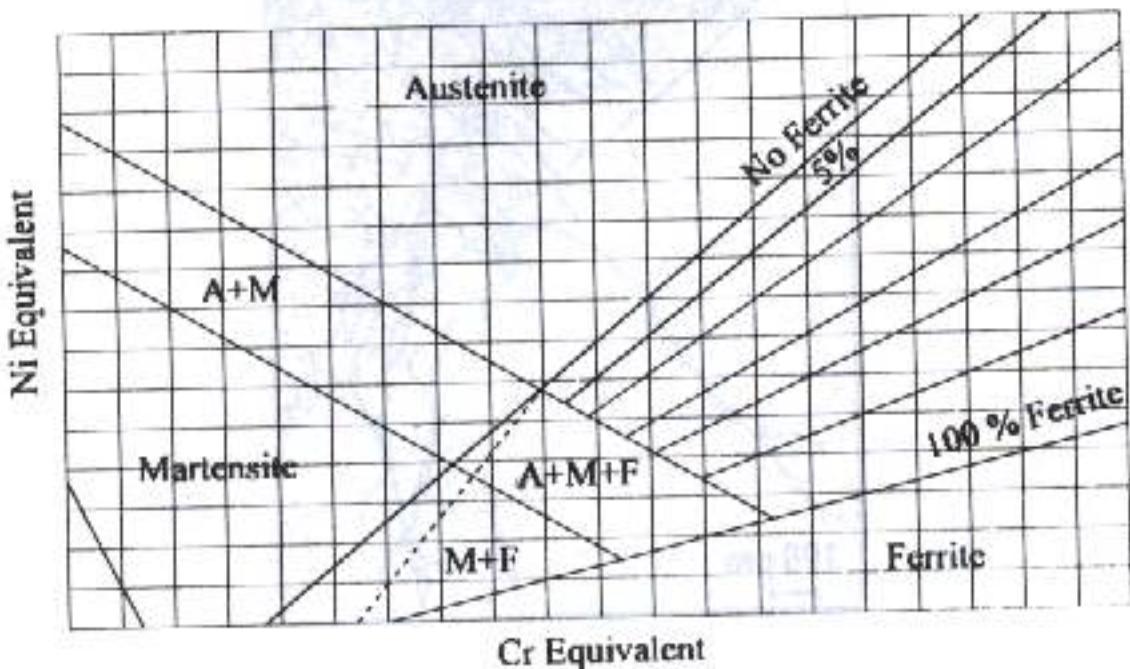
شکل ۲: شکست میان دانه‌ای



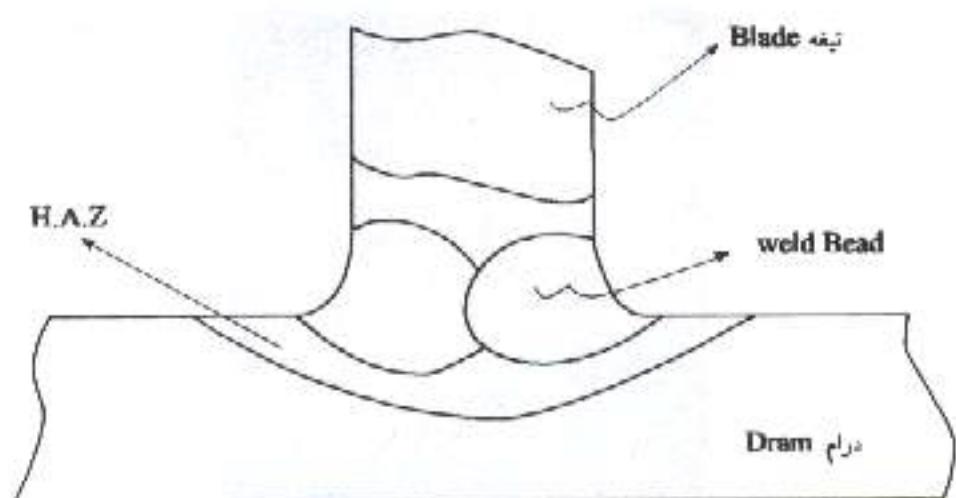
شکل ۳: دیاگرام ایوانس فولاد زنگ نزن در  $H_2SO_4$



شکل ۴: مکانیزم پیشروی ترک با ایجاد Slip Steps



شکل ۵: نمودار شفلر جهت محاسبه حدود فریت با استفاده از الکترودهای خاص



شکل ۶: جوشکاری تیغه‌ها به بدنه به روش A.W.S.

# بازرسی فنی مخازن تحت فشار هوا و آب و روغن کوره‌های بخش ذوب و ریخته‌گری گروه ملی صنعتی فولاد خوزستان

دانشگاه صنعت نفت، دانشکده مهندسی نفت - دکتر منصور فرزام

## مخازن کوره شماره ۱۲

کوره شماره ۲ دارای یک مخزن هوا و دو مخزن آب و روغن می‌باشد که با مشخصات فنی منظور شده در شکل‌های ۱ و ۲ و ۳ بیست سال پیش ساخته شده و تا به امروز حداقل دوبار عملیات بازرسی فنی توسط شرکت پیمانکاری ییتا (در سال ۱۳۶۴) انجام گردیده است و تعمیراتی همانند جوشکاری صورت گرفته و یا مجوز افت فشار صادر گردیده است. عملیاتی که توسط واحد بازرسی فنی گروه انجام شده بود نیاز به تعمیرات و روش‌های پیشگیری از فرسودگی بیشتر مخازن را مشخص کرده و آنچه که ذیلاً شرح داده خواهد شد قادر (اطلاعات) تست فشار است که همانطور که در ادامه گزارش خواهد آمد در توقفات بعدی کوره انجام خواهد گرفت.

## شرح عملیات

سه مخزن هوا (شکل شماره ۱) و آب و روغن (شکل شماره ۲ و ۳) مورد بررسی قرار گرفتند.

برای حصول اطمینان از عملکرد مخازن تحت فشار انجام تست فشار طبق استاندارد ASME

۱- منابع اطلاعاتی خدمات فنی گروه.

(بخش ۸ و ۹) الزامی است و این تست که تا  $\frac{1}{3}$  برابر فشار عملیاتی باید صورت پذیرد در توقفات بعدی کوره شماره ۲ انجام خواهد گرفت. هرچند که با توجه به نوع مخزن، فاکتورهای عملیاتی، سازنده مخزن و آزمایشات غیرمخرب ذیل (ضخامت سنگی) می‌توان قریب به یقین تضمین کرد که در بدنه مخزن ترک نشست کن موجود نمی‌باشد.

آزمایشات (غیرمخرب) از سه روش انجام خواهند گرفت:

۱- بازبینی سطوح خارجی و اتصالات

۲- بازبینی سطوح داخلی

۳- ضخامت سنگی به روش مافوق صوت صورت

### الف - مخزن هوای فشرده

طبق مشخصات مندرج در شکل یک و جدول شماره یک فشار طراحی شده ۱۴۰ اتمسفر است که در حال حاضر مخزن با ۳۸ اتمسفر عمل می‌نماید. ضخامت طراحی شده بدنه اصلی ۱۳ میلیمتر و کپهای تحتانی و فوقانی مخزن ۱۴ میلیمتر و درجه حرارت عملیاتی (و طراحی) سیال  $60^{\circ}\text{C}$  است.

بازبینی سطوح خارجی نشان داد که این مخزن عموماً از نظر خوردگی، پوسیدگی و نشتی به خصوص در نزدیکی اتصالات پاک و مبرا است.

بازبینی داخلی به لحاظ کوچک بودن دریچه ورودی مخزن غیرقابل انجام بود.

تستهای ضخامت سنگی به روش مافوق صوت نشان داد (جدول ۴) که ماکزیمم کاهش ضخامت در قسمتهای ساعت ۱۲ بدنه اصلی مخزن  $68/0$  میلیمتر بود، ساعتهای  $3/0$  و  $38/9$  میلیمتر و در ساعت  $6$  با  $2/42$  میلیمتر ماکزیمم افت ضخامت و در نتیجه شدیدترین نقطه خوردگی می‌باشد. کلاً کاهش ضخامت به دلیل موجودیت بخار آب است که حجم آب (Condensation) در ساعت  $6$  مخزن بیشترین و در نتیجه خوردگی تشدید می‌گردد (شکل شماره ۱) جهت پیشگیری از خوردگی در مخزن فوق پیشنهاد می‌گردد:

۱- سطح داخلی مخزن به روش شن باپی (Sand Blasting) تمیز گردد.

۲- پوشش به وسیله قطران زغال سنگ (Coal - Tar) داده شود.

۳- در صورت امکان والوی در قسمت تحتانی مخزن جهت تخلیه آب کنده شده نصب گردد.

**ب - مخزن آب و روغن (شکل شماره ۲)**

طبق شکل شماره ۲ و جدول شماره ۲ این مخزن جهت تحمل ۲۵ اتمسفر طراحی و در حال حاضر با ۲۰ اتمسفر عمل می‌نماید. ضخامت طراحی شده بدنه اصلی ۱۵ میلیمتر و کپهای تحتانی و فوقانی ۱۸ میلیمتر و درجه حرارت عملیاتی (و طراحی) سیال  $60^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. ارتفاع محلول آب و روغن حدود ۱۵۰۰ میلیمتر (از قسمت تحتانی) بود.

بازرسی از سطوح خارجی (و اتصالات) به جز در محل اتصال پلاک «ساخت» (خورددگی گالوانیکی) عاری از خورددگی و احیاناً نشت سیال بود، بازیعنی از سطوح داخلی مخزن نشان داد که سطح تماس با محلول آب و روغن در موقعیتهای سطحی به روش خورددگی حفره‌ای جرم خود را از دست داده است. اما هیچ‌گونه رسوبی از محصولات خورددگی موجود نبود.

اگر این خورددگی‌های حفره‌ای، بیضی شکل فرض شوند (شکل ۲) اندازه قطر بزرگ بیضی حدوداً ۱۰ میلی‌متر و قطر کوچک ۶ میلی‌متر بود، که به طور نامنظم پراکنده شده بودند. در قسمتها بیانی که با هوا فشرده در تماس بودند (قسمت فوقانی) خورددگی انجام پذیرفته بود که باز از نوع خورددگی حفره‌ای بوده و نقاط خورده شده توسط رسوبات حاصله از خورددگی پوشانیده شده بودند.

پس از تمیز نمودن رسوبات، سطح خورده شده برخلاف سطوح (خورده شده) قسمت آب و روغن (که سطح صیقل داده شده بود) کاملاً ناهموار دیده شد.

جدول شماره ۵ نشان می‌دهد که ماکزیمم کاهش ضخامت جداره اصلی مخزن در تماس با آب و روغن فقط  $46\%$  میلی‌متر بود و در قسمت هوا افزایش قطر (رسوبات)  $(34\% + \text{میلی‌متر})$  است. ماکزیمم کاهش در کپ بالایی  $46\%$  میلی‌متر بوده (شکل شماره دو).

جهت پیشگیری از خورددگی بیشتر پیشنهاد می‌گردد تا:

- ۱ - سطح مخزن از رسوبات به روش شن‌پاشی Sand Blasting تمیز گردد.
- ۲ - حفره‌های در مجاورت آب و روغن با جوشکاری ترمیم شود.
- ۳ - پوشش قطران زغال سنگ (Coal - Tar) داده شود.

**ج - مخزن آب و روغن (شکل شماره ۳)**

طبق شکل شماره ۳ و جدول شماره ۳ این مخزن جهت تحمل ۲۰ اتمسفر طراحی و در حال حاضر با ۱۳ اتمسفر بکار گرفته شده است. ضخامت طراحی شده بدنه اصلی ۱۱ میلی‌متر و کپهای تحتانی و فوقانی ۱۲ میلی‌متر و درجه حرارت عملیاتی (و طراحی) سیال  $60^{\circ}\text{C}$  است.

بازیسی از سطوح خارجی نشان داد که مخزن عاری از هرگونه خوردگی است و هیچگونه شواهدی دال بر نشست نگردید. بازیسی از سطوح داخلی نشان داد که در سطح تماس فولاد با محلول آب و روغن خوردگی حفره‌ای صورت گرفته بود ابعاد بزرگترین موضع خورده شده همانند مخزن شماره ۲ بوده و قسمت‌های خورده شده در تماس با هوا فشرده همانند مخزن شماره ۲ بودند.

ماکزیمم کاهش ضخامت در بدنه، اصلی در تماس با آب و روغن ۸٪ میلیمتر بود و در قسمت فوقانی (و در تماس با هوا فشرده) ماکزیمم کاهش ۲۳٪ میلیمتر می‌باشد (جدول شماره ۶ و شکل شماره سه). اعمال ترمیم و پیشگیری باز همانند مخزن شماره ۲ عمل خواهد شد.

## منابع

- ۱- مرکز استناد خدمات فنی گروه
- ۲- شرکت صنعتی شهید سلطانی
- ۳- شرکت ملی نفت (مناطق نفتخیز جنوب)

## جدول شماره ۱

گروه ملی صنعتی نوآراد ایران	کارگاه شماره: ۲ کارگاه شماره: قوب ریخته گری	بازرگانی فنی	گروه ملی صنعتی نوآراد ایران	بازرسی فنی
رضعیت عملکرد:	رضعیت عملکرد:	رضعیت عملکرد:	شیر ایمنی:	ESI - 28.01.03604
نشار: 40 atm	نشار: 38 atm	نشار: 38 atm	نوع:	شماره ثبت: ۱970
درجہ حرارت: ۶۰ °C	درجہ حرارت: ۶۰ °C	درجہ حرارت: ۶۰ °C	فشار عملکرد:	سال ساخت:
				بازرسی‌های مورد نیاز:
				۱ - بازرسی بیرون مخزن
				۲ - بازرسی داخل مخزن
				۳ - بازرسی اتصالات
				کارهای مقداماتی بازرسی:
				۱ - باز کردن برای بازرسی
				۲ - تعمیر کردن داخل دریچهها
				۳ - آماده کردن مخزن برای رادیوگرافی
				۴ - آماده کردن مخزن برای تست فشار
				- نازلها
				- اتصالات
				ملحوظات

## جدول شماره ۲

محزن: آب ر روغن شماره ۲

کوره ملی صنعتی فولاد ایران  
کارگاه شماره: ذوب و ریخته گری

وضعیت عملکرد:

فشار: 25 atm

درجه حرارت: 60 °C

نوار عملکرد:

دربه حرارت: 60 °C

نوار عملکرد:

نیزهای مورد نیاز:

بازرسی بیرون مخزن

بازرسی داخل مخزن

نیزهای مورد نیاز:

بازرسی اتصالات

نیزهای مورد نیاز:

بازرسی هیدرولیک

نیزهای مورد نیاز:

نیزهای مورد نیاز:

۶- پایا زندبیهای دیگر:

- ۵- نیزهای غیر مخرب
- ۶- اندازه گیری فضای استفاده
- ۷- آشکارساز ترک به روش US
- ۸- رادیوگرافی
- ۹- ریشهای ناژ

کارهای مقدماتی بازرسی:

- ۱- نمایش کردن داخل
- ۲- سهیا کردن دسترس مناسب برای:
- ۳- آماده کردن مخزن برای رادیوگرافی
- ۴- آماده کردن مخزن برای تست فشار
- ۵- نیزهای مقدماتی بازرسی:
- ۶- پایا زندبیهای دیگر

### جدول شماره ۳

گروه ملی صنعتی فولاد ایران

کارگاه شماره: ۲  
کارگاه شماره: فوب و ریخته گری

ES0 - 28.01.03622

شماره تئش:

1970

سال ساخت:

گروه حرارت: ۶۰ °C  
نوع: فشار عملکرد:  
فشار: 13 atm

درجه حرارت: ۶۰ °C  
نوع: فشار عملکرد:  
فشار: 20 atm

۵ - تست غیر مضرب

- نتست هیدرولیک

- نتست نیوماتیک

- نتست هوا، صابون

- نتست هوا، صابون

۶ - نیازمندیهای دیگر:

۱ - مهیا کردن دسترس مناسب برای:

- نیزه کردن داخل

- بازرس داخل منخر

- آماده کردن منخرن برای رادیوگرافی

- آماده کردن منخرن برای تست فشار

- تست های دیگر

- نیازمندیهای دیگر

کارهای مقدماتیت بازرسی:

- بازرس کردن برای بازرسی

- دریچهها

- نازلها

- اتصالات

ملاحظات

## جدول شماره ۴: مخزن هوای فشرده

ضخامت

Caps: 14 mm.

Cylinder: 13 mm

طول 1650 mm

قطر 700 mm

ملاحظات	تفصیر ضخامت $\Delta(b)$ mm	ضخامت (b) mm	موقعیت	سیال
موقعیتهاي ذکر شده در این جدول مطابق موقعیتهاي ثبت شده در شکل ۱ می باشد.	- 0.46	13.54	1	↑
	- 0.54	13.46	2	
	- 1.37	12.63	3	
	- 2.32	10.68	4	
	- 1.25	11.75	5	
	- 1.65	11.35	6	
	- 0.19	12.81	7	
	- 0.77	12.23	8	
	- 0.51	12.49	9	
	- 0.60	12.40	10	
	- 1.31	11.69	11	
	- 0.28	12.78	12	
	- 0.68	12.32	13	
	- 0.48	12.51	14	
	- 0.51	13.49	15	
	- 0.20	13.80	16	
	- 0.57	13.43	17	↓

## جدول شماره ۵: مخزن آب و روغن شماره ۲

ضخامت

Capes: 18 mm

6200 mm

طول

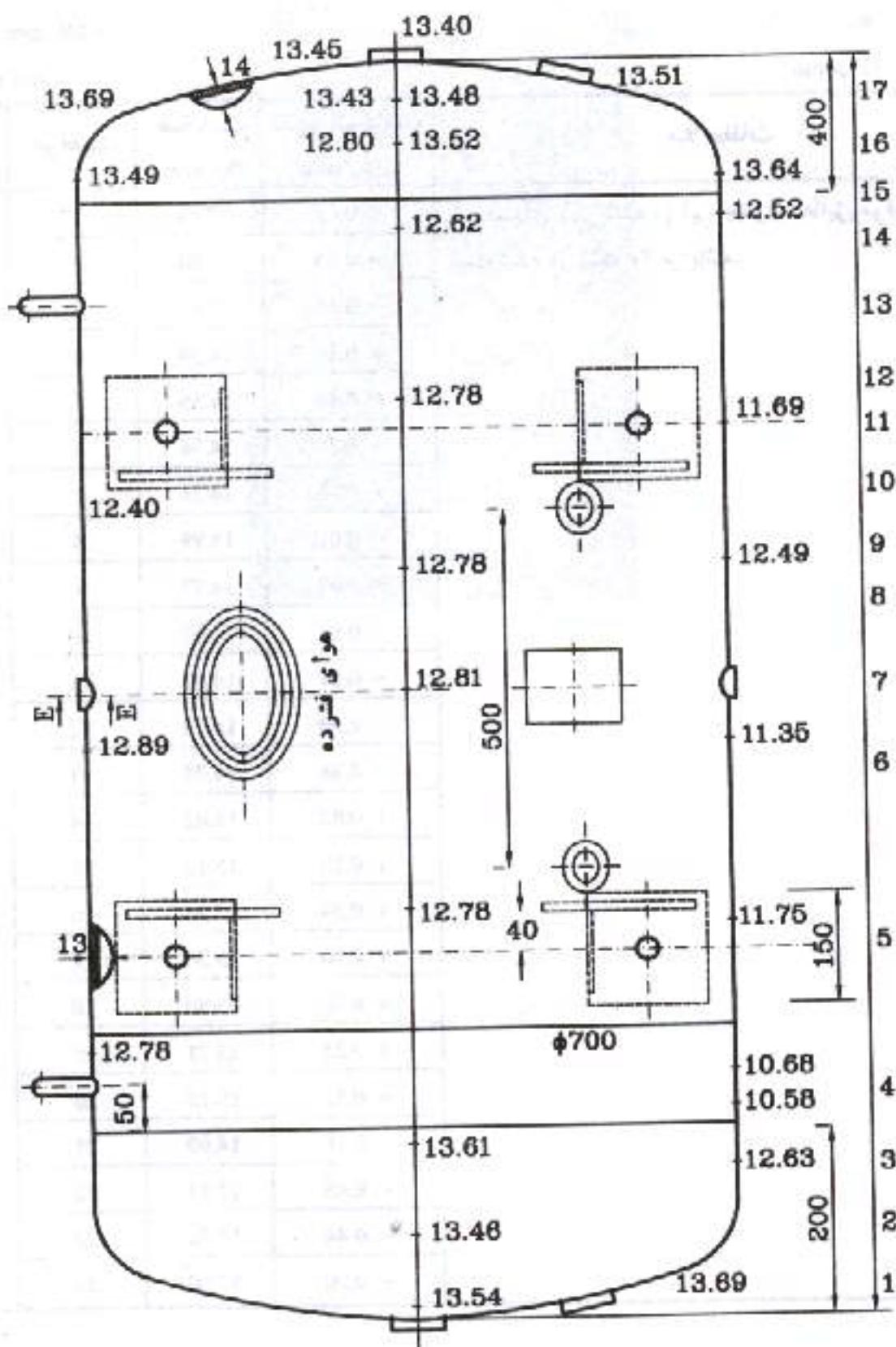
Cylinder: 15 mm

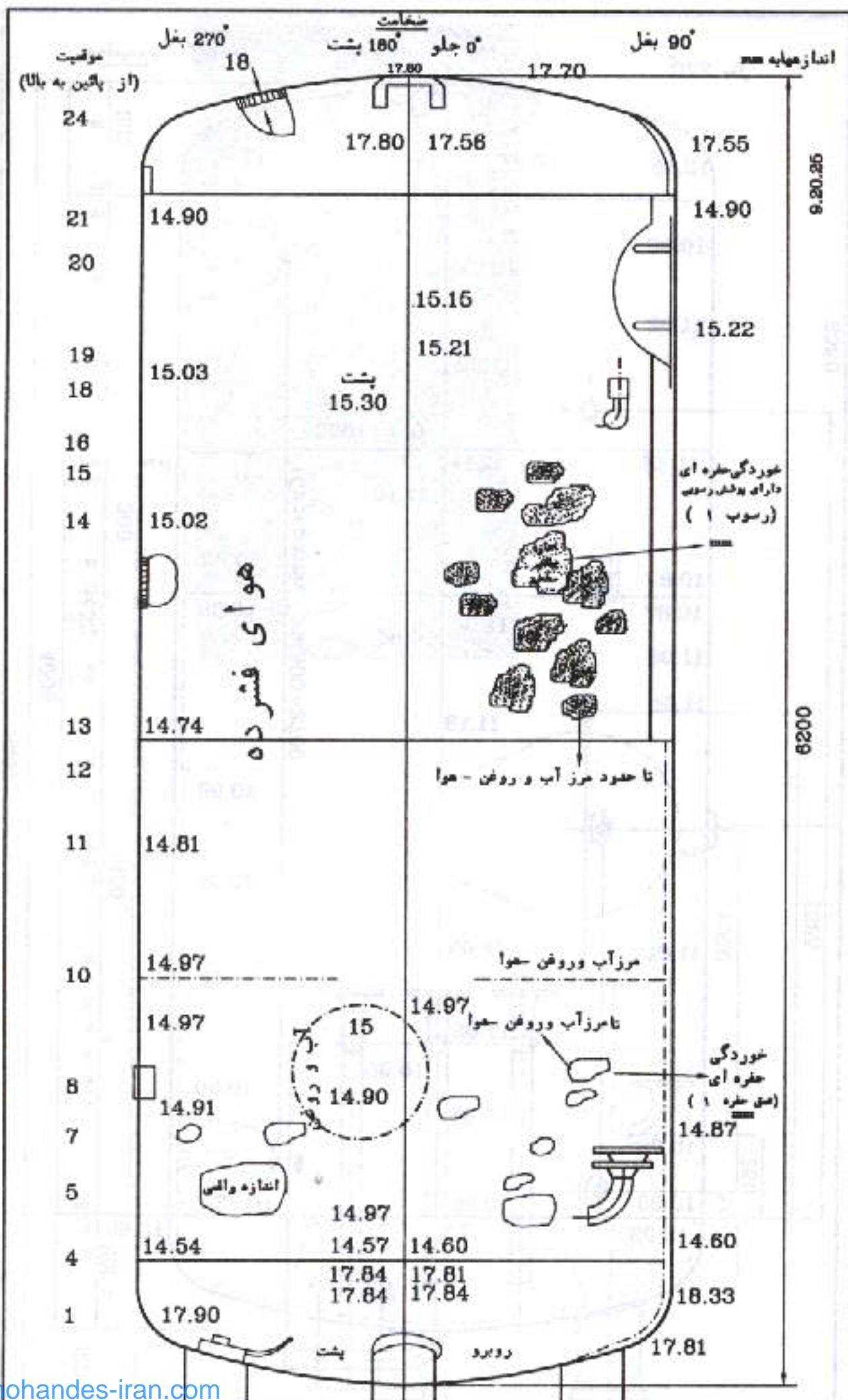
1460 mm

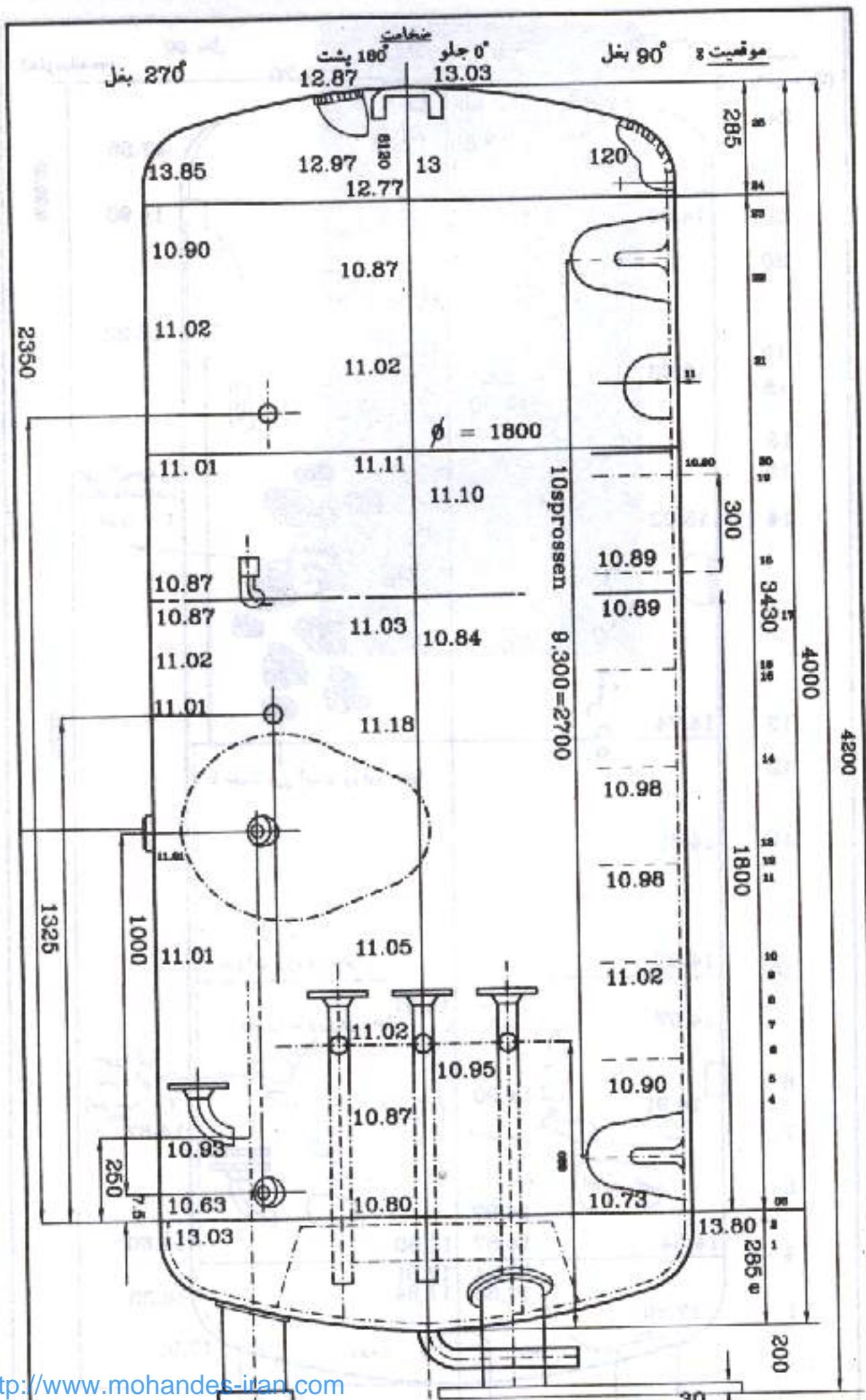
قطر

ملاحظات	تفیر ضخامت $\Delta(b)$ mm	ضخامت (b) mm	موقعیت	سیال
موقعیتهاي ذکر شده در اين جدول مطابق موقعیتهاي ثبت شده در شکل ۲ می باشد.	- 0.01	17.99	1	↑
	- 0.16	17.84	2	↓
	- 0.16	17.84	3	↓
	- 0.46	14.54	4	↓
	- 0.46	14.56	5	↓
	- 0.26	14.74	6	↓
	- 0.26	14.74	7	↓
	- 0.01	14.99	8	↓
	- 0.03	14.97	9	↓
	- 0.03	14.97	10	↓
	- 0.19	14.81	11	↑
	- 0.30	14.70	12	↓
	- 0.26	14.74	13	↓
	+ 0.02	15.02	14	↑
	+ 0.12	15.12	15	↑
	+ 0.34	15.34	16	↑
	+ 0.30	15.30	17	↑
	+ 0.30	15.30	18	↑
	+ 0.21	15.21	19	↑
	+ 0.15	15.15	20	↑
	- 0.10	14.90	21	↓
	- 0.45	17.55	22	↓
	- 0.44	17.56	23	↓
	- 0.20	17.80	24	↓

ضخامت بغل ۹۰° جلو ۰° پشت ۱۸۰° بغل ۲۷۰° موقعيت







# اکسید اسیون دمای بالا دیگ حوضچه خط گالوانیزه شرکت نورد لوله اهواز

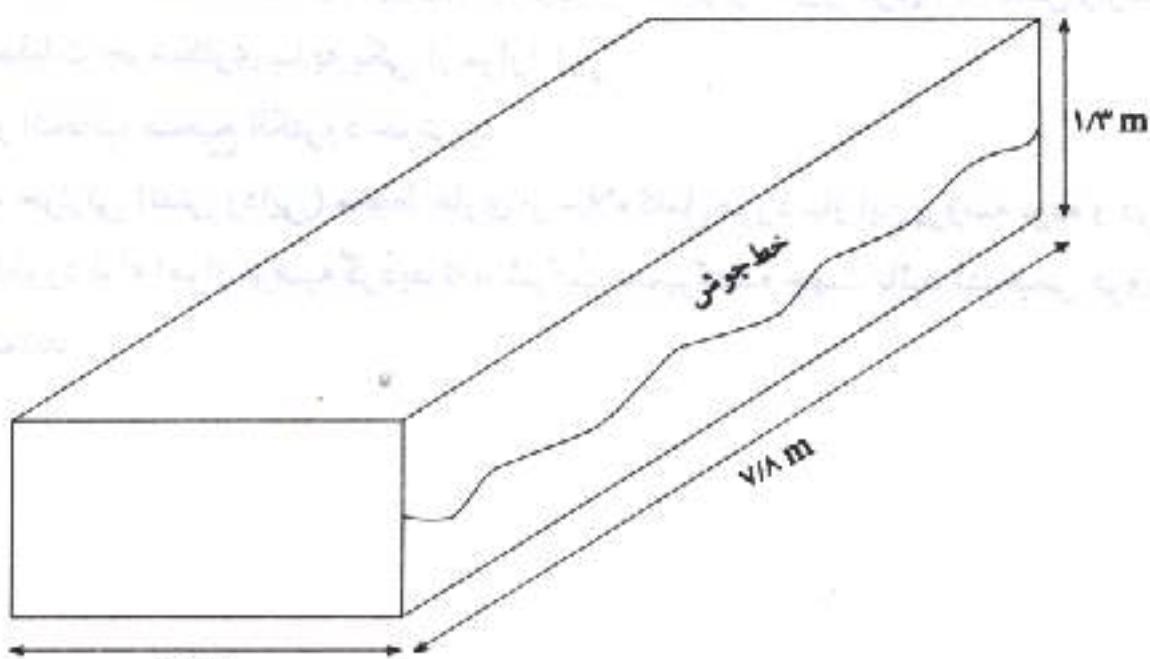
دانشگاه صنعت نفت، دانشکده مهندسی نفت - دکتر منصور فرازام

## چکیده

دیگ حوضچه پس از انجام عملیات جوشکاری و حرارتی (تنش زدایی) توسط یکی از شرکتهای ایرانی (به همراه مشاوره ژاپنی) در اولین سرویس پس از تعمیر در محل تماس فلز مذاب روی (Zn) با دیگ فولادی شدیداً مورد حمله فرار گرفته در برخی از نقاط تماس تا کمتر از 2 cm<sup>2</sup> گودگشته بود.

## دیگ

با کمتر از 0.02% C به ابعاد زیر:



### مشاهدات

دیگ در نقاط تماس با Zn اکسید گشته لایه‌های رسوب اکسیدی حاوی طیف رنگی از طلایی (Zn بالا) تا بنفش (Fe بالا) تشکیل شده بود. مشخص گردید که عمیقترین سطح اکسید شده در مجاورت جوش قرار داشت.

### آزمایشات

لایه‌برداری جهت آنالیزتر (Wet Analysis) صورت پذیرفت. ظاهرآً دو لایه درونی (چسبیده به سطح دیگ) و لایه بیرونی (چسبیده به لایه درونی) بر روی هم قرار گرفته به سطح دیگ چسبیده بودند.

### آنالیز شیمیایی لایه‌ها:

Wt%	Zn	Fe	Si	Pb	Mn	Si	C	S
ترکیبات								
لایه درونی	92	6.2	< 1	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
لایه بیرونی ۱	88	8.5	< 1	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
لایه بیرونی ۲	89.5	8	< 1	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace

لایه بیرونی (۱) و (۲) در دو موقعیت مختلف گرفته شده بودند.

### تشخیص هویت

با توجه به خصوصیات Armco Steel که فولادی خالص (بدون کربن) و غیر واکنش گرا در دمای بالا ( $T_m^{Zn} = 420^\circ C$ ) دمای ذوب روی) و با توجه به آنالیزتر، تعیین گردید که نقص واردہ پس از انجام عملیات جوشکاری بنا به یکی از موارد زیر:

۱- نقص در انتخاب صحیح الکترود جوش یا

۲- عملیات حرارتی (تنش زدایی) محیط عاری از خلاء کامل مورد نیاز این پروسه بوده و در نتیجه به شرکت نورد لوله اهواز توصیه گردید تا با شرکت تعمیرکننده جهت تائید تشخیص فرق تعاس حاصل نماید.

# کشتی یدک کش، سابقاً متعلق به BIPC (پتروشیمی بندر امام)

دکتر منصور فرزام

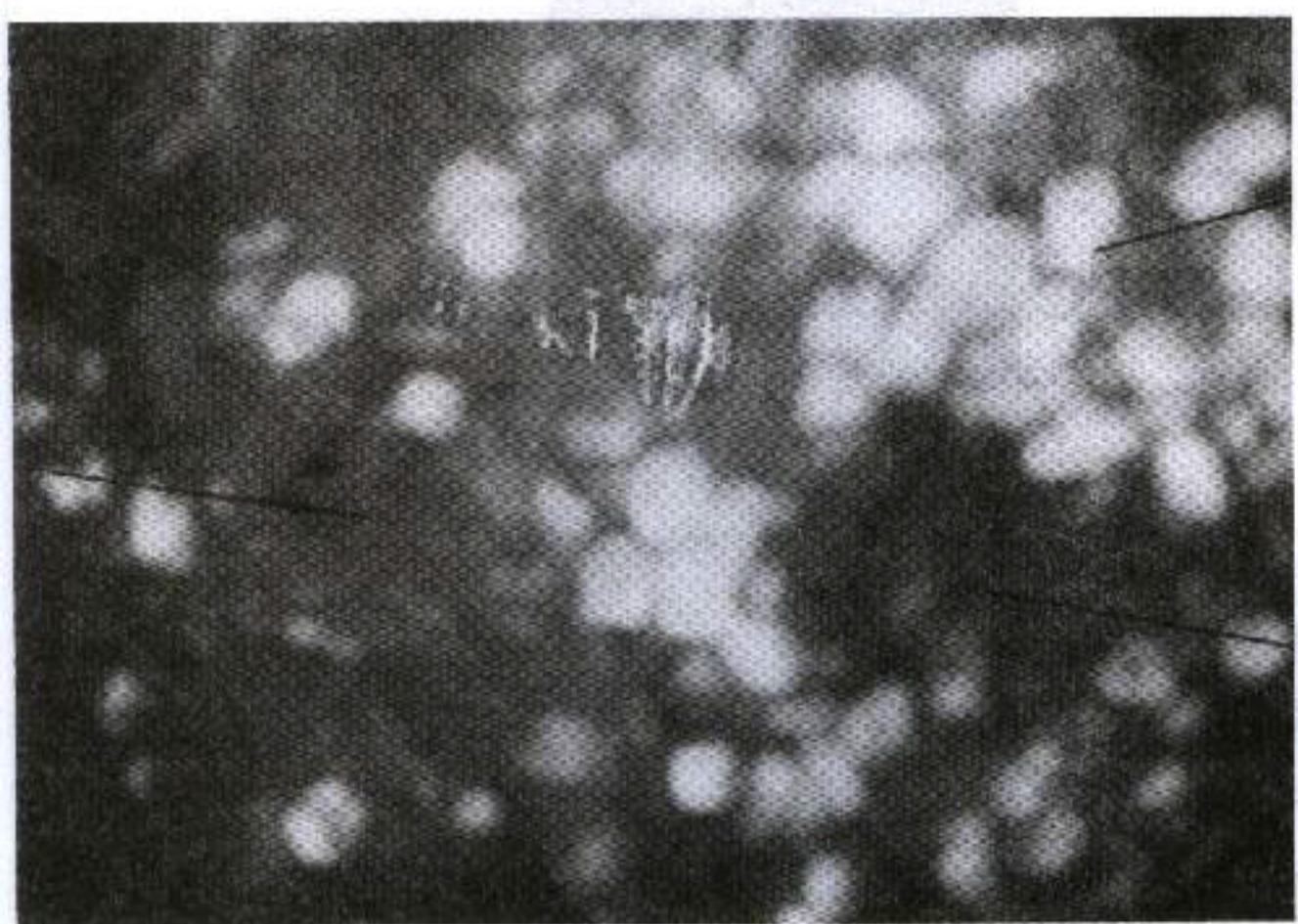
کشتی یدک رها شده در آبهای خلیج فارس (شکل شماره ۱) پس از کمتر از ۱۵ سال بدون مراقبت به شدت مورد حمله خوردگی یکنواخت Uniform Corrosion قرار گرفته بود. نفاطی از بدنه (شکل شماره ۱) کاملاً خورده و ضخامت ازین نقطه بود. در بازرسیهای نزدیکتر مشاهده گردید که صدفهای ریز در ریاضی به همراه جلبکها، لایه‌ای سطحی را در مجاورت تا مرز خط غوطه‌وری در مدد تشکیل داده بودند. انتظار می‌رفت خوردگی موضعی (شکل شماره ۲) جزء پروسه‌های خوردگی باشد. لایه جلبک می‌تواند همراه خود باکتریهای تشدید کننده خوردگی را به عنوان کلنی جا داده باشد.



شکل شماره ۱: کشتی راه شده در آبهای بندر امام خمینی

صدفها

خوردگی مواد پوششی



شکل شماره ۲: خوردگی موضعی در موضع کنار صدفها



دانشگاه صنعتی امیرکبیر - نشریه علمی دانشگاه امیرکبیر

# کاویتاسیون و عملکرد فلزات آهنی و غیرآهنی

دکتر منصور فرزام - دانشکده مهندسی نفت - دانشگاه صنعت نفت

## چکیده Abstract

پس از تحقیق در اطلاعات منتشره توسط پژوهشگران دیگر و مشخص نمودن عوامل هیدرودینامیکی، فیزیکی و شیمیایی موثر بر کاویتاسیون عملیات با طراحی و ساخت مدار بسته و انتوری شروع گردید. تکنیک عکسبرداری جهت ثبت ابرهای کاویتاسیون کشف و سپس فلزات؛ فولاد کرینی 1020 AISI، فولاد زنگ نزن آستینیتی 316 AISI، برنج، برنز ففری و برنز آلومینیمی در مجاورت حمله کاویتاسیونی قرار گرفتند. مقدار سایش کاویتاسیونی بصورت نسبی مشخص و تعیین گردیده، مقاومترین این فلزات برنز آلومینیمی بود. سپس سعی در قیاس خواص مکانیکی چون استحکام و سختی با مقاومت در مقابل سایش کاویتاسیونی به عمل آمد. در پایان شیر خفه کن مورد استفاده در صنعت نفت ساخته و در مدار قرار گرفت و سعی در یافتن ارتباط عدد کاویتاسیون، مقدار کاویتاسیون و دبی در این نوع به خصوص از شیر به عمل آمد. استفاده از بیم لیزری و اندازه‌گیری تعداد حبابها ناتمام باقی ماند.

## مقدمه Introduction

کاویتاسیون در پمپها، پروانه کشته‌ها، شیرهای خفه کن و حتی زانوی انسانها به وجود آمده و با اضمحلال قطعات فلزی و غیرفلزی باعث تغییرات شکل و اندازه‌ها می‌گردد. تحقیق در خصوص کاویتاسیون به سالهای گذشته برمی‌گردد (۱ و ۲). کاویتاسیون را می‌توان به جوش آمدن موضعی نامید که هرگاه افت در فشار به فشار تبخیر Vapour Pressure بر سد اتفاق می‌افتد و سیال به بخار تبدیل می‌گردد و از آنجایی که تبرید صورت می‌پذیرد همراه با افت دما نیز می‌باشد.

کاویتاسیون از حباب کوچکی پدیدار و قطر این حباب تا اندازه‌ای ماکریسم افزایش می‌یابد تا به مرکز خود سقوط کرده و انرژی آزاد شده به دو صورت امواج فشار (اثر چکشی) و گردابی از یک میکروجت تبدیل گردد. این مؤلفه‌های بوجود آمده بدنه‌ای را که در آن کاویتاسیون تولید گشته است تحت تأثیر قرار داده و با انجام کار پلاستیکی Plastic Deformation و سایش همراه با خوردگی Erosion Corrosion باعث تغییرات سطحی واردست دادن جرم فلز می‌گردد. این پدیده همراه با ارتعاش و تولید صدا است. از آنجایی که کاویتاسیون ارتباط مستقیم با سرعت سیال دارد و در سرعتهای بالا پدیدار می‌گردد هرگونه تغییر شکل در ساختمان هندسی که سیال را انتقال می‌دهد و یا ناخالصی‌های همانند گاز و یا ذرات جامد می‌توانند شروع کاویتاسیون و حتی سرعت تخریب آنرا شتاب بخشنند.

ابرها کاویتاسیون حامل میلیونها عدد حباب گاز می‌باشند که در زمانی کوتاه تخریب سطحی را باعث می‌شوند<sup>(۳)</sup>. حبابها ماهیتاً عامل تخریب نیستند بلکه سقوط آنها در فشارهای بالاتر از فشار تبخیر بانی تخریب است. این سقوط ضرباتی از شوک را بر بدنه وارد آورده برآیند شوکهای حاصله از میلیونها حباب می‌تواند ارتعاش و صدایهای قابل ملاحظه‌ای جهت اندازه‌گیری ایجاد کند.

سقوط حبابها در نزدیکی سطوح است که ایجاد مشکل می‌نماید. کریمی<sup>(۳)</sup> پس از بررسیهای فیزیکی و حالتی اضمحلال پیشنهاداتی در جهت پیشگیری از کاویتاسیون با تأکید بر این نکته که مکانیزم‌های کاویتاسیون هنوز جای بررسی و تحقیق دارند را داده است. تحقیقات نشان می‌دهد که از نظر هیدرودینامیکی کاویتاسیون تابع عدد کاویتاسیون که تابعی از فشار و سرعت می‌باشد است: Cavitation Number ;  $C_v$

$$C_v = \frac{2(P_o - P_v)}{\varphi.U^2}$$

$P_o$ =	فشار در گلوگاه Throat
$P_v$ =	فشار تبخیر
$\varphi$ =	چگالی
$U$ =	سرعت سیال در گلوگاه

و هر چه این عدد پایین‌تر باشد احتمال بروز اضمحلال کاویتاسیونی پایین‌تر است<sup>(۴)</sup>.

در عین حال خورندگی سیال و خواص مکانیکی و متالوژیکی قطعات مهندسی نیز بر شدت

تخرب کاویتاسیونی تأثیر دارند (۵ و ۶).

از نظر عوامل فیزیکی و شیمیایی نتایج بررسیها نشان می‌دهد که محققین بیشتر بر تأثیرات فیزیکی و متالوژیکی تأکید دارند (۷ و ۸، ۹) و به دنبال ارتباط دادن خواص مکانیکی مواد، سختی، استحکام، مقاومت در مقابل ضربه Toughness (۷) و آرایش سطوح Surface Morphology هستند (۸ و ۹).

تحقیقات عملی تا به حال به سه روش:

۱- ارتعاش تو سط ابزار مافوق صوت Vibratory Device

۲- دیسک گردان Rotating Disc

۳- واتوری Venturi Test

دبیال شده‌اند.

به جهت سرعت عمل در دریافت بیشترین حجم کار انجام شده و انتشار یافته به ترتیب اولویت‌های شیوه‌های ذکر شده فوق موجود می‌باشند.

بدیهی است که شرایط موجود در آزمایشات فوق یکسان نبوده در نتیجه استفاده از داده‌های موجود در مقالات باید همراه با دقت لازم باشد. البته شکی نیست که هر کدام بنا به ضرورتها کاربردی آنها بیشتر مدنظر قرار خواهد گرفت مثاب شرایط پروانه کشته که در نتیجه ارتعاش در انتهای شافت‌گردان و سرعت دوران پروانه مورد حمله قرار می‌گیرد ایجاب می‌کند تا از روش ارتعاشی مورد آزمایش قرار گیرد اما شیر خفه کن مورد استفاده در صنعت نفت از روش واتوری.

به هنگام انجام آزمایشات مربوط به کاویتاسیون باید استانداردهای موجود همانند ASTM D2809 و ASTM G32 رعایت گردد.

سایش کاویتاسیونی Cavitation Erosion تابع زمان است و پس از یک مدت زمان نفاخت Incubation period شروع شده و سپس به دنبال یک تابع خطی به ماکزیمم خود می‌رسد که پس از آن معمولاً بدون تغییر ادامه مسیر می‌دهد Steady State (۱۰) (شکل ۱) تابع منتشره نشان می‌دهند که پس از گذشت زمان، سایش کاویتاسیونی کاهش پیدا می‌کند که البته همیشه تابع شبی خاص نمی‌باشد.

پژوهشگرانی که با استفاده از دوربینهای فیلمبرداری با سرعت بالا به تحقیق در مورد مکانیزم کاویتاسیون پرداخته‌اند (۱۰) با مطالعه جهای کاویتاسیونی به این نتیجه رسیده‌اند که بر جستگیهای میکرونی سطحی می‌توانند اضمحلال کاویتاسیونی را کاهش دهند. که این

واقعیت می‌تواند توضیحی در مورد کاهش تخریب کاویتاسیونی با گذشت زمان باشد. در این راستا حتی می‌توان پیشنهاد نمود که روکش نمودن سطوح به وسیله عوامل ضدارتعاش همانند لاستیک Rubber اثرات نیروهای چکشی را خنثی می‌نماید (Damping Effect). جهت پیشگیری از سایش کاویتاسیونی می‌توان در طراحی قطعات مهندسی دقت بیشتری نمود تا پایین‌ترین عدد کاویتاسیونی حاصل گردد و یا با اضافه نمودن موادی که گرانروی را افزایش می‌دهند نیروی برشی مورد نیاز جهت ایجاد حباب را افزایش داد و یا نهایتاً از مواد مقاوم در برابر سایش کاویتاسیونی استفاده نمود.

امروز با توجه به توضیحات فوق جهت قیاس و اندازه‌گیری اثرات کاویتاسیونی از صدا و ارتعاش (۱۱) تا انكسار اشعه ایکس (۱۲) و ثبت نمودن تغییرات در تنشهای نهفته Residual (Stress) استفاده می‌گردد. اما در این پروژه پس از طراحی و ساخت سیستم وانتوری و شیر خفه کن و با استفاده از میکروسکوپ نوری پس از قرار دادن فلزات مختلف در معرض کاویتاسیون مقاومت آنها به صورت نسبی مقایسه و با توجه به مطالعات فوق نتیجه‌گیری در چگونگی مکانیزم کاویتاسیون به عمل آمد.

## آزمایشات Experimental

دستگاه تست کاویتاسیون با استفاده از روش وانتوری طراحی و ساخته شده (شکل ۲). یک متر مکعب آب لوله با استفاده از پمپ گریز از مرکزی که ماکریم  $90\text{m}^3/\text{l}$  را جابجا می‌کرد در مداری به لوله وانتوری ساخته شده از پرسپکس شفاف متصل گردید. لوله وانتوری آنطور طراحی گردید تا توان سرعت سیالی با ماکریم  $35\text{m/s}$  در فشار  $2.5\text{m}$  را داشته باشد. با تنظیم شیرهای قرار گرفته در مدار و اطمینان از بوجود آمدن ابرهای کاویتاسیون با یافتن تکنیک عکسبرداری در شرایط مناسب نور و فیلم شواهد ثبت گردیدند (شکل ۳).

فشارسنجهای دیجیتال قرار گرفته در مسیر اجازه دادند تا با استفاده از فرمول برنولی Bernoulli's Equation سرعت در گلوگاه Throat بدست آید تا نهایتاً عدد کاویتاسیون مشخص گردد.

در مرحله بعدی فلزاتی که احتمال استفاده از آنها در سیستمهای انتقال سیال موجود است؛ فولادکربنی، فولادزنگ نزن آستینیتی، برنج، فسفربرنز و آلومینیم به ابعاد  $0.5\text{cm} * 2\text{cm} * 10\text{cm}$  پس از صیقل تا اندازه ۶۰۰ بر روی کاغذ SiC در گیرهای از پیش طراحی شده قرار گرفته و همزمان در معرض کاویتاسیون به مدت زمانهای ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از بررسی و

مقایسه مقدار سایش کاویتاسیونی شیر خفه کن مساخته (شکل ۴) و در مسیر انتقال سیال قرار گرفت. در پایان و با استفاده از اشعه لیزر تحقیق در امور بازتاب این نوع اشعه پس از برخورد با جبابهای کاویتاسیون به عمل آمد.

## Results نتایج

شکل شماره ۳ ابر کاویتاسیون را که حاصل از سقوط میلیونها جباب به مرکز خود باشند را نشان می‌دهد، صدا و ارتعاش محسوسی ملاحظه گردید.

سرعتهای عادی در گلوگاه برابر با  $9 \text{ m/s}$  بود که در ناحیه ابر کاویتاسیون به  $6.5 \text{ m/s}$  تقلیل یافت. عدد کاویتاسیون برابر ۱.۳ محاسبه گردید.

فلزات؛ فولاد کربنی 1020 AISI، فولاد زنگ نزن آستینیتی 316 AISI، برنز فسفری و برنج پس از گذشت ۶۰ دقیقه در معرض کاویتاسیون در زیر میکروسکوپ نوری تحت بررسی قرار گرفتند و عکس‌های ثبت شده پیش و بعد از تأثیرات کاویتاسیونی با هم مقایسه گردیدند.

به ترتیب فولاد کربنی شدیدترین سایش کاویتاسیونی (شکل ۵)، برنج، فولاد زنگ نزن، برنز فسفری و کمترین سایش را برنز آلومینیمی نشان دادند. پس از تکرار آزمایش به مدت ۱۲۰ دقیقه شدت حمله کاویتاسیونی افزایش یافت و حفره‌های به وجود آمده گستردۀ تر گشتند. در بررسی‌های نزدیکتر مشخص گردید که خطوط ۶۰۰ میکرونی تغییراتی هندسی یافته بودند و در برخی موارد انحنای پداکرده بودند که خود نشان‌دهنده وارد آمدن نیروهای مکانیکی حاصل از برخورد امواج چکشی بود.

پس از اندازه‌گیری سختی و سعی در قیاس با مقدار سایش کاویتاسیونی (جدول ۱) به نظر نمی‌رسید که بتوان سختی را با سایش کاویتاسیونی ارتباط داد هر چند که گرایشی در این مورد دیده می‌شد چرا که سختترین مواد برنز آلومینیمی با  $R_B = 95$  بیشترین مقاومت را در مقابل سایش کاویتاسیونی از خود نشان می‌داد.

استحکام داده شده این فلزات (جدول ۱) نیز ترتیبی خاص در ارتباط با کاویتاسیون نشان نمی‌داد. نتایج حاصل از این پروژه با ترتیبات اخذ شده دیگر پژوهشگران و قیاس با -

$$\frac{\text{(استحکام)}}{\text{(ضریب الاستیسیته)}}^2 \quad (\text{شکل ۶}) (13) \quad \text{قدرتی مغایرت داشت.}$$

### انعقاد مطالب Conclusion

هر چند که در محیط خنثی آب جهت نسبی مقاومت در برابر خوردگی Corrosion Resistance فلزات مورد آزمایش می‌تواند به راحتی در راستی مقاومت آنها در برابر سایش یکسان فرض شود:

برنز آلومینیمی > برنز فسفری > برنج > سایش کاویتاسیونی فولاد

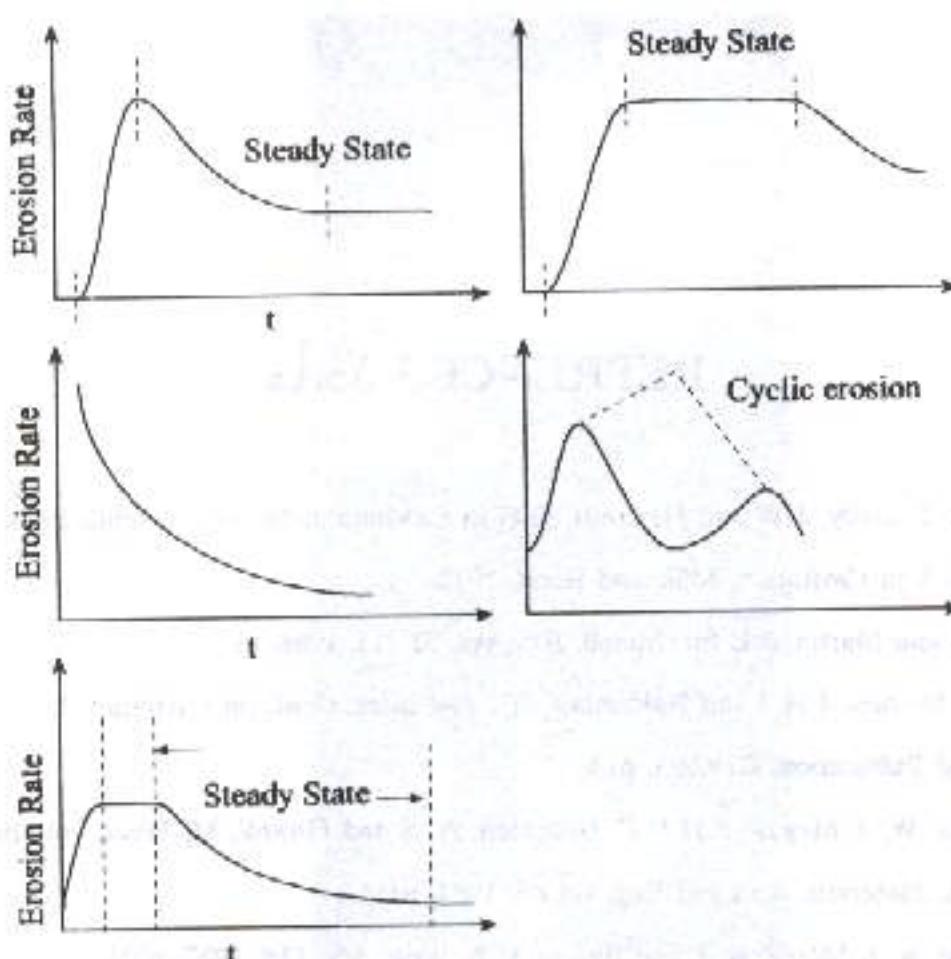
اما این مدعای ارتباط آن با خوردگی سایشی کاویتاسیونی Erosion - Corrosion خود نیاز به بررسیهای دقیق ترمودینامیکی و سیستیکی را دارد. به هر حال تتابع این پروژه نشان داد که کاویتاسیون در سرعتهای نرمال سریعاً شروع گشته، تابع زمان است و بیشتر یک پدیده مکانیکی به حساب می‌آید هر چند که استحکام و سختی را توان مستقیماً با مقاومت در برابر کاویتاسیون ارتباط داد.

## مأخذ REFERENCES

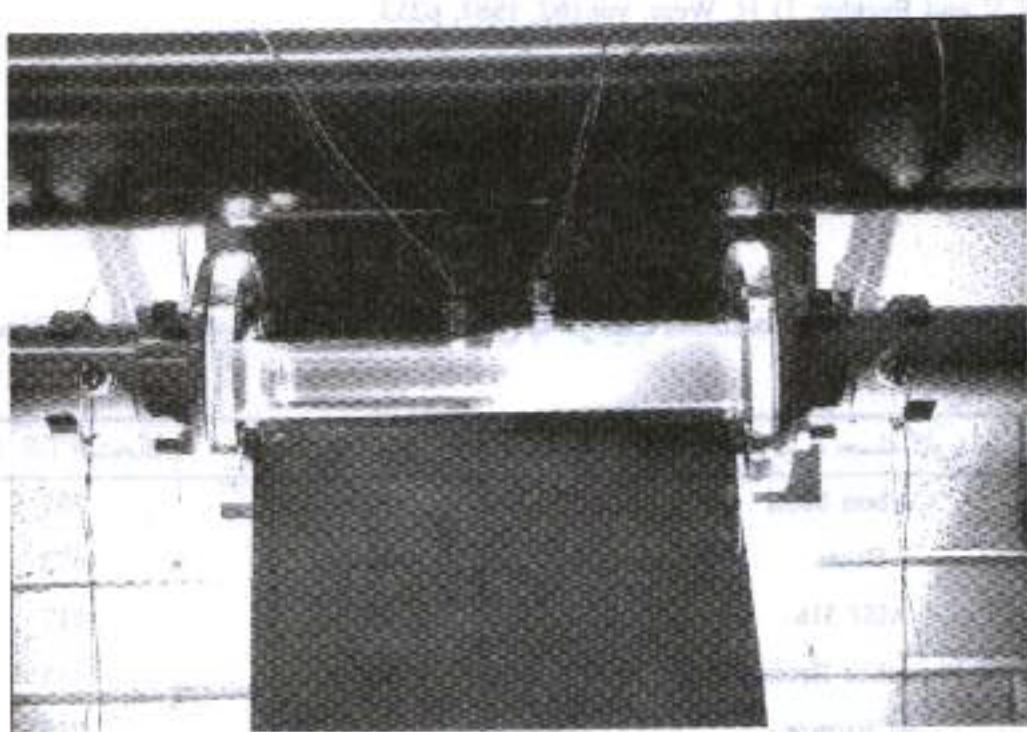
- [1] Knapp, R T, Daily, J W and Hammitt, E G in CaVitation, Mc Graw - Hill, 1970.
- [2] Pearsall, I S in Cavitation, Mills and Buon, 1972.
- [3] Karimi A and Martin, J L Int. Metall. Rev, vol. 31 (1), 1986, pl.
- [4] Van Der Meulen, J H J and Nakashima, Y . 2nd Inter. Conf. on Cavitation I. Mech. E Conf Publication, C192/83, p13
- [5] Tomlinson, W, J, Megaw, J H P C, Bransden, A S and Girardi, M, Wear, vol.116 1987, p249.
- [6] Karimi, A, Materials. Scin and Eng, vol 86, 1987, p191.
- [7] Tomlinson, w, J, Moule, R T and Blount, C N Wear, vol. 118, 1987, p233.
- [8] Zhizhong, L, Jin, Z and Zhongbin, X Wear, vol.119, p 13.
- [9] Tomlinson, W, J, Moule, R, T, Megae J H P C and Bransden, A S Wear. vol.117,1987, p103.
- [10] Rao, P V and Byckley, D H, Wear, vol.102, 1987, p253.
- [11] De, M K and Hammitt, F G. J Phys E Sci Instrum, vol.15, 1982, p741.
- [12] Krause, H and Mathias, M. Wear, vol.119, 1987, p343.
- [13] Fulmer Research Institute LTD 1980.

جدول ۱- سختی و استحکام فلزات مورد آزمایش به ترتیب شدت حمله کاویتاسیونی

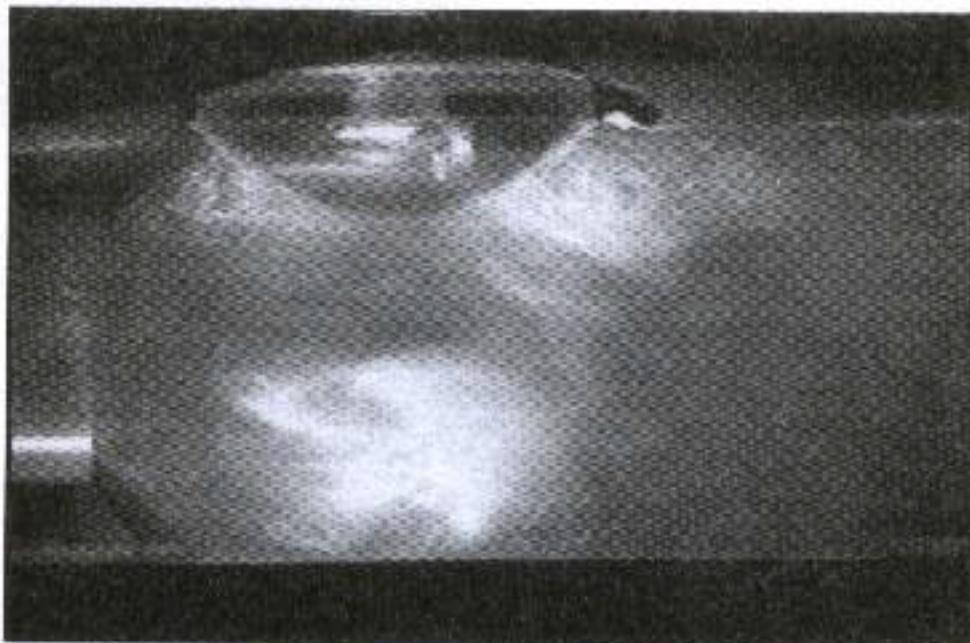
فلزات به ترتیب حمله کاویتاسیونی	R <sub>B</sub> سختی	استحکام T.S. MPa
Carbon Steel	89	395
Brass	63	673
AISI 316	85	517
Phosphor Bronze	86	455
Al Bronze	95	759



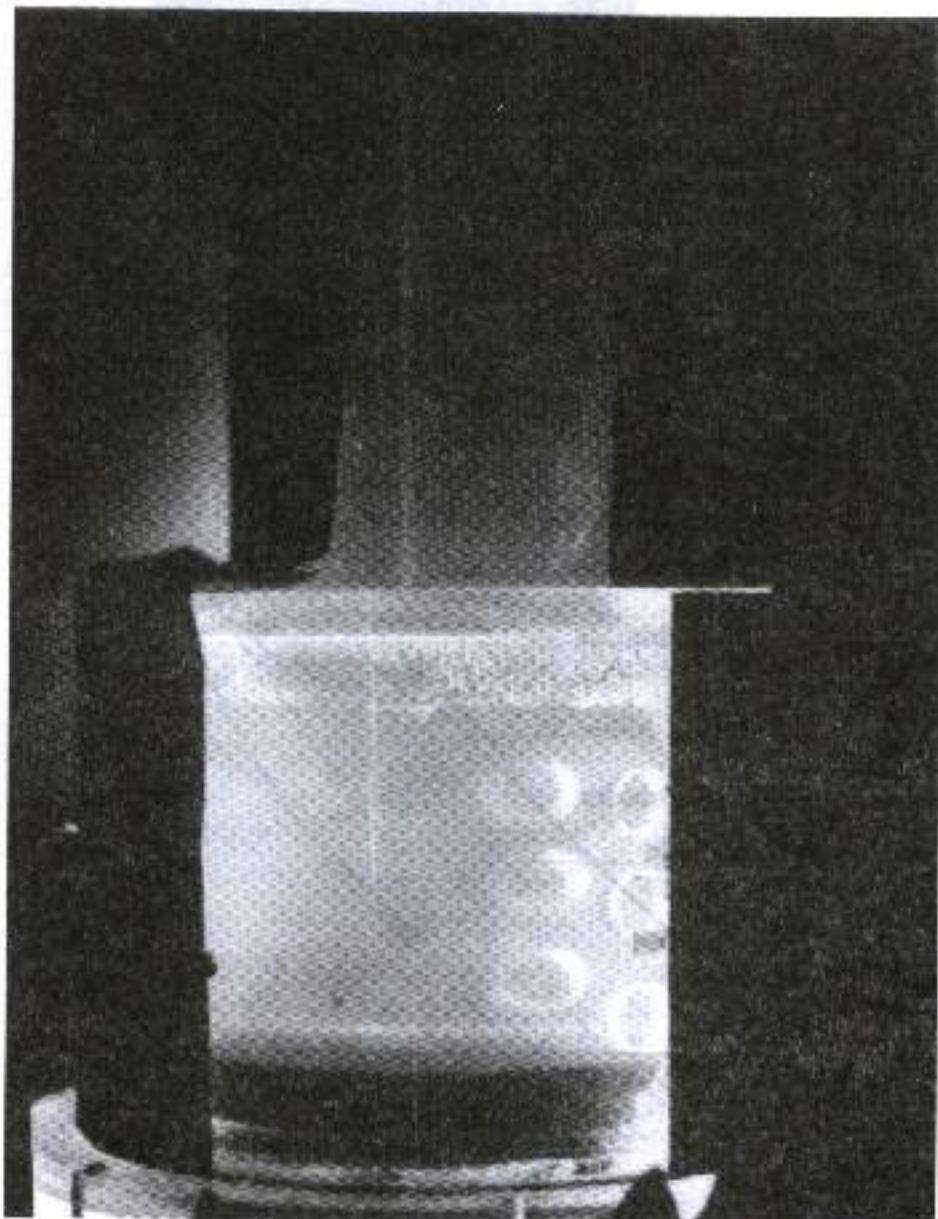
شکل ۱: طرح عمومی سایش کاویتاسیونی نسبت به زمان



شکل ۲: دستگاه تست کاویتاسیون بروش وانتوری



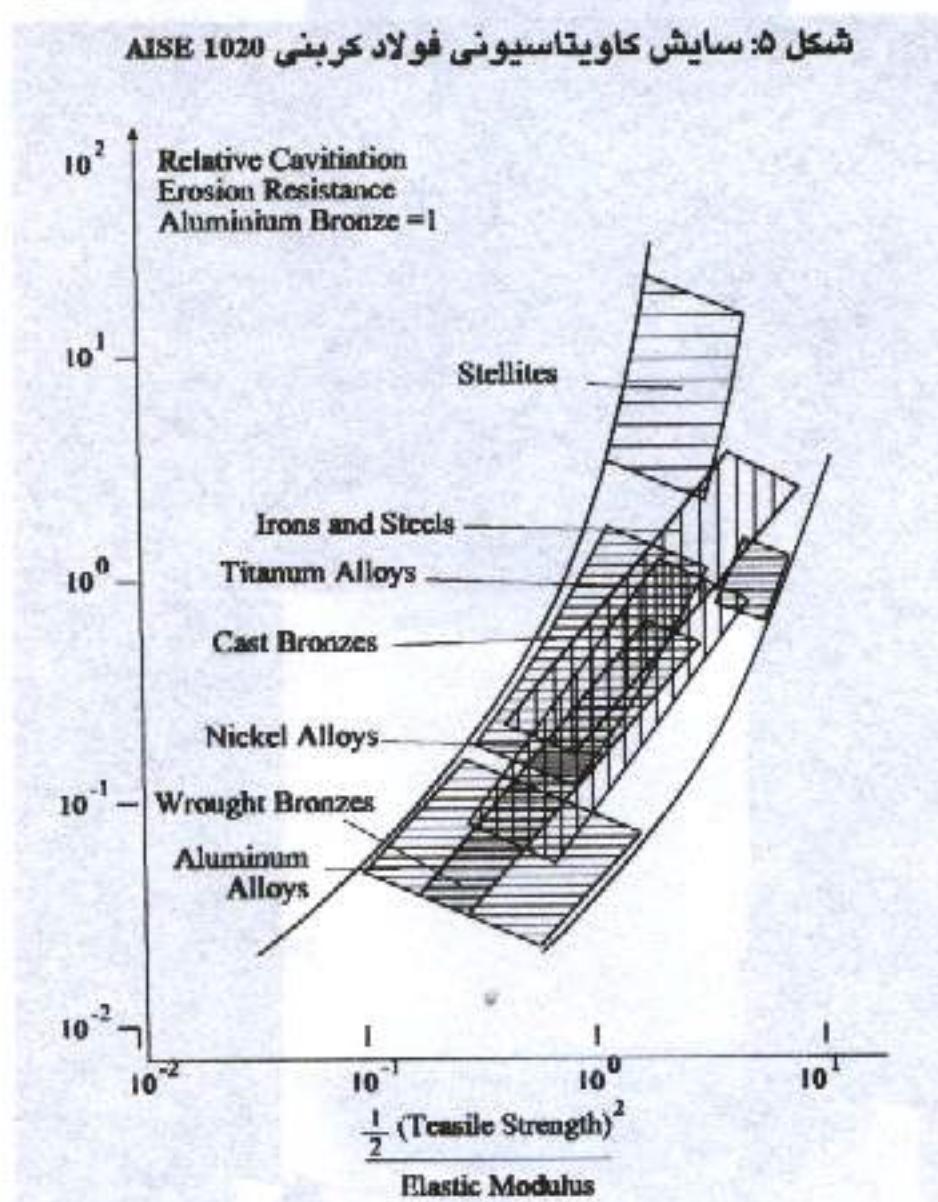
شکل ۳: ابیر کاویتاسیون



شکل ۴: شیر خفه کن مورد استفاده در صنعت نفت



شکل ۵: سایش کاویتاسیونی فولاد کربنی ۱۰۲۰ AISE



شکل ۶: قیاس مقاومت کاویتاسیونی با  $\frac{1}{2} \left( \frac{\text{استحکام}}{\text{ضدیاب}} \right)^2$

# تخرب هیدروژنی، مکانیزم و عملکرد

دانشگاه صنعت نفت - دانشکده مهندسی نفت - دکتر منصور فرزاں

## چکیده: Abstract

هیدروژن اتمی در دماهای آزمایشگاهی پس از نفوذ در فولاد کربنی (Carbon Steel) و فولاد با آلیاژ پایین (Low Alloy Steel) یا آلیاژ پایین و استحکام بالا (HSLA) موجب سستی فلز گردیده خود به تنها یی و یا در کنار تنشهای استاتیک یا متناوب قطعات مورد آزمایش را ضایع می‌گرداند.

حجم نفوذ هیدروژنی ( $J$ ) طبق قانون اول فیک (Fick's first law)  $= -Ddc/dx$  وابسته به ثابت نفوذ  $D$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ، غلظت و معکوس ضخامت بوده که با ولتاژهای حفاظتی (more negative) شتاب بیشتری به خود می‌گیرد.  $D$  نیز طبق فرمول تجربی  $D = L^2/6t$  خود تابع ضخامت و معکوس زمان است.

آزمایشات نیز نشان می‌دهند که ساختمان میکروسکوپی بر روی  $D$  تأثیر گذارده زمانی که اولین هیدروژن از سطح مقطع عبور می‌کند را تعیین می‌نماید که به آن incubation period گویند.

اندازه دانه، مقدار ناخالصی، روشهای تولید و حتی عملیات حرارتی (همانند تنش زایی) بر روی  $D$  و نیز بر مقدار هیدروژن محصور گشته (Trapped Hydrogen) تأثیر می‌گذارد. مطالعات دیگران نشان می‌دهد که توپوگرافی سطح و پوشش‌های فلزی (Pt, Pd, Cd,...) بر روی  $D$  تأثیر می‌گذارند.

غلظت هیدروژن در سطح کاتدی تابع  $P_{\text{H}_2}$  است که خود تابع  $pH$  محلول می‌باشد. آزمایشات نشان می‌دهند هر چند که با استفاده از ممانعت‌کننده‌های شیمیایی انتظار کاهش میزان جرم‌زدایی می‌رود لیکن امکان تسريع در نفوذ هیدروژنی وجود دارد.

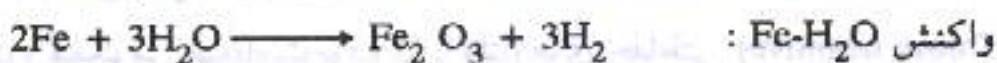
با بررسی عملکرد باکتریهای احیاء‌کننده سولفات (SRB) که تولید  $H_2S$  می‌نمایند در پتانسیلهای حفاظت کاتدی نشان داده شد که نفوذ هیدروژنی کاهش نیافته افزایش می‌یابد. دلایل سینیتکی و تعیین اهمیت لایه FeS در افزایش پروسه کاتدی مشخص شده حالتها متفاوت با توجه به تغییرات سینیتکی بررسی گردیده‌اند.

کند و کاو دیرینه‌ای که در علم خوردگی در مورد اهمیت پروسه اکسیداسیون آندی (Anodic dissolution) یا تردی هیدروژنی (Hydrogen Embrittlement) در خوردگی خستگی و خوردگی تنشی است مورد بحث قرار گرفته بخصوص در محیط‌های اسیدی ( $H_2S$ ) و حتی خشی (Fractography) شواهدی دال بر سبقت تردی هیدروژنی با استفاده از تاییج و علم فرآکتوگرافی (Fractography) ارائه گردیده است.

نمونه‌هایی از شکست قطعات مهندسی تحت تأثیر هیدروژن در صنعت نفت ارائه می‌گردند.

## مقدمه Introduction

منابع تولید هیدروژن در صنعت بسیارند که از آن جمله می‌توان واکنش‌های زیر را نام برد:



هیدروژن اتمی پس از تشکیل در ناحیه کاتدی سطح در حال خورده شدن به درون فولاد نفوذ می‌نماید تا در کنار اتمهای شبکه آهن به صورت مایبن اتمی (Interstitial)، همراه با نابجاییها یا مرز دانه‌ها، حفره‌ها و یا در کنار ناخالصیها و یا برخی عناصر آلیاژی تشکیل پیوند می‌دهد. انرژی پیوند در این موارد متفاوت است (۱) و در مورد نابجاییها یکی از بیشترین مقادیر می‌باشد (شکل ۱ جدول ۱)، تجمع و محصور گشتن هیدروژن در شبکه در قالب تله‌های برگشت‌پذیر، موقت (Reversible) و یا غیر قابل برگشت، دائم (Ir - reversible) می‌باشد که برای فولاد تمامی هیدروژن ذخیره شده در تله‌ها در حدود دمایی  $250^\circ C$  از شبکه اتمی خارج می‌گردد.

هیدروژن فولاد زنگ‌زن آستینیتی را ماهیتاً اشباع نمی‌نماید اما فولادهای کربنی، زنگ‌زن فراتیک و مارتنتیک را اشباع نموده (Saturate) مورد حمله قرار می‌دهد. در مجموع تخریب هیدروژنی به سه شیوه عمل می‌نماید:

(i) تردی هیدروژنی Hydrogen Embrittlement

(ii) تاول هیدروژنی Hydrogen Blistering

(iii) ترک القایی هیدروژنی Hydrogen Induced Cracking

مقداری کمتر از 1ppm هیدروژن موجود در شبکه کافیست تا اثرات مخرب بر روی فولاد را شروع نماید.

شکل ۲ نمونه‌ای از تاول هیدروژنی در لوله "20 انتقال نفت منطقه چشم خوش مناطق خشکی شرکت ملی نفت ایران را نشان می‌دهد که البته با توجه به استحکام کششی فولاد فشار ایجاد شده حدود  $10^4$  اتمسفر بوده است.

چندین تئوری در مورد چگونگی تخریب هیدروژنی موجود می‌باشد:

۱- تئوری فشار (Pressure Theory)

۲- تغییرات انرژی سطح ترک (Surface Energy)

۳- کار پلاستیکی مضاعف (Enhanced Plastic Flow)

۴- انتقال توسط نابجایها (Transport Model)

۵- تشکیل هیدرات (Hydride Formation)

۶- سستی پیوند اتمی Fe - Fe (Decohesion Theory)

که به ترتیب ذکر شدن این تئوریها و در هر مورد بخصوص می‌توان نوشت:

با توجه به عدم اشباع و عدم افزایش فشار در فولادهای زنگ‌زن آستینیتی تئوری شماره یک نمی‌تواند عمومیت داشته باشد، در مورد تئوری تغییرات انرژی سطح ترک عدم تأثیر اکسیژن با توجه به انرژی جذب سطحی بالاتر آن نسبت به هیدروژن و در نتیجه عدم تأثیر آن در سرعت بخشیدن به پیش روی ترک را نمی‌توان تنها مکانیزم تخریب هیدروژنی دانست.

تئوری شماره سه که در مورد افزایش کار پلاستیکی در حضور هیدروژن بحث می‌نماید بسیار نادر تلقی می‌گردد و در مورد تئوری شماره چهار باید گفت که هر چند که انتقال هیدروژن توسط نابجایها امری بدیهی است لیکن موارد بسیاری موجودند که هیدروژن در غیاب نابجایها نفوذ می‌نماید.

و از طرفی تشکیل هیدراتهای همانند H - Nb و نقش آنها در تخریب هیدروژنی باز اصلی نبوده بلکه به نظر می‌رسد که آخرین تئوری یعنی سستی پیوند اتمی Fe - Fe توسط هیدروژن به تنها یی یا به کمک یک یا چند مکانیزم تئوریهای فوق به پیش خواهد رفت.

شدیدترین اضمحلال هیدروژنی در حدود دمای  $25^{\circ}\text{C}$  صورت می‌پذیرد که شکل ۳ این مطلب را در قالب پیش روی ترک بیان نموده، نشان می‌دهد که با افزایش استحکام فولاد نیز

سرعت پیشروی ترک در مجاورت گاز هیدروژن افزایش می‌یابد. هیدروژن با ترد نمودن فولاد در کنار تنشهای استاتیک و یا متناوب می‌تواند موجب خوردگی تنشی (Stress Corrosion) و خوردگی خستگی (Corrosion Fatigue) و یا خوردگی تنشی خستگی (Stress Corrosion Fatigue) (۴) گردد. منحنی نفوذ هیدروژن همان گونه که توسط دواناتن و همکارانش گزارش گردیده (۵) (شکل ۴) همراه با یک دوره نقاوت Incubation Period بوده که با شیبی تند افزایش یافته می‌پس به یک مرحله بدون شیب Steady State می‌رسد.

نفوذ هیدروژن تابع قانون اول فیک است:

$J = -D \frac{dc}{dx}$  حجم نفوذ هیدروژنی

$D = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  ثابت نفوذ

$C = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$  غلظت

$X: \text{cm}$  فاصله

$D = D_0 \exp \frac{-Q}{RT}$  که:

$D_0: \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  ثابت

$Q: \frac{\text{J}}{\text{mol}}$  انرژی

$R: \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$  ثابت گاز

$T: \text{K}$  دما:

بصورت تجربی (شکل ۴) مقدار  $L$  از محور قائم اندازه گرفته شده، مقدار  $D$  از رابطه تجربی:

$$D = \frac{L^2}{6t_{lag}}$$

ضخامت  $L: \text{cm}^2$

$$t_{lag} = 0.63 \text{ Jsteady state}$$

که  $t_{lag}$  از نمودار ۴ در محل برخورد خط قائم با تاثرات شیب مسحی  $P_{ss,g}$  ۰.۶۳ بدست می‌آید. البته پژوهشگران محدودی نقطه  $P_{ss,g}$  ۰.۸۳ را قبل از مورد استفاده قرار داده‌اند (۶). دواناتن و همکارانش (۵) نشان داده‌اند که با کاهش ولتاژ حجم هیدروژن نفوذ یافته افزایش یافته و  $D$  تابعی از ضخامت ولتاژ است.

در زمینه چگونگی تأثیر ساختمان میکروسکوپی بر روی نفوذ و تخریب هیدروژنی تحقیقات فراوانی صورت پذیرفته است (e.g. ۷) تیجه‌گیری کلی آن است که این تأثیر در قالب ناهمگنیهای ساختمانی خلاصه گردیده نقصهای ساختمانی چه به عنوان نابجاییها، ناخالصیها (e.g. TiC) و یارگه‌های ظریف مارتزیت (Laths) با هیدروژن اتمی پیوند ساخته ساختمان میکروسکوپی را تضعیف می‌نماید.

هر قدر که انرژی پیوندی بین هیدروژن و نقص ساختمانی کمتر باشد مقدار حجم محصور شده هیدروژن کمتر خواهد بود و امکان تخریب هیدروژنی ضعیفتر است. جدول شماره (۱) تغییر مقدار این انرژی‌ها نسبت به نوع نقص را نشان می‌دهد. دیگر پژوهشگران در مورد افزایش حجم نابجاییها و در نتیجه نقاط تجمع هیدروژن، پس از نور سرد، و اندازه انرژی مربوطه تفحص نموده‌اند (۸، ۹).

در نتیجه با داشتن ساختمانی همگن احتمال تخریب هیدروژنی کاهش می‌یابد. تغییرات  $D$  با تغییر در ساختمان میکروسکوپی و تفاوت آلایزی با استناد به تحقیقات فوق امری قطعی و می‌توان نتیجه گرفت که هر قدر که مقدار  $D$  کمتر باشد حجم نفوذ یافته هیدروژن کمتر است (۱۰) حجم هیدروژن نیز به تله افتاده کمتر و امکان تخریب هیدروژنی کمتر است و با کترول ساختمان میکروسکوپی می‌توان تخریب هیدروژنی را تحت کنترل درآورد.

در زمینه تغییرات فراكتوگرافی سطح ترک در مجاورت هیدروژن که می‌تواند نشان‌دهنده مکانیزم شکست باشد تحقیقات فراوانی صورت پذیرفته است از جمله آنها توسعه هانگ و شاو (۱۱) نشان می‌دهد که در خوردنگی تنشی در مجاورت  $H_2S$  به شبه ترد Quasi - Brittle تبدیل گشته بر فکهای روی سطح جای پای تأثیر هیدروژن می‌باشد.

## آزمایشات Experimental

اندازه‌گیری نفوذ هیدروژنی تا به حال معمولاً به دو شیوه الکترو شیمیایی (۵) که از یک قسمت کاتدی و آندی تشکیل گردیده است و فشاری (۸) که گاز خشک هیدروژن را در یک طرف با فشاری معین و در طرف خروجی همراه با خلاء دربر گرفته انجام پذیرفته است.

این مقاله که ترکیبی از تحقیقات چند ساله شخصی است تاییجی از روش اول راکه در دانشگاه شیفیلد انگلستان انجام گردیده با شیوه نوینی که در مدت اقامت در دانشگاه هریوت وات اسکاتلند ساخته و ترکیبی از هر دو روش ذکر شده است و آن را الکترو - خلاء نامیده مقایسه و همراه با تاییجی از خوردگی خستگی و خوردگی تنشی که باز در دانشگاه شیفیلد انجام شده را مورد بررسی قرار می‌دهد.

شکلهای ۵ و ۶ دستگاههای مورد استفاده در دو شیوه اندازه‌گیری نفوذ هیدروژنی را به ترتیب نشان می‌دهند. روش الکترو - خلاء از یک قسمت کاتدی جهت شارژ هیدروژن و در طرف دیگر از یک اسپکترومتر جرمی جهت اندازه‌گیری حجم هیدروژن نفوذ یافته استفاده می‌نماید، البته خلاء ایجاد شده در این قسمت تا  $10^{-7}$  تور می‌رسد.

روش الکترو شیمیایی بر روی فلزات جدول شماره ۲ انجام گردید ۶۵ - API 5LX جهت انتقال گاز طبیعی استفاده می‌گردد و مواردی در ساختمان میکروسکوپی آن مشاهده گردیده است که بنا به ناهمگنیهای ساختمانی با Mn در حدود 2% تجمع یافته ساختمان میکروسکوپی مارتنزیتی تشکیل می‌گردد که نزدیک به ساختمان BS 4360 (جدول ۲) می‌باشد.

این سری از آزمایشات پس از پوشش دادن فلز با Pd در محیط 0.1N NaOH و پتانسیل آزمایش  $1300_{mv}$  انجام گردیده و D اندازه گرفته شد. البته تأثیر ضخامت، ولتاژ و کار پلاستیکی پس از 72% کاهش در سطح مقطع (BS 4360) نیز مورد بررسی قرار گرفتند. جدول ۳ برخی نتایج این آزمایشات در جدول ۴ فلزات مورد آزمایش توسط روش الکترو - خلاء قید گردیده‌اند، فولاد API 5LX باز جهت انتقال گاز و AISI 4340 به عنوان لوله‌های جداره چاه نفت و گاز Well Casing استفاده می‌گردد.

جدول ۵ برخی نتایج این آزمایشات را نشان می‌دهد که باز در محیط 0.1N NaOH صورت پذیرفته‌اند. البته این فلزات عکس آزمایشات سری بالا بدون هیچگونه پوششی انجام گردیدند. تأثیر محیط (جدول ۶) و تغییرات ضخامت و ولتاژ مورد بررسی قرار گرفتند.

دو مورد شکست با استفاده از آنالیز سطح شکست نیز مورد بررسی قرار گرفته:

(i) خوردگی تنشی - خستگی (Stress - Corrosion - Fatigue) کابل‌های فولادی با استحکام بالا در مجاورت  $H_2S$ .

(ii) خوردگی تنشی خستگی لوله‌های حفاری از نظر تأثیر هیدروژن و اکیداسیون آندی با هم مقایسه گردیده‌اند.

شایان ذکر است که آزمایشات گسترده و وسیعی در موارد خوردگی تنشی با دوروش استاتیکی (تنش ثابت معادل  $80\% \sigma_{yield}$  و دینامیکی ( $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) خوردگی خستگی (فرکانس  $0.167 \text{ Hz}$  و دامنه متغیر) بر روی کابل‌های فولادی با استحکام بالا AISI 1055, 1074, 50B60 در محیط‌های آب دریا (طبیعی و مصنوعی) و ترش  $\text{H}_2\text{S} = 200 \text{ ppm}$  در طول دوره دکترا انجام گردیده که قبلاً در مجتمع بین‌المللی همچون انتستیتو خوردگی انگلستان (14) ارائه گردیده است.

و از آنجایی که تکیه نویسنده در این مقاله بر روی سیتیک هیدروژن است با پوزش از فشردگی و کوتاهی از قید و توضیح مجدد آن تابع معذور است و فقط با استفاده از چند فراکتوگراف جهت ثبت مکانیزم شکست در این گونه محیط‌ها اختفا می‌نماید. در کنار آزمایشات فرق آزمایشات پلاریزاسیون خطی و اندازه‌گیری پتانسیل و pH با گذشت زمان بر روی این کابل‌ها نیز صورت پذیرفته (شکل ۹ و ۱۰) نشان داد که سرعت و احیاناً نوع واکنشها نیز تغییر می‌نماید. آزمایشات غوطه‌وری نیز جهت بررسی سطح خوردگی شده در محیط ترش انجام گرفتند.

## نتایج و بحث Results & Discussion

آزمایشات نفوذ به روش الکترو شیمیایی (جدول ۳) مشخص نمودند که فولاد ۶۵ - API X با افزایش S آن (در نتیجه افزایش تعداد  $\text{MnS}$ ) از  $1.43 \times 10^{-6}$  به  $1.61 \times 10^{-6}$  افزایش یافت این به آن دلیل است که با افزایش تعداد  $\text{MnS}$  سطح مقطع مؤثر نفوذ کاهش می‌یابد.

در عین حال در مقایسه با فلز AISI 4360، D تغییر محسوسی نمود ( $1.61 \times 10^{-6}$ ) البته نفوذ در این فولاد وقتی که به شکل آبدیده مورد آزمایش قرار گرفت کاهش یافته و به  $0.44 \times 10^{-6}$  رسید، (جدول ۳) دلیل این کاهش ساختمان رگه‌ای ظریف مارتزیت، وجود ساختمانی در حال تنش (Internal Stress) و اشباع شدن از کربن به دلیل عدم نفوذ کربن به وقت سرد شدن سریع می‌باشد. شکل ۷ نمودار نفوذ هیدروژنی این فلزات را نشان می‌دهد و مشخص می‌نماید که فلز آبدیده (با Mn بالا) طولانی‌ترین زمان تقاهت  $t_1$  را داشته و با سولفور پایین کوتاه‌ترین را. هرگاه پس از اولین پاس (First Transient) دومین پاس هیدروژن صورت گیرد  $t_2$  کاهش یافته مقدار هیدروژن Steady State نیز کاهش می‌یابد، کاهش  $t_3$  در نتیجه افزایش D نتیجه اشباع شدن تله‌های سرفت و دائم پس از اولین پاس هیدروژن می‌باشد که نشان امست عبور هیدروژنهای بعدی سهلتر و کاهش حجم Steady State هیدروژن نشانه

شیب کمتر هیدروژن طبق قانون اول فیکس است. زمانی که فلز 4360 BS با ضخامت  $0.5 \text{ mm}$  و پس از نور سرد (R.A.) 72% کاهش سطح مقطع) با همان ضخامت 0.5 مورد آزمایش قرار گرفت، از 6 به 115 دقیقه افزایش یافته D از  $10^{-6} \times 4.62$  به  $10^{-7} \times 5.34$  کاهش یافت. دلیل این پدیده تجمع نابجاییها و عمل آنها به عنوان تله‌های دائم می‌باشد که از نظر مکانیکی سختی فلز از 183 به  $272 \text{ HV}$  افزایش یافته بود. کاهش ولتاژ از 1300- به  $1700_{\text{mv}}$  - باعث کاهش D و افزایش D از  $10^{-6} \times 4.3$  به  $10^{-6} \times 6.9$  گردید که دلیل آن طبق فرمول نرنست Nernst Equation توجیح می‌گردد (افزایش فشار هیدروژن):

$$-E = -E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln P_{H_2} - (\text{constant}) \text{ pH}$$

با کاهش ضخامت از 2 به 0.5 از  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  به  $1.61 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  افزایش یافت، البته این تغییر فقط بنا به دلایل سینتیک سطح الکترود است.

آزمایشات نفوذ بروش الکترو - خلاء بر روی فولادهای X-52 و 4340 (شکل ۸) بدون هیچگونه پوششی به جهت بررسی عینی و واقعی که با (Actual) صورت پذیرفت. در واقع پژوهشگران دیگر نشان داده‌اند نفوذ (12) افزایش خراشهای سطحی مقدار حجم هیدروژن یافته افزایش می‌یابد. این به دلیل افزایش سطح مؤثر تعاس است که در نتیجه و برخلاف انجام روش قبلی صیقل سطح فقط تا شماره بنا به 600 کاغذ SiC گردید، البته گاه بروز مشکلات در (13) صورت عدم پوشش به وسیله Pd. اکسید شدن سطح و ناموفق بودن آزمایش نیز گزارش گردیده شده است

نتایج این سری آزمایشات (جدول ۵) نشان داد که D برای 52-X بیش از دو برابر 4340 بوده دلیل آن را می‌توان در تفاوت ساختمانی (آلیان) این دو جستجو نمود. در مقایسه مقدار D به روش کاملاً الکتروشیمیایی این اندازه حدوداً ۱۰ برابر آهسته‌تر بود که می‌تواند بنا به دلیل عدم پوشش Pd باشد.

جدول ۶ که نتایج بدست آمده در محیط‌های مختلف را نشان می‌دهد تفاوت‌های محسوسی را بخصوص در مجاورت را  $H_2S$  (تولید شده به وسیله باکتری SRB) و عدم کاهش مقدار D در مجاورت ممانعت‌کننده شیمیایی را نشان می‌دهد. افزایش  $P_{H_2}$  و کاهش pH می‌توان با توجه فرمول نرنست توضیح داد.

شکل ۹ فولاد AISI 1074 را نشان می‌دهد که در یک پلاریزاسیون خطی جریان کاتدی در مجاورت  $H_2S$  افزایش یافته که این به دلیل FeS موجود که به عنوان یک افزودنی کاتدی

(Catodic Depolarizer) عمل می‌نماید است. در نتیجه افزایش واکنش کاتدی و احیاء هیدروژن احتمال نفوذ هیدروژن اتمی را نیز افزایش می‌دهد، که نتیجاً  $D = H_2 + H$  این مسئله با نتایج نفوذ (جدول شماره ۶) انطباق دارد.

پتانسیل آزاد فولاد (Free Corroding Potential) AISI 1055 در مجاورت  $H_2S$  تولید شده توسط SRB با گذشت زمان تغییر نموده به سمت مثبت‌تر (شکل ۱۰) تغییر می‌نماید که خود نشانه تغییر فرم  $FeS$  به احیاناً  $FeS_2$  است. در شکل ۱۰ نشان داده شده است که با گذشت زمان  $E_{corr}$  تغییر نموده، از  $-720\text{mv}$  به  $-560\text{mv}$  افزایش یافت. بررسی سطوح غوطه‌ور شده پس از تمیز نمودن نشان داد که سطح حفره‌حفره (Pitting Corrosion) شده، لایه سیاه رنگ سولفید آهن حفاظت‌کننده عمل ننموده (شکل ۱۱) است.

آزمایشات خوردگی خستگی و خوردگی تنفسی بر روی مفتولها و کابل‌های فولادی (AISI 1055, 107450B60) صورت گرفته نشان داد که این مواد در مجاورت  $H_2S$  شکسته شده، مکانیزم موجود در خوردگی خستگی را با توجه به تأثیر تنفس ماکریسم می‌توان از نوع خوردگی تنفسی خستگی نامید. با توجه به موجودیت حفره‌ها و ترکهای میکروسکوپی مشتق گرفته از حفره‌ها با کمک  $FeS$  متخلخل می‌توان شروع ترکها را از نوع اکسیداسیون آندی نامید (شکل ۱۲)، بررسی سطح شکسته شده آثاری از برآنکی بودن سطح که نشانه تردی هیدروژنی می‌باشد را منعکس می‌نماید (شکل ۱۳).

از موارد صنعتی مورد تجسس می‌توان شکست لوله‌های حفاری (شرکت ملی حفاری ایران) را ذکر نمود که در محیط خورنده گل حفاری (بازی pH) تحت تنشهای پیچشی و کششی که به صورت سیکلیکی و متناوب وارد می‌آید را نام برد. سطح شکسته شده جای پای خستگی را نشان می‌داد، حفره‌های سطحی و ترکهای موی اولیه نشان دهنده شروع ترک تحت شرایط اکسیداسیون آندی را نشان داد. در محیط‌های گل حفاری به نظر می‌رسد که خوردگی تنفسی خستگی مؤثر باشد. واردۀ باز به نظر می‌رسد که خوردگی تنفسی خستگی مؤثر باشد. (اسلاید‌های این شکست ارائه می‌گردند).

### نتیجه‌گیری: Conclusion

- (۱) با افزایش  $S$ ,  $t_{lag}$  افزایش پیدا نمود.
- (۲) BS 4360 آبدیده  $D$  معادل  $27\%$   $D$  با ساختمان فرایت - پرلايت تعیین گردید.
- (۳)  $D$  اندازه گرفته شده به روش الکترو - خلاء بدون پوشش  $Pd$  ده برابر آهسته‌تر از روش دواناتن بود.

- (۴) در مجاورت  $H_2S$  افزایش یافت.

(۵) در مجاورت ممانعت‌کننده D کاهش پیدا نمود.

(۶) دلیل افزایش تخریب هیدروژنی در مجاورت  $H_2S$  افزایش حجم نفوذ هیدروژنی می‌باشد.

(۷) دلیل افزایش تخریب هیدروژنی با کاهش ولتاژ افزایش سرعت نفوذ هیدروژنی می‌باشد.

(۸) به عنوان پوششی مخرب، نفوذ هیدروژنی را افزایش داده موجب خوردگی حفره‌ای نیز می‌شود.

## Reference

1. R. Gibala and A.J Kumnick "Hydrogen Trapping in Iron and Steels", Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Ed.R. Gibala and R.F. Hehemann, ASM P61, 1984.
2. H.H.Johnson "Overview on Hydrogen Degradation Phenomena" Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Ed. R. Gibala and R.F.Hehemann, ASM, P3 1984.
3. F.P. Ford "Stress Corrosion Cracking" corrosion Processes Ed.R.N.Parkins, Applied Scicnce Publishers P271 1982.
4. J Congleton and L.H.Craig "Corrosion Fatigue", Applied Scicnce Publishers P209, 1982.
5. M.A.V Devanathan and Z. Stachursk. "Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates", Journal of the Electrochemical Society, P619, 1964.
6. J.McBrcen, L. Naris and W. Beck "A Method For Determination of the Permeation Rate of Hydrogen Through Metal Membranes", Journal of the Electrochemical Sociely P 1220, Nov. 1966
7. I.M.Bernstin and A.W. Thompson "The Role of Microstructure in Hydrogen Embrittlement "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Ed R. Gibala and R.F. Hehemann P135, Lin 1984.
8. Herbert H. Johnson and Ruey way lin "Hydrogen and Deutrium in Iron "Hydrogen Effects in Metals" Ed.I.M. Bernstein and A.W. Thompson. ASM,P3 1984.
9. Ki - Kae Kimand Su-HPyon"Hydrogen Permeation Through 3.3% Ni-1. 6% Cr Steel During Plastic Deformation "Scripta Metallurgica P1719 Vol.22, 1988.
10. C.H.Tseng, W.y.Wei and J.K.Wu "Electrochemical Methods for Studing Hydrogen Diffusivity, Permeabitity in AISI 420 and AISI 430 Stainless Steels". Materials Science and Technology P1236. Vol.5 Dec.1989.

11. H.Huang and W.J.D Shaw "Cold Work Effects on Sulphide Stress Cracking of Pipeline Steel Exposed to Sour Environment", Corrosion Science P61 Vol. 34 No.1 Jan. 1993.
12. R.L. Reuven Ph.D. Thesis "Hydrogen Permeation" open University, U.K. 1980.
13. I.M. Bernstein and A.W. Thompson, Proc. Conf. "Mechanisms of Environmental E-brittlement in Materials" Metal Society P403 1978.
14. Farzam, R.Brook and R.G.J Edyvean :The Fracture of Steel wire, Strand and Rope in Marine Environments" 31 st Corrosion Science Symposium, 11-14 Sep. 1990. Newcastle England.

جدول ۱: مقدار انرژی تله‌های هیدروژنی در شبکه (۱)

Trap	$E_B$ KJ/mol	$N_T$ $m^{-3}$
Interstitial Solutes (N,C)	~3-15	$10^{25}$
Si atom	>20	$10^{27}$
Ti atom	26	$10^{27}$
Vacancy	46	$<10^{23}$
Y Vacancy	126	$-10^{23}$
Dislocation Elastic Stress Field	20	$10^{19}-10^{26}$
Dislocation Core (Screw)	20-30	$10^{19}-10^{26}$
Dislocation Core (Mixed)	59	$10^{19}-10^{26}$
1/2 $H_2$ (Vapour/Liquid)	29	—
Grain Boundary	~59	$10^{19}-10^{23}$
Free Surface	70-95	$10^{21}$
AlN Interface	65	$10^{24}-10^{23}$
Fe <sub>3</sub> C Interface	84	$10^{24}-10^{25}$
TiC Interface	96	$10^{24}-10^{25}$

جدول شماره ۲: فلزات مورد آزمایش نفوذ هیدروژنی به روش الکتروشیمیایی

	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni
API X-65(Low S)	0.079	1.33	0.29	0.004	0.006	-	-
API X-65(High S)	0.089	1.38	0.31	0.031	0.005	-	-
BS 4360	0.13	1.57	0.32	0.007	0.008	0.11	0.15
BS 4360 Quenched	0.13	2.23	0.31	0.01	0.008	-	-

جدول ۳: نتایج آزمایش نفوذ به روش الکتروشیمیایی (ضخامت ۲mm محیط ۰.۱N NaOH)

	$t_{lag}$ min	$D \text{cm}^2/\text{s} \times 10^{-6}$
API X-65(Low S)	68.75	1.61
API X-65(High S)	77.5	1.43
BS 4360	69	1.61
BS 4360 (Quenched)	253	0.44

جدول ۴: فلزات مورد آزمایش نفوذ هیدروژنی به روش الکترو - خلاء

	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni
API X-52	0.14	1.33	0.33	0.003	0.008	0.05	0.03
AISI 4340	0.38	0.73	0.20	0.016	0.13	1.08	1.38

جدول ۵: نتایج آزمایش نفوذ به روش الکترو - خلاء (ضخامت ۲mm محیط ۰.۱N NaOH)

	$t_{lag}$ min	$D \text{cm}^2/\text{s} \times 10^{-7}$
API X-52	242	4.58
AISI 4340	541	2.05

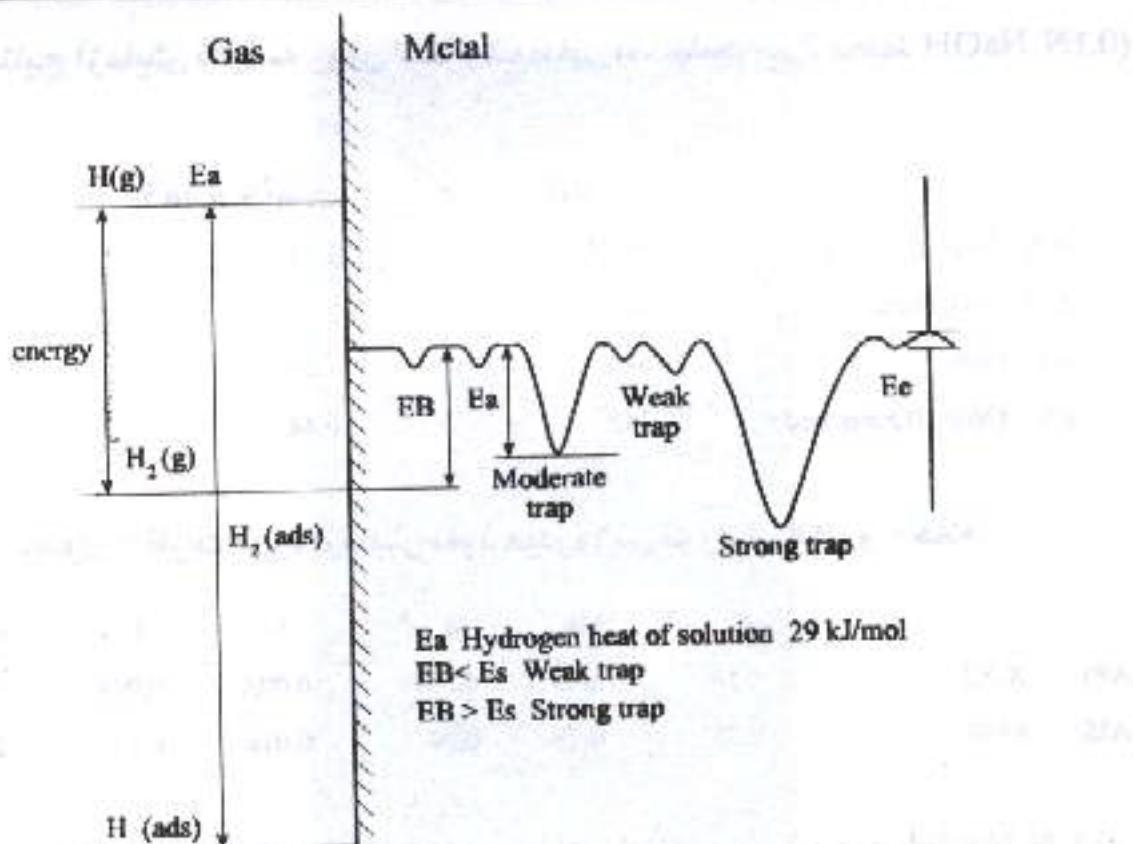
جدول ۶: نتایج آزمایش نفوذ بر روش الکترو - خلاء (ضخامت ۰.۵ محیط‌های متفاوت):

آب دریا Seawater

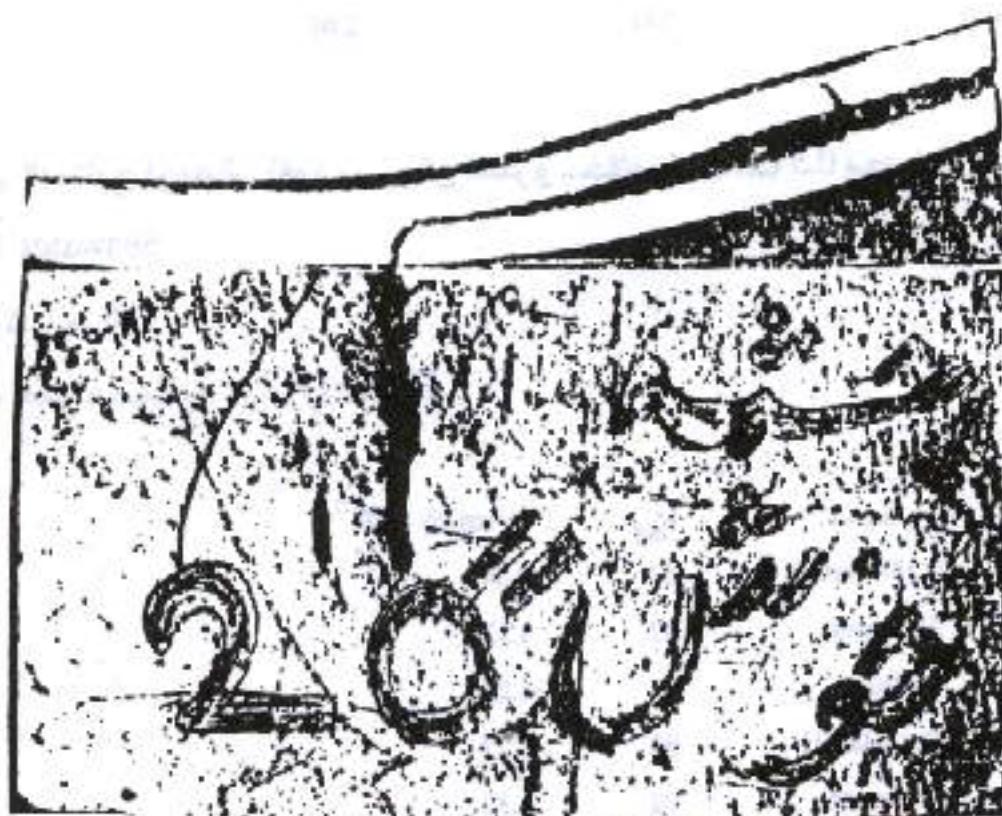
مانعکس کننده Inh.

آب دریا همراه سولفید هیدروژن  $\text{H}_2\text{S}$ 

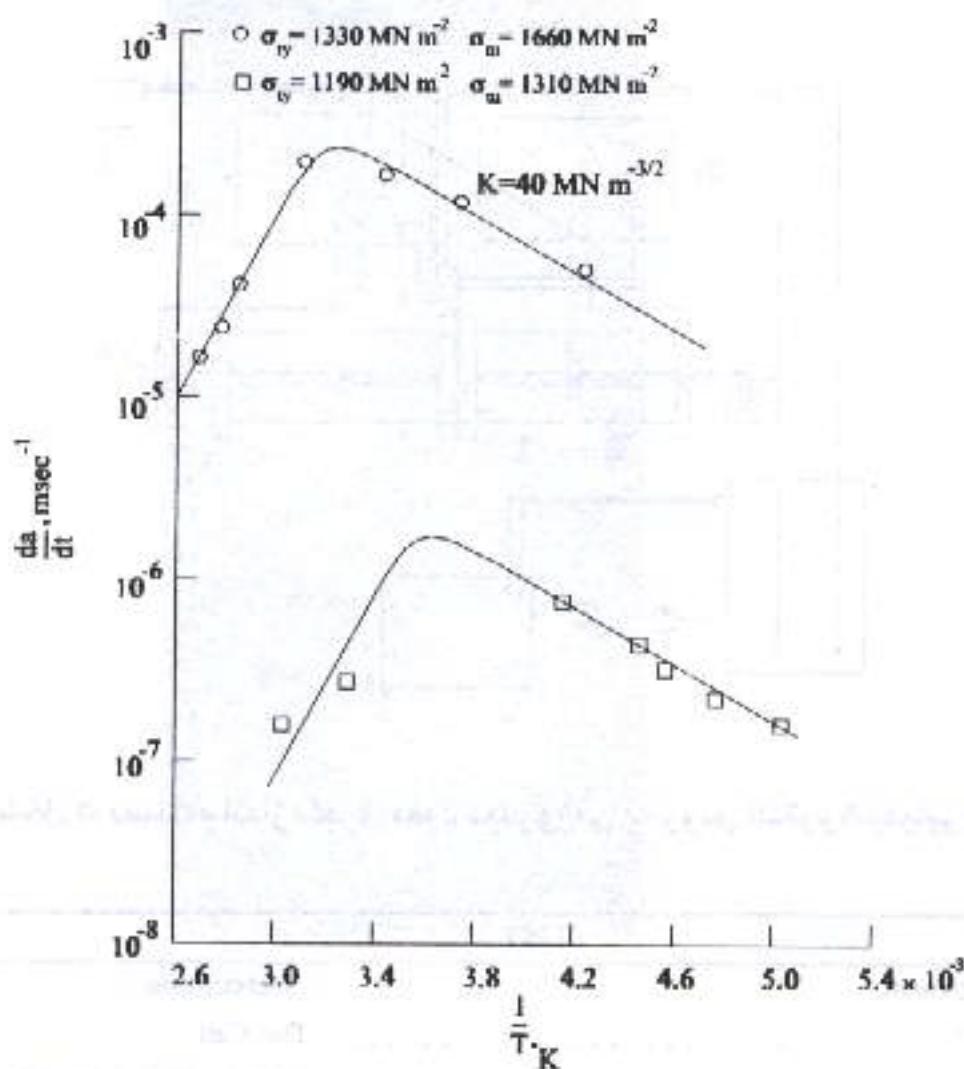
فلز	محیط	$t_{lag}$	$D \text{cm}^2/\text{s} \times 10^{-7}$
AISI 4340	۰.۱N NaOH	82	0.84
AISI 4340	Seawater	62	1.12
AISI 4340	" + Inh	56	1.24
API X-52	۰.۱ NaOH	90	0.77
API X-52	Seawater	62	1.12
API X-52	$\text{H}_2\text{S}$	28	2.48
API X-52	" + Inh	42.5	1.63



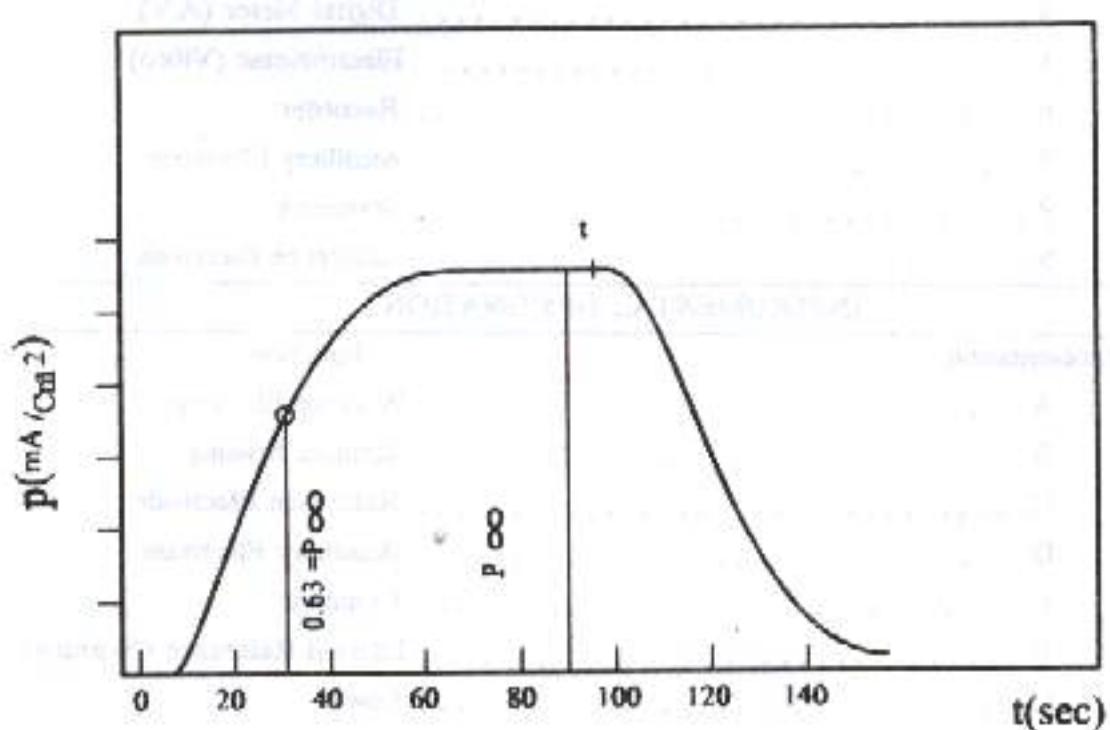
شکل ۱: تفاوت انرژی تله‌های مختلف هیدروژن در شبکه (۱)



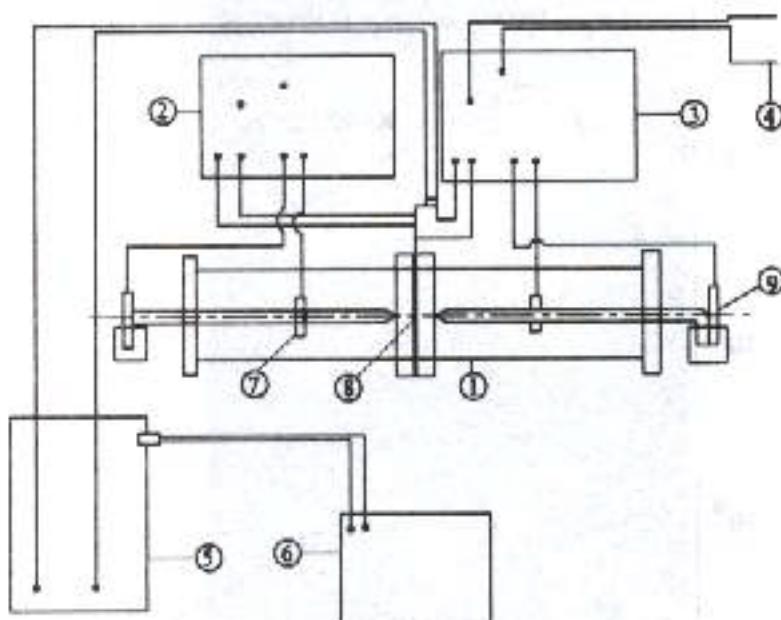
شکل ۲: تاول هیدروژنی لوله ۲۰° چشم خوش



شکل ۳: پیشروی ترک نسبت به دما برای فولاد AISI 4130 (۲)



شکل ۴: منحنی نفوذ هیدرورژنی (۵)



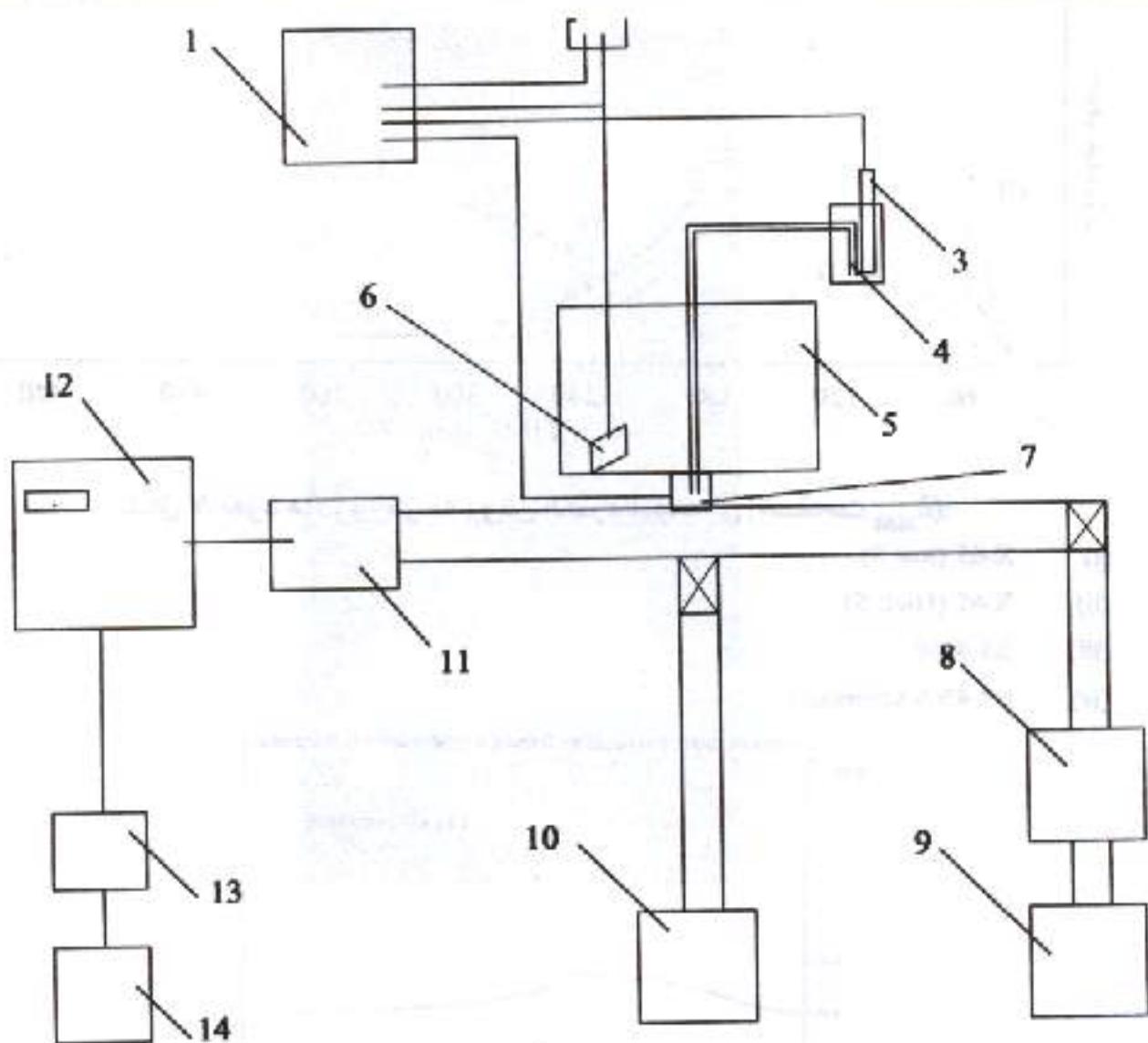
شکل ۵: دستگاه اندازه‌گیری نفوذ هیدروژن به روش الکتروشیمیایی

## LIST

Component	Description
1 .....	The Cell
2.....	Potentiostat, Charging
3.....	Potentiostat, Detecting
4 .....	Digital Meter (A,V)
5.....	Electrometer (Vibro)
6 .....	Recorder
7.....	Auxilliary Electrode
8 .....	Specimen
9.....	Reference Electrode

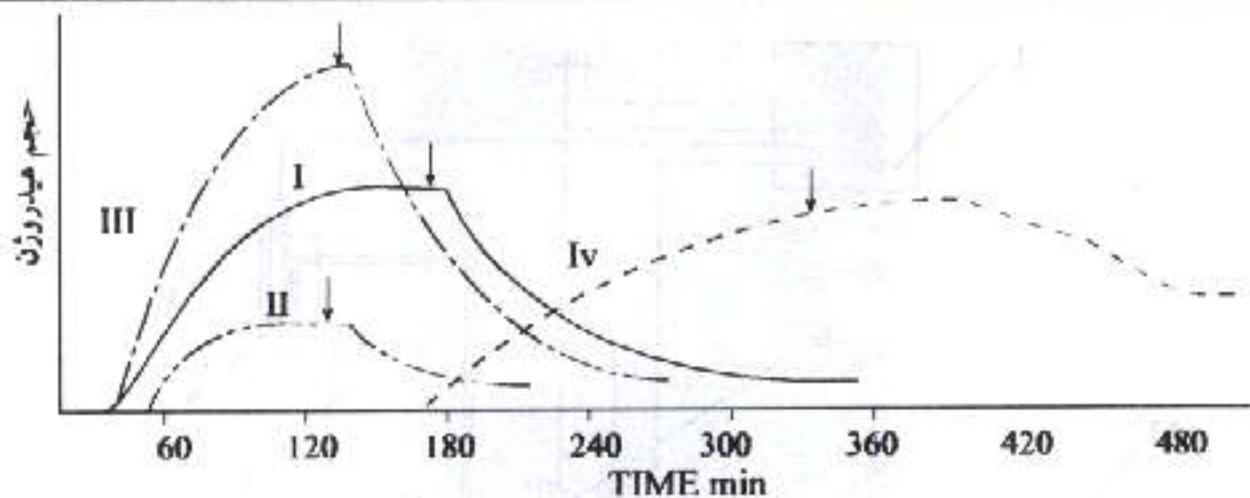
## INSTRUMENTAL DESIGNATION

Representation	Function
A .....	Working Electrode
B .....	Remote Sensing
C.....	Reference Electrode
D.....	Auxilliary Electrode
E.....	Common
F .....	Internal Reference (Nessuro)
G .....	Low
H.....	High
I .....	Out put



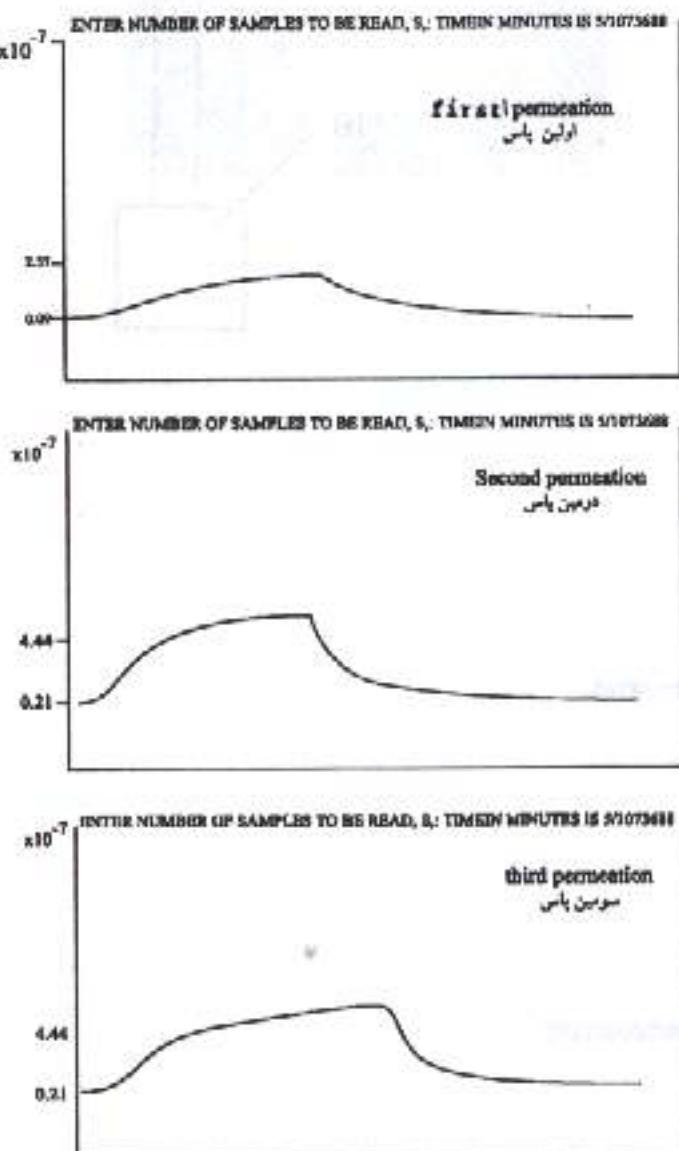
- 1 - Potentiostat
- 2 - Digital ammeter
- 3 - Reference electrode
- 4 - Salt bridge
- 5 - Corrosion cell
- 6 - Platinum auxiliary electrode
- 7 - Test sample
- 8 - Diffusion pump
- 9 - Rotary pump
- 10 - Ion pump
- 11 - Mass detector
- 12 - Intelligent mass spectrometer
- 13 - Computer
- 14 - Printer

شکل ۶: دستگاه اندازه‌گیری نفوذ هیدرولیکی به روش الکترو-خلاء

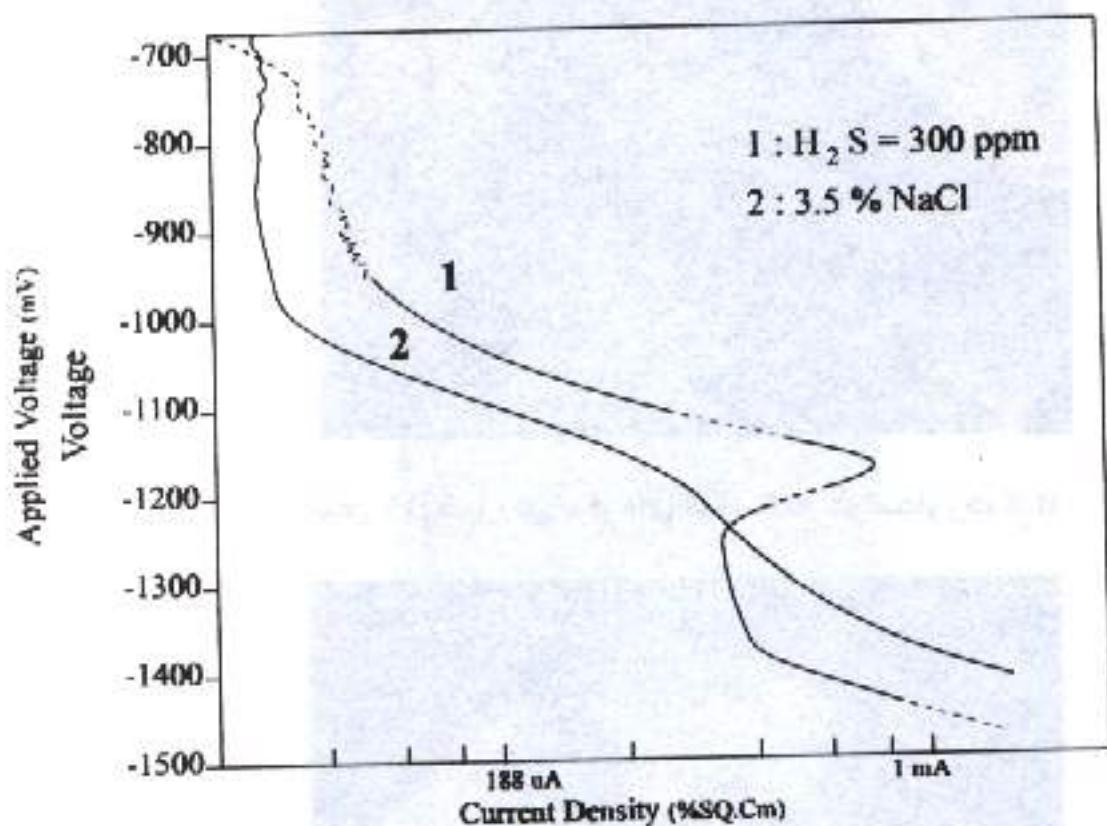


شکل ۷: نفوذ هیدروژن به روش الکتروشیمیایی (ضخامت  $2\text{ mm}$ ):

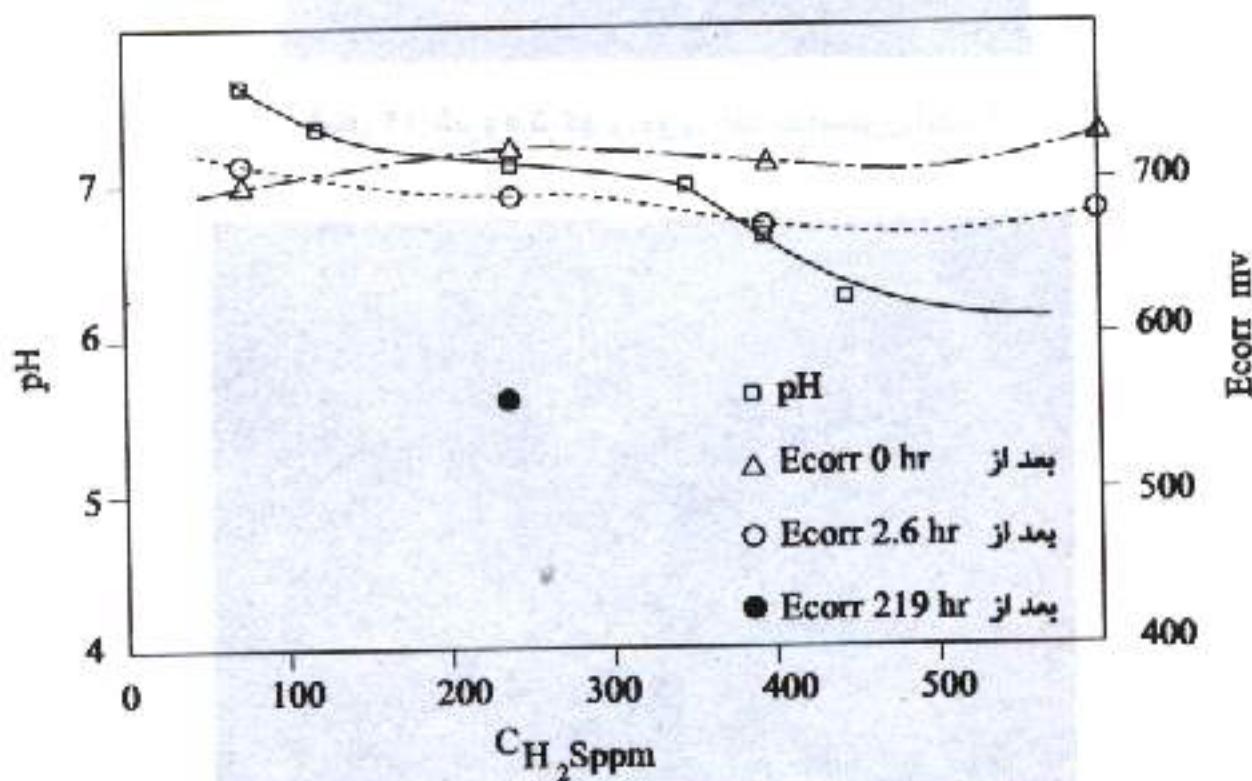
- (i) X-65 (low S)
- (ii) X-65 (High S)
- (iii) BS 4360
- (iv) BS 4360 Quenched



شکل ۸: نفوذ هیدروژن به روش الکترو - خلاء



شکل ۹: پلاریزاسیون خطی AISI 1074

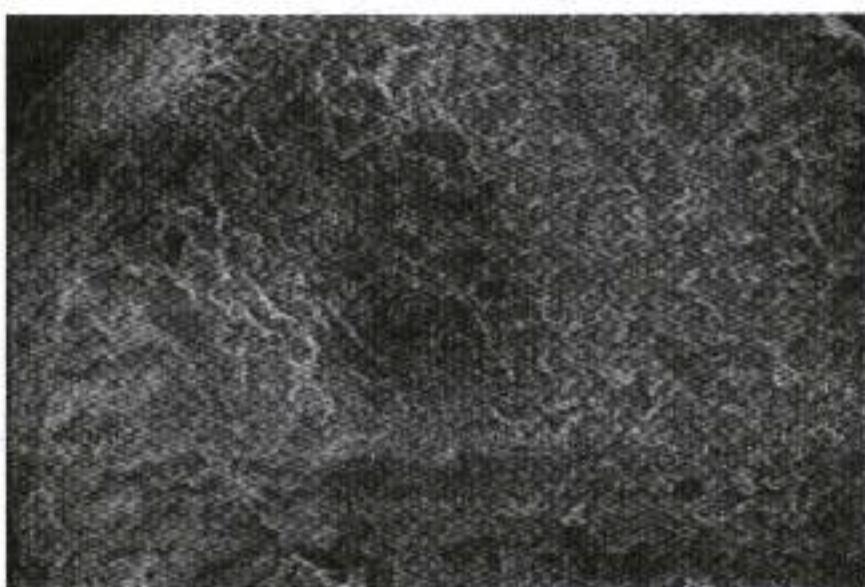
شکل ۱۰: تغییر  $E_{\text{corr}}$  در مجاورت  $\text{H}_2\text{S}$  با گذشت زمان برای AISI 1055



شکل ۱۱: خوردگی حفره‌ای AISI 1055 در مجاورت  $H_2S$



شکل ۱۲: شروع ترکهای موی (اکسیداسیون آندی)



شکل ۱۳: سطح شکست: برفکهای نشانه هیدروژن

# بررسی مکانیزم‌های شکست چند قطعه مهندسی مورد استفاده در صنعت نفت

دانشگاه صنعت نفت دانشکده مهندسی نفت - دکتر منصور فرزام

## چکیده

قطعات مهندسی تحت تنشهای مکانیکی و در معرض محیطهای خورنده فرسوده گردیده نهایتاً می‌شکند که موجب وارد آمدن خسارات مالی و جانی هنگفتی می‌شوند. در این مقاله چند مورد شکست به وقوع پیوسته در صنعت نفت و مکانیزم‌های تخریب آنها از جنبه‌ای مکانیکی و خوردگی فولاد مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند.

الف - لوله‌های حفاری (grade D,E) API 5A تحت تنشهای کشی، پیچی و خستگی در محیطهای خورنده گل حفاری (یا معمولاً pH بالا) می‌شکند، عوامل خورنده گل حفاری بررسی و مکانیزم شکست خوردگی تنشی خستگی بوده و پیش روی ترک از نوع اکسیداسیون می‌باشد.

ب - کابل‌های حفاری AISI 1074 با قطرهای استاندارد API جهت بالا و پایین بردن لوله هاوتمه حفاری بکار گرفته می‌شوند. در شرایط خورنده اتمسفری تحت تنشهای لهیدگی Macroscopical Plastic Deformation و سایش میکروسکپی Fretting می‌شکند، نشان داده می‌شود که در این مورد عوامل مکانیکی دکل حفاری (غلتکها، درامها، چهارچوب و ...) به عنوان اجزاء یک ماشین بزرگ بیشترین تأثیر را بر عمر مفید این کابلها خواهند داشت.

ج - لوله‌های انتقال نفت API X52 که بر اثر خوردگی و ایجاد تاول هیدروژنی از شبکه خارج گردیده شده‌اند مورد بررسی و تفحص قرار گرفته، مکانیزم‌های تخریب هیدروژنی و مقاومت فولادها بصورت عموم در مقابل این پدیده نیز بررسی می‌گردند و چگونگی تأثیر ساختمان میکروسکپی بر تخریب هیدروژنی نیز مورد بحث قرار می‌گردد.

## الف - شکست لوله‌های حفاری

مقدمه:

در طی چند سال گذشته شکستهای متعددی در لوله‌های حفاری شرکت ملی حفاری ایران به وقوع پیوسته که تحقیقات مهمی هم در این مورد صورت پذیرفته است [۱، ۲، ۳]. عوامل مهمی که موجبات شکست این لوله‌ها را فراهم می‌آورند عبارتند از:

محیط خورنده گل حفاری،  
تنشهای واردہ در حین حفاری،  
خواص مکانیکی و متالوژیکی لوله حفاری\*

گل‌های حفاری متناسب با نیاز حفاری و خواص زمین تنظیم، تا نه تنها به عنوان روانکننده مته و انتقال‌دهنده مواد کننده شده به بالا عمل نماید بلکه با چگالی مناسب با ایجاد فشار جداره چاه را هم در حین حفاری نگه می‌دارد.

گل‌های حفاری حاوی مواد اصلی همچون بنتونیت (Bentonite)، باریت (Barite)، اسپیتولیت (Sepiolite)، لیگنیت (Lignite)، سود (NaOH) و آب می‌باشند [۴].

pH گل حفاری معمولاً بین ۵/۷-۱۰ است که با وارد نمودن مواد ممانعت‌کننده شیمیایی تغییر می‌نماید، گاه در حضور لیگنیت و در فشار و دماهای اپراتوری افت در pH اتفاق افتاده سرعت خوردگی را افزایش می‌دهد. در عمقهای نزدیک به پایان حفاری نفوذ  $H_2S$  و  $CO_2$  و حل شدن آنها در گل حفاری باز pH را پایین آورده سرعت خوردگی را افزایش می‌دهد. موجودیت انواع یونهای حل شده در آب  $Cl^-$ ،  $SO_4^{2-}$  و غیره بر روی سرعت خوردگی تأثیر افزاینده دارند. حتی میکرو ارگانیز در فرمهای مختلف به خصوص باکتریهای احیاء‌کننده سولفات SRB در گل حفاری موجودند [۵] که با تولید  $H_2S$  سرعت خوردگی را افزایش می‌دهند.

تنشهای واردہ بر لوله‌های حفاری عبارتند از تنشهای کششی Tensile و فشاری Compressive که تیجه نیروهای کششی و واکنشی زمین در حین حفاری و تنشهای پیچشی Torsional که تیجه گردش دورانی لوله‌ها در زمین و سرعت دوران لوله در زمین است می‌باشند. نهایتاً تنشهای میکلی متناوب که تیجه نیروهای کششی، فشاری، پیچشی و ارتعاشی می‌باشند بر لوله وارد می‌آیند. عدم بالانس مته و لوله‌ها و لرزش موتورها همگی نیز به نوعی بر این نیروها مؤثر واقع می‌افتد. خواص مکانیکی و متالوژیکی این لوله‌ها طبق API بر حسب خواص مهندسی زمین با سختیها و استحکامهای متنوع موجودند. برای مثال: API Grade: H40, J55, K55, N80, D, E

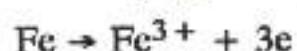
### آزمایشات و مشاهدات

شکل [۱] نشان می‌دهد که سطح شکست ناهمگن است و جای پای خستگی (Fatigue Shear Lip) کاملاً مشهود است. البته سطح شکست شیدار بوده و دارای لب برشی است. در نتیجه این مطالب بیانگر پیچیدگو وضعیت نیروهای مکانیکی واردہ بر روی لوله‌ها می‌باشد. سطح بیرونی دارای تعداد زیادی حفره و خراشیدگی بوده، ترک خستگی از همین حفره‌ها شروع گردیده [شکل ۲]، سطح داخلی لوله به دلیل پوشیده بودن توسط پوشش پلمری عاری از هر گونه خوردگی مگر در کناره ترک [شکل ۳] است. جنس لوله API Grade 5D بوده ساختمان میکروسکوپی پس از بررسی فراتیک - پرلیتیک تشخیص داده شد [شکل ۴].

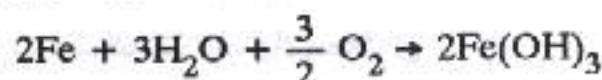
استحکام کششی آنها ۶۶۰ MPa و استحکام تسلیم ۳۸۰ MPa می‌باشد. آنالیز گل حفاری به دست آمده طبق برنامه شرکت حفاری در جدول ۲ آورده شده است. ترکیبات و اجزاء یونی گل و pH آن دقیقاً قيد گردیده شده‌اند. شایان ذکر است آنالیز در عمقهای مختلف متنوع بوده تا پیشگیری‌های لازم به موقع انجام گیرند (اضافه نمودن ترکیبات مناسب).

### بحث و بررسی

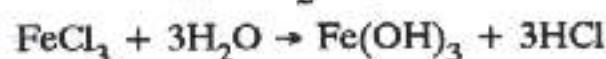
وجود انواع یونها همانند کلر و کلریم [جدول ۲] و ترکیبات خوردنده گل حفاری [۴] باعث تشدید خوردگی و به وجود آمدن رسوبات سطحی می‌گردد. پوشش‌های معدنی: کلیتی، ترکیبات حاصل از خوردگی و پوشش‌های حاصل از گل، شرایطی را به وجود می‌آورند که در زیر آنها و یا در خلل و فروج آنها پلاریزاسیون غلطی از نوع Differential Aeration که موجبات به وقوع افتادن خوردگی حفره‌ای است اتفاق می‌افتد. حفره‌ها با ایجاد مرکز تنفس در ریشه خود تنشهای واردہ را افزایش داده خود آنها به عنوان ترکهای موی تلقی می‌گردد. اندازه ترک مؤثر را کاهش می‌دهند:  $K = A\sigma / \sqrt{a}$ ; K: فاکتور مرکز تنفس، A: ثابتی که به شکل و جایگاه ترک بستگی دارد  $\sigma$ : تنش واردہ و a: طول ترک می‌باشد. با توجه به شرایط بازی و توضیحات فوق می‌توان نتیجه گرفت که مکانیزم شروع ترک از نوع اکسیداسیون آندی است و طبق نظریه واکنش‌های خودکار Autocatalytic در ریشه ترک pH کاهش می‌باید احتمال تردی هیدروژن نیز داده می‌شود:



پیشروی ترک: اکسیداسیون آندی



احیاء کاتدی در شرایط عادی:



واکنش خودکار:

که البته بررسی سطوح شکسته شده و محیط تشریح شده فرضیه تأثیر هیدروژن بر روی

خستگی را وارد می‌نماید. از طرفی جای پای خستگی [شکل ۱] بیانگر وجود سیکلهای کشی را به صورت متناوب به اثبات رسانده همانگونه که در مقدمه نیز توضیح داده شد با توجه به شرایط حفاری دورانی غیر قابل پیشگیری است که می‌توان با کاهش سرعت دستگاه حفاری، کاهش چگالی گل حفاری، کاهش زاویه حفاری و احياناً جلوگیری از لرزش لوله‌ها، احتمال آن را کم نموده و یا به وقت رسیدن به لایه‌های سخت و جدید زمین پیش‌بینی‌هایی به منظور پیشگیری از وارد آمدن شوک را به عمل آورد. و یا با بررسی‌های مکانیکی و متالوژیکی بهترین جنس لوله و مقاومترین را در مقابل خوردگی حفره‌ای و خستگی انتخاب نمود. هر چند که در موارد فوق مشکل  $H_2S$  و نیز خوردگی تنفسی در مجاورت سولفید S.S.C.C مشاهده نگردید اما اگر نیاز بروز نماید می‌توان لوله‌هایی که دارای سختی 22 HRC باشند را انتخاب نمود.

شیدار بودن سطح شکست و موجودیت Shear Lip توأم به دلیل موجودیت گشتاور پیچشی (Mode III) و نازکی لوله‌ها (Thin Plate Analysis) است که در پایان می‌توان پیشنهاد نمود شکست لوله‌های حفاری در هر دو مقطع شروع Initiation و پیشروی Propagation از نوع اکسیداسیون آندی است و موجودیت هر دو حالت تنشهای خستگی و پیچشی در محیط خورنده با مکانیزم خوردگی تنفسی - خستگی تشخیص داده شد.

### پیشنهادات

جهت پیشگیری از شکست لوله‌های حفاری می‌توان پیشنهاد نمود که:

- (۱) از ورود  $O_2$  به سیستم همزن گل حفاری و از کف نمودن Foaming جلوگیری نمود.
- (۲) استفاده از  $Na_2SO_3$  و دیگر مواد شیمیایی ممانعت‌کننده ( $O_2$  Scavengers) به نظر مناسب می‌رسند.
- (۳) استفاده از حلال‌های رسوبات سطحی همانند فسفات‌ها پیشنهاد می‌گردد.
- (۴) لوله‌ها با بالاترین  $K_{IC}$  انتخاب گردند.
- (۵) در حین انبار نمودن لوله‌ها، آنها را تمیز و با استفاده از مواد شیمیایی پوشش داده تا از خوردگی در مراحل بعدی نیز جلوگیری گردد.

### ب - شکست کابل‌های حفاری

مقدمه

(کارکرد کابل) بدون اطلاع قبلی شکسته شده موجبات وارد آمدن زیانهای مالی و حتی جانی می‌گرددند [۶].

کابل‌های حفاری بالا بر جهت بالا و پایین آوردن متنه و لوله‌ها بکار گرفته شده بر روی درامهای (Drums) گردآوری گردیده در میر خود به سر چاه از تعدادی قرقه فولادی نیز می‌گذرند. در نتیجه کابل که خاصیت انعطاف‌پذیری خوبی دارد و با رعایت روش‌های سنتی از دیر باز از نوع انتخاب می‌گردد باید تحمل انواع نیروهای: خمثی، خستگی، سایشی، لهیدگی و تنفسی را به طور همزمان داشته باشند.

نیروهای وارد از نوع استاتیکی به وقت سکون و انبار شدن بر روی درامها و قرقه‌ها بوده که موجب وارد شدن تنشهای لهیدگی و کششی شده و یا از نوع دینامیکی به شکل تنشهای خستگی، پیچشی همچنین کششی با کرنش پایین (Slow Strain Rate) می‌باشد. گاه وارد آمدن شوک، سرعت طناب، کیفیت قرقه‌ها و درامها و نیز شرایط محیطی همانند روان کاری و شدت خوردگی همگی بر روی عمر کابلها تأثیر دارند. نیروهای وارد D.S.L (Demand Static Load) در ارتباط با ضریب اطمینان مناسب طبق فرمول ذیل محاسبه می‌گردد [۷].

$$D.S.L = \frac{(N.S.)K_b}{K_{sf}}$$

N.S. : Nominal Strength

$K_b$  : Factor taking into account for reduction in nominal strength due to bending over sheaves.

$K_{sf}$  : Safty Factor (Normally)

و نیز فشار شعاعی وارد P بر روی طناب حاصل از پیچش و کشش با قطر درام ارتباط دارد:

$$P = \frac{2T}{D.d}$$

T: Rope Load

D: Drum Diameter

d: Rope Nominal Diameter

طناب‌های مورد استفاده در صنعت حفاری متعددند [۸] که معمولاً طبق استاندارد BS, API در اندازه‌های متنوع استفاده می‌گرددند.

### آزمایشات و مشاهدات

کابلهای مورد استفاده در صنعت حفاری از نوع IWRC با کربن بالا [جدول ۳] AISI 1074 و استحکام بالا از اجزاء مختلفی همانند سیستم استراند و کابل ساخته شده‌اند [شکل ۵]. بررسی سطوح شکست [شکل ۶] بریدگیها و لهیگهایی را نشان می‌دهند که حکایت از کار پلاستیکی مضاعف و بیش از اندازه را دارد. در برخی از موارد جدایش کامل، حتی قطره Nominal را نیز کاهش داده بود. و یا باعث باز شدن سیمه‌ها گردید [شکل ۷].

آزمایشات متالوژیکی نشان داد که از نظر استحکام، سختی و آنالیز شیمیایی این کابلها در همان حدود استاندارد قرار داشته‌اند:  $\%C = 0.82$ ,  $HB = 400$ ,  $U.T.S. = 1770 \text{ MPa}$  [جدول ۳] و اینکه شواهد در جهت تأثیرات نیروهای واردہ از دستگاه بر روی شکست کابلهای نشانه رفته‌اند.

### بحث و بررسی

همانگونه که در مقدمه قید گردیده است حرکت طنابها در سیستم حفاری دورانی بر روی جعبه چرخکها و قرقه‌ها اگر طبق استاندارد با رعایت نمودن ضرب اطمینان و بار شعاعی نباشد شکست به وقوع خواهد پیوست و عملیات را با ضرر و زیان رو برو خواهد نمود. به نظر می‌رسد که در این شرایط بارهای واردہ بر سیمه‌ای خارجی (سطح بیرونی) تغییرات پلاستیکی Plastic Deformation را موجب می‌گردد. که می‌تواند باعث جوش موضعی، سایش و وارد آمدن فشار لهیگی بیش از اندازه ماین کابل و قرقه‌ها و در آنها گردد. از شکل ۸ به وضوح دیده می‌شود که اگر از حد تسلیم گذشته باشند نهایتاً در تنش شکست Breaking Stress کابل خواهد شکست. از طرفی فراتینگ Fretting [شکل ۹: شبه فراتینگ] بر روی سیمه‌ای استراند خود نشانه‌های سایش موضعی تلقی می‌گردد. که در این حالات کار سختی صورت پذیرفته (افزایش تعداد نابجاییها به  $10^{12} \text{ cm/cm}^3$ ) و یا در صورت اصطکاک بسیار زیاد احتمال تغییرات ساختمانی میکروسکوپی به مارتنتیت Martensite رفته می‌توان این نقاط را شروع ترک خستگی - فراتینگ با Fatigue - Fretting به حساب آورد. در نتیجه می‌بایستی فشار واردہ بر روی کابلها را با توجه به D.S.L. و فشار P (قید شده در مقدمه) در حد مینیمم نگه داشته پیشنهادات ذیل را جهت پیشگیری از این شکستها به کار آنداخت [۹].

### پیشنهادات

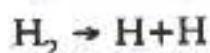
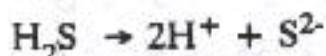
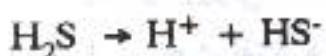
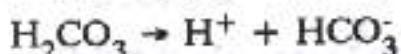
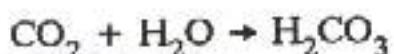
- (۱) اگر حفاظت در مقابل خستگی و سایش مدنظر باشد از طرح  $6 \times 25 (12/6 + 6F/1)$  IWRC می‌بایست استفاده شود.

- (۱) اگر حفاظت فقط در مقابل خوردگی مدنظر است از طرح  $6 \times 36 (14/7 + 7/7/1)$  و یا IWRC  $6 \times 41 (16/8 + 8/8)$  باید استفاده شود.
- (۲) بازرسی سیستم بالا بر طبق API انجام پذیرد. قطر (اندازه) شیار قرقره چک گردد. در صورت لزوم تعویض شود.
- (۳) کارکرد کابل (تن مایل) رعایت شود.
- (۴) روغنکاری مناسب و مطابق با شرایط آب و هوا انجام پذیرد (رعایت فصول سال و دمای مختلف گردد).
- (۵) از وارد آمدن شوک و ارتعاش بی مورد جداً جلوگیری گردد.
- (۶) محاسبات تغییرات اندازه - افزایش تنشهای نهفته با گرما نیز تحت بررسی قرار گیرند.

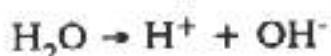
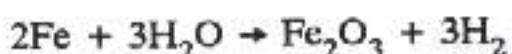
### ج - شکست لوله‌های انتقال نفت

#### مقدمه

حجم زیادی از نفت خام و گاز مایع کشورمان توسط خطوط لوله انتقال یافته حتی به خارج از کشور صادر می‌گردد، که بالغ بردها هزار کیلومتر طول داشته با استفاده از پوشش‌های مناسب همانند رنگها و پلیمرها (پلی اتیلن) و یا حفاظت کاتدی از جداره خارجی لوله‌ها نگهداری می‌گردد. گازهای  $H_2S$ ,  $CO_2$  همراه با آب شور، نفت خام و گاز مایع سریعاً با فولاد واکنش انجام داده باعث از دست رفتن جرم فولاد و نیز تولید هیدروژن می‌گردند:



هیدروژن می‌تواند از واکنش مستقیم آهن با آب و یا تجزیه مستقیم آب نیز بوجود آید:



هیدروژن اتمی طبق قانون اول فیک به داخل فولاد نفوذ نموده در بین اتمهای آهن، مرز

دانه‌ها، ناخالصیهای MnS و یا در حفره‌ها یا در کنار دانه‌های MnS به گاز  $H_2$  تبدیل گردیده با ایجاد فشارهای در حدود  $10^4 \text{ atm}$  باعث ترکیدن لوله می‌گردند، که به این نوع تخریب تاول هیدروژنی گویند **Hydrogen Blistering**.

سرعت نفوذ هیدروژن بستگی به غلظت  $O_2$  و خواص ساختمانی میکروسکوپی دارد. گاه پس از تثبیت لایه FeS شدت واکنش  $H^+ + e \rightarrow H$  تشدید یافته نفوذ هیدروژن نیز شتاب می‌گیرد. دما نیز بر سرعت واکنشها تأثیر گذارده با افزایش آن انرژی مورد نیاز واکنش  $\Delta G$  می‌تواند کاهش یابد. گاه با گذشت زمان و با تغییر پتانسیل باتری و یا دمای محیط فرم شیمیایی ترکیبات حاصله از خوردگی نیز تغییر می‌نماید. مثلاً  $FeS$  به  $Fe_2O_3$  تبدیل می‌گردد. هیدروژن می‌تواند موجبات بوجود آمدن ترک القایی هیدروژنی H.I.C. و یا باعث تأثیر مستقیم بر خوردگی تنفسی S.C.C. و یا حتی خوردگی خستگی گردد.

### آزمایشات و مشاهدات

همانگونه که در شکل ۱۰ دیده هیدروژن نفوذ نموده در این لوله باعث ایجاد تاول هیدروژنی گردیده قطعه کاملاً از هم باز شده است ((دهان ماهی)). تاول هیدروژنی اشاع شده از گاز هیدروژن می‌بایستی فشاری در حدود استحکام تسلیم Yield Strength و یا بالاتر از آن اعمال می‌نموده است  $500 \text{ MPa}$ . جدول ۴ آنالیز شیمیایی لوله‌های ۵۲ - X را نشان می‌دهد. در صد آلیاژهای پایین به کار گرفته شده جهت استحکام بخشیدن به فولاد می‌باشند. ساختمان میکروسکوپی آن در شکل ۱۱ دانه‌های ریز فرایت با حدود ۳۰% - ۲۰ پرلت با ساختمانی همگن و یکنواخت را نشان می‌دهد.

### بحث و بررسی

تاول هیدروژنی معمولاً همراه با تردی هیدروژنی به وقوع می‌پوندد. هر چند که تاول هیدروژنی تابعی از سرعت نفوذ هیدروژن  $D_{cm^2/S}$  (ثابت نفوذ) می‌باشد اما همیشه شدت تاول هیدروژن تابع سرعت زیاد خوردگی نبوده در سرعتهای پایین نیز به وقوع می‌پوندد:  $D = \frac{L^2}{6t}$  که  $L$  ضخامت و  $t$  زمان می‌باشد. که برای این نوع فولاد  $D$  اندازه گرفته شده حدود  $[10^{-6} \text{ cm}^2/\text{S}]$  بوده هر قدر کوچکر باشد احتمال تخریب هیدروژنی نیز کمتر است. فشار گاز هیدروژنی که موجبات تاول را به وجود می‌آورد از طریق قانون Sievert با غلظت هیدروژن ارتباط داده می‌شود:

$$C_{th} = k \sqrt{P_{H_2}}$$

C: Threshold Hydrogen Concentration to Initiate a Blister

K: Constant

P: Partial Pressure to Hydrogen

گاه پایین بودن کیفیت فولاد، یعنی وجود ناخالصیها از فرآیندهای ذوب و ناهمگنیهای موجود در ساختمان میکروسکوپی نقاط تجمع گاز  $H_2$  را ایجاد نموده تاول بوجود می‌آید. گاه در کنار  $S$  موجودیت  $HCN$  و یا  $NH_3$  همراه با بخارات آب نیز ایجاد تاول هیدروژنی می‌نمایند. پایین آوردن درصد کربن، استفاده از آلیاژهای مناسب، استفاده از  $Cu$ ، جلوگیری از Banding، جلوگیری از  $Mn$  Segregation، پایین آوردن درصد فسفر و سولفور از جمله روش‌های متالورژیکی پیشگیری می‌باشد. و اما دیگر روش‌های الکتروشیمیایی و فیزیکی هم موجودند که در بخش ذیل آورده شده‌اند.

### پیشنهادات

- ۱- در صورت امکان از فولاد با استحکام پایین‌تر استفاده شود.
- ۲- از فولادی با  $S$  و  $P$  بسیار پایین استفاده شود.
- ۳- در طول خط لوله از ممانعت‌کننده‌های شیمیایی Organic Cationic (آمینهای همراه با هیدروکربورها) استفاده شود.
- ۴- دقت بیش از اندازه در بازیافت آب شور هرمه با نفت انجام گیرد.
- ۵- از پروب‌های اندازه‌گیری نفوذ هیدروژن به عنوان زنگ خطر در طول مسیر استفاده گردد.
- ۶- شیرها و زانوها در طول مسیر را به حداقل رسانده تا از جمع‌شدن آب در مقاطع حساس جلوگیری شود.
- ۷- در صورت امکان از فطرهای کوچکتر لوله جهت افزایش سرعت و در نتیجه بالا بردن Mixing نفت، آب و گاز استفاده تا از تجمع آب در کف لوله‌ها جلوگیری و احتمال خوردگی نیز کاهش یابد.

### مراجع

- ۱- گزارش واحد بازرگانی فنی مناطق نفت خیز تولید خشکی، ۱۳۷۳.
- ۲- پژمان قاسمی و مهدی محمدیگی ((خواص مکانیکی و متالورژیکی لوله‌های حفاری و شکست آنها)) پژوهه فارغ‌التحصیلی، استاد راهنمای دکتر فرامرز، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعت نفت ۱۳۷۴.
- ۳- عبدالخالق بغلانی و بابک حسینی ((رنویزی گل حفاری)) پژوهه فارغ‌التحصیلی، استاد راهنمای دکتر فرامرز، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعت نفت، ۱۳۷۴.
- ۴- دکتر چنگیز دهقانیان ((خوردگی فولاد در گل حفاری)) اولین گنگره ملی خوردگی، تهران، ۱۳۶۷ صفحه ۱۰۸.

5- H.E. Bush et al, "Problems Encountered and Protective Measures" ASM

Corrosion Handbook Vol 13 P.1245 1992.

- ۶- گزارش واحد بازرگانی فنی شرکت ملی حفاری ایران ۱۳۷۱.
- 7- Mark's Standard Hand Book for Mechanical Engineers "Section 8-82; Wire ropes" Editors A. Avallone and T. Baumeister 1986.
- 8- British Ropes Pub. No 1218, P36-50.
- 9- سعید سلیمی بنی ((شکست کابلهای حفاری)) پژوههٔ فارغ‌التحصیلی، استاد راهنمای دکتر فرزام، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعت نفت، ۱۳۷۲.
- ۱۰- دکتر منصور فرزام ((تخرب هیدروژنی مکانیزم و عملکرد)) چهارمین کنگره ملی خوردگی، اصفهان - ۱۳۷۴، صفحه ۱۴۸.

جدول شماره ۱: آنالیز شیمیایی لوله حفاری API Grade 5D

%C = 0.37	% Mn = 1.49	%Si = 0.25	%Mo = 0.07
%Cr = 0.03	%S = 0.008	%P = 0.02	%Ni = 0.02

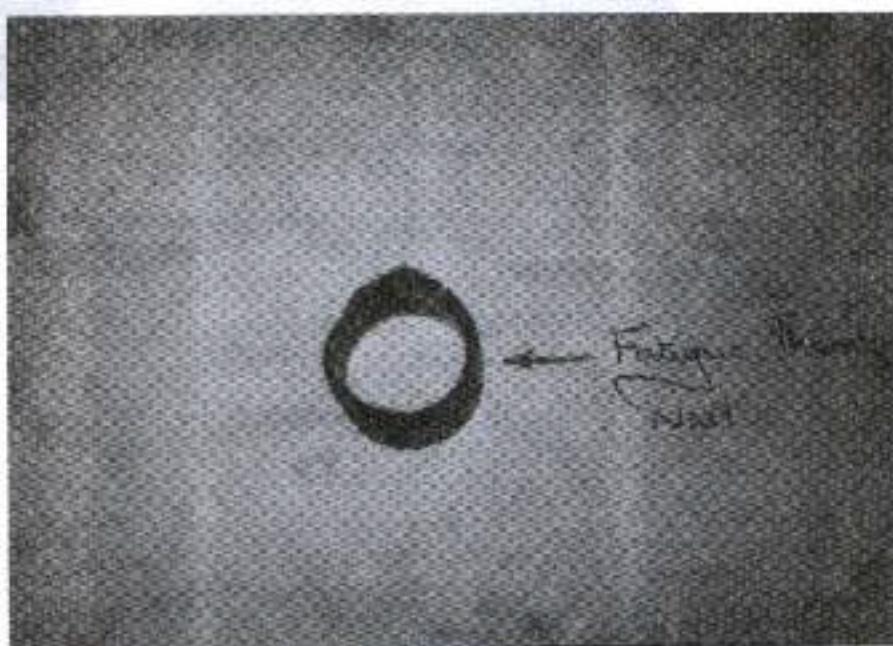
جدول شماره ۲: آنالیز گل حفاری و خواص آن

جدول شماره ۳: آنالیز شیمیایی کابل‌های حفاری

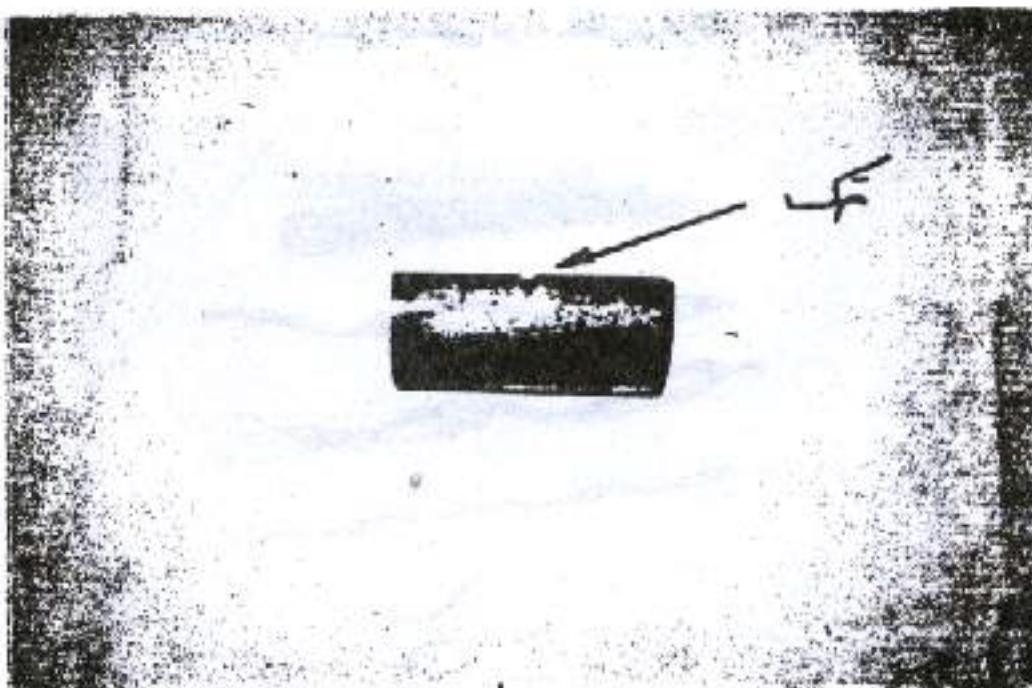
%C = 0.82	%Mn = 0.69	%Si = 0.22	%S = 0.021
%Cu = 0.04	%P = 0.02	%Cr = 0.02	%Ni = 0.02

جدول شماره ۴: آنالیز شیمیایی لوله‌ها API 5L - X52

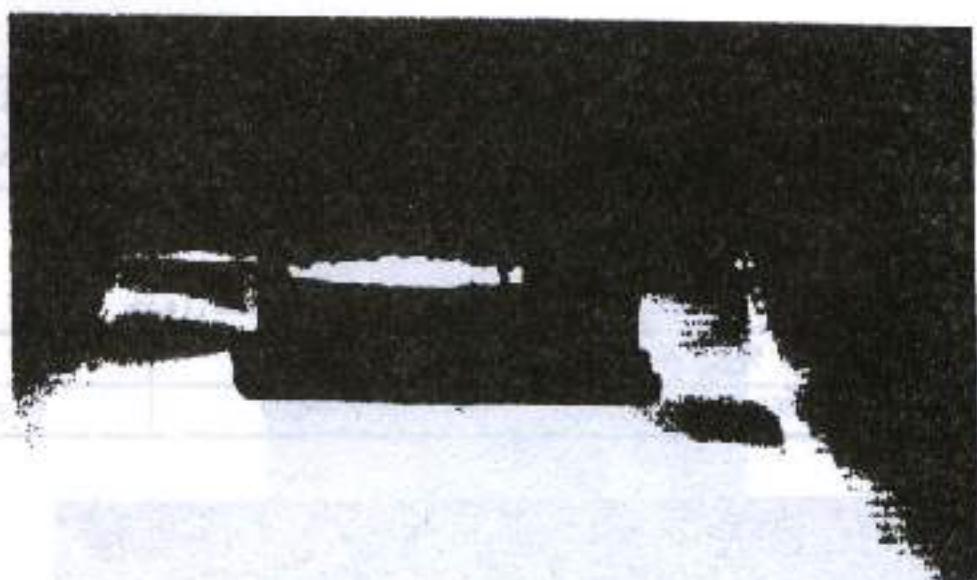
%C = 0.21 max	%Mn = 0.6	% Si 0.26	
%P = 0.015 max	%S = 0.015 max	%V = 0.09	% Al = 0.03



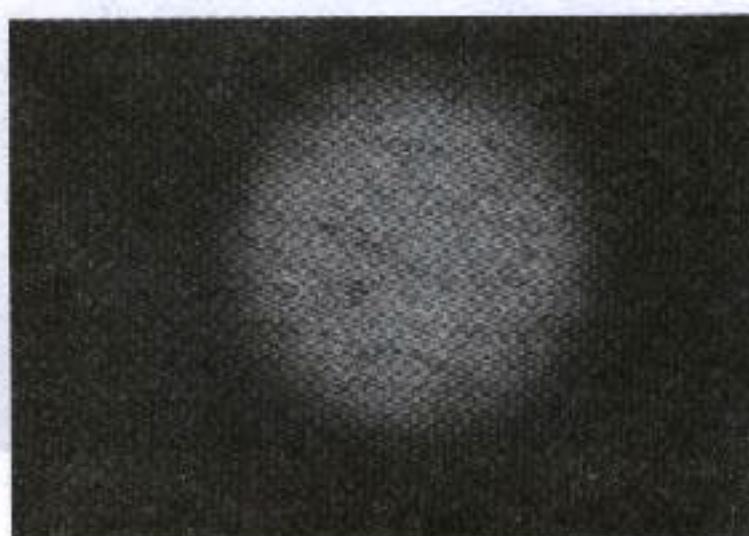
شکل شماره ۱: شکل ترک Fatigue Thumb Nail



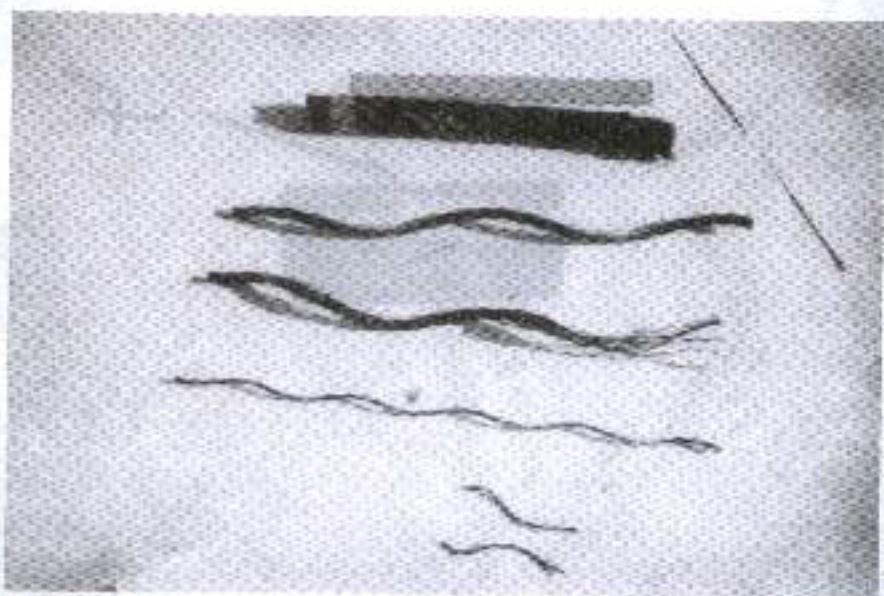
شکل شماره ۲: سطح بیرونی لوله: حفره‌ها خراشیدگی‌ها و ترک اصلی



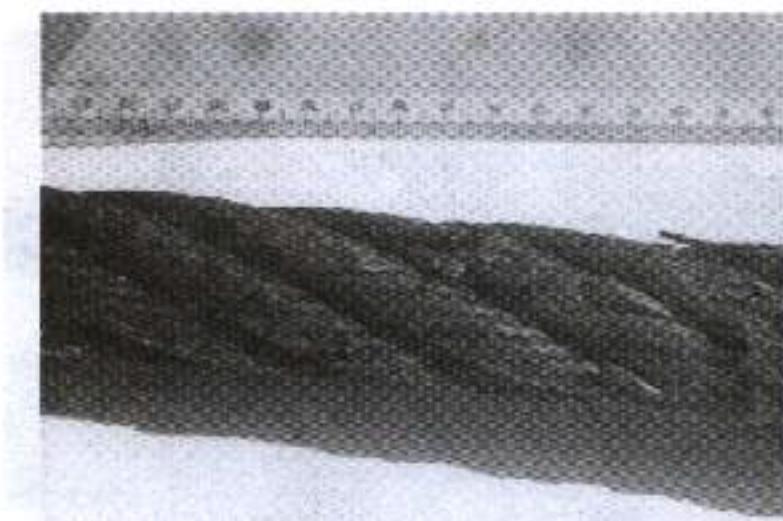
شکل شماره ۳: سطح داخلی لوله



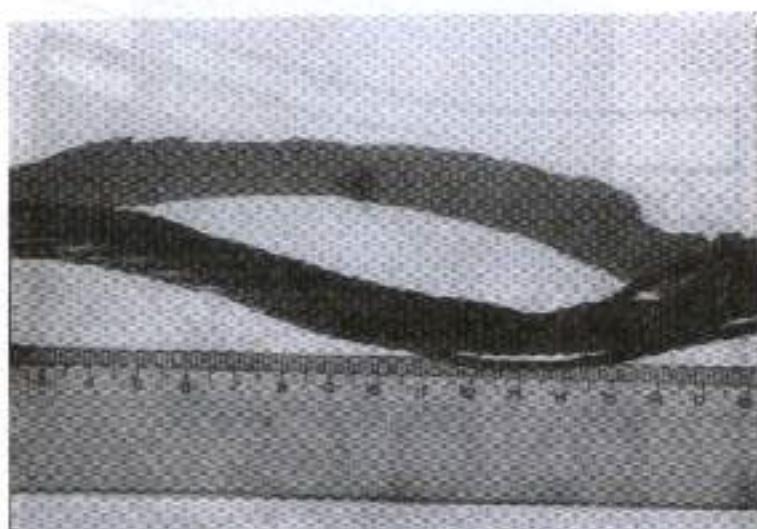
شکل شماره ۴: ساختمان میکروسکپی لوله حفاری قراتیک - پرلاتیک  $M \times 200$



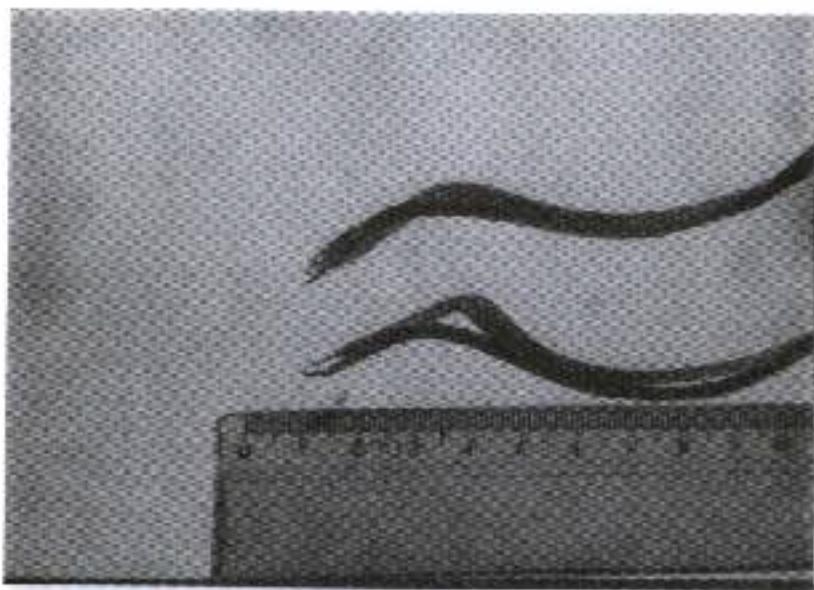
شکل شماره ۵: اجزاء کابل حفاری، سیم، استوانه و کابل



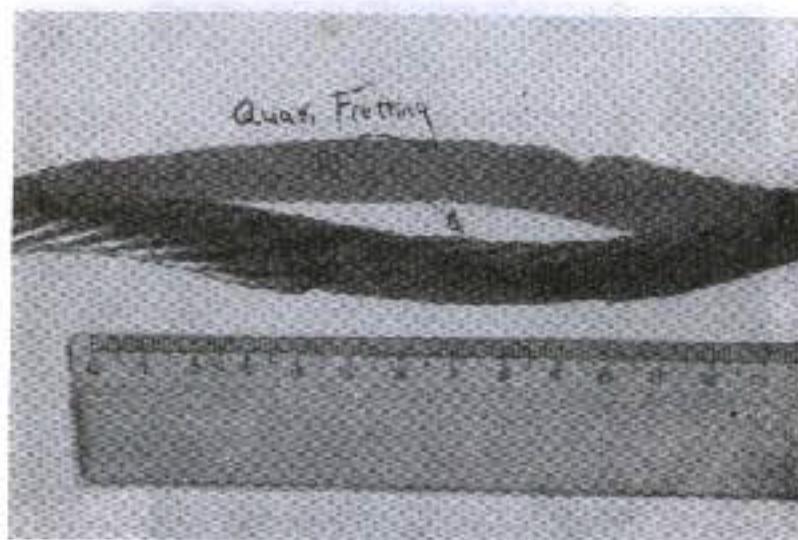
شکل شماره ۶: عکسهای سطحی (بریدگی کابل کاملاً محسوس است)



شکل شماره ۷: استراند باز شده نشان داده شده است



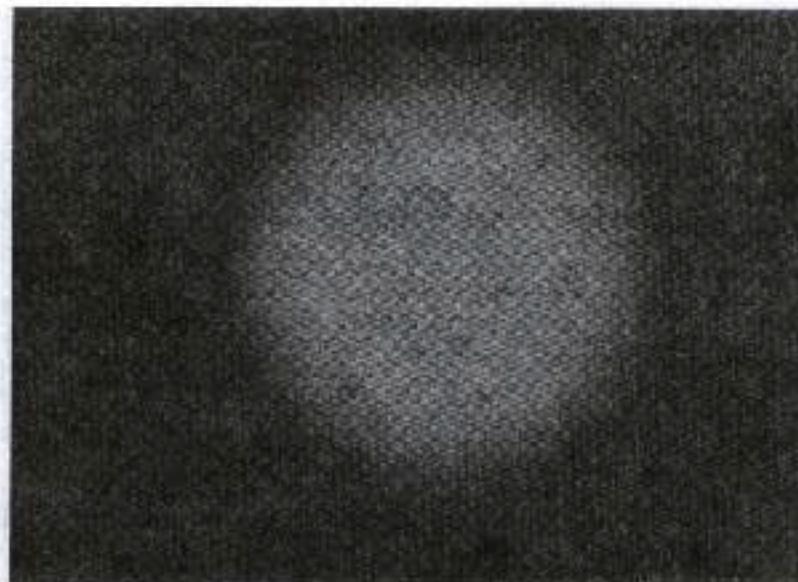
شکل شماره ۸: سیمی که کار پلاستیکی، Overload بر روی آن انجام پذیرفته است



شکل شماره ۹: شبه فراتینگ: جای سایش موضعی بر روی سیم



شکل شماره ۱۰: تاول هیدرودینی لوله ۲۰ چشم خوش



شکل شماره ۱۱: ساختمان میکروسکوپی ۵۲-Х: فراتینک - پرلاتیک  $M \times 100$