

خورندگی فلزات

نوشته‌ی

مرتضی حسینان

مهندس سازمان آب منطقه‌ای تهران

پیش‌گفتار :

لغت خورندگی دلالت بر انهدام و از بین رفتن قسمتی از فلزی که با آب یا هر مایع شیمیائی دیگری در تماس است دارد. عمل خورندگی بعلت تأثیر متقابل فلز و مایع اطراف آن در اثر فعل و انفعالات شیمیائی یا الکترو شیمیائی انجام می‌پذیرد. با تلاشهای شبانه‌روزی و صرف مقادیر عظیمی نیروی انسانی و مبالغ هنگفتی پول هنوز نتوانسته‌اند اشکالات موجود در خورندگی را حل و فصل نمایند، علت مهم این امر دخالت عوامل زیاد در عمل خورندگی است بهمین جهت تئوریهای مربوطه و چگونگی فعل و انفعالاتی که خورندگی در اثر آنها شروع شده و ادامه مییابد هنوز بطور کامل بررسی نشده و بصورت پیچیده‌ای باقی مانده است دز نظر گرفتن شبکه‌های عظیم لوله کشی شهرها که در حقیقت یک سرمایه بزرگ ملی است و یا سرمایه‌گذاریهای زیادیکه برای ایجاد صنایع مدرن که اکثرشان با آب سر و کار دارند (مثلاً قیمت لوله‌های توزیع آب در ایالات متحده در سال ۱۹۵۷، در حدود ۱۰ بلیون دلار بوده است) لزوم حفظ و حراست آنها را ایجاب مینماید. با اندک توجهی به پیشرفت سریع صنایع و توسعه روز افزون آن در ممالک در حال رشد ثابت میشود که صرف نیروی انسانی و پول در راه تحقیقات مربوط بخورندگی امری ضروری و لازم است.

مثال دیگر که میتوان ذکر نمود دیگهای بخار است که علاوه بر ارزش ریالی بعنوان منابع حرارتی در صنایع و مراکز تولید نیرو میباشد. نگهداری و بهره‌برداری صحیح آن جزو مسائل اصولی است. و اولین اقدام در برابر نگهداری دیگها مربوط به محافظت آنها در مقابل خورندگی است. باید توجه داشت که برای بهره‌برداری بهتر و احتراز از صرف مخارج اضافی آماده نمودن آب دیکه بخار جزو مسائل اولیه میباشد. زیرا قسمت اعظم اشکالاتی که از نظر خورندگی و سایر مسائل پیش میآید مربوط به مواد محلول آب میباشد.

(این موضوع بعداً بتفصیل مورد مطالعه قرار خواهد گرفت) طبق آمار موجود سالیانه در حدود ۰ بیلیون دلار در امریکا بخاطر خوردگی پول هدر می‌رود.

انتخاب مواد خالصتر برای بدنه دستگا‌ه‌های در تماس با آب و یا محلول‌های شیمیائی و دور کردن عوامل خوردنده از محیط عمل موجب کاهش خوردگی می‌گردد. پاره‌ای اوقات خوردگی که در ابتدا با سرعت زیادی شروع می‌شود با پیدایش محصولات حاصل از خوردگی که اغلب بصورت لایه‌ای محافظ روی بدنه تأسیسات تشکیل می‌شود بقیه فلز را از فساد و انهدام حفظ مینماید. با در نظر گرفتن این که ایجاد پوشش‌های مصنوعی روی بدنه فلزات آنها را در مقابل حمله مستقیم عوامل خوردنده حفظ مینماید و یا لاقط از سرعت خوردگی میکاهد میتوان از فلزاتی مثل: کرم، نیکل بعنوان محافظ سایر فلزات استفاده نمود (این فلزات را بصورت آبکاری روی سایر فلزات قرار میدهند).

تذکر این نکته ضروری است که صرف پول در راه تحقیقات ممانعت از خوردگی روی صنایع دیگر بطور غیر مستقیم اثر داشته و چه بسا مسائل بغرنج و پیچیده‌ایکه در اثر این مطالعات حل و اشکالات مربوط آنها در صنعت از بین رفته است. مسائل مربوط بخوردگی را در ۳ بخش زیر بررسی میکنند:

I = تئوریهای خوردگی.

II = عوامل مؤثری در خوردگی.

III = ممانعت از خوردگی.

I = تئوریهای خوردگی:

اینکه سعی میشود که هر یک از مطالب فوق در کمال اختصار مورد بررسی قرار گیرد:

الف: حمله مستقیم

چون فعل و انفعال بیشتر فلزات با آب و اکسیژن با کسر انرژی همراه است، بجاست اگر سؤال شود چرا فلزات در سرویس و کار بفوریت از بین نمی‌روند مهمترین دلیلی که تا بحال پیشنهاد شده این است که فیلمی از مواد خورده شده (محصولات حاصل از خوردگی) سطح فلز را از مایع خوردنده جدا می‌سازد (حتی بدون اینکه این پوسته ضخامت قابل توجهی بخود بگیرد) اگر محصول خوردگی در مایع اطراف فلز محلول باشند خوردگی بسرعت پیش خواهد رفت.

Parsons مطالعاتی روی خوردگی ید حل شده در حلالهای آلی و اثر آن در سطح فلزات مختلف بعمل آورد و دریافت که اگر یدورهای فلزات حاصل در حلالهای آلی بکار رفته حل شوند خوردگی بتندی ادامه مییابد ولی اگر حلالهای آلی اثری روی محصولات خوردگی نداشته باشند با تشکیل قشری از یدور فلزات در سطح تماس فلز با حلال آلی از سرعت خوردگی کاسته شده و ممکن است متوقف شود.

آزمایشهای کیفی و کمی دیگری توسط Bannister, Evans, روی خوردگی نقره در تماس با

محلول کلروفومی ید (ید حل شده در کلروفرم) انجام شده و ثابت گردیده است که سرعت خوردگی با زمان نسبت عکس دارد یعنی با پیشرفت زمان قشری از یدور نقره نامحلول در کلروفرم تشکیل شده و از میزان خوردگی کاسته میگردد.

ب : حمله دو مرحله‌ای

چون بیشتر اکسیدهای فلزات (بجز فلزات قلیائی و قلیائی خاکی) در آب نامحلولند در نتیجه انتظار میرود که فلزات پجز آنچه در بالا ذکر شد در آب مقطر حاوی اکسیژن بدون تغییر باقی مانده و از حملات محلول در امان بمانند معمولاً حمله بوسیله اکسیژن و آبهای خالص خیلی کند است.

Lee, Sturat, Bengough, به تجربه ثابت کردند که سرعت حمله اکسیژن و آب بر روی فلز روی، با گذشت زمان کاسته میشود. اما در بعضی حالات فلز ممکن است بصورت اکسید یا ئیدرات وارد محلول شده و بصورت اکسید یا ئیدرات نامحلول در مجاورت خود رسوب نماید باین ترتیب قشر محافظی از اولین اکسیدها که محلولند نمیتوانند فلز را در مقابل حملات محافظت نمایند.

مثلاً اگر آهن را در محیطی که دارای اکسیژن و آب مقطر است قرار دهیم آهن ابتدا بصورت ئیدرات فرو وارد محیط آب شده و سپس بصورت اکسید قریک ئیدراته نامحلول (بشکل رنگ زرد) فاصله کمی از سطح فلز رسوب مینماید. چنین رسوبی که (بفلز نچسبیده) با فلز تماس فیزیکی ندارد خاصیت حفاظتی ندارد اگر اکسیژن محلول با اندازه‌ای باشد که باعث چسبیدن اکسید قریک آبدار بفلز گردد از حمله بطور کلی جلوگیری خواهد شد (یعنی غلظت زیاد اکسیژن مجال فاصله گرفتن ئیدروکسید قریک آبدار را از فلز نخواهد داد). در این زمینه مطالعاتی توسط Cox, Roetheli, Braun و Forrest انجام شده، همچنین مطالعات دیگر در مورد اثر آب و اکسیژن روی سرب بعمل آمده است و ثابت شده است که سرب ابتدا در آب حل شده و اکسید یا ئیدرات سرب تشکیل میشود، سپس در مرحله دیگری این ئیدرات یا اکسید تحت تأثیر گاز کربنیک آب بصورت کربنات بازیک راسب میگردد. اگر محصول دوم بر اثر ارتباط فیزیکی سرب با آب تشکیل شود خوردگی کند شده و اگر در فاصله دوری از فلز رسوب نماید خوردگی تند میشود.

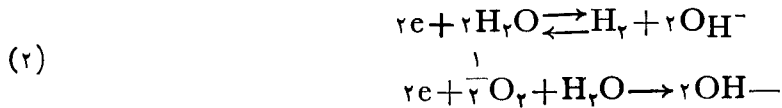
ج : تئوری الکتروشیمی

این تئوری در سال ۱۹۰۳ توسط Whitey بیان شد و تا امروز بوسیله عمده‌ای از محققین مورد مطالعه قرار گرفته است و بطور رضایتبخش در مورد خوردگی فلزات آهنی و غیر آهنی مورد قبول واقع شده است. اساس تئوری مبتنی بر عبور جریان از الکترودهای فلزی بآب و یونهای آن و برگشتن جریان بالکترودهاست. فلزات در تماس با آب میل و کشش خاصی برای محلول شدن از خود نشان میدهند از اینرو با تمام قوا بحالت محلول درمیآیند البته فلزاتی که بحال محلول درآمده‌اند حالت یونی دارند. اگر آب و فلز در تماس با آن هر دو خالص باشند مقدار کمتری از فلز بحالت محلول تبدیل میشود.

هر اتم فلز در فرم یونی یا محلول دارای بار مثبت است و میتواند یک یا بیشتر الکترون از دست بدهد:



فعل و انفعال (۱) یعنی آزاد شدن فلز بصورت یونی در آند انجام میشود. الکترونهاى آزاد شده در کاتد وارد آب شده و با حضور اکسیژن محلول یونهاى ئیدروکسیلی بوجود میآورند:



فلزات آزاد شده در آند مورد حمله OH^- حاصل در کاتد قرار گرفته و ئیدروکسیدهای فلزی تشکیل میگردد:



این ئیدروکسید نا محلول که بصورت فیلمی قابل نفوذ است میتواند عمل خوردگی را موقتاً متوقف نماید.

اگر یون فلزی آزاد شده در آند آهن باشد آزاد شدن فلز و مورد حمله قرار گرفتن آن بوسیله یونهاى ئیدروکسیلی بطور دائم و در کمال سهولت در محیط آنها وجود سایر مواد معدنی آب است که عمل را تا حدی پیچیده مینماید.

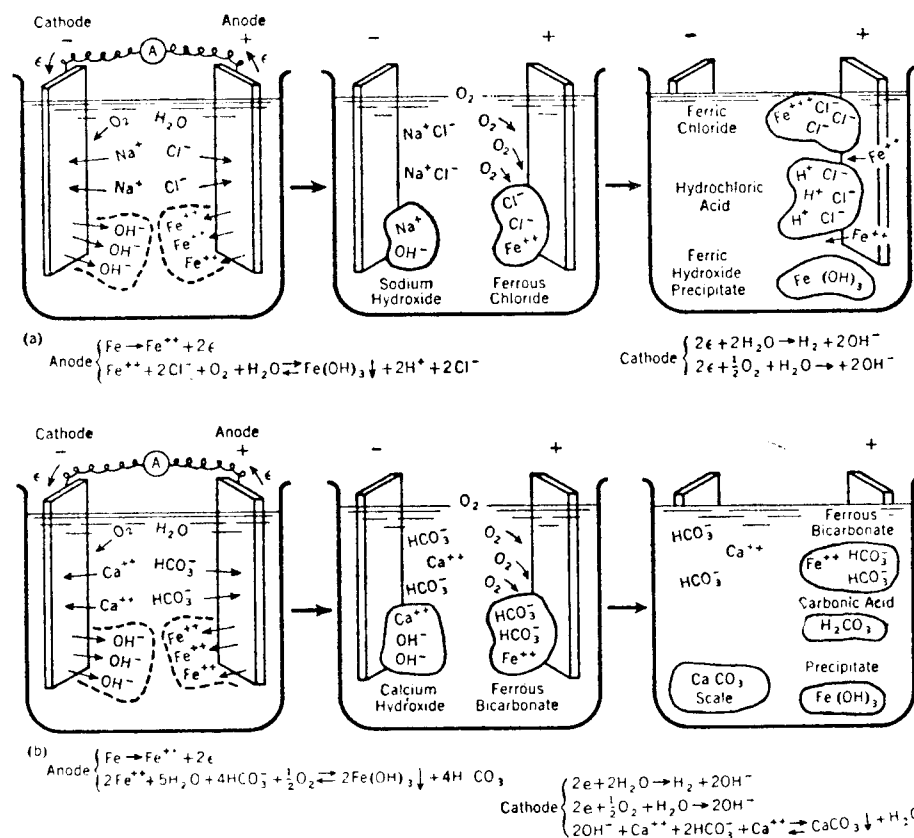
تمام مواد معدنی آب بصورت یونی در آب موجود است نه بصورت اسلح. مثل کلور سدیم سولفات کلسیم و سولفات منیزیم که تمامشان بصورت یونی در آب موجودند. اگر فرض شود کلور سدیم تنها ملح موجود در محیط باشد بنا بر آنچه که گفته شد در حالت یونی بصورت یونهاى مثبت سدیم (کاتیون) و یونهاى منفی کلر (آنیون) خواهد بود. آنیون کلر بطرف آند که آهن فرو در آنجا موجود است رفته کاتیون و سدیم بطرف کاتد حمله ور میگردند و همانطور که در شکل زیر دیده میشود در کاتد محلول ئیدروکسید سدیم و در آند محلول کلور و فرو تشکیل میشود.

در حضور اکسیژن محلول کلور و فرو به کلور فریک تبدیل و قسمتی از ملح اخیر در اثر فعل و انفعال با آب تبدیل به ئیدروکسید فریک و اسید ئیدروکلریک میگردد. بنابراین در آند مخلوطی از اسید ئیدروکلریک و کلور فریک و رسوب ئیدرات فریک خواهیم داشت.

pH زیاد در کاتد و pH کم در آند پتانسیل بین قطبی را زیاد کرده و در نتیجه مقدار جریان الکتریکی را افزایش میدهد و در اثر آن حلالیت آهن زیاد شد، و خوردگی شدیدتر میشود.

اگر در محیط بجای کلور سدیم بیکربنات کلسیم موجود باشد کاتیونی در کاتد و یون بیکربنات آنیونی در آند جذب خواهد شد نتیجتاً همانطور که در شکل زیر دیده میشود در کاتد ئیدروکسید کلسیم و در آند محلول

بیکربنات فرو وجود خواهد داشت. قسمتی از بیکربنات آهن با اکسیژن محلول به ئیدرات فریک تبدیل و اسید کربنیک آزاد میگردد و در نتیجه در آنده مخلوطی از بیکربنات فرو و ئیدرات فریک نام محلول و اسید کربنیک خواهیم داشت.



اسید کربنیک اسیدی است ضعیف و مخلوطی از یونها بیکربنات و اسید کربونیک نقش محلولهای

تامپون را بازی کرده و از پائین آوردن pH ممانعت مینماید.

در کاتد ئیدرات کلسیم با قسمتی از بیکربناتهای کلسیم محیط، ترکیب و تولید رسوب کربنات

کلسیم میکنند که در کاتد راسب میگردد. این لایه مقاومتی در مقابل عبور جریان یونها بعمل آورده و قشر عایق و محافظی محسوب میشود.

ئیدروژن حاصل از فعل و انفعال (۲) بصورت فیلمی به بدنه فلز که در حقیقت کاتد است می نشیند و

میتواند تا حدی بدنه فلز را از حملات بعدی حفظ نماید. این پدیده را Polarisation میگویند. ولی اکسیژن محلول آب با آن ترکیب و موجب ادامه خوردگی میشود (Depolarisation).



برای هریون ئیدروژن که در ترکیب با اکسیژن به آب تبدیل میگردد معادل آن یون OH با

فلز ترکیب و تولید ئیدرات فلز مربوطه را مینماید.

از معادله (ε) چنین برمیآید که اکسیژن فاکتور مهمی در خوردگی است و در نبودن آن مقدار خیلی کمی از فلز آندی مجبور است بحالت محلول درآید:

در روی این تئوری R.Evans و J.N. Agar مطالعات مفصلی انجام داده‌اند.

د: سایر تئوریا

از تئوریهای مهم دیگر تئوری الکترولیت یا تشکیل پیل است که تحقیقات مربوط بدان توسط Tharnhill انجام شده و بصورت ساده زیر بیان میشود.

وقتی دو فلز غیر همجنس را در آب فروکنیم فلزی که دارای پتانسیل اکسیداسیون بیشتر است تشکیل آند و فلز دیگر تشکیل کاتد میدهد. در سیستمهای آبرسانی این نوع خوردگی بین لوله و اجسام فلزی مورد استفاده و یا میان نا خاصیهای خود لوله رخ میدهد.

خوردگی وقتی اتفاق خواهد افتاد که جریان الکتریسته حاصل نتواند از لوله عبور و داخل زمین یا هر هدایت کننده، مقاوم دیگری گردد و تاجریان الکتریسته لوله را ترك نکرده خوردگی ادامه مییابد.

دیگر از تئوریهای مهم، تئوری کلوئیدی است که توسط J.N. Friend بیان گردیده و برطبق آن ئیدروکسیدهای کلوئیدی در عمل خوردگی نقش مهمی دارند، اجسام کلوئیدی بعنوان کاتالیستی در خوردگی آهن و بین حالت فرو و فریک عمل مینماید. البته علل خوردگی با این تئوری بطور رضایتبخش توصیف نشده است.

دیگر از تئوریهاییکه در کتب نامی از آنها برده شده تئوری اسید و پراکسید است ولی چون جوابگوی علل خوردگی نیست لذا مطالعات مفصلی درباره این تئوریا نشده است.