

بحثی درباره شیمی جامدات

ترکیبات غیر استوکیومتریك

Composés non stoechiometrique

قسمت اول

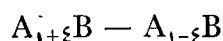
نوشته :

نورالدین حبیبی

دانشکده فنی

دکتر مهندس در شیمی

قانون نسبت‌های ثابت دالتون برای اولین مرتبه مورد اعتراض برتوله واقع گردید. ولی در سال ۱۹۱۴ بطور جدی مورد حمله Kivnikov دانشمند روسی قرار گرفت. نامبرده مشاهده کرد که بعضی از خواص فیزیکی در حال ماکزیمم بعضی از اجسام با فرمول استوکیومتری (Stoichiometrie) تطابق نداشته و عناصر این قبیل ترکیبات متناسب با نسبت‌های ملکولی نمیباشند و وجود آنها در یک دامنه کم و بیش وسیعی قرار دارد که میتوان بصورت ذیل نمایش داد :



برطبق پیشنهاد کنگره بین‌المللی شیمیستها در سال ۱۹۳۳ که در آمریکا تشکیل گردید اجسام شیمیائی بدو گروه تقسیم شده‌اند :

۱- برتولیدها یا ترکیبات غیر استوکیومتری non stoechiométrie

۲- دالتونیدها یا ترکیبات استوکیومتری stoechiometrie

موضوع وجود اجسام با ترکیبات متغیر در سال ۱۹۳۳ بواسطه کارهای واگنر Wagner و شوونکی Schottky که براساس ترمودینامیک استاتیمستیک بنا شده حل گردید.

از نقطه نظر رابطه بین عدم کمال (Défauts) شبکه‌های بلورین و ترکیبات غیر استوکیومتری میتوان چنین بیان نمود که تمام ترکیبات معدنی معمولاً از برتولیدها تشکیل شده‌اند و دالتونید حالات اختصاصی

این ترکیبات میباشد. دیفراکسیون اشعه ایکس (R.x.) و نوترون ها در شناسائی ترکیبات غیراستوکیومتری کمک شایان توجهی کرده است و در این مورد اجسام از نقطه نظر: ترکیب شیمیائی- وضع ساختمانی و خواص فیزیکی مورد بررسی قرار گرفته اند.

کارهای انجام شده قابل توجه:

در سال ۱۹۴۶ آندرسون (Anderson) سولفورها - اکسیدهای غیراستوکیومتریک را بررسی

کرده است.

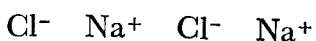
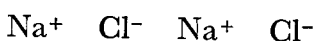
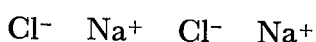
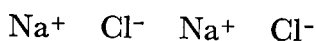
در سال ۱۹۵۶ سولوه (Solvey) عده زیادی از این ترکیبات را مطالعه کرده و بالاخره در سال

۱۹۶۳ بیلان این قبیل ترکیبات در کنفرانس بین المللی که در آمریکا تشکیل گردیده طرح و مسائل مربوط به نیدرور- بورور- سیلیسیور- سولفور- اکسید و ترکیبات واسطه ای تشریح گردیده است.

برای روشن شدن مطلب ابتدا مدل پیشنهادی واگنر- شوتکی را در مورد ساختمان بلورها ملاحظه

خواهیم کرد:

مثال: ساختمان کامل کلرور سدیم چنین است:

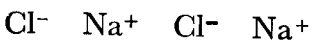
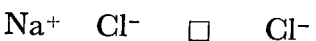
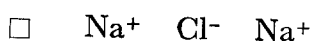
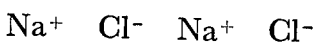


هر اتم سدیم با بار مثبت بوسیله ایونهای کلر با بار منفی احاطه شده و بالعکس هر اتم کلر منفی

توسط شش اتم سدیم مثبت احاطه گردیده است.

در ساختمان شبکه بلورین نمک طعام تعدادی از ایونهای Na^+ و Cl^- در محلهای خود کسر بوده

و عدم کمالی را در شبکه بلورین ایجاد میکنند بدینقرار:



$\square =$ فضای خالی که در اثر کمبود ایونها در شبکه بوجود میآیند و آنرا lacune نامند.

تعداد فضای خالی مربوط به کمبود ایون سدیم برابر با کمبود ایون کلر میباشد:

$$\square \text{Cl}^- = \text{تعداد} \square \text{Na}^+ = \text{تعداد}$$

و رابطه زیر در درجه حرارت ثابت برقرار میباشد:

$$\square \text{Na}^+ \times \square \text{Cl}^- = C_{\text{te}}$$

در صورتیکه بلور NaCl را در بخار سدیم فلزی حرارت دهند تغییرات زیر در بلور حاصل میگردد:

۱- رنگ بلور نمک طعام زرد می‌گردد.

۲- بلور حاصل هادی الکتریسیته می‌شود.

۳- نسبت $\frac{Na}{Cl} > 1$ می‌گردد.

چگونگی این تغییرات را بیکی از طرق زیر میتوان توجیه نمود :

۱- اتم سدیم در شبکه بلورین داخل شده و در فضای بین اتمهای سدیم و کلر (interstice) جایگزین

شده است. ولی چون اتم سدیم بزرگ میباشد امکان چنین عملی وجود ندارد.

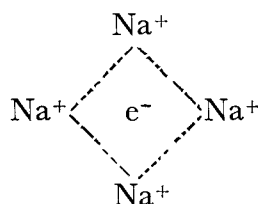
۲- ممکن است سدیم بصورت $Na^+ + e^-$ داخل شبکه بلورین شده باشد نه بصورت Na فلزی.

ایون Na^+ در فضای بین اتمها جایگزین شده و الکترون خود را آزاد مینماید که این الکترون آزادانه

گردش کرده و جذب یکی از مراکز خالی با بار مثبت می‌گردد (lacune آنیونیک).

چون دانسیته جسم حاصل از دانسیته بلور ابتدائی کمتر میباشد بنابراین امکان تداخل Na در

شبکه بلورین بهیچ صورتی وجود ندارد.



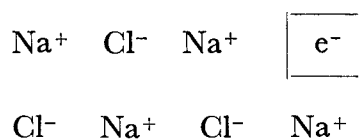
۳- حذف یک اتم کلر : میتوان فرض کرد که یک اتم کلر از وضعیت معمولی خود در سطح بلور

بخارج از شبکه بلورین انتقال یافته و وضع شبکه بلورین را منبسط کرده است. در این حالت Cl^- به $Cl + e^-$

تجزیه شده و الکترون ضمن گردش، در یکی از حفره‌های مثبت که مربوط به فضای خالی آنیونی (lacune)

میباشد افتاده و Cl از شبکه خارج می‌گردد. در این شرایط دانسیته کم شده و تعداد ایونهای Na^+ بیشتر از

Cl^- می‌گردد. فرم این بلور را میتوان چنین نمایش داد :



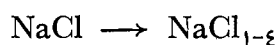
e^- که بدینوسیله توسط حفره‌های مثبت یا فضای خالی آنیونی جذب می‌گردد مسئول تغییر رنگ

شبکه بلورین میباشد. (مرکز $Cl + e^-$ □).

e^- آزاد عامل هدایت الکتریسیته بوده و جسم هادی حاصل از نوع هادی منفی یا n میباشد.

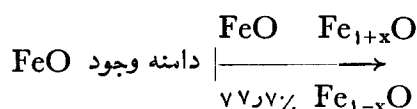
در صورتیکه بلور نمک طعام در بخار سایر قلیائیه‌ها حرارت داده شود نتیجه یکسان خواهد بود.

فرمول بلور حاصل چنین است :



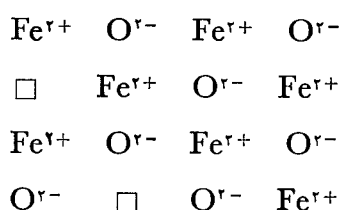
مثال ۲ : FeO : در مورد FeO چگالی جسم حاصل و چگالی محاسبه شده از روی فرمول را جدول

ذیل نشان میدهد :



Fe%	پارامتر	دانشیته ازراه توزین	دانشیته محاسبه شده	ملاحظات
۷۷٫۷				ترکیب ملکولی
۷۷٫۶	۴۳۰A°	۵۷۱	۵۸۱	
۷۶٫۵	۴۲۸A°	۵۶۰	۵۷۰	
۷۶	۴۲۷A°	۵۵۲	۵۶۰	

بتدریج که به ترکیب ملکولی نزدیکتر میشویم پارامتر بزرگتر و دانشیته و حجم نیز بزرگتر میگردد. در مورد ترکیب متغیر FeO باید در نظر داشت که تغییرات ذکر شده باعزیمت Fe صورت میگیرد. FeO دارای ساختمانی مشابه با نمک طعام بوده و در سیستم مکعبی (C.F.C.) متبلور میگردد و بر طبق پیشنهاد واگنر وضع بلور آنرا میتوان چنین نشان داد:

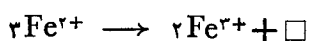


که در آن اتمهای Fe^{2+} و O^{2-} به نسبت مساوی غیبت دارند و lacunes بوجود آورده اند.

در صورتیکه FeO را در اکسیژن حرارت دهند نسبت $\frac{\text{O}}{\text{Fe}} > 1$ شده و جسم دارای فرمول

Fe_{1-x}O میشود.

مکانیسم عمل عیناً شبیه حالت قبل در مورد NaCl میباشد. بدین معنی که Fe وضعیت نرمال خودش را ترک کرده و در فضای بین مولکولی قرار گرفته و یا بخارج از شبکه بلورین پرتاب میگردد. در اینصورت بازاء هر اتم Fe یک فضای خالی (lacune) و دوبار مثبت (کمبود دو الکترون) بوجود می آید. این بارهای مثبت توسط فضاهای خالی کاتیونی جذب میگردند و مراکز $(2p/\square^+)$ را بوجود میآورند و چون این مراکز توسط اتمهای Fe^{2+} محاصره شده است. بارهای مثبت باعث اکسیده شدن دو اتم آهن میگرددند و جسم هادی حاصل از نوع هادی مثبت یا p خواهد بود. میتوان نتیجه را طبق فرمول ذیل نشان داد:



تجزیه شیمیائی حضور ایون Fe^{3+} آهن سه ظرفیتی را تأیید نموده است. در اینصورت نسبت $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$

بزرگتر از واحد شده و پارامترها کوچکتر و دانشیته کمتر میگردد.

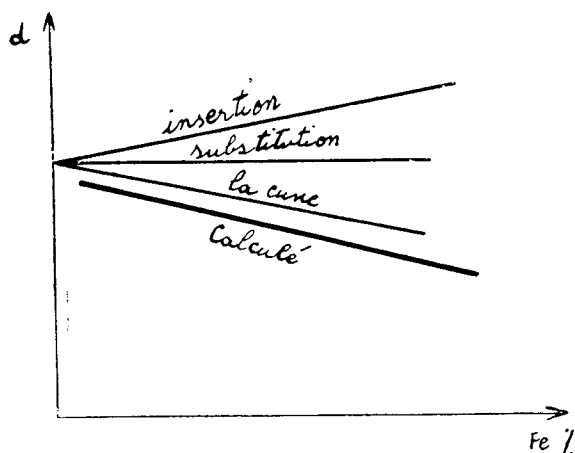
برای توجیه مطلب فرضهای مختلف و امکانات موجود را بررسی مینمائیم.

۱- ادخال اکسیژن در شبکه FeO

۲- استخلاف اتمهای Fe بوسیله اکسیژن

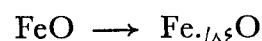
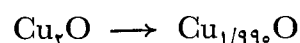
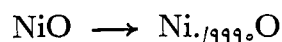
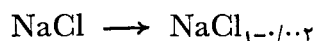
۳- ایجاد فضای خالی (lacune) آهن با عزیزت اتمهای Fe بخارج از شبکه بلورین .

در صورتیکه تغییرات d (دانسیته) را بر حسب %Fe برای حالات مختلف رسم کنیم و دانسیته بلور



را نیز حساب کنیم . بطوریکه از منحنی مستفاد میگردد حالت سوم تأیید شده و فرض ادخال اکسیژن در شبکه بلورین مردود میباشد .

معمولا انحراف از ترکیبات استوکیومتری خیلی ضعیف میباشد .



باید توجه داشت که فضای خالی اتمها یا ملکولها (lacune) پدیده مستقلی بوده و در داخل

جامدات این فضاهای خالی تأثیر متقابل ضعیفی روی یکدیگر دارند .

در تمام حالات عدم کمال بین انواع مختلف lacunes و برای درجه حرارت متعارفی رابطه زیر

برقرار است :

$$[\square^+][\square^-] = 10^{-27}$$

همانطور که در محلول رقیق اسیدها این رابطه برقرار میباشد :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

غلظت کمبود ایونهای مثبت در شبکه چنین است :

$$[\square^+] = 10^{-13/0}$$

در مورد ترکیبات غیر استوکیومتری دانستن مطالب زیر لازم میباشد :

- ۱- مطالعه دامنه ترکیب که در آن فاز غیر استوکیومتری وجود دارد و تعیین ساختمان این فاز
- ۲- مشخص کردن نوع عدم کمال (défauts) که مسئول انحراف از استوکیومتری است
- ۳- تأثیر غیر استوکیومتری بر روی خواص فیزیکی این قطعات.

این مسائل را مورد بررسی قرار می‌دهیم :

دامنه وجود : محلول جامدیکه (Solution solide) در آن یک یا چند نوع اتم اضافه و یا کم شده‌اند در نظر می‌گیریم .

مثال MO_x یک اکسید بر تولید می‌باشد در صورتیکه x متغیر باشد ($x < 1$) و محدود بین این دو اندازه دامنه وجود این فاز می‌باشد .

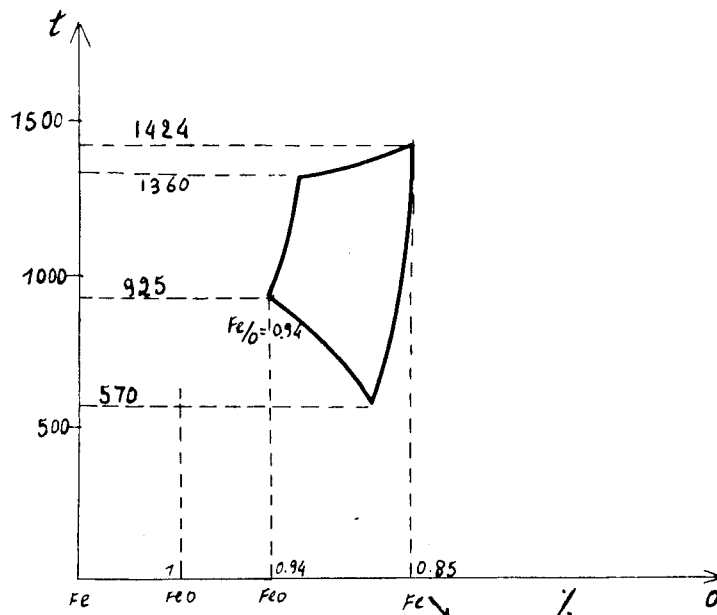
در صورتیکه M توسط فلز دیگری M' که دارای ظرفیت مختلفی با M است استخلاف گردد میتوان ترکیب غیر استوکیومتری بدست آورد .

$M'_xM_{1-x}O_y$ یک بر تولید می‌باشد برای اینکه $\Sigma(M+M')$ در بعضی از قسمتهای ترکیب متغیر می‌باشد. در صورتیکه ظرفیت M' دویل گردد. در این صورت ترکیباتی با ظرفیت دویل بدست می‌آید که یک ترکیب استوکیومتری می‌باشد .

بعضی از اکسیدهای تیتان مثل TiO دارای دامنه بزرگی از غیر استوکیومتری می‌باشند .



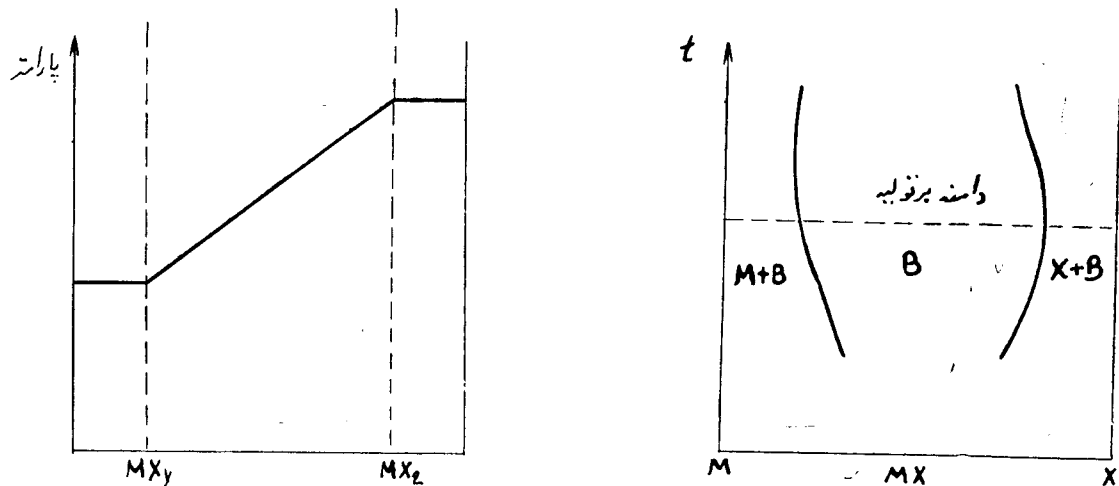
و برای ترکیبات دیگر این دامنه خیلی کوچک می‌باشد و اندازه گیری بعضی از آنها مشکل می‌گردد (مثلاً TiO_2 (MgO) دارای یک دامنه کوچک می‌باشد ولی قابل اندازه گیری است .



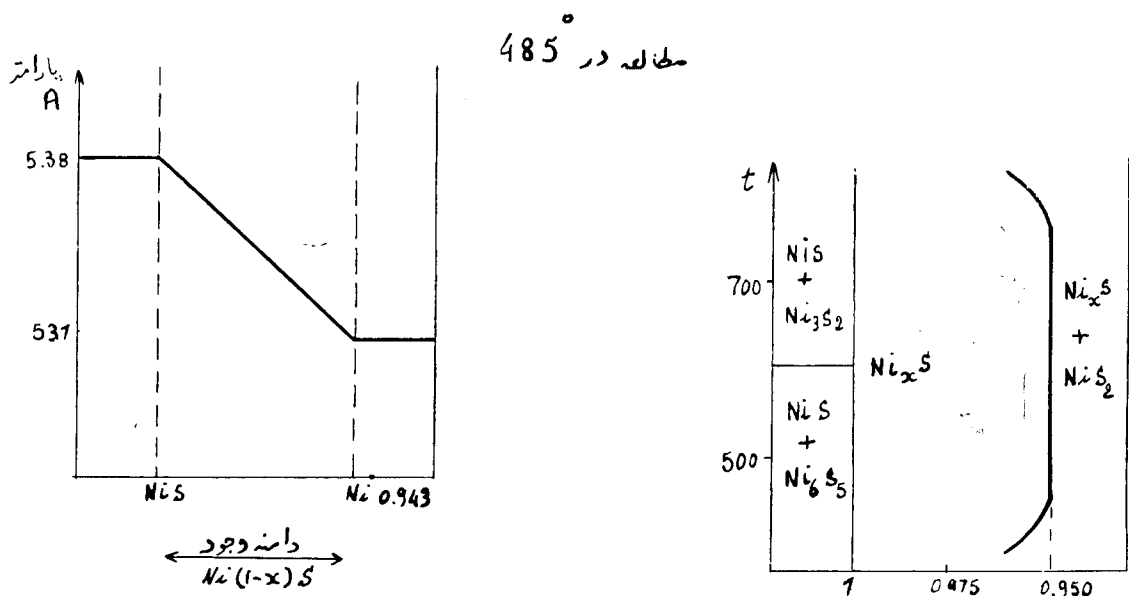
منحنی تغییرات FeO بر حسب درجه حرارت و دامنه وجود آن

مطالعه حالات تعادل این فازها و بررسی خواص آنها با R.X. بیشتر برای شناسائی این قبیل ترکیبات مورد استفاده واقع میشوند.

دامنه وجود یک برتولید تابعی از درجه حرارت میباشد و منحنی تعادل یک برتولید برحسب درجه حرارت با در نظر گرفتن یکی از خواص فیزیکی مثلاً پارامتر چنین میباشد.



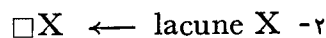
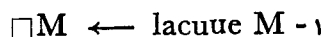
در مورد سولفور نیکل تغییرات پارامتر را در ۸۰ درجه مورد مطالعه قرار داده‌اند و منحنی ذیل بدست آمده است :



تجزیه حرارتی ترکیبات غیر استوکیومتری : بعنوان مثال MX را در نظر میگیریم (M کاتیون و X آنیون است و X فرارتر از M میباشد).

مقدمه - باید در نظر داشت که در ۰°K بلورها دارای تعداد مشخصی défauts میباشد. تشکیل

آنها همیشه گرما گیر (endothermique) بوده و حضور آنها باعث اضافه شدن آنتروپی کریستال میگردد .
برای MX شش نوع défauts وجود دارد .



۳- اتم M اضافی در شبکه بلورین $\leftarrow MI$ (intersticiel)

۴- اتم X اضافی در شبکه بلورین $\leftarrow XI$

۵- اتم M در وضعیت X $\leftarrow Mx$

۶- اتم X در وضعیت M $\leftarrow XM$

اگر M در وضعیت نرمال خود باشد آنرا بصورت Mm واگر X در وضعیت نرمال خودش باشد آنرا بصورت Xx نشان میدهند .

در صورتیکه اتصال کریستالها از نوع کووالان باشد lacunes اتمی و در صورتیکه اتصال کریستال از نوع الکترووالانس باشد lacunes ایونی میباشد .

کاتیونی lacune + حفره با بار مثبت $= M^+$

آنیونی lacune + الکترون در گیر شده $= X^-$

در مورد حالات ۲ - ۳ - ۵ در بلور مقدار اضافی M وجود داشته و ترکیب بصورت $(MX_1 - \delta)$ خواهد بود .

در حالات ۱ - ۴ و ۶ مقدار اضافی آنیون وجود دارد و ترکیب دارای فرمول $(MX_1 + \delta)$ میباشد . هر شش نوع défauts ممکن است که در یک بلور وجود داشته باشند ولی غلظت آنها یکسان نمیشد . معمولاً در بلورها یکی از انواع شش گانه فوق برتری دارد .

حالات ۵ و ۶ در ترکیبات ایونی کمیاب میباشند زیرا مقدار زیادی انرژی کولمب لازم است که بوجود آیند در صورتیکه در ترکیبات کووالان قابل توجه است .
علائم زیر را نیز باید مورد توجه قرار داد :

$\Delta = \text{interstice}$

الکترون در باند کندوکسیون $= e^-$

حفره در باند والانس $= h^+$

برای ساده کردن موضوع گفته میشود که MX خیلی کم غیراستوکیومتری بوده و تنها نوع défauts آن که برتری بر سایرین دارد حالت MI و M lacune میباشد (MI و $\square M$) .
مقدار زیادی X مربوط به M lacune و فرمول جسم $(MX_1 + \delta)$ میباشد .
کمبود X مربوط به MI بوده و جسم بصورت $(MX_1 - \delta)$ میباشد .
ترمودینامیک استاتیستیک در مورد محاسبات défauts در کریستالها با امکانات زیاد و تقریب قابل

قبول رابطه زیر را میدهد :

در صورتیکه N_{\square} تعداد M lacune
 N تعداد کل اتمهای M باشد

$$(1) \quad \frac{N_{\square}}{N - N_{\square}} = \lambda_x K_x \exp\left(-\frac{E_{\square}}{kT}\right)$$

که در آن λ_x فعالیت x و K_x وضع قرار گرفتن نرمال اتمهای X در شبکه بلورین میباشد.
 E_{\square} انرژی لازم برای تشکیل یک M lacune میباشد.
 در مورد اتمهاییکه در شبکه بلورین داخل شدهاند فرمول چنین است :

$$(2) \quad \frac{NI}{N_{\Delta} - NI} = \frac{1}{\lambda_x K_x} \exp\left(-\frac{EI}{kT}\right)$$

که در آن NI تعداد اتمهای M که داخل در شبکه شدهاند.
 N_{Δ} تعداد کلی فضای قابل اشغال (intestices)
 EI انرژی لازم برای ادخال یک اتم در داخل شبکه میباشد.
 تعداد فضای قابل اشغال در شبکه تابعی از وضع قرار گرفتن اتمهای نرمال شبکه میباشد.

$$N_{\Delta} = \alpha N$$

شرایطی وجود دارد که $N_{\square} \ll N$ و $NI \ll N_{\Delta}$ باشد. در اینصورت روابط ۱ و ۲ بترتیب زیر

ساده میشوند :

$$N_{\square} = N \lambda_x K_x \exp\left(-\frac{E_{\square}}{kT}\right)$$

$$NI = \frac{N_{\Delta}}{\lambda_x K_x} \exp\left(-\frac{EI}{kT}\right)$$

در صورتیکه طرفین دو معادله اخیر را در یکدیگر ضرب کنیم رابطه :

$$N_{\square} \cdot NI = N_0 \cdot \alpha N \exp\left(-\frac{E_{\square} + EI}{kT}\right)$$

بدست میآید که در آن N_0 تعداد اتمهای شبکه در حالت استوکیومتری میباشد.
 با در نظر گرفتن اینکه انحراف از استوکیومتری ضعیف میباشد. این انحراف را میتوان چنین نمایش

داد :

$$\delta = \frac{N_{\square} - NI}{N}$$

۱- اگر $\delta = 0$ باشد $N_{\square} = NI$ ← MX ترکیب استوکیومتری

۲- اگر $\delta > 0$ باشد $N_{\square} > N_I$ $\leftarrow MX_1 + \delta$

۳- اگر $\delta < 0$ باشد $N_{\square} < N_I$ $\leftarrow MX_1 - \delta$

از طرف دیگر این رابطه برقرار است :

$$\frac{\lambda_x}{\lambda_x^{\circ}} = \frac{\delta \pm \sqrt{\delta^2 - 4ci}}{2ci}$$

و

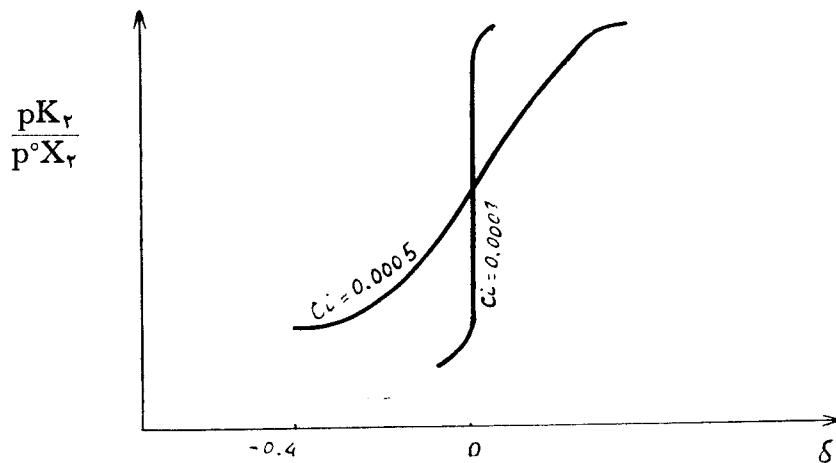
$$ci = \frac{1}{\alpha} \exp \left[-\frac{(E_{\square} + EI)}{RT} \right] = \frac{N_{\circ}}{N}$$

$ci =$ فراکسیون ذاتی défaut یا désordre میباشد و تابعی از انرژی لازم برای تشکیل défaut میباشد.

در صورتیکه M در تعادل با گاز دو اتمی X باشد و pX_2 فشار تعادل X_2 در ترکیب غیر استوکیومتری

و $p^{\circ}X_2$ فشار در تعادل استوکیومتری باشد و تغییرات ci را نسبت به $\frac{pX_2}{p^{\circ}X_2}$ بررسی نمائیم انحراف از

استوکیومتری را منحنیهای ذیل نشان میدهد.



بطوریکه ملاحظه میشود در مورد جزء ذاتی بلورها اثر تغییرات فشار زیاد در ترکیبات استوکیومتری

خیلی ضعیف میباشد ($ci = 0.0001$) و هنگامیکه مقدار این جزء بزرگتر شود، تغییرات کم فشار باعث

انحراف زیاد δ میگردد و ترکیب فقط برای یک نقطه استوکیومتری یک میباشد.

از منحنی فوق چنین استنباط میگردد که شانس زیادی برای داشتن ترکیبات غیر استوکیومتری وجود

دارد و زیاد شدن درجه حرارت تشکیل غیر استوکیومتری را تسهیل میکند.

انتهای قسمت اول

منابع استفاده

- ۱- چهار جلد کتاب A.H. Cottrell – Arnold 2nd. ed. London
- ۲- گزارش کنفرانس کنگره بین‌المللی شیمی سال ۱۹۶۳ چاپ آمریکا.
- ۳- یادداشتهای آقایان پروفیسور Colong و پروفیسور Frondlich استادان محترم دانشکده علوم پاریس در خصوص شیمی جامدات که بدینوسیله از آنان سپاسگزاری میشود.

خورده شدن قسمتهای داخلی توربو ماشینهای آبی

غفار جهانگیری

استادیار دانشکده فنی

جریان آب قسمتهائی از ماشین را که در تماس با آن می باشد بدو صورت می تواند متلاشی نماید :

۱- Errosion - خورده شدن قطعات بصورت Errosion موقعی است که آب ذرات معلق جامد بالاخص ذرات کوچک ماسه همراه داشته باشد. شدت سائیدگی قطعات در این طریق متناسب با مقدار ذرات موجود و مدت تماس ذرات با قطعات و سرعت و وزن مخصوص آنها خواهد بود. بطوریکه تجربه نشان میدهد سوزن و نیز لوله هادی فواره یک توربین پلتون پس از ۳۰۰ تا ۴۰۰ ساعت کار توأم با پدیده Errosion ممکن است بکلی از کار بیفتند.

برای جلوگیری از خورده شدن قطعات بطریق فوق لازم است مصالح مربوطه را از جنس مقاوم تر انتخاب کرده با پوشش کرمی حفاظت نمود.

Cavitation

۲- پدیده های کاویتاسیون :

پدیده فیزیکی :

در بعضی از نقاط مسیر سیال که در داخل یک توربو ماشین جریان دارد فشار مطلق می تواند بطور موضعی نه تنها پائین تر از فشار آتمسفر بلکه گاهی حدود خلاء نیز برسد. در لحظه که فشار در مسیر مذکور از فشار بخار آب پائین تر می آید جوشش آب که توأم با خروج حبابهای بخار میباشد شروع میگردد. این بخار در مسیر خود و در محلی که فشار در آنجا بالنسبه بالاتر است بطرز ناگهانی تقطیر شده بظهور پدیده ضربت قوچ « Coup de belier » امکان میدهد. باید دانست که عمل جوشش، توأم با خروج گازهای محلول در آب هم میباشد « بخصوص هوا » و بعبارت دیگر حبابهاییکه در هنگام ظهور پدیده کاویتاسیون مشاهده میگردد از حبابهای هوا و بخار آب و احياناً سایر گازهای محلول تشکیل شده است. درجه حرارت جوش در

ایجاد کاویتاسیون اثر اساسی دارد زیرا بطور کلی با تقریب قابل قبول رابطه بین درجه حرارت θ « بر حسب درجه سانتی گراد » و فشار بخار آب t_v « بر حسب متر آب » را می توان بصورت زیر نمایش داد .

$$t_v = 10 \left(\frac{\theta}{100} \right)^4$$

برای درجه حرارت های بین صفر و 200°C . فشار بخار عملاً نزدیک بخلاء کامل میباشد . در نواحی سردسیر که درجه حرارت آب در تمام فصول پائین تر میباشد اثر درجه حرارت در ایجاد کاویتاسیون می تواند قابل گذشت باشد ولیکن در اماکن گرمسیری عامل مذکور خیلی مورد توجه است .

اثرات کاویتاسیون در توربو ماشینها

وجود کاویتاسیون در توربو ماشینهای آبی بظهور پدیده های زیر امکان میدهد :

a - خورده شدن سطح فلز حوزه کاویتاسیون که نوع خورده شدن مختص این پدیده میباشد « این نوع خورده شدن با خورده شدن با عمل Errosion تفاوت کلی دارد » .

b لرزش توأم با ایجاد صدا .

c تقلیل راندمان ماشین .

a **خورده شدن سطح فلز :** بر حسب شدت کاویتاسیون و مدت آن و نوع فلز مربوطه خورده شدن فلز ممکن است بصورت فرورفتگیهای کوچکی سطح فلز را از شکل یکنواختی خارج کرده و یا فرورفتگیهای بزرگتری را بوجود آورده و در حالت شدید تر ممکن است مقدار قابل توجهی از فلز مربوطه را از بین ببرد .

با وجود تحقیقاتیکه در حال اجرا میباشد هنوز مکانیسم این نوع خورده شدن بطور کاملاً دقیقی معلوم نیست گاهی بنظر میرسد که این عمل متلاشی شدن فلز ، تحت اثرات مکانیکی امواج فشاری که از انحلال مجدد بخارات در آب که دارای گاهی فشاری در حدود 300 Kg/cm^2 و فرکانسی معادل 2000 Cycl/Se میباشد ناشی شده است نه از عمل شیمیائی و الکترولیتی . زیرا اولاً فرورفتگی ناشی از این طرز خورده شدن در سطح شیشه نیز بهنگام آزمایش دیده شده و ثانیاً اثرات خورده شدن فلز با عمل کاویتاسیون همواره در نواحی که حبابها مجدداً حل می شوند ظاهر میگردد نه در نقاط ظهور این حبابها . با این وصف اثر شیمیائی گازهای تازه که از نظر فعل و انفعالات مربوطه خیلی فعال هستند و همچنین اثر تقطیر بخار آب که با ایجاد حرارت همراه میباشد در تسریع این فعل و انفعالات قابل دقت و توجه است .

در هر صورت پدیده کاویتاسیون در توربو ماشینهای آبی ضمن ایجاد خرابی در پروفیلهای ئیدرولیکی تولید اغتشاش نموده و نیموجب ازدیاد تلفات درزی گشته و در هر حال ماشین های تأسیسات را با تقلیل راندمان مواجه خواهد کرد . گاهی در اثر کم شدن مداوم ضخامت قطعات ، خطر شکستگی در آنها هم وجود خواهد داشت .

باید دانست که اثرات تخریبی این پدیده و یا خورده شدن باعمل Errosion در نقاط مختلف ماشین در صورتیکه خیلی عمیق نباشد قابل مرمت است «مثلاً با عمل جوشکاری و صافکاری». در بعضی موارد بهتر است اقدام بتعمیرات جزئی و بموقع نمود که در این حال ضرر های ناشیه نیز از خسارات تعمیر خرابیهای عمیق کائیتاسیون بیشتر نخواهد بود مگر در تاسیسات منفرد. در هر حال در دو مورد فوق مد نظر گرفتن شرایط بهره برداری و جنبه های اقتصادی مربوطه ضرورت کامل دارد.

انتخاب مصالح مقاوم در مقابل عمل کائیتاسیون :

میدانم که تمام فلزات و آلیاژها در مقابل عمل کائیتاسیون بطور یکسان مقاوم نمی باشند. تجربه نشان میدهد که الاستیسیته و ساختمان بلوری آنها رل اصلی را بازی می کند و این خود فرض مکانیکی بودن عمل تخریبی کائیتاسیون را تأیید می نماید. مثلاً چدن در مقابل عمل کائیتاسیون مقاوم نبوده (بعلاوه تعمیر قطعات مربوط بطریق جوش خیلی مشکل میباشد) و خواص مکانیکی عالی ندارد. فولاد معمولی کمی بهتر از چدن مقاوم بوده و خاصیت جوشکاری بالنسبه بهتری را دارا می باشد. بعضی از فولادهای مخصوص (فولاد زنگ نزن) و همچنین برنز قلع دار و برنز آلومینیم دار و برنج معمولی Laiton در مقابل کائیتاسیون مقاومت خوبی از خود نشان میدهند و لیکن در عوض بلحاظ جوشکاری و پذیرش سایش و مقاومت مکانیکی خاصیت خوبی ندارند.

b - لرزش توأم با ایجاد صدا :

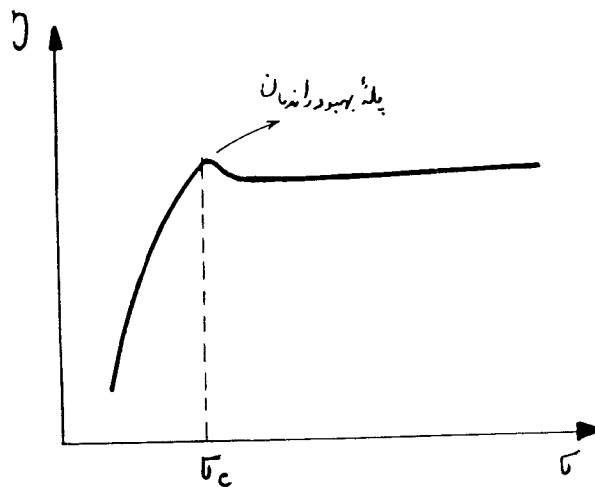
عمل کائیتاسیون در یک ماشین همواره با یک صدای خیلی مشخص همراه است و شدت آن بستگی بوضعیت و وسعت حوزه مورد حمله کائیتاسیون دارد. برای درك نوع صدا می توان آنرا با صدای ناشی از برخورد ذرات خیلی ریز ماسه بیک صفحه فلزی که در جریان یک تند باد بوجود میآید مقایسه کرد. از خواص مشخصه این صدا می توان نامنظم و غیر ثابت بودن فرکانس آنرا نام برد. در حالتیکه نوع کائیتاسیون « عمومی » باشد صدای مزبور با لرزش کم و بیش شدیدی همراه بوده برای نگهداری تاسیسات نیز مخاطراتی همراه دارد.

c - تقلیل راندمان :

کائیتاسیونهای موضعی در صورتیکه عضوی از ماشین را فرسوده نکرده باشد روی راندمان اثر خیلی زیادی ندارد. بر عکس کائیتاسیونهای « عمومی » راندمان را سریعاً پائین میآورد. برای یک رژیم کار معین میتوان تغییرات راندمان را بر حسب تغییرات ضریب کائیتاسیون « δ » نشان داد.

بطوریکه ملاحظه میگردد برای مقادیر بالاتر (δ) تغییری در راندمان دیده نمی شود. برعکس برای مقادیر کمتر از مقدار حد δ_c میزان راندمان سریعاً پائین میآید. البته تمام محققین برای مقداری از δ که کمی

بزرگتر از δ_c باشد بهبود راندمان را هم نتیجه گرفته اند و این موقعی است که اولین حبابهای کاویتاسیون روی پره‌ها دیده می‌شوند و سقوط راندمان نیز از موقعی است که قسمتی از این حبابها در پائین دست چرخ جذب



میگردند. این تقلیل راندمان بهمان اندازه که سرعت مخصوص ماشین پائین تر باشد شدید تر است. باید توجه داشت از حد δ_c بعد است که صدا و لرزش‌های ناشی از کاویتاسیون شروع می‌گردد.

علل اساسی کاویتاسیون در توربو ماشینهای آبی :

بطور کلی باید دانست که در توربو ماشینهای آبی دو نوع کاویتاسیون پیش می‌آید :

- ۱ - کاویتاسیون عمومی که ناشی از تقلیل فشار کلی است.
 - ۲ - کاویتاسیون موضعی که ناشی از تقلیل موضعی فشار در نقاط بخصوصی از ماشین میباشد.
- ۱- کاویتاسیون عمومی : (مراجعه بنشریهٔ دانشکده فنی شماره ۹).

۲- کاویتاسیون موضعی :

کاویتاسیون موضعی با کمبود موضعی و پی در پی فشار که در مسیر سیال اتفاق می‌افتد بوجود می‌آید. پستی و بلندی (زبری) حتی نا چیز جدار پره‌ها می‌تواند تغییری در توزیع فشار و سرعت بوجود آورد که ممکن است منجر به ایجاد کاویتاسیون موضعی گردد. باین ترتیب است که در بعضی از کاسکهای چرخ توربین پلتون که در فضای آتمسفر نیز قرار دارد خوردگی ناشی از کاویتاسیون دیده میشود. این نوع کاویتاسیون که معمولاً از اشتباه در طرح نقشه و اجرای آن حاصل میشود و پس از ساعتها با اشتباه عمل پی برده میشود، خوشبختانه در اغلب موارد پس از رفع نقیصه در همین نقاط، پدیدهٔ کاویتاسیون موضعی نیز از بین می‌رود. کاویتاسیون موضعی در کاسکهای چرخ پلتون ولابریتهای توربین فرانسیس زیاد دیده میشود.

علاوه از این دو نوع کاویتاسیون نوعی کاویتاسیون اتفاقی هم وجود دارد که علت وجود آن تغییرات سریع رژیم کار ماشین میباشد.

نظریات تجربی :

در توربین های صنعتی متداول مثلاً در توربین فرانسویس اگر رژیم کار آن بطور دقیق تعیین شده باشد سرعت مطلق خروجی از چرخ در این رژیم کار یا هیچگونه حرکت چرخشی نداشته و یا مقدار آن خیلی ناچیز است و این حالت منطبق با راندمان خوب توربین میباشد. از این نقطه کار ببعداً اگر باز شدگی پره های راهنما بمنظور ازدیاد دبی ادامه داده شود بحدی میرسیم که سرعت فوق الذکر بایک نوع حرکت چرخشی شدید همراه است که بخصوص در جهت روبه مرکز چرخ گردابی تشکیل میدهد که جهت چرخش آن در جهت مخالف حرکت چرخشی چرخ توربین میباشد. این حرکت چرخشی تقریباً مداوم بوده و بایجاد کمبود فشار (Depression) امکان نمیدهد در اینحال اگر سطح آبرای در پای توربین پائین بیاوریم پدیده کاویتاسیون نیز بوجود نیاید و تنها عیب این حرکت چرخشی تقلیل راندمان لوله مکش توربین (Diffuseur) میباشد.

بازاء باز شدگی کمتر از حد معین پره های راهنما حرکت چرخشی باز هم در مرکز چرخ ایجاد شده و این بار جهت چرخش آن هم جهت با حرکت چرخ ماشین خواهد بود که بسیار نا پایدار نیز میباشد. حال اگر سطح آبرای پای توربین پائین تر بیاوریم در داخل سیال دارای حرکت چرخشی پدیده کاویتاسیون بطور ناگهانی ایجاد می گردد.

بدون وارد شدن در جزئیات مکانیسم عمل می توان گفت وقتی پره های راهنما کمتر از حد معین باز شده اند برای بهبود راندمان توربین فرانسویس لازم است بنحوی در حوالی محور چرخ هوا تزریق نمود و برای اینکار ساده ترین طریقه ایجاد سوراخ باریک در تمام طول محور چرخ میباشد تجربه نشان میدهد استقرار میله باریک نوک تیز در مرکز چرخ نیز در بهبود عمل کمک می کند.

در مورد توربین های هلیکوپلید حرکت گردابی در مرکز چرخ بوضوح دیده می شود و لیکن در مورد توربین کاپلان بعلاوه تطابق اتوماتیک باز شدگی پره های راهنما با باز شدگی پره های چرخ مقدار باز شدگی هر چه باشد هیچگونه حرکت چرخشی در زیر چرخ بوجود نیاید و حتی از ملاحظه جریان آب در انتهای لوله مکش توربین کاپلان می توان بطور تقریب تطابق دقیق و یا غیر دقیق باز شدگی پره های راهنما و پره های چرخ را کنترل و بررسی نمود.

در هر حال لوله مکش مربوط باین توربین ها رژیم کار بالنسبه پایدار و ثابت داشته و راندمان آنها میتواند بحد اکثر مقدار خود برسد. حرکت چرخشی و گردابی همچنین در زیر چرخ ماشینها در موقعی هم که سرعت و میزان باز شدگی پره های راهنما را ثابت نگاه داشته و ارتفاع ریزش و مقدار شدت جریان

آنها تغییر میدهند دیده میشود بطوریکه تحت ارتفاع ریزشهای پائین تر جهت چرخش گرداب ، همجهت با حرکت چرخ بوده و در مورد ارتفاع ریزشهای بالاتر برعکس خواهد بود. در مورد توربین های نوع کاپلان که تحت ارتفاع ریزش خیلی متغیر کار میکنند لازم است قانون تطابق بازشدگی پره های راهنما و پره های چرخ را بر حسب ارتفاع ریزش مربوطه تغییر داد.

شرایط اجرای آزمایشهای لازم بمنظور مطالعه کاویتاسیون روی مدل کوچک ماشین :

در مطالعه کاویتاسیون روی مدل کوچک ماشین نیز مانند تمام آزمایشات مربوط به بررسی راندمان ایتیم ماشین لازم است قوانین تشابه سینماتیک جریان « تشابه Combe - Rateau » را در نظر گرفت و بعبارت دیگر سرعت مخصوص ماشین مدل (ns) بایستی با سرعت مخصوص ماشین اصلی مساوی باشد. بعلاوه چون در اینجا هدف اصلی آزمایشات تعیین تجربی مقدار حد ضریب کاویتاسیون (δ_c) میباشد « تشابه Thoma » لازم است که بسهولت بتوان ضرب فوق را در تأسیسات آزمایشی تغییر داد و بعبارت بهتر برای یک مقدار معین از ارتفاع ریزش آزمایشی (H) سهولت تغییر (h_a) تأمین باشد :

$$\delta = \frac{h_a}{H} = \frac{h_{atm} - h_s}{H}$$

در تأسیسات با مدار باز تنها وسیله تغییر (h_a) تغییر دادن ارتفاع آب در پای توربین « ارتفاع h_s » میباشد و در تأسیسات با مدار بسته میتوان فشار مطلق هوای روی سطح پایاب (h_{atm}) را با استفاده از یک پمپ خلاء تغییر داد بالاخره اگر ماشین دارای ارتفاع زیادی باشد لازم است دپرسیون های استاتیک « ناشی از اختلاف ارتفاعات » و دینامیک « ناشی از سرعت های نقاط مختلف مسیر جریان آب » را با همان نسبت مخصوص کم کرد.

$$\frac{p_K}{H} = \frac{h_a}{h} + \frac{h_s - h''_s}{h} - \eta_D \frac{V_r^2}{ry} - y \frac{w_r^2}{ry}$$

مراجعه بنشریه دانشکده فنی شماره ۹

بعبارت دیگر قانون تشابه فرود را در نظر گرفت :

$$\frac{D}{D'} = \frac{H}{H'}$$

با در نظر گرفتن قوانین تشابه سینماتیک و تشابه Thoma و تشابه Froude در مورد آزمایشات مربوط بکاویتاسیون روی مدل کوچک ماسین مشکلات عمل کم و بیش روشن میگردد که تشریح هر یک بطور

جداگانه از حدود این مقاله خارج است و تنها اکتفا باین یادآوری می‌کنیم که مثلاً قانون تشابه Froude در مورد ماشین‌های با ارتفاع ریزش کم‌مارا با انتخاب ارتفاع ریزش آزمایشی خیلی کمتری راهنمایی می‌نماید که اندازه‌گیری مربوط نیز بسیار حساس می‌باشد. برای حذف این تقصیه لازم است ابعاد مدل بقدر کافی بزرگتر انتخاب شود و در اینصورت برای بدست آوردن عدد رینولدز بالاتر اشکالات دیگری ظاهر گردد.

« منابع »

L - Armanet :

Quelque application de lois de similitude á l'étude de turbines hydrauliques

H - Peyrin :

Cavitation dans les turbines Francis

R - Kermabon et G . Moss :

Comportement en exploitation des alliages et revêtement utilisés dans les turbines hydrauliques .

J - Beaufrère :

Etude de l'effet d'échelle sur la Cavitation, dans les turbo - machines hydrauliques.

وکارهای شخصی نگارنده .