

مدل سازی و بررسی مقایسه ای خوردگی اتمسفری فولاد در شهرهای تهران و آبادان

احسان شفیعی^۱، علیرضا نصر اصفهانی^{۲*} و محمد زینلی^۳

۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲ - مربی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان، اصفهان، ایران

۳ - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان، اصفهان، ایران

*Nasr_alireza@mut-es.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۲/۰۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۴/۱۵)

چکیده

یکی از دقیق ترین و واقعی ترین روشهای تعیین خوردگی اتمسفری تهیه نمونه های استاندارد از آلیاژهای مورد نظر و نمونه گذاری در محیط است. بطور کلی سه عامل رطوبت نسبی و سرعت رسوب یونهای کلرید و سولفات موجود در هوا بر خوردگی اتمسفری تاثیر بسزایی دارد. بر اساس استاندارد ایزو ۹۲۲۳ اگر طی یک سال عوامل فوق اندازه گیری شود، می توان نسبت به تعیین کلاس خوردگی محیط اقدام کرد. در این تحقیق در دو شهر تهران و آبادان نسبت به اندازه گیری پارامترهای فوق بصورت ماهیانه در طول یک سال اقدام و همزمان در همان محل ها نمونه هایی از فولاد ساده کربنی بدون پوشش در معرض محیط قرار گرفت. سپس سرعت خوردگی فولاد به دو روش نمونه گذاری و استفاده از اطلاعات آب و هوایی اندازه گیری شد. سپس نتایج بدست آمده با معادله سینتیکی تجربی $C=kt^n$ مقایسه و مشخص شد که مطابقت خوبی بین نتایج تجربی و معادله فوق وجود دارد.

واژه های کلیدی:

خوردگی اتمسفری فولاد، سرعت خوردگی، آلاینده های محیطی، زمان تر بودن، معادله سینتیکی تجربی

۱- مقدمه

آلاینده ها اشاره نمود [۱]. مطالعات جهانی نشان داده شده است که حدود ۴-۲٪ تولید ناخالص ملی هر کشور صرف هزینه های خوردگی می گردد که ۲۵-۲۰٪ آن را می توان با به کارگیری روش های مناسب کنترل خوردگی کاهش داد. از این میزان خوردگی اتمسفری سهم عمده ای را به خود اختصاص داده

فرایندهای خوردگی اتمسفری به واسطه تخریب بسیاری از سازه ها و وسایل از اهمیت بسزایی برخوردار است. از جمله فاکتورهای تأثیر گذار بر نوع خوردگی می توان به رطوبت نسبی، دما، ترکیبات سولفوری، نمک های اتمسفری و دیگر

است [۲-۳].

۲- مواد و روش تحقیق

جهت بررسی مقایسه ای اطلاعات دو منطقه، برای اندازه گیری کمیت های متفاوت از روش های یکسانی استفاده شد. شکل ۱ محل قرار گیری دو منطقه را روی نقشه ایران نشان می دهد، همچنین این مناطق برای راحتی مراحل بعدی شماره گذاری شده اند.



شکل (۱): موقعیت مکانی دو منطقه نمونه گذاری در ایران

در ابتدا ۳۰ نمونه به شکل های مسطح و فبری برای هر منطقه به صورت یکسان آماده شد. نمونه های مسطح دارای سطح mm^2 150×100 و ضخامت ۳ mm بودند، در حالی که برای ساخت نمونه های فبری از مفتول هایی به طول ۱ متر و قطر ۳ mm استفاده شد. بر اساس استاندارد ASTM G1-03، قبل از قرار گیری نمونه ها در محیط به منظور از بین رفتن آلاینده های سطحی و محصولات خوردگی، نمونه ها مورد اسید شویی قرار گرفتند [۷]. بر همین اساس نمونه ها برای مدت زمان های کوتاه (۵ تا ۱۰ ثانیه) در اسیدی که در جدول (۱) به آن اشاره شد، قرار گرفتند و پس از آن با آب شستشو شدند و در بعضی موارد برای از بین بردن لایه های اکسیدی چسبیده سطحی از یک برس نرم استفاده شد. پس از انجام مراحل فوق نمونه ها در بسته های نایلونی برای نصب در محیط به محل های مورد نظر انتقال یافتند. پس از قرار دادن نمونه ها در محیط برای مدت زمان های

میزان مهاجم بودن محیط را می توان به دو طریق بررسی کرد، یکی با استفاده از اندازه گیری اطلاعات اقلیمی و دیگری با اندازه گیری نرخ خوردگی فلزات قرار گرفته در محیط. فرایندهای خوردگی اتمسفری توسط بسیاری از دانشمندان مورد بررسی و آنالیز قرار گرفته است و در جهت پیش بینی میزان تخریب فلزات مدل های ریاضی بسیاری ارائه شده است، به صورت تخمینی معادلاتی که نرخ خوردگی فلزات بر حسب شرایط محیط را بیان می کنند، را می توان جهت تخمین طول عمر مفید سازه های فلزی و در نتیجه برآورد هزینه های ناشی از خوردگی، مورد استفاده قرار داد [۴-۵].

هر چند خوردگی اتمسفری به عوامل متعددی وابسته است اما تنها تعداد کمی از آنها بر حسب زمان قابل اندازه گیری هستند که از آن جمله می توان به نرخ رسوب آلاینده ها، زمان نمونه گذاری و مدت زمان خیس بودن اشاره کرد. از طرف دیگر عواملی همچون نرخ رسوب ذرات معلق در هوا (گرد و غبار و ...)، شدت تابش خورشید و سیکل مرطوب و خشک شدن سطحی فلزات نیز در نرخ خوردگی اتمسفری مؤثر هستند ولی به دلیل وجود پارامترهای بسیاری که در این مورد قابل ارزیابی هستند مدل های ریاضی ارائه شده عمدتاً ساده بوده و حاوی برخی از عوامل بسیار مهم در سرعت خوردگی اتمسفری هستند [۶].

در کشورهایی نظیر ایران، به دلیل استفاده گسترده از انواع فولاد، اهمیت بررسی خوردگی اتمسفری در محیط های گوناگون بسیار مشهود است. در این تحقیق به بررسی مقایسه ای خوردگی اتمسفری فولاد در دو منطقه اندازه گیری واقع در شهرهای تهران و آبادان پرداخته شده است. در این راستا نرخ خوردگی اتمسفری، مدت زمان خیس بودن و میزان رسوب آلاینده ها، به صورت مشخص SO_2 و کلرید، برای مدت یک سال نمونه گذاری جهت تعیین کلاس خوردگی محیط، برای هر دو منطقه تعیین گردید.

آنجایی که استفاده از محلول تورین برای اندازه گیری نرخ رسوب دی اکسید گوگرد از دقت بالایی برخوردار نیست از دستگاه فتومتر که بر اساس نورسنجی عمل می کند، استفاده شد. لازم به ذکر است که در این روش میزان SO_4 موجود در محلول اندازه گیری شده و با حفظ نسبت استوکیومتری میزان رسوب SO_2 بدست آمد.

جهت اندازه گیری نرخ رسوب یون کلر نیز از روش تیتراسیون (حجم سنجی) استفاده شد. بدین ترتیب با داشتن اطلاعات آب و هوایی مانند دما و رطوبت نسبی و همچنین نرخ رسوب کلر و دی اکسید گوگرد، تخمین کلاس خوردگی محیط بر اساس شرایط اقلیمی میسر شد.

برای پیش بینی مدل ریاضی از اطلاعات حاصل از نمونه گذاری استفاده شد. بر این اساس تغییرات کاهش وزن بر حسب زمان توسط رابطه تجربی (۱) بصورت زیر بیان می شود:

$$C = K t^n \quad (1)$$

تاون فرید و زوکولا در سال ۱۹۸۲ با استفاده از آنالیز رگرسیون خطی، اطلاعات حاصل از نمونه گذاری را بر فرم Log-Log رابطه (۱) تطبیق دادند و رابطه (۲) را بدست آوردند [۸]:

$$\text{Log } C = \text{Log } K + n \text{ Log } t \quad (2)$$

که در این رابطه K بیانگر کاهش وزن در سال اول و n شیب نمودار Log-Log می باشد که هر دو پارامتر به نوع فلز و شرایط اقلیمی وابسته اند. سرعت خوردگی در طی سال اول نه تنها در تعیین کلاس خوردگی محیط مؤثر است، بلکه پیش بینی سرعت خوردگی در مدت زمان های طولانی نیز حائز اهمیت می باشد و از آنجایی که دقت این معادله در پیش بینی رفتار خوردگی اتمسفری طولانی مدت فلزات توسط محققین زیادی اعلام شده است [۹-۱۱]، در این راستا در این تحقیق سعی شده است تا با استناد به اطلاعات بدست آمده از یک سال نمونه گذاری به پیش بینی رفتار خوردگی اتمسفری ماده در طولانی مدت پرداخته شود.

مشخص، در هر مرحله تعدادی از آنها برداشته شده و جهت انجام عملیات وزن سنجی، تحت اسیدشویی مجدد قرار گرفتند. در هر مرحله پس از گذشت زمانی مشخص برای هر نمونه، میزان کاهش وزن نمونه ها نسبت به زمان شستشو ثابت می شد. در صورت ادامه شستشو زیرلایه ها خورده شده و میزان کاهش وزن به صورت فزاینده ای افزایش می یابد که البته غیر واقعی هستند. در نهایت مدت زمان کل شستشو از ضرب زمان شستشو در هر مرحله در تعداد مراحل شستشو بدست آمد. همچنین جهت جلوگیری از ایجاد خوردگی گالوانیکی بین نمونه ها و پایه های آلومینیومی از یک سری پایه های پلاستیکی جهت نسبت نمونه ها بر روی میز ها استفاده شد.

جدول (۱): محلول شیمیایی شستشو برای از بین بردن محصولات خوردگی

محلول	دما
1 Lit. HCl+ 20 gr Sb_2O_3 + 50 gr $SnCl_2$	۲۵ C

ترکیب شیمیایی فولادهای مورد استفاده در جدول (۲) نشان داده شده است. تمامی نمونه های بدست آمده از هر مرحله نمونه گذاری مورد وزن سنجی قرار گرفته و از روی اختلاف وزن بدست آمده سرعت خوردگی برای هر بازه زمانی برای دو منطقه بدست آمد و بر اساس سرعت خوردگی بدست آمده، کلاس خوردگی واقعی فولاد در هر دو محیط تعیین شد.

جدول (۲): ترکیب شیمیایی نمونه های فولادی (%Wt)

C	Cu	Mn	S	P	Si	Al	Fe
۰.۲۷	۰.۰۴۸	۰.۱۷	۰.۰۱	۰.۰۱	۰.۰۰۸	۰.۰۶۵	۹۹.۵۴

جهت اندازه گیری نرخ رسوب دی اکسید گوگرد از روش صفحات قلیایی استفاده شد. در این روش ابتدا صفحات با ابعاد $3 \times 10 \times 150 \text{ mm}^3$ در محلول ۷۰ gr/lit سدیم کربنات قرار داده شدند و پس از اشباع کامل به مدت یک ساعت در یک آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شدند. پس از آن از هر سه نمونه یکی به عنوان نمونه خام در آزمایشگاه نگهداری شده و مابقی جهت نصب به مناطق نمونه گذاری منتقل شد. از

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نرخ رسوب آلاینده ها

جدول (۳) نرخ رسوب میانگین آلاینده ها را برای یک سال نمونه گذاری برای هر دو منطقه نشان می دهد. همانطور که انتظار می رود با توجه به بیشتر بودن مصرف سوخت های فسیلی در منطقه ۲ (تهران) نرخ رسوب آلاینده های سولفوری در این شهر بیشتر بوده و در محدوده $5/4 - 2/5 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ تغییر می کند. با توجه به اطلاعات بدست آمده و بر اساس استاندارد ISO 9223 هر دو محیط در کلاس P₀ قرار می گیرند.

جدول (۳): میانگین نرخ رسوب آلاینده های اتمسفری

دوره نمونه گذاری	شماره منطقه	SO ₂ (mg m ⁻² d ⁻¹)	Cl ⁻ (mg m ⁻² d ⁻¹)
۱	۱	۰.۴۴	۴۵.۴
۲	۱	۱.۵۳	۳۵.۶
۳	۱	۰.۶۳	۱۹.۸
۴	۱	۰.۶۸	۱۸.۳۲
۵	۱	۰.۶۱	۱۸.۰۱
۶	۱	۰.۵۱	۱۴
۱	۲	۵.۴	۳۶.۳
۲	۲	۵.۰۸	۳۲.۹۴
۳	۲	۳.۱۷	۲۲.۷۵
۴	۲	۲.۵	۱۷
۵	۲	۳.۸۱	۱۹.۱۸
۶	۲	۴.۷۱	۱۶.۰۷

همچنین با توجه به نزدیکی بیشتر منطقه ۱ (آبادان) به دریا انتظار می رود که نرخ رسوب کلر در این منطقه بیشتر باشد که این میزان به ترتیب برای آبادان و تهران $25/1 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ و $24/04$ بدست آمد. تغییرات نرخ رسوب آلاینده های کلریدی و سولفوری را نسبت به زمان می توان به اثر شویندگی باران، سرعت باد، جهت باد و میزان رطوبت نسبی، نسبت داد [۴-۱۲].

۳-۲- مدت زمان خیس بودن

از آنجایی که تعریف ارائه شده در استاندارد ISO 9223 برای

پارامتر مدت زمان خیس بودن، در بر گیرنده اثرات متقابل رطوبت نسبی، میزان آلاینده ها و نوع فلز نمی باشد، پس همه جنبه های اقلیمی محیط را در بر نگرفته و تنها اطلاعاتی تقریبی از شرایط محیطی را در اختیار قرار می دهد [۱۳]. با توجه به اینکه این پارامتر به طور مستقیم بیان کننده مدت زمان ممکن برای انجام فرایندهای الکتروشیمیایی خوردگی می باشد، در میزان کاهش وزن نمونه ها بسیار اثرگذار می باشد. بنابراین هرچند که نرخ رسوب دی اکسید سولفور (SO₂) در منطقه ۱ کمتر از منطقه ۲ برآورد شده است، به علت بیشتر بودن میزان مدت زمان خیس بودن در منطقه ۱، انتظار می رود نرخ خوردگی در منطقه ۱ بیشتر از منطقه ۲ باشد. جدول (۴) کلاس و مقادیر مدت زمان خیس بودن را برای هر دو منطقه نشان می دهد.

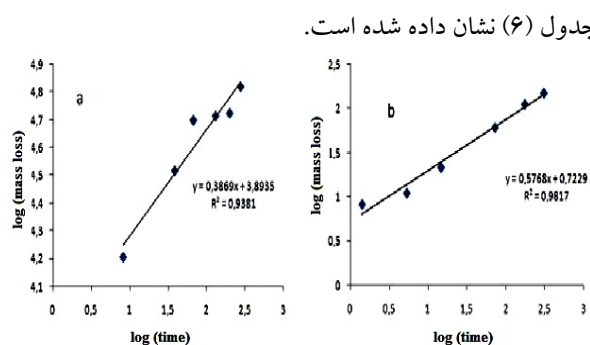
جدول (۴): اطلاعات زمان خیس بودن

شماره منطقه	زمان خیس بودن (ساعت در سال)	کلاس
۱	۵۹۰	T ₃
۲	۳۶۰	T ₃

۳-۳- نرخ خوردگی

با توجه به تعریف ارائه شده در استاندارد ISO 9223 [۶] یکی از روش های تعیین کلاس خوردگی محیط برآورد سرعت خوردگی در آن محیط برای مدت یک سال می باشد. این استاندارد کلاس خوردگی محیط را توسط پارامتر C تقسیم بندی کرده و به ترتیب پارامترهای C₁، C₂، C₃، C₄ و C₅ را به سرعت های خوردگی خیلی کم، کم، متوسط، زیاد و خیلی زیاد نسبت می دهد. با توجه به جدول (۵) مشهود است که در حالت کلی با افزایش زمان نمونه گذاری سرعت خوردگی نمونه ها کاهش می یابد و در مقایسه با منطقه ۲، منطقه ۱ مقادیر بیشتری را به خود اختصاص می دهد.

نشان می دهد. همچنین مقادیر بدست آمده برای n ، k و r_2 در



شکل (۲): نمودارهای لگاریتمی کاهش وزن نمونه های فولادی (g.m^{-2}) به صورت تابعی از زمان، اندازه گیری شده در آبادان (a) و تهران (b).

جدول (۶): پارامترهای سینتیکی k و n و ضریب تصحیح r_2 برای نمونه های فولادی

شماره سایت	مقدار n^*	مقدار K^{**}	r_2
۱	۰.۳۸۶	$39.5 (\text{g m}^{-2} \text{month}^{-0.39})$	۰.۹۳۸۱
۲	۰.۵۷۶۸	$2.06 (\text{g m}^{-2} \text{month}^{-0.58})$	۰.۹۸۱۷

با توجه به اینکه در مختصات Log-Log نقاط بدست آمده برای هر دو سایت نزدیکی زیادی با خط راست دارند پس استفاده از معادله سینتیکی برای پیش بینی رفتار خوردگی فولاد در هر دو منطقه بلامانع به نظر می رسد. روابط تحلیلی بدست آمده برای سایت های آبادان و تهران جهت پیش بینی طولانی مدت خوردگی اتمسفری به صورت زیر می باشند:

$$\Delta m = 39.5 (\text{g.m}^{-2} \cdot \text{month}^{-0.39}) \cdot t^{0.39} \quad (3)$$

$$\Delta m = 2.06 (\text{g.m}^{-2} \cdot \text{month}^{-0.58}) \cdot t^{0.58} \quad (4)$$

همانطور که انتظار می رفت، بیشتر بودن مدت زمان خیس بودن در منطقه ۱ منجر به فرایندهای خوردگی الکتروشیمیایی با سینتیک سریع تری می شود. همچنین به علت بیشتر بودن سرعت خوردگی در مراحل اولیه نمونه گذاری در منطقه ۱ انتظار می رود که میزان کاهش وزن طولانی مدت برای منطقه ۱ نسبت به منطقه ۲ وابستگی کمتری نسبت به زمان داشته باشد. به عبارت دیگر با افزایش زمان، تغییرات کمتری در کاهش وزن نمونه ها حاصل می شود.

جدول (۵): میزان سرعت خوردگی و کلاس بندی خوردگی محیط

شماره دوره	نوع نمونه	شماره سایت	سرعت خوردگی	کلاس
۱	مسطح	۱	۳۱۹.۵	C ₃
۲	مسطح	۱	۲۱۸	C ₃
۳	مسطح	۱	۲۰.۳.۴	C ₃
۴	مسطح	۱	۱۵۵	C ₂
۵	مسطح	۱	۱۳۱	C ₂
۶	مسطح	۱	۱۲۴	C ₂
۱	فنر	۱	۵۲.۵۹	C ₄
۲	فنر	۱	۳۵.۴۵	C ₃
۳	فنر	۱	۲۵.۴	C ₃
۴	فنر	۱	۲۳.۸۸	C ₂
۵	فنر	۱	۲۰.۲۳	C ₂
۶	فنر	۱	۱۸.۸	C ₂
۱	مسطح	۲	۲۷.۷	C ₂
۲	مسطح	۲	۱۶.۶۸	C ₂
۳	مسطح	۲	۱۴.۶۱	C ₂
۴	مسطح	۲	۱۱.۲۶۷	C ₂
۵	مسطح	۲	۹.۹۸	C ₁
۶	مسطح	۲	۸.۲۸	C ₁
۱	فنر	۲	۲۳.۷۴	C ₂
۲	فنر	۲	۲۱.۰۶	C ₂
۳	فنر	۲	۱۸.۲۴۶	C ₂
۴	فنر	۲	۱۳.۵۴۸	C ₂
۵	فنر	۲	۸.۸۰۸	C ₁
۶	فنر	۲	۷.۵۳۵	C ₁

* سرعت خوردگی برای نمونه های مسطح بر حسب ($\text{gr.m}^{-2} \cdot \text{year}^{-1}$) و برای نمونه های فنری بر حسب ($\mu\text{m} \cdot \text{year}^{-1}$) گزارش شده است.

۴-۳- مطالعات سینتیکی خوردگی

جهت مدل سازی تغییرات سرعت خوردگی نسبت به زمان از رابطه سینتیکی (۱) برای هر دو منطقه استفاده شد. با رسم سرعت های خوردگی نسبت به زمان در مختصات Log-Log ضرایب تصحیح (r_2) نسبتاً بالایی بدست آمد. شکل (۲) میزان انطباق اطلاعات بدست آمده از نمونه گذاری را نسبت به خط راست

atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters", Corrosion Science, Vol. 34, p. 415, 1993.

- [11] J. J. S. Rodrigues, F. Javier Hernandez, J. E. G. Gonzalez, "The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, copper, zinc and aluminum in a limited geographic zone with different types of environment", Corrosion science, Vol. 45, p. 799, 2003.
- [12] I. T. E. Fonseca, R. Picciochi, M. H. Mendonca, A. C. Ramos, "The atmospheric corrosion of copper at two sites in Portugal: a comparative study", Corrosion Science, vol. 46, p. 548, 2004.
- [13] C. Corvo, T. Perez, Y. martin, J. Reyes, L. R. Dzib, J. Gonzalez, A. Castaneda, "Time of wetness in tropical climate: consideration on the estimation of TOW according to ISO 9223 standard", Corrosion Science, Vol. 50, p. 206, 2008.

۴- نتیجه گیری

- نرخ رسوب دی اکسید سولفور در محدوده (mg.m-2.day-1) ۰/۴۴ - ۱/۵۳ و (mg.m-2.day-1) ۲/۵ - ۵/۴ به ترتیب برای مناطق ۱ و ۲ مطابق انتظار تغییر می کند.
- مقادیر میانگین نرخ رسوب کلر به ترتیب ۲۴/۰۴ و (mg.m-2.day-1) برای مناطق آبادان و تهران بدست آمد.
- با توجه به اهمیت پارامتر مدت زمان خیس بودن در حداکثر زمان ممکن برای انجام واکنش های الکتروشیمیایی، سرعت خوردگی اتمسفری در منطقه ۱ بیشتر از منطقه ۲ برآورد شده است.
- در حالت کلی با افزایش زمان نمونه گذاری سرعت خوردگی برای تمام نمونه ها کاهش می یابد.

۵- مراجع

- [1] M. Natesan, G. Venkatachari, W N Palanis, "kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminum at 10 exposure stations in India", Corrosion Science, Vol. 48, p. 3584, 2006.
- [2] N. Xu, C. Zhao, C. Ding, C. Zhang, R. Li, Q. Zhong, "laboratory observation of dew formation at an early stage of atmospheric corrosion of metals", Corrosion Science, Vol. 44, p. 168, 2002.
- [3] R. Bhaskaran, N. Palaniswamy, N. S. Rengaswamy, M. Jayachandran, ASM Hand Book [M], Vol. 13, ASM International Metals Park, p. 619, Ohio, 2005.
- [4] A. R. Mendoza, F. Corvo, "Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals", Corrosion Science, Vol. 42, p. 1123, 2000.
- [5] J. Morales, F. Diaz, J. Hernandez, S. Gonzales, V. Cano, "Atmospheric corrosion in subtropical areas: statistic study of the corrosion of zinc plates exposed to several atmospheres in the province of Santa Cruz de Tenerife", Corrosion Science, Vol. 49, p. 526, 2007.
- [6] ISO/ WD 9223. "Corrosion of metals and alloys, corrosivity of atmospheres", Classification, 1992.
- [7] ASTM G1-03, "Standard Practice for preparing, cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", 2003.
- [8] ASTM G16-95, "Standard guide for applying statistics to analysis of Corrosion Data", reapproved 1999.
- [9] ASTM G101-01, "standard guide for estimating the atmospheric corrosion resistance of low alloy steels", 1997.
- [10] S. Feliu, M. Morcillo, J. S. Feliu, "The prediction of