

فصل سوم

خوردگی خاک

خوردگی دیواره خارجی خطوط انتقال آب ناشی از تماس دیواره بیرونی لوله مدفون شده با خاک است. و میزان این خوردگی رابطه مستقیمی با مقدار خوردندگی خاک دارد. بنابراین با توجه به حجم بسیار زیاد لوله های بکار رفته در محیط خاک، بررسی میزان خوردگی لوله های انتقال آب به عنوان یک بحث بسیار مهم اقتصادی مطرح می باشد. فاکتورهای زیادی در تعیین میزان خوردندگی خاک موثر است و بررسی این فاکتورها و ارائه راهکار جهت کاهش آنها و جلوگیری از انهدام سازه های درون خاکی مانند لوله های انتقال آب از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. می توان خاک را یک محیط ناهمگون از خلل و فرج دانست که فضای سوراخ های آن می تواند با آب یا گاز پر شود. فریاری^۱ نشان داد که در مقایسه بین خاک و سایر محیط ها مانند اتمسفر یا آب دریا، بدلیل پیچیدگی های بسیار زیاد محیط خاک، امکان دسته بندی و تعیین یک سری فاکتورهای ثابت وجود ندارد. برای مثال اتمسفر با توجه به ترکیب شیمیایی قابل تقسیم به شهری، روستایی، صنعتی و دریایی می باشد در صورتی که این نوع دسته بندی برای خاک وجود ندارد.

راینسون^۲ تعداد زیادی از فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی موثر بر خوردگی خاک را مشخص کرد. فاکتورهای مانند غلظت اکسیژن، یون سولفات، مقاومت الکتریکی، میزان اسیدیته، pH، پتانسیل رداکس^۳ و ... وجود هر یک از یون های خورنده در خاک تا حدود زیادی باعث افزایش نرخ خوردگی در لوله هایی که در تماس با خاک هستند، می شود. یون های کلرید، سولفات و میزان اسیدیته خاک از مهمترین فاکتورهای موثر بر نرخ خوردگی در لوله های زیر خاکی می باشند. بطوریکه این یون ها، با کاهش مقاومت الکتریکی خاک باعث افزایش نرخ خوردگی می شوند.

¹-Ferreira

²-Robinson

³-Redox

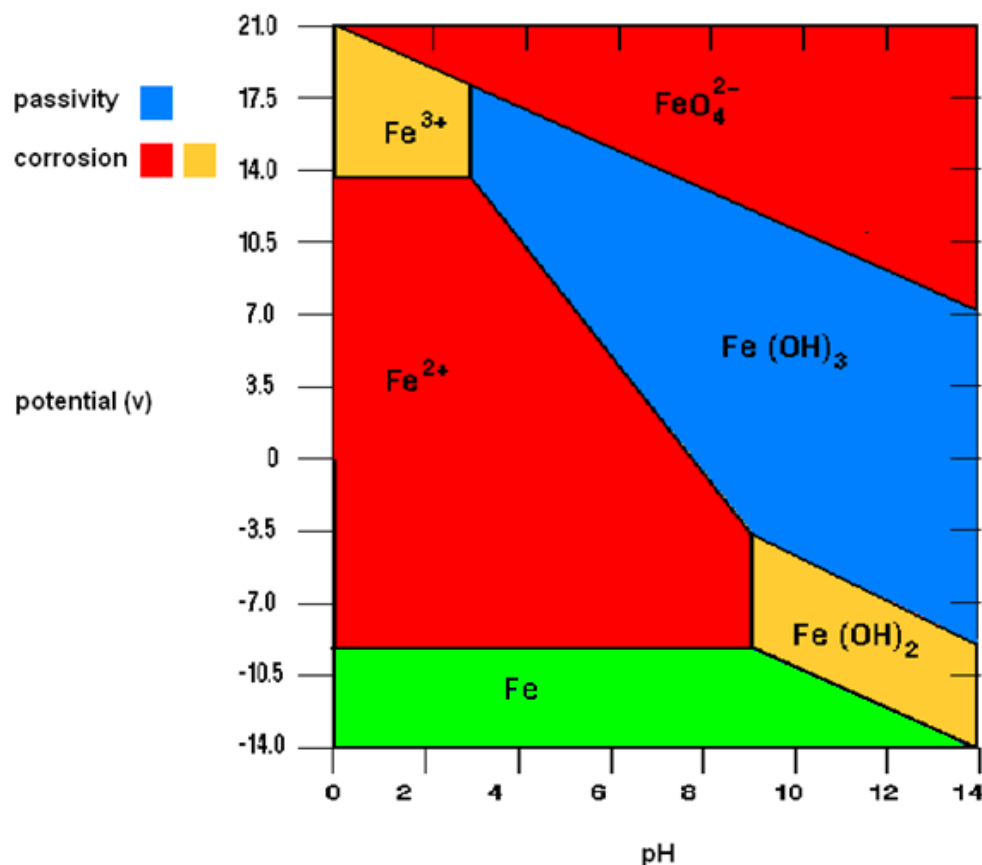
۳-۲ عوامل موثر بر خوردگی خاک

۳-۲-۱ دیاگرام های پوربه و تاثیر pH

اکثر فلزات برای خورده شدن و اضمحلال تدریجی در محیطی که در آن قرار دارند نظیر آب یا هوا، مستعد می باشند. مجموعه حاصل از فلز و محیط خورنده سیستمی را تشکیل می دهد که از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار بوده و تمایل به از دست دادن انرژی، بر اساس واکنش هائی را دارد که غالباً منتهی به تولید اکسید و یا هیدروکسید فلز می گردد. دلیل این مدعی استخراج فلزات از ترکیبات مربوطه به صورت کانه سنگ ها می باشد که پس از صرف انرژی عملی می گردد. یکی از روشهای مهم در بررسی پدیده های خوردگی می تواند مطالعه چگونگی تبدیل فلز به ترکیبات مربوطه بر اساس داده های ترمودینامیکی باشد. بدین ترتیب، بر طبق داده ها می توان تعیین کرد که تحت چه شرایطی امکان خوردگی یک فلز وجود دارد.

از آنجایی که پدیده های خوردگی در محیط های مرطوب، مکانیسم الکتروشیمیائی دارند، لذا بررسی دیاگرام های «پتانسیل-pH» که به دیاگرام های "Pourbaix" مشهورند، بسیار مفید واقع می شوند. این دیاگرام ها، تغییرات پتانسیل را نسبت به pH، نمایش می دهند. پتانسیل را روی محور عمودی و pH را روی محور افقی منظور می کنند. به کمک اطلاعات ترمودینامیکی و پتانسیل الکترودها می توان آن نواحی از pH را که فلزخالص و یا ترکیبات آن، پایدار هستند، مشخص نمود. شکل ۳-۱، دیاگرام ساده شده "Pourbaix" آهن را نشان می دهند.

برای آهن، همانند دیگر فلزات، اطلاعات ترمودینامیکی نمی تواند آنقدر دقیق و جامع باشد که بتوان مرز بین نواحی مختلف را از لحاظ پایداری یک ترکیب و یا ناپایداری یک ترکیب دیگر دقیقاً مشخص نمود.



شکل ۳-۱. دیاگرام پوربه آهن

در مواردی که خطوط نمایش تغییر پتانسیل نسبت به pH، افقی هستند معلوم می شود که پتانسیل تعادل الکترود مربوطه، مستقل از pH می باشد یعنی پتانسیل الکترود، فقط تابع برقراری تعادل مربوط به مبادله الکترون می باشد (مانند سیستم Fe/Fe^{2+} تا حدود $pH=9$). در مواردی که خطوط نمایش تغییرات نسبت به محور pH به صورت عمودی هستند بدین معنی خواهد بود که در تعادل مورد نظر، تغییر درجه اکسیداسیون وجود ندارد و لذا تغییر پتانسیل هم، مشاهده نخواهد شد.

در شرایطی که فلز می تواند پایدار باقی بماند، گفته می شود که «مصونیت» برقرار است و در آن شرایط، خوردگی اتفاق نمی افتد. اما، باید توجه داشت در شرایطی که یک ترکیب از فلز، از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است، این پایداری بدین معنی نمی باشد که فلز هم پایدار است و اگر دیده می شود که پس از تشکیل یک ترکیب نامحلول و

چسبنده در سطح فلز، سرعت خوردگی به شدت کاسته می شود به لحاظ نقش حفاظتی کم و بیش قابل ملاحظه ای است که ترکیب نامحلول موجود در سطح فلز، ایفا می کند. این وضعیت را برای فلز، پسیو شدن (passivation) می خوانند. استمرار این وضعیت، مستلزم آناست که لایه نامحلول تشکیل شده در سطح فلز، اولاً کاملاً چسبنده، ثانیاً لایه متراکمی در سطح فلز، ایجاد نماید. اینکه ورقه های حاصل از خوردگی (خواه اکسید، خواه هیدروکسید، خواه ترکیب کم محلول) می توانند حالت پسیو را بوجود می آورند، خارج از توانائی های ترمودینامیک می باشد چرا که باید اطلاعات تجربی دقیق در خصوص مقدار سرعت خوردگی در اختیار داشت. ارزش عملی دیاگرام های «پتانسیل - pH»، وقتی افزایش می یابد که اطلاعات سینتیکی نیز، در کنار آن موجود باشد.

در مورد آهن، پتانسیل الکتروود هیدروژن در کلیه pHها بالای ناحیه «مصونیت» واقع می باشد و این نتیجه بدان معنی است که در کلیه pHها، آهن با متصاعد شدن گاز هیدروژن، حل می شود. معهداً در pHهای بین ۹/۴ تا ۱۲/۵، تشکیل یک ورقه هیدروکسید، $Fe(OH)_2$ سبب ایجاد حالت پسیو می شود. آهن، در pHهای پائین تر از ۹/۴ به صورت یون های Fe^{2+} اکسید و در pHهای بالاتر از ۱۲/۵، چون به صورت یون های FeO_2H^- موجود است اکسید می شود. در واقع در pHهای بالاتر از ۱۲/۵، به دلیل انحلال ورقه های $Fe(OH)_2$ ، دیگر وضعیت پسیو استمرار نخواهد یافت. این ناحیه از pH، که در ورای $pH > 12.5$ واقع است و برای خوردگی مجدد آهن مناسب می گردد، اصطلاحاً، "Caustic Stress cracking of steel" خوانده می شود و مثال خوبی برای معرفی آندسته از خوردگی هایی است که corrosion cracking نامیده می شوند. در پتانسیل های بالاتر یعنی در محیط های شدیداً اکسید کننده و قلیائی، خوردگی با تشکیل یون های FeO_4^{2-} ، صورت می پذیرد. بدیهی است که در مورد آهن نیز، حضور مواد کمپلکس کننده با یون های Fe^{2+} ، سبب تسهیل خوردگی شده و در نتیجه شکل دیاگرام «پتانسیل - pH»، تغییر خواهد کرد. بطور کلی، وقتی که پتانسیل وارده به آهن، مثبت تر از پتانسیل تعادل آهن می باشد بر حسب محیط، آهن ممکن است به یونهای Fe^{2+} ، $Fe(OH)$ ، FeO_2H^- ، FeO_4^{2-} ، اکسید و خورده شود.

حال یک نمونه آهن را، در یک محلول الکترولیت عاری از اکسیژن، در $\text{pH}=6$ در نظر می گیریم. اگر پتانسیل الکترود این نمونه آهن در محلول شامل یونهای مربوطه تعیین شود، در این صورت پتانسیل این الکترود، باید روی خط افقی که پتانسیل تعادل بین Fe^{2+} و Fe را نشان می دهد و نواحی «خوردگی» و «پسیو» را از یکدیگر جدا می سازد، واقع شود. از طرف دیگر، اگر همین الکترود، به عنوان یک تیغه بی اثر عمل می کرد (مثلاً اگر Pt می بود) و سیستم به عنوان یک الکترود هیدروژن در نظر گرفته می شد، پتانسیل آن باید روی خط نقطه چین مورب مربوط به تغییر پتانسیل الکترود هیدروژن نسبت به pH واقع می شد. اما، حقیقت عملی آنست که پتانسیل این تیغه آهن در نقطه ای بین این دو پتانسیل، واقع می گردد یعنی تیغه آهن پتانسیلی بدست می آورد که با هیچیک از دو مقدار مورد انتظار، موافقت نخواهد داشت. پتانسیل بدست آمده، همان «پتانسیل خوردگی» آهن توسط یونهای H^+ در $\text{pH}=6$ است. پتانسیل به دست آمده، از نوع پتانسیل «مختلط» می باشد که مقدار آن، نه تنها به نوع فلز، بلکه به ترکیب محیط خورنده نیز بستگی دارد.

بر طبق شکل ۳-۱ می توان راه های متعددی را برای خروج تیغه آهن از شرایط خوردگی پیدا نمود.

۱- تنزل پتانسیل تیغه آهن، تا آنکه پتانسیل مربوط در ناحیه مصونیت واقع شود. می توان این هدف را با کاتدی نمودن تیغه آهن، و تشکیل یک مجموعه خواه، گالوانی خواه الکترولیتی اجرا نمود که این عمل را، «حفاظت کاتدی» می خوانند.

هر گاه یک تیغه آهن را که در ناحیه پتانسیل مربوط به تشکیل یونهای FeO_4^{2-} وجود دارد و محیط دارای آن چنان پتانسیلی است که آهن می تواند خوردگی حاصل نماید، آنقدر تنزل دهند تا در ناحیه «پسیو» قرار گیرد. این عمل را هم حفاظت کاتدی می خوانند.

۲- می توان با ترقی پتانسیل هم، فلز را در ناحیه پسیو قرار داد. گاهی اوقات این عمل را با «آندی» نمودن الکترود، یعنی با تشکیل یک سلول، خواه گالوانی خواه الکترولیتی، عملی می سازند که این عمل را، حفاظت آندی، می

خوانند. در اجرای این هدف روش معمول تر برای ترقی پتانسیل تا یک مقدار مناسب، افزایش یک «بازدارنده آندی» به محلول است که غالباً یک جسم اکسیدکننده قوی مناسب می باشد. بدین ترتیب یک ورقه اکسید در سطح فلز، تشکیل می شود.

۳- بالاخره آنکه، با ترقی pH محلول، یعنی قلیائی تر نمودن آن و تشکیل یک ورقه محافظ در سطح تیغه می توان ایجاد پسیو نمود.

دیاگرام های محاسبه شده "E-pH" پوربه، منحصرأ بر معنای اطلاعات ترمودینامیکی رسم می شوند و در حقیقت، نقطه شروع پدیده های خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی محسوب می شوند. این نمودارها، بالطبع، دارای برخی محدودیت هستند که همواره باید آن ها را در نظر داشت در ذیل به تعدادی از موارد اشاره می شود.

۱- نمودارهای پوربه، بر مبنای برقراری تعادل بین «فلز-یون مربوط» و تعادل بین «یونها در محلول و محصولات خوردگی» رسم شده اند در حالی که بروز خوردگی، طبعاً در شرایط عدم تعادل، اتفاق می افتد. اگرچه تعادل برقرار باشد، آنوقت دیگر خوردگی وجود نخواهد داشت و لذا نباید غلظت یون حاصل از خوردگی را ثابت دانست.

۲- عبارت پسیو در دیاگرامهای پوربه، به ناحیه ای اطلاق می شود که در سطح فلز ورقه ای از اکسید، هیدروکسید و یا املاح کم محلول از فلز، تشکیل می شود صرفنظر از اینکه این لایه ها، چه نقش و اهمیتی از لحاظ حفاظت دارا می باشند. باید یادآور شد که از نقطه نظر ترمودینامیکی فلز در ناحیه پسیو فعال بوده و می تواند خوردگی حاصل نماید.

۳- منظور از pH در دیاگرام های Pourbaix، مقدار pH در سطح الکتروود مورد نظر است در صورتی که احتمال دارد مقدار pH، حتی، در نقاط مختلف از سطح یک الکتروود، متفاوت باشد. از طرف دیگر، باید توجه داشت که اندازه گیری pH، فقط امکان می دهد که pH محلول را بدست آورد و نه pH را در سطح

الکتروود و سرانجام اینکه می دانیم که در بسیاری از موارد pH در سطح کاتد بیشتر و در سطح آند کمتر از pH محلول الکتروولیت است. به عبارت دیگر، در معرفی دیاگرام های پوربه، تغییرات موضعی pH، در نظر گرفته نمی شود.

۴- دیاگرام های پوربه، هیچ گونه اطلاعاتی در خصوص سرعت خوردگی در اختیار نمی گذارند در واقع، این دیاگرام های پلاریزاسیون هستند که اطلاعات نسبتاً جامع در خصوص شرایطی که خوردگی انجام می گیرد، از لحاظ پتانسیل خوردگی، جریان خوردگی و ... را در اختیار می گذارد.

۵- دیاگرام های پوربه، اطلاعاتی در زمینه تأثیر حضور یونهای نظیر SO_4^{2-} , CN^- , Cl^- , S^{2-} و ... در اختیار نمی گذارند. چه بسا حضور یونهای SO_4^{2-} در محیط، موجب تشکیل رسوب و ایجاد یک ورقه محافظ بشود و یا حضور یونهای CN^- ، به اکسیداسیون و خوردگی فلز کمک کند. یونهای CN^- هم به علت تشکیل احتمالی کمپلکس با یون فلزی و هم به لحاظ تخریب لایه های اکسید محافظ، می توانند موجب تشدید خوردگی بشوند. همانطور که می دانیم یونهای S^{2-} جزء آنیون های نرم محسوب می شوند. ناگفته نماند که یونهای CrO_4^{2-} ، از یکطرف به عنوان یک اکسیدکننده می توانند موجب خوردگی شده و از طرف دیگر، به علت تشکیل املاح نامحلول در سطح فلز می توانند موجب خوردگی شده و از طرف دیگر، به علت تشکیل املاح نامحلول در سطح فلز می توانند سبب تشکیل ورقه های محافظ بشوند.

۶- نقش ناخالصی ها در فلزات، به حساب نمی آیند. اگرچه عملاً، کلیه فلزات و نیز آلیاژها، به صورت مواد اندکی ناخالص مورد مصرف قرار می گیرد.

۷- دیاگرام پوربه، منحصر به شرایط ۲۹۸K و فشار یک اتمسفر مربوط می باشد. اما طبیعی است که شرایط خوردگی، مقایر با شرایط یاد شده می باشد.

۸- در نمایش تغییر پتانسیل برای الکترودهای هیدروژن و اکسیژن، ماهیت فلز و سطح، مطرح نشده است و حال آنکه دخالت پلاریزاسیون فعالیت دهنده برای انجام واکنش کاهش در سطح هر نوع الکترودی، بسیار محتمل و جدی است.

۹- با توجه به این مطالب می توان حدس زد که تعیین ترکیب شیمیایی و pH خاک تا چه اندازه در تخمین میزان خورنده بودن آن موثر است. بر این اساس و به منظور تعیین میزان خوردگی خاک های هم جوار لوله های خطوط انتقال آب، آنالیز این خاک ها به شرحی که در ادامه آورده شده است، مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲-۳ تاثیر مقاومت الکتریکی خاک

مقاومت الکتریکی خاک نقش تعیین کننده ای در میزان خوردگی خاک دارد، بطوریکه هر چه میزان مقاومت الکتریکی خاک بیشتر باشد میزان خوردگی خاک کمتر خواهد بود. عوامل متعددی در مقاومت الکتریکی خاک تاثیر گذارند. مهمترین این عوامل عبارت اند از رطوبت و ترکیب شیمیایی خاک. هرچه میزان رطوبت و مقدار یون های موجود در خاک بیشتر باشد، رسانایی خاک بیشتر و مقاومت الکتریکی خاک کمتر خواهد بود. جدول ۱-۳ تاثیر میزان مقاومت الکتریکی خاک بر روی شدت خوردگی لوله های فولادی در بازه های مختلف را نشان می دهد.

جدول ۱-۳. تاثیر میزان مقاومت الکتریکی خاک بر روی شدت خوردگی

Soil Resistivity,(ohm.cm)	Corrosivity
0 – 500	Very corrosive
500 - 1000	Corrosive
1000 – 2000	Moderately corrosive
2000 – 10,000	Mildly corrosive
> 10,000	Negligible corrosive

همانگونه که مشاهده می گردد، اگر مقاومت الکتریکی خاک کمتر از ۱۰۰۰ ohm.cm باشد خوردگی شدیدی برای خطوط لوله فولادی قابل پیش بینی است، در حالیکه اگر مقاومت الکتریکی خاک بیشتر از ۲۰۰۰ ohm.cm باشد خوردگی کمی برای خط انتقال رخ خواهد داد.

۳-۲-۳ تاثیر یون های SO_4^{2-} و Cl^-

یون های SO_4^{2-} و Cl^- از جملخ یونهای خورنده در خاک محسوب می شوند. هر چه درصد این یون ها در خاک بیشتر باشد، میزان خوردگی خاک نیز بیشتر خواهد بود. بنابراین در مناطقی که میزان این یون ها در خاک بیشتر از mgr/L ۱۵۰۰ است، میزان خوردگی خاک شدید بوده و انجام راهکارهای مناسب به منظور جلوگیری از خوردگی الزامیست. جدول ۳-۲ تاثیر مقدار یون SO_4^{2-} در خاک بر روی میزان خوردگی خاک را نشان می دهد.

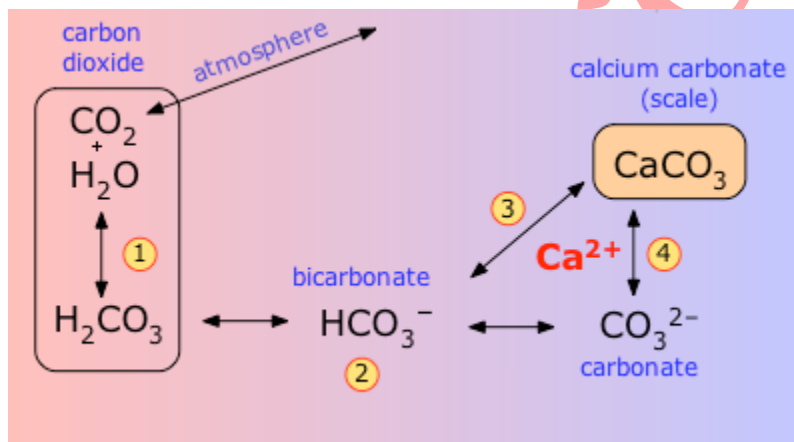
جدول ۳-۲. تاثیر مقدار یون SO_4^{2-} در خاک بر روی میزان خوردگی خاک

Sulfate Concentration (mgr/L)	Corrosivity
>10,000	Very corrosive
1500 – 10,000	Corrosive
150 – 1500	Moderately corrosive
< 150	Negligible corrosive

همانگونه که مشاهده می گردد، خوردگی شدید برای خطوط لوله فولادی زمان اتفاق می افتد که مقدار یون سولفات در خاک بیشتر از mgr/L ۱۵۰۰ باشد. این در حالیست که اگر مقدار یون سولفات در خاک کمتر از mgr/L ۱۵۰ باشد خوردگی کمی برای خط انتقال رخ خواهد داد.

۴-۲-۳ تأثیر یون های Ca^{2+} ، K^+ و Na^+

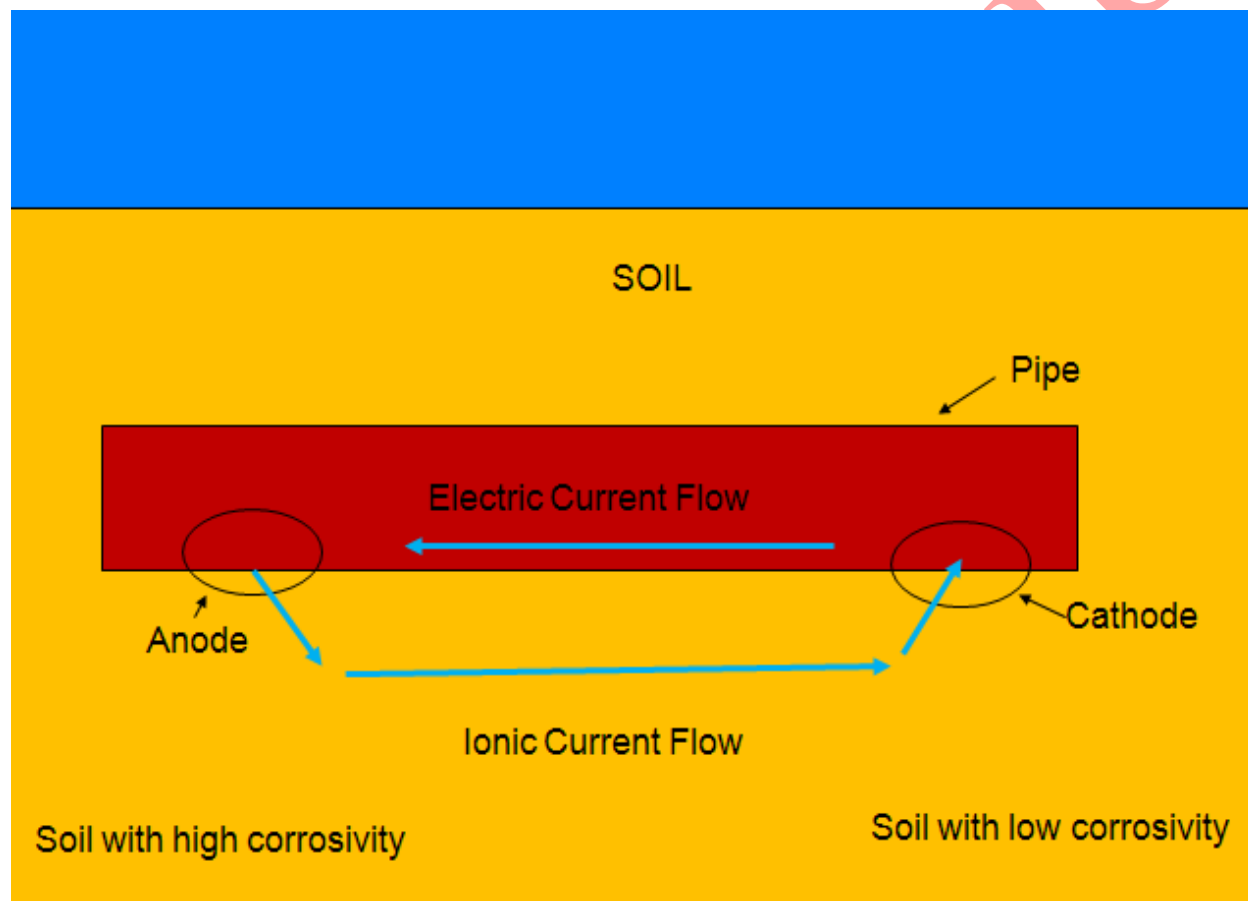
یون هایی مانند کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم می توانند با کربنات و بی کربنات موجود در خاک ترکیب شده و رسوبات کربناتی پایدار بر روی سطح لوله ایجاد کنند که موجب کاهش نرخ خوردگی می گردد. بنابراین حضور این یون ها در خاک مفید خواهد بود و به کاهش نرخ خوردگی کمک خواهد کرد. شکل ۱-۳ به طور شماتیک مراحل تشکیل رسوب کاربید کلسیم که پایدار ترین و محافظ ترین نوع از رسوبات کربناتی در برابر خوردگی است را نشان می دهد.



شکل ۱-۳. مراحل تشکیل رسوب کاربید کلسیم

با توجه به مطالب گفته شده می توان نتیجه گرفت که با تغییر ترکیب شیمیایی، pH، درصد یون های قلیایی، در صد یون های خورنده، مقاومت الکتریکی و ... در طول مسیر خط انتقال، میزان خوردگی خاک تغییر می کند. بنابراین در طول مسیر خط انتقال، لوله مدفون شده با محیطی با شرایط خوردگی متفاوتی در تماس است (خاک اطراف لوله) و میزان خوردگی خاک اطراف لوله در طول مسیر در حال تغییر است. در چنین شرایطی قسمتی از لوله که در تماس با خاک با میزان خوردگی پایین قرار دارد، نقش کاتد را ایفا کرده و قسمتی از لوله که در تماس با خاک با میزان خوردگی بالا قرار دارد، نقش آند را خواهد داشت و دچار خوردگی می شود. شکل ۲-۳ به طور شماتیک همین

مطلب را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود یک مدار الکتریکی در این شرایط ایجاد می گردد، بطوریکه جریان الکتریکی از آند به سمت کاتد در داخل خاک توسط یونهای موجود در خاک و از کاتد به سمت آند در داخل لوله فلزی توسط الکترون های آزاد موجود در فولاد بر قرار می شود. تحت این شرایط دیواره خارجی لوله که در مجاورت خاک با میزان خوردگی بالا قرار دارد دچار خوردگی شده و آسیب می بیند.



شکل ۲-۳. شماتیک خوردگی لوله مدفون شده در خاک.