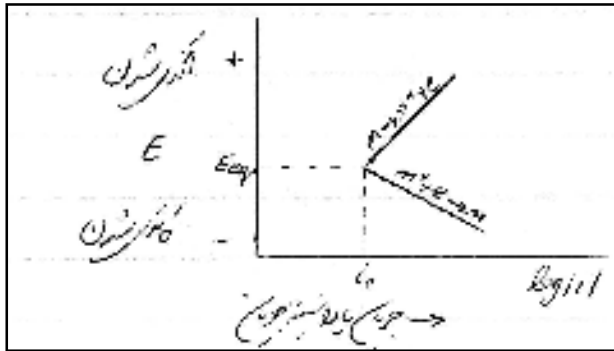


- 3- پیش بینی امکان خوردگی
- 4- پیش بینی چگونگی جلوگیری از خوردگی
- 5- تعیین واکنش‌های خوردگی



نمودارهای پلاریزاسیون

i/i_0 لذا هم جریان کاتدی و هم جریان آندی را با یک نمودار مشخص می‌کنیم

نقطه شروع: به دانستیه جریان تبادلی و E_{eq} پتانسیل تعادلی است که هر دو در شرایط برگشت پذیر هستند.

E_{eq} می‌تواند E^0 (جدول) یا E^0 (استاندارد) معادله نرست باشد.

در هنگام انحراف از حالت برگشت پذیر می‌گوئیم، پدیده پلاریزاسیون اتفاق می‌افتد، در هر دانستیه جریان یک پتانسیل برای آند و یک پتانسیل برای کاتد خواهیم داشت.

در شرایط غیر برگشت پذیر پلاریزاسیون داریم و پتانسیل الکتروود پلاریزه شده است ($E_{polarized\ electrode}$)

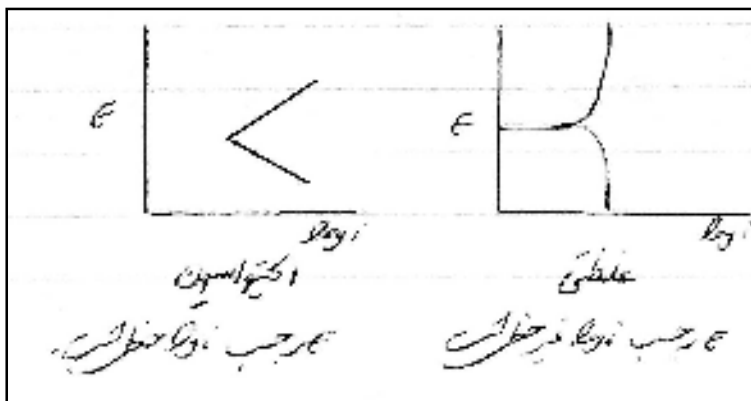
$$E_{PE} - E_{eq} = h \begin{cases} \text{آندی} & h_a > 0 \\ \text{کاتدی} & h_c < 0 \end{cases}$$

پتانسیل اضافی برای غلبه یافتن بر موانع سر راه انجام واکنش است.

و این موانع چیزی نیست جز پلاریزاسیون اکتیواسیون و پلاریزاسیون غلظتی

v بستگی به این پلاریزاسیون اکتیواسیون یا غلظتی داشته باشیم شکل و شیب خطوط مربوط به شاخه‌های آندی و کاتدی در نمودار $E - \log i$ متفاوت است.

روی محور افقی جریان قدر مطلق جریان را قرار می‌دهیم و مثبت و منفی آنرا در نظر نمی‌گیریم.

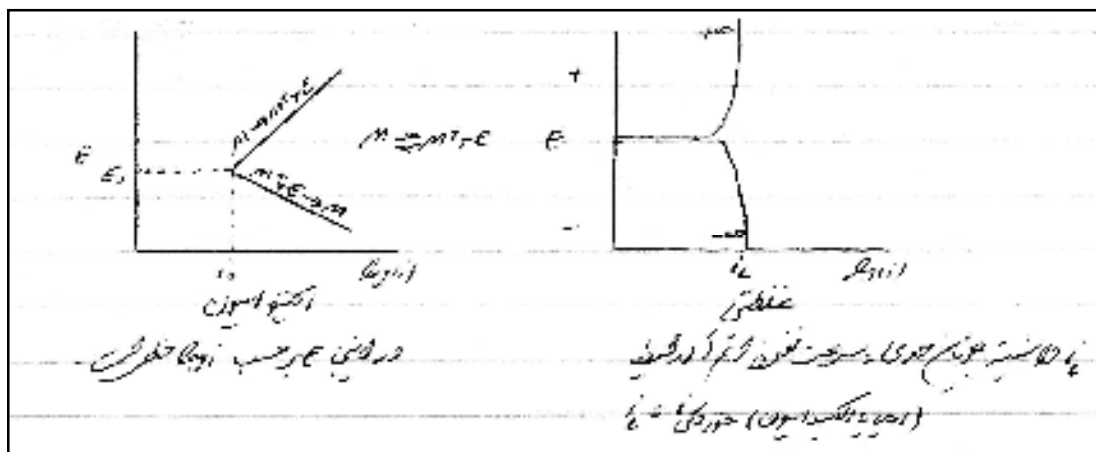


پلاریزاسیون: پلاریزاسیون می‌تواند دو نوع زیر باشد

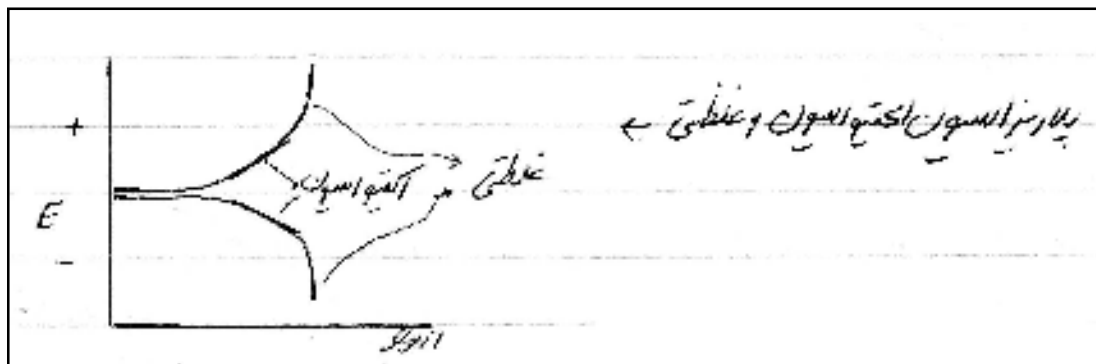
- 1- پلاریزاسیون اکتیواسیون: ← به ماهیت واکنش بر می‌گردد (بعضی واکنش‌ها به راحتی و سریع انجام می‌شوند، بعضی ماهیتاً کند هستند).
- 2- پلاریزاسیون غلظتی: به غلظت جزأ اکسید شده یا احیا شونده در محیط بر می‌گردد. اینجا با یک شیب غلظتی مواجه هستیم که آنرا به کاتد یا آند نزدیک یا دور می‌سازد.

شیب غلظتی ایجاد شده به لحاظ خوردگی باعث انتقال اجرا خواهد شد.

البته پلاریزاسیون مقاومتی نیز داریم که میزان مقاومت خود الکترولیت را نشان می‌دهد، مثلاً مقاومت آب مقطر با آب معمولی، محیط اسیدی متفاوت است.



پس با سرعت‌های کمتر با پلاریزاسیون اکتیواسیون و با سرعت‌های بیشتر، پلاریزاسیون غلظتی مواجه هستیم سپس در نمودار ابتدا پلاریزاسیون



اکتیواسیون و سپس پلاریزاسیون غلظتی داریم.

پلاریزاسیون اکتیواسیون:

توسط شخصی به اسم تافل (*Tafel*) مورد مطالعه قرار گرفته و رابطه‌ای به صورت زیر بدست آورده است.

+ برای پلاریزاسیون اکتیواسیون آندی

- برای پلاریزاسیون اکتیواسیون کاتدی

ba اعداد ثابت هستند.

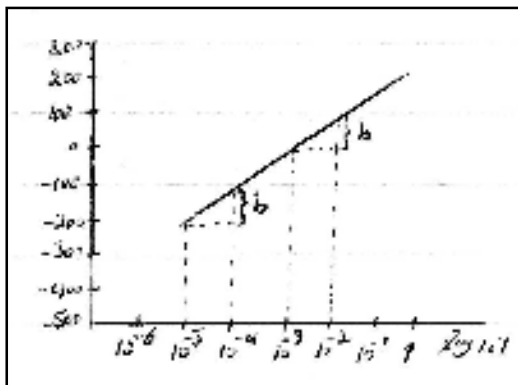
b : ضریب زاویه منحنی پلاریزاسیون $E - \log |i|$ است.

به اصطلاحاً ثابت تافل یا ضریب زاویه تافل گویند.

$0.8 < b < 1.5$ در اکثر محاسبات حدود 1 در نظر می‌گیرند.

واحد b افت ولتاژ به ازای یک مقیاس لگاریتمی (*Volt decade*) فولادهای محور یکی

است ولی مقدار فواصل متفاوت است.



در اینجا انجام واکنش کاتدی مستلزم دیفوزیون یونهای H^+ به سمت کاتد است

حداکثر سرعت احیای هیدروژن برابر است با سرعت دیفوزیون یونهای هیدروژن به سمت کاتد.

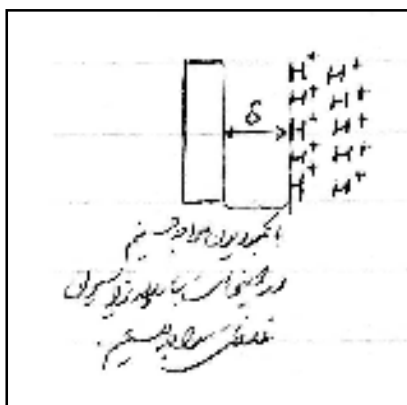
حداکثر سرعت احیای هیدروژن = سرعت دیفوزیون یونهای هیدروژن به سمت کاتد

$i_e = i_c$ دانستیه جریان حدی

i_l : دانستیه جریان حدی A/Cm^2

$i_l = D.n.F.C/d$ D : ضریب دیفوزیون Cm^2/S

n : تعداد الکترون درگیر در یک مرحله از واکنش



f : عدد فاراد (96500)

c : غلظت در حجم محلول (در فاصله‌ای دور از الکتروود) mol/dm^3

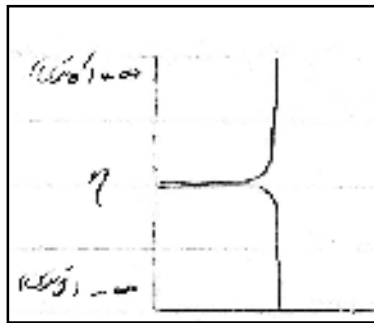
d : ضخامت لایه نفوذی یا لایه (سنوزیونی cm)

$$h_c = \frac{RT}{nf} l \left(1 - \frac{i}{i_l}\right)$$

i_l جریان حدی، i جریان خوردگی است.

$$h_c = \frac{0.059}{n} l \left(1 - \frac{i}{i_l}\right) \text{ یا}$$

$$\text{if } i \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{i_l - i}{i_l} \rightarrow 1 \Rightarrow h = 0$$



$$\text{if } i \rightarrow i_l \Rightarrow h \rightarrow \infty$$

معمولاً در شرایطی که i_c و i_a کم باشد، پلاریزاسیون اکتیواسیون داریم (چون خوردگی کم است و با کمبود یون مواجه نمی‌شویم).

معمولاً در شرایطی که i_c یا i_a زیاد باشد، پلاریزاسیون غلظتی داریم (چون خوردگی زیاد است با کمبود یون مواجه هستیم).

$$E_{elec} = E_{eq} \text{ برگشت پذیر}$$

$h > 0$ یا $E_{elec} > E_{eq}$ واکنش در جهت آندی می‌رود.

$h < 0$ یا $E_{elec} < E_{eq}$ واکنش در جهت کاتدی می‌رود.

اثرات پارامترهای مختلف روی پلاریزاسیون غلظتی:

هر عاملی که دانستیه جریان حدی و یا i_L را زیادتر کند، پلاریزاسیون غلظتی را کاهش داده و سرعت i_L است.

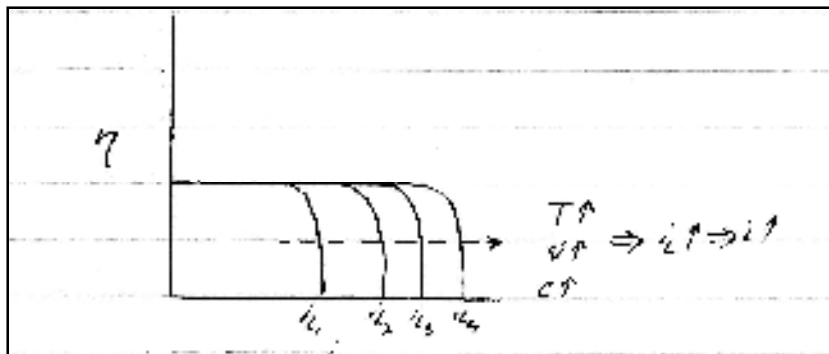
به عنوان مثال:

1- اثر درجه حرارت محیط

2- اثر تلاطم یا سرعت محیط (بهم زدن محیط) ← با زیاد شدن این دو، ضریب و نفوزیون زیادتر می‌شود و لذا i_L زیادتر می‌شود.

3- اثر غلظت یونهای احیا شونده: با زیاد شدن

غلظتی، i_L زیادتر می‌شود.



$$h_T = h_A + h_C \text{ اگر پلاریزاسیون مقاومتی هم داشته باشیم به آن اضافه می‌شود}$$

در دانستیه جریان کم ترم دوم حذف می‌شود و در دانستیه جریانهای زیاد ترم دوم نقش عمده دارد

$$h_T = [a \pm b \log i] \pm \frac{0.059}{n} l \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

روش های ترسیمی برای مطالعه خوردگی:

تئوری پتانسیل مختلط (mixed potential theory):

در این حالت پتانسیلی تعریف می کنیم که مجموعی از پتانسیل های متفاوت است.

تا بحال خوردگی فلز M در یونهای خودش در نظر می گرفتیم و خوردگی فلز M را به صورت برگشت پذیر بررسی می کردیم.

$$M \leftrightarrow M^+ + e \left\{ \begin{array}{l} E^o \\ i_o \end{array} \right. \text{ شرایط تعادل}$$

حال اگر فلز را در داخل یونهای دیگری غیر از یونهای خودش بررسی کنیم، فقط یک واکنش نداریم بلکه واکنش خوردگی به صورت زیر است:

$$\left\{ \begin{array}{l} M / H^+ \\ M + H^+ \rightarrow M^+ + \frac{1}{2} H_2 \rightarrow \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} M \leftrightarrow M^+ + e \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} E^o_{M/M^+} \\ i_o_{M/M^+} \end{array} \right. \\ H^+ + e \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} E^o_{/2H^+/H_2} \\ i_o_{/2H^+/H_2} \end{array} \right. \end{array} \right. M$$

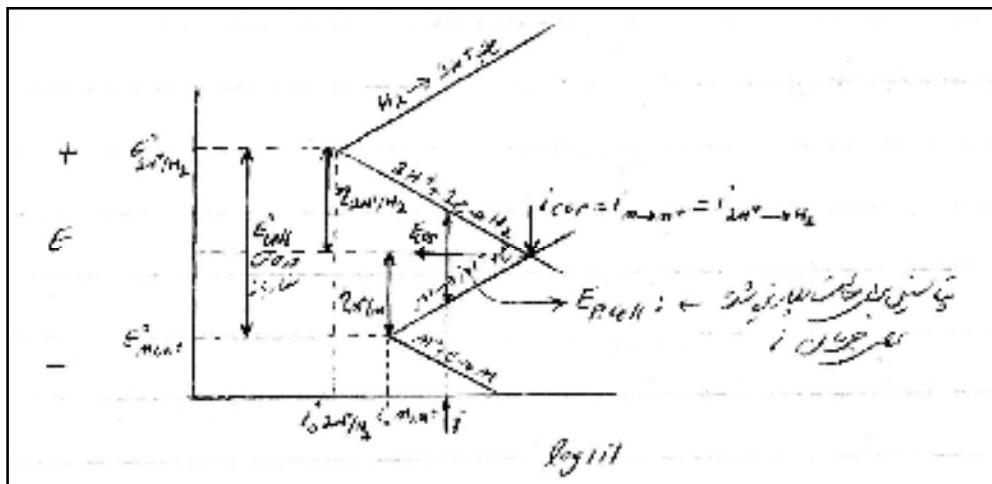
در تئوری پتانسیل مختلط گفته می شود:

1- هر واکنش الکترو شیمیایی خوردگی را می توان به دو یا چند خوبی اکسیداسیون و احیا تقسیم کرد.

2- اصل الکترون نیوترالیتهی (Electron neutrality): خنثی ماندن از نظر بار الکتریکی ← در مقابل هر واکنش آندی یک واکنش کاتدی با همان سرعت داریم. (سرعت تولید و مصرف الکترون با هم برابر است)

از این کار برای بررسی خوردگی M در محیط حاوی یونهای H^+ ، نوشتن واکنش خوردگی است.

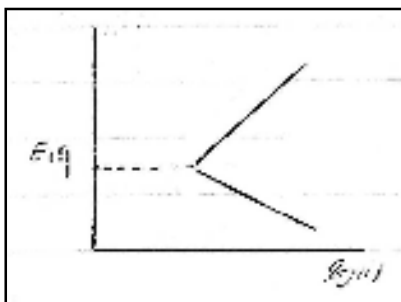
برای خورده شدن فلز M در محیط اسیدی بدون اکسیژن باید E^o_{M/M^+} منفی تر از $E^o_{(2H^+/H_2)}$ باشد.



$$\begin{cases} \text{اکسیداسیون} & E > E^o \\ \text{یون احیاء} & E < E^o \end{cases} \quad \begin{array}{l} E - E^o = h_a \text{ می تواند اکتیواسیون یا غلظتی یا مجموعی از آن دو باشد} \\ E - E^o = h_c \end{array}$$

فرض می کنیم سیستم خوردگی از پلاریزاسیون اکتیواسیون تبعیت می کند. نمودار $E - \log i/i$ خطی است. شیب این خطوط را با B یا b نشان می دهیم.

اگر مقادیر b و B را برای M یا H_2 داشته باشیم می توانیم نمودارها را رسم کنیم.



تا اینجا اصل اول را دنبال کردیم. طبق اصل دوم باید سرعت تولید و مصرف الکترون با هم برابر باشد سپس در عمل در برخورد شاخه آندی فلز و شاخه کاتدی، اصل دوم صادق است.

دو شاخه دیگر را کاری نداریم چون کمتر بودن پتانسیل M (واکنش آندی M) و احیا هیدروژن (واکنش کاتدی نیتروژن) محل تلاقی دو خط نشان دهنده جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی است.

بدین ترتیب می توان پتانسیل اضافی M و H را بدست آورد.

ترم ترمودینامیکی است و i_{cor} و h ترم های سنتیکی هستند.

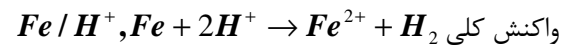
E_{cell}^o نشان دهنده وقتی است که مقاومت بی نهایت است و مدار باز می باشد.

E_{cell} وقتی است که جریان، از مدار می گذرد.

بیشترین مقدار، همان i_{cor} است.

در عمل در خط با هم برخورد نمی کنند چون شرایط برخورد وقتی است که مقاومت نداشته باشیم در عمل چون مقاومت داریم پس این دو خط به هم نزدیک می شوند ولی برخورد نمی کنند.

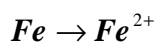
مثال: خوردگی آهن در یک محیط اسیدی



$$\left\{ \begin{array}{l} Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \left\{ \begin{array}{l} E_{Fe/Fe^{2+}}^o = -0.44v \\ i_{oFe/Fe^{2+}} = 10^{-6} \text{ amp/cm}^2 \\ B_{Fe/Fe^{2+}} = 0.1 \end{array} \right. \\ \\ 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \left\{ \begin{array}{l} E_{(2H^+/H_2)Fe}^o = 0 \\ i_{o(2H^+/H_2)Fe} = 10^{-6} \text{ amp/cm}^2 \\ B_{2H^+/H_2} = 0.1 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

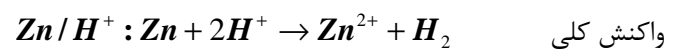
از قانون فاراد استفاده کنید و بر حسب mpy محاسبه کنید.

$$i_{cor} = 10^{-3} \text{ amp/cm}^2 \Rightarrow mpy = ?$$



$$mpy = 0.129 \frac{ai}{no} \Rightarrow mpy = 0./24 \frac{55.85 \times 10^{-3} \times 10^6}{2 \times 7.86} = 458.31 mpy$$

مثال: خوردگی Zn در یک محیط اسیدی



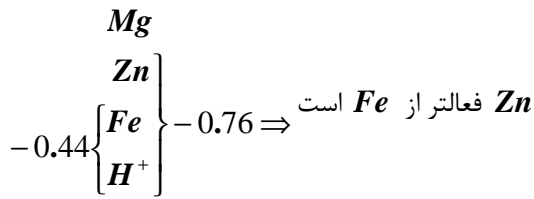
$$\left\{ \begin{array}{l} Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \left\{ \begin{array}{l} E_{Zn/Zn^{2+}}^o = -0.76v \\ i_{oZn/Zn^{2+}} = 10^{-7} \text{ amp/cm}^2 \\ B_{Zn^o/Zn^+} = 0.1 \end{array} \right. \\ \\ 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \left\{ \begin{array}{l} E_{H^+/H_2}^o = 0 \\ i_{oH^+/H_2} = 10^{-10} \text{ amp/cm}^2 \\ B = 0.1 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$i_{cor_{Zn \rightarrow Zn^{2+}}} = 10^{-21} \text{ amp/cm}^2 \Rightarrow mpy = ?$$

$$mpy = 0./24 \frac{ai}{nD} = 0.124 \times \frac{65.37 \times 10^{-4} \times 10^6}{2 \times 7.14} = 59.05$$

به طور تقریب $1MA/cm^2 = 1mpy$

به عنوان مثال در مورد خوردگی Fe/H^+ : $1000mpy$ و در مورد خوردگی Zn/H^+ : $1000mpy$ سؤال:

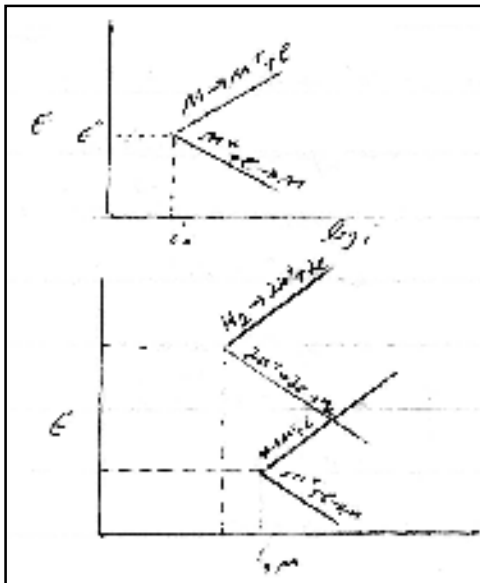
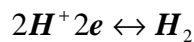
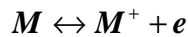


اما در نمودار دیده می‌شود که Fe سریعتر خورده می‌شود. علت را بیان کنید.
این مطلب بخاطر پائین بودن دانسیته جریان تعادلی واکنش آزاد شدن هیدروژن در سطح الکتروود روی می‌باشد، بنابراین با وجود این که تغییر انرژی آزاد روی منفی‌تر و بزرگتر از آهن است. سرعت خوردگی روی کمتر از آن می‌باشد.
(این نشان دهنده خطایی است که در صورت فرض متناسب بودن سرعت خوردگی با تغییر انرژی آزاد بوجود می‌آید)

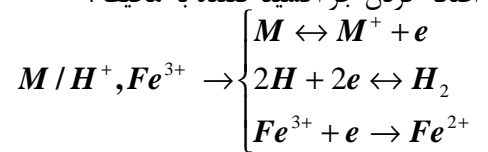
$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$\Delta G_{Zn} < \Delta G_{Fe} \Rightarrow \Delta E_{Zn} > \Delta E_{Fe}$$

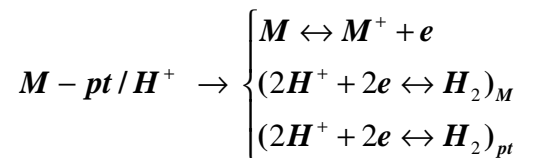
$$I = \frac{\Delta E}{\sum R}$$



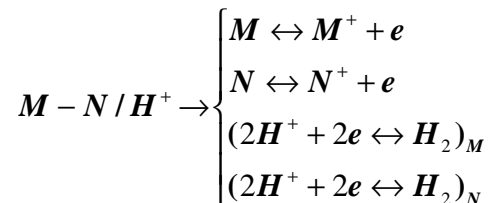
معمولاً نیش از دو واکنش داریم به عنوان مثال:
اضافه کردن جز اکسید کننده به محیط:



زوج گالوانیکی به یک فلز نجیب:



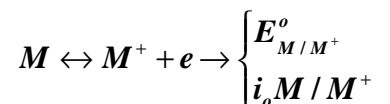
زوج گالوانیکی دو فلز غیر نجیب:

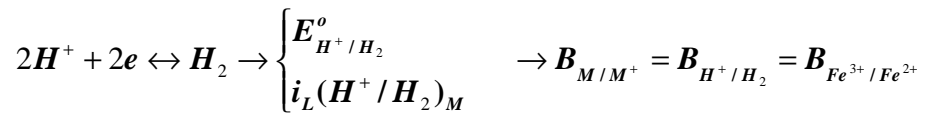


خوردگی فلز M در یک محیط اسیدی حاوی یونهای فریک:

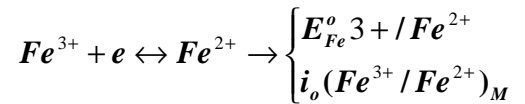
اسیدهای تجاری حاوی یونهای Fe^{3+} هستند و حضور یونها باعث بیشتر شدن سرعت خوردگی می‌شود.

فرض: E_{H^+/H_2}^0 فعالتر از $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$.





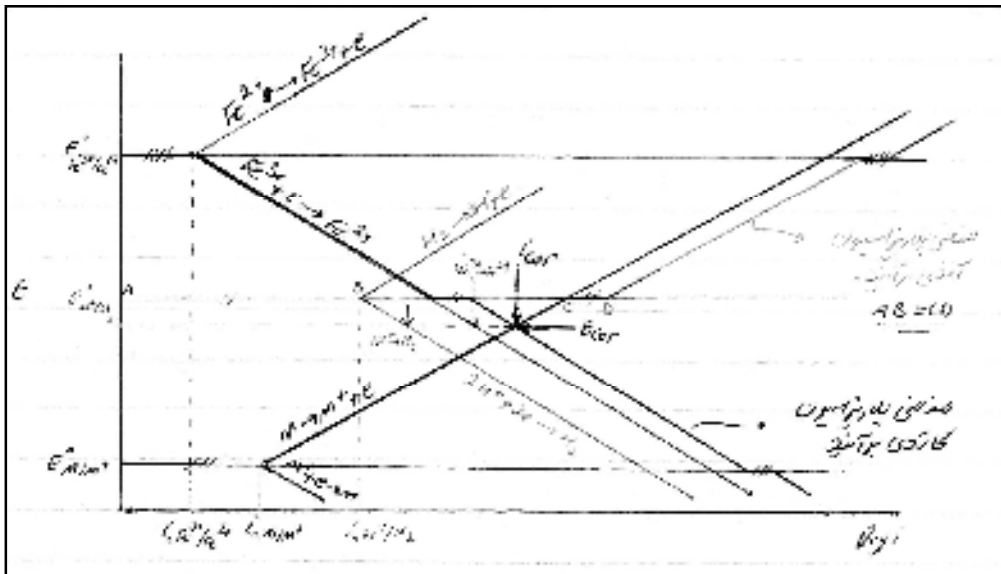
به علاوه فرض می کنیم که فقط پلاریزاسیون اکتیواسیون داریم.



یاد آوری: اگر پتانسیل یک الکتروود همان پتانسیل برگشت پذیر نباشد.

1- اکسیداسیون داریم اگر $h > o : E > E^0$

2- احیا داریم اگر $h < o : E < E^0$

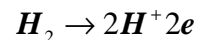


با توجه به تئوری پتانسیل مختلط باید در نمودار پلاریزاسیون نقطه‌های را بدست آورده که $\sum i_{oxid} = \sum i_{red}$ که محل تلاقی دو خط برآیند پلاریزاسیون آندی و کاتدی است.

از E_{M/M^+}^0 شروع و پتانسیل را زیاد می کنیم.

✓ در حد فاصل E_{M/M^+}^0 تا E_{2H/H_2}^0 هر پتانسیل اختیاری فقط از E_{M/M^+}^0 بیشتر است \Leftarrow فقط واکنش اکسیداسیون، $M \rightarrow M^+ + e$ را داریم.

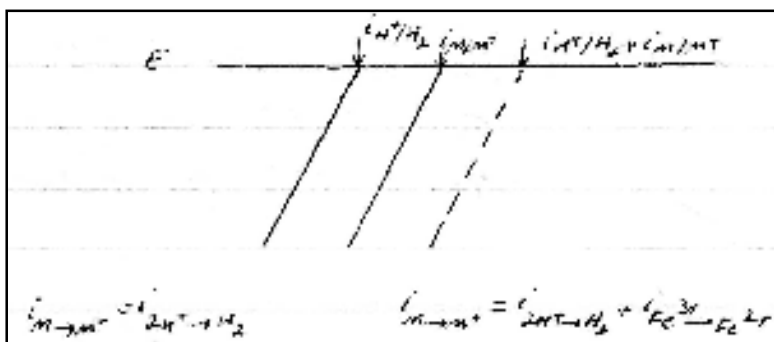
✓ در حد فاصل E_{2H/H_2}^0 و $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ در اینجا دو واکنش اکسیداسیون داریم. چون هر پتانسیل، هم از پتانسیل M و هم از پتانسیل H بیشتر است.



✓ در حد فاصل $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ و E_{2H/H_2}^0 هر پتانسیلی فقط از $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ کمتر است پس فقط Fe^{3+} احیا می شود. محل تلاقی دو منحنی پلاریزاسیون آندی و کاتدی برآیند نقطه خوردگی را مشخص می کند.

اگر در محیط اسیدی قوی جز اکسید کننده اضافه کنیم. جزء اکسید کننده خیلی تأثیری نخواهد گذاشت.

سرعت خوردگی M زیادتر می شود. خوردگی M و احیای هیدروژن و احیای فریک هم در یک پتانسیل ثابت دیگر انجام می شود.





هنگامی که یونها فریک نداریم، محل تقاطع M و آندی و H کاتدی نشان دهنده i'_{cor} و E'_{cor} است.

$$i'_{cor} = i_{oxid\ M \rightarrow M^+} = i_{red\ 2H^+ \rightarrow H_2}$$

وقتی فلز M در یک محیط اسیدی قرار گیرد مجموعه دو پتانسیل ثابت به نام پتانسیل خوردگی قرار خواهد گرفت.

حال اگر خوردگی M و احیای H^+ و احیای یون فریک در یک پتانسیل ثابت دیگر انجام شود، در اینجا است محل تقاطع منحنی برآیند آندی و کاتدی در حالت جدید وضعیت خوردگی را نشان می‌دهد.

اگر پتانسیل خوردگی جدید را با منحنی‌های پلاریزاسیون قطع دهیم، سرعت واکنش هر ؟؟؟ بدست می‌آید.

در برآیندگیری: موقعیت خود برآیند کاتدی توسط مجموع دانستیه جریانهای تبادلی کلیه واکنش‌های احیا مشخص می‌شود

$$i_{o\ 2H^+/H_2} + i_{o\ Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \text{دهد به ما می‌دهد}$$

دو حالت دارد

1- مقدار $i_{o\ Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ در برابر $i_{o\ 2H^+/H_2}$ بسیار کم و قابل اغماض می‌باشد.

در اینصورت جابجایی خط پلاریزاسیون کاتدی برآیند در مقایسه با خط پلاریزاسیون کاتدی هیدروژن کم است

2- مقدار $i_{o\ Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ در برابر $i_{o\ 2H^+/H_2}$ قابل توجه باشد

در اینصورت جابجایی خط پلاریزاسیون کاتدی در مقایسه با خط پلاریزاسیون کاتدی هیدروژن قابل ملاحظه است

و یونهای اکسید کننده با i_o کم را به محیط اکسید کننده قوی داریم، اثر روی سرعت خوردگی ندارد.

خوردگی فلز M در یک محیط اکسیژن دار (محیط خنثی یا بازی):

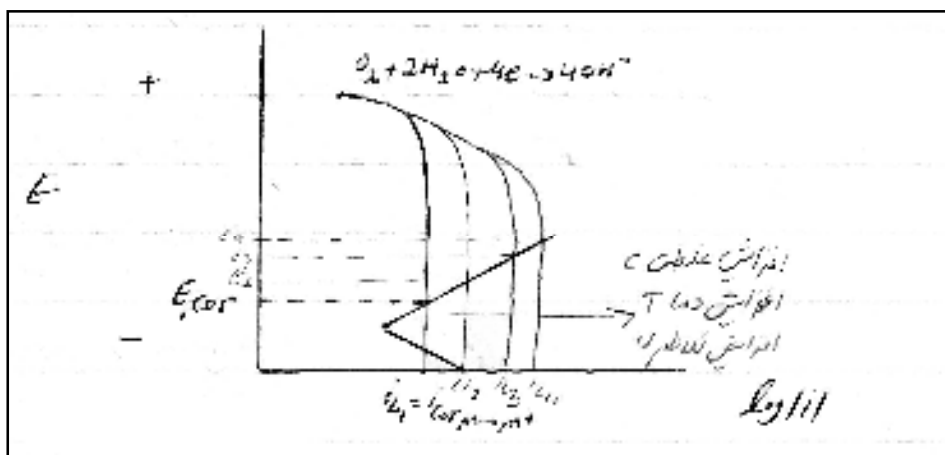
تابع پلاریزاسیون اکتیواسیون $\leftarrow e + M^+ \leftrightarrow M$: واکنش آندی

تابع پلاریزاسیون غلظتی $\leftarrow O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$: واکنش کاتدی

بر خلاف یون هیدروژن که تابع انتقال بار بوده، در اینجا انتقال جرم (جابجایی O_2) را داریم \leftarrow پلاریزاسیون غلظتی مطرح است پلاریزاسیون اکتیواسیون و واکنش ما تابع جابجایی اکسیژن در محیط است.

برای این که فلز M خورده شده پتانسیل آن باید کمتر از پتانسیل O_2 باشد.

افزایش غلظت O_2 ، افزایش تلاطم و افزایش دما، موجب می‌شود (بفویون زیادتر شود و سرعت خوردگی زیادتر شده. هنگامی که O_2 اشباع شود



دیگر پلاریزاسیون غلظتی نداریم بلکه پلاریزاسیون اکتیواسیون داریم.

روئین شدن یا غیر فعال شدن (Passivation):

روئین شدن پدیده ای است که در اثر آن فلزاتی باید خورده شوند از نظر ترمو دینامیکی، مقاوم در برابر خوردگی هستند.

مثال: