



فیلم روئین تا زمانی پایدار است که خسارت سطح نبیند و در صورت خسارت دیدن سریع خورده می شود.  
 از نظر ماهیت روئین شدن یعنی تشکیل یک لایه سطحی محافظ یا مقاوم در برابر خوردگی (می تواند اکسید یا ترکیبات دیگر باشد).  
 برای روئین شدن نیاز به یکی از موارد زیر هست.

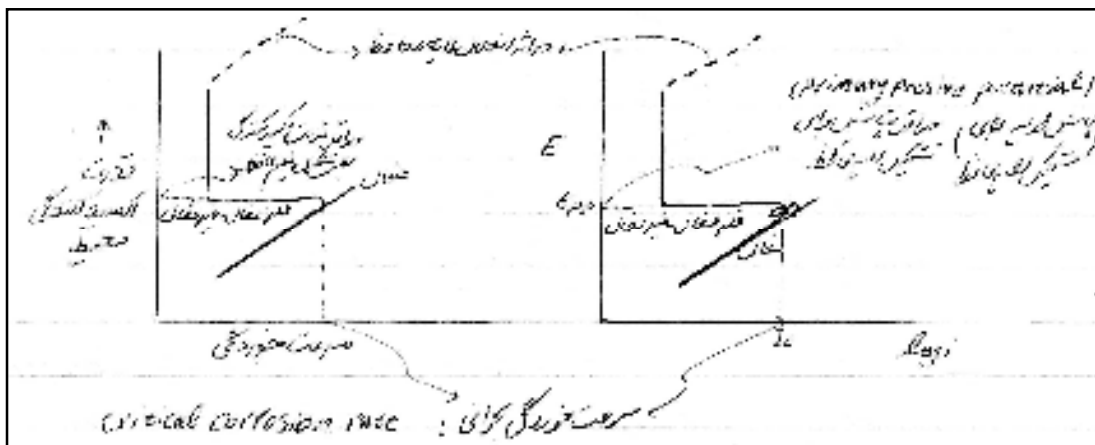
1- پتانسیل اکسیداسیون به حد کافی زیاد (اعمال پتانسیل از طریق منبع DC)

2- محیط اکسید کننده به حد کافی قوی (اضافه کردن  $O_2$  به محیط)

در چنین شرایطی سرعت خوردگی به حدی افزایش می یابد که امکان تشکیل لایه محافظ وجود داشته باشد.  
 مشخصه ویژه لایه محافظ این است که به چشم دیده نمی شود.

لایه محافظ محصولات خوردگی است که با چشم قابل رویت نیست

مثلاً قرار گرفتن سرب در محیط اسید سولفوریک موجب تولید سولفات سرب می شود گر چه این محصول از خوردگی جلوگیری می کند ولی فیلم محافظ نیست مثلاً تشکیل محصول خوردگی روی آهن در محیط معمولی به رنگ قرمز یا قهوه ای فیلم محافظ نیست ولی آنچه روی فولاد زنگ نزن دیده می شود فیلم پاسیو نیست.



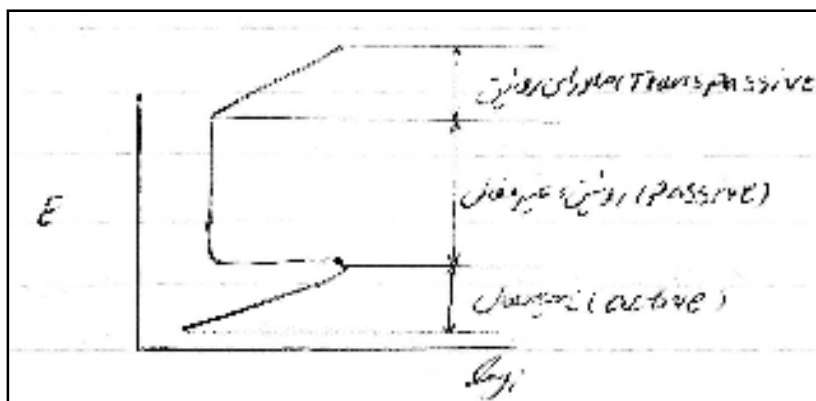
$I_c$ : Critical Corrosion Current: جریان بحرانی

$i_c$ : Critical Corrosion Current density: دانسته جریان بحرانی

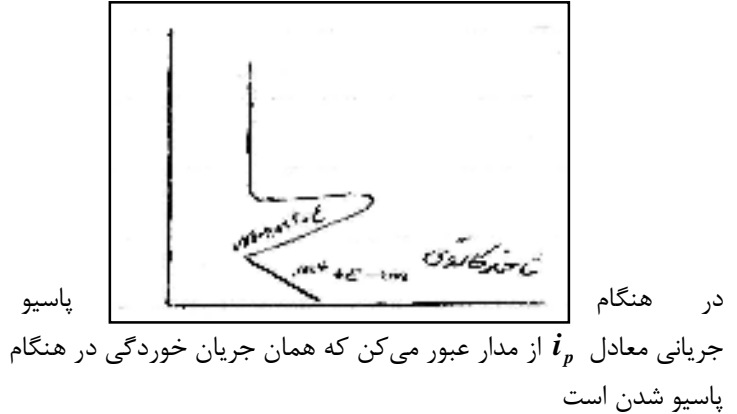
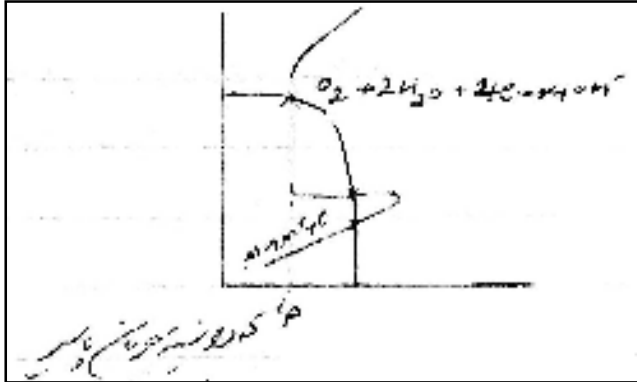
هر چه نقطه  $\infty$  به سمت پائین و سمت چپ برده امکان روئین شدن بیشتر است. هر چه به سمت بالا و سمت راست برود امکان روئین شدن کمتر است.

داشتن ناحیه تراس پاسیو بستگی به نوع فلز و ماهیت فیلم پاسیو دارد.

مثلاً در مورد  $Ti$ ، این ناحیه را نداریم اما در مورد  $Fe$  داریم.



پارامترهایی که نقطه  $E_{pp} - I_c$  را به سمت راست و بالا جابجا کنند امکان روئین شدن را کم کرده و پارامترهایی که  $E_{pp} - I_c$  را به سمت چپ و پائین جابجا کنند امکان روئین شدن را زیادتر خواهند کرد. همه این نمودارها برای شاخه آندی هستند و شاخه روئین شدن در مورد شاخه آندی است. برای مشخص نمودن خوردگی، منحنی پلاریزاسیون کاتدی جزء احیا شونده را با منحنی پلاریزاسیون آندی فلز اکتیو - پاسیو قطع می‌دهیم. ولی حساستر می‌شود زیرا بسته به اعمال پتانسیل سه نقطه تلاقی داریم.



پاسیو در هنگام جریانی معادل  $i_p$  از مدار عبور می‌کن که همان جریان خوردگی در هنگام پاسیو شدن است

$$i_p = \text{passive current} = \text{cor. ca.}$$

ولی مقدار بسیار کمی است که عمدتاً می‌توانیم فلز را مقاوم به خوردگی در این منطقه بدانیم تا این که وارد منطقه ترانس پاسیو شویم.  $\checkmark$  لایه پاسیو اثری بر منحنی کاتدی ندارد.

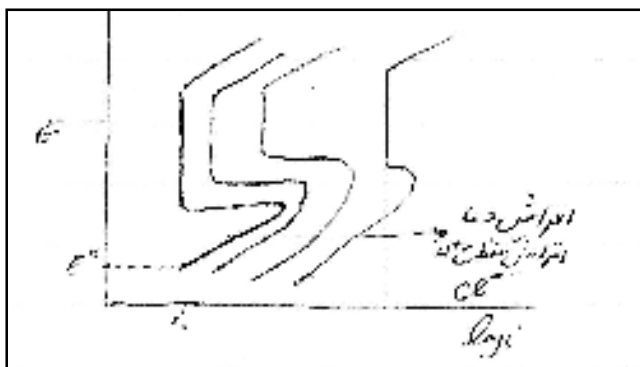
در آهن (فولاد) معمولی با اضافه نمودن  $Cr$  و  $Ni$  به آن موجب جابجایی نقطه  $E_{pp} - i_c$  به سمت چپ و پائین می‌شود که باعث پاسیو شدن سریع فولاد می‌شود (فولاد زنگ نزن سریع پاسیو می‌شود).

در حضور یونهای کلرید نقطه  $E_{pp} - i_c$  به سمت راست و بالا جابجا می‌شود و امکان روئین شدن کم می‌شود. علت این تأثیر در منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی آندی نهفته است.

افزایش دما یا افزایش غلظتی  $H^+$  در محیط باعث جابجایی  $E_{pp} - i_c$  به سمت راست و بالا می‌شود ولی میزان جابجایی به سمت راست بیشتر است تا به سمت بالا.

$\Leftarrow$  جریان پاسیو  $i_p$  نیز همواره زیاد می‌شود و این که تا غلظت بالایی  $Cl^-$ ،  $i_p$  آنقدر زیاد است که اصلاً فیلم پاسیو تشکیل نشود و یا بی تأثیر باشد.

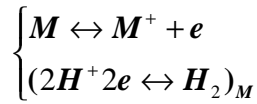
شکل منحنی پلاریزاسیون تابع فلز و محیط می‌باشد و یک فلز در یک محیط دیگر ممکن است اصلاً پاسیو نشود.



گاهی یک عنصر یا یک عامل اثرات متضاد دارد در یک محیط مخرب و در محیط دیگر مفید است. نمودارهای فوق مربوط به یک فلز است در یونهای خودش هنوز خوردگی آن بررسی نشده است.

خوردگی فلز اکتیو- پاسیو M در محیط اسیدی:

برای این که فلز  $M$  بتواند در محیط اسیدی خورده شود باید  $E^0$  آن را از  $E^0$  هیدروژن کمتر باشد.

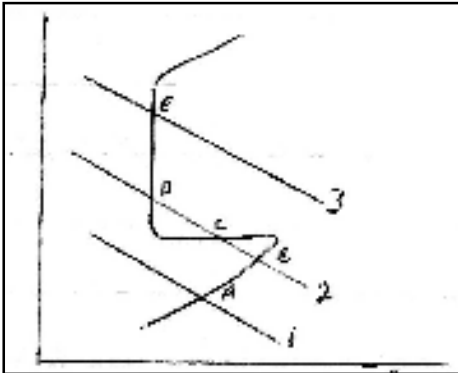


منحنی کاتدی فلز و آندی هیدروژن قابل استفاده نیست.

بستگی به  $E_{2H^+/H_2}^0$  و  $E_{M/M^+}^0$  و  $B$  ها و  $i_0$  ها سه حالت امکان وقوع دارد.

معمولاً به ناحیه تراس پاسیو نمی‌رسیم.

در شرایط 1: نقطه تلاقی  $E$  در ناحیه پاسیو فلز است و لذا در این منطقه حفاظت (آندی) داریم (نمودار فقط می‌گوید فیلم پاسیو تشکیل می‌شود ولی از ماهیت و پایداری فیلم پاسیو چیزی نمی‌گوید)



در شرایط 2: سه نقطه تلاقی داریم:

نقطه  $B$  خوردگی داریم

نقطه  $D$  امکان حفاظت وجود دارد ← نقطه  $D$  از نقطه  $E^0$  به مراتب نامطمئن‌تر است.

نقطه  $C$  وضعیت نامشخص است (در یک پتانسیل ثابت جریان یک مرتبه کاهش می‌یابد).

چون حالت انتقال از اکتیو - به پاسیو داریم،

نقطه  $D$  از نقطه  $E$  به مراتب نامطمئن‌تر است زیرا در  $E$  فقط یک نقطه قطع شده و تنها بایستی ماهیت فیلم بررسی شود ولی در  $D$  علاوه بر این که بایستی ماهیت فیلم بررسی شود، به شرطی می‌تواند حفاظت ایجاد کند که لایه سطحی خسارت مکانیکی نبینید در صورت خسارت دیدن امکان ترسیم وجود ندارد بر عکس نقطه  $E$  و به نقاط دیگر منتقل می‌شود مثل  $B$  که خورده می‌شود  $E^0$  به غلظت محیط و قدرت اکسید کنندگی محیط بستگی دارد و هر چه غلظت اکسید کنندگی بالاتر است  $E^0$  بالا می‌رود.

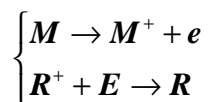
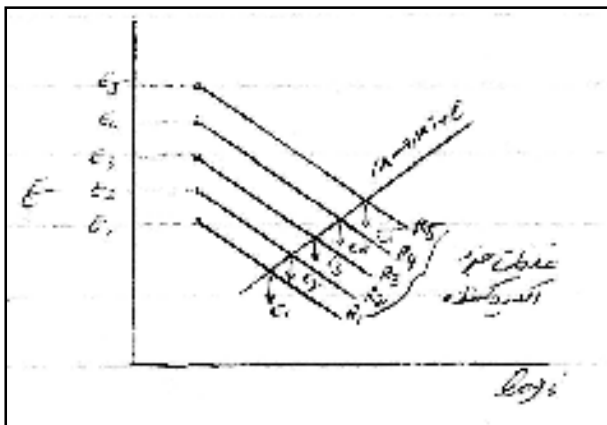
خوردگی فلز اکتیو- پاسیو  $M$  در محیط اسیدی بدون هوا و اثرات غلظت جزء اکسید کننده  $(H^+)$ :

فرض می‌کنیم منحنی پلاریزاسیون آندی ثابت است (در عمل تغییر می‌کند ولی برای سادگی؛ فرض را بر ثابت بودن موقعیت می‌گیریم) فلز اکتیو:

به ازای هر غلظت جزء اکسید کننده پتانسیل‌های متفاوت داریم.

هر چه غلظت جزء اکسید کننده بیشتر باشد  $E$  نجیب تر یا مثبت تر می‌شود و جریان خوردگی نیز بیشتر می‌شود.

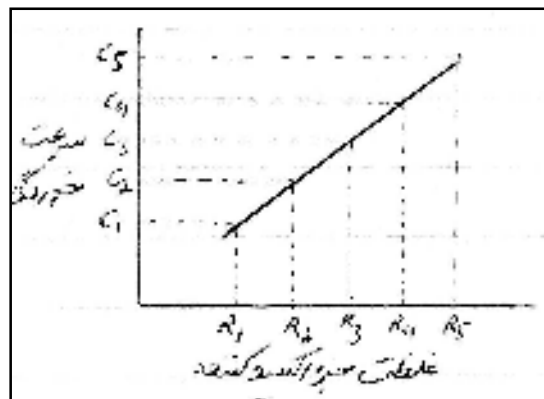
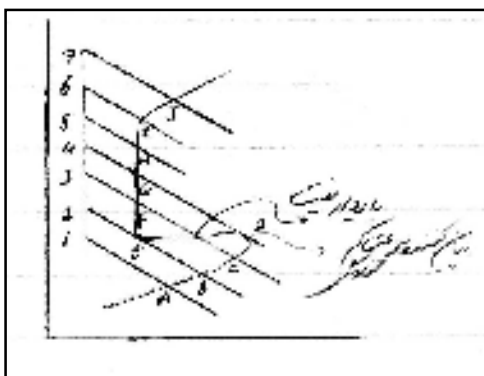
پس در این حالت سرعت خوردگی با بیشتر شدن غلظت جزء اکسید کننده بیشتر خواهد شد.



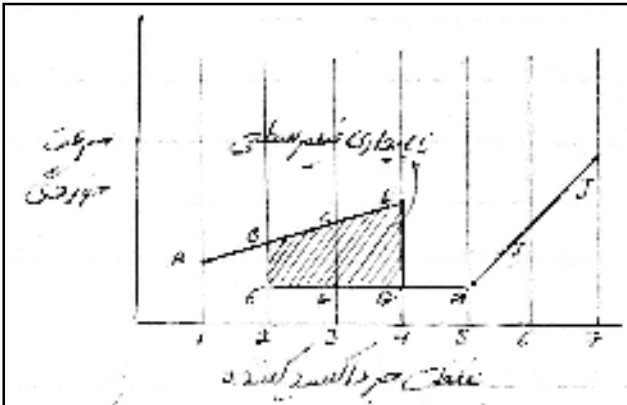
با افزایش غلظت جزء اکسید کننده، سرعت خوردگی زیاد می‌شود.

هر چه غلظت جزء اکسید کننده یعنی  $R^+$  بیشتر شود، مصرف الکترون بیشتر می‌شود و لذا تولید الکترون بیشتر خواهد شد پس  $M$  بایستی بیشتر خورده

شود.



بررسی فلز اکتیو - پاسیو :  
 خوردگی همیشه در محل تلاقی منحنی‌های پلاریزاسیون آندی و کاتدی مشخص می‌شود.  
 با افزایش غلظت جزء اکسید کننده  $E$  نیز زیاد می‌شود.



در ناحیه پایداری فیلم سطحی اگر فیلم پاسیو شکسته شده امکان ترسیم نیست زیرا سه نقطه برخورد داریم.  
 در حفاظت آندی بایستی افت نموده که در این منطقه قرار نگیریم زیرا در برابر خسارات مکانیکی مقاوم نیست .

• افزایش غلظت محیط:

اگر غلظت را زیاد کنیم که از 3 به 4 چون در منطقه اکتیو هستیم، سرعت خوردگی است و اگر حالا غلظت جزء اکسید کننده را زیاد کنیم وارد منطقه پاسیو می‌شویم که سرعت خوردگی  $G$  می‌شود در همان غلظت و سپس  $H$  و ...

• کاهش غلظت محیط: با کاهش غلظت محیط بعد از رسیدن به سرعت  $G$ ، سرعت ادامه پیدا می‌کند تا برسد به  $F$  نه به  $D$  و  $C$  زیرا در این قسمت هنوز پایداری فیلم پاسیو را داریم تا نقطه  $E$  و بعد از نقطه  $E$  فیلم پاسیو ناپایداری می‌شود و چون در غلظت هستیم سرعت به  $B$  می‌رسد و بعد به  $A$  (به شکل 2-10 رجوع شود)

• بررسی فوق در مورد پلاریزاسیون می‌باشد ولی در مورد پلاریزاسیون غلظتی نیز این مسایل صادق است.  
 پس به طور خلاصه :

اثر جزء اکسید کننده (غلظت):

1- فلز اکتیو (فعال): با افزایش غلظت اکسید کننده، سرعت خوردگی هم زیاد می‌شود.

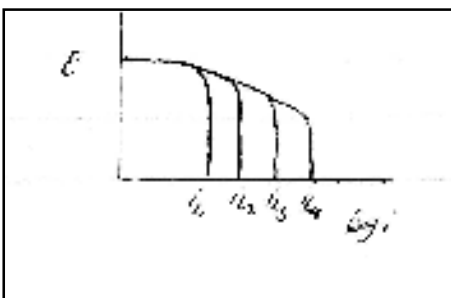
2- فلز اکتیو - پاسیو (فعال - غیر فعال): ابتدا زیاد سپس کم می‌شود به علاوه ما دچار خسارت سطحی فیلم پاسیو می‌شویم.  
 شرایط: در هر دو بحث پلاریزاسیون اکتیواسیون می‌باشد.

فرض کنید با پلاریزاسیون غلظتی مواجه هستیم و می‌خواهیم اثر غلظت محیط و اثر دما و اثر تلاطم محیط را بررسی کنیم. افزایش این سه پارامتر موجب می‌شود؟؟؟؟ اکسید کننده بیشتری در تماس با فلز قرار گیرد.

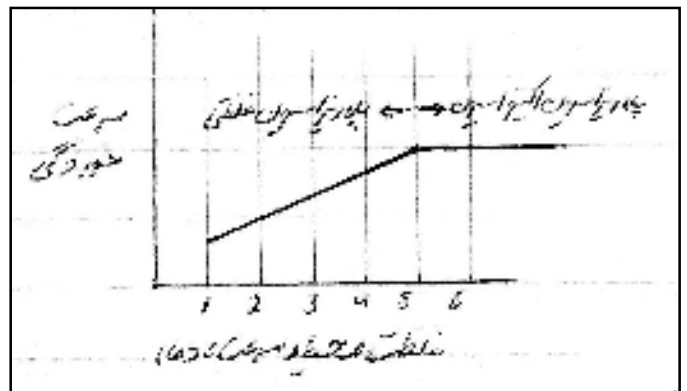
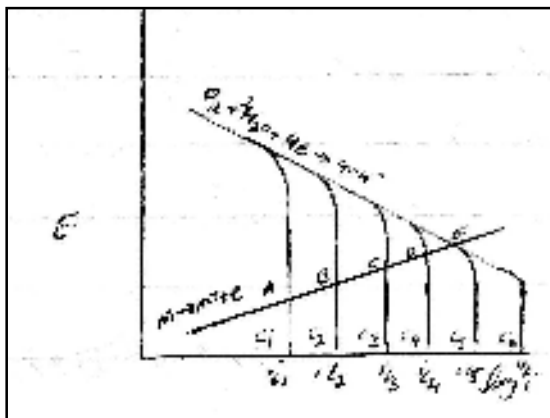
هر سه پارامتر به  $i_c$  تأثیر گذار هستند و لذا جریان خوردگی با افزایش این پارامترها زیادتر می‌شود.

برای بررسی دو حالت در نظر می‌گیریم:

1- فلز اکتیو  
 2- فلز اکتیو-پاسیو  
 1- فلز اکتیو:

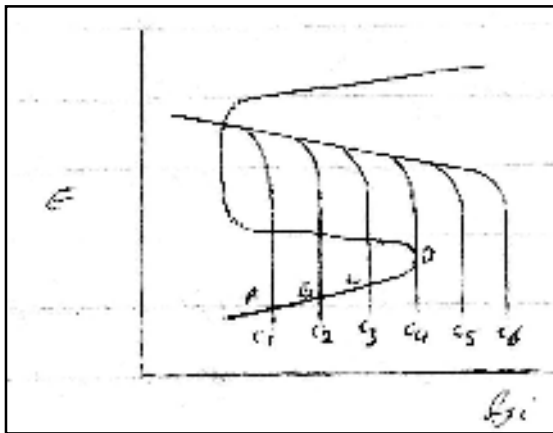


هرچه غلظت بیشتر شده منحنی‌ها خودشان را به سمت راست می‌کشند. سرعت خوردگی با محل تلاقی حداکثر آندی و کاتدی مانند  $A$  و  $B$  و ... مشخص می‌شود.



حداکثر سرعت خوردگی نقطه E به ازای غلظت  $C_5$  است. و اگر غلظت بیشتر از  $C_5$  شد دیگر سرعت خوردگی ثابت است. زیرا از اینجا به بعد پلاریزاسیون غلظتی حاکم نیست. چون که جزء اکسید کننده به مقدار کافی در محیط داریم و نیاز به ویتوزیون داریم و پلاریزاسیون اکتیواسیون مطرح است. تا قبل از  $C_5$  منحنی کاتدی، منحنی آندی را در قسمت غلظتی قطع می کند. ولی از آن به بعد در منطقه اکتیواسیون قطع می کند. البته در بحث سرعت - سایش مطرح شده اگر سایش مطرح شود، طور دیگری خواهد بود.

## 2- فلز اکتیو-پاسیون:



بررسی اثر غلظت محیط و سرعت محیط و دما در پلاریزاسیون غلظتی (فرض می کنیم محیط رقیق است و غلظت محیط زیاد می شود) بلافاصله بعد از رسیدن به غلظت  $C_4$  : سرعت خوردگی با تشکیل فیلم پاسیون کم می شود و با غلظتهای بالا ثابت می ماند. کاهش غلظت اگر فیلم پاسیو خسارت نمی دید روی منحنی آندی می آمدیم ولی اگر مثلاً خسارت -- خط غلظت مشخص می آمدیم. با رسیدن غلظت به یک حد بحرانی و تشکیل فیلم پاسیو سرعت خوردگی کم می شود.

اثر ممانعت کننده ها یا جزء اکسید کننده مثل کروماتها (ممانعت کننده اکسیدی): اگر به مقدار کافی در محیط باشد می تواند سرعت خوردگی را کم کند. ما در اینجا روشن کردن شیمیایی داریم زیرا خودمان ماده شیمیایی به محیط اضافه می کنیم.

حفاظت آندی :- اعمال پتانسیل (استفاده از منبع Dc)

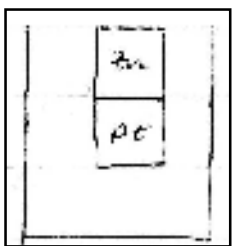
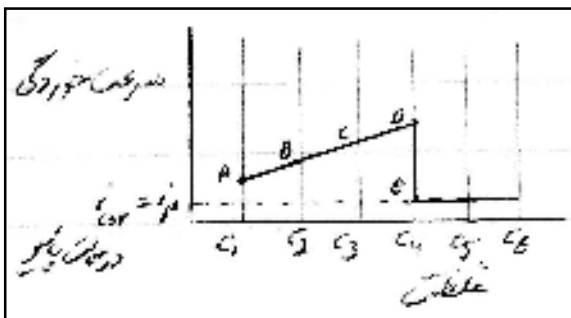
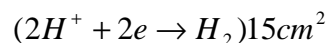
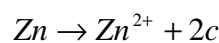
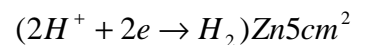
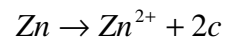
- اضافه کردن مواد شیمیایی به محیط (زدن  $Cro_4^{2-}$  به

محیط)

- اضافه کردن عنصر آلیاژی مناسب به فلز (فولاد  $(Cr+Ni)+Fe=18/8$ ) خود بخود پاسیو می شود.

در هر سه حالت روشن شدن خود به خود مطرح است.

اثر زوج گالوانیکی:



در اینجا چون محل واکنش های کاتدی را افزایش داده ایم، سرعت واکنش کاتدی بیشتر می شود سپس سرعت واکنش آندی بیشتر و خوردگی شدیدتر خواهد شد.

چهار حالت مختلف می توان در نظر گرفت: زوج گالوانیکی:

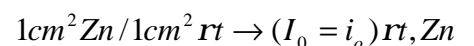
1- فلز فعال با فلز نجیب با سطح برابر  $1cm^2 Zn - 1cm^2 pt$

2- فلز فعال با فلز فعال با سطح برابر  $1cm^2 Zn - 1cm^2 Fe$

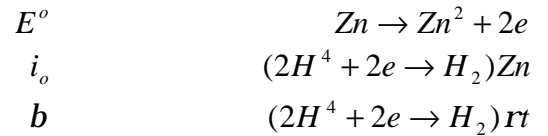
3- فلز فعال با سطح بیشتری از فلز نجیب  $1cm^2 Zn - 10cm^2 pt$

4- فلز فعال - روئین با فلز نجیب

زوج شدن یک فلز اکتیو با یک فلز نجیب با سطح برابر:



فرض می کنیم در اینجا پلاریزاسیون اکتیواسیون داشته باشیم:



داریم:

$$i_o(H^+/H_2)_{Pt} \gg i_o(H^+/H_2)_{Zn} \quad i_o(H^+/H_2)_{Zn}$$

پتانسیل تابع خود واکنش است نه الکترودی که در آن انجام شود.

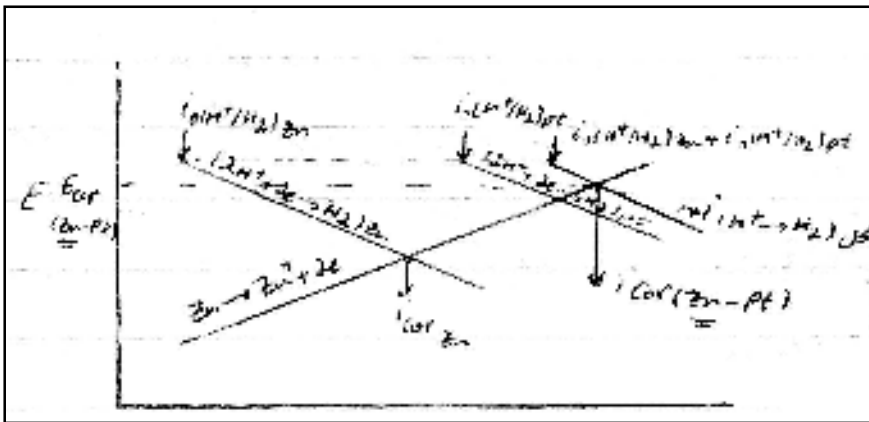
$$E^o(H^+/H_2)_{Pt} = E^o(H^+/H_2)_{Zn} = 0$$

$$E^o_{Zn/Zn^{2+}} < E^o_{H^+/H_2}$$

نجیب تر \* فعالتر

فرض می کنیم  $b$  در  $Pt$  و  $Zn(H^+/H_2)$  برابر باشد. برای پراکندگی در این زوج نمدن پتانسیل خوردگی به پتانسیل های نجیب تر مبدل می کند و سرعت خوردگی نیز بیشتر می شود.

در اینجا فلز نجیب ( $Pt$ ) خورده خم شده و تنها به عنوان یک انتقال دهنده عمل می کند و فلز اکتیو، پاسیو نمی شود. حال خوردگی را در دو زوج



گالوانیکی  $Zn - Pt$ ,  $Zn - Pt$  مقایسه می کنیم.

$(Zn - Pt)_{H_2}$ : در این زوج انحلال  $Zn$  و آزاد شده  $H_2$  را در روی سطوح  $Zn$  و  $Pt$  داریم.

$(Zn - Au)_{H_2}$ : در این زوج انحلال  $Zn$  و آزاد شدن  $H_2$  را در روی سطوح  $Zn$  و  $Au$  داریم:

اولین نکته ای که به نظر می رسد به دست آوردن  $\Delta E$  زوج گالوانی است.

$$E^o_{Zn/Zn^{2+}} = -0.76V \quad \Delta E_1 = 1.2 - (-0.76) = 1.96$$

$$E^o_{Pt/Pt^{3+}} = 1.2V \quad \Delta E_2 = 1.498 - (-0.76) = 2.258$$

$$E^o_{Au/Au^{2+}} = 1.498V \quad \Delta E_1 > \Delta E_2$$

پس آیا می توان گفت که سرعت خوردگی  $Zn$  در زوج گالوانیکی  $Zn - Au$  بیشتر از سرعت خوردگی - در  $Zn - Pt$  چیست؟ خیر. این مسأله از دو جهت غلط است یکی این که  $\Delta E$  نرمی است. ترمودینامیکی، سیستمیکی، ---  $\Delta E$  را باید همچنین واکنش های آندی و کاتدی در نظر گرفت یعنی باید واکنش های از - را بررسی کنیم.

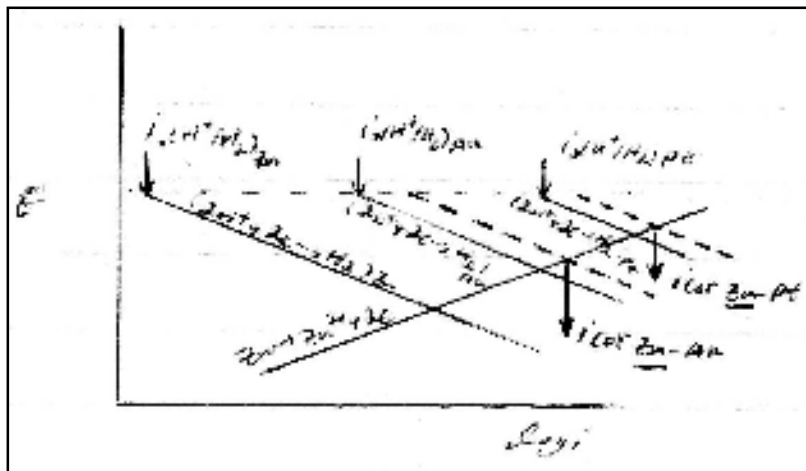
$$(Zn - Pt)_{H_2} \begin{cases} Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e & E^o = -0.76 \\ 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 & E^o = 0 \end{cases} \quad \Delta E = 0.76$$

$$(Zn - Pt)_{H_2} \begin{cases} Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e & E^o = -0.76 \\ 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 & E^o = 0 \end{cases} \quad \Delta E = 0.76$$

چون **Au** و **pt** نجیب هستند تأثیری بر  $\Delta E$  ندارند و تنها حامل الکترون خواهند بود:

**b** ها را یکسان در نظر می‌گیریم تا کار ساده‌تر باشد:

منحنی آندی در هر دو حالت یکسان است و تنها منحنی پلاریزاسیون کاتدی تغییر می‌کند.



$$i_o(H^+ / H_2)_{Zn} = 10^{-10}$$

$$i_o(H^+ / H_2)_{pt} = 10^{-2}$$

$$i_o(H^+ / H_2)_{pw} = 10^{-6}$$

**H** روی **Zn** نیز - می‌شود ولی به مقدار خیلی کمی. با توجه به یکی بودن  $\Delta E$  ولی باز ساده‌تر بودن  $i_{oH^+/H_2}$  در **pt** نسبت به  $i_{oH^+/H_2}$  در **Au** سرعت خوردگی زوج گالوانیکی **Zn-pt** به مراتب بیشتر از سرعت خوردگی **Zn-Au**.

زوج شدن دو فلز فعال در یک محیط اسیدی بدون اکسیژن:

سطوح یکسان از دو فلز (برای یکسان بودن دانسیته جریان)، فقط پلاریزاسیون اکتیواسیون، **b** ثابت (باز گذشت جریان و پلاریزه شدن امکان تغییر **b** وجود در آن و بنز در یک سیستم دیگر ممکن است تغییر کند ولی حالا تراز ثابت می‌گیریم)

زوج گالوانیکی فلز اکتیو **M** با فلز اکتیو **N**:

فرض می‌کنیم فلز **N** اکتیوتر از فلز **M** باشد. در یک محیط اسیدی داریم:

