

برای هر کدام از واکنش‌های - حالت برگشت پذیر را در نظر گرفت بنابراین 8 خط داریم ولی فقط آنها را که نیاز داریم تمام می‌کنیم. با فرض این که $i_o(H^+ / H_2)_N > i_o(H^+ / H_2)_M$ خط پتانسیل مختلط بیان می‌کند که فلز **M** و **N** در زوج گالوانیکی **M-N** در این پتانسیل هستند. **M** و **N** هر دو یک پتانسیل دارند زیرا هستند و در - با هم اند. داریم:

$$i_o(H^+ / H_2)_{pt} \gg i_o(H^+ / H_2)_m \quad 10^{-6} > 10^{-10}$$

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

$$E^o(H^+ / H_2) = E_o(H^+ / H_2)_{zm} = 0$$

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

نحیب‌تر فعالتر

فرض می‌کنیم **b** در **pt** و $Zn(H^+ / H_2)$ برابر باشد برای برآیندگی در این زوج نمودن پتانسیل خوردگی به پتانسیل نحیب تر میل می‌کند و سرعت خوردگی نیز بیشتر می‌شود.

در اینجا فلز نحیب (**pt**) خورده نمی‌شود و تنها به عنوان یک انتقال دهنده عمل می‌کند و فلز اکتیو، پاسیو نمی‌شود. حال خوردگی را در دو زوج گالوانیکی **Zn-Au** و **Zn-pt** مقایسه می‌کنیم.

$(Zn - pt)_{Hce}$: در این زوج انحلال **Zn** و آزاد شدن **H₂** را در روی سطوح **Zn** و **pt** داریم.

$(Zn - Au)_{Hce}$: در این زوج انحلال **Zn** و آزاد شدن **H₂** را در روی سطوح **Zn** و **Au** داریم.

اولین نکته‌ای که به نظر می‌رسد به دست آوردن ΔE زوج گالوانیکی است.

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

$$E^o_{pt/Au^{2+}} = 1.2n \quad \Delta E_2 = 1.498 - (-0.76) = 2.258$$

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

پس آیا می‌توان گفت که سرعت خوردگی **Zn** در زوج گالوانیکی **Zn-Au** بیشتر از سرعت خوردگی منحنی در **Zn-pt** است؟ خیر. این مسأله از دو جهت غلط است یکی این که ΔE - ترمودینامیکی، سیستمیکی، در ثانی ΔE را باید بدین واکنش‌های آندی و کاتدی در نظر گرفت یعنی باید واکنش‌های احیا را بررسی کنیم.

$$(Zn - pt)_{Hce} \begin{cases} Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e & E^o_b = -0.76 \\ i_o & \Delta E = 0.76 \\ 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 & E^o_o = 0 \end{cases}$$

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

اصل کلی هنگامی که دو فلز فعال باشند:

اگر دو فلز اکتیو را با هم زوج گالوانیکی کنیم: سرعت خوردگی فلز اکتیو تر بیشتر می‌شود و سرعت خوردگی فلز با فعالیت کمتر کاهش می‌یابد:

این اصل اساس حفاظت کاتدی با استفاده از آند فدا شونده مثل **Fe-Zn** می‌باشد.

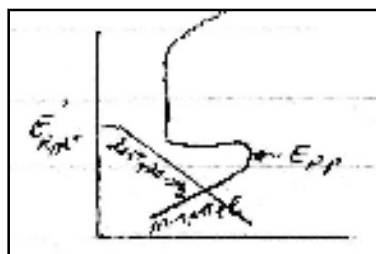
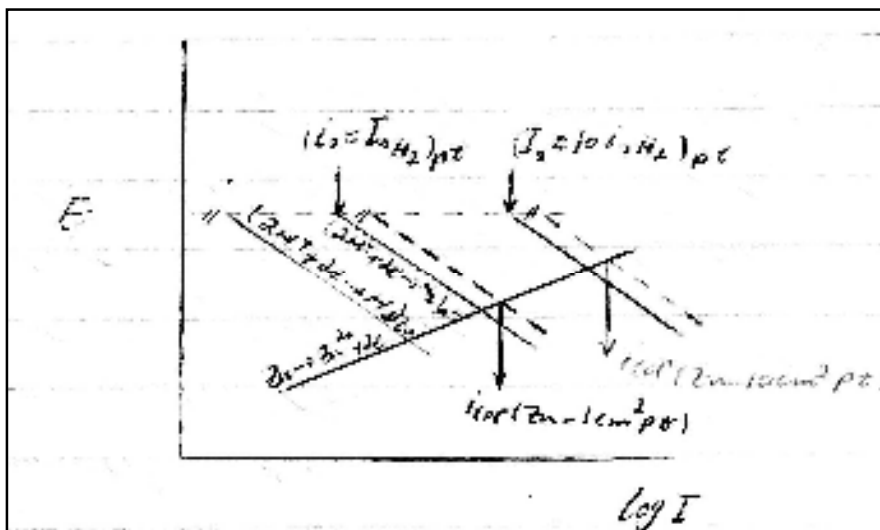
فلز **M** در اینجا احیا نمی‌شود تا در برآیندگی منحنی کاتدی را وارد کنیم. زیرا هنگامی وارد برآیند می‌شود که **E** کمتر از $E^o_{M/Mt}$ باشد که در عمل اتفاق نمی‌افتد.

زوج شدن فلز فعال با فلز نجیب با سطح بیشتر فلز نجیب:

$$1\text{cm}^2\text{Zn} - 10\text{cm}^2\text{pt}$$

$$\begin{cases} (\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e)_{1\text{cm}^2} & \rightarrow i_o = I_o \\ (2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2)_{\text{pt}, 1\text{cm}^2} & \rightarrow (i_o = I_o \text{H}_2)\text{pt} \end{cases}$$

$$\begin{cases} (\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e)_{1\text{cm}^2} & \rightarrow i_o = I_o \\ (2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2)_{\text{pt}, 10\text{cm}^2} & \rightarrow (I_o = 10i_o \text{H}_2)\text{pt} \end{cases}$$



زوج گالوانیکی یک فلز اکتیو - پاسیو با یک فلز نجیب:

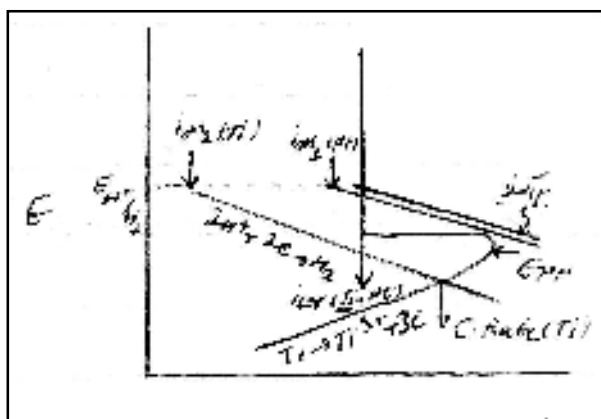
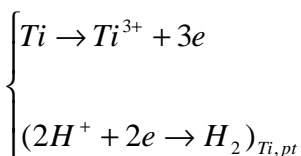
این مورد خود شامل دو تست می شود.

1- $E_{OR/R+} < R_{pp}$ احیا شونده β سرعت خوردگی زیادتر می شود.

2- $E_{OR/R+} < R_{pp}$ امکان روئین شدن خود به خود اکتیو-پاسیو وجود دارد.

حالت اول $E_{R/R+} > E_{pp}$

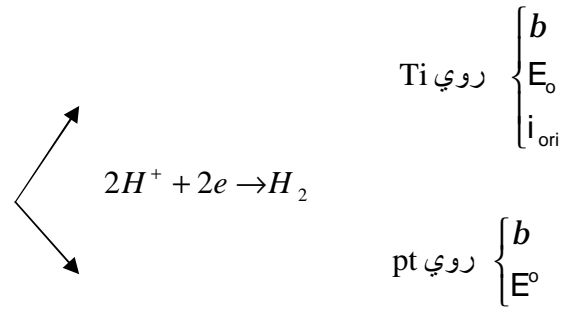
به عنوان مثال $(T1 - pt)_{H+}$ را بررسی می کنیم.



دیده می شود که دو حالتی که جزء اکسید کننده نداریم در محیط اسیدی بدون هوا یا در حالتی که زوج گالوانیکی نداریم. در نمودار یکدیگر را - ناحیه اکتیو Ti قطع می کند.

به عبارتی در این حالت از مکان پاسیو شدن Ti وجود ندارد.

حال فرض می کنیم که زوج گالوانیکی ایجاد می کنیم.

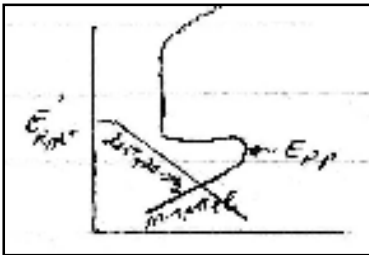


b را ثابت در نظر می‌گیریم E^0 ارتباطی به یک پتانسیل که نیدروژن روی منحنی آزاد می‌شود برخورد سپس E^0 برابر است. ولی i_0 آزاد شدن هیدروژن روی --- به مراتب بیشتر از i_0 آزاد شدن هیدروژن روی Ti است.

دیده می‌شود که در این حالت Ti پاسیو می‌شود و دو نمودار یکدیگر را در ناحیه پاسیو قطع می‌کنند. دقت کنید ممکن است این اتفاق نیفتد، این امر بستگی به سطح پلاتین خواهد داشت ولی اگر سطح یک به یک باشد، حتماً در ناحیه پاسیو قطع می‌شود.

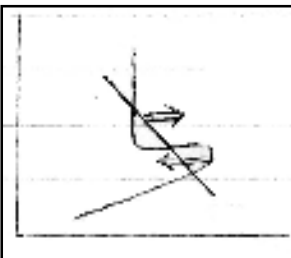
حالت دوم $E_{RR}^+ < E_{pp}$

در این حالت داریم $(M-pt)_{H^+}$ دیده می‌شود که در این حالت سرعت خوردگی بیشتر خواهد شد.



این امر اساس ساخت فولادهای ضد زنگ است که به صورت پاسیو درمی‌آیند. این موضوع اساس تشکیل و تولید آلیاژها برای جلوگیری از خوردگی است. **Fe-15%4.8%** از این مکانیزم پیروی می‌کند، تابحال منحنی آندی را - ثابت در نظر گرفتیم ولی در عمل منحنی آندی هم جابجا خواهد شد.

✓ در فلزات اکتیو - پاسیو برای پاسیو یا روئین شدن خود بخود باید نمودار واکنش کاتدی از سمت راست نقطه $E_{pp} - I_{cri}$ عبود کند.



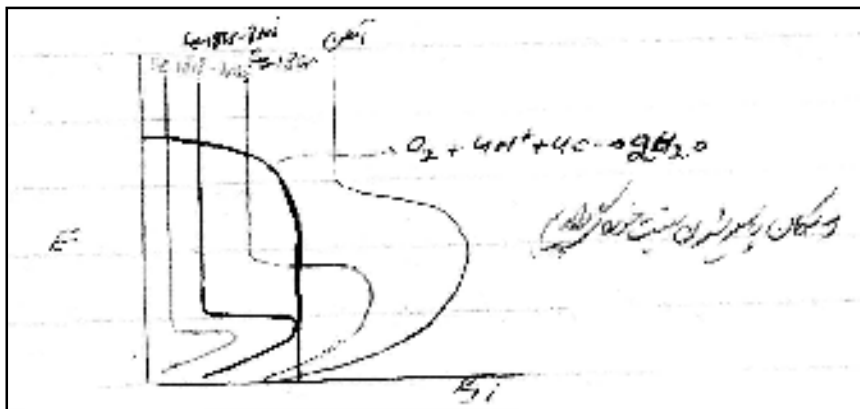
یک سری از پارامترها روی واکنش کاتدی اثر می‌گذارد و یک سری روی نقطه (i_c, E_{pp}) اثر می‌گذارد. به عنوان مثال اضافه کردن Cr موجب انتقال نقطه به سمت چپ خواهد شد هر عاملی که سخت کاتدی را به سمت راست و منحنی آندی را به سمت چپ ببرد امکان پاسیو شدن را بیشتر می‌کند.

توسعه آلیاژها:

شامل اضافه کردن عناصر آلیاژی جهت تشکیل فیلم پاسیو و پایداری آن است.

I_{crit}	ترکیب شیمیایی
10^5 mA/cm^2	Fe
$2 \times 10^4 \text{ mA/cm}^2$	Fe - 18cr
10^2 mA/cm^2	Fe - 18cr - 8Ni
	1N H₂So₄

اگر در شرایط معمولی خوردگی فولاد را در این محیط در نظر بگیریم، نیاز به مقدار اکسیژن برای تشکیل فیلم پاسیو داریم. با افزایش غلظت اسید منحنی درباره و به سمت راست کشیده می‌شود و لذا برای فولاد **18/8** هم امکان خوردگی هست گر چه هنوز اکسیژن

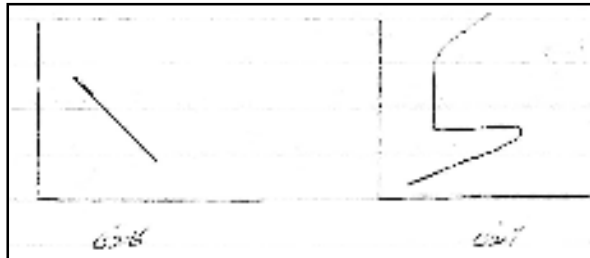


داریم.

اضافه کردن $Mo2\%$ باعث کشیده شدن سختی آندی به سمت راست می‌شود. در چنین شرایطی امکان استفاده از این آلیاژها در غلظتهای بیشتر اسید وجود دارد. در اسید IN و در دمای $90^{\circ}C$ باز هم خطر خوردگی وجود خواهد داشت. حفاظت کاتدی و حفاظت آندی:

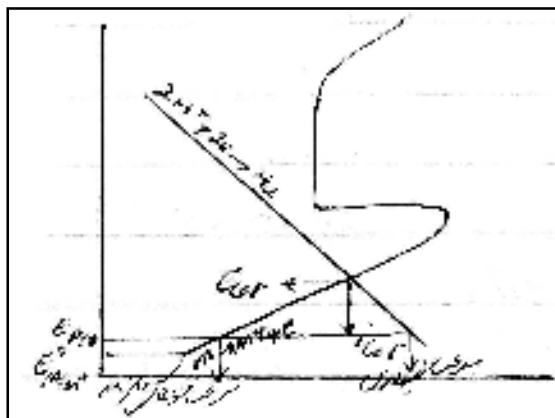
مثال: یک فلز اکتیو - پاسیو در یک محیط خوردنده‌ای که واکنش کاتدی تابع پلاریزاسیونناکتیواسیون باشد.

برای حفاظت کاتدی لازم نیست فلز اکتیو پاسیو باشد.



با فرض داشتن خوردگی در شرایط معمولی (یعنی واکنش کاتدی و آندی همدیگر را در ناحیه اکتیو منحنی آندی قطع کنند) دقت الکترون روی تجهیزات فرستاده شده پتانسیل به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر خواهد رفت. تغییر پتانسیل خوردگی در اثر اعمال یک پتانسیل منفی، حفاظت کاتدی است.

اگر E_{cor} به E_{rw} (برگشت پذیر) برسد، واکنش به صورت برگشت پذیر انجام می‌شود و خوردگی کاملاً حذف می‌گردد. E_{cor} همواره پتانسیل



تجهیزات است.

به چند دلیل E_{cor} را برابر E_{rw} قرار نمی‌دهیم:

- 1- مقدار E_{cor} همواره ثابت نیست و با تغییر شرایط و پارامترهای محیط تغییر خواهد کرد.
- 2- نیاز به این که حتماً به E_{rw} برسیم نیست بلکه در خواص E_{rw} خوردگی در حد قابل قبول کاهش می‌یابد.
- 3- رسیدن به E_{rw} مستلزم اعمال جریان / پتانسیل زیاد است که هزینه زیادی را موجب می‌شود.
- 4- در حفاظت کاتدی معمولاً روی تجهیزات هیدروژن آزاد می‌شود، هر چقدر E تجهیزات کمتر باشد هیدروژن /؟؟؟؟ شده بیشتر است و خطر جذب هیدروژن و تردی هیدروژنی بیشتر خواهد بود (مخصوصاً در فولادهایی با استحکام بالا یا آلیاژهای تیتانیوم) در اینجا سرعت واکنش‌های کاتدی و آندی برابر نیست. تفاوت ایندو مقدار همان جریان اعمال شده از بیرون است.

$$i_{app} = i_c - i_a$$

$$P = \sum R \cdot I^2 \text{ توان منبع } \Delta v = I \cdot \sum R \text{ DC پتانسیل مورد نیاز}$$

$$I_{app} = i_{app} \cdot A$$

در این حالت i_c بیشتر از i_a است پس تفاضل اینها یک جریان کاتدی است.

هر چقدر i_{app} بیشتر باشد به پتانسیل دور سیبل نزدیکتر می شویم و سرعت خوردگی کمتر می شود. در حفاظت آندی بر خلاف حفاظت کاتدی پتانسیل را زیاد می کنیم تا به ناحیه پاسیو برسیم.

سرعت واکنش کاتدی کم می شود و سرعت واکنش های آندی ابتدا زیاد می شود با افزایش پتانسیل در هر لحظه بر خلاف حالت قبل داریم:

$$i_{app} = i_a - i_c$$

i_{app} مقدار دانستیه جریانیاست که باید اعمال کنیم تا به یک پتانسیل مثبت برسیم.

حداکثر جریان اعمالی وقتی است که $i_a = i_{crit}$ باشد.

$$(i_{opp})_{max} - i_{crit} - i_c$$

برای تشکیل فیلم پاسیو نیاز به این دانستیه جریان است.

در این لحظه فیلم پاسیو تشکیل شده و $\sum R$ زیاد می شود.

وقتی $\sum R$ یکباره زیاد شد با پتانسیل ثابت، کم می شود تا به $i_{passive}$ برسد

$$\downarrow \downarrow i = \frac{N}{\sum R \uparrow \uparrow}$$

در لحظه تشکیل فیلم پاسیو داریم: $i_{app} = i_p - i_c$

یعنی جزء همان i_a خواهد شد.

از این لحظه به بعد با افزایش پتانسیل $i_{passive}$ ثابت است ولی واکنش کاتدی با سرعت بیشتری انجام می شود در حوالی E_{rw} واکنش:

$$i_{app} = i_p - i_c H^+ / H_2$$

با تقریب می توان گفت:

$$i_{app} = i_p = i_{cor}$$

بهترین مزیت حفاظت آندی است که جریان خوردگی همان جریان اعمال شده است.

در حفاظت آندی دو جریان قابل توجه داریم

1- جریان که باید اعمال کنیم تا فیلم پاسیو را تشکیل دهیم. $i_{max} = i_{wit} - i_c$

2- جریانی که باید اعمال کنیم تا فیلم پاسیو را حفظ کنیم.

در حفاظت آندی پتانسیل اعمال می کنیم تا امکانات جریان داشته باشیم.

محدودیت های حفاظت آندی:

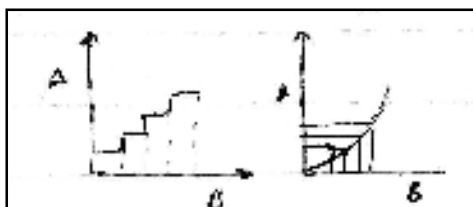
اگر فیلم پاسیو در حین حفاظت، خسارت مکانیکی دید، امکان ترسیم آن نسبت و باید از اول عملیات را طی کرد.

این نوع حفاظت مخصوص فلزات اکتیو پاسیو است.

رسم نمودارهای پلاریزاسیون:

روش گالوانواستاتیکی: از یک منبع تغذیه DC و I (جریان) اعمال می کنیم و V پتانسیل را می خوانیم.

روش پتانسیواستاتیکی: پتانسیل را اعمال می کنیم و جریان را می خوانیم.

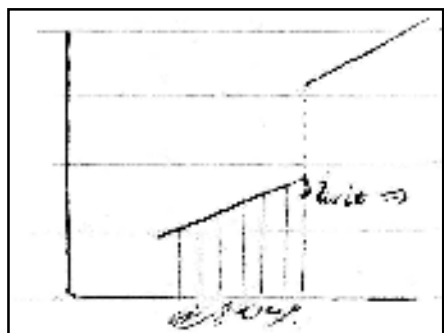


فرق روش استاتیکی و دینامیکی آن است که در روش استاتیکی اگر بخواهیم آن را بر حسب B رسم کنیم، مقادیر B را اعمال می کنیم تا بحال تعادل برسم از تعادل صد درصد حال مقادیر A را می خوانیم؟؟؟؟ در روش دینامیکی بطور ممتد مقادیر B را اعمال می کنیم زمان نمی دهیم بلکه در همان لحظه در B را اعمال کردیم را به صورت لحظه ای می خوانیم.

روش پتانسیو استات هم برای فلزات اکتیو و هم برای فلزات اکتیوو هم برای فلزات اکتیو - پاسیو می توان استفاده کرد.

روش پتانسیو استات فقط برای فلزات اکتیو، منحنی کاتدی فلزات اکتیو - پاسیو به کار می رود.

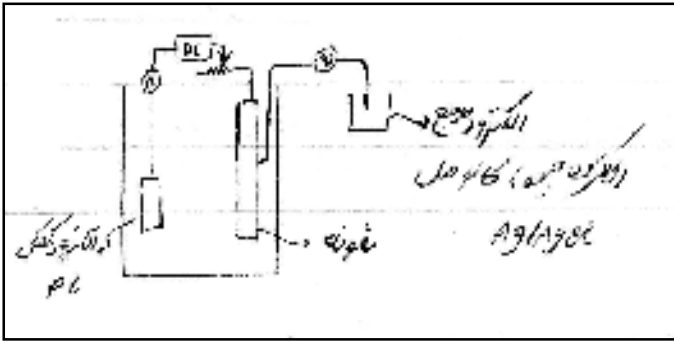
در این روش منحنی آندی فلزات اکتیو پاسیو بدست نمی آید.



ولی داریم جریان را زیاد کنیم،
موقعی جریان کم می‌شود که جریان تابع باشد.
منطقه پاسیو را از دست می‌دهیم و وارد ناحیه پاسیو خواهیم شد ولی در روش گالو از استات با این شکل مواجه خواهیم شد.

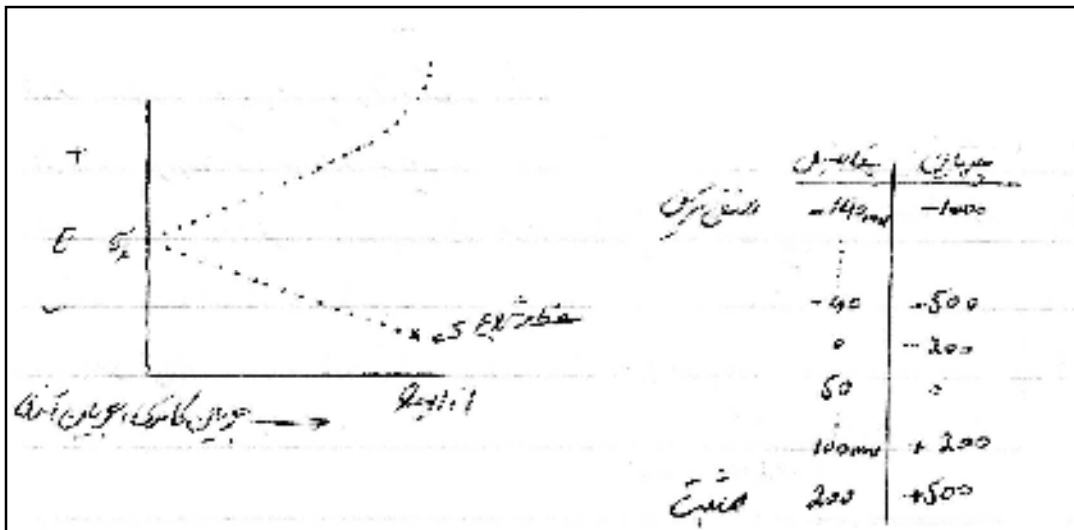
روش اکستراپولاسیون تافل (روش تافل) Tafel (extiapolation):

نمونه را به قطب منفی DC متصل می‌کنیم معنی نمونه کاتد می‌شود.



- 1- اعمال جریان زیاد کاتد را داریم \Leftarrow پتانسیل کاتدی زیاد داریم (پتانسیل منفی زیاد)
- 2- جریان را کاهش می‌دهیم، هر چه جریان کمتر شود پتانسیل مثبت‌تر می‌شود.

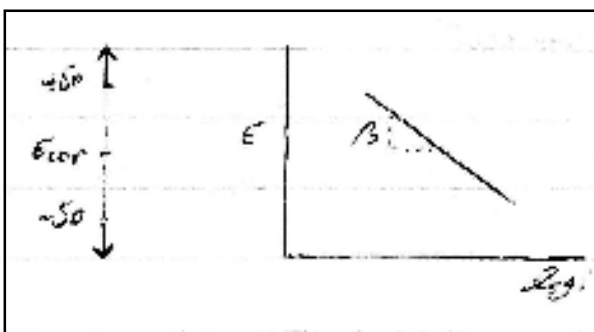
در نمودارهای پلاریزاسیون اگر $E - \log|i|$ رسم شده در پتانسیل‌های خارج از محدوده $\pm 50mV$ نسبت بر $Error$ رسم شود، در پتانسیل‌های



خارج از محدوده $\pm 50mV$ نسبت به E_{cor} ، E بر حسب $\log i$ خطی است.

واحد B (Volt/decade)

مقدار B ثابت است.



روش پلاریزاسیون خطی:

در این روش دیده شده است که در محدوده $\pm 50mV$ نسبت به

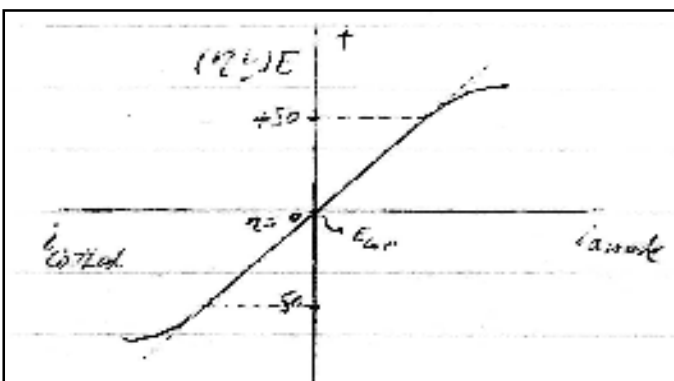
$E-I$ خطی است.

را مرکز مختصات در نظر می‌گیریم.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R$$

مقاومت پلاریزاسیون

$$R = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.3 Li_{cor}(b_a + b_c)}$$

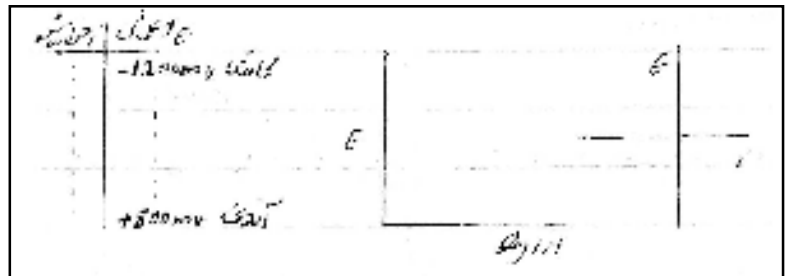
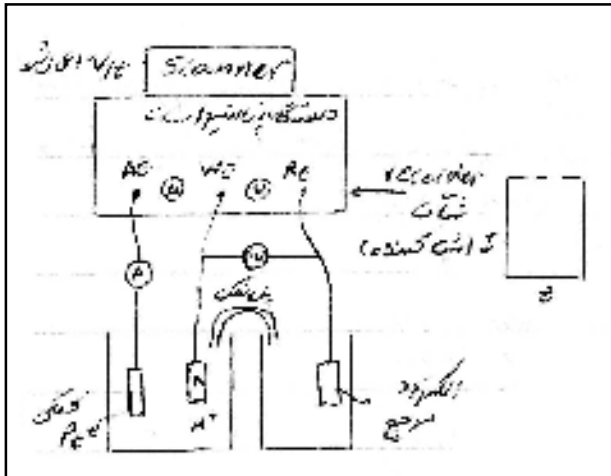


b: ضریب تافل i_{cor} : دانستیه جریان خوردگی

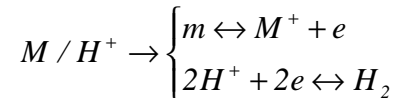
$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{0.026}{i_{cor}}\right) b_a = b_c = 0.12$$

روش پتانسیم استاتیک:

از دستگاهی بنام پتانسیو استات استفاده می کنیم یک پتانسیل ثابت را اعمال می کنیم مقدار جریان و پتانسیل را خودش نشان می دهد اما برای اطمینان خودمان از ؟؟؟؟ استفاده می کنیم
Scanner می تواند پتانسیل مورد نیاز را در یک نرخ ثابت اعمال کند

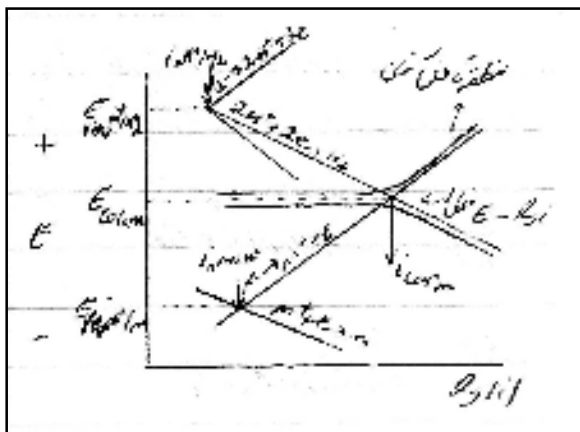


فرض کنید خوردگی فلز **M** را در یک محیط اسیدی بررسی می کنیم.

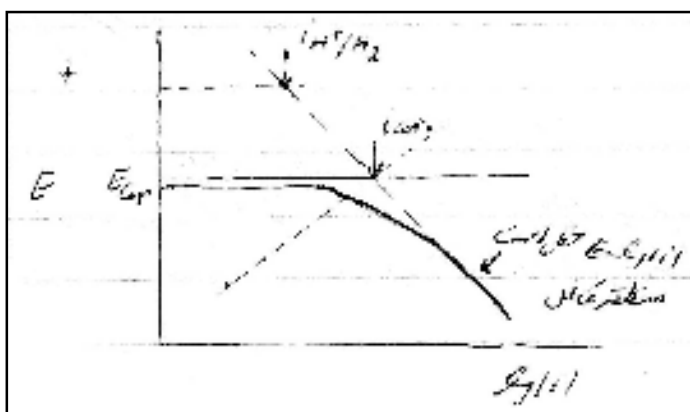


وقتی منحنی پلاریزاسیون رسم می کنیم، از خیلی کاتدی و **E** خیلی منفی شروع می کنیم داریم.

اگر $E_{rev} H^+$ را داشتیم می توان $i_o^{2H^+/H_2}$ را بدست آورده برای یافتن i_o^{M/M^+} نیاز به شاخه آندی داریم.



در روش پلاریزاسیون خطر نمی توان i_o ها را بدست آورده .



منحنی کاتدی برای بدست آوردن سرعت خوردگی مناسبتر است چون ممکن است منحنی انرژی تحت تأثیر