



دانشگاه صنعتی شریف
دانشکده مهندسی شیمی و نفت

جزوه درسی

خوردگی در صنایع پتروشیمی

دکتر مرتضی بقالها

۱۳۸۵/۶/۱

فهرست مطالب

۱	مقدمه‌ای درباره خوردگی (خوردگی و اهمیت آن)
۳	مفاهیم اساسی در خوردگی
۶	انواع پیل‌ها
۸	واحدهای اندازه‌گیری میزان خوردگی
۹	انواع خوردگی
۱۴	تمایل به خوردگی و پتانسیل الکترودها
۱۵	معادله نرنست و محاسبه پتانسل نیم سلول
۱۶	الکتروود استاندارد هیدروژن
۱۸	محاسبه نیروی محرکه سلول
۲۲	جدول نیروی محرکه الکتریکی
۲۴	سری گالوانیکی
۲۶	الکترودهای استاندارد ثانویه (الکترودهای مقایسه‌ای)
۲۸	اثر دما بر روی پتانسیل شیمیایی
۳۰	پلاریزاسیون و نرخ خوردگی
۳۴	علل پلاریزاسیون
۴۳	نمودارهای پلاریزاسیون خوردگی فلزات
۴۵	تاثیر پلاریزاسیون در میزان خوردگی
۴۶	محاسبه سرعت خوردگی با استفاده از جدول پلاریزاسیون
۴۷	حفاظت کاتدی
۵۱	طراحی سیستم‌های حفاظت کاتدی (آند قربانی شونده)
۵۳	اندازه‌گیری پتانسیل به عنوان معیاری از حفاظت کاتدی
۵۴	جدول تناوبی عناصر - ضریب اکتیویته برخی محلول‌ها

مقدمه‌ای درباره خوردگی (خوردگی و اهمیت آن)

یکی از مباحث بسیار مهم علمی، فنی و اقتصادی که کمتر از یکصد سال است توجه دانشمندان و محققان را به خود جلب نموده و مطالعات بسیار زیادی بر روی آن انجام گرفته و تاکنون نیز ادامه دارد، موضوع خوردگی (Corrosion) است. خوردگی در موارد متعددی مانند خوردگی در مواد عمرانی (بتن، سرامیک، سیمان و ...)، در مواد پلیمری و به ویژه در مواد فلزی می‌تواند مطرح باشد. به دلیل اهمیت و کاربرد بیشتر خوردگی فلزات برای دانشجویان رشته مهندسی شیمی، این موضوع محور اصلی این نوشتار را تشکیل می‌دهد.

جهت درک و بررسی این پدیده، در نظر گرفتن اصول و مبانی خوردگی و نظریه الکتروشیمیایی واکنش‌های خوردگی از یک سو و توجه به اهمیت فلزات و آلیاژها در بین مواد و مصالح صنعتی از سوی دیگر، ضرورت آشنایی با الکتروشیمی و متالورژی فیزیکی را روشن می‌سازد. در این راستا، محققین و پژوهشگران خوردگی به مطالعه مکانیزم‌های خوردگی پرداخته، علل آنها را یافته و راه‌های جلوگیری یا به حداقل رساندن خسارات و صدمات را پیشنهاد می‌نمایند.

تعریف خوردگی

با توجه به دیدگاه‌ها و تخصص‌های مختلف دانشمندان و محققانی که در این زمینه به مطالعات اصولی پرداخته و نظریه‌های خود را ارائه نموده‌اند، در بیان مفهوم خوردگی تعاریفی مختلف و با شباهت‌هایی کم و بیش اظهار شده است. اگر بخواهیم تعریف جامعی که دربرگیرنده کلیه نکات این تعاریف باشد ارائه دهیم، می‌توان از بیان زیر استفاده کرد.

خوردگی عبارت است از انهدام، فساد، تغییر و یا دگرگونی در خواص و مشخصات مواد (عموماً فلزات) به علت کنش آن‌ها با محیط اطراف.

یادآوری می‌گردد که اصطلاح زنگ‌زدگی (Rusting) فقط در مورد آهن و فولادها آن هم به وسیله آب و اکسیژن باید به کار برده شود. زیرا منظور از زنگ (Rust) همان اکسید هیدراته آهن $Fe(OH)_3$ می‌باشد که معمولاً یک لایه همگن بر روی آهن تشکیل می‌دهد. فلزات غیر آهنی خورده و اکسید می‌شوند ولی زنگ نمی‌زنند.

عوامل موثر در واکنش‌های خوردگی

از مهم‌ترین عواملی که در واکنش‌های خوردگی دخالت موثر دارند عبارتند از:

درجه حرارت

افزایش درجه حرارت موجب ازدیاد میزان و سرعت خوردگی می‌شود. حتی زمانی که درجه حرارت قسمت‌های مختلف از قطعه معینی متفاوت باشد، عموماً آن قسمت که درجه حرارتش بیشتر است در معرض خطر بیشتر خوردگی قرار دارد.

اختلاف پتانسیل

در حالی که فلزات غیر همجنس و متصل به هم در محیط مشترکی قرار گرفته باشند به علت اختلاف پتانسیل موجود بین الکترودها (مثلا دو فلز روی و آهن در آب نمک) فلزی که در جدول سری گالوانیکی بالاتر است (پتانسیل کمتر دارد) آند بوده و خورده می‌شود که در نتیجه این عمل فلز دیگر را از خوردگی محافظت می‌نماید. باید توجه داشت اگر اتصالی بین دو فلز برقرار نباشد، خوردگی در هر دو فلز اتفاق می‌افتد.

شرایط سطحی

شروع و سرعت خوردگی در مورد سطح صیقلی و تمیز فلزات نسبت به سطوح زبر و خشن و یا سطوحی که دارای فیلم‌های سطحی بوده و یا دیگر مواد خارجی در آن حضور داشته باشد، به شدت تغییر می‌کند.

تنش

مواد و قطعات در شرایطی که تحت تنش‌های کششی بوده و در معرض محیط‌های خورنده قرار می‌گیرند، شدیدتر و سریعتر از بین می‌روند. زمانی که تنش‌ها در حدود (یا بیش از) حد ارتجاعی خود باشند، این وضعیت تشدید می‌گردد.

فشار

بررسی‌ها و مطالعات نشان داده‌اند که فشار عامل موثری بر روی واکنش‌های شیمیایی و اکسیداسیون مواد می‌باشد. از این رو این کمیت را نیز باید به دقت مورد توجه قرار داد (البته تاثیر این پارامتر کمتر از دما است).

خواص فلزی

توجه به خواص و مشخصات متالورژیکی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. ساختمان بلوری، مرز دانه‌ها، خواص مکانیکی اختصاصی فلزات و آلیاژها، روش‌های ریخته‌گری، عملیات حرارتی و ترکیب شیمیایی آلیاژها از عوامل مهم و موثری هستند که مدنظر قرار می‌گیرند.

ناخالصی‌های محیطی

وجود ناخالصی‌های مختلف در محیط عامل بسیار مهمی بوده و اثرات گوناگونی بر روی خوردگی می‌گذارد. عوامل فراوان دیگری هم وجود دارند که بر خوردگی اثر دارند، اما به دلیل اهمیت کمتر در اینجا مطرح نمی‌شوند.

در پایان برای هرچه بهتر نمایاندن اهمیت خوردگی و لزوم جلب توجهات بیشتر نسبت به این پدیده مخرب و خطرناک و هزینه آفرین و نیاز مبرم به اقدامات اساسی و پیشگیرانه به ذکر چند مثال و نیز آمار و ارقامی که در این زمینه به چاپ رسیده است می‌پردازیم:

در سال ۱۹۴۶ توسط پرفسور یولیگ خسارات مالی ناشی از خوردگی در آمریکا در حدود ۵/۵ میلیارد دلار در سال تخمین زده شد. در سال ۱۹۶۶ لیختن اشتاین در موسسه ملی استانداردها (N.B.S.) مقدار این خسارات را در آمریکا در حدود ۱۰ میلیارد دلار در سال ارزیابی نمود.

این ارزیابی‌ها فقط شامل زیان‌های مستقیم چون هزینه عملیات محافظتی و تعویض مواد خورده شده می‌باشد و زیان‌های مالی غیرمستقیم چون نگهداری، تلفات جانی، انفجار، از دست دادن محصول و بسیاری از این قبیل موارد در آنها گنجانده نشده است. (در سال ۱۹۸۸، میزان کل خسارات ناشی از خوردگی در آمریکا مبلغی بالغ بر ۴۰۰ میلیارد دلار در سال تخمین زده شد.)

در انگلستان زیان‌های خوردگی در سال ۱۹۷۲ با رقم ۱/۳۶۵ میلیارد پوند در سال گزارش شد. بررسی‌هایی که در کشورهای مختلف و با روش‌های متفاوت صورت گرفته نشان می‌دهند که هزینه و خسارات ناشی از خوردگی در حدود ۲ الی ۴ درصد تولید ناخالص ملی است که در حدود ۲۵ درصد از آن را می‌توان با اعمال روش‌های مناسب کنترل خوردگی، کاهش داد.

مفاهیم اساسی در خوردگی

ابتدا چندین تعریف اساسی که در واکنش‌های الکتروشیمیایی و خوردگی کاربرد اساسی دارند را بیان می‌کنیم.

پیل گالوانیک (Galvanic cell)

با قرار دادن دو هادی جریان برق در داخل یک الکترولیت و برقراری یک مدار خارجی بین دو هادی، پیل گالوانیک به وجود می‌آید. در این پل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌گردد.

کاتد (Cathode)

الکترودی که در آن احیا شیمیایی رخ می‌دهد یا جریان مثبت از الکترولیت وارد آن می‌گردد، کاتد نامیده می‌شود.

آند (Anode)

الکترودی که در آن اکسیداسیون شیمیایی رخ می‌دهد یا جریان مثبت از آن وارد الکترولیت می‌گردد، آند نامیده می‌شود.

یون (Ion)

در دخل الکترولیت جریان به وسیله حامل‌های منفی و مثبت منتقل می‌شود که آن‌ها را یون می‌گویند.

کاتیون‌ها (Cations)

یون‌هایی هستند که در هنگام برقراری جریان در پیل به طرف کاتد حرکت می‌کنند و همواره دارای بار الکتریکی مثبت می‌باشند.

آنیون‌ها (Anions)

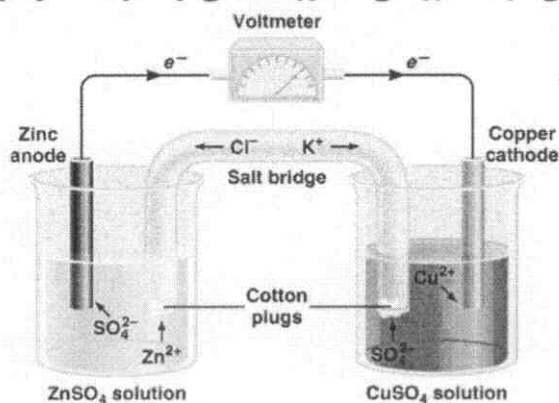
یون‌هایی هستند که در هنگام برقراری جریان الکتریکی در پیل به طرف آند حرکت می‌کنند و همواره دارای بار الکتریکی منفی هستند.

در پیل‌های گالوانیک، کاتد قطب مثبت و آند قطب منفی است. اما بهتر است که کاتد و آند را به جای آنکه به عنوان الکترودهای مثبت و منفی به خاطر بسپاریم، کاتد را به عنوان الکترودی که جریان از الکترولیت وارد آن می‌شود و احیا در آن صورت می‌گیرد و آند را به عنوان الکترودی که اکسید شده و جریان برق از آن خارج شده و به الکترولیت می‌رود، در نظر بگیریم.

چه در پیل‌های الکتريکی (الکترولیز) و چه در پیل‌های گالوانیکی عمل اکسیداسیون در آند صورت می‌گیرد. تفاوت اصلی آن است که در الکترولیز به دلیل خود به خودی نبودن واکنش جریان الکتريکی اعمال شده از خارج موجب عمل اکسیداسیون (خوردگی فلز) می‌شود در حالی که در پیل‌های گالوانیکی، جریانات الکتريکی ناشی از اختلاف پتانسیل دو فلز غیر هم جنس می‌باشند. در پیل‌های الکتريکی آند قطب مثبت (+) و در پیل‌های گالوانیکی آند قطب منفی (-) است.

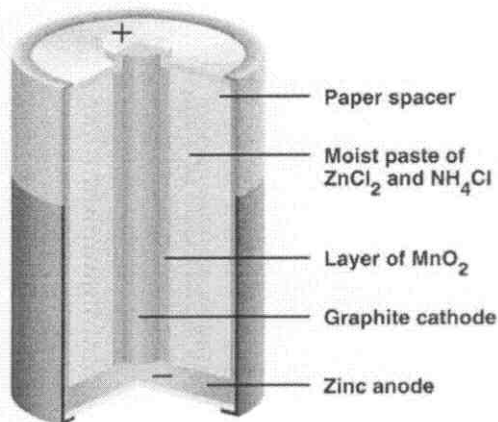
البته باید گفت که برای انجام واکنش الکتروشیمیایی در پیل گالوانیک هم باید ارتباط خارجی (توسط سیم) و هم ارتباط داخلی (به وسیله الکترولیت یا محیط دیگری که به عنوان الکترولیت عمل کند) برقرار شود. اساساً خوردگی الکتروشیمیایی نیازمند چهار عامل اصلی و اولیه می‌باشد که عبارتند از: آند، کاتد، الکترولیت (مدار داخلی)، مدار الکترونی (مدار خارجی).

حذف هر یک از این عوامل می‌تواند خوردگی الکتروشیمیایی را متوقف سازد و این اولین اصل در کنترل خوردگی است.



شکل ۱- نمونه یک پیل گالوانیک

انواع باتری‌های که تاکنون با آن سروکار داشته‌ایم، مثال‌هایی از پیل گالوانیک هستند که ما در این قسمت به دو مورد آن‌ها به طور مختصر اشاره می‌کنیم.

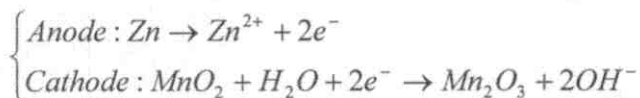


باتری‌های معمولی (Carbon - Zinc battery)

شمایی کلی از باتری‌های معمولی در شکل دیده می‌شود.

شکل ۲- باتری معمولی (Carbon - zinc battery)

در باتری‌های معمولی واکنش‌های آندی و کاتدی به صورت زیر می‌باشند:

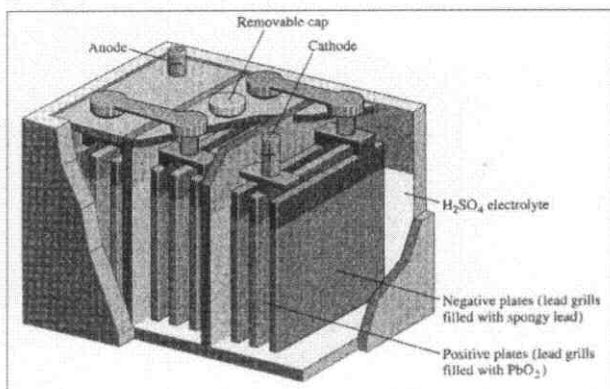
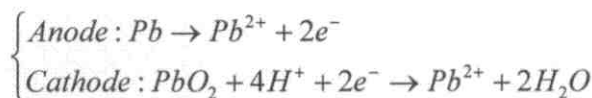


در این باتری‌ها، الکترولیت شامل یون‌های NH_4^+ , Cl^- , Zn^{2+} می‌باشد. از آنجا که MnO_2 به تنهایی هادی الکترون نیست، ذرات بسیار ریز کربن در این قسمت وجود دارد که تشکیل یک شبکه داده و یک هادی الکترولیتی به وجود می‌آورند و باعث می‌شوند که الکترون‌هایی که از آند به کاتد گرافیتی می‌رسد بتوانند از MnO_2 عبور کرده و به شبکه الکترولیت (کلرید روی و کلرید آمونیوم) برسند. $ZnCl_2$ و NH_4Cl باعث می‌شوند که ارتباط یونی در داخل پیل به وجود آید و مدار الکترونی کامل گردد.

کاغذ خیس از واکنش مستقیم آند (روی) با MnO_2 جلوگیری می‌کند تا بدین طریق از ایجاد یک مدار داخلی جلوگیری کند. مرطوب بودن این کاغذ ارتباط یونی درون پیل را برقرار می‌سازد. به عبارت دیگر این کاغذ به دلیل خاصیت هدایت یونی که دارد باعث می‌شود که واکنش‌های کاتدی و آندی به طور مستقیم در درون پیل با هم الکترون مبادله نکنند و این الکترون در مدار خارجی جریان پیدا کرده و تولید ولتاژ نماید.

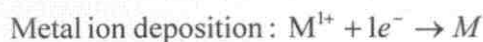
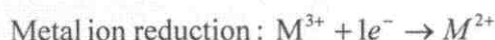
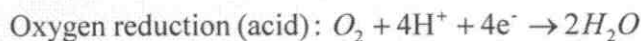
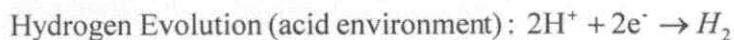
یک نوع باتری معروف دیگر، باتری ماشین یا Lead-acid battery می‌باشد که سرب در آن آند و اکسید سرب فشرده شده در شبکه‌های فلزی کاتد آن را تشکیل می‌دهند. اسیدسولفوریک در این باتری نقش الکترولیت را ایفا می‌کند. شکل زیر نمایی از این باتری را نشان می‌دهد. ولتاژ این باتری حدود ۲/۰۴ ولت بوده و قابلیت شارژ دارد. برای تامین برق خودرو از یک مجموعه شش تایی از این باتری‌ها استفاده می‌شود.

در این باتری واکنش‌های آندی و کاتدی به صورت زیر می‌باشند:



شکل ۳- باتری ماشین (Lead - acid battery)

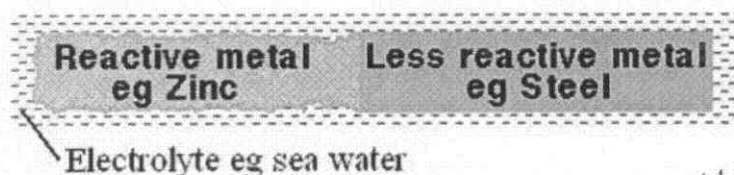
واکنش‌های الکتروشیمیایی در محیط‌های مختلف با یکدیگر تفاوت دارد که توجه به این تفاوت‌ها ضروری است.



انواع پیل‌ها (Types of cells)

۱- پیل‌های الکترودهای غیرمشابه (Dissimilar Electrode Cells)

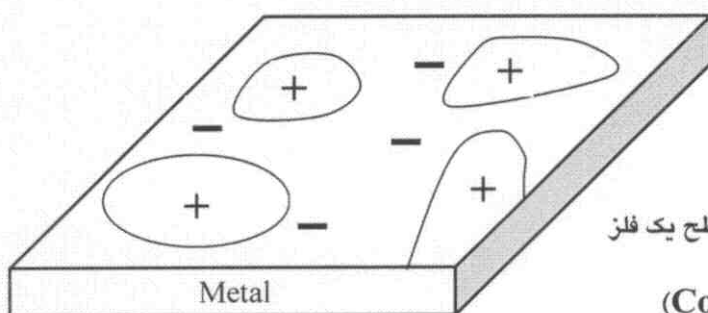
هنگامی که دو فلز به هم اتصال داشته باشند بدون آنکه بین آن‌ها عایقی باشد و محلولی که بالقوه خورنده باشد تا از لحاظ یونی آن‌ها را به هم ربط دهد در این صورت یک پیل الکتروشیمیایی تشکیل می‌شود که بین آن‌ها واکنش‌های اکسیداسیون و احیا رخ می‌دهد.



شکل ۴- پیل الکترود غیرمشابه

البته این موضوع می‌تواند برای یک فلز به تنهایی نیز در صورتی که شرایط زیر را دارا باشد، اتفاق بیافتد. الف- اگر فلز به صورت ذرات دانه‌ای به هم پیوسته شده باشد، در این صورت مرز بین دانه‌ها چون از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است، قسمت‌های خورده شونده می‌باشند و واکنش آندی انجام می‌دهند و قسمت‌های دیگر به عنوان کاتد عمل می‌کند.

الف- اگر ناخالصی درون فلز وجود داشته باشد (این ناخالصی‌ها باید در سطح باشند تا به اندازه کافی با الکترولیت تماس داشته باشند) باعث تفکیک فلز به قسمت‌های آندی و کاتدی می‌شود. اینکه کدام قسمت آند یا کاتد باشد، بسته به جنس ناخالصی و پتانسیل شیمیایی آن دارد. در این حالت قسمت‌های آندی (-) خورده شده و قسمت‌های کاتدی (+) حفظ می‌شوند. در این صورت الکترون در یک مدار درون فلزی از سمت آند به سمت کاتد حرکت می‌کند و مثل این است که یک پیل الکتروشیمیایی تشکیل شده است.



شکل ۵- پیل‌های موضعی بر روی سطح یک فلز

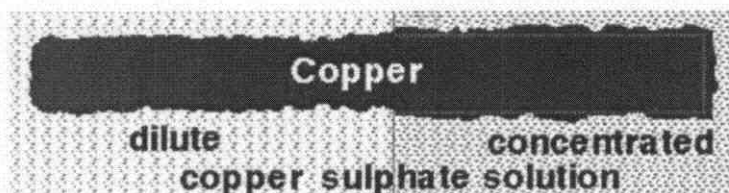
۲- پیل‌های غلظتی (Concentration Cells)

این پیل‌ها از دو الکترود هم جنس که هرکدام در داخل محلولی با ترکیبات شیمیایی مختلف و یا با غلظت‌های متفاوت قرار دارند تشکیل می‌گردند. این پیل‌ها بر دو نوعند.

الف) پیل‌های غلظتی نمکی (Salt Concentration Cells)

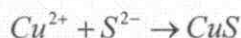
پیلی را در نظر بگیرید که از قرار گرفتن یک الکترود مسی در داخل محلول غلیظی از سولفات مس (CuSO_4) و الکترود دیگر در داخل محلول رقیقی از همان نمک تشکیل شده باشد. از لحاظ ترمودینامیکی باید غلظت یون‌های مس در دو طرف غشا برابر شود تا سیستم به پایداری برسد.

وقتی اتصال خارجی الکترودها صورت می‌گیرد، الکتروود موجود در محلول رقیق شروع به خورده شدن و تولید یون‌های مس می‌کند تا بدین طریق غلظت یون‌های مس را افزایش دهد و در سمت محلول غلیظ، یون‌های مس شروع به رسوب بر روی الکتروود می‌کنند تا بدین طریق از غلظت زیاد یون‌های مس در این ناحیه کاسته شود. حاصل این عمل تشکیل یک پیل است. این عمل تا یکسان شدن غلظت یون‌های مس در دو طرف ادامه می‌یابد.



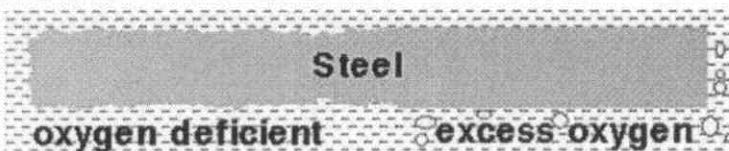
شکل ۶- پیل غلظتی نمکی مس

به عنوان مثال می‌توان تانک مسی را در نظر گرفت که محتوی سولفات مس باشد و یک گاز همانند H_2S وارد آن می‌شود. اگر غلظت $CuSO_4$ به طور یکنواخت در این تانک پراکنده نباشد، در این صورت نقاط مختلف تانک می‌تواند به صورت کاتد و آند عمل کند و در نقاطی که غلظت مس کمتر است خوردگی صورت گیرد و در نقاطی که غلظت مس بالا است، طبق واکنش زیر رسوب حاصل شود.



ب) Differential Aeration Cells

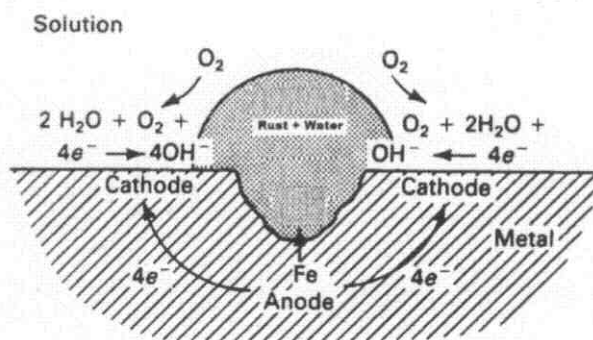
اگر غلظت اکسیژن در دو طرف پیل متفاوت باشد در این صورت نیز یک پیل ساخته خواهد شد. در طرفی که اکسیژن بیشتر می‌باشد، اکسیژن احیا می‌شود و در جایی که اکسیژن کمتر است، فلز خورده می‌شود.



شکل ۷- پیل غلظتی اکسیژن

این پیل‌ها می‌توانند در سطوح داخلی محل پیچ خوردگی لوله‌ها و یا در شیارهای بین آن‌ها هم تشکیل گردد. چرا که وجود فاصله میکرونی در قسمت پیچ باعث می‌شود که با مرور زمان اکسیژن از نفوذ به قسمت دوم اتصال باز بماند و در این صورت غلظت آن کم و کمتر شود، در این صورت در قسمت‌های قبل از پیچ به دلیل غلظت بیشتر اکسیژن، احیای اکسیژن صورت می‌گیرد و در نواحی بعد از پیچ، خوردگی فلز اتفاق می‌افتد.

یک نمونه دیگر از این پیل را می‌توان در مورد زنگ زدن آهن مشاهده کرد. پس از تشکیل یک لایه زنگ آهن بر روی یک صفحه آهنی، این لایه با اینکه متخلخل بوده ولی باعث جلوگیری از رسیدن اکسیژن به آن قسمت از آهن می‌شود و این در حالی است که بقیه سطح آهن آزادانه در تماس با اکسیژن قرار دارند. تفاوت غلظت اکسیژن در دو ناحیه مختلف سبب تشکیل پیل غلظتی اکسیژن می‌شود و خوردگی ناحیه زنگ زده را تشدید می‌کند.



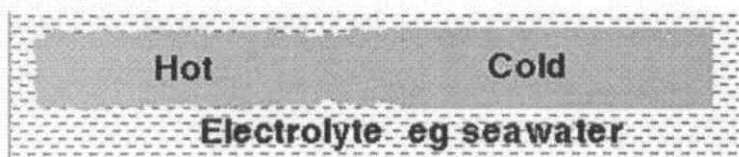
شکل ۸- تشکیل پیل غلظتی اکسیژن و تشدید زنگ زدگی آهن

مثال دیگر این پیل را می‌توان در یک پایه آهنی فرورفته در آب مشاهده کرد. در نواحی نزدیک سطح آب غلظت اکسیژن بیشتر از اعماق آب است و همین اختلاف باعث تشکیل پیل غلظتی اکسیژن و خوردگی پایه فلزی در نواحی عمیق شده که پس از مدتی OH^- حاصل از احیای اکسیژن سبب ایجاد زنگ آهن می‌شود که دوباره طبق بحث بالا همین لایه سبب تشدید خوردگی می‌شود.

۳- پیل‌های با اختلاف درجه حرارت (Differential Temperature Cells)

در این پیل‌ها الکترودها هم‌جنس بوده و داخل یک الکترولیت مشابه قرار دارند، عاملی که در اینجا باعث تشکیل پیل می‌شود تفاوت دمایی دو الکترودها می‌باشد. (که می‌تواند ناشی از تفاوت دمایی الکترولیت نیز باشد) این پیل‌ها در مبدل‌های حرارتی، دیگ‌های بخار، گرمکن‌های برقی و موارد نظیر آن به وجود می‌آیند و باعث خوردگی می‌شوند.

در این پیل‌ها بسته به نوع فلز، ارتباط آند و کاتد با دما تفاوت می‌کند. به طور مثال در مس و سرب الکتروده سردتر، آند بوده و خورده می‌شود اما در نقره، الکتروده گرمتر، آند بوده و خورده می‌شود.



شکل ۹- پیل حاصل از اختلاف دمایی الکترودها

باید یادآور شد که پتانسیل سلول به دما بستگی دارد و اعداد موجود در جداول استاندارد براساس دمای ۲۵ درجه سانتیگراد می‌باشد. در قسمت‌های بعدی نشان خواهیم داد که با در نظر گرفتن این اعداد به عنوان مرجع یک رابطه برای پتانسیل بر حسب دما استخراج می‌شود که با توجه به آن می‌توان در مورد اینکه در دمای بالاتر یک فلز رفتار آندی نشان می‌دهد یا کاتدی اظهار نظر نمود.

واحدهای اندازه‌گیری میزان خوردگی

به منظور نشان دادن میزان، مقدار و سرعت خوردگی از روش‌ها و واحدهای مختلفی در نوشته‌ها و گزارش‌ها استفاده می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

(mm/y): عمق نفوذ خوردگی در فلز برحسب میلی‌متر در سال (Millimeters penetration per year)

(gmd): وزن فلز خورده شده بر حسب گرم بر مترمربع در روز (Grams per square meter per day) از واحدهای دیگر می‌توان به mdd (میلی گرم بر دسی متر مربع در روز) و ipy (اینچ در سال) اشاره کرد. برای تبدیل واحدهای عمق نفوذ به واحدهای وزنی باید از دانسیته فلز استفاده کرد.

مثال ۱) رابطه بین mm/y و gmd را به دست آورید.

$$1 \left(\frac{mm}{y} \right) = 1 \left(\frac{g}{m^2 \cdot day} \right) \times \left(\frac{365 \text{ day}}{1 y} \right) \times \frac{1}{\rho} \left(\frac{cm^3}{g} \right) \times \frac{(1m)^3}{(100cm)^3} \times \left(\frac{1000mm}{1m} \right)$$

$$\Rightarrow 1 \left(\frac{mm}{y} \right) = 1 \text{ gmd} \times \frac{365 \times 10^3}{\rho \times 10^6} \Rightarrow 1 \text{ gmd} = \rho \times 2.74 \times \left(\frac{mm}{y} \right) \quad [\rho = \text{Metal Density} \left(\frac{g}{cm^3} \right)]$$

انواع خوردگی (Types of corrosion damage)

۱- خوردگی یکنواخت (Uniform or General attack)

در این نوع خوردگی لایه‌های سطحی فلز مورد حمله قرار گرفته و اثرات خوردگی در تمام سطح قطعه مشاهده می‌شود به طوری که کاهش ضخامت در این نقاط تقریباً یکسان می‌باشد. به طور مثال زنگ‌زدگی معمولی آهن، کدرشدن نقره و اکسیداسیون فلزات در درجه حرارت بالا نمونه‌هایی از این نوع خوردگی می‌باشند. فلزات را بر حسب میزان خوردگی و موارد استعمال آن‌ها به گروه‌های زیر تقسیم می‌کنند. (میزان این خوردگی معمولاً بر حسب mm/y بیان می‌شود).

الف) میزان خوردگی کمتر از ۰/۱۵ میلی متر در سال

فلزات این گروه مقاومت بسیار خوبی در مقابل خوردگی دارند و در ساخت قطعات حساس مانند شیرها، محور و پروانه پمپ‌ها و فنرها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند.

ب) میزان خوردگی در حدود ۰/۱۵ تا ۱/۵ میلی متر در سال

فلزات این گروه را در مواردی که بتواند خوردگی‌های موجود یا احتمالی را تحمل کند، به کار می‌برند. مثلاً در مورد ساخت مخازن، لوله‌ها و غیره.

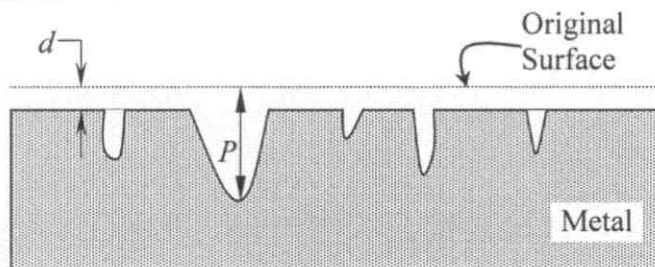
ج) میزان خوردگی بیشتر از ۱/۵ میلی متر در سال

این گروه از فلزات با توجه به مقاومت آنها در برابر شرایط موجود خوردگی، مناسب و رضایت بخش نبوده و لازم است که نسبت به تغییر جنس قطعات اقدام شود.

۲- خوردگی حفره‌ای (Pitting)

در این نوع خوردگی فقط نقاط کوچکی از فلز مورد حمله قرار می‌گیرند، در حالی که سایر نقاط فلز صدمه چندانی نمی‌بینند در نتیجه فلز دچار سوراخ‌هایی با قطرهای و عمق‌های متفاوت خواهد شد. در این خوردگی ضریبی به نام Pitting Factor به صورت زیر تعریف می‌گردد.

$$\text{Pitting Factor (PF)} = \frac{\text{Deepest metal penetration}}{\text{Average metal penetration}} = \frac{P}{d}$$

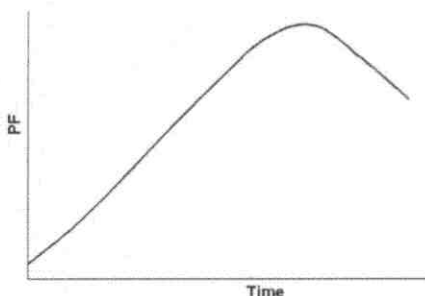


شکل ۱۰- خوردگی حفره ای

در محاسبه d همه حفره‌ها در نظر گرفته می‌شوند و از نظر مفهومی d به این معناست که اگر خوردگی به صورت یکنواخت اتفاق می‌افتاد، کاهش ضخامت صفحه برابر این عمق بود.

$$d = \frac{\text{Metal initial weight} - \text{Metal final weight}}{\rho (\text{Metal density}) \times A (\text{area})}$$

اگر $PF=1$ باشد، یعنی خوردگی به صورت یکنواخت صورت گرفته است و هرچه PF بزرگتر باشد نشان دهنده اهمیت این نوع خوردگی نسبت به خوردگی یکنواخت است. اگر سرعت افزایش d از P بیشتر باشد، این فاکتور شروع به کاهش می‌کند.



شکل ۱۱- تغییرات Pitting Factor با زمان

پدیده Pitting در فلزاتی که ناخالصی‌هایی بر روی سطح فلز موجود باشد، اتفاق می‌افتد. در این حالت ابتدا ناخالصی‌ها باعث شروع خوردگی می‌شوند (تشکیل سلول Dissimilar) و یک لایه اکسیدی بر روی سطح فلز ایجاد می‌کنند. سپس کمبود اکسیژن در زیر این لایه باعث تشدید خوردگی می‌شود (تشکیل سلول غلظتی اکسیژن).

۳- خوردگی جدایشی (Selective leaching or Parting - Dezincification)

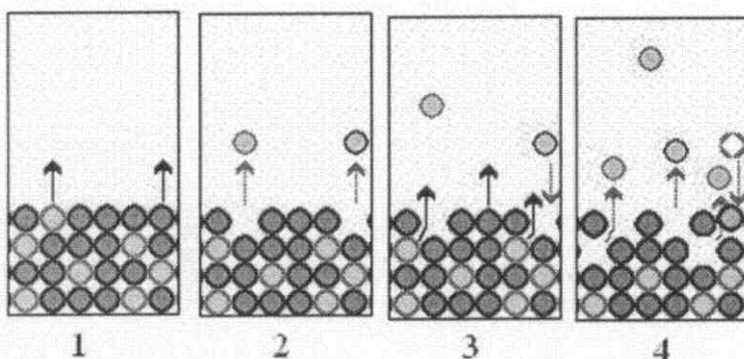
در این نوع خوردگی، یکی از عناصر متشکله آلیاژ در نتیجه خوردگی خارج شده و حجم متخلخلی باقی می‌ماند. مثالی آشکار از این نوع خوردگی، جداسدن روی (Zn) موجود در آلیاژها است که در این صورت آن را «زدایش روی» (Dezincification) می‌نامند. این نوع خوردگی در اغلب آلیاژهای شامل روی رخ می‌دهد. در نتیجه این خوردگی معمولاً شکل و ابعاد قطعات تغییر نمی‌کند و ظاهراً نیز ممکن است بدون عیب به نظر برسد ولی مقاومت کششی (Tensile - Strength) و قابلیت انعطاف و شکل پذیری آن شدیداً کاهش می‌یابد.

برای مثال می‌توان دو آلیاژ برنج را به صورت زیر نام برد:

Yellow brass: 30% Zn & 70% Cu

Red brass: 15% Zn & 85% Cu

از دو آلیاژ بالا yellow brass دچار خوردگی می‌شود. در این حالت روی از لایه لای مولکول‌های مس می‌گذرد و خورده می‌شود. اگر آلیاژ را در این وضعیت زیر میکروسکوپ قرار دهیم، می‌توان خلل و فرج ناشی از خورده شدن روی را مشاهده کرد. مراحل شکل زیر خروج یون‌های روی را از بین مولکول‌های مس نشان می‌دهد.



شکل ۱۲- خوردگی جدایشی

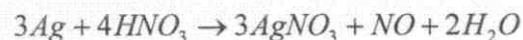
ذکر این نکته لازم است که خوردگی این آلیاژها به خاطر شبکه‌های کریستالی متفاوتی است که دارا می‌باشند و با مکانیسم پیل Dissimilar تفاوت دارد. چرا که در آنجا ما یک فلز داشتیم و مقادیر بسیار کم ناخالصی اما در آلیاژها، ترکیب درصدها بسیار بالا است به طوری که نمی‌توان هیچ کدام از عناصر را ناخالصی به حساب آورد.

در آلیاژ red brass خوردگی رخ نمی‌دهد و درصد روی تغییر نمی‌کند. خوردگی در آلیاژ yellow سبب کاهش درصد روی شده اما باید این نکته را بیان کرد که اگر حتی در حین عمل خوردگی در این آلیاژ درصد روی به ۱۵ درصد برسد باز هم خوردگی ادامه می‌یابد. در آلیاژ yellow، ما دو فلز مستقل داریم. یکی روی که اکسید می‌شود و دیگری مس که احیا می‌شود ولی در آلیاژ red ما یک فلز یکپارچه داریم. اگر این پدیده در آلیاژهای غیر از روی اتفاق افتد به آن Parting یا Selective leaching می‌گویند. به طور مثال دو آلیاژ زیر را در نظر بگیرید.

25% Au & 75% Ag

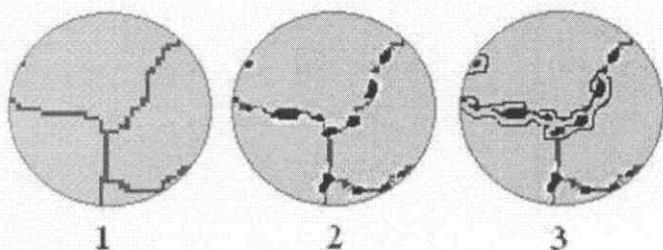
65% Au & 35% Ag

آلیاژ دوم در مقابل اسیدنیتریک غلیظ، نظیر خود طلا مقاوم است. اما نقره موجود در آلیاژ اول در مقابل اسید نیتریک غلیظ دچار خوردگی شده و حل می‌شود (تبدیل به نترات نقره) و حجم متخلخلی از طلا باقی می‌ماند.



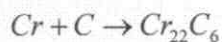
۴- خوردگی مرز دانه‌ای (Intergranular corrosion)

اغلب فلزات از به هم پیوستن ذرات دانه دانه به یکدیگر تشکیل می‌شوند. این خوردگی نوعی حمله موضعی است که در مرز دانه‌های فلز به وقوع می‌پیوندد و در نتیجه آن استحکام و قابلیت انعطاف و شکل‌پذیری فلز از بین می‌رود. در این حالت مواد موجود در مرز دانه‌ها نقش آند را بازی کرده و مرکز دانه‌ها به عنوان کاتد عمل می‌نمایند. در این خوردگی، حملات در مرز دانه‌ها متمرکز شده و همراه با خوردگی نسبتاً جزئی دانه‌ها موجب جدا شدن دانه‌ها از یکدیگر می‌شود که سرانجام منجر به کاهش استحکام و یا خرد شدن فلز می‌گردد. خوردگی مرز دانه‌ای در نتیجه وجود ناخالصی در مرز دانه‌ها یا غنی‌تر شدن یکی از عناصر موجود در آلیاژ در این ناحیه و یا با مهاجرت و تخلیه یکی از عناصر متشکله آلیاژ در منطقه مرز دانه‌ها اتفاق می‌افتد.

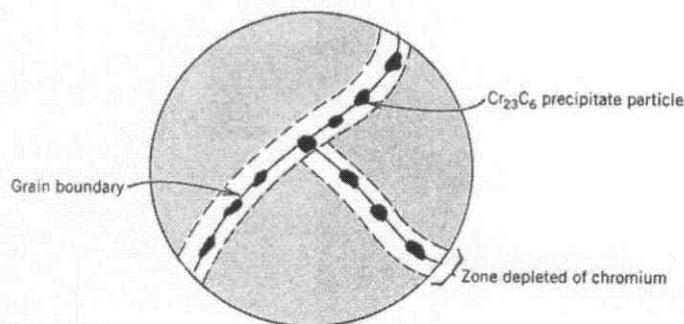


شکل ۱۳- خوردگی مرز دانه‌ای

مثالی از این خوردگی را می‌توان در فولاد ضدزنگ ۱۸-۱۸ می‌باشد. برای تهیه این نوع فولاد ۰.۸۸٪ آهن و ۱۲٪ کرم را با هم در دمای بالا گرما می‌دهند. اگر ۰.۰۲ درصد کربن در آلیاژ وجود داشته باشد با اعمال حرارت به سهولت به سمت مرز دانه‌ها نفوذ کرده و در مرز بین دانه‌ها قرار می‌گیرد و سپس با کرم نزدیک به سطح واکنش می‌دهد و کربید کرومیوم تشکیل می‌دهد.



طبق این واکنش مقدار کرم در مرز دانه‌ها کاسته می‌شود (به زیر ۱۰ درصد) و در این صورت این نواحی بسیار ضعیف شده و در مجاور محلول خورنده به شدت دچار خوردگی می‌شوند.

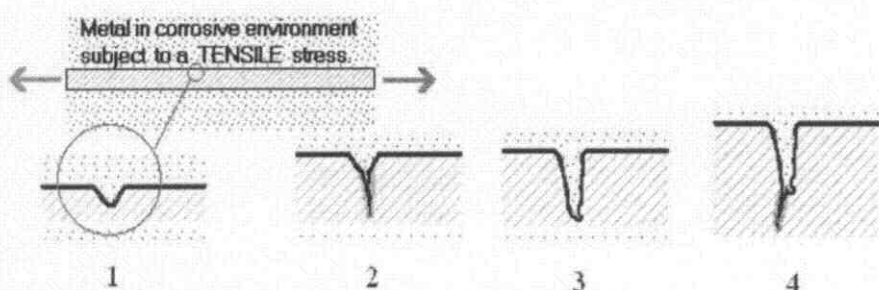


شکل ۱۴- خوردگی مرز دانه‌ای در فولاد ضدزنگ

۵- خوردگی تنشی (Stress corrosion)

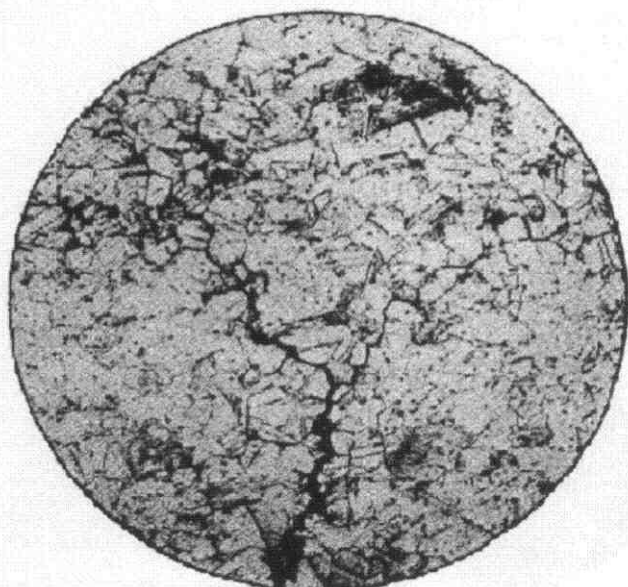
در شرایطی که قطعه‌ای تحت تاثیر تنش کششی (Tensile stress) ثابتی بوده (این تنش هم می‌تواند خارجی و یا داخلی باشد) و نیز در محیط خورنده قرار گرفته باشد، به علت اثرات همزمان و متقابل این عوامل سرعت و میزان خوردگی تشدید می‌گردد که آن را خوردگی تنشی می‌نامند.

معمولا نیروهای مکانیکی یعنی نیروهای کششی و نیروی فشاری (Compressive stresses) و نیز خاصیت خوردگی محیط هرکدام به تنهایی اثرات چشمگیری در تخریب فلز ندارند، ولی در حالتی که نیروهای کششی و محیط خوردنده با هم عمل نمایند، منجر به انهدام سریع فلز می‌گردد. از آنجایی که اثرات این تخریب منجر به ایجاد ترک‌هایی در قطعه مورد نظر می‌شود آن را «ترک خوردگی تنشی» (Stress corrosion cracking) می‌نامند که اغلب با علامت اختصاری S.C.C. به آن اشاره می‌شود. (این نوع خوردگی همانند کشیدن دو طرف یک پارچه می‌باشد که دارای شکاف کوچکی است و باعث می‌شود که شکاف به سرعت بزرگ شود.) (شکل ۱۵) باید ذکر کرد که این پدیده به شدت به محیط خوردنده بستگی دارد و در ضمن تاکنون اطلاعات تئوری زیادی در مورد آن به دست نیامده است.



شکل ۱۵- خوردگی تنشی

محصولات خوردگی گاهی در داخل سطوحی که در تماس با هم می‌باشند تشکیل می‌شود و چون در اغلب موارد حجم آن‌ها از حجم فلز خورده شده بیشتر است، لذا باعث ایجاد تنش شده و منجر به ترک خوردگی تنشی می‌گردد.



SCC in brass alloy

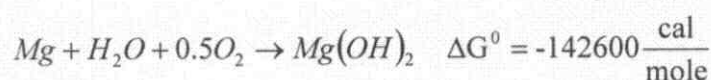
شکل ۱۶- تصویر SEM سطح یک آلیاژ برنج که دچار خوردگی تنشی شده است

تمایل به خوردگی و پتانسیل الکترودها (Corrosion tendency and electrode potentials)

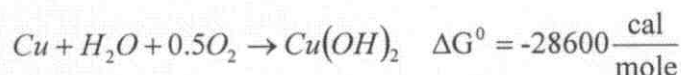
از آنجایی که تمایل به خوردگی یک بحث ترمودینامیکی است پس در اینجا اثرات متقابل فلزات با محیط الکترولیتی اطراف آن از نقطه نظر ترمودینامیک و سینتیک الکترودها مورد بحث قرار می‌گیرد.

تغییر انرژی آزاد گیبس

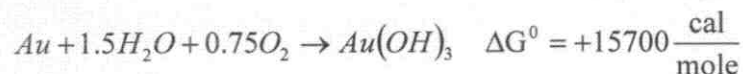
میل انجام یک واکنش شیمیایی از جمله واکنش بین فلز و محیط اطرافش توسط اندازه‌گیری تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) تعیین می‌شود. هر چه قدر مقدار ΔG ، منفی‌تر باشد میل انجام آن واکنش بیشتر است. مثلاً در فعل و انفعال زیر که در ۲۵ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد:



مقدار بزرگ و منفی ΔG^0 (اجسام یا مواد شرکت کننده در فعل و انفعال و مواد حاصله در شرایط استاندارد) نشان می‌دهد که تمایل زیادی جهت انجام واکنش بین منیزیم و آب و اکسیژن وجود دارد. از طرف دیگر در مورد واکنش زیر:



تمایل انجام این واکنش کمتر از واکنش قبلی است و یا به عبارتی تمایل خورده شدن مس در آب (محتوی هوا) به اندازه منیزیم نمی‌باشد. و یا در مورد فعل و انفعال زیر:



مقدار انرژی آزاد مثبت بوده و نشان می‌دهد که واکنش تمایل به انجام ندارد. یعنی در محیط آبی طلا خورده نمی‌شود و هیدروکسید طلا تشکیل نمی‌شود.

باید توجه داشت که ΔG فقط نشان دهنده تمایل به انجام واکنش (خورده شدن) می‌باشد و معیاری برای سرعت و میزان واکنش نمی‌باشد. یعنی مقادیر بزرگ و منفی ΔG ممکن است همراه با میزان خوردگی زیاد و یا کم باشد (به عبارتی ΔG بیانگر سرعت واکنش نیست) ولی وقتی ΔG مثبت است مویده آن است که واکنش در آن شرایط مطلقاً انجام نمی‌گیرد.

با در نظر گرفتن مکانیزم الکتروشیمیایی خوردگی، تمایل یک فلز به خورده شدن را می‌توان براساس نیروی محرکه الکتریکی (Electromotive force – emf) پیل‌های خوردگی که عوامل اصلی خوردگی می‌باشد، بیان نمود.

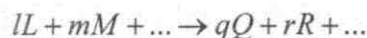
رابطه بین تغییر انرژی آزاد گیبس (ژول بر واحد مول) و emf (ولت) را می‌توان به صورت زیر تعریف نمود:

$$\Delta G = -nEF$$

که در آن n عده الکترون‌ها (یا معادل‌های شیمیایی) شرکت کننده در واکنش (eq/mole) و F عدد فارادی می‌باشد. بنابراین هر چه مقدار E در پیل بزرگتر باشد تمایل به انجام واکنش در آن بیشتر است.

معادله نرنست (Nernst) و محاسبه پتانسل نیم سلول

واکنش موجود در یک پیل گالوانیک را می‌توان چنین نوشت:



یعنی l مول از ماده L با m مول از ماده M و ... با هم ترکیب شده و تولید q مول ماده Q و r مول ماده R و ... را نموده است. تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) در مورد این واکنش بر مبنای اختلاف در انرژی آزاد مولکولی مواد حاصله و مواد شرکت کننده در واکنش به دست می‌آید (به طوری که G_Q نشان دهنده انرژی آزاد مولکولی ماده Q می‌باشد):

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R + \dots) - (lG_L + mG_M + \dots)$$

و اگر G^0 نشان دهنده انرژی آزاد مولکولی در حالت استاندارد باشد، داریم:

$$\Delta G^0 = (qG_Q^0 + rG_R^0 + \dots) - (lG_L^0 + mG_M^0 + \dots)$$

حال اگر فرض کنیم که a_L (اکتیویته ماده L) باشد اختلاف انرژی آزاد ماده L در شرایط معین و شرایط استاندارد به صورت زیر خواهد بود:

$$l(G_L - G_L^0) = lRT \ln a_L = RT \ln (a_L)^l$$

که در آن R ثابت عمومی گازها و برابر با $R=8.314 \text{ J/(mole.K)}$ و T درجه حرارت مطلق (K) می‌باشد. با توجه به روابط بالا می‌توان نوشت:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \frac{(a_Q)^q \times (a_R)^r \times \dots}{(a_L)^l \times (a_M)^m \times \dots} \quad (*)$$

موقعی که واکنش به تعادل می‌رسد (سرعت واکنش رفت و برگشت یکسان می‌گردد) دیگر میل به انجام نداشته، در این حالت:

$$\Delta G = 0 \quad \text{and} \quad \frac{(a_Q)^q \times (a_R)^r \times \dots}{(a_L)^l \times (a_M)^m \times \dots} = K$$

که K در آن ثابت تعادل واکنش می‌باشد. به این ترتیب داریم:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

از طرف دیگر وقتی تمام اکتیویته‌های مواد شرکت کننده در واکنش و مواد حاصله برابر واحد باشد، حاصل عبارت لگاریتمی در معادله (*) برابر صفر خواهد شد و در این صورت خواهیم داشت:

$$\begin{cases} \Delta G = \Delta G^0 \\ \Delta G = -nEF \end{cases} \Rightarrow \Delta G^0 = -nE^0 F$$

که در آن E^0 عبارت است از نیروی محرکه الکتریکی تمام مواد شرکت کننده و مواد حاصله در شرایط استاندارد که اکتیویته آنها برابر واحد باشد. لذا با توجه به معادله (*) خواهیم داشت:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_O)^p \times (a_R)^r \times \dots}{(a_L)^l \times (a_M)^m \times \dots} \quad (\text{Nernst Equation})$$

این معادله را معادله نرنست می‌نامند. که نیروی محرکه الکتریکی پیل را برحسب اکتیویته‌های مواد شرکت کننده در واکنش و مواد حاصله بیان می‌نماید.

باید دقت کرد که در اینجا E نیز مانند E^0 پتانسیل تعادلی است با این تفاوت که E^0 پتانسیل تعادلی در شرایط استاندارد (اکتیویته مواد برابر واحد) و E پتانسیل تعادلی برای مواقعی است که اکتیویته مواد از حالت استاندارد منحرف شده است. به عبارت دیگر پس از اینکه الکترون‌ها بر روی سطح الکتروده به تعادل رسیدند یک E تعادلی حاصل می‌شود که دیگر با گذشت زمان تغییر نمی‌کند مگر اینکه در غلظت مواد تغییر حاصل شود. ذکر این نکته نیز لازم است که در این حالت تعادل جدید الکترونی و ثابت ماندن E هیچ ضرورتی برای $\Delta G = 0$ وجود ندارد.

اگر مقادیر $F=96500 \text{ C/eq}$ و $R=8.314 \text{ J/(mole.K)}$ و $T=298.15 \text{ K}$ را در معادله نرنست قرار داده و از لگاریتم به جای لگاریتم طبیعی استفاده کنیم خواهیم داشت:

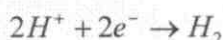
$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{(a_O)^p \times (a_R)^r \times \dots}{(a_L)^l \times (a_M)^m \times \dots}$$

این معادله در محاسبات کاربرد بیشتری دارد.

اکتیویته: اکتیویته را در واقع می‌توان غلظت موثر ماده در محلول دانست. اکتیویته a_L یک ماده محلول L برابر است با حاصلضرب غلظت آن ماده برحسب تعداد مول‌ها در ۱۰۰۰ گرم آب (مولالیت) در ضریب اکتیویته. این ضریب تابعی از درجه حرارت و غلظت بوده و به جز در مورد محلول‌های خیلی رقیق باید به طور تجربی تعیین شود. (از جداول موجود در کتب مرجع می‌توان این ضریب را استخراج نمود دو نمونه از این جداول در ضمیمه آورده شده است. برای موارد بیشتر به ضمیمه کتاب UHLIG مراجعه کنید) در صورتی که ماده L گاز باشد اکتیویته آن برابر فوگاسیته (Fugacity) آن می‌شود. اکتیویته یک ماده خالص و جامد و یا یک ماده محلول در تعادل با جامدش مقدار ثابتی بوده و به طور دلخواه آن را برابر واحد در نظر می‌گیرند. به همین ترتیب در مورد ماده‌ای مانند آب که غلظت آن در طول آزمایش (واکنش) ثابت می‌باشد، مقدار اکتیویته را برابر یک فرض می‌کنند.

الکتروده استاندارد هیدروژن (Standard Hydrogen Electrode – S.H.E)

با توجه به اینکه پتانسیل‌های مطلق الکترودها محققاً معلوم نیستند، لذا به عنوان یک مبدا، پتانسیل استاندارد واکنش زیر را برابر صفر فرض می‌کنیم. (در تمام درجات حرارت).

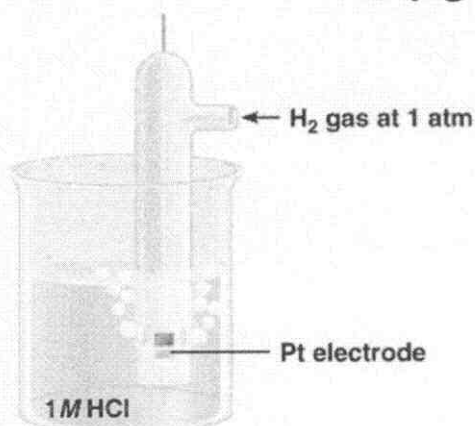


در این صورت با استفاده از معادله نرنست خواهیم داشت:

$$\phi_{H_2} = 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}}{(a_{H^+})^2}$$

که در آن عبارت P_{H_2} است از فوگاسیته گاز هیدروژن و (a_{H^+}) اکتیویته یون‌های هیدروژن می‌باشد. باید دقت کرد که برای بدون بعد شدن کسر داخل لگاریتم طبیعی، فوگاسیته گاز هیدروژن به فشار واحد و اکتیویته یون هیدروژن به اکتیویته واحد تقسیم شده است.

پتانسیل الکتروود هیدروژن با استفاده از قطعه‌ای پلاتین که ذرات پلاتین بر روی آن نشانده شده است (برای بهتر انجام شدن واکنش) و در محلول اشباع گاز هیدروژن (در فشار یک اتمسفر) غوطه ور شده باشد (از الکتروود شیشه‌ای نیز می‌توان به جای پلاتین استفاده نمود) اندازه‌گیری می‌شود.

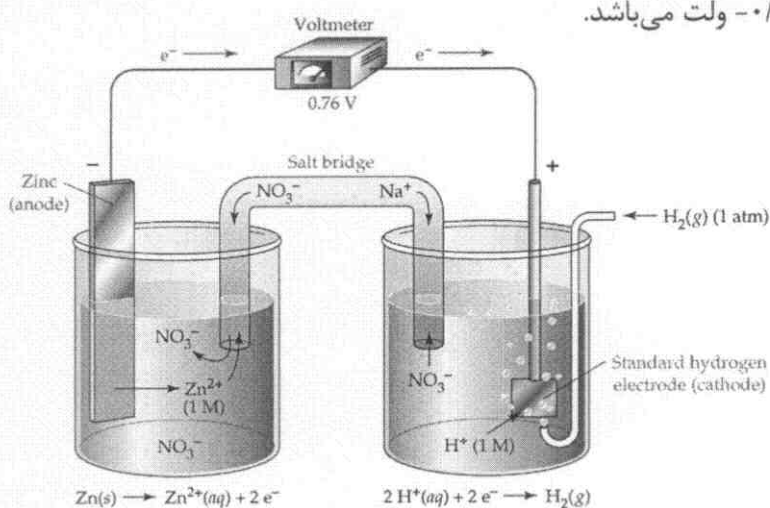


شکل ۱۷- پتانسیل استاندارد هیدروژن S.H.E

پس برای الکتروود هیدروژن E^0 در شرایط زیر تعریف می‌شود که به آن، پتانسیل استاندارد هیدروژن می‌گویند.

$$P_{H_2} = 1 \text{ atm and } a_{H^+} = 1M \Rightarrow E^0 = 0V$$

با این تعریف، پتانسیل کلیه الکتروودها را بر پایه الکتروود هیدروژن در نظر می‌گیرند. مثلاً پتانسیل اکسیداسیون استاندارد فلز روی (Zn) را می‌توان با اندازه‌گیری نیروی محرکه الکتریکی یک پیل متشکل از Zn و الکتروود هیدروژن در محلول معینی از یون‌های روی و با در نظر گرفتن اکتیویته واحد برای یون‌های روی و هیدروژن محاسبه نمود که در این مورد برابر -0.76 ولت می‌باشد.



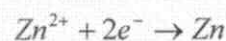
شکل ۱۸- اندازه‌گیری پتانسیل روی با استفاده از پتانسیل استاندارد هیدروژن

بنابراین پتانسیل نیم سلول برای هر الکترودی برابر است با نیروی محرکه الکتریکی آن سلول وقتی که الکتروود دیگرش الکتروود هیدروژن استاندارد باشد.

باید توجه داشت که معکوس کردن یک واکنش علامت پتانسیل را معکوس می‌کند اما ضرب کردن واکنش در هر فاکتوری تاثیری در پتانسیل ایجاد نمی‌کند چرا که تمایل به انجام واکنش به میزان ماده بستگی ندارد.

محاسبه نیروی محرکه سلول

نیروی محرکه پیل در حقیقت جمع جبری پتانسیل‌های دو الکتروود و یا پتانسیل‌های نیم سلول آن است. برای راحتی و به منظور جلوگیری از اشتباه در جمع کردن پتانسیل‌ها، بهتر است ابتدا پتانسیل‌های احیای هر کدام از الکتروودها را جدا از هم و توسط الکتروود مرجع هیدروژن محاسبه نماییم و سپس اگر انحرافی از حالت استاندارد وجود دارد توسط معادله نرنست در نظر گرفته شود. به طور مثال برای الکتروود روی می‌توان نوشت:



$$\phi_{\text{Zn}} = \phi_{\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

که در آن $a_{\text{Zn}^{2+}}$ اکتیویته یون‌های روی (مولالیته \times ضریب اکتیویته) بوده و a_{Zn} عبارت است از اکتیویته فلز روی که مقدار اخیر به علت خالص و جامد بودن ماده برابر یک در نظر گرفته می‌شود. و ϕ_{Zn}^0 پتانسیل اکسیداسیون استاندارد روی (پتانسیل تعادل نیم سلول روی در مجاورت Zn^{2+} با اکتیویته یک) می‌باشد که در جداول موجود و برابر -0.763 می‌باشد.

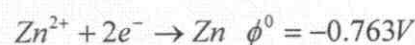
در نهایت با مقایسه این پتانسیل‌ها و تشخیص الکتروود آند (پتانسیل کمتر) و کاتد (پتانسیل بیشتر) از رابطه زیر استفاده کنیم.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

اگر پتانسیل سلول مثبت شد، یعنی واکنش کلی سلول قابل انجام است و تشخیص ما نیز در مورد آند و کاتد درست بوده است.

مثال ۲) پتانسیل سلول شامل الکتروود مس و روی را حساب کنید.

ابتدا با استفاده از الکتروود هیدروژن پتانسیل اکسیداسیون نیم سلول هر یک از الکتروودها را حساب می‌کنیم: (که این اعداد در جداول پتانسیل موجود هستند)



با توجه به اینکه انحرافی از حالت استاندارد ذکر نشده است می‌توان از اعداد بالا نتیجه گرفت که روی آند بوده و مس کاتد و در نتیجه:

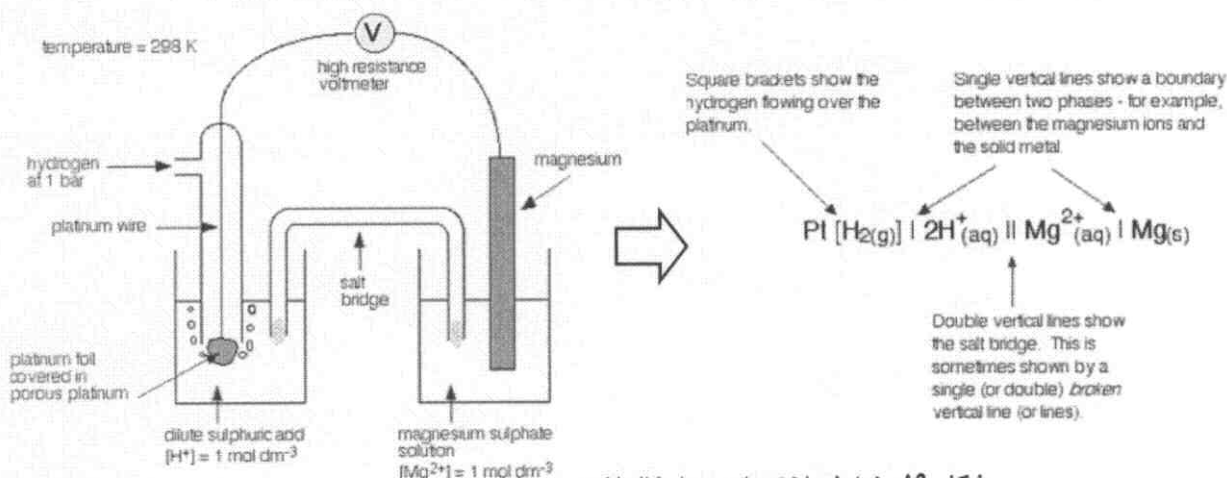
$$E_{\text{cell}} = (0.337) - (-0.763) = 1.1V$$

اگر بخواهیم از معادله نرنست استفاده کنیم و حالت کلی این پتانسیل را به دست آوریم:

$$E_{cell} = \left[0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{Cu^{2+}}} \right] - \left[-0.763 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{Zn^{2+}}} \right] = 1.1 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

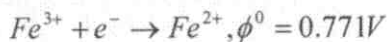
همان طور که مشاهده می‌شود پتانسیل یک سلول به فعالیت یون‌های روی و مس بستگی دارد به طوری که می‌توان با انتخاب نسبتی از این غلظت‌ها جای آند و کاتد را عوض کرد و مسیر خوردگی را تغییر داد.

به منظور راحتی و اختصار در نشان دادن شکل پیل‌های گالوانیک از قالب زیر برای این کار استفاده می‌شود.



شکل ۱۹- نمایش اختصاری پیل گالوانیک

مثال ۳) پتانسیل سلول زیر را حساب کنید.



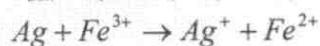
اگر بخواهیم در این مرحله و بدون توجه به فعالیت یون‌ها در مورد آند و کاتد بودن الکترودها تصمیم بگیریم باید الکترودها را به دلیل داشتن پتانسیل کمتر آند بدانیم اما نشان می‌دهیم که این یک تصمیم اشتباه است.

$$\phi_{Fe} = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \left(\frac{0.001}{0.1} \right) = 0.889V$$

$$\phi_{Ag} = 0.80 - \frac{0.0592}{1} \log \left(\frac{1}{0.01} \right) = 0.682V$$

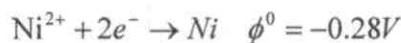
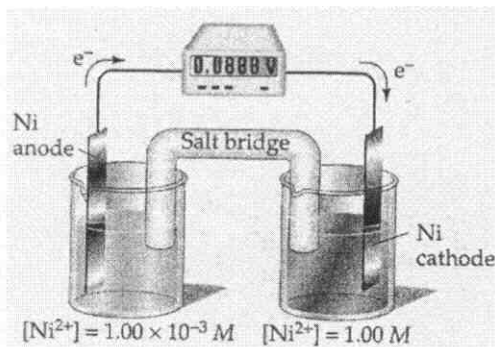
پس الکترودها به دلیل داشتن پتانسیل کمتر، آند می‌باشد و الکترودها نقش کاتد را دارد. طبق تعریف پتانسیل سلول برابر است با اختلاف آند از کاتد:

$$E_{Cell} = (0.889) - (0.682) = 0.208V$$



واکنش کلی سلول را می‌توان به صورت روبه رو نوشت:

مثال ۴) پیل غلظتی نیکل. با توجه به شکل زیر پتانسیل سلول را محاسبه کنید.



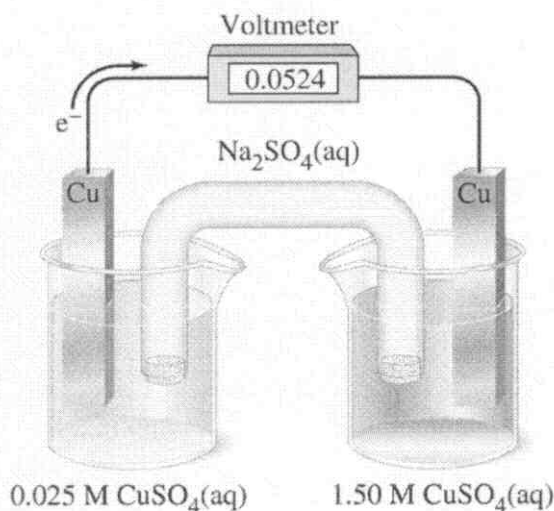
$$\phi_{\text{Ni}} = -0.28 + \frac{0.0592}{2} \log[\text{Ni}^{2+}]$$

$$\Rightarrow \begin{cases} [\text{Ni}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} M \Rightarrow \phi_{\text{Ni}} = -0.369V \\ [\text{Ni}^{2+}] = 1M \Rightarrow \phi_{\text{Ni}} = -0.28V \end{cases}$$

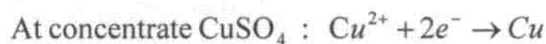
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}} = (-0.28) - (-0.369) = 0.089V$$

مثال ۵) پیل غلظتی مس. با توجه به شکل زیر پتانسیل سلول را محاسبه کنید.



$$\phi_{\text{Cu}} = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cathode}} = \left(0.337 + \frac{0.0592}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]_{\text{conce.}} \right)$$

$$E_{\text{anode}} = \left(0.337 + \frac{0.0592}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]_{\text{dilut.}} \right)$$

$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{conce.}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{dilut.}}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = 0.0524 V$$

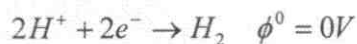


اندازه گیری PH

معمولا اکتیویته یون هیدروژن را برحسب PH بیان می کنند که طبق رابطه زیر تعریف می شود.

$$PH = -\log a_{H^+}$$

طبق این تعریف برای واکنش الکتروود مرجع هیدروژن خواهیم داشت:



$$\phi_{H_2} = \phi^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{(a_{H^+})^2} = +0.0592 \log a_{H^+} \Rightarrow \phi_{H_2} = -0.0592 PH$$

همچنین بر طبق واکنش تعادلی آب خالص، از آنجا که غلظت های H^+ و OH^- در حال تعادل در آب برابر

است پس طبق رابطه زیر می توان PH را به ثابت تعادل آب (K_w) مربوط ساخت:

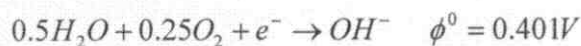
$$K_w = a_{H^+} \times a_{OH^-} \Rightarrow PH = -\log \sqrt{K_w}$$

با توجه به اینکه ثابت تعادل آب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد برابر 1×10^{-14} می‌باشد، طبق رابطه بالا مقدار PH آب در این دما برابر ۷ می‌باشد. در درجه حرارت‌های بالاتر از ۲۵ درجه ثابت تعادل آب بیشتر است، لذا مقدار PH آب خالص کمتر از ۷ خواهد بود. جدول زیر تغییرات PH با دما را نشان داده است.

Temp. (centigrade)	Kw	PH
0	0.115×10^{-14}	7.47
10	0.293×10^{-14}	7.27
25	1.008×10^{-14}	7.00
40	2.916×10^{-14}	6.77
60	9.614×10^{-14}	6.51

الکتروکسیژن

الکتروکسیژن به وسیله قرار دادن پلاتین پلاتینی شده در الکترولیت اشباع شده‌ای از اکسیژن به وجود می‌آید. تعادل در مورد چنین الکترودی به صورت زیر می‌باشد.



$$\phi_{O_2} = 0.401 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{a_{OH^-}}{(p_{O_2})^{0.25}}$$

می‌خواهیم با استفاده از معادله نرنست اثر غلظت و یا فشار اکسیژن را بررسی کنیم. برای این منظور پیل را در نظر بگیرید که در آن دو الکتروکسیژن پلاتینی در یک الکترولیت گذاشته شده‌اند. در یک طرف پیل فشار اکسیژن ۱ اتمسفر و در طرف دیگر ۰/۲ اتمسفر می‌باشد. در این صورت:

$$\phi_{O_2} = 0.401 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{a_{OH^-}}{(1)^{0.25}}$$

$$\phi_{O_2} = 0.401 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{a_{OH^-}}{(0.2)^{0.25}}$$

فرض می‌کنیم طرفی که فشار اکسیژن در آن بیشتر است، کاتد است و با این فرض پتانسیل سلول را حساب می‌کنیم:

$$E_{cell} = E_C - E_A = 0.0592 \log \frac{1}{0.2^{0.25}} = 0.010V$$

از آن جا که پتانسیل کل سلول مثبت به دست آمد پس نتیجه می‌گیریم که فرضمان درست بوده و الکترودی که در آن طرف فشار اکسیژن کمتر است، آند است و شروع به خورده شدن می‌کند. در صورت ثابت بودن شرایط دیگر، این یک نتیجه کلی است.

مثال ۶) پیلای در نظر بگیرید که در آن دو الکتروود آهنی در یک الکتروولیت قرار گرفته‌اند. در یک طرف فشار اکسیژن برابر صفر و در طرف دیگر ۰/۲ اتمسفر است. اگر فعالیت یون‌های آهن برابر ۰/۱ مولار و $\text{PH}=7$ باشد. پتانسیل کل سلول را بدست آورده و مشخص نمایید کدام الکتروود خورده می‌شود.

از توضیحات قبلی متوجه می‌شویم که الکتروودی که در غلظت کمتر اکسیژن قرار دارد آند است. برای محاسبه پتانسیل کلی سلول ابتدا واکنش‌های احیا و پتانسیل مربوط به آن‌ها را می‌نویسیم:



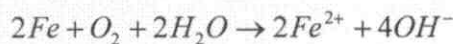
حال رابطه نرنست را برای پتانسیل‌ها به کار می‌بریم:

$$\phi_{\text{O}_2} = 0.401 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{(a_{\text{OH}^{-}})^4}{(p_{\text{O}_2})} = 0.401 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{(10^{-7})^4}{0.2} = 2.06V$$

$$\phi_{\text{Fe}} = 0.44 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{(a_{\text{Fe}^{2+}})} = 0.44 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = 0.41V$$

$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = 2.06 - 0.41 = 1.65V$$

واکنش کلی سلول برابر است با:



جدول نیروی محرکه الکتریکی (The EMF series)

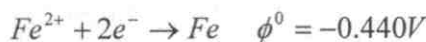
جدول نیروی محرکه الکتریکی ترتیب منظمی از پتانسیل‌های استاندارد اکسیداسیون یا احیا عناصر می‌باشد. مقادیر اکسیداسیون مثبت تر (یا مقادیر احیا منفی تر) مربوط به عناصر فعالتر می‌باشد. هر چه پتانسیل استاندارد مثبت‌تر باشد آن عنصر اکسند قوی‌تر (F_2 و H_2O_2) و هرچه کمتر باشد آن ماده کاهنده بهتری (Li و Na) است. داده‌های این جدول برای عناصر مختلف در کتب مرجع موجود می‌باشد. نمونه ای از این جدول در کتاب UHLIG وجود دارد.

باید توجه داشت که موقعیت عناصر در جدول emf بر مبنای پتانسیل تعادل یک عنصر که در تماس با یون‌های آن در غلظتی معادل با اکتیویته‌های واحد باشد، محاسبه شده‌اند. در ضمن اعداد این جدول برای دمای ۲۵ درجه سانتیگراد گزارش شده‌اند. از دو فلزی که یک پیل را به وجود می‌آورند، آند فلزی است که در جدول نیروی محرکه الکتریکی پتانسیل کمتری دارد اما باز هم تاکید می‌شود که با تغییر شرایط (غلظت یا فشار) می‌تواند این موضوع برقرار نباشد که باید از معادله نرنست کمک گرفت.

عناصر بالای هیدروژن در این جدول در مقابل با آن تمایل به احیا شدن دارند و عناصر پایینی در مقابل هیدروژن تمایل به اکسید شدن دارند.

مثال ۷) حداکثر چه نسبتی از غلظت یون‌های قلع به آهن باید داشته باشیم تا طبق پیش بینی جدول emf آهن خورده شود؟

اگر پتانسیل نیم واکنش‌ها را از جدول بنویسیم:



طبق این پتانسیل‌ها که در فعالیت واحد یون‌های آهن و قلع محاسبه شده‌اند، آهن آند بوده و خورده می‌شود و قلع احیا می‌شود. پتانسیل سلولی که از دو الکترود آهن و قلع در این شرایط تشکیل شده باشد برابر است با:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = (-0.136) - (-0.440) = 0.304V$$

حال اگر رابطه بالا را با در نظر گرفتن معادله نرنست بنویسیم:

$$E_{\text{cell}} = \left[-0.136 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \right] - \left[-0.440 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right] = 0.304 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

$$\text{If } E_{\text{cell}} = 0 \Rightarrow \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} = 5.37 \times 10^{-11}$$

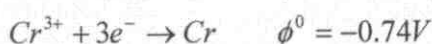
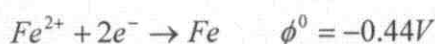
در این نسبت هیچ تفاوتی بین آهن و قلع برای خوردگی نیست و از این نسبت کمتر قلع شروع به خورده شدن می‌کند.

برای بهداشت بسته‌بندی مواد غذایی از پوشش قلع بر روی آهن استفاده می‌کنند. اگر قلع خراش بردارد، طبق قسمت اول مثال بالا آهن شروع به خورده شدن می‌کند و به بسته‌بندی آسیب می‌رساند. در این مواقع نسبت قلع به آهن را طبق قسمت دوم مثال بالا طوری تنظیم می‌کنند که در صورت خراش برداشتن لایه محافظ قلع، باز هم قلع خورده شود و به آهن آسیبی نرسد.

از مثال بالا نتیجه می‌گیریم که همیشه با نگاه به جدول نیروی محرکه نمی‌توان در مورد آند و یا کاتد بودن یک الکترود نتیجه درست گرفت و باید به شرایط مساله نیز توجه کنیم و با کمک معادله نرنست تصمیم‌گیری صحیح را انجام دهیم. یکی دیگر از مواردی که تشخیص آند و کاتد را مشکل می‌سازد، پدیده Passivity می‌باشد.

Passivity حالتی از فلز و یا آلیاژ می‌باشد که نشان دهنده وضعیتی است که مقاومت آن در برابر خوردگی بیشتر از آن چیزی است که از جدول نیروی محرکه می‌توان فهمید. این حالت معمولاً ناشی از قرار گرفتن فلز در معرض اکسیژن و هوا یا محلول‌های اکسیدان می‌باشد. قابل قبول‌ترین تئوری که در مورد تشریح و توجیه این پدیده می‌باشد این است که passivation در نتیجه تشکیل یک لایه خیلی نازک ولی محافظ در روی سطوح فلزات یا آلیاژها بوده به طوری که پتانسیل محلول را نجیب‌تر بسازد (بالاتر ببرد). ضخامت چنین فیلم‌هایی ممکن است در حدود ۱ تا ۱۰ میلیمتر تغییر نماید. این لایه‌ها غیر محلول، بدون خلل و فرج و خود ترمیم هستند به طوری که وقتی قسمتی از این لایه ترک خورده، شکسته و یا کنده شود، خود لایه آن را ترمیم می‌کند.

از فلزاتی که این پدیده را می‌توان در آن‌ها مشاهده کرد باید به تیتانیوم (Ti)، آلومینیوم (Al) و کرم (Cr) اشاره کرد. آلیاژهای دارای این فلزات نیز می‌توانند این پدیده را به نمایش گذارند. این قبیل فلزات در اغلب محیط‌های اکسیدان مقاومت خوبی در برابر خوردگی نشان می‌دهند ولی در محیط‌های احیاکننده به صورت فعال (Active) عمل می‌کنند. باید توجه داشت که Passivation یک حالت دائمی و ثابت نیست بلکه فقط در شرایط محیطی معینی که امکان تشکیل و نگهداری یک فیلم اکسید محافظ بر روی فلزات وجود دارد، اعمال می‌شود. به طور مثال دو قطعه فلز آهن و کرم را در نظر بگیرید که به هم چسبیده‌اند. پتانسیل‌های استاندارد احیای این فلزات را از جدول می‌نویسیم:



در نگاه اول این طور به نظر می‌رسد که کرم باید خورده شود اما باید دقت داشت که کرم از جمله فلزاتی است که قابلیت ایجاد خاصیت Passivation را در خود دارد. پس باید به نوع محیط دقت کرد. (الف) در محلولی که از هوا اشباع شده است.

در این محلول کرم توانایی تشکیل لایه محافظ اکسید کرم را بر روی خود دارد و برعکس انتظار جدول emf عمل کرده و خورده نمی‌شود. در این محیط آهن خورده می‌شود.

(ب) در محیط خورنده اسید هیدروکلریک (HCl) که اکسیژنی در آن وجود ندارد (و یا به مقدار بسیار کمی است)

کرم در این محلول توانایی تشکیل لایه محافظ را نداشته و خورده می‌شود.

با توجه به مطالب بالا می‌توان به طور خلاصه دلایل ضعف جداول EMF را به صورت زیر بیان کرد:

۱- فقط برای شرایط استاندارد (دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و اکتیویته واحد) مناسب می‌باشند و قادر به پیش‌بینی در شرایط واقعی نیستند.

۲- در مواردی که فلز خاصیت Passive (غیرفعال) پیدا می‌کند، قادر به پیش‌بینی نیست.

۳- قادر به تعیین پتانسیل استاندارد برای آلیاژها نیست و اصولاً آلیاژها در این جدول جایی ندارند.

سری گالوانیکی (Galvanic series)

به علت محدودیت‌های جدول emf جهت پیش‌بینی روابط گالوانیکی و ضعف‌های فوق، سری گالوانیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این جدول (که به جدول تانسینون فلزات نیز معروف است) ترتیب منظمی از فلزات و آلیاژها برحسب پتانسیل‌های واقعی و اندازه‌گیری شده آن‌ها در محیط معینی درج می‌گردد. پتانسیل‌ها که موقعیت یک فلز را در این جدول مشخص می‌سازند ممکن است شامل مقادیر مربوط به حالت پایدار (Steady State) و مقادیر مربوط به برگشتی آن باشند از این رو آلیاژها و حالت‌های Passive فلزات نیز آمده است.

باید توجه داشت که برخی از فلزات در سری گالوانیک بسته به این که فعال (Active) یا غیرفعال (Passive) باشند در دو موقعیت دیده می‌شوند. در صورتی که در جدول emf فقط حالت فعال آنها در نظر گرفته می‌شد (چرا که تنها در این حالت است که به تعادل حقیقی می‌رسند بر عکس حالت Passive نشان دهنده یک حالت غیرتعادلی می‌باشد که در آن فلز به علت تشکیل فیلم‌های سطحی نمی‌تواند مدت زیادی در تعادل عادی با یون‌های خود دوام بیاورد).

در حالی که فقط یک جدول emf وجود دارد، جداول سری گالوانیک متعدد بوده که علت آن اختلاف در تمایل تشکیل فیلم‌های سطحی مختلف در محیط‌های گوناگون می‌باشد. به طور کلی برای هر محیط در صورت نیاز یک جدول مشخص گالوانیک تدوین و اندازه‌گیری می‌شود که در آن موقعیت نسبی فلزات با توجه به نوع محیط تغییر می‌نماید.

↑	Magnesium and magnesium alloys CB75 aluminum anode alloy Zinc B605 aluminum anode alloy Galvanized steel or galvanized wrought iron Aluminum 7072 (cladding alloy) Aluminum 5456, 5086, 5052 Aluminum 3003, 1100, 6061, 356 Cadmium 2117 aluminum rivet alloy Mild steel Wrought iron Cast iron Ni-Resist 13% chromium stainless steel, type 410 (active) 50-50 lead tin solder 18-8 stainless steel, type 304 (active) 18-8 3% Mo stainless steel, type 316 (active) Lead Tin Muntz metal Manganese bronze Naval brass (60% copper, 39% zinc) Nickel (active) 78% Ni, 13.5% Cr, 6% Fe (Inconel) (active) Yellow brass (65% copper, 35% zinc) Admiralty brass Aluminum bronze Red brass (85% copper, 15% zinc) Copper Silicon bronze 5% Zn, 20% Ni, 75% Cu 90% Cu, 10% Ni 70% Cu, 30% Ni 88% Cu, 2% Zn, 10% Sn (composition G-bronze) 88% Cu, 3% Zn, 6.5% Sn, 1.5% Pb (composition M-bronze) Nickel (passive) 78% Ni, 13.5% Cr, 6% Fe (Inconel) (passive) 70% Ni, 30% Cu 18-8 stainless steel type 304 (passive) 18-8 3% Mo stainless steel, type 316 (passive) Hastelloy C Titanium Graphite Gold Platinum
↓	

شکل ۲۰- نمونه سری گالوانیک در آب دریا

پتانسیل الحاقی مایع (Liquid Junction Potential)

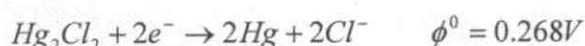
همانطوری که بین دو فلز موجود در داخل یک الکترولت اختلاف پتانسیل به وجود می‌آید، بین دو محلول با ترکیبات مختلف و یا غلظت‌های مختلف نیز اختلاف پتانسیلی برقرار می‌شود که آن را پتانسیل الحاقی مایع یا Liquid Junction Potential می‌نامند. علامت و مقدار این پتانسیل توسط قابلیت تحریک نسبی یون‌ها و اختلاف غلظت در فصل مشترک دو مایع تعیین می‌شود. استفاده از محلول KCl اشباع در مواردی که تماس مایعات وجود دارد یک روش عملی جهت به حداقل رساندن پتانسیل‌های الحاقی است. البته این پتانسیل در محاسبات عملی خوردگی تاثیر قابل توجهی ندارد و معمولاً از آن صرف نظر می‌شود. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری این پتانسیل بسیار پیچیده است.

الکترودهای استاندارد ثانویه (الکترودهای مقایسه‌ای)

با توجه به اینکه برقراری شرایط و در کل ساخت الکتروده مرجع هیدروژن دشوار می‌باشد و از آنجا که در موارد زیادی نیاز به اندازه‌گیری پتانسیل نیم سلول وجود دارد، الکترودهای استاندارد دیگری تعریف و ساخته شدند. ساخت این الکترودها آسانتر و کار با آنها راحتتر است. در این قسمت به معرفی سه نوع از این الکترودهای مقایسه‌ای می‌پردازیم.

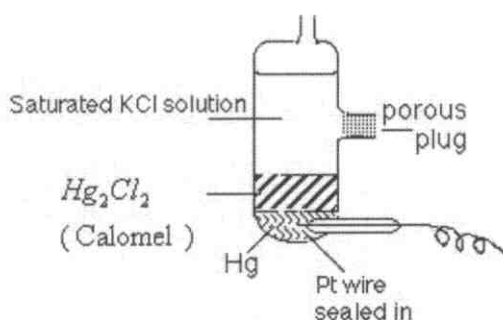
۱- الکتروده کالومل (Calomel electrode)

این الکتروده از جیوه در حال تعادل با Hg^{2+} ساخته شده است. فعالیت Hg^{2+} از روی حلالیت Hg_2Cl_2 محاسبه می‌شود. واکنش این نیم سلول به صورت زیر است:



(مقدار پتانسیل استاندارد واکنش بالا نسبت به الکتروده هیدروژن است) برای ساخت این الکتروده از یک سیم پلاتینی (به عنوان مدار خارجی) که در یک لوله آزمایش قرار گرفته است استفاده می‌کنند. در انتهای لوله، جیوه خالص در تماس با سیم پلاتینی قرار دارد. در بالای جیوه، Hg_2Cl_2 (جامد) قرار دارد و در قسمت فوقانی محلول KCl وجود دارد که Hg_2Cl_2 به مقدار جزئی در آن حل می‌گردد. فعالیت Hg^{2+} بستگی به غلظت KCl دارد. زیرا حاصلضرب حلالیت $([Hg^{2+}][Cl^-]^2)$ ثابت می‌باشد. پتانسیل‌های مربوط به غلظت‌های مختلف از KCl را می‌توان با استفاده از رابطه نرنست استفاده کرد. در جدول زیر پتانسیل (براساس الکتروده استاندارد هیدروژن) برای چند غلظت مختلف KCl گزارش شده است.

KCl Concentration	Φ (V)	Temperature Coefficient (V/°C)
0.1 N	0.3338	-0.88×10^{-4}
1.0 N	0.2801	-2.75×10^{-4}
Saturated KCl	0.2416	-6.6×10^{-4}



شکل ۲۱- الکتروود استاندارد کالومل

تهیه الکتروود KCl اشباع شده آسانتر است ولی با توجه به ضریب درجه حرارت مربوط به آن، حساسیت این الکتروود نسبت به دما در مقایسه با الکتروود ۰/۱ نرمال کمتر است. باید اشاره کرد که مقادیر بالا بدون در نظر گرفتن پتانسیل الحاق مایع در فصل مشترک KCl می باشد که البته فقط در مورد اسیدهای قوی مقدار مطلق آن چند میلی ولت افزایش می یابد.

مثال ۸) پتانسیل الکتروود مرجع کالومل را در شرایط ۰/۱ نرمال KCl به دست آورید.

معادله نرنست را برای واکنش الکتروود کالومل می نویسیم:

$$\phi = 0.268 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{(a_{Cl^-})^2 \times (a_{Hg})^2}{a_{Hg_2Cl_2}} \right)$$

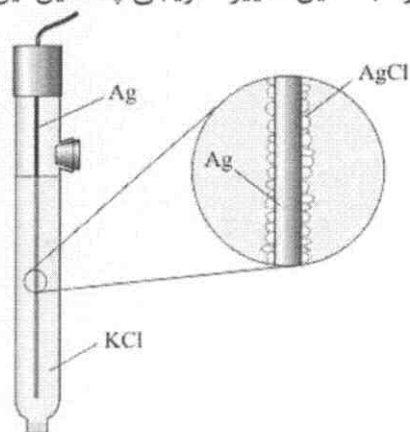
برای محلول ۰/۱ نرمال KCl با مراجعه به جداول مرجع، ضریب فعالیت را برابر ۰/۷۶۹ می خوانیم. پس در این صورت داریم: (فعالیت مواد جامد و خالص برابر یک می باشد)

$$a_{Cl^-} = 0.1 \times 0.769 = 0.0769M$$

$$\Rightarrow \phi = 0.268 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{(0.0769)^2 \times 1^2}{1} \right) = 0.3338V$$

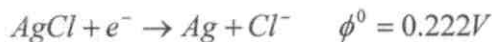
۲- الکتروود نقره-نقره کلرید (Ag-AgCl)

این الکتروود از یک سیم پلاتینی که روی آن را آب نقره داده و در داخل یک لوله شیشه‌ای که سیانور نقره خالص به عنوان الکتروولیت در آن ریخته‌اند، تشکیل شده است. انتهای لوله را به اندازه‌ای که سیم بتواند از آن بگذرد سوراخ می کنند. وقتی این لوله را در داخل محلول رقیق KCl قرار می گیرد پوشش به طور جزئی به کلرید نقره تبدیل می گردد و آن را به صورت آند در می آورد. باید دقت کرد به دلیل تغییر تدریجی پتانسیل این الکتروود با مرور زمان، باید از الکتروودهای تازه تهیه شده استفاده کرد.



شکل ۲۲- الکتروود استاندارد نقره-کلرید نقره

معادله واکنش این سلول را می‌توان به صورت زیر نوشت:

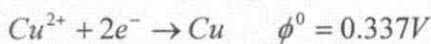


نظیر مثال حل شده در قسمت قبل، می‌توان مقدار پتانسیل این الکتروود را در غلظت‌های متفاوت KCl حساب کرد. به عنوان مثال پتانسیل در محلول ۰/۱ نرمال KCl برابر با ۰/۲۸۸ ولت می‌باشد. ضریب درجه حرارت برای این حالت برابر $4.3 \times 10^{-4} (V/^{\circ}C)$ می‌باشد.

۳- الکتروود سولفات مس - مس (Cu-CuSO₄)

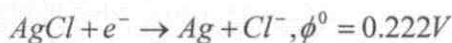
این الکتروود شامل مس فلزی غوطه‌ور در محلول اشباع شده سولفات مس می‌باشد. کاربرد مهم این نصف سلول در اندازه‌گیری‌های صنعتی است که در این صورت الکتروود باید در مقابل ضربه مقاوم باشد. با این که دقت این الکتروود نسبت به دو الکتروود کالومل و نقره-کلرید نقره کمتر است، اما برای اغلب مطالعات و آزمایش‌های خوردگی کافی است.

واکنش نصف سلول مس - سولفات مس به صورت زیر است:



در مورد سولفات مس اشباع شده پتانسیل الکتروود برابر ۰/۳۱۶ ولت بوده و ضریب درجه حرارت آن برابر $7 \times 10^{-4} (V/^{\circ}C)$ می‌باشد.

مثال ۹) پتانسیل الکتروود آهن براساس الکتروود استاندارد نقره-کلرید نقره در شرایط ۰/۰۱ نرمال KCl و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد برابر ۰/۸۵- ولت اندازه‌گیری شده است. مقدار این پتانسیل براساس الکتروود هیدروژن چقدر است؟



برای محلول ۰/۰۱ نرمال KCl ضریب فعالیت برابر ۰/۹۰۱ می‌باشد.

$$\phi = 0.222 - \frac{0.0592}{1} \log\left(\frac{a_{Cl^-}}{1}\right) = 0.222 - \frac{0.0592}{1} \log(0.01 \times 0.901) = 0.34V$$

پس پتانسیل مورد نظر براساس الکتروود هیدروژن برابر است با:

$$\phi = -0.85 + (0.34) = -0.51V$$

اثر دما بر روی پتانسیل شیمیایی (The temperature effect on potential)

براساس معادله نرنست، تغییر دما می‌تواند باعث تغییر پتانسیل شیمیایی سلول شود.

در این مبحث می‌خواهیم براساس روابط ترمودینامیکی، رابطه‌ای بین پتانسیل و دما با استفاده از یک پتانسیل در یک دمای مشخص به دست آوریم.

از مباحث قبل به یاد داریم:

$$\Delta G = -nEF \quad (1)$$

اگر از رابطه بالا در فشار ثابت P نسبت به T مشتق جزئی بگیریم، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (2)$$

از طرفی اگر تغییر دما به اندازه ای باشد که بتوان ΔH را ثابت در نظر گرفت، خواهیم داشت:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{If } \Delta H = \text{Const.} \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (3)$$

با توجه به رابطه ۲ و ۳ می‌توان نتیجه گرفت:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

اگر رابطه بالا را در تعریف ΔG قرار دهیم:

$$\begin{cases} \Delta G = -nEF \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S \end{cases} \Rightarrow \Delta H = -nEF + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \frac{\Delta H}{nF} = T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - E \quad (5)$$

چون ΔH را ثابت در نظر گرفته بودیم، پس مقدار $\Delta H/(nF)$ نیز برابر مقداری ثابت است که آن را α می‌نامیم.

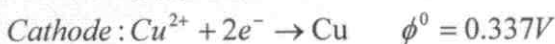
$$\frac{\Delta H}{nF} = \alpha \Rightarrow E + \alpha = T \left(\frac{dE}{dT}\right) \Rightarrow \frac{dE}{(E + \alpha)} = \frac{dT}{T} \quad (6)$$

با انتگرالگیری از رابطه ۶ به رابطه نهایی و مورد نظر خواهیم رسید.

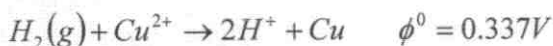
$$\int_{E_1}^{E_2} \frac{dE}{(E + \alpha)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \frac{E_2 + \alpha}{E_1 + \alpha} = \frac{T_2}{T_1} \quad (7)$$

باید به شرط ثابت بودن ΔH در محدوده دمایی مورد نظر و اینکه دماها در رابطه (۷) دارای واحد کلون هستند، دقت کرد.

مثال ۱۰ رابطه پتانسیل سلول حاصل از آند و کاتد زیر را بر حسب دما بدست آورید.



ابتدا واکنش کلی سلول را می‌نویسیم:



از آنجا که در واکنش فوق یونها وجود دارند و ما در جداول آنتالپی یونها را نداریم پس یونهای ناظر مانند یون سولفات وارد واکنش می‌کنیم. (این یونهای ناظر در سیستم وجود دارند) با این کار می‌توان ΔH را از جداول به دست آورد.



تغییر آنتالپی واکنش برابر است با:

$$\Delta H_{Rxn}^0 = \sum_{Product} (v_i \times \Delta H_{f,i}^0) - \sum_{Reactant} (v_i \times \Delta H_{f,i}^0)$$

$$\Delta H_{f,H_2}^0 = 0 \quad \Delta H_{f,CuSO_4}^0 = -200.78 \frac{Kcal}{mole} \quad \Delta H_{f,Cu}^0 = 0 \quad \Delta H_{f,H_2SO_4}^0 = -212.03 \frac{Kcal}{mole}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{Rxn}^0 = (1 \times -212.03 + 0) - (0 + 1 \times -200.78) = -11.25 \frac{Kcal}{mole}$$

$$\alpha = \frac{-11.25 \left(\frac{Kcal}{mole} \right) \times \left(\frac{4.18 \times 10^3 j}{1Kcal} \right)}{2 \left(\frac{mole\ electron}{mole H_2} \right) \times 96500 \left(\frac{C}{mole\ electron} \right)} = -0.224V$$

$$E_{cell}^0 = 0.337V \quad \text{at } 25^\circ C$$

$$\Rightarrow \frac{E_2^0 - 0.224}{0.337 - 0.224} = \frac{T_2}{298.15} \quad \Rightarrow \quad E_2^0 = 3.12 \times 10^{-4} T_2 + 0.224$$

اکنون می‌توان در یک دمای مشخص پتانسیل سلول را طبق رابطه بالا به دست آورد.

اگر به مثال بالا دقت کنیم متوجه خواهیم شد که رابطه بالا در واقع پتانسیل الکتروود مس را در دماهای متفاوت بیان می‌کند (چرا که الکتروود دیگر الکتروود استاندارد هیدروژن بوده است).

اگر با استفاده از رابطه بالا جدول زیر را تشکیل دهیم:

T_2 (K)	273	298	400	500
E_2 (V)	0.329	0.337	0.369	0.400

درمی‌یابیم که اگر پبلی شامل دو الکتروود مسی در دو دمای ۲۹۸ و ۵۰۰ درجه کلون در یک الکتروولیت داشته باشیم، الکتروودی که دمای کمتر دارد آند بوده و خورده می‌شود. (به قسمت پیل‌های با اختلاف درجه حرارت در بحث انواع پیل‌های الکتروکی مراجعه کنید).

پلاریزاسیون و نرخ خوردگی (Polarization and Corrosion rate)

بعضی از فلزات نظیر آلومنیوم و منیزیم علی‌رغم داشتن تمایل شدید به واکنش در برخی محیط‌ها نسبت به فلزات دیگری که ذاتاً تمایل کمتری به واکنش دارند، مقاومت بیشتری داشته یا به اندازه‌ای کند عمل می‌کنند که به عنوان یک فلز مناسب به کار برده می‌شوند. در این بحث ما تمایل به خوردگی که یک بحث ترمودینامیکی بود را کنار گذاشته و به بررسی میزان و سرعت خوردگی که یک بحث کنتیکی است، پرداخته و آن را به صورت کمی اندازه می‌گیریم.

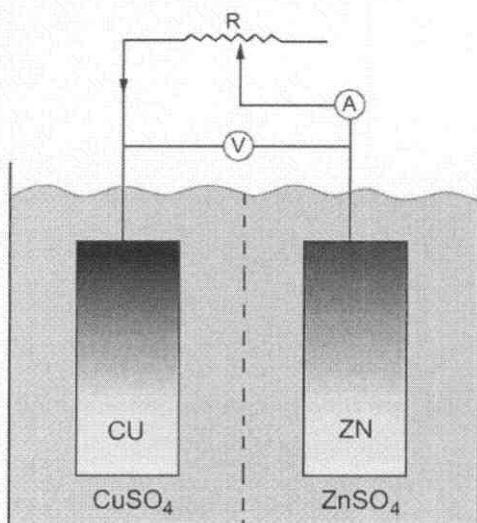
در یک پیل ساده شامل الکتروود در حال تعادل، وقتی جریان عبور نکند واکنش شیمیایی صورت نمی‌گیرد. در این حالت می‌گویند دستگاه در حالت بازگشتی (Reversible) است. پتانسیل این الکتروود همان پتانسیل تعادلی است که می‌توان از روی جداول استاندارد (و در صورت نیاز معادله نرنست) به دست آورد. اما اگر جریانی از دستگاه عبور کند تعادل به هم خورده و واکنشی صورت می‌گیرد که در این صورت می‌گویند دستگاه در حالت غیربازگشتی (Irreversible) است.

پتانسیلی که پس از عبور جریان و ایجاد تعادل جدید در الکتروود، به وجود می‌آید با پتانسیل قبلی تفاوت خواهد داشت. این اثر (یعنی تغییر پتانسیل روی سطح الکتروود بر اثر عبور جریان) را «پلاریزاسیون» (Polarization) نامیده و تغییر حاصل در پتانسیل الکتروود را «پتانسیل اضافی» (Overvoltage) گویند. از نظر مقایسه با پتانسیل بازگشتی الکتروود، پتانسیل اضافی، آند را مثبت‌تر کرده (پلاریزاسیون آند همواره مثبت است) و کاتد را منفی‌تر می‌کند (پلاریزاسیون کاتد همواره منفی می‌باشد). به بیانی دیگر، وقتی در یک پیل گالوانیک جریان عبور می‌کند، پتانسیل آند بیشتر از پتانسیل حالت تعادلی (وقتی جریانی نمی‌گذرد) شده و تمایل به کاتدی شدن پیدا می‌کند هم چنین پتانسیل کاتد کمتر از پتانسیل تعادلی شده و به عبارتی کاتد تمایل به آندی شدن می‌نماید که در نتیجه این عمل اختلاف پتانسیل کم‌تر می‌شود.

فاصله OHP: فاصله‌ای است که یون‌ها به خاطر آبپوشی شدن نمی‌توانند بیشتر از آن به سطح الکتروود نزدیک شوند. این فاصله در حدود ۲ الی ۳ مولکول آب ضخامت دارد. در مباحث بالا پس از عبور جریان، اختلاف پتانسیل بین روی سطح الکتروود (که همان پتانسیل تعادلی می‌باشد) و روی سطح OHP به وجود می‌آید.

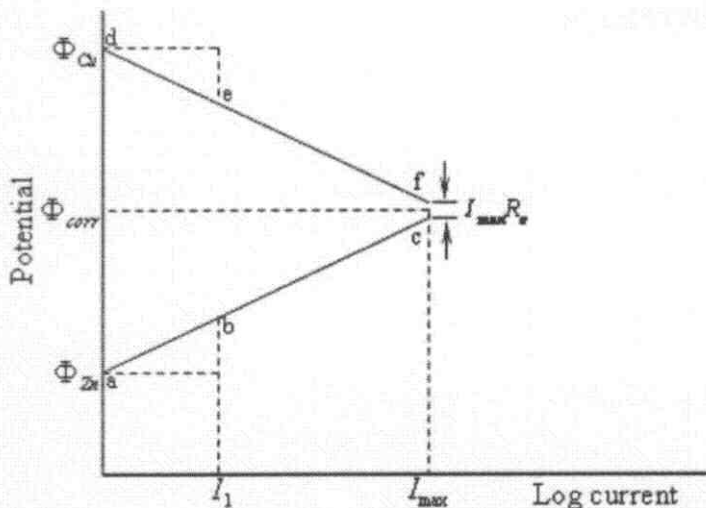
پیل پلاریزه (The polarized cell)

پیلی در نظر بگیرید که از فلز روی (Zn) واقع در محلول سولفات روی ($ZnSO_4$) و فلز مس (Cu) واقع در محلول سولفات مس ($CuSO_4$) تشکیل شده است (پیل Daniel) و الکترودهای آن به مقاومت متغیر (R) و ولت‌متر (V) و آمپر‌متر (A) وصل شده باشند.



شکل ۲۳- پیل پلاریزه مس - روی

اختلاف پتانسیل (emf) الکترودهای روی و مس بدون اینکه جریانی برقرار باشد در حدود ۱ ولت است. حال اگر جریان کمی در مقاومت خارجی وارد شود، اختلاف پتانسیل به مقداری کمتر از یک ولت می‌رسد زیرا هر دو الکتروود پلاریزه می‌گردند به طوری که با افزایش جریان، ولتاژ دائماً کاهش می‌یابد. تاثیر جریان بر روی ولتاژ پیل دانیل را می‌توان به وسیله رسم منحنی تغییرات پتانسیل‌های الکتروودها (ϕ) بر حسب شدت جریان کلی (I) به صورت زیر نشان داد.



شکل ۲۴- نمودار پلاریزاسیون برای پیل مس - روی

باید دانست که هر یک از خطوط مربوط به پتانسیل الکترودها به طور مستقل و جدا از هم نسبت به جریان به دست آمده‌اند که در ادامه نحوه به دست آوردن آن‌ها را توضیح می‌دهیم.

اصطلاح پتانسیل مدار باز (Open-Circuit potential) را با Φ_{Cu} و Φ_{Zn} نمایش می‌دهند که مربوط به زمانی است که جریانی از پیل عبور نمی‌کند. الکترود روی در طول منحنی abc و الکترود مس در طول منحنی def پلاریزه می‌شوند. در هر شدت جریانی مانند I_1 (که از روی آمپرتر خوانده می‌شود) پلاریزاسیون الکترود (به ولت) عبارت است از اختلاف پتانسیل واقعی الکترود در آن جریان و مقدار آن در هنگام باز بودن مدار. پس به این ترتیب خواهیم داشت:

$$\Phi_{Zn} = b - a \quad \text{and} \quad \Phi_{Cu} = e - d$$

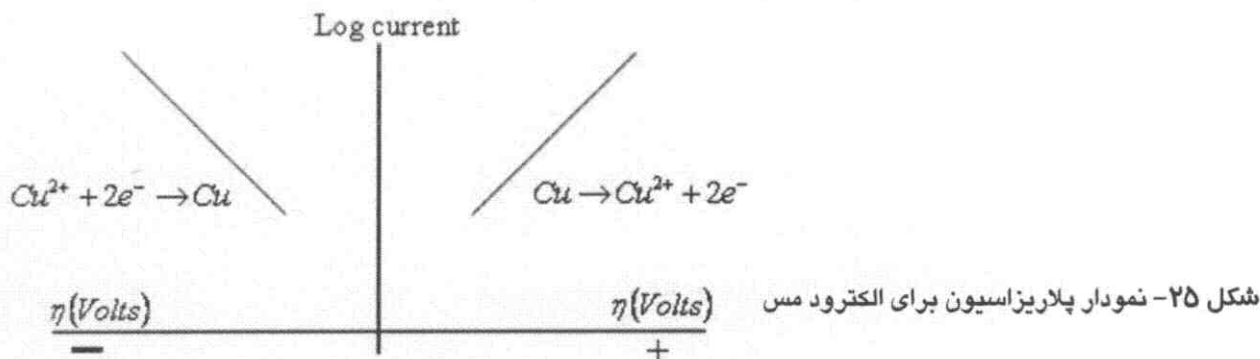
همان طور که از شکل مشخص است حاصل پلاریزاسیون روی (آند) مثبت و پلاریزاسیون مس (کاتد) عددی منفی است.

اختلاف پتانسیل الکترودهای پلاریزه شده (b-a و e-d) برابر است با حاصلضرب شدت جریان (I_1) در مقاومت کلی مدار (که مجموع مقاومت فلزی خارجی R_m و مقاومت الکترولیت داخلی R_e) می‌باشد. موقعی که الکترودها با یکدیگر اتصال کوتاه شوند، جریان به حداکثر مقدار خود می‌رسد (I_{max})، در این حال می‌توان از R_m صرف‌نظر کرد. اختلاف پتانسیل متناسب با این جریان ماکزیمم، پتانسیل خوردگی (Corrosion potential) نامیده می‌شود که حداقل مقدار اختلاف پتانسیل بوده و برابر است با $I_{max} \times R_e$.

از I_{corr} نیز می‌توان به جای I_{max} استفاده کرد. برای به دست آوردن این جریان باید با روش آزمایشگاهی منحنی تغییرات پتانسیل بر حسب جریان را به دست آوریم و سپس این منحنی را با خط پتانسیل خوردگی (با فرض در دسترس بودن) قطع می‌دهیم تا I_{corr} به دست آید.

اگر چه منحنی‌های پلاریزاسیون در حالتی که آن‌ها و کاتدها فاصله کمی از هم داشته و در محیط‌هایی مناسب از نظر قابلیت هدایت قرار بگیرند، می‌توانند به هم نزدیک شوند ولی هیچ گاه یکدیگر را قطع نمی‌کنند. (چرا که حتی اگر از مقاومت خارجی صرف‌نظر کنیم، مقاومت داخلی همواره برقرار است. مقاومتی که در راه انتقال یون‌ها از الکترولیت و رسیدن از یک الکترود به الکترود دیگر، وجود دارد.)

اگر بخواهیم نمودار پلاریزاسیون را برای یک الکتروود نشان دهیم، خواهیم داشت:



شکل ۲۵- نمودار پلاریزاسیون برای الکتروود مس

با افزایش پلاریزاسیون شیب خط منحنی پلاریزاسیون نیز افزایش می‌یابد و مقدار I_{max} کاهش پیدا می‌کند و خوردگی روی (Zn) نیز کاهش پیدا می‌کند. طبق رابطه زیر که میزان خوردگی فلزات را برحسب وزن فلز خورده شده (گرم بر ثانیه) نشان می‌دهد، می‌توان به صحت این نتیجه پی برد.

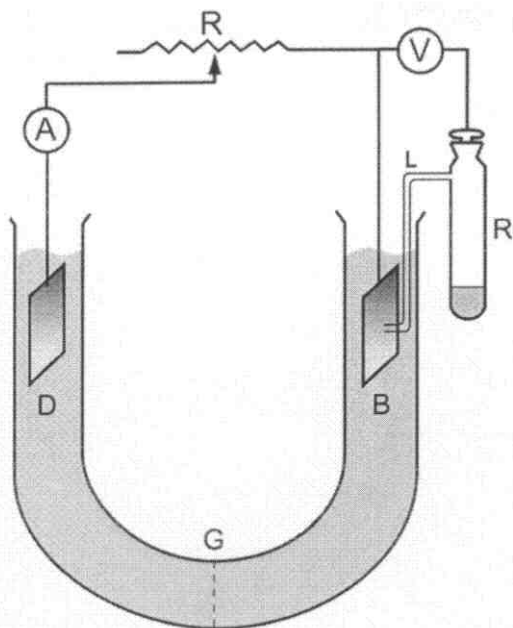
$$\text{Weight of metal} = \frac{Mw_M}{nF} I_{max}$$

$$Mw_M = \text{Metal molecular weight } \left(\frac{g}{mole}\right), F = 96500 \left(\frac{C}{eq}\right), n = \text{Number of molecules } \left(\frac{eq}{mole}\right)$$

پس به طور کلی برای محافظت از خوردگی نیاز به پلاریزاسیون بالا و در نتیجه I_{max} کم می‌باشد. در صنعت برق نیز بحث پلاریزاسیون وجود دارد، اما در آن جا تلاش بر این است که این پلاریزاسیون تا حد امکان کمتر باشد تا ولتاژ تحویلی به مصرف کننده تا حد ممکن به ولتاژ تولیدی در منبع نزدیک باشد). در این قسمت نحوه به دست آوردن منحنی‌های پلاریزاسیون که در قسمت قبل به آن اشاره شد، توضیح داده می‌شود.

شکل زیر پیلی دو قسمتی که به وسیله یک صفحه شیشه ای (G) از یکدیگر مجزا شده‌اند را نشان می‌دهد. الکتروود مقایسه‌ای R که در مجاورت سطح B کار گذاشته شده است پتانسیل الکتروود B را اندازه‌گیری می‌نماید. (باید مدار این الکتروود طوری طراحی شود که جریانی از مدار خارجی وارد آن نگردد) لوله موئینه L در سلول R-B نقش پل نمکی را ایفا می‌کند و کمک می‌کند تا تاثیرات افت پتانسیل ناشی از مقاومت سیم خارجی، کاهش یابد. دلیل انتخاب قطر بسیار کم برای این لوله آن است که فقط یون‌ها اجازه عبور پیدا کنند و از اختلاط شیمیایی بین محلول الکتروود مرجع و الکتروود B جلوگیری نماید. باتری موجود در مدار خارجی به ما اجازه می‌دهد تا هر کدام از الکتروودهای B و D را آند یا کاتد قرار دهیم.

در واقع شکل پیلی شامل دو الکتروود B و D را نشان می‌دهد که در آن الکتروود D فقط یک الکتروود کمکی است که مدار را برای ما کامل می‌کند. ما با استفاده از باتری و این الکتروود شدت جریان‌های مختلفی را وارد الکتروود B نموده (و یا از آن خارج می‌کنیم) و سپس به ازای این جریان‌ها، پتانسیل حاصل از پلاریزاسیون الکتروود B را با کمک الکتروود مقایسه‌ای اندازه می‌گیریم.



شکل ۲۶- پیل اندازه گیری پلاریزاسیون

برای اندازه گیری دقیق این پتانسیل‌ها، لوله موئینه L باید وارد مرز OHP الکتروود شود اما به دلیل عملی نبودن این امر در آزمایش‌های عملی، باید چندین بار لوله را در فواصل مختلف الکتروود قرار داد و سپس یک برونیابی بر روی نتایج انجام داد.

علل پلاریزاسیون (Cause of polarization)

در یک دسته‌بندی کلی می‌توان پلاریزاسیون را ناشی از ۳ عامل زیر دانست:

۱- پلاریزاسیون غلظتی (Concentration polarization)

الکتروود مسی را در نظر بگیرید که در محلول سولفات مس قرار دارد و عمل احیا بر روی آن صورت می‌گیرد. (الکتروود کاتد) پتانسیل احیا برای این الکتروود در غیاب جریان خارجی ($I=0$) به وسیله رابطه نرنست نوشته می‌شود:

$$\phi_1 = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \log [Cu^{2+}]$$

در این حالت غلظت یون‌های مس در بالک سیال با غلظت این یون‌ها روی سطح OHP برابر است. وقتی که جریان خارجی به الکتروود برقرار می‌شود، غلظت یون‌ها در سطح OHP به مقدار $[Cu^{2+}]_s$ کاهش یافته و از مقدار موجود در بالک سیال کمتر می‌شود. در این حالت پتانسیل برابر است با:

$$\phi_1 = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \log [Cu^{2+}]_s$$

به دلیل کاهش غلظت یون‌های مس بر روی سطح OHP طبق اصل لوشاتلیه غلظت الکترون‌های روی سطح الکتروود بالا می‌رود تا همچنان الکتروود کاتد باقی بماند. به دلیل همین تجمع الکترون‌ها بر روی سطح الکتروود، پتانسیل آن نسبت به حالت تعادلی (جریان صفر) کاهش می‌یابد و برای همین پلاریزاسیون کاتد منفی است. در ادامه این مطلب را طبق معادلات نرنست نشان می‌دهیم.

به دلیل اینکه $[Cu^{2+}]_s$ کمتر از $[Cu^{2+}]$ می‌باشد پس در حالت دوم پتانسل الکتروود کاهش یافته است و پلاریزاسیون منفی حاصل می‌شود.

$$\begin{cases} \text{Concentration polarization } (\eta_c) = \phi_2 - \phi_1 = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]_s} \Rightarrow \eta_c < 0 \\ [Cu^{2+}]_s < [Cu^{2+}] \end{cases}$$

این نوع پلاریزاسیون را که به دلیل تغییر غلظت یون‌ها روی سطح OHP حاصل می‌شود را «پلاریزاسیون غلظتی» می‌نامند. هر چه جریان بزرگتری در الکتروود برقرار شود، غلظت یون‌های مس در سطح OHP ($[Cu^{2+}]_s$) کمتر می‌شود و در نتیجه پتانسیل کاهش بیشتری پیدا می‌کند و پلاریزاسیون منفی تر می‌شود. در حالت حدی وقتی که $[Cu^{2+}]_s$ به سمت صفر میل کند، پلاریزاسیون به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. شدت جریان مربوط به این حالت را «شدت جریان حد» می‌نامند. البته در عمل مقدار پلاریزاسیون هرگز نمی‌تواند به بی‌نهایت برسد.

انتقال یون‌ها از بالک به OHP و سپس رسوب بر روی الکتروود یک مکانیزم انتقال جرم می‌باشد که نیروی محرکه (Driving Force) این انتقال تفاوت غلظت یون‌ها در بالک و سطح OHP می‌باشد. در شدت جریان حد، این نیروی محرکه به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد یعنی در این زمان یون‌های مس به محض اینکه از بالک به OHP می‌رسند، بر روی سطح الکتروود رسوب می‌کنند.

ذکر یک مطلب دیگر در اینجا ضروری به نظر می‌رسد. باید دقت کرد که در رابطه نرنست پتانسیل به صورت اختلاف بین سطح الکتروود و سطح OHP بیان می‌شود. اما در مباحث بالا مطرح شد که غلظت یون‌ها روی سطح OHP از غلظت یون‌ها در بالک کمتر است پس باید یک اختلاف پتانسیلی بین OHP و بالک وجود داشته و آن نیز محاسبه گردد. باید در جواب این سوال بیان کرد که در واقع ما اختلاف پتانسیلی بین OHP و بالک نداریم چرا که به همان میزان که تعداد یون‌های مثبت مس در سطح OHP کمتر از بالک است، یونهای منفی الکتروولیت نیز در این ناحیه کمتر از بالک هستند به طوری که برآیند کل صفر است.

نکته دیگری که باید به آن اشاره کرد این است که در زمانی که جریان نداریم، سرعت رفت و برگشت واکنش احیا و اکسید مس با یکدیگر برابر می‌باشد و سیستم در حال تعادل است و می‌توان معادله نرنست را برای آن نوشت. اما با برقراری جریان دیگر سرعت رفت و برگشت یکی نیست و با توجه به نوع الکتروود (کاتد یا آند) یکی از سرعت‌ها از دیگری بیشتر و یا کمتر می‌شود اما دوباره در این حالت ما از معادله نرنست استفاده می‌کنیم. دلیل این موضوع به خاطر این است که اگرچه سرعت‌ها با هم تفاوت می‌کنند ولی این تفاوت (حتی در حالت جریان ماکزیمم) نسبت به سرعت‌های واکنش به قدری ناچیز است که می‌توان از آن صرف نظر کرد و باز حالت تعادل را در نظر گرفت و معادله نرنست را به کار برد.

اگر i_L شدت جریان حد برای واکنش کاتدی باشد و i شدت جریان اعمال شده، می‌توان نوشت:

$$\text{Concentration polarization } (\eta_c) = \phi_2 - \phi_1 = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L}{i_L - i}$$

اگر i به سمت جریان حدی میل نماید در این صورت پلاریزاسیون به سمت منفی بی‌نهایت میل می‌کند. شدت جریان حد (بر حسب آمپر) را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$i_L = \frac{DnF}{\delta t} C \times 10^{-3}$$

که در آن D ثابت نفوذ مولکولی برای یون احیا شده، n و F به همان معانی که قبلاً ذکر شدند، δ ضخامت لایه ساکن الکترولیت مجاور سطح الکتروود بر حسب سانتی متر (در حدود 0.5 سانتی متر در یک محلول ساکن) و t عدد انتقال یونهای موجود در محلول به جز یون احیا شده (در صورتی که یونهای زیاد دیگری وجود داشته باشند، برابر یک است) و C غلظت یون نفوذکننده بر حسب مول بر لیتر است.

اکنون حالتی که الکتروود مس آند باشد را بررسی می‌کنیم. در این حالت یونهای مثبت از سطح الکتروود جدا شده به OHP رسیده و از آنجا وارد بالک می‌شوند. در اینجا هم می‌توان همانند بالا براساس معادله نرنست بنویسیم:

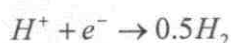
$$\text{Concentration polarization } (\eta_c) = \phi_2 - \phi_1 = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]_s}$$

در اینجا با برقراری جریان غلظت یونهای مس روی OHP افزایش می‌یابد و حاصل کسر داخل لگاریتم کوچکتر از واحد شده و در نتیجه علامت پلاریزاسیون مثبت خواهد شد. در اینجا نیز مانند حالت قبل یک جریان حدی وجود دارد و زمانی حاصل می‌شود که مقدار یونهای مس به حد اشباع خود (حد حلالیت) در محلول برسد.

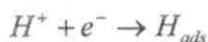
به طور خلاصه می‌توان بیان کرد هنگامی که جریان صفر می‌باشد، غلظت یونهای مس در بالک الکترولیت با غلظت در روی سطح برابر است و سیستم در حال تعادل قرار دارد. هنگامی که جریان برقرار می‌شود به علت مصرف بیشتر یونهای مس نسبت به حالت تعادل در سطح الکتروود (هنگامی که الکتروود مس به عنوان کاتد عمل می‌کند) و یا تولید بیشتر این یونها (هنگامی که الکتروود مس به عنوان آند عمل می‌کند) تغییری در غلظت یونها در سطح و بالک حاصل می‌شود و این تغییر غلظت سبب انتقال جرم و پدیده پلاریزاسیون می‌شود.

۲- پلاریزاسیون فعال شدن (Activation polarization)

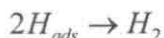
این پلاریزاسیون هنگامی اتفاق می‌افتد که واکنش الکتروود کند می‌باشد و به بیانی دیگر انجام واکنش نیازمند انرژی فعال شدن می‌باشد. لازم به ذکر است که دو مفهوم «پتانسیل اضافی هیدروژن» و «پتانسیل اضافی اکسیژن» در همین بحث پلاریزاسیون فعال شدن مطرح می‌شوند. بهترین مثال برای پلاریزاسیون فعال شدن در مورد احیا یون هیدروژن طبق واکنش زیر می‌باشد.



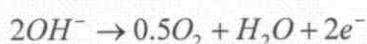
که پلاریزاسیون مربوط به آن را «پتانسیل اضافی هیدروژن» (Hydrogen Overvoltage) می‌نامند. برای انجام این واکنش ابتدا باید یونهای هیدروژن در سطح الکتروود جذب شوند. به طور مثال در کاتد پلاتینی واکنش زیر رخ می‌دهد.



که در آن H_{ads} نشان دهنده اتم‌های جذب شده هیدروژن در روی سطح فلز می‌باشد. به دنبال این واکنش نسبتاً سریع، اتم‌های هیدروژن جذب شده با هم ترکیب شده و تولید مولکول‌های هیدروژن می‌نمایند که به صورت گاز هیدروژن خارج می‌گردد:



واکنش بالا نسبتاً کند بوده و میزان آن، مقدار پتانسیل اضافی هیدروژن در روی اتم پلاتین را معلوم می‌سازد. تخلیه OH^- در یک آند که همراه با تصاعد اکسیژن طبق واکنش زیر صورت می‌گیرد، نمونه دیگری از پلاریزاسیون فعال شدن می‌باشد.



که در این صورت آن را «پتانسیل اضافی اکسیژن» (Oxygen Overvoltage) می‌نامند. پتانسیل اضافی هم چنین ممکن است با تخلیه بار یونهای چون Cl^- و Br^- یا گونه‌های دیگری نیز رخ دهد ولی مقادیر آن در یک شدت جریان معین خیلی کمتر از تشکیل H_2 و O_2 می‌باشد و به همین دلیل معمولاً از آن صرف نظر می‌شود. واکنش تعادلی زیر را در نظر بگیرید:



یکی از راه‌هایی که واکنش به سمت راست برود (انجام واکنش کاتدی)، افزایش تعداد الکترون‌ها روی سطح الکتروود است (این کار با برقراری جریان امکان پذیر است) در این صورت به دلیل افزایش بارهای منفی بر روی سطح الکتروود، از تجمع بارهای مثبت کاسته می‌شود و چون طبق تعریف، پتانسیل را تجمع بارهای مثبت در نظر می‌گیرند، پس پتانسیل الکتروود کاهش می‌یابد. یعنی با برقراری جریان پتانسیل الکتروود (که در اینجا کاتد بود) نسبت به حالت تعادلی کاهش یافته و پلاریزاسیون حاصل منفی خواهد بود. (پس در این نوع پلاریزاسیون هم مشاهده شد که پلاریزاسیون کاتد، منفی است)

در مورد واکنش آندی باید از تعداد الکترون‌ها کاسته شود تا واکنش به سمت چپ پیش رود. که در این حالت همانند استدلال بالا پلاریزاسیون آند، مثبت خواهد بود.

می‌توان گفت که در این نوع پلاریزاسیون مرحله انتقال جرم از بالک سیال به سطح OHP بسیار سریع است و مطرح نمی‌باشد و بالعکس انتقال از OHP به سطح الکتروود و تشکیل هیدروژن مرحله کند و تعیین کننده مکانیسم می‌باشد.

پلاریزاسیون فعال شدن (η_a) طبق رابطه Tafel به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\eta_a = \beta \log \frac{i}{i_0}$$

در معادله فوق:

η_a : مقدار پلاریزاسیون اکتیواسیون (فعال شدن) می‌باشد.

i : شدت جریان واقعی

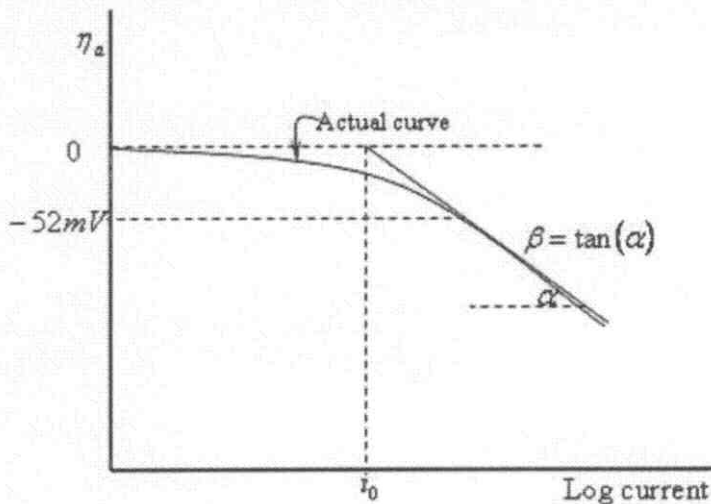
β : برابر شیب منحنی Tafel می‌باشد که برای فلزی معین و محیطی مشخص مقدار ثابتی بوده و بستگی به درجه حرارت دارد.

i_0 : این جریان را چگالی جریان تبدلی (Exchange current density) می‌نامند و شدت جریانی است که در حالت تعادل هر یک از واکنش‌های رفت و برگشت (جریان رفت و برگشتی) دارا هستند.

$$\text{At equilibrium state: } \begin{cases} \eta_a = 0 \Rightarrow i_{\text{total}} = 0 \\ i_{\text{forward}} = i_{\text{backward}} = i_0 \end{cases}$$

باید دقت کرد که رابطه Tafel فقط برای یک واکنش رفت بیان می‌شود.

مطابق شکل زیر معادله Tafel تقریبی برای به دست آوردن منحنی واقعی پلاریزاسیون فعال شدن می‌باشد. همان طور که منحنی نیز نشان می‌دهد رابطه Tafel برای محدوده $\eta_a < -52 \text{ mV}$ به کار می‌رود و در بیشتر از این مقدار دچار خطاهای بزرگی در تقریب خواهیم شد (به بیان دیگر در مواقعی که به تعادل نزدیک می‌شویم رفتار رابطه Tafel بیش از اندازه با منحنی واقعی تفاوت می‌کند). نکته دیگر این که در $\eta = 0$ این رابطه، جریان رفت و برگشتی را نشان می‌دهد.



شکل ۲۷- رابطه Tafel

مقادیر مربوط به i_0 و β برای برخی فلزات در محلول‌های معین در جدول صفحه بعد آورده شده است. هرچه مقدار i_0 بزرگتر و مقدار β کوچکتر باشد، پتانسیل اضافی مربوط به آن فلز کوچکتر است. برای اینکه خوردگی با سرعت کمتری اتفاق بیافتد باید پلاریزاسیون بزرگتر و در نتیجه I_{max} کوچکتر باشد. برای اینکه پلاریزاسیون بزرگتر باشد باید فلز معین در محیط مورد نظر دارای i_0 کوچکتر و β بزرگتر باشد. در صورتی که یک پیل تشکیل شود، واکنش احیا بر روی الکترودی انجام می‌گیرد که i_0 کمتری داشته باشد. از آنجا که سرب دارای i_0 کم و β بزرگ می‌باشد به همین دلیل در باتری‌های ماشین از سرب (Pb) استفاده می‌شود.

Metal	Temp. (°C)	Solution	B (in volts)	i_0 (A/m ²)	η (V)
Hydrogen Overvoltage					
Pt	20	1 N HCl	0.03	10	0.00
(smooth)	25	0.1 N NaOH	0.11	0.68	0.13
Pd	20	0.6 N HCl	0.03	2	0.02
Mo	20	1 N HCl	0.04	0.01	0.12
Au	20	1 N HCl	0.05	0.01	0.15
Ta	20	1 N HCl	0.08	0.1	0.16
W	20	5 N HCl	0.11	0.1	0.22
Ag	20	0.1 N HCl	0.09	0.005	0.30
Ni	20	0.1 N HCl	0.10	0.008	0.31
	20	0.12 N NaOH	0.10	0.004	0.34
Bi	20	1 N HCl	0.10	0.001	0.40
Nb	20	1 N HCl	0.10	0.001	0.40
Fe	16	1 N HCl	0.15	0.01	0.45
	25	4%NaCl pH 1-4	0.10	0.01	0.40
Cu	20	0.1 N HCl	0.12	0.002	0.44
	20	0.15 N NaOH	0.12	0.01	0.36
Sb	20	2 N H ₂ SO ₄	0.10	10 ⁻⁵	0.60
Al	20	2 N H ₂ SO ₄	0.12	10 ⁻⁶	0.70
Be	20	1 N HCl	0.15	10 ⁻⁵	0.72
Sn	20	1 N HCl	0.20	10 ⁻⁴	0.75
Cd	16	1 N HCl	0.12	0.001	0.80
Zn	20	1 N H ₂ SO ₄	0.12	1.6×10 ⁻⁷	0.94
Hg	20	0.1 N HCl	0.12	7×10 ⁻⁹	1.10
	20	0.1 N H ₂ SO ₄	0.12	2×10 ⁻⁹	1.16
	20	0.1 N NaOH	0.10	3×10 ⁻¹¹	1.15
Pb	20	0.01-8 N HCl	0.12	2×10 ⁻⁹	1.16
Oxygen Overvoltage					
Pt	20	0.1 N H ₂ SO ₄	0.10	9×10 ⁻⁸	0.81
(smooth)	20	0.1 N NaOH	0.05	4×10 ⁻⁹	0.47
Au	20	0.1 N NaOH	0.05	5×10 ⁻⁹	0.47
Metal Overvoltage (deposition)					
Zn	25	1 M ZnSO ₄	0.12	0.2	0.20
Cu	25	1 M CuSO ₄	0.12	0.2	0.20
Fe	25	1 M FeSO ₄	0.12	10 ⁻⁴	0.60
Ni	25	1 M NiSO ₄	0.12	2×10 ⁻⁵	0.68

هم چنین به دلیل جنس الکتروود سرب که سرعت احیا H^+ بر روی آن بسیار کند است، این فلز در محیط‌های اسیدی الکتروولیت خیلی کم خورده می‌شود (قبلاً بیان شد که احیا هیدروژن شامل دو مرحله است. یکی جذب سطحی روی الکتروود و دیگری به هم پیوستن هیدروژن‌های جذب شده و تشکیل گاز هیدروژن. مرحله اول، مرحله نسبتاً سریع است که البته به شدت به جنس الکتروود وابسته است و برای سرب این مرحله به کندی انجام می‌گیرد. مرحله دوم نیز به طور کلی کند است).

مقادیر پلاریزاسیون در ستون آخر جدول صفحه قبل به ازای شدت جریان ۱۰ آمپر بر مترمربع و از رابطه Tafel محاسبه شده‌اند.

مثال ۱۱) مطلوبست تعیین پتانسیل و جریان خوردگی برای فلز روی (Zn) در محلول یک نرمال اسیدسولفوریک و در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد. فرض کنید تمام سطح روی مانند کاتد عمل می‌کند و با تقریب خوبی می‌توان از تغییرات کم دمایی صرف نظر کرد.

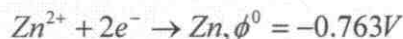
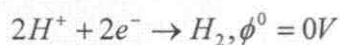
با مراجعه به جدول صفحه قبل اطلاعات زیر را می‌خوانیم:

$$\text{Exchange current densities for hydrogen on zinc } (i_{0,c}) = 1.6 \times 10^{-7} \text{ A/m}^2$$

$$\text{Exchange current densities for zinc } (i_{0,a}) = 0.2 \text{ A/m}^2$$

$$\beta = 0.12 \text{ V}$$

حال اگر معادلات واکنش را بنویسیم.



$$\phi_{H_2} = 0 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1}{(a_{H^+})^2} \right)$$

$$\phi_{Zn} = -0.763 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1}{a_{Zn^{2+}}} \right)$$

چون در مساله چیزی در مورد شرایط یون‌ها بیان نشده است، فعالیت‌ها را برابر یک فرض می‌کنیم.

$$\Rightarrow \begin{cases} \phi_{H_2} = 0V \\ \phi_{Zn} = -0.763V \end{cases}$$

پس روی (Zn) آند بوده و خورده می‌شود و هیدروژن بر روی سطح همین فلز احیا می‌شود.

$$\text{Tafel equation: } \eta = \beta \log \left(\frac{i_{corr}}{i_0} \right)$$

اگر رابطه Tafel را برای واکنش‌های کاتد و آند بنویسیم: (به علامت β برای کاتد و آند دقت کنیم)

$$\begin{cases} \text{Anode: } \phi_{corr} - \phi_{Zn} = +\beta \log \left(\frac{i_{corr}}{i_{0,a}} \right) \\ \text{Cathode: } \phi_{corr} - \phi_{H_2} = -\beta \log \left(\frac{i_{corr}}{i_{0,c}} \right) \end{cases}$$

با جایگزینی مقادیر و حل دو معادله و دو مجهول بالا، مساله حل شده است.

$$\begin{cases} \phi_{corr} - (-0.763) = +0.12 \log \left(\frac{i_{corr}}{0.2} \right) \\ \phi_{corr} - (0) = -0.12 \log \left(\frac{i_{corr}}{1.6 \times 10^{-7}} \right) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} i_{corr} = 0.270 \frac{A}{m^2} \\ \phi_{corr} = -0.747V \end{cases}$$

به عنوان تمرین، مثال بالا را با یک i_0 بزرگتر تکرار کنید و نتایج را مقایسه کنید. (طبق مباحث قبلی باید جریان خوردگی بیشتر شود).

۳- افت IR (IR drop)

در اندازه گیری پلاریزاسیون همچنین «افت پتانسیل اهمی» را که در قسمتی از الکترولیت که اطراف الکترود را احاطه کرده و یا در فیلم محصول واکنش فلز که در سطح آن است و یا در هر دو آن‌ها اندازه‌گیری می‌نمایند. این قسمت از پلاریزاسیون معادل است با حاصلضرب شدت جریان در مقدار مقاومت الکترولیت و به عبارتی IR.

مقاومت الکترولیت تابعی از غلظت یون‌ها در الکترولیت است. هرچه غلظت یون‌ها کمتر باشد، مقاومت بیشتر و پلاریزاسیون بزرگتر و خوردگی کمتر است. (اکنون متوجه می‌شویم که چرا خوردگی آهن در آب دریا به مراتب بیشتر از آب خالص است)

این پلاریزاسیون همزمان با قطع جریان بلافاصله از بین می‌رود و حال آنکه پلاریزاسیون غلظتی و فعال شدن معمولاً به تدریج از بین می‌روند.

اثر هم‌زدن یا ایجاد آشفته‌گی در محلول الکترولیت بر انواع پلاریزاسیون

۱- IR drop: از آنجا که میزان سرعت حرکت یون‌های مثبت و منفی به خاطر اختلاف پتانسیل بین دو الکترود می‌باشد و هم‌زدن تاثیری بر آن ندارد در نتیجه آشفته‌گی در محلول الکترولیت تاثیری بر این نوع پلاریزاسیون ندارد.

۲- Activation polarization: از آنجا که در این پلاریزاسیون اختلاف غلظت بین بالک سیال و سطح OHP مطرح نبود پس هم‌زدن نیز تاثیری بر این نوع پلاریزاسیون نخواهد داشت.

۳- Concentration polarization: در این نوع پلاریزاسیون به علت اختلاف غلظت بین بالک سیال و سطح OHP، همزدن می‌تواند باعث کم شدن این اختلاف غلظت و یا به عبارتی کاهش زمان رسیدن به تعادل شود و در نتیجه پلاریزاسیون کاهش یافته و I_{corr} افزایش یافته و سرعت خوردگی نیز افزایش خواهد یافت. از تاثیر همزدن بر پلاریزاسیون می‌توان از طریق آزمایش به نوع پلاریزاسیون غالب در الکتروود پی برد.

پتانسیل اضافی هیدروژن

طبق تعریف پلاریزاسیون که قبلاً گفته شد، پتانسیل اضافی هیدروژن عبارت است از اختلاف پتانسیل بین کاتدی که در آن هیدروژن آزاد می‌شود یعنی $\phi_{measured}$ و یک الکتروود هیدروژن که در حال تعادل با همان محلول باشد. به عبارتی:

$$\text{Hydrogen Overvoltage} = \phi_{measured} - (-0.0592PH)$$

پس اندازه‌گیری پتانسیل اضافی هیدروژن مانند پلاریزاسیون است.

مثال ۱۲) پتانسیل الکتروود آهن که به عنوان کاتد با شدت جریان 0.001 (آمپر بر سانتی متر مربع) پلاریزه شده است براساس الکتروود $0/1$ نرمال نقره-کلرید نقره برابر 0.88 - ولت اندازه‌گیری شده است. با فرض اینکه برای الکتروولیت داریم: $pH=5$ مقدار پتانسیل اضافی هیدروژن را به دست آورید.

Iron potential on the standard hydrogen scale:

$$\phi_{measured} = -0.88 + 0.288 = -0.592V$$

$$\phi_{H_2} = 0 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{P_{H_2}}{(a_{H^+})^2} \right) = -\frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1}{10^{-2PH}} \right) = -0.0592 \times PH$$

$$\Rightarrow \phi_{H_2} = -0.0592 \times 4 = -0.239V$$

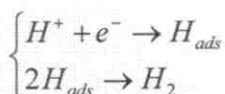
$$\text{Hydrogen Overvoltage} = -0.592 - (-0.239) = -0.353 V$$

تاثیر سموم کاتالیستی بر خوردگی (The effect of a catalyst poison on corrosion)

در جایی که غلظت اکسیژن کم می‌باشد و محیط اسیدی است واکنش احیا به صورت زیر خواهد بود:



این واکنش همان طور که قبلاً گفته شد در دو مرحله انجام می‌گیرد.

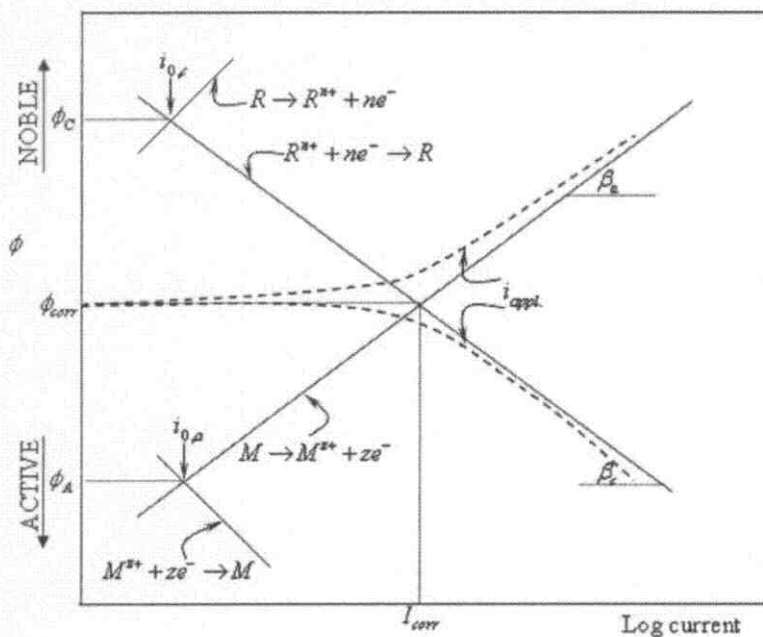


سرعت ترکیب H_{ads} و تولید H_2 توسط خاصیت کاتالیستی سطح الکتروود تحت تاثیر قرار می‌گیرد. یک کاتالیزور خوب (مانند Pt یا Fe) منجر به پتانسیل اضافی هیدروژن کمی می‌شود در حالی که یک کاتالیزور ضعیف مانند (Pb یا Hg) پتانسیل اضافی بالایی دارد.

در صورتی که به الکترولیت یک سم کاتالیستی مانند H_2S اضافه شود. باعث می‌شود که سرعت مرحله دوم کاهش یابد و در این صورت پس از مدتی مشاهده می‌شود که سطح فلز پُر از اتم‌های هیدروژن جذب شده می‌شود که نه به یون تبدیل می‌شوند و نه به صورت گاز هیدروژن در می‌آیند. اگر فلز با یک جریان خارجی یا یک واکنش همراه با تولید هیدروژن پلاریزه شود، سموم کاتالیستی این مشکل را تشدید می‌کنند. در نتیجه به خاطر انباشتگی زیاد هیدروژن (به صورت H_{ads}) در سطح فلز، اتم‌های کوچک هیدروژن به راحتی شروع به نفوذ در فلز می‌کنند. در این حالت فلز دچار شکاف شده و شکسته می‌شود. این پدیده به Hydrogen cracking معروف است. به این ترک‌خوردگی خاص و شکاف فلز که ناشی از هیدروژن سولفاید بوده است، Sulfide Stress Corrosion Cracking گفته می‌شود که با علامت اختصاری SSC نشان داده می‌شود. به خاطر همین دلیل، انتقال آب شور برخی از چاه‌های نفتی که شامل مقادیر زیادی H_2S می‌باشند توسط لوله‌های فولادی با مشکلات زیادی همراه است. چرا که H_{ads} وارد فولاد شده و باعث شکستن آن می‌شود.

نمودارهای پلاریزاسیون خوردگی فلزات (Polarization diagrams of corroding Metals)

قبلا نمودارهای پلاریزاسیون را برای یک الکتروود که نقش آند و یا کاتد را داشت، به صورت مجزا به دست آورده و رسم کردیم. اما مشکلی که در بحث خوردگی پیش می‌آید این است که در خوردگی هم واکنش آند و هم کاتد روی سطح یک الکتروود (فلز) صورت می‌گیرد و دیگر دو الکتروود مجزا نداریم. نمودارهای پلاریزاسیون خوردگی فلزات را بعضا «Evans diagrams» نیز می‌نامند. در این نمودارها پتانسیل فلز در حال خوردگی بر حسب لگاریتم جریان رسم می‌شود. برای به دست آوردن این نمودار، نیز همانند روش نمودارهای پلاریزاسیون عمل می‌کنیم. تنها تفاوتی که در اینجا با روش قبلی وجود دارد این است که هم واکنش احیا و هم اکسایش روی سطح الکتروود کاری (Working electrode) رخ می‌دهد. این الکتروود همان نقش الکتروود B را در شکل ۲۶ دارد.

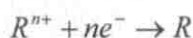


در واقع در این حالت هر دو واکنش احیا و اکسیداسیون همزمان بر روی الکتروود کاری رخ می‌دهد که بسته به پتانسیل خوردگی و پتانسیل سیستم (شدت جریان) یکی از آنها غالب است.

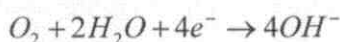
شکل ۲۸- نمودار پلاریزاسیون

پس با تغییر شدت جریان‌های مختلف و اندازه‌گیری پتانسیل الکترود کاری توسط الکترود مرجع، نمودار پتانسیل واقعی بر حسب لگاریتم جریان رسم می‌شود که همان دو منحنی نقطه چین در شکل ۳۸ می‌باشند. در قسمتی از این دو منحنی که تقریباً به صورت خطی در می‌آیند تنها یک واکنش (آندی یا کاتدی) در حال انجام است پس اگر در این ناحیه یک خط راست بر منحنی مماس کنیم و ادامه دهیم منحنی‌های آند و کاتد به دست می‌آید. این خطوط در نقطه‌ای به مختصات Φ_{corr} و I_{corr} همدیگر را قطع می‌کنند. شیب این دو خط (که از نظر مقدار با یکدیگر برابر و از نظر علامت برعکس هستند) ضرایب Tafel که همان β_a و β_c می‌باشند را به ما می‌دهد.

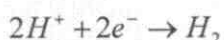
در نمودار نشان داده شده فلز M در نقش آند و فلز R در نقش کاتد می‌باشد.



به طور مثال در محلول آبی که غلظت اکسیژن زیاد است واکنش احیا به صورت زیر می‌باشد:



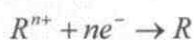
و در محیط اسیدی در غیاب اکسیژن واکنش احیا به صورت زیر است:



I_{appl} (جریان واقعی) به صورت اختلاف $I_a - I_c$ مطرح می‌شود و شدت جریانی است که آمپرمتر نشان می‌دهد. این جریان را الکترود کمکی تامین می‌کند و به $I_{external}$ نیز معروف است. در پتانسیل‌های دور از پتانسیل خوردگی (که منحنی واقعی با منحنی‌های کاتد و آند منطبق می‌شود) این جریان را می‌توان برابر جریان کاتدی و یا آندی در نظر گرفت. در Φ_{corr} ما داریم:

$$I_A = I_C = I_{corr} \Rightarrow I_{external} = I_{appl} = 0$$

در پتانسیل‌های کمتر از پتانسیل خوردگی (یعنی پلاریزاسیون منفی) واکنش کاتدی غالب است، یعنی:



پس R^{n+} از الکترولیت و ne^{-} از سیم (توسط جریان) وارد الکترود می‌شود. چون حرکت بارهای مثبت را حرکت جریان تعریف می‌کنیم، پس در حالت کاتدی، جریان از الکترود کاری خارج و به الکترود کمکی وارد می‌شود. در پتانسیل‌های بیشتر از پتانسیل خوردگی (یعنی پلاریزاسیون مثبت) واکنش آندی غالب است، یعنی:



پس در این حالت الکترون از الکترود کاری خارج می‌شود و به عبارتی جریان وارد آن می‌شود.

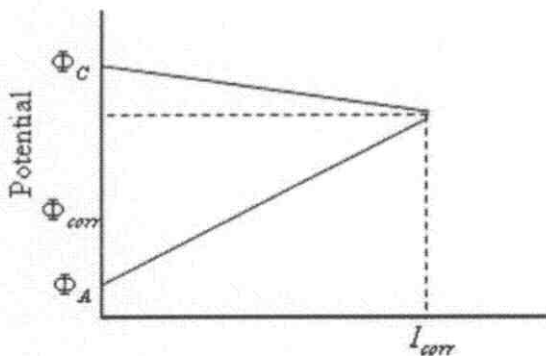
پتانسیل جایی که سرعت واکنش رفت و برگشت کاتدی با هم برابر هستند، برابر پتانسیل تعادلی کاتدی Φ_C می‌باشد. در این اختلاف پتانسیل مقدار شدت جریان برابر چگالی جریان تبدالی کاتد ($i_{0,C}$) خواهد بود. به همین صورت پتانسیل جایی که سرعت واکنش رفت و برگشت آندی با یکدیگر برابر می‌شوند برابر پتانسیل تعادلی آندی Φ_A و مقدار شدت جریان برابر چگالی جریان تبدالی آند ($i_{0,A}$) می‌باشد. این مقادیر در نمودار نشان داده شده‌اند.

تأثیر پلاریزاسیون در میزان خوردگی

مقدار جریان حاصل از یک پیل گالوانیک توسط مقاومت الکترولیت و پلاریزاسیون الکترودها تحت تاثیر قرار گرفته و محدود می‌گردد. در مورد پیل‌های موضعی موجود در سطح یک فلز، الکترودها بی نهایت به هم نزدیک می‌باشند که در نتیجه مقاومت الکترولیت در مقایسه با پلاریزاسیون یک عامل فرعی به شمار می‌رود. واکنش خوردگی به سه صورت ممکن است کنترل شود.

۱- کنترل آندی (Anodically controlled)

موقعی که پلاریزاسیون اغلب در آندها صورت می‌گیرد گفته می‌شود که واکنش خوردگی به طور آندی کنترل می‌شود. نمودار این حالت در شکل زیر نشان داده شده است. باید توجه داشت که در این حالت پتانسیل خوردگی تقریباً برابر با پتانسیل تعادلی کاتدی است.

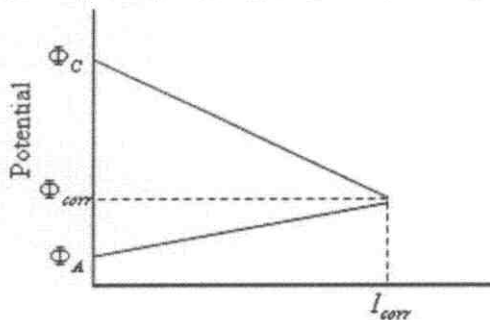


شکل ۲۹- کنترل آندی

مثال عملی در این مورد غوطه ور ساختن سرب (Pb) ناخالص در اسیدسولفوریک است که در آن فیلمی از سولفات سرب سطوح آندی را پوشانده و ناخالصی‌های کاتدی (مانند مس) در معرض اسید قرار می‌گیرند.

۲- کنترل کاتدی (Cathodically controlled)

در صورتی که پلاریزاسیون بیشتر در کاتد انجام گیرد گفته می‌شود که میزان خوردگی به طور کاتدی کنترل می‌شود. که در این صورت همان طور که در شکل زیر مشخص است پتانسیل خوردگی تقریباً با پتانسیل تعادلی آند برابر است.

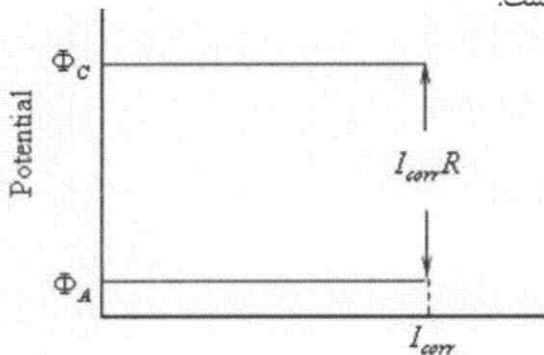


شکل ۳۰- کنترل کاتدی

مثال این نوع خوردگی را می‌توان با قرار دادن روی در اسید سولفوریک و یا آهن در آب طبیعی مشاهده کرد.

۳- کنترل مقاومتی (Resistance control)

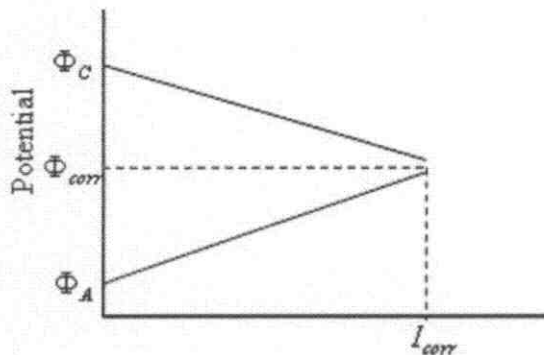
کنترل مقاومتی موقعی رخ می‌دهد که مقاومت الکترولیت به قدری زیاد باشد که جریان اعمالی برای پلاریزه کردن آندها یا کاتدها به طور محسوسی کافی نباشد. مثلاً وقتی که سطح فلز با یک قشر متخلخل پوشیده شود که در این حالت جریان خوردگی به وسیله افت IR در الکترولیت موجود در داخل خلل و فرج پوشش کنترل می‌شود. به عنوان مثال دیگر می‌توان خوردگی فلزات در آب مقطر (که دارای مقاومت بسیار بزرگ می‌باشد) را نام برد. نمودار این نوع خوردگی در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۳۱- کنترل مقاومتی

۴- کنترل مختلط (Mixed control)

عموماً پلاریزاسیون هم در آندها و هم در کاتدها صورت می‌گیرد که آن را کنترل مختلط می‌نامند.



شکل ۳۲- کنترل مختلط

محاسبه سرعت خوردگی با استفاده از جدول پلاریزاسیون

همان طوری که از مباحث قبلی پیداست جریان خوردگی را می‌توان از روی پتانسیل خوردگی و یا پتانسیل مدار باز به شرطی که معادلات نشان دهنده پلاریزاسیون آند یا کاتد معلوم باشند، محاسبه نمود. در مورد فلزات فعال در اسیدهای عاری از هوا، سطح فلز احتمالاً به وسیله اتم‌های هیدروژن جذب شده پوشانده می‌شود. لذا می‌توان چنین فرض نمود که به عنوان کاتد عمل می‌کند. در این صورت پتانسیل مدار باز برابر با پتانسیل تعادلی هیدروژن و مقدار آن -0.0592 pH می‌باشد. و اگر جریان خوردگی در مورد واکنش احیا هیدروژن به اندازه کافی بزرگتر از چگالی جریان تبدالی (i_0) باشد، در این صورت چگونگی پلاریزاسیون توسط معادله Tafel بیان می‌شود. یعنی:

$$\phi_{corr} = -[0.0592 \text{ pH} + \beta \log \frac{i_{corr}}{i_{0,H^+}}]$$

i_0 و β مقادیر ثابتی هستند و بسته به نوع فلز، محیط و دمایی که در آن قرار گرفته از طریق جداول موجود و یا آزمایش می‌توان به دست آورد. pH و پتانسیل خوردگی را نیز می‌توان اندازه‌گیری نمود. با این داده‌ها و طبق معادله بالا می‌توان جریان خوردگی و در نتیجه میزان خوردگی را محاسبه نمود. در صورت در دسترس نبودن مقدار β می‌توان آن را برابر ۰/۱ فرض کرد. روش دیگر برای پیدا کردن جریان خوردگی روش Stern and Geary می‌باشد. در این روش معادله زیر برای به دست آمدن جریان خوردگی ارایه شده است:

$$I_{corr} = \frac{I_{appl.}}{2.3 \times \Delta\phi} \left(\frac{\beta_a \times |\beta_c|}{\beta_a + |\beta_c|} \right) ; \Delta\phi < 10 \text{ mV}$$

$$I_{appl.} = I_C - I_A ; \Delta\phi = \phi - \phi_{corr}$$

(این معادله با ساده‌سازی سیستم معادلات پلاریزاسیون به دست آمده که اثبات آن در ضمایم کتاب UHLIG موجود است).

در معادله بالا β_a و β_c به ترتیب مقادیر ثابت Tafel مربوط به واکنش‌های کاتدی و آندی بوده و همچنین عبارتست از شیب پلاریزاسیون در ناحیه‌ای نزدیک به پتانسیل خوردگی که در آن تغییرات $\Delta\phi$ با $I_{appl.}$ خطی می‌باشد.

همان طور که در مباحث قبلی گفته شد $I_{appl.}$ از روی آمپر متر خوانده می‌شود و ϕ_{corr} هنگامی است که $I_{appl.} = 0$ باشد.

در حالتی که خوردگی در کاتد به وسیله پلاریزاسیون غلظتی کنترل شود داریم:

$$\beta_c \gg \beta_a \Rightarrow I_{corr} = \frac{\beta_a \times I_{appl.}}{2.3 \times \Delta\phi}$$

حفاظت کاتدی (Cathodic protection)

اصول حفاظت کاتدی

حفاظت کاتدی عبارت است از جلوگیری یا کاهش خوردگی فلزات به طوری که توسط اعمال یک جریان الکتریکی خارجی (یکسو) و یا تماس با یک آند از بین رونده، فلز مورد نظر به صورت کاتد درآید. در حقیقت قبل از اعمال سیستم حفاظت کاتدی، فلزی که خورده می‌شود هم دارای مناطق کاتدی و هم مناطق آندی می‌باشد. (که در مناطق آندی خوردگی صورت می‌گیرد) ولی با اعمال سیستم حفاظت کاتدی مناطق آندی نیز تبدیل به کاتد شده و در نتیجه دستگاه یا شبکه مورد نظر کلاً کاتدی می‌گردد. حفاظت کاتدی از مهم‌ترین و موثرترین طرق کنترل خوردگی می‌باشد. به طوری که با اجرای این روش می‌توان فلزات را بدون اینکه خورده شوند به مدتی طولانی در محیط‌های خورنده نگهداری نمود. مکانیسم حفاظت کاتدی مربوط به جریان خارجی است که در نتیجه آن عناصر کاتدی پیل‌های موضعی به پتانسیل مدار باز آندها پلاریزه می‌شوند. یعنی در این حالت تمام سطح فلز هم پتانسیل گشته (پتانسیل‌های آند و کاتد معادل هم می‌شوند) و جریان‌های خوردگی متوقف می‌گردند. هم چنین می‌توان چنین بیان کرد که به

علت ایجاد یک شدت جریان خارجی (به اندازه کافی) شبکه‌ای از جریان مثبت در کلیه مناطق سطح فلز وارد آن شده و بدین ترتیب از ورود یون‌های فلز به محلول (محیط اطراف) جلوگیری به عمل می‌آید. عملیات حفاظت کاتدی را می‌توان در مورد خوردگی فلزاتی از قبیل فولاد، مس، سرب و برنج مدفون در زمین (خاک) و یا محلول‌های مختلف آبی به کار برد. این حفاظت در موارد متعددی از قبل دریچه‌های کانال، زیردریایی‌ها، مخازن آب، اسکله‌ها و تاسیسات دریایی، دستگاه‌ها و وسایل مختلفی که در تماس با مواد شیمیایی می‌باشند به کار برده شود.

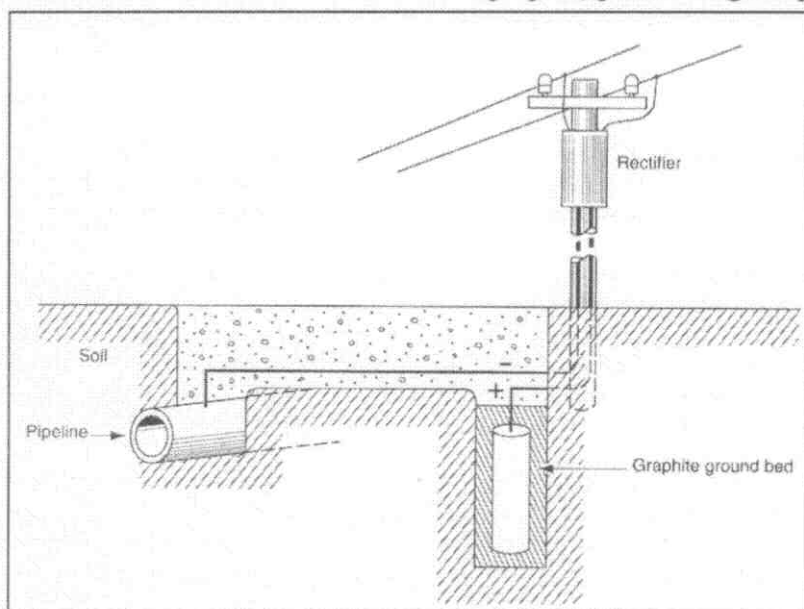
اجرای عملی حفاظت کاتدی

برای اجرای عملی سیستم حفاظت کاتدی دو روش کلی وجود دارد:

الف) با استفاده از آندهای از بین رونده (Sacrificial anode system) که در آن فلزات فعالی مانند منیزیم یا روی را به عنوان آند به کار می‌برند.

ب) اعمال جریان خارجی یکسو (Impressed current system) که در آن از منع جریانی مانند ژنراتور، یکسوکننده‌ها و یا باتری همراه با یک آند کمکی (Auxiliary anode) که معمولاً از جنس آهن یا گرافیت است، استفاده به عمل می‌آید.

منبع جریان یکسو را به این ترتیب در سیستم قرار می‌دهند که قطب مثبت آن متصل به آند کمکی و قطب منفی به فلز یا دستگاه مورد نظر وصل شود. به طوری که جریان در داخل الکترولیت از آند به سمت فلز مورد نظر برقرار می‌گردد. ولتاژ اعمال شده باید به مقداری تنظیم شود که بتواند شدت جریان کافی برای تمام نقاط دستگاهی که تحت حفاظت کاتدی قرار گرفته است تامین نماید. در مورد خاک‌ها یا آب‌های با مقاومت زیاد ولتاژ اعمال شده باید بیشتر از محیط‌هایی با مقاومت کم باشد. هم چنین هنگامی که طول زیادی از یک خط لوله فقط به وسیله یک آند محافظت شود به ولتاژ اعمال شده بیشتری نیاز دارد.



شکل ۳۳- حفاظت کاتدی - جریان خارجی

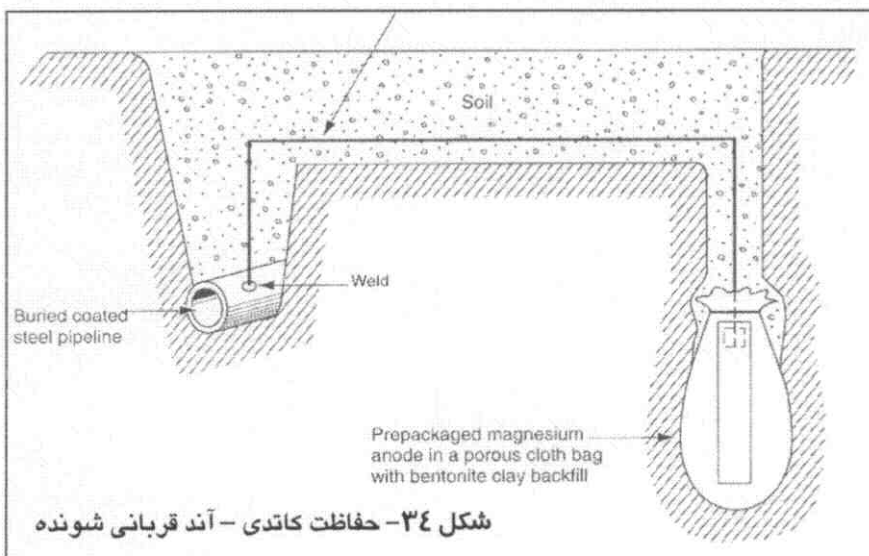
به عنوان منبع جریان مستقیم معمولاً از یکسوکننده‌های (Rectifier) خشک مانند اکسیدمس، سولفور مس یا سیلنیم استفاده می‌کنند که با ظرفیت‌های مختلف از لحاظ شدت جریان و ولتاژ ساخته می‌شوند. این دستگاه‌ها را در محل‌های مناسبی (مثلاً در روی تیرها) نصب می‌نمایند. با اینکه دوام و عمر کاری آنها زیاد است ولی باید ۲ تا ۴ مرتبه در سال مورد بازرسی قرار گیرند.

آندهای از بین رونده

در صورتی که آند کمکی نسبت به فلزی که باید حفاظت شود بر طبق سری گالوانیکی فعالیت‌تر باشد، پیل گالوانیکی به وجود می‌آید. در صورت استفاده از این نوع آندها که آنها را آندهای از بین رونده می‌نامند دیگر نیازی به منبع جریان خارجی یا یکسو کننده نمی‌باشد.

اختلاف پتانسیل بین آندهای از بین رونده و فلز مورد حفاظت سبب تخلیه جریانی که از طرف محیط به

سمت فلز وجود داشته، می‌گردد.



شکل ۳۴- حفاظت کاتدی - آند قربانی شونده

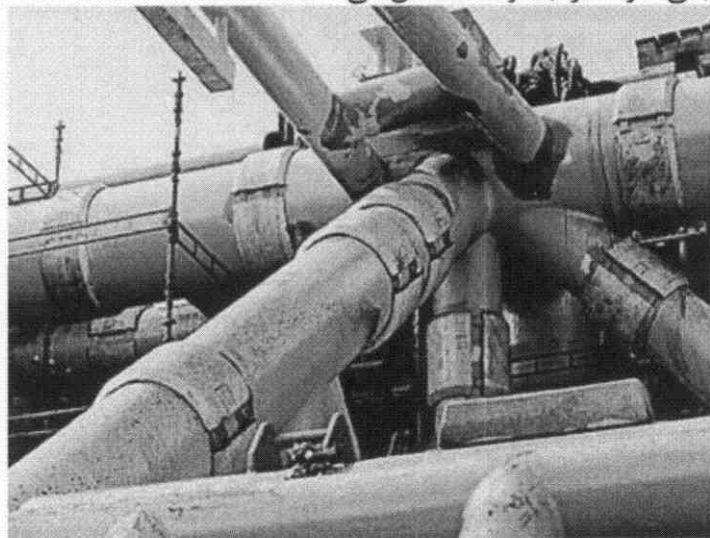
فلزات از بین رونده که برای حفاظت کاتدی به کار می‌روند اغلب منیزیم (Mg) و آلایژهای آن و در برخی موارد روی (Zn) و آلومنیوم (Al) می‌باشند. اصولاً آندهای از بین رونده به عنوان منابع انرژی الکتریکی عمل می‌نمایند و اهمیت آنها مخصوصاً در مواردی است که امکان دسترسی به نیروی برق وجود نداشته و یا در نقاطی که نصب خطوط نیرو با صرفه نباشد.

در بعضی خاک‌ها مخصوصاً اگر مقدار کربنات‌ها زیاد باشد در سطح آندهای روی (Zn) لایه‌ای تشکیل می‌شود که باعث عایق شدن آن نسبت به خاک می‌گردد. به منظور جلوگیری از تشکیل لایه مزاحم می‌توان اطراف آند (Zn) را با مقداری سولفات کلسیم دو آبه پوشاند. انجام این کار در مورد آند از جنس Mg نیز باعث ازدیاد راندمان آن خواهد شد.

برای کاهش خوردگی آند و همچنین جهت کاهش مقاومت محیط از مواد Backfill استفاده می‌کنند که شامل NaCl ، Na_2SO_4 و CaSO_4 می‌باشد. این مواد علاوه بر محافظت از آند برای کاهش خوردگی باعث می‌شوند که مقاومت تماس بین آند و خاک وجود دارد، کاهش پیدا کند و حرکت آنیون‌ها و کاتیون‌ها به راحتی انجام شود.

آندها بهتر است در فاصله‌ای کافی از تاسیسات کار گذاشته شوند. به طوری که تاثیر آنها در طول کوتاهی متمرکز نشود و در صورتی که در مورد تاسیسات بدون پوشش، آندها به فاصله کمی از تاسیسات قرار بگیرند لازم است جهت حفاظت کامل، تعدادی آند با فواصل کمی نسبت به هم نصب شوند.

شکل زیر یک نمونه عملی اتصال آندهای قربانی شونده را به لوله‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۳۵- نمونه حفاظت کاتدی لوله‌ها در صنعت

حفاظت کاتدی همراه با پوشش

در اغلب موارد دستگاهی که تحت حفاظت کاتدی قرار گرفته باشد کلیه نقاط آن محافظت نمی‌شوند، مثلاً در مخزنی که به وسیله میله منیزیم حفاظت کاتدی شده جریان زیادی به سطوح جانبی آن می‌رسد ولی در قسمت‌های بالا و پایین مخزن حفاظت صورت نمی‌گیرد. به منظور توزیع یکنواخت جریان می‌توان از پوشش‌های مختلف استفاده نمود به طوری که برای درجات حرارت معمولی از پوشش‌های آلی و برای درجات حرارت بالا از پوشش‌های معدنی و یا شیشه‌ای استفاده می‌شود. در این صورت جریان کلی مورد نیاز جهت محافظت کامل کمتر از حالتی است که مخزن بدون پوشش باشد. در ضمن طول عمر آند منیزیم نیز افزایش خواهد یافت.

پوشش‌های عایق باید کاملاً غیرقابل نفوذ و عاری از هرگونه خلل و فرج باشند. از آنجایی که زمین در حالت کلی هادی الکتریکی خوبی بوده و مقاومت خاک فقط در نواحی اطراف خط لوله و آندها در نظر گرفته می‌شود، لذا یک آند منیزیم می‌تواند بیش از هشت کیلومتر از خط لوله پوشش‌داری را محافظت نماید. ولی در مورد خط لوله بدون پوشش این طول در حدود ۳۰ متر است. در صورتی که اعمال جریانات با ولتاژ بالا استفاده شود هر آندی ممکن است خط لوله پوشش‌داری به طول ۸۰ کیلومتر را حفاظت نماید. پس در صورت در دسترس بودن جریان برق استفاده از آن بیشترین راندمان را به ما می‌دهد.

طراحی سیستم‌های حفاظت کاتدی (آند قربانی شونده)

برای طراحی این سیستم‌ها باید مراحل زیر را به ترتیب طی کرد.

۱- محاسبه جریان کلی مورد نیاز برای حفاظت کاتدی ایده آل:

$$I_{total} = i_{appt.} \times A$$

در رابطه فوق A سطح خارجی کاتد (فلز مورد حفاظت) می‌باشد. $i_{appt.}$ به نوع فلز مورد محافظت و محیطی که در آن قرار گرفته، بستگی دارد. و از طریق جداول موجود و یا نمودار پلاریزاسیون به دست می‌آید. به طور مثال جدول زیر این مقدار را برای فولاد در چند محیط داده است.

Environment	A/m2	A/ft2
Sulfuric acid pickle (hot)	400	35
Soils	0.01-0.5	0.001-0.05
Moving seawater	0.03-0.15	0.003-0.015
Air-saturated water (hot)	0.15	0.015
Moving fresh water	0.05	0.005

۲- محاسبه سطح مورد نیاز آند خورده شونده (با استفاده از جریان output)

$$I_{total} (\text{cathode}) = I_{total} (\text{anode}) = (\text{Anode Output}) \times A$$

در رابطه فوق A سطح خارجی آند می‌باشد. برای به دست آوردن anode output تفاوت پتانسیل حفاظت و پتانسیل آندی را بر مقدار مقاومت آند (که با توجه به شکل آن تعیین می‌شود) تقسیم می‌کنند. ذکر روابط محاسبه مقاومت آند خارج از حوصله این متن است برای همین می‌توان به طور خلاصه از جدول زیر مقادیر anode output را به دست آورد. لازم به ذکر است از آنجایی که مقدار جریان مورد نیاز برای محافظت از کاتد باید از طریق آند تامین شود پس $I_{total} (\text{cathode}) = I_{total} (\text{anode})$

Sacrificial anode	Output (A/m2)	Capacity (A.h/lb)	Efficiency
Mg – based	10.8	1000	50 %
Al – based	6.5	1270	96 %
Zn-based	6.5	----	----

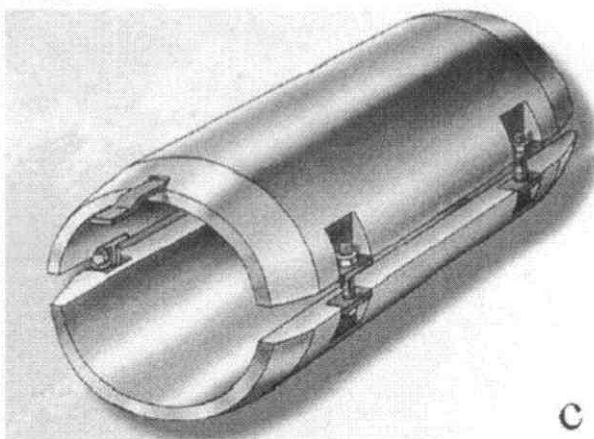
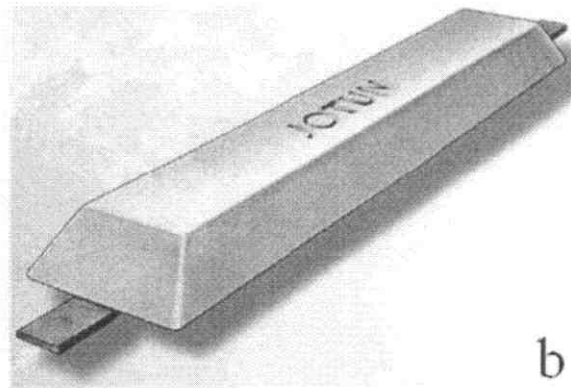
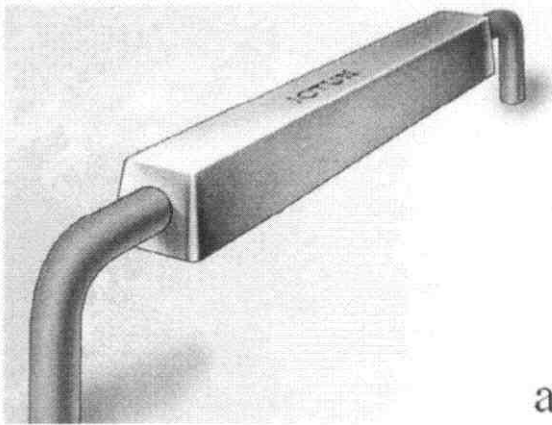
در جدول فوق، efficiency درصدی از وزن آند که وارد واکنش آندی (خورده شدن) می‌شود را نشان می‌دهد. البته اعداد موجود در جدول فوق در محیط‌های مختلف خاک، آب و ... متفاوت است اما در صورت نبود اطلاعات می‌توان از آن استفاده کرد.

۳- محاسبه وزن مورد نیاز آند خورده شونده

$$\frac{1}{M} = \frac{\text{capacity} \left(\frac{A.h}{lb} \right)}{I_{total}(A) \times \text{Time}(h)}$$

ذکر این نکته ضروری است که مساحت سطح آند با گذشت زمان تغییر می‌کند و این امر باعث ایجاد مشکل در محاسبات می‌شود. یک راه برای رفع این مشکل این است که ضخامت صفحه آندی در مقایسه با طول و عرض آن بسیار کوچک باشد تا با گذشت زمان از ضخامت صفحه کاسته شود و مساحت آن تقریباً ثابت باقی بماند. در غیر اینصورت سطحی که ما در محاسبات آند به کار می‌بریم سطح می‌نیمم و مقدار وزن، وزن می‌نیمم است و ما مجبوریم که مقدار بیشتری از مقدار محاسبه شده را به کار ببریم تا پس از طی زمان مورد نظر حفاظت، به سطحی برسیم که حالا با محاسبه به دست آورده‌ایم.

شکل زیر سه نمونه از آندهایی که در صنعت به منظور حفاظت کاتدی به لوله و یا تاسیسات متصل می‌کنند را نشان می‌دهد.



شکل ۳۶- انواع آند قربانی شونده در صنعت

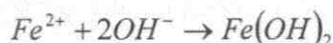
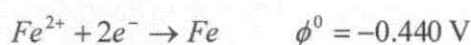
- a) Stand off
- b) Flush mounted
- c) Bracelet

اندازه‌گیری پتانسیل به عنوان معیاری از حفاظت کاتدی

در عمل به چند طریق می‌توان میزان و تاثیر حفاظت کاتدی را ارزیابی نمود. معیارهایی وجود دارند که به کمک آن‌ها کامل یا کافی نبودن حفاظت کاتدی را تعیین می‌نمایند. مثلاً در یک خط لوله بدون پوشش و قدیمی تعداد حفره‌ها را برحسب زمان یادداشت کرده و تغییرات آن را بعد از اعمال حفاظت کاتدی بررسی می‌کنند که آیا کم شده و به صفر می‌رسد (حفاظت کامل) یا خیر. و یا در بدنه کشتی عمق حفره‌ها را در فواصل و نقاطی مشخص (در زمان‌های معین) مورد بررسی قرار می‌دهند. همچنین تاثیر محافظت کاتدی را می‌توان به وسیله آزمایش‌های کوتاه مدت مورد بررسی قرار داد که یکی از روش‌های آن اندازه‌گیری پتانسیل می‌باشد.

با اندازه‌گیری پتانسیل تاسیسات محافظت شده می‌توان درجه حفاظت و وجود حفاظت بیش از حد را مشخص نمود. این اندازه‌گیری روشی مناسب و عملی بوده و اهمیت بسیار زیادی در اجرای سیستم‌های حفاظت کاتدی دارد. اساس اندازه‌گیری پتانسیل این است که محافظت کاتدی درست زمانی کامل می‌گردد که تاسیسات حفاظت شده به پتانسیل مدار باز آند پیل‌های موضعی پلاریزه شوند.

پتانسیل مدار باز آند را برای فلزات مختلف را می‌توان بر اساس میزان حلالیت هیدروکسید آنها و معادله نرنست محاسبه نمود. البته در این حالت فرض می‌شود تا یون‌های فلز مورد نظر در حالت تعادل به وسیله حلالیت قشری از پوشش هیدروکسید آن فلز که بر روی فلز و در محیط‌های آبی به وجود آمده، تعیین شده باشد. به طور مثال محاسبات الکتروود آهن به صورت زیر است.



$$\text{Solubility Product (S)} = [Fe^{2+}][OH^{-}]^2 \Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{S}{[OH^{-}]^2}$$

$$\phi_A = -0.44 + \frac{0.0592}{2} \log[Fe^{2+}]$$

$$\text{Assumption : } [OH^{-}] = 2[Fe^{2+}] \Rightarrow [Fe^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{S}{4}}$$

$$S = 1.8 \times 10^{-15} \Rightarrow \phi_A = -0.59 \text{ V}$$

با محاسبات مشابه می‌توان برای فلزات دیگر نیز پتانسیل آندی را به دست آورد. جدول زیر اطلاعات چند فلز

را نشان می‌دهد.

Metal	Φ^0 (in volts)	Solubility Product $M(OH)_2$	Φ (in volts)	Φ versus Cu-CuSO ₄ Electrode (in volts)
Iron	-0.440	1.8×10^{-15}	-0.59	-0.91
Copper	0.337	1.6×10^{-19}	0.16	-0.16
Zinc	-0.763	4.5×10^{-17}	-0.93	-1.25
Lead	-0.126	4.2×10^{-15}	-0.27	-0.59

جدول تناوبی عناصر و ضرایب فعالیت برخی از محلول‌ها، به عنوان قسمت پایانی این نوشتار در ادامه آورده شده

است.

