

فصل دوم

واکنشهای الکتروشیمی خوردگی فلزات

الکتروشیمی شاخه ای از علم شیمی است که به مطالعه واکنش های شیمیایی توأم با عبور جریان الکتریسیته می پردازد. در طی سالیان متوالی قوانین حاکم بر دانش الکتروشیمی و کاربرد آن ها در علوم مختلف، بسیار مورد علاقه محققان قرار گرفته است. بسیاری از مفاهیمی که امروزه به عنوان اصول شیمی در جهان پذیرفته شده اند، از الکتروشیمی نشأت گرفته اند و توسعه ای که در آینده برای بسیاری از زمینه های علمی و کاربردی متصور هست، همگی تا حد بسیار زیادی به کاربرد اصول حاکم در الکتروشیمی وابسته هستند.

مواد فلزی که در جو و محیط های آبی قرار دارند عموماً در معرض خوردگی قرار می گیرند. خوردگی فلزات یکی از مشکلاتی است که همواره باعث ایجاد مشکلاتی در صنعت می گردد، بنابراین از زمان انقلاب صنعتی در اواخر قرن 18 میلادی مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است. علم مدرن در اوایل قرن بیستم با مدل سلول محلی¹ توسط ایوانس² و مدل پتانسیل³ توسط واگنر و تراود⁴ به وجود آمد. این دو مدل به تئوری مدرن الکتروشیمیایی پیوستند که خوردگی فلزات را به عنوان دو واکنش الکتروشیمیایی اکسیداسیون آندی فلز و کاهش اکسیدانت کاتدی توصیف می کرد. تئوری الکتروشیمیایی نه تنها برای خوردگی مرطوب فلزات در دمای معمولی بلکه برای اکسیداسیون خشک فلزات در دمای بالا نیز کاربرد دارد. مواد فلزی در شرایط مختلف محیط های گازی و آبی خورده می شوند.

خوردگی در فلزات چگونه اتفاق می افتد؟

همان طور که بیان شد، خوردگی در بسیاری از فلزاتی که در مجاورت با محیط خورنده قرار می گیرند، بر اثر انجام یک سری واکنش های الکتروشیمیایی اتفاق می افتد. به طور کلی در واکنش های الکتروشیمیایی دو نیم واکنش به صورت همزمان انجام می شوند. در یک واکنش الکترون تولید و در دیگری مصرف می شود. برای این که واکنش خوردگی اتفاق بیفتد باید یک مدار کامل الکتروشیمیایی ایجاد شود. عناصر تشکیل دهنده مدار الکتروشیمیایی شامل **کاتد** (جزء مصرف کننده الکترون)، **آند** (جزء دهنده الکترون) و **مسیر انتقال الکترون** هستند. در سیستم های خوردگی مسیر انتقال الکترون همان الکترولیت و به عبارتی محیط خورنده است. اگر هر

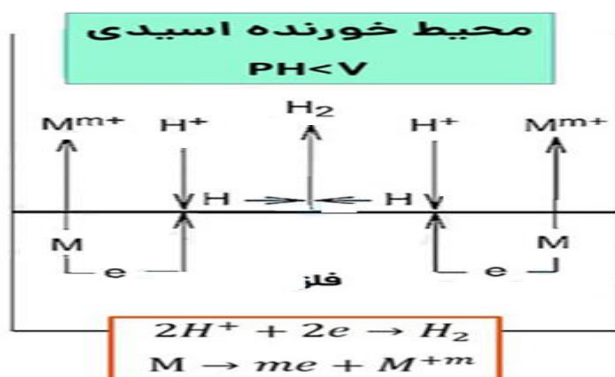
¹ local cell

² Evans

³ Corrosion potential model

⁴ Wagner و Traud

کدام از این عناصر وجود نداشته باشند فرآیند خوردگی اتفاق نخواهد افتاد. در تصویر زیر می توانید این واکنش ها را در اثر قرارگیری فلز در یک محیط خورنده اسیدی مشاهده کنید.



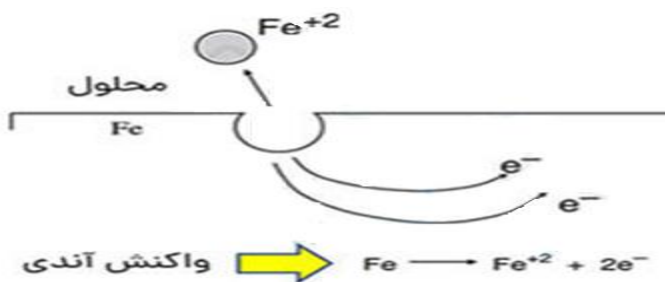
شکل 1-2 واکنشهای الکتروشیمیایی فلز در یک محیط خورنده اسیدی

واکنش آندی در خوردگی

در علم خوردگی، به واکنشی که در آن الکترون تولید می شود، واکنش آندی گفته میشود. در فرایند خوردگی فلزات، واکنش آندی در واقع همان واکنش از دست رفتن و به عبارتی انحلال فلز است. این واکنش دو خصوصیت اصلی دارد:

- فلز تحت فرآیند اکسیداسیون قرار می گیرد و عدد اکسایش آن زیاد می شود.
- در آن الکترون تولید می شود.

در تصویر زیر می توانید واکنش خورده شدن فلز آهن را در یک محیط خورنده به واسطه انجام واکنش آندی ملاحظه کنید.



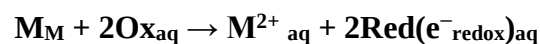
شکل 2-2 واکنش الکتروشیمیایی اکسیداسیون آندی فلز آهن.

فرآیند پایه خوردگی فلزی در محلول آبی شامل اکسیداسیون آندی فلزات و کاهش (احیا) کاتدی اکسید کننده موجود در محلول است:



در فرمول فوق M نماد یک فلز در حالت پیوند فلزی، $M^{2+} \text{aq}$ یون هیدراته فلزی در محلول آبی، e^{-} الکترون فلزی، Ox_{aq} اکسیدانت، $\text{Red} (e^{-}_{\text{redox}})_{\text{aq}}$ یک کاهش دهنده و e^{-}_{redox} الکترون کاهش را در کاهش دهنده را نشان می دهد.

واکنش کلی خوردگی فلزات را می توان به شکل زیر نشان داد:



واکنشهای الکتروشیمیایی فلز روی و هیدروکلریک اسید

به عنوان مثال فلز روی در تماس با اسید کلریدریک دچار خوردگی شده و ZnCl_2 و H_2 تشکیل می شوند:

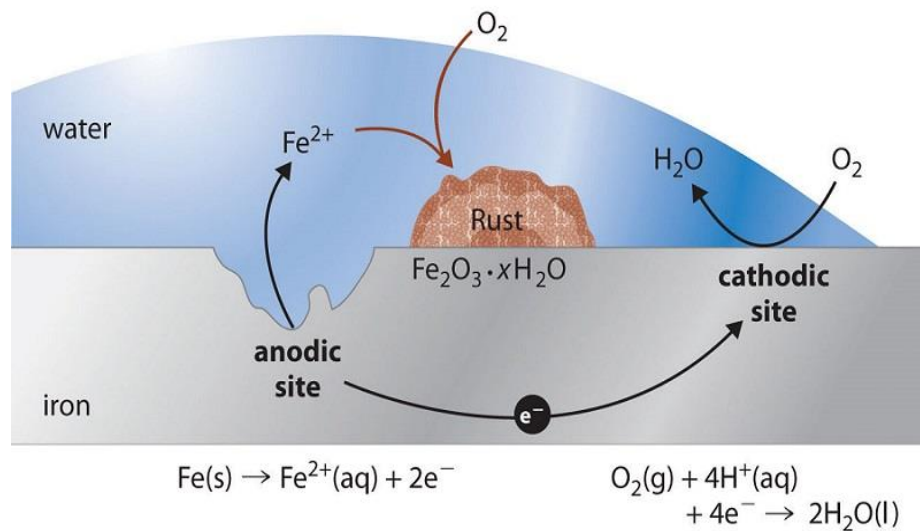


همانگونه که در واکنشهای بالا می توان مشاهده کرد، فلز روی به روی کلرید تبدیل شده که یک ترکیب کاملاً متفاوت با روی است و بر روی سطح فلز قرار می گیرد . مثال دیگر زنگ آهن در شکل زیر است ، آهن در اثر خوردگی اکسید شده و لایه ای تقریباً قرمز رنگ و بسیار سست تر نسبت به آهن بر روی آن رسوب می کند، که باعث تخریب و از دادن رفتن شکل اولیه آهن می گردد^۷.

⁵ anodic oxidation

⁶ cathodic reduction

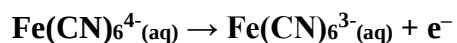
⁷ <https://www.mbkchemical.com/metal-corrosion>



شکل 2-3 شمای از فرایند تشکیل زنگ آهن.

سوال- اما آیا هر واکنش آندی نشانه یک واکنش خوردگی است؟

شرط این که یک واکنش آندی مربوط به فرآیند خوردگی یک فلز باشد، این است که در آن واکنش فلز مورد انحلال قرار گیرد. برای درک بیشتر به واکنش‌های زیر نگاه کنید.



هر دو واکنش فوق از نوع واکنش‌های آندی هستند یعنی طی آن‌ها الکترون تولید شده است، اما این واکنش‌ها مربوط به فرآیند خوردگی نیستند زیرا نشانه‌ای از انحلال فلز در آن‌ها نیست.

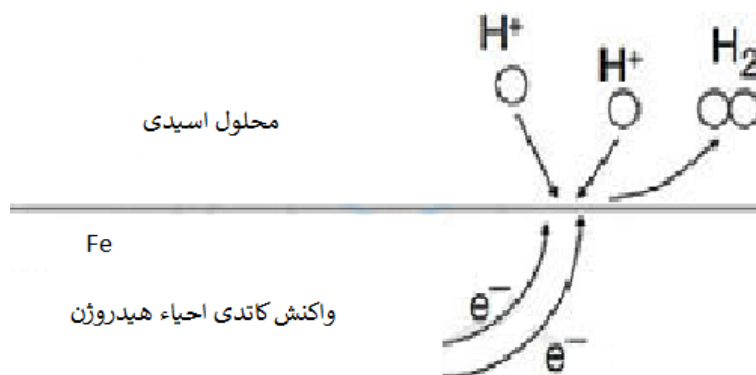
واکنش کاتدی در خوردگی

برای وقوع خوردگی، همزمان با انجام واکنش آندی، واکنش کاتدی نیز باید اتفاق بیفتد. واکنش کاتدی واکنشی است که طی آن الکترون مصرف می‌شود و بسته به نوع محیط می‌تواند متفاوت باشد. به عنوان مثال در یک محیط اسیدی عموماً نیم واکنش احیای تولید هیدروژن (HER)⁸ و در یک محیط بازی، نیم واکنش احیای یون اکسیژن⁹ (ORR)، واکنش‌های کاتدی هستند.

واکنش کاتدی نیز همانند واکنش آندی دو ویژگی اصلی دارد:

- گونه شرکت کننده در این واکنش احیا می‌شود و عدد اکسایش آن کاهش می‌یابد.
- در این واکنش الکترون مصرف می‌شود.

احتمالاً بارها حباب‌های گازی را که بر سطح یک فلز در آب ایجاد می‌شوند، دیده‌اید. دلیل ایجاد این حباب‌ها انجام یک واکنش کاتدی است که در آن یون‌های هیدروژن محلول در آب با گرفتن الکترون تبدیل به مولکول‌های گازی هیدروژن در سطح فلز می‌شوند. در تصویر زیر نحوه انجام این واکنش نشان داده شده است.



شکل 2-4 واکنش کاتدی یون‌های هیدروژن در محلول اسیدی سطح فلز آهن.

در تصویر زیر می‌توانید مجموعه‌ای از مهم‌ترین واکنش‌های کاتدی را که در محیط‌های خورنده مشاهده می‌شوند، ملاحظه کنید.

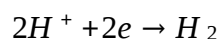
⁸ Hydrogen Evolution Reaction

⁹ Oxygen Reduction Reaction

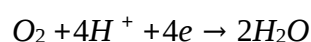


شکل 5-2 انواع واکنشهای متداول کاتدی.

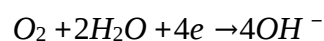
همانطور که از شکل 5-2 مشاهده میشود در خوردگی فلزات چند نوع واکنش کاتدی وجود دارد که غالباً بصورت یک یا چند تا از واکنش های زیر می تواند اتفاق بیافتد



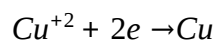
الف- آزاد شدن هیدروژن



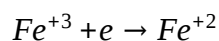
ب- احیاء اکسیژن در محلولهای اسیدی



پ- احیاء اکسیژن در محلولهای بازی و خنثی



ث- راسب شدن فلز شدن

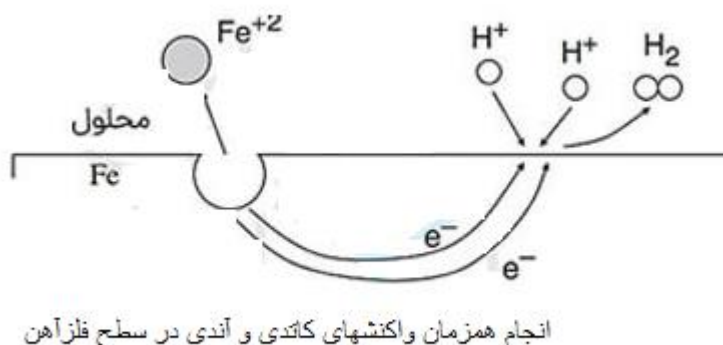


ث- احیاء یون فلزی

آزاد شدن هیدروژن یک واکنش کاتدی متداول است زیرا محلول های اسیدی درعمل فراوانند. احیاء اکسیژن نیز خیلی معمولی است زیرا هر محلول آبی که در تماس با هوا باشد قادر خواهد بود این واکنش را انجام دهد. احیاء یون فلزی یا راسب شدن فلز، واکنش های نادرتری بوده و بیشتر در مسیرهای فرآیندهای شیمیایی اتفاق می افتد. تمام این واکنش ها کاملاً مشابه هستند. تمام آنها الکترون مصرف می کنند.

دقت داشته باشید که واکنش های خوردگی به صورت همزمان اتفاق می افتند!

زمانی که یک فلز در حال خوردگی است، مجموعه ای از واکنش های آندی و کاتدی که درباره آن ها صحبت شد، در نقاط مختلف سطح آن به صورت همزمان انجام می شوند. به تصویر زیر نگاه کنید:



شکل 6-2 شمای از انجام همزمان واکنشهای کاتدی (احیاء) و آندی (اکسیداسیون) در روی سطح فلز آهن.

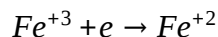
به محلی که واکنش آندی و حل شدن فلز انجام می شود، آند و به محلی که واکنش کاتدی در آن صورت می گیرد، کاتد می گوئیم . همان طور که در تصویر بالا می بینید، در خورده شدن یک فلز (در اینجا فلز آهن) با انحلال فلز و تولید الکترون، این الکترون ها در منطقه ای دیگری در سطح فلز برای انجام واکنش کاتدی مصرف می شوند. این که آندها و کاتدهای ایجاد شده در سطح یک فلز از هم دور باشند یا در فواصل نزدیک باشند، از عوامل مهمی است که در تعیین نوع خوردگی نقش دارد.

واکنشهای الکتروشیمیایی مرکب

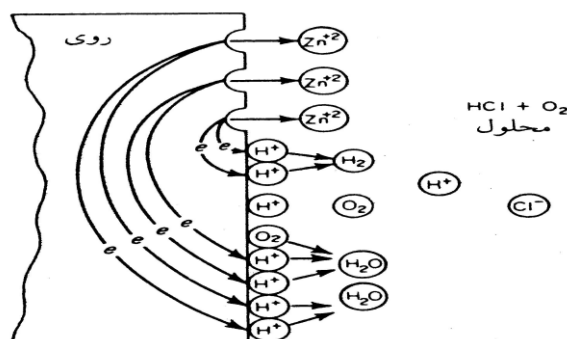
هنگام خوردگی ممکن است بیشتر از یک واکنش اکسیداسیون و احیاء صورت بگیرد . هنگام خوردگی یک آلیاژ فلزات تشکیل دهنده آن بصورت یونهای خود به داخل محلول میروند و امکان انجام بیش از یک واکنش احیاء وجود دارد مانند حالتی که در آن فلز روی در اسید کلریدریک هوادار خورده میشود در این حالت دو واکنش کاتدی امکان پذیر است . آزاد شدن هیدروژن و احیاء، اکسیژن (شکل 7-2) روی سطح فلز روی دو واکنش مصرف کننده الکترون وجود دارد چون سرعتهای اکسیداسیون و احیاء بایستی مساوی باشند افزایش کل سرعت احیاء باعث افزایش سرعت حل شدن روی در محلول میگردد . بنابراین محلولهای اسیدی حاوی اکسیژن حل شده، خورنده تر از اسیدهای عاری از اکسیژن میباشند احیاء اکسیژن یک وسیله دیگر مصرف الکترون را آماده می سازد .

اسید های صنعتی

اگر عوامل اکسید کننده دیگری نیز در محلولهای اسیدی وجود داشته باشند، حالت مشابهی بوجود میآید یک ناخالصی که در اسید کلریدریک صنعتی تقریباً همیشه وجود دارد یون فریک بصورت کلروفریک می باشد. در چنین اسید صنعتی، فلزات خیلی سریعتر خورده میشوند زیرا در این حالت نیز دو واکنش کاتدی وجود دارد آزاد شدن هیدروژن و احیاء یون فریک و احیاء یون فلزی آهن رخ می دهد.



بدلیل وابسته بودن واکنشها آندی و کاتدی به یکدیگر میتوان با تقلیل سرعت هر یک از این واکنشها سرعت خوردگی را کاهش داد در مورد فوق که اسید ناخالص وجود دارد اگر یونهای فریک آنرا حذف نمائیم کل مقدار واکنشهای کاتدی کم می شود. با قطع ارتباط هوا با محلولهای آبی یا حذف هوایی که در آن حل شده، واکنش احیا اکسیژن نیز حذف میگردد. اگر آب یا آب دریا بدون اکسیژن داشته باشیم، آهن در آن خورده نخواهد شد زیرا در این حالت واکنش کاتدی وجود ندارد.



شکل 2-7 واکنشهای الکتروشیمی فلز روی در محلول کلریدریک اسید حاوی هوای (اکسیژن) محلول در آن.

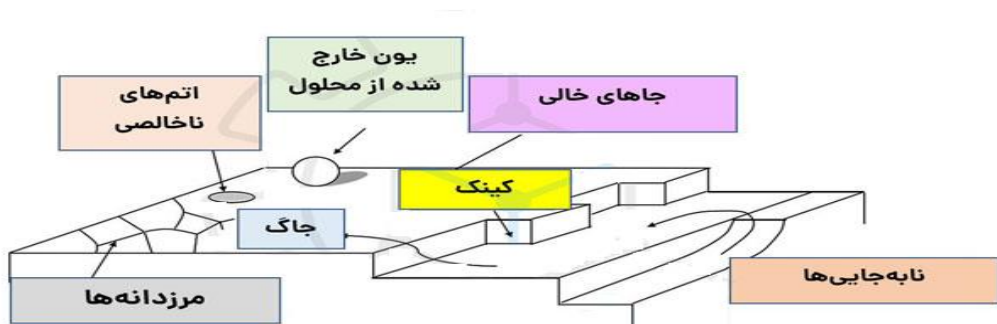
دلیل شروع واکنش الکتروشیمیایی از سطح فلز چیست؟

خوردگی به دلیل تفاوت در انرژی و اختلاف پتانسیل بین دو نقطه از سطح قطعه ایجاد می شود. سطح فلزات ناهمگن است. این ناهمگنی باعث ایجاد تفاوت انرژی در نقاط مختلفی از سطح فلز می شوند. وجود مرزدانه، عیوب ناشی از نابه جایی ها (مانند کینک و جاگ) و همچنین عناصر ناخالصی که در سطح فلز هستند. جاگ^{۱۰} و کینک^{۱۱} یک پله یا شکستگی روی خط نابه جایی در ساختار کریستالی بوده که معمولاً به هر دوی آنها جاگ گفته می شود که ممکن است گيج کننده باشد. اتم های فلزی که در این نقاط قرار می گیرند، تمایل پیدا می کنند که جدا شده و در محلول حل شوند. بنابراین به همین صورت در مناطق زیادی در سطح فلز واکنش های آندی و کاتدی آغاز می شوند. در کل، نیروی محرکه بیشتر انواع فرآیندهای خوردگی اختلاف در میزان انرژی و به عبارتی اختلاف

¹⁰ jog

¹¹ kink

پتانسیل بین دو منطقه از سطح قطعه است. تصویر زیر مجموعه‌ای از این عیوب میکروسکوپی را نشان می‌دهد که عاملی برای ایجاد خوردگی در سطح فلز هستند.



شکل 7-2 عیوب کریستالی در سطح فلز.

• بررسی فرآیند خوردگی از دیدگاه سینتیکی

علم سینتیک شیمیایی به بررسی مکانیسم انجام واکنش‌ها و سرعت پیشرفت یک واکنش در شرایط مختلف می‌پردازد. گاه پیش می‌آید که یک واکنش از نظر ترمودینامیکی انجام پذیر است اما مشاهدات چیز دیگری را نشان می‌دهد. پیش‌بینی ترمودینامیک فاقد ایراد یا خطا بوده ولی باید به این نکته توجه داشت که ترمودینامیک صرفاً شدنی بودن واکنش را بیان می‌کند. حال ممکن است این واکنش در کسری از ثانیه رخ دهد یا سال‌ها به طول انجامد. در اینجا لزوم دخالت دادن فاکتور زمان در محاسبات خوردگی معلوم می‌شود. سرعت یک واکنش معیار مناسبی است که میزان پیشرفت یک واکنش با زمان را بیان می‌کند.

محاسبه سرعت خوردگی

یکی از روشهای تعیین سرعت خوردگی استفاده از قانون فارادی با در نظر گرفتن جریان الکتریکی است.

خوردگی فرآیندی است که همزمان انتقال بار الکتریکی (الکترون) و انتقال جرم (یون‌ها) در آن نقش دارند. قانون فارادی یکی از روابط بنیادینی است که انتقال بار الکتریکی و میزان خوردگی را به هم مرتبط می‌کند. بر اساس قانون فارادی می‌توان جرمی از ماده که خورده می‌شود را بر اساس بار مبادله شده محاسبه نمود. این قانون به صورت زیر است

$$W = \frac{A t I}{n F} \quad (2-1)$$

در این رابطه W میزان خوردگی فلز، I جریان الکتریکی، t زمان، A سطح نمونه، n عدد انتقال بار و F ثابت فارادی است که برابر 96500 کولن است.

حال ممکن است در ذهنتان سوال شود که این رابطه چه کاربردی دارد؟

با استفاده از این رابطه می‌توان سرعت خوردگی یک سیستم را گزار

ش کرد. در واقع، در هر سیستم خوردگی با دانستن جریان الکتریکی که در آن خوردگی ایجاد شده است (جریان خوردگی) می‌توان سرعت خوردگی را بر اساس واحد مقدار ماده از دست رفته در واحد سطح در واحد زمان گزارش کرد. پس:

$$\text{سرعت خوردگی} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{\text{جریان خوردگی} \left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right)}{z F} \quad (2-2)$$

در رابطه فوق، z تعداد الکترون مبادله شده در واکنش است.

اساس روش فوق بر حسب دانسیته جریان با روش پولاریزاسیون خطی و روشهای الکتروشیمیایی بدست می‌آید. سرعت نفوذ خوردگی بر اساس قانون فارادی، با استفاده از معادله زیر بر حسب سرعتهای متداول به صورت زیر بیان نمود

$$\text{سرعت نفوذ خوردگی} = K M I / z D \quad (2-3)$$

که (M) وزن مولکولی، (I) دانسیته جریان بر حسب میکروآمپر بر سانتیمتر مربع، (D) دانسیته به گرم بر سانتیمتر مکعب و z تعداد الکترون مبادله شده در واکنش می باشد. مقدار ضریب ثابت (K) بر حسب واحدهای (mpy)، ($\mu\text{m/yr}$) و (mm/yr) به ترتیب برابر 0.129، 3.27 و 0.00327 میباشد.

مثال - خوردگی آهن در اسید فاقدها با سرعت خوردگی الکتروشیمیایی $1 \mu\text{a/cm}^2$ در نظر بگیرید. انحلال آهن به صورت یون فرو دو بار مثبت و در نتیجه $z = 2$ میباشد. با جایگزینی در معادله (2-3) سرعت خوردگی بر حسب mpy را میتوان حساب کرد. (وزن مولکولی آهن 55.8 و دانسیته آن 7.86 گرم بر سانتی متر مکعب) می باشد.

$$\text{سرعت نفوذ} = (0.129) 55.8 (1) / 2 (7.86) = 0.46 \text{ mpy}$$

محاسبه سرعت خوردگی بر حسب کاهش وزن

سرعت خوردگی با استفاده از کاهش وزن به صورت هزارم اینچ نفوذ در سال (Mpy)¹² با استفاده از فرمول زیر محاسبه میشود

$$\text{Mpy} = 534 \frac{w}{DAT} \quad (2-4)$$

که W تقلیل وزن به میلی گرم، D چگالی به گرم بر سانتی متر مکعب، A سطح به اینچ مربع، و T زمان تماس فلز با محیط بر حسب ساعت می باشد.

¹² Mils Penetration Per Year, milli-inch Penetration per year

مثال- مقدار کاهش وزن 0.01 گرم از یک نمونه از فلز آهن با مساحت 100 سانتی متر مربع در یک محلول اسید سولفوریک به مدت 30 ساعت گزارش شده است. چگالی آهن 7.78 گرم بر سانتیمتر مکعب است. مطلوبست محاسبه سرعت خوردگی بر حسب میلیمتر بر سال و (mpy).

حل:

$$(mpy) = 534 (w)/(DAT)$$

$$= 534 \times (0.01) \times 1000 / (7.78 \times (100 \times (1/2.54^2) \times 30)) = 1.48 \text{ mili inch /yr (or mpy)}$$

$$1.48 \text{ mili inch /yr} \times 25.4 \text{ mm/inch} \times 0.001 = 0.0376 \text{ mm/yr}$$

برای تبدیل واحدهای دیگر به mpy می توان به صورت زیر عمل کرد:

اینچ در سال ضرب در 1000

اینچ در ماه ضرب در 12000

میلی گرم بر دسیمترمربع در روز $(mdd)^{13}$ ضرب در 1.44 تقسیم بر وزن مخصوص ضخامت خورده شده بر حسب هزارم اینچ در سال (mpy) متداولترین رابطه برای بیان سرعت خوردگی است. علت محبوبیت mpy این است که سرعت خوردگی را بر حسب عمق نفوذ با ارقام صحیح و کوچک نشان می دهد. برای تبدیل به سیستم متریک رابطه ی دیگری بایستی جایگزین گردد. بعضی سرعت های نفوذ متریک معادل عبارتند از:

$$1 \text{ mpy} = 0.0254 \text{ mm/yr} = 25.4 \text{ } \mu\text{m/yr} = 2.9 \text{ nm/hr} = 0.805 \text{ pm/s} \quad (2-5)$$

در این رابطه (mm) میلی متر برابر است با 10^{-3} متر، (μm) (میکرون) 10^{-6} متر، nm (نانومتر) 10^{-9} متر، و pm (پیکومتر) 10^{-12} متر می باشد. سرعت خوردگی مواد مورد استفاده در خوردگی معمولاً بین 1 تا 200 قرار دارند. در جدول 1-2، mpy با روابط متریک فوق مقایسه شده است. میلی متر در سال به صورت اعشاری، و میکرون در سال به صورت اعداد صحیح بزرگ می باشند. سرعت های معادل بر حسب نانومتر در ساعت اعداد صحیح کوچکتری هستند جالب توجهترین رابطه پیکومتر در ثانیه است که خیلی نزدیک به mpy می باشد. با توجه به جدول زیر می توان از طریق مقدار عددی به دست آمده برای این کمیت در واحد های مختلف، به طور مقایسه ای میزان مقاومت به خوردگی را بررسی کرد. برای تبدیل واحدهای سرعت خوردگی میتوان از معادلات زیر نیز استفاده نمود:¹⁴

$$\text{mpy} = 1.44 \text{ mdd /density} \quad (2-6)$$

$$\text{mdd} = \text{mpy} (0.696) (\text{density}) \quad (2-7)$$

¹³ mg/dm²/day or (mdd)

¹⁴ Schweitzer, P. A., Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods, Taylor and Francis, CRC Press 2010.

جدول 2-1 واحد های مختلف برای سرعت خوردگی

مقاومت نسبی در برابر خوردگی	mpy	$\frac{mm}{yr}$	$\frac{\mu m}{yr}$	$\frac{nm}{hr}$	$\frac{pm}{sec}$
عالی	<1	<0.02	<25	<2	<1
خیلی خوب	1 _ 5	0.02 _ 0.1	25 _ 100	2 _ 10	1 _ 5
خوب	5 _ 20	0.1 _ 0.5	100 _ 500	10 _ 50	5 _ 20
نسبتاً خوب	20 _ 50	0.5 _ 1	500 _ 1000	50 _ 150	20 _ 50
ضعیف	50 _ 200	1 _ 5	1000 _ 5000	150 _ 500	50 _ 200
غیر قابل قبول	200<	5<	5000<	500<	200<
Reference: Fontana, Mars G. Corrosion Engineering, New York : McGraw-Hill Book Company, 1985.					

همچنین بر اساس استاندارد ایزو ISO12944 می توان میزان سرعت خوردگی را در شرایط مختلف با کدهای C1 تا C5M نمایش داد که به ترتیب نشان دهنده کمترین سرعت خوردگی و بیشترین سرعت خوردگی می باشد. در جدول زیر میزان خوردگی برای هر کد نشان داده شده از و چند نمونه برای هر یک ذکر شده است.

جدول 2-2 میزان سرعت خوردگی در محیطهای مختلف.

طبقه بندی	میزان کاهش جرم به ازای واحد سطح و میزان کاهش ضخامت (پس از گذشت یک ماه در محیط)				مثالی از هر آب و هوا در شرایط جوی معتدل	
	فولاد با کربن پایین		روی		فضای خارجی	فضای خارجی
	جرم کاهش یافته $\frac{g}{m^2}$	ضخامت کم شده mm	جرم کاهش یافته $\frac{g}{m^2}$	ضخامت کم شده mm		
C1 (بسیار کم)	<10	<1.3	<0.7	<0.1	-	محیط های گرم با هوای تمیز مانند مدارس، هتل ها، ادارات و فروشگاه ها
C2 (کم)	>10 to 200	>1.3 to 25	>0.7 to 5	>0.1 to 0.7	هوای با آلودگی پایین، عمدتاً محیط های روستایی	محیط های سرد که امکان میعان رطوبت هوا در آن وجود دارد مانند سالن های ورزشی و انبار ها
C3 (متوسط)	>200 to 400	>25 to 50	>5 to 15	>0.7 to 2.1	محیط شهری و صنعتی، با آلودگی گوگرد دی اکسید متوسط، شرایط ساحلی با شوری پایین.	سالن های تولید با رطوبت بالا و اندکی آلودگی هوا مانند
C4 (زیاد)	>400 to 650	>50 to 80	>15 to 30	>2.1 to 4.2	محیط های صنعتی و شرایط ساحلی با شوری متوسط	واحد های صنایع شیمیایی، استخر های شنا و اسکله ها
C5I (بسیار زیاد-صنعتی)	>650 to 1500	>80 to 200	>30 to 60	>4.2 to 8.4	محیط های صنعتی با رطوبت بالا و شرایط جوی خورنده	ساختمان ها و محیط های با میعان دائمی و آلودگی بالا
C5M (بسیار زیاد-دریایی)	>650 to 1500	>80 to 200	>30 to 60	>4.2 to 8.4	محیط های ساحلی و مستقر در دریا با شوری بالا	ساختمان ها و محیط های با میعان دائمی و آلودگی بالا

مثال - رابطه بین میلیمتر بر سال (mm/y) و گرم بر متر مربع بر روز (gmd) را بدست آورید. واحد چگالی (ρ) گرم بر سانتیمتر مکعب است.

$$1 \text{ (mm/y)} = 1 \text{ (g/(m}^2\text{day))} \times (365 \text{ day/1y}) \times ((1/\rho) \text{ (cm}^3\text{/g)}) \times (1 \text{ m}^3\text{/(100cm)}^3) \times (1000 \text{ mm/1m}) \Rightarrow$$

$$1 \text{ (mm/y)} = 1 \text{ gmd} \times (365 \times 1000 / (\rho \times 10^6)) \text{ و } 1 \text{ gmd} = 1000 \rho / (365) = 2.74 \rho \times (\text{mm/y}),$$

مثال - رابطه بین (mpy) و میلی گرم بر دسیمتر مربع (mdd) را بدست آورید. واحد چگالی (ρ) گرم بر سانتیمتر مکعب است.

$$1 \text{ mdd} = (\text{mili inch / yr}) (2.54 \text{ cm/inch}) \times (\rho) \text{ (g/cm}^3) \times (100 \text{ cm}^2 / 1 \text{ dm}^2) \times (1 \text{ yr/365 day}) = \text{mpy}$$

$$\text{mpy} = 1.437 \text{ mdd} / \rho \text{ یا } (\rho)(0.69589) = 0.696 \text{ mpy} \times (\rho)$$

معمولاً سرعت خوردگی با چه واحدی گزارش میشود؟

در میان روش‌های مختلف گزارش سرعت خوردگی، واحد (mpy)^{۱۵} متداول‌ترین روش گزارش سرعت خوردگی است. این واحد بیان می‌کند که چند میلی‌اینچ از عمق ماده در یک سال خورده شده است. علت محبوبیت این واحد هم همین است که سرعت خوردگی را بر حسب عمق نفوذ با ارقام صحیح و کوچک نشان می‌دهد. واحدهای دیگری نیز برای گزارش سرعت خوردگی وجود دارند و همگی قابل تبدیل به هم هستند. در جدول زیر برخی از مهم‌ترین این واحدها را مشاهده می‌کنید.

جدول 2-3 واحدهای سرعت خوردگی.

واحد سرعت خوردگی	مفهوم
mpy	عمق خورده شده بر حسب میلی اینچ در سال
ipy	عمق خورده شده بر حسب اینچ در سال
ipmo	عمق خورده شده بر حسب اینچ در ماه
mdd	مقدار خورده شده به میلی گرم در هر دسی متر مربع در روز
$\mu\text{m/year}$	عمق خورده شده بر حسب میکرومتر در سال
mm/year	عمق خورده شده بر حسب میلی متر در سال
gr/m ² .day	گرم کاهش وزن بر متر مربع در روز
Mol/cm ² . s	مول ماده خورده شده در هر سانتی‌متر مربع در ثانیه

با چه روش‌هایی می‌توان سرعت خوردگی را محاسبه نمود؟

روش‌های مختلفی برای محاسبه سرعت خوردگی یک ماده وجود دارد. به طور کلی، می‌توان سرعت خوردگی را با انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی یا با روش‌های غیر الکتروشیمیایی تعیین کرد. روش‌های الکتروشیمیایی بر مبنای الکترون‌های مبادله شده در سیستم، جریان خوردگی را اندازه‌گیری می‌کنند و بر مبنای آن در نهایت سرعت خوردگی محاسبه می‌شود. در شکل 2-8 تعدادی از این روشها ارائه شده است. این روش‌ها شامل آزمون‌هایی مانند پلاریزاسیون، آزمون امپدانس و غیره می‌باشد. در روش‌های غیر الکتروشیمیایی، سرعت خوردگی یک ماده را می‌توان بر اساس مقدار کاهش وزن فلز، میزان یون فلزی وارد شده به محلول، میزان گاز خارج شده و یا تغییر ضخامت نمونه محاسبه کرد.

¹⁵ Mils Penetration Per Year, milli-inch Penetration per year



شکل 8-2 آزمون ها و روشهای تعیین سرعت خوردگی مواد.

• مکانیسم خوردگی

خوردگی را می توان از دیدگاه های مختلف بررسی کرد. که هر یک اطلاعات خاصی را به دست می دهد. مهمترین جنبه ای که برای خوردگی در نظر گرفته می شود خاصیت الکتروشیمیایی آن است. اما برخی دیگر از ویژگی های این فرآیند با پدیده های ترمودینامیکی ، سینتیکی و شیمیایی قابل توجه است.

• بررسی فرآیند خوردگی از دیدگاه الکتروشیمیایی

الکتروشیمی علم بررسی واکنش هایی است که در آن الکترون بین مواد جابجا می شود، به عبارتی عدد اکسایش مواد طی واکنش های اکسایش و کاهش دچار تغییر می شود. واکنش های الکتروشیمیایی از دو نیم واکنش فرضی به نام های واکنش اکسایش و واکنش های کاهش یا احیا تشکیل شده است. در واکنش کاهش یا احیا ، یون فلزی با گرفتن الکترون به شکل فلز خالص در می آید. این واکنش در تشکیل یک لایه فلزی بر روی سطوح رسانا و در آبکاری کارایی دارد.



در آند نیز برعکس، یعنی فلز به صورت خالص با از دست دادن الکترون به یون فلزی تبدیل می شود.



تبادل این الکترون ها می تواند موجب آزاد شدن انرژی به صورت جریان الکتریسیته شود. که اساس تولید باطری ها و پیل های شیمیایی است. اگر از فلزات مختلف در ساخت یک پیل شیمیایی استفاده شود. فلز فعالتر آند واقع شده و اکسید می شود و فلز نجیب تر (کمتر فعال) کاتد واقع شده و احیا می شود. در نتیجه می توان با مقایسه این نیم واکنش ها نسبت به یک نیم واکنش مرجع ، انرژی تولید شده از هر نیم واکنش را به دست آورد که در فهم بهتر عملکرد یک پیل شیمیایی به ما کمک می کند.

به طور قرار دادی واکنش احیای هیدروژن را به عنوان نیم واکنش مرجع در نظر می گیریم و نیروی محرکه الکتریکی (emf) آن صفر فرض می شود. نیروی محرکه الکتریکی عبارت است از جریان الکتریکی تولیدی در یک سلول ولتایی که با واحد ولت گزارش

می شود. نیروی محرکه بیشتر، بیانگر تمایل بیشتر آن نیم پیل یا سلول برای انجام واکنش است. با انجام آزمایشات متعدد و مرتب کردن نتایج آن بر حسب مقدار عددی نیروی محرکه الکتریکی، جدولی به دست می آید که جدول پتانسیل کاهش معروف است. در جدول 2-4 این مقدار برای فلزات مختلف نشان داده شده است: (داده های جدول در دمای 25 درجه سانتی گراد می باشد).

جدول 2-4 جدول نیروی الکتروموتوری (EMF)¹⁶ در شرایط استاندارد و دمای (25) درجه سانتیگراد.

نیمه واکنش کاهش	$E^{\circ}(V)$	تمایل کم به اکسیداسیون
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	2.87	
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	1.78	
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	1.69	
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	1.68	
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	1.51	
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	1.50	
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	1.46	
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	1.36	
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	1.33	
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	1.23	
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	1.21	
$IO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2(aq) + 3H_2O(l)$	1.20	
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	1.09	
$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	1.00	
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	0.96	
$ClO_2(g) + e^- \longrightarrow ClO_2^-(aq)$	0.95	
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
$MnO_4^-(aq) + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	0.56	
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	0.54	
$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.52	
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	0.40	
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	0.20	
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	0.16	
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0	
$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.036	
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.14	
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.23	
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40	
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45	
$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(aq)$	-0.50	
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	-0.73	
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76	
$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83	
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	-1.18	
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66	
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37	
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71	
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2.76	
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	-2.90	
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.92	
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04	

¹⁶ John Livingston Rutgers Morgan, "The Elements of Physical Chemistry", [Electromotive force](#). J. Wiley, ۱۸۹۹.

فلز هایی که در بالای جدول قرار دارند (فلزات بالای هیدروژن) نسبت به فلزات پایین تر (فلزات زیر هیدروژن) تمایل بیشتری به واکنش دارند. در نتیجه بر این اساس می توان جدول ساده تری به دست آورد که در آن فلزات بر حسب تمایلشان به خوردگی و به صورت مقایسه ای مرتب شده اند. این جدول که به سری گالوانیک یا سری الکتروپتانسیل معروف است، معیار خوبی برای مقایسه فلزات از نظر خوردگی است. در جدول 2-5 به این ترتیب که اگر دو فلز کنار هم قرار بگیرند، فلزی که در سری گالوانیک بالاتر است، نسبت به فلز پایین تر زود تر خورده می شود. این قانون اساس طراحی سیستم های حفاظت کاتدی می باشد.

جدول 2-5 جدول سری الکتروپتانسیل و محدوده آن

	No.	MATERIAL	VOLTAGE RANGE	RELATIVE POSITION									
↑ LEAST NOBAL (ANODIC)	1	Magnesium	-1.60 to -1.67										
	2	Zinc	-1.00 to -1.07										
	3	Beryllium	-0.93 to -0.98										
	4	Aluminum Alloys	-0.76 to -0.99										
	5	Cadmium	-0.66 to -0.71										
	6	Mild Steel	-0.58 to -0.71										
	7	Cast Iron	-0.58 to -0.71										
	8	Low Alloy Steel	-0.56 to -0.64										
	9	Austenitic Cast Iron	-0.41 to -0.54										
	10	Aluminum Bronze	-0.31 to -0.42										
↓ MOST NOBAL (CATHODIC)	11	Brass (Naval, Yellow, Red)	-0.31 to -0.40										
	12	Tin	-0.31 to -0.34										
	13	Copper	-0.31 to -0.40										
	14	50/50 Lead/Tin Solder	-0.29 to -0.37										
	15	Admiralty Brass	-0.24 to -0.37										
	16	Aluminum Brass	-0.24 to -0.37										
	17	Manganese Bronze	-0.24 to -0.34										
	18	Silicon Bronze	-0.24 to -0.30										
	19	Stainless Steel (410, 416)	-0.24 to -0.37 (-0.45 to -0.57)										
	20	Nickel Silver	-0.24 to -0.30										
	21	90/10 Copper/Nickel	-0.19 to -0.27										
	22	80/20 Copper/Nickel	-0.19 to -0.24										
	23	Stainless Steel (430)	-0.20 to -0.30 (-0.45 to -0.57)										
	24	Lead	-0.17 to -0.27										
	25	70/30 Copper Nickel	-0.14 to -0.25										
	26	Nickel Aluminum Bronze	-0.12 to -0.25										
	27	Nickel Chromium Alloy 600	-0.09 to -0.15 (-0.35 to -0.48)										
	28	Nickel 200	-0.09 to -0.20										
	29	Silver	-0.09 to -0.15										
	30	Stainless Steel (302, 304, 321, 347)	-0.05 to -0.13 (-0.45 to -0.57)										
	31	Nickel Copper Alloys (400, K500)	-0.02 to -0.13										
	32	Stainless Steel (316, 317)	0.00 to -0.10 (-0.35 to -0.45)										
	33	Alloy 20 Stainless Steel	0.04 to -0.12										
	34	Nickel Iron Chromium Alloy 825	0.02 to -0.10										
	35	Titanium	0.04 to -0.12										
	36	Gold	0.20 to 0.07										
	37	Platinum	0.20 to 0.07										
	38	Graphite	0.36 to 0.19										

• بررسی فرآیند خوردگی از دیدگاه ترمودینامیکی

ترمودینامیک علم بررسی امکان وجود یا عدم امکان واکنش بین مواد است. از نظر ترمودینامیکی همه مواد و سیستم‌ها تمایل دارند به پایدارترین شکل خود که در آن سطح انرژی مواد پایین باشد برسند. توجیه علم ترمودینامیک برای پدیده خوردگی به این صورت است که فلزات در حالت سنگ معدن به صورت ترکیب با عناصر مختلف قرار دارند. در این شرایط فلز پایدار است و در پایین ترین سطح انرژی قرار دارد. با استخراج فلز از سنگ معدن آن، مقداری انرژی صرف می شود و فلز موجود در سنگ که به صورت یون قرار دارد با دادن الکترون احیا می شود. در نتیجه فلز در این حالت به خاطر صرف انرژی برای استخراج و دادن الکترون های اضافی به آن، به یک حالت ناپایدار با سطح انرژی بالا می رسند. در این شرایط فلز دائما در پی فرصتیست تا با از دست دادن الکترون های اضافی به سطح انرژی پایین تر و شرایط پایدار تر برسند. و همانطور که از نظر الکتروشیمیایی بررسی شد فلز در واکنش اکسایش به این هدف می رسد که همان خورده شدن فلز است. پس می توان گفت که پدیده خوردگی جزئی از طبیعت و ماهیت فلزات است، مانند ریزش آب از آبشار که تمایل طبیعی اجسام به جذب شدن در میدان گرانش است و اگر بخواهیم بر خلاف جهت میدان حرکت کنیم نیاز به صرف انرژی داریم. در فرآیند خوردگی صرف این انرژی همان روش های حفاظتی و پوشش های اعمال شده بر سطح فلز است.

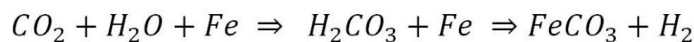
بررسی فرآیند خوردگی از دیدگاه شیمیایی

بر اساس تعاریف بنیادی که برای واکنش های شیمیایی و فیزیکی داریم، یعنی این که در واکنش شیمیایی ماهیت مواد تغییر می کند ولی در واکنش فیزیکی ماهیت ماده یا مواد ثابت می ماند، می توان فرآیند خوردگی را یک واکنش شیمیایی دانست. در این واکنش یک فلز و یک ماده شیمیایی فعال مانند یک اسید با هم واکنش داده و یک یا چند محصول تولید می کند که خواص آنها به طور قطع با مواد اولیه متفاوت است. به عنوان مثال فرآیند زنگ زدن آهن در حضور کلریدریک اسید به شکل زیر است:



در این واکنش H_2 و $FeCl_2$ محصولات خوردگی هستند که H_2 به صورت گاز وارد اتمسفر شده و $FeCl_2$ بر روی فلز باقی می ماند.

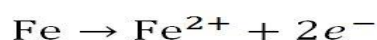
به عنوان مثالی دیگر فرآیند خورده شدن آهن در اثر تماس با باران های اسیدی که از ترکیب شدن اکسیدهای گوگرد و کربن با آب به وجود می آیند، به صورت زیر است:



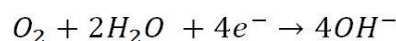
در این واکنش نیز نوعی از باران اسیدی که حاوی H_2CO_3 است در اثر تماس آب باران با CO_2 به وجود می آید. این ماده اسیدی در تماس با بدنه فولاد آهن را به صورت ترکیب در آورده که به صورت باقی مانده محصولات خوردگی بر روی سطح فولاد می چسبد. این نوع از خوردگی در مناطق صنعتی و شهرهای بزرگ به دلیل تراکم بالای مواد آلاینده، بسیار شایع است. همچون دیگر واکنش های شیمیایی، برخی واکنش ها بین فلز و مواد خورنده، کند تر انجام شده و برخی دیگر به شدت تمایل به واکنش دارند. همچنین همانند بسیاری از دیگر واکنش های شیمیایی در این واکنش ها نیز گرمای ناشی از واکنش مواد، انجام پذیر بودن یا نبودن و موازنه مواد واکنش دهنده و فرآورده، قابل بحث است.

• خوردگی در فولاد

خوردگی در فولاد به واسطه وجود دو عامل اصلی یعنی رطوبت و اکسیژن هوا رخ می دهد که طبعا عدم وجود هر یک از این عوامل از خورده شدن فولاد جلوگیری می کند. در حین فرآیند خوردگی بر روی بدنه فولاد، برخی نواحی نقش آند و برخی دیگر نقش کاتد را ایفا می کنند. البته این نواحی بسیار کوچک و نزدیک به هم هستند و نمی توان آن را به طور واضح روی سطح زنگ زده مشخص کرد. در آند اتم های آهن با از دست دادن الکترون به یون آهن تبدیل می شوند:



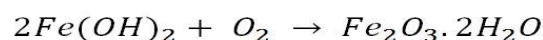
در کاتد برای جذب و مصرف شدن الکترون های اضافی، مولکول های آب و اکسیژن با دریافت الکترون به یون هیدروکسید تبدیل می شوند:



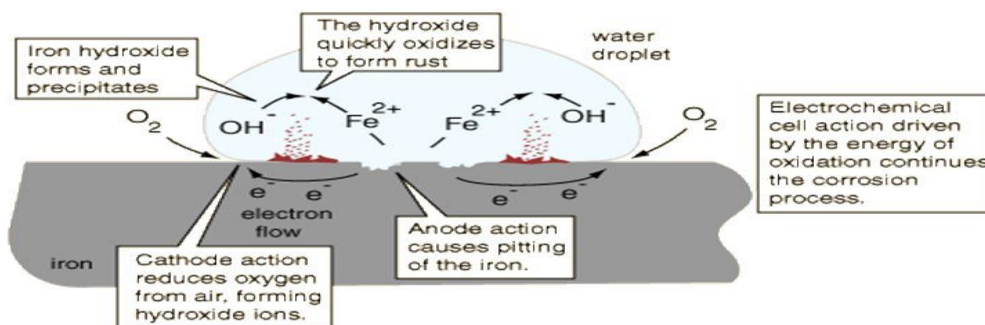
این واکنش اهمیت وجود اکسیژن و آب را به صورت همزمان برای ایجاد خوردگی در آهن نشان می دهد. چرا که در صورت نبود هر یک از این دو عامل نیم واکنش کاتدی صورت نمی پذیرد و در نتیجه واکنش خوردگی ناقص می ماند و متوقف می شود. پس از تولید شدن یون در آند و در کاتد، هر دو یون به داخل محلول الکترولیت نفوذ کرده و هیدروکسید آهن (II) را ایجاد می کند:



در حضور مقدار اضافی از اکسیژن در محیط اطراف، واکنش اکسایش یک مرحله دیگر به پیش می رود:



محصول این واکنش یعنی همان زنگ زدگی شناخته شده آهن است که رنگی قهوه ای و متمایل به قرمز دارد. در شکل زیر شمایی کلی از فرآیند زنگ زدگی آهن و واکنش های صورت گرفته در آند و کاتد نشان داده شده است.



با مرطوب شدن سطح آهن، فضای مناسبی برای ایجاد یک الکترولیت ایجاد می شود. در این شرایط بخشی از سطح فلز نقش کاتد و بخشی دیگر نقش آند را ایفا کرده و خورده می شود.

شکل 9-2 شمایی کلی از فرآیند زنگ زدگی آهن و واکنشهای آن.

پلاریزاسیون خوردگی چیست ؟

در لغت و در تعریف کلی، پلاریزاسیون، مقاومت در برابر عبور جریان تعریف می شود. در خوردگی اما، پلاریزاسیون به معنای تغییر پتانسیل یک واکنش الکتروشیمیایی است. طبق تعریف بیان شده، پلاریزاسیون منجر به عدم خوردگی می شود. علت این امر نیز آن است که مانع جریان یافتن و یا حرکت الکترون یا یون ها می شود. در مقابل آن، دپلاریزاسیون به معنای از دست رفتن پلاریزاسیون می باشد که سبب خوردگی می شود. بدلیل اهمیت پلاریزاسیون در درک رفتار خوردگی و واکنش های آن، در اینجا مسئله پلاریزاسیون بطور اجمالی بحث می شود. سرعت یک واکنش الکتروشیمیایی بوسیله فاکتورهای شیمیایی و فیزیکی مختلفی کنترل می شود. بدین ترتیب گفته می شود واکنش الکتروشیمیایی در اثر فاکتورهای محیطی پلاریزه یا مختل شده است. دو نوع پلاریزاسیون، یعنی پلاریزاسیون اکتیواسیون¹⁷ و پلاریزاسیون غلظتی¹⁸ را در اینجا مورد بحث قرار می گیرد.

پلاریزاسیون فعالیتی (اکتیواسیون) و غلظتی

پلاریزاسیون اکتیواسیون به یک واکنش الکتروشیمیایی که بوسیله ترتیب مراحل مختلف واکنش در فصل مشترک فلز – الکترولیت کنترل می گردد، اطلاق می شود. این مطلب را بسادگی می توان با در نظر گرفتن اتفاقاتی که در واکنش آزاد شدن هیدروژن روی سطح فلز روی در حین خوردگی در اسید اتفاق می افتد، نشان داد.

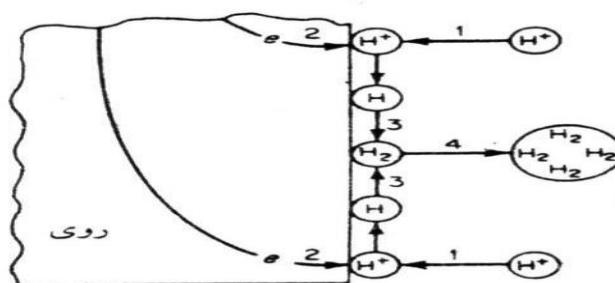
در شکل 10-2 بطور شماتیک مراحل مختلفی که احیاء هیدروژن روی سطح روی می تواند طی کند، نشان داده شده است. این مراحل همچنین می توانند در حین احیاء هر یونی بر روی سطح فلز، انجام شوند. قبل از آن که واکنش بتواند انجام شود یون های هیدروژن بایستی جذب سطح بشوند یا به سطح متصل شوند (مرحله 1). بعد از این مرحله، انتقال الکترون (مرحله 2) بایستی اتفاق بیافتد، در این مرحله یون هیدروژن احیاء می شود.

سپس بایستی دو اتم هیدروژن با همدیگر ترکیب شده و تشکیل مولکول هیدروژن رابدهند (مرحله 3). مرحله بعدی، تجمع مولکول های هیدروژن برای تشکیل حباب هیدروژن (مرحله 4) می باشد. سرعت احیاء یون های هیدروژن بوسیله کندترین

¹⁷ Activation polarization

¹⁸ Concentration polarization

مرحله کنترل می گردد. مکانیزم های مختلفی برای احیاء هیدروژن پیشنهاد شده که اکثر آنها پیچیده تر از تصویر فوق الذکر هستند.

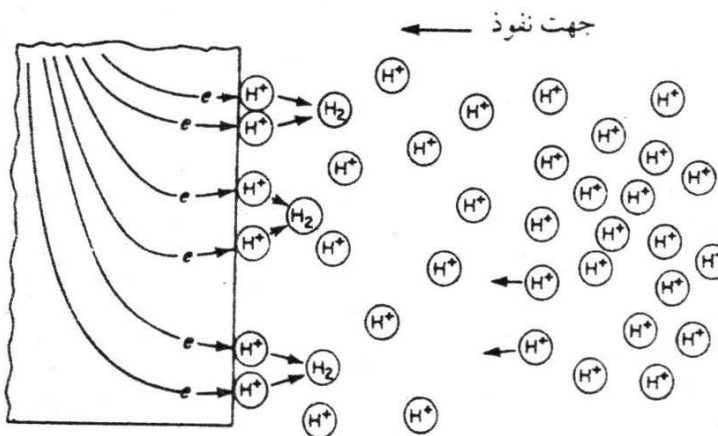


شکل 10-2: واکنش احیاء هیدروژن که تحت تاثیر پلاریزاسیون اکتیواسیون قرار دارد [1]^{۱۹}.

پلاریزاسیون غلظتی به واکنش های الکتروشیمیایی که بوسیله نفوذ یا دیفوزیون²⁰ در الکترولیت کنترل می شود، اطلاق می گردد. این مسئله در شکل 11-2 در مورد واکنش آزاد شدن هیدروژن نشان داده شده است. در اینجا مقدار یون های هیدروژن در محلول کاملاً پایین است، و سرعت واکنش بوسیله دیفوزیون یون های هیدروژن به سطح فلز کنترل می گردد. توجه کنید که در این مورد سرعت احیاء بیشتر بوسیله اتفاقاتی که در داخل محلول اتفاق می افتد، کنترل می گردد تا بوسیله فعل و انفعالاتی که در سطح واقع می شوند. پلاریزاسیون اکتیواسیون معمولاً در خوردگی در محیطی که شامل غلظت بالایی از یونهای فعال است (مثل اسیدهای غلیظ) واقع می شود. پلاریزاسیون غلظتی موقعی کنترل کننده است که غلظت یون های احیاء شونده پایین باشد (مثلاً اسیدهای رقیق، محلول های نمکی اکسیژن دار). در اکثر موارد پلاریزاسیون غلظتی در مرحله حل شدن در داخل محلول (واکنش های اکسیداسیون) معمولاً کم بوده و می توان از آن صرفنظر کرد، پلاریزاسیون غلظتی تنها در واکنش های احیاء اهمیت دارد. تشخیص بین پلاریزاسیون اکتیواسیون و پلاریزاسیون غلظتی از اهمیت زیادی برخوردار است.

¹⁹ [1] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Wiley & Sons, 2008.

²⁰ Diffusion



شکل 11-2 پلاریزاسیون غلظتی در مرحله احیاء هیدروژن [1]

برحسب نوع پلاریزاسیونی که واکنش احیاء را کنترل می کند، متغیرهای محیط اثرات مختلفی می توانند داشته باشند. مثلاً هر نوع تغییری در سیستم که سرعت دیفوزیون را افزایش دهد اثرات پلاریزاسیون غلظتی را از بین خواهد برد و در نتیجه سرعت خوردگی افزایش خواهد یافت. بنابراین، موقعی که واکنش کاتدی بوسیله پلاریزاسیون غلظتی کنترل می شود، اضافه کردن سرعت یا تلاطم محیط خورنده باعث افزایش سرعت خوردگی خواهد گردید. اگر هر دوی واکنش های آندی و کاتدی بوسیله پلاریزاسیون اکتیواسیون کنترل می شوند، تلاطم محیط خورنده، تاثیری بر سرعت خوردگی نخواهد داشت.

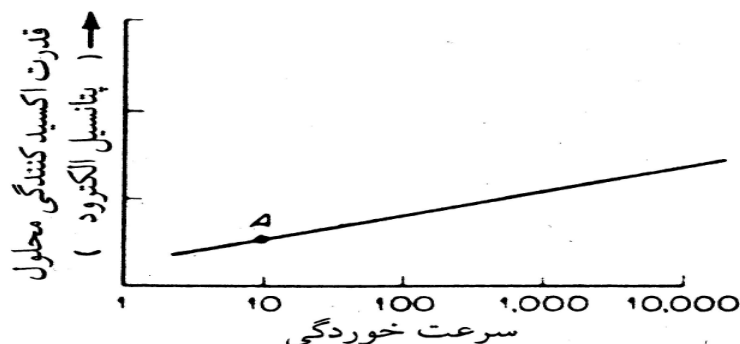
روئین شدن یا غیر فعال شدن²¹

از زمان فارادی تا کنون بیشتر از 120 سال غیر فعال شدن باعث اعجاب و تحسین دانشمندان بوده است. این پدیده را به سختی می توان تعریف نمود زیرا طبیعت آن پیچیده است و شرایطی که تحت آن بوجود می آید شرایط خاصی است. می توان گفت غیر فعال شدن از بین رفتن میل ترکیب شیمیایی است که در مورد بعضی فلزات و آلیاژها تحت شرایط معینی بوجود می آید. بدین معنی که بعضی فلزات و آلیاژها تقریباً کاملاً نجیب و خنثی شده و طوری رفتار می کنند که گویا فلزات نجیبی مثلاً پلاتین و طلا هستند. خوشبختانه مستعد ترین فلزات از این نظر فلزات ساختمانی معمولی و مهندسی مثل آهن نیکل سیلیسیم کرم تیتانیوم و آلیاژهای شامل این فلزات می باشند. همچنین تحت شرایط محدود تری فلزات دیگری مثل روی کادمیوم قلع اورانیوم و توریم نیز خاصیت غیر فعال شدن از خود نشان می دهند.

اگر چه غیر فعال شدن را به سختی و مشکل می توان تعریف کرد لکن با مشخص کردن نحوه رفتار فلزاتی که این اثرات را از خود نشان می دهند می توان آن را به طور کمی بیان نمود. ابتدا رفتار فلزی که می توان آن را فلز نرمال نامید در نظر گرفته می شود (فلزی که خاصیت غیر فعال شدن را از خود نشان می دهد). در شکل 12-2 نحوه رفتار این فلز نشان داده شده است. فرض کنید قدرت اکسید کنندگی اسید و سرعت خوردگی حاصل نقطه A را بدست می دهد. حال اگر قدرت اکسید کنندگی محلول را افزایش

²¹ Passivation

دهیم (مثلاً با اضافه کردن اکسیژن یا یون فریک) سرعت خوردگی فلز به سرعت افزایش می یابد. توجه کنید که در مورد این فلز با افزایش قدرت اکسید کنندگی محلول سرعت خوردگی نیز مدام افزایش می یابد. این افزایش سرعت خوردگی بصورت نمایی بوده و اگر در مقیاس نیمه لگاریتمی رسم شود شکل 2-12 خط مستقیمی به دست خواهد آمد. قدرت اکسید کنندگی محلول به قدرت اکسید کنندگی یونهای محلول و غلظت آنها بستگی دارد.



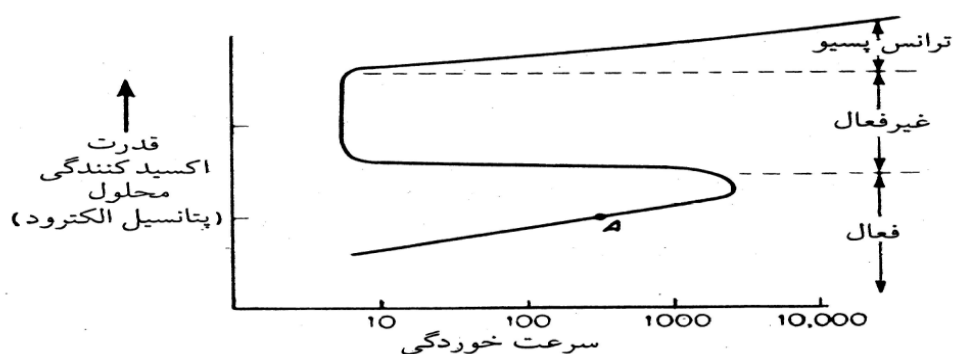
شکل 2-12 رفتار یک فلز نرمال

رفتار عمومی فلزاتی است که خاصیت غیر فعال شدن را از خود نشان می دهند در شکل 2-13 نشان داده شده است. رفتار این فلزات را به سهولت می توان به سه منطقه فعال غیرفعال و تانس پسیو تقسیم نمود. در منطقه فعال رفتار فلز شبیه رفتار یک فلز نرمال است. افزایش جزئی قدرت اکسید کنندگی محلول باعث افزایش سریع سرعت خوردگی می شود. چنانچه افزایش عامل اکسید کننده ادامه یابد سرعت خوردگی به طور ناگهانی کم می شود. این حالت مربوط به آغاز ناحیه غیر فعال می باشد. افزایش بیشتر عامل اکسید کننده (در صورتی که اثر داشته باشد) تاثیر بسیار کمی بر سرعت خوردگی فلز مورد نظر خواهد داشت. بالاخره در غلظتهای خیلی بالای ماده اکسید کننده یا در حضور اکسید کننده های خیلی قوی سرعت خوردگی دوباره افزایش یافته و این ناحیه ترانس پسیو می نامند.

توجه نمایید که در مرحله انتقال از منطقه فعال به غیر فعال معمولاً سرعت خوردگی 10^3 تا 10^8 برابر کم می شود. علت دقیق انتقال حالت فعال-غیرفعال-ترانس پسیو کاملاً مشخص نیست. این یک حالت خاص از پلاریزاسیون اکتیواسیون است که ناشی از تشکیل یک پوسته یافیلیم سطحی یا یک مانع محافظ می باشد. این پوسته سطحی در محدوده وسیعی از قدرت اکسید کنندگی پایدار بوده و نهایتاً در محلول های اکسید کننده بسیار قوی از بین می رود. طبیعت یا ماهیت این پوسته محافظ نامعلوم است لکن برای کاربرد های مهندسی دانستن مکانیزم این پدیده غیر عادی حیاتی نیست زیرا به سهولت می توان بوسیله اطلاعاتی شبیه شکل 2-13 آنرا کاملاً مشخص نمود و مورد استفاده قرار داد.

بطور خلاصه فلزاتی که دارای خاصیت انتقال فعال هستند در محیطهای اکسید کننده خیلی قوی تا محیطهای اکسید کننده متوسط غیر فعال می شوند یعنی در مقابل خوردگی بسیار مقاوم می شوند. این فلزات در شرایط بسیار قوی مقاومت در برابر

خوردگی خود را از دست داده و سرعت خوردگی افزایش می یابد. این ویژگی به طور موفقیت آمیزی در توسعه و اصلاح روشهای جدید مقابله با خوردگی و پیش بینی مقاومت خوردگی به کار رفته است .



شکل 13-2 نمودار روئین شدن.

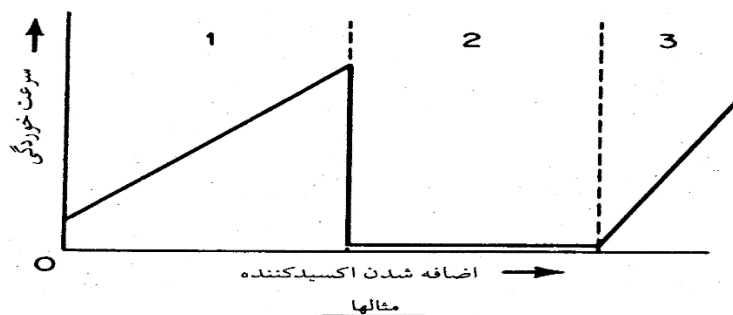
علت کاهش سرعت خوردگی در یک غلظت مشخص از خرد اکسید کننده تشکیل لایه محافظ یا غیر فعال روی سطح فلز است. لایه محافظ می تواند اکسید، هیدروکسید و یا ترکیبات دیگر باشد. این فلزات در محیط ابتدا خورده میشوند و لایه اکسید تشکیل می گردد و این لایه مانند سپری از خوردگی فلز جلوگیری می کند. در این حالت لازم نیست که جریان آن قدر وارد شود تا پتانسیل به E_0 فلز برسد بلکه میتوان جریان را به اندازه ای تزریق کرد که پتانسیل فلز در محدوده پتانسیل روئین شدن قرار گیرد.

اثرات محیطی بر پدیده روئین شدن

در این قسمت تاثیر میزان اکسیژن، دما، تلاطم محیط، غلظت محیط و اتصال گالوانیکی بر سرعت خوردگی فلزات با خاصیت انتقال فعال-غیرفعال به اختصار مورد بررسی قرار گرفته است.

تاثیر میزان اکسیژن و اکسیدگرها

اثرات مقادیر اکسیژن و اکسیدگرها بر سرعت خوردگی فلزات با خاصیت انتقال فعال-غیرفعال در شکل زیر مورد نشان داده شده است. این شکل به نحوی نشان دهنده رفتار فلزات با خاصیت انتقال فعال-غیرفعال است و به سه قسمت تقسیم شده است. قسمت 1 مربوط به فلزات عادی با رفتار نرمال است. قسمت 2-1 مربوط به فلزات با خاصیت انتقال فعال-غیرفعال است و قسمت آخر مربوط به فلزات ترانس پسیو است.



مثالها

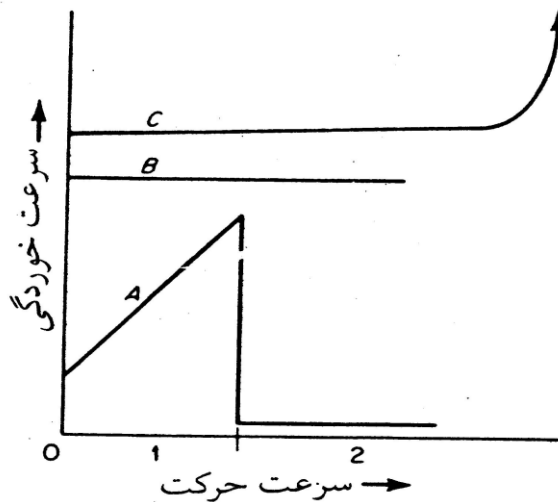
1:	مولد در	$HCl + O_2$
	مس در	$H_2SO_4 + O_2$
	آهن در	$H_2O + O_2$
۱-۲:	در	$H_2SO_4 + Fe^{+2}$
	تیتانیوم در	$HCl + Cu^{+2}$
۲:	در	HNO_3
	هستولی C در	$FeCl_2$
۲-۳:	در	$HNO_3 + Cr_2O_7$
۱-۲-۳:	در	$H_2SO_4 + HNO_3$

در محلولهای غلیظ در دماهای بالا

شکل 14-2 تاثیر میزان اکسیژن و اکسید گر ها بر میزان سرعت خوردگی فلزات با خاصیت انتقال فعال-غیرفعال.

تاثیر سرعت حرکت محیط بر خوردگی فلزات فعال-غیرفعال

نحوه تاثیر تلاطم و سرعت حرکت محیط بر خوردگی فلزات با خاصیت انتقال فعال-غیرفعال در شکل پایین نشان داده شده است. اگر تلاطم محیط بر سرعت خوردگی بی تاثیر باشد، حالتی از پولاریزاسیون اکتیواسیون است که در منحنی (B) به نمایش در آمده است. اگر میزان خوردگی تحت شرایط پولاریزاسیون غلظتی کاتدی باشد (قسمت 1 از منحنی (A) در شکل پایین)، تلاطم محیط پولاریزاسیون غلظتی را بی اثر کرده و سرعت خوردگی فلز افزایش می یابد. این حالت وقتی پیش می آید که مقدار کمی از ماده اکسیدگر در محیط باشد مانند شرایطی که در آب یا اسید مقداری اکسیژن حل شده وجود داشته باشد. اگر واکنش تحت کنترل نفوذ باشد و فلز بسادگی غیر فعال بشود، در اینصورت مناطق ۱ و ۲ از منحنی A مشاهده خواهند شد. یعنی با افزایش سرعت فلز از حالت فعال به حالت غیر فعال منتقل می شود. آلیاژها یا فلزاتی که بسهولت غیر فعال می شوند مثل فولاد زنگ نزن و تیتانیوم در مواقعی که سرعت محیط خورنده بالاست، مقاومت بیشتری در مقابل خورده شدن دارند. بعضی فلزات مقاومت در مقابل خوردگی در بعضی محیطها را مدیون پوسته های محافظ و ضخیمی میباشند که روی سطح آنها تشکیل میشود. این پوسته ها از لایه های نازک غیر فعال کننده متمایز هستند زیرا به سهولت قابل رویت بوده و دارای چسبندگی کمتری به سطح فلز نسبت به پوسته های غیر فعال میباشند. عقیده بر آن است که فولاد بوسیله پوسته های نامحلول سولفات از خوردگی اسید سولفوریک در امان می ماند اینگونه فلزات چنانچه در معرض محیط خورنده با سرعت حرکت بسیار بالا قرار قرار بگیرند خسارات مکانیکی یا کنده شدن این پوسته ها میتواند اتفاق بیفتد و منجر به خوردگی سریع و ناگهانی، مشابه منحنی C در شکل 15-2- بشود. این نوع خوردگی را خوردگی سایشی مینامند که در فصلهای بعدی مورد بحث قرار خواهد گرفت. در مورد منحنی C توجه کنید که تا موقعی که خسارت مکانیکی اتفاق نیافتاده است تاثیر افزایش سرعت یا تلاطم محیط خورنده، تقریباً ناچیز است.



مثالها

منحنی A:

۱: آهن در $H_2O + O_2$

مس در $H_2O + O_2$

۱-۲: $18Cr-8Ni$ در $H_2SO_4 + Fe^{+2}$

تیتانیوم در $HCl + Cu^{+2}$

منحنی B:

آهن در HCl رقیق

$18Cr-8Ni$ در H_2SO_4

منحنی C:

سرب در H_2SO_4 رقیق

آهن در H_2SO_4 غلیظ

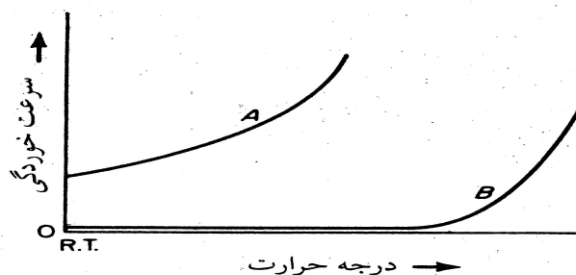
شکل 15-2 تاثیر تلاطم محیط بر سرعت خوردگی فلزات فعال-غیر فعال

اثر درجه حرارت بر سرعت خوردگی فلزات فعال-غیر فعال

اعمال دما باعث افزایش سرعت اکثر واکنشهای شیمیائی می شود. شکل 16-2 تاثیر درجه حرارت بر سرعت خوردگی فلزات را نشان میدهد. منحنی A رفتاری که در بالا به آن اشاره شد را نشان میدهد یعنی با بالا رفتن درجه حرارت سرعت خوردگی خیلی سریع و یا اکسپونانسیلی افزایش مییابد رفتاری که بوسیله منحنی B نشان داده شده نیز متداول است.

یعنی افزایش درجه حرارت ابتدا اثر بسیار کمی بر سرعت خوردگی داشته و در درجه حرارتهای بالاتر بطور ناگهانی سرعت خوردگی افزایش می یابد. در مورد فولاد زنگ نزن 8-18 در اسید نیتریک این اثر را بسادگی میتوان توضیح داد. افزایش درجه حرارت اسید نیتریک قدرت اکسیدکنندگی آنرا بشدت افزایش میدهد. در درجه حرارتهای پائین تا متوسط فولاد زنگ نزن در حالت غیر فعال و نزدیک منطقه ترانس پسیو قرار دارد. بدین ترتیب افزایش قدرت اکسیدکنندگی فلز را به منطقه ترانس پسیو برده و در نتیجه سرعت خوردگی آن بشدت افزایش مییابد مکانیزم مشابهی نیز برای توجیه رفتار

مونل و نیکل در شکل 16-2 وجود دارد در بعضی موارد ممکن است نمودار B اشتباهاً نشان دهنده رفتار واقعی باشد در صورتی که **سرعت** خوردگی در درجه حرارت‌های پائین خیلی کم بوده و بصورت اکسپونانسیل افزایش یابد نمودار خطی همانند **منحنی B** خواهد بود. بدین معنی که سرعت خوردگی سریعاً با درجه حرارت افزایش خواهد .



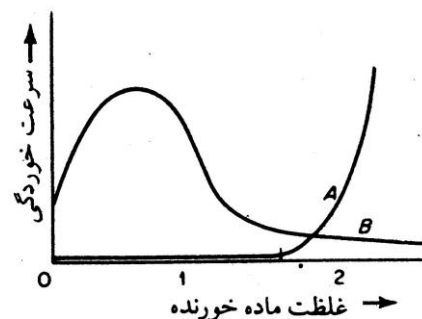
مثالها

منحنی A: H_2SO_4 در $18\text{Cr}-\text{AlNi}$
 نیکل در HCl
 آهن در HF
 منحنی B: $18\text{Cr}-\text{AlNi}$ در HNO_3 ، مونل در HF ، نیکل در NaOH

شکل 16-2 تاثیر دما بر میزان خوردگی فلزات فعال-غیر فعال

تاثیر غلظت محیط خورنده

اثرات غلظت محیط خورنده را بر سرعت خوردگی بطور شماتیکی در شکل 17-2 نشان داده شده است. توجه کنید که در این شکل منحنی A، دارای دو قسمت است. اکثر موادی که خاصیت غیر فعال شدن دارند بطور نامحسوسی تحت تاثیر تغییرات وسیعی از غلظت محیط خورنده قرار میگیرند این مطلب در منطقه ۱ از منحنی A مشاهده می گردد. بعضی دیگر رفتار مشابهی دارند با این تفاوت که در غلظتهای خیلی بالا سرعت خوردگی بشدت افزایش مییابد این موضوع در مناطق ۱ و ۲ از نمودار A نشان داده شده است. سرب دارای این خاصیت است و عقیده بر آن است که سولفات سرب که در غلظتهای پائین اسید سولفوریک پوسته محافظی است در اسید سولفوریک غلیظ قابل حل است. اسیدهای که به هر غلظتی در آب قابل حل هستند غالباً باعث ایجاد منحنی هائی مثل منحنی B می. شوند ابتدا با افزایش غلظت محیط خورنده، سرعت خوردگی نیز افزایش مییابد این خاصیت عمدتاً بخاطر این است که مقدار یونهای هیدروژن که عوامل فعال هستند با افزایش غلظت اسید افزایش مییابد لکن با ادامه افزایش غلظت اسید، سرعت خوردگی به یک ماکزیمم رسیده و از آن به بعد تقلیل می یابد که بدون شک بخاطر این واقعیت است که در غلظتهای خیلی بالای اسیدها، یونیزاسیون کم می شود. بخاطر این مسئله، اکثر اسیدهای متداول مثل اسیدسولفوریک، استیک فلوریدریک و غیره در حالت خالص و با غلظت صددرصد در درجه حرارتهای متوسط تقریباً خنثی هستند ...



مثالها

منحنی A :

۱: نیکل در NaOH

HNO_3 در $^{18}\text{Cr}-^{18}\text{Ni}$

هاستولی B در HCl

HCl در Ta

۱-۲: مولن در HCl

سرب در H_2SO_4

منحنی B :

Al در اسید اسنیک CH_3COOH و HNO_3

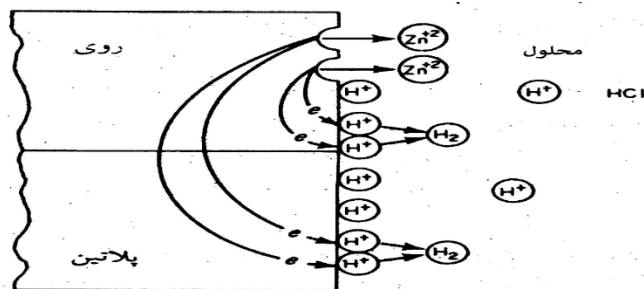
H_2SO_4 در $^{18}\text{Cr}-^{18}\text{Ni}$

آهن در H_2SO_4

شکل 17-2 اثرات غلظت محیط خورنده بر سرعت خوردگی فلزات

اثر اتصال گالوانیکی

در اکثر کاربردها در عمل تماس یک فلز با یک غیر همجنس اجتناب ناپذیر است. در فرآیندهای شیمیایی پیچیده و سیستمهای لوله کشی، فلزات و آلیاژهای مختلف غالباً در تماس با یکدیگر در معرض محیط خورنده قرار دارند. اثرات اتصال گالوانیکی بعداً بطور مفصل مورد بحث قرار خواهد گرفت و تنها در اینجا باختصار بیان میگردد. در شک 18-2 یک قطعه روی را که به یک قطعه فلز نجیب متصل است، در داخل محلول اسید کلریدریک نشان داده شده است. چون پلاتین در این محیط خنثی است تنها سطحی که روی آن آزاد شدن هیدروژن میتواند انجام شود، افزایش می یابد، بعلاوه واکنش آزاد شدن هیدروژن روی سطح پلاتین بسیار سریعتر از سطح روی انجام میشود. این دو فاکتور سرعت واکنش کاتدی و نتیجتاً سرعت خوردگی روی را افزایش میدهند. توجه کنید که اثر اتصال گالوانیکی در این حالت تقریباً شبیه اضافه کردن یک ماده اکسیدکننده به محلول خورنده میباشد در هر دو حالت، سرعت مصرف الکترون افزایش مییابد و بدین ترتیب سرعت حل شدن فلز نیز افزایش مییابد. باید دانست که اتصال گالوانیکی همواره سرعت خوردگی یک فلز را افزایش نمی دهد. در بعضی موارد سرعت خوردگی فلز را کم می. کند این موارد خاص در فصول بعدی مورد بررسی قرار خواهند گرفت.



شکل 18-2 اثر اتصال گالوانی

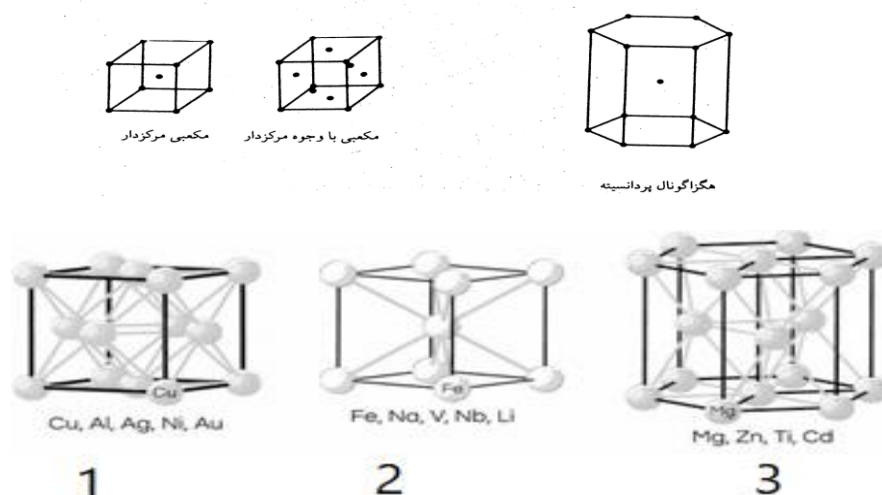
ویژگی ساختار جامدات فلزی

فلزات و آلیاژها جامداتی بلوری بوده که اتمهای یک فلز در شبکه های معینی قرار دارند که از تکرار آنها جامد فلزی حاصل میگردد. متداول ترین شبکه های فلزی در شکل 2-19 نشان داده شده اند. ساختمان شبکه آهن و چدن مکعبی مرکز دار²² فولادهای زنگ نزن آستنیتی مکعبی با وجوه مرکزدار²³ و منیزیم منشور فشرده²⁴ میباشد خواص فلزی با خواص جامدات کریستالی دیگر مثل سرامیکها و نمکهای شیمیائی دیگر فرق دارد فلزات انعطاف پذیر هستند میتوان آنها را تغییر شکل پلاستیکی داد و همچنین هدایت الکتریسیته و گرمائی خوبی دارند. این خواص بعلا پیوندهای غیر جهت دار بین اتمها در فلزات میباشد هر اتم با حداکثر تعداد اتمی که از نظر هندسی امکان دارد تشکیل پیوند در مرحله ریختگری وقتی که فلز منجمد می شود، اتمها که در حالت مذاب بدون نظم خاصی قرار دارند در شبکه های منظم بلوری که ویژگی حالت جامد بوده قرار میگیرند، و وقتی که این مجموعه های کریستالی یا دانه ها بیکدیگر می رسند، در فصل مشترک کریستالها دچار عدم تطابق میشوند.

²² Body-centered cubic (BCC)

²³ Face-centered cubic (FCC)

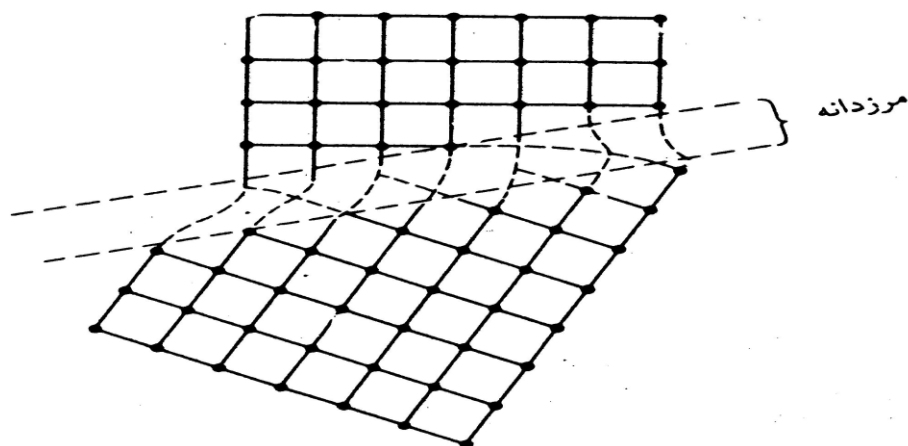
²⁴ Hexagonal close-packed (HCP)



شکل 19-2 شبکه های بلوری متداول فلزی (1 مکعبی مرکزدار، 2 مکعبی با وجوه مرکزدار، 3 هگزاگونال پردانسیته)

یک فلز مذاب را در نظر بگیرید. با خنک شدن فلز اتم‌ها در قسمت‌های مختلف جسم به طور هم‌زمان تشکیل زیرشبکه‌هایی می‌دهند. هر یک از این زیرشبکه‌ها راستا و جهت خود را دارند. هر چه فلز بیشتر سرد می‌شود قسمت‌های بیشتری از فلز به صورت جامد در می‌آید و زیرشبکه‌های مختلف تشکیل شده بزرگ‌تر و بزرگ‌تر می‌شوند. در نهایت فلز جامد به صورت یک شبکه پیوسته در می‌آید، اما با زیرشبکه‌هایی که در راستاها و جهت‌های مختلف قرار گرفته‌اند. به این معنی که ابعاد هر کدام از این زیرشبکه‌ها می‌توانند چیزی در حدود ده میکرومتر یا کمی بیشتر یا کمتر باشند. به هر یک از این زیرشبکه‌ها در ساختار شبکه فلز یک حوزه یا دانه²⁵ می‌گویند و به ماده تشکیل شده از این حوزه‌ها ماده چندکریستالی یا پلی کریستالی گفته می‌شود. این حوزه‌ها توسط مرزهایی (مرز دانه) از هم جدا شده‌اند. در هر حوزه نابجایی در راستایی خاص راحت‌تر قابل انجام است. از آنجایی که شبکه فلز متشکل از حوزه‌هایی در راستاهای مختلف است وجود حوزه‌ها با راستاهای متفاوت از حرکت نابجایی‌ها جلوگیری می‌کنند. در نتیجه ماده چند کریستالی نسبت به ماده‌ای که یک کریستال یک پارچه در یک راستا دارد، دارای مقاومت بیشتری است. فصل مشترک بین دو دانه را مرزدانه می‌گویند در شکل 20-2 مرزدانه‌ها بصورت دو بعدی نشان داده شده است.

²⁵ Grain



شکل 20-2 شکل دوبعدی مرز دانه در فرایند مذاب و تشکیل جامد چند کریستالی

چون پایدارترین **حالت** اتمها وقتی است که در شبکه کریستالی معین خود قرار میگیرند مرزدانه ها نواحی پر انرژی بوده و از نظر شیمیائی فعالتر میباشند بدین علت موقعی که سطح یک فلز در معرض یک ماده خورنده قرار میگیرد مرزدانه ها اندکی سریعتر از سطح دانه ها خورده می شوند. همین اختلاف میل ترکیبی شیمیائی بین دانه ها و مرزدانه ها اساس **اچ** کردن در متالوگرافی است که بدینوسیله دانه های فلزات قابل رویت میشوند در شکل 21-2 تصویر بزرگ شده سطح یک فولاد زنگ نزن 8-18 که در محلول **اسید اچ** شده است نشان داده شده است مرزدانه ها بیشتر از دانه ها خورده شده اند و در نتیجه تیره رنگ بنظر می آیند .



شکل 21-2 تصویر بزرگ شده سطح یک فولاد زنگ نزن 18Ni-8Cr که در محلول **اسیدی که اچ** شده است²⁶ .

²⁶ [Mars G. Fontana](#), Corrosion Engineering, 3/E, McGraw-Hill, 1986.

آزمون متالوگرافی

متالوگرافی تکنیک آماده سازی قطعات فلزی به منظور مطالعه و بررسی ریزساختار مواد با استفاده از میکروسکوپ نوری است. ابتدا برای بررسی ساختارها، سطح نمونه ها را سمباده زده و پولیش می کنند تا سطحی نمونه ها صاف شود و بعد با استفاده از محلول اچ (حکاکی) جزئیات مختلف درون ساختار آشکار می شود.

حکاکی شیمیایی یا اچ کردن: پس از آماده کردن در مراحل قبلی، اچ کردن کمک می کند تا ریزساختار نمونه مشاهده شود. یک مایع خورنده اسیدی یا قلیایی سطح نمونه را دچار خوردگی می کند. به غیر از مطالعه مورفولوژی نمونه ها از متالوگرافی برای بررسی ساختارهای درشت مانند بررسی نمونه های درشت دانه نورد شده، تعیین اندازه دانه، بررسی عیوب سطحی، انجماد جهت دار، سطح شکست، عیوب ریختگری، عیوب جوشکاری و ... استفاده می شود.

آلیاژ چیست ؟

آلیاژ چیست؟ این لغت از یک واژه ی فرانسوی گرفته شده. آلیاژ یا هم جوشه، مخلوط یا محلول جامد فلزی متشکل از یک فلز اصلی که آن را فلز پایه می گویند با یک یا چند عنصر فلزی یا غیرفلزی است. در واقع آلیاژ، مخلوطی از یک فلز با یک یا چند عنصر دیگر است. برای مثال فولاد، آلیاژ آهن با کربن است. لازم به ذکر است که پیش از خواندن این قسمت باید بدانید **فولاد چیست؟** آلیاژ معمولاً خواصی متفاوت از عناصر تشکیل دهنده خود دارد. بسته به میزان همگنی در اختلاط عناصر، هم جوشه می تواند تک فاز یا چند فاز باشد. هدف از هم جوشه سازی، تغییر و بهبود خواص ماده مانند استحکام، سختی و غیره است. ویژگی های فیزیکی هم جوشه با نمودار فاز توصیف می شود. معمولاً آلیاژ ها (هم جوشه ها) بر اساس درصد وزنی عناصر موجودشان گزارش می شوند. بر اساس تعداد عناصر، هم جوشه را دوتایی، سه تایی و غیره می نامند. برای بیان یک هم جوشه مشخص با دامنه متغیر از درصد عناصر، اصطلاح سیستم بکار می رود؛ مثلاً، فولاد سیستم آلیاژی دوتایی از آهن و کربن است که در این سیستم آلیاژی دامنه کربن بین ۰.۰۲ تا ۲.۱۴ درصد قابل تغییر است. به محلول جامدی که حداقل یکی از اجزای آن ها فلز بوده و خواص فیزیکی و شیمیایی فلزی داشته باشند، آلیاژ فلزی و به محلول های جامدی که حداقل یکی از اجزای آن ها سرامیکی بوده و خواص سرامیکی داشته باشند، آلیاژ سرامیکی گفته می شود.

ویژگی های آلیاژها

- در آلیاژها دو یا چند ماده را با هم ترکیب می کنند تا محصولی با خواص بهتر مثل **عدم زنگ زدگی فلزات** ایجاد کنند. در برخی از آلیاژها پس از آمیخته شدن عناصر تشکیل دهنده آلیاژ، خواص تمام عناصر تشکیل دهنده در آلیاژ تشکیل شده مشاهده می شود. درست مانند حل شدن نمک در آب، یکی از عناصر در دیگری فقط حل می شود. اما در برخی از آلیاژها، فلزها چنان در هم می آمیزند که آرایش ذرات آن ها دگرگون شده و یک ترکیب شیمیایی به دست می آید. آلیاژها از ذرات بسیار کوچکی تشکیل شده اند. برخی از این ذرات به هم می پیوندند و مجموعه هایی پدید می آورند که به آن ها دانه گفته می شود.
- اندازه این دانه ها در خواص بعدی آلیاژها بسیار تاثیرگذارند. همچنین اندازه دانه ها به عواملی همچون میزان حرارت داده شده به مواد تشکیل دهنده و سرعت سرد کردن آن ها بستگی دارد؛ در حقیقت هرچه مواد را سریع تر سرد کنیم، اندازه

دانه‌ها ریزتر می‌شود. به این ترتیب، ریزی و درشتی دانه‌ها، در خواص بعدی آلیاژها تاثیرگذار است و از راه تنظیم میزان حرارت داده شده و سرعت سرد کردن می‌توان خواص مورد نظر را در آلیاژ ایجاد کرد.

- بیشتر آلیاژها از فلزات تشکیل‌دهنده‌شان سخت‌ترند. به همین دلیل از شکل‌پذیری کمتری برخوردارند. همین‌طور بیشتر آلیاژها در دمایی کمتر از دمای ذوب فلزات تشکیل‌دهنده ذوب می‌شوند و رسانایی الکتریکی ضعیف‌تری دارند.

طبقه‌بندی آلیاژها

آلیاژها را با پیوندهای فلزی تعریف و برای استفاده از آلیاژها، آن‌ها را به صورت درصد جرمی بیان می‌کنند. دسته‌بندی‌های مختلفی برای آلیاژها در نظر گرفته شده است. آن‌ها را می‌توان در دو دسته آلیاژهای جانشینی²⁷ و درون شبکه‌ای²⁸ طبقه‌بندی کرد. البته بر اساس نوع آرایش اتمی در آلیاژها، آن‌ها را می‌توان به همگن، ناهمگن و میان‌فلزی تقسیم‌بندی کرد. آلیاژها مخلوطهائی از دو یا چند فلز یا عنصر می‌باشند. آلیاژها را می‌توان به دو نوع همگن و غیر همگن تقسیم‌بندی کرد. آلیاژهای همگن در حقیقت محلولهای جامد هستند. در این آلیاژها اجزا به هر نسبت در یکدیگر حل شده و حلالیت کامل در حالت جامد ایجاد شده و آلیاژ تنها از یک فاز تشکیل می‌شود مانند فولاد. زنگ نزن 8-18 که مثالی از یک آلیاژ همگن یا محلول جامد بوده و نیکل، کرم و کربن در آهن حل شده اند و آلیاژ دارای یک ترکیب یکنواخت در تمام نقاط می‌باشد. آلیاژهای غیر همگن مخلوطهائی از دو یا چند فاز جداگانه بوده و عناصر تشکیل‌دهنده این آلیاژها بطور کامل در یکدیگر حل نشده و بصورت فازهای جداگانه وجود دارند. ترکیب و ساختمان داخلی این آلیاژها یکنواخت نیست مانند فولاد کم کربن که در آن کربن با تعدادی از اتمهای آهن ترکیب شده و تشکیل کاربید آهن²⁹ می‌دهد. کاربید آهن معمولاً بصورت لایه لایه ای ظاهر می‌شود. هر کدام از این دو نوع آلیاژها دارای معایب و مزایائی هستند آلیاژها همگن معمولاً انعطاف پذیرتر بوده و دارای استحکام کمتری نسبت به آلیاژهای غیر همگن هستند. انتخاب بین این دو نوع براساس خواص مکانیکی مورد نیاز صورت می‌گیرد آلیاژهای همگن معمولاً از نظر خوردگی مقاومتر از آلیاژهای دو یا چند فازی هستند زیرا در آلیاژهای همگن اثری از کوپل گالوانیکی وجود ندارد. لکن استثنائات مهمی نیز وجود دارد که در فصلهای بعدی بررسی خواهند شد فلزات خیلی خالص از نظر خوردگی مقاومتر از انواع تجارتي آنها هستند. مثلاً، فلز روی خیلی خالص با سطح صیقلی شده در اسید کلریدریک خیلی خالص خورده نخواهد شد ولی انواع تجارتي این دو بشدت با یکدیگر ترکیب میشوند ولی فلزات خالص گران هستند و معمولاً استحکام کمی دارند.

همانطور که در بالا اشاره شد، خواص مکانیکی آلیاژ با عناصر سازنده آن متفاوت است. به طور مثال در ترکیب دو فلز نرم و چکش‌خوار آلومینیوم و مس، آلیاژی بدست می‌آید که استحکام بسیار بالایی دارد یا اضافه کردن مقداری کربن به آهن، تولید آلیاژ مستحکم فولاد را به همراه دارد. همچنین، با اضافه کردن عنصر کروم به فولاد، می‌توان خوردگی آن را کنترل کرد و به فولاد ضد زنگ³⁰ دست پیدا کرد.

انواع آلیاژ

²⁷ Substitutional

²⁸ Interstitial

²⁹ Fe₃C

³⁰ Stainless Steel

آلیاژها را می‌توان به دو دسته فلزی و غیرفلزی تقسیم بندی نمود. از سویی دیگر خود آلیاژ فلزی به دو دسته آهنی (آلیاژهایی که بر پایه آهن هستند) و غیرآهنی تقسیم می‌گردد.

- آلیاژ غیر فلزی
- آلیاژ فلزی

آلیاژ غیرآهنی

آلیاژهای غیرآهنی، آلیاژهایی هستند که فلز پایه آن‌ها آهن نیست و به جای آهن از فلزاتی مانند نیکل، کروم، مس، آلومینیوم استفاده می‌شود. این نوع از آلیاژها به دلیل مقاومت بالا در برابر حرارت و اکسایش در صنایع مختلفی همانند خودروسازی و هوافضا کاربرد بسیاری دارند. از معروف‌ترین آلیاژهای غیرآهنی می‌توان برنج و برنز را نام برد که هزاران سال پیش کشف شدند.

انواع آلیاژهای فلزی

بطور کلی اکثر فلزهایی که در صنعت استفاده می‌شود آلیاژها هستند. برای تولید آلیاژها یک فلز پایه را با عناصر دیگر ترکیب می‌کنند تا ترکیب آن را تغییر دهند و خواص ذاتی آن را تقویت کنند. انواع مختلفی از آلیاژهای فلزی وجود دارد و ترکیبات درون آن تقریباً بی‌پایان است. در اینجا تعدادی از محبوب‌ترین آلیاژها و کاربردهای آنها آورده شده است.

آلیاژهای فولاد ضد زنگ

فولاد ضد زنگ آلیاژی است که از آهن و کربن تشکیل شده است. بین آلیاژهای فولاد ضد زنگ و آلیاژهای فولادی مختلف که با افزودن عناصر دیگری مانند نیکل، مس یا منگنز تولید می‌شوند، تفاوت وجود دارد.

فولاد ضد زنگ در تولید لوازم آشپزخانه، ظروف آشپزی و کارد و چنگال معروف است. روکش‌های خیره‌کننده آن از مات تا براق متغیر است، و فوق‌العاده بادوام است و تمیز کردن آن آسان است. خواص ضد خوردگی آن نیز آن را در کاربردهای ماشینی مفید می‌کند.

آلیاژهای آلومینیوم

آلومینیوم به خودی خود قوی‌ترین فلز نیست، اما وقتی عناصری مانند آهن، مس یا روی را به آن اضافه می‌کنید، استحکام و دوام آن را افزایش می‌دهید. آلیاژها آلومینیوم، سبک وزن و در برابر خوردگی مقاوم هستند و اغلب نسبت به سایر آلیاژها مقرون به صرفه‌تر هستند. آنها همچنین دمای بالا را به خوبی تحمل می‌کنند. آلیاژهای آلومینیوم در مهندسی مکانیک و ساخت هوافضا رایج هستند.

آلیاژهای برنز

برنز حاوی مس و سایر مواد افزودنی است. ماده اضافی ممکن است قلع، سیلیکون، آلومینیوم، منگنز، فسفر یا عناصر مختلف دیگر باشد. رنگ برنز در مدال ها، مجسمه ها و آلات موسیقی قابل تشخیص است. سختی و مقاومت آن در برابر خوردگی نیز باعث محبوبیت آن در کشتی ها و سایر کاربردهای دریایی شده است.

آلیاژهای نیکل

آلیاژهای نیکل یکی از پرکاربردترین فلزات هستند. این آلیاژها اغلب ترکیبی از نیکل و آهن، مس، مولیبدن یا کروم هستند. این آلیاژها به خوبی در برابر خوردگی و اکسیداسیون مقاومت می کنند و طیف گسترده ای از ترکیبات، آنها را در چندین صنعت قابل استفاده می کند. این موارد شامل سیستم های لوله کشی دریایی، شیرهای فشار یا شفت پمپ می شود. آنها همچنین در توربین های گاز یا بخار و تجهیزات پزشکی رایج هستند.

منگنز

فلزی است که معمولاً برای بهبود استحکام آلیاژ می شود. منگنز به تنهایی به عنوان یک عنصر آلیاژی تحت تاثیر عملیات حرارتی قرار نمی گیرد و آن را برای کاربردهای دمای بالاتر مناسب می کند.

تنگستن

یک عنصر آلیاژی فلزی است که برای بهبود مقاومت در برابر سایش (به ویژه در دماهای بالا)، سفتی و استحکام استفاده می شود.

کروم

از کروم معمولاً برای افزایش خاصیت مقاومت در برابر خوردگی استفاده می شود البته بسته به نوع فلزهای دیگر ترکیب شونده با کروم. از کروم می توان برای افزایش استحکام فلزات و آلیاژها نیز استفاده کرد.

مس

ترکیب مس با آلومینیوم منجر به قابلیت پیر سختی می شود و از طرفی منجر به کاهش مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ می شود. اما مس در فولاد منجر به افزایش مقاومت در برابر خوردگی می شود.

سیلیسیوم

از جمله عناصر غیرفلز پرکاربرد در ترکیب آلیاژها است که به عنوان اکسیژن زدا در فلزات عمل می کند و دمای ذوب فلزها را کاهش و استحکام فلزها را افزایش می دهد.

کربن نیز مانند سیلیسیوم از عناصر غیر فلزی پرکاربرد در ساخت آلیاژها است. استفاده از کربن برای تولید فولاد ضروری است. کربن منجر به افزایش سختی در فلزات مثل فولاد و چدن می شود.

کاربرد آلیاژ چیست؟

آلیاژها کاربردهای گسترده‌ای در زندگی روزمره ما دارند. برخی از رایج‌ترین کاربردهای روزمره آلیاژها به شرح زیر است:

- مجسمه‌های کوچک، مدال‌ها و برخی آلات موسیقی که از برنز ساخته شده‌اند.
- از فولاد برای ساخت راه‌آهن، پل، جاده، فرودگاه و غیره استفاده می‌شود. همچنین برای ساخت ظروف خانگی و سایر محصولات به کار می‌رود.
- قفل، دستگیره در، لوازم برقی، زیپ، آلات موسیقی، وسایل تزئینی و هدیه از برنج ساخته شده‌اند.
- آهنباهای دائمی از آلنیکو ساخته می‌شوند.
- از نقره استرلینگ برای ساخت ابزار جراحی، آلات موسیقی، کارد و چنگال و قطعات جواهرات به کار می‌رود.
- آلیاژهای آلومینیوم سبک وزن‌اند، بنابراین برای ساخت بدنه هواپیما و قطعات آنها استفاده می‌شود.
- آلیاژهای تیتانیوم به دلیل مقاومت در دمای بالا و رفتار فوق‌پلاستیک به طور گسترده در صنعت هوافضا به کار می‌رود.
- آمالگام که آلیاژی از جیوه است، جهت فعالیت‌های پزشکی استفاده می‌شود. همچنین برای پر کردن حفره‌های دندان کاربرد دارد.
- آلیاژهای خاصی از طلا مانند رزگلد، برای ساخت جواهرات استفاده می‌شود.

مطالعه موردی بررسی اقتصاد خوردگی

کنترل خوردگی عمده‌تأ یک مسئله اقتصادی است. سیستم‌های حفاظت از خوردگی از **نظر هزینه** با یکدیگر متفاوتند و **هزینه‌های** بالا بایستی قابل توجه باشند. کارخانجات مختلف معیارهای مختلفی بکار می‌برند زمان برگشت **سرمایه** یک کارخانه شیمیایی کوتاه‌تر از یک نیروگاه است زیرا احتمال اینکه کارخانه شیمیایی در زمان کوتاه‌تری از رده خارج شود بیشتر است. بعضی واحدها برای زمانهای کوتاه مثل ۱ سال طراحی می‌شوند بعضی دیگر برای ۵۰ سال یا بیشتر یک پل برای ۱۰۰ سال کار طراحی میشود، یک اتومبیل ۵ تا ۱۰ سال و یک **موشک** برای یک دقیقه یا کمتر مهندس خوردگی باید با فرآیندهای کارخانه خود آشنا باشد تا بتواند تصمیم صحیح و موثر موارد مربوط به کار خود را به مدیریت که هزینه را تصویب میکند ارائه نماید. برای جزئیات بیشتر به مقاله دیلون³¹ مراجعه شود. در این مقاله فاکتورهایی مثل، هزینه عمر، تجهیزات نرخ بهره نرخ، مالیات، استهلاک، و همچنین روشهای ارزیابی اقتصادی مورد بحث قرار گرفته‌اند. یک مثال ساده از مقاله وی بشرح زیر است.

³¹ C.P. Dillon, Economic Evaluation of Corrosion Control Measures, Materials protection 4: 38-45, 1965.

برگشت سرمایه گذاری (ROI) جایگزین کردن یک مبدل حرارتی به ارزش ۱۰,۰۰۰ دلار با عمر ۲ سال بوسیله یک مبدل حرارتی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به ارزش ۲۰,۰۰۰ دلار که ۸ سال عمر میکند عبارت است از

$$(ROI) = 100 [(10000/2)-(20000/8)] / [20000-10000] = 25\%$$

$$(ROI) = 100[(O_a + I_a / n_a) - (O_b + I_b / n_b) / [I_b - I_a] \quad (2-8)$$

در این رابطه O مخارج سالانه شامل مخارج تعمیرات و نگهداری تولید ضررها و غیره است و (I/n) استهلاک خطی، و I هزینه سرمایه گذاری یا نصب، n عمر پیش بینی شده به سال و اندیسهای a و b مربوط به دو حالت مختلف می باشد. با کنترل خوردگی می توان صرفه جویی های بزرگی کرد در یک مورد با تلاشهای پیگیر هزینه ها از سالی ۲۰۰,۰۰۰ دلار به ۳۵,۰۰۰ دلار کاهش پیدا کرد. برای تعیین دقیق اقلام پر خرج و محاسبه برگشت سرمایه، اطلاع از هزینه های دقیق تعمیرات و نگهداری ضروری است. ایده ارزش فعلی نسبتاً ساده است و بر اساس رشد سرمایه گذاری بوسیله بهره مرکب می باشد.

$$FV = PV (1 + i)^n \quad (2-9)$$

در این رابطه PV^{32} ارزش فعلی سرمایه گذاری، FV^{33} ارزش آینده، i نرخ بهره در دوره، n تعداد دوره هاست در حالت ساده دوره مرکب یک سال است. بنابراین i نرخ بهره سالانه و n تعداد سال باشد. مثلاً اگر ۱۰۰۰ دلار سرمایه گذاری شده بمدت ۱۰ سال با بهره 6% باشد

$$FV = 1000 (1 + 0.06)^{10} = \$1790.85$$

محاسبه فوق را میتوان از نقطه نظر ارزش فعلی بیان کرد ارزش فعلی 1790.85 دلار در ۱۰ سال از حالا با بهره 6%، ۱۰۰۰ دلار است. با تنظیم دوباره معادله (2-9) ارزش فعلی به صورت زیر قابل محاسبه می باشد

$$PV = FV / (1 + i)^n \quad (2-10)$$

بنابراین هرگونه سود یا زیان آتی میتواند به ارزش فعلی نسبت داده شود. این نظریه را میتوان توسعه داد تا هر تعداد دریافت های نقدی یا پرداختها را بوسیله فرمول عمومی ذیل محاسبه نمود

$$NPV = -1 + C1/(1+i)^1 + C2/(1+i)^2 + \dots + Cn/(1+i)^n \quad (2-11)$$

³² Present value

³³ Future value

در معادله بالا، (NPV)³⁴ ارزش فعلی خالص وصول و پرداخت های نقدی C1، C2، و Cn بوده که برای سرمایه گذاری اولیه انجام گردیده است. ارزش فعلی خالص ممکن است بسته به سود یا زیان به ترتیب مثبت و یا منفی می باشد. کاربرد معادله (2-11) برای مثال زیر بررسی میشود.

مثال- فرض کنید سه گزینه برای انتخاب یک مبدل حرارتی وجود دارد (الف) فولاد به ارزش ۸۰۰۰ دلار و عمر ۲ سال (ب) فولاد با حفاظت آندی با عمر ۸ سال یا بیشتر که نیاز به پتانسیواستات به ارزش ۷۰۰۰ دلار و نیروی انسانی به ارزش سالانه ۱۱۰۰ دلار برای نظارت و کنترل سیستم دارد و (پ) فولاد زنگ نزن با عمر ۸ سال و به ارزش ۲۰۰۰۰ دلار، محاسبات را بر اساس دوره زمانی یکساله انجام داده و از هزینه های تعمیرات و نگهداری صرفنظر کنید. مخارج سالانه سه روش در جدول زیر آورده شده است :

جدول 2-6 مخارج زمانی برای گزینه های مثال فوق

Costs, dollars			
Year	Steel	Steel (anodic. prot.)	Stainless steel
0	8000	15000	20,000
1		1100	—
2	8000	1100	—
3		1100	—
4	8000	1100	—
5		1100	—
6	8000	1100	—
7		1100	—
8	—	1100	—

فرض کنید مبدل فولادی هر ۲ سال یکبار تعویض می شود. مقدار ارزش فعلی خالص برای هر کدام از گزینه ها با بهره ۱۰٪ را میتوان با استفاده از معادله (2-11) محاسبه نمود . با توجه به اینکه مخارج از نوع سود نبوده و به صورت هزینه کرد میباشد لذا مقادیر C منفی می باشد. در نتیجه مقادیر (NPV) هر گزینه به صورت زیر محاسبه میشوند:

³⁴ Net present value

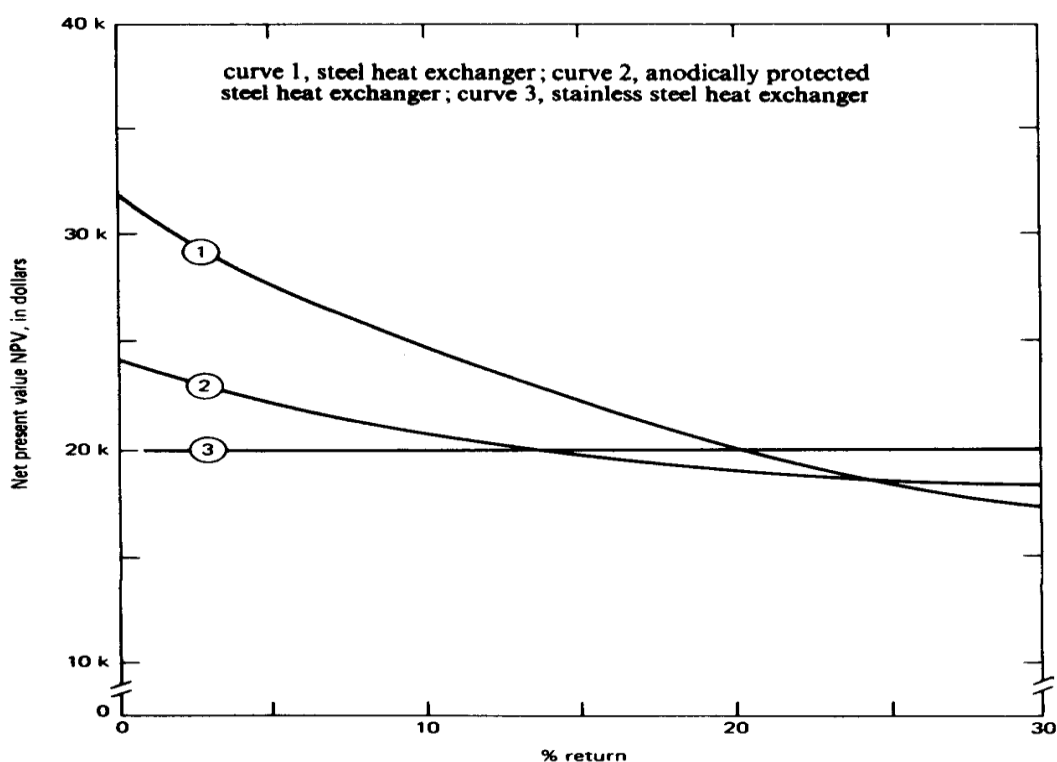
$$\text{Steel} \quad NPV = -8000 - \frac{8000}{(1.10)^2} - \frac{8000}{(1.10)^4} - \frac{8000}{(1.10)^6} = -\$24,592$$

$$\text{Steel (anodic. prot.)} \quad NPV = -15000 - \frac{1100}{(1.10)^1} - \frac{1100}{(1.10)^2} + \frac{1100}{(1.10)^3} - \frac{(1100)}{(1.10)^8} = -\$20,869$$

$$\text{Stainless steel} \quad NPV = -20,000 - 0 = -\$20,000$$

بنابراین با بهره‌ی ۱۰٪ مبدل حرارتی از جنس فولاد زنگ‌نزن اقتصادی‌ترین است.

ولی NPV بستگی به نرخ بهره دارد با قرار دادن نرخ بهره‌های مختلف در معادلات فوق می‌توان تغییرات NPV را نسبت به نرخ بهره رسم نمود.



شکل 2-22 تغییرات NPV نسبت به نرخ بهره،^{۳۵}

³⁵ [Mars G. Fontana](#), Corrosion Engineering, 3/E, McGraw-Hill, 1986.

اگر به شکل 22-2 توجه شود متوجه میشویم که اگر نرخ بهره بیشتر از ۷/۱۴ باشد مبدل حرارتی فولادی با حفاظت آندی اقتصادی ترین است. اگر نرخ بهره بیشتر از ۱/۲۴ باشد مبدل حرارتی فولادی ارزانه ترین انتخاب خواهد بود³⁶.

اهمیت بازرسی برای پایش خوردگی

ممکن است جنس مواد و نوع فرایند برای ساخت یک کارخانه یا یک قطعه عالی باشند، ولی اگر دستورالعمل های صحیح رعایت نشوند ممکن است نتایج قابل قبولی حاصل نگردد. بازرسی صحیح مخصوصاً برای قطعات کلیدی که در شرایط حاد و ویژه کار می کنند، دارای اهمیت بالایی باشد. هم چنین، بازرسی برای مراحل زمان تولید و نصب بایستی دقیقاً صورت بگیرد و بازرسی به محصول نهایی محدود نشود. به همان اندازه که طراحی و انتخاب مواد اهمیت دارند، انجام بازرسی موثر از اهمیت ویژه ای برخوردار میباشد.

در ادامه به تعریف چند مورد از اصطلاحات تخصصی به کار گرفته شده در متن پرداخته میشود:

تعاریف

الکترولیت :

1- سیالی که توانایی عبور جریان الکتریکی را دارد. 2- ماده ای که وقتی در محلولی حل شود به صورت یون در بیاید به عنوان مثال نمک طعام هنگامی که در آب حل شود به یون های سدیم و کلر تجزیه می شود، این یون ها به محلول توانایی انتقال الکتریسیته را می دهند.

نکته : فلزات مایع الکترولیت نیستند زیرا انتقال الکتریسیته در آنها از طریق الکترون های آزاد صورت می گیرد.

الکتروود :

هدایت کننده الکترونیکی که در تماس با یک هدایت کننده یونی قرار دارد. یک هادی که الکترون ها را بیرون یا جمع می کند. این شامل فصل مشترک بین محلول و یک فلز است که عمل انتقال بار نتیجه واکنش الکتروشیمیایی می باشد. الکتروود مثبت آند و الکتروود منفی کاتد نامیده می شود. انواع الکترودهایی که در الکتروشیمی به کار می روند عبارتند از:

- فلز ، یون فلزی ، مانند Cu^{2+} و Cu
- خنثی ، یک غیرفلز در محلول یون ، نظیر Pt و I^-
- الکتروود خنثی ، یون های با ظرفیت های مختلف نظیر Pt ، Fe^{3+} و Fe^{2+}
- الکتروود خنثی ، گاز ، یون ، مانند H_2 و H^+
- ملقمه ، یون ، مانند $(Cd + Hg)$ و Cd^{2+}
- الکتروود نمک غیرقابل حل یا اکسید ، یون ، نظیر Ag ، $AgCl$ و Cl^-

³⁶ Watson, T.R.B.: Economic Evaluation of Corrosion Control, *Materials Performance*, 29-33 (Jan.1984)

هر کدام از این الکترودها می توانند با هم ترکیب شده و یک پیل را تشکیل دهند . نیروی الکتروموتوری آنها برابر با مجموع جبری پتانسیل های دو الکترودها است.

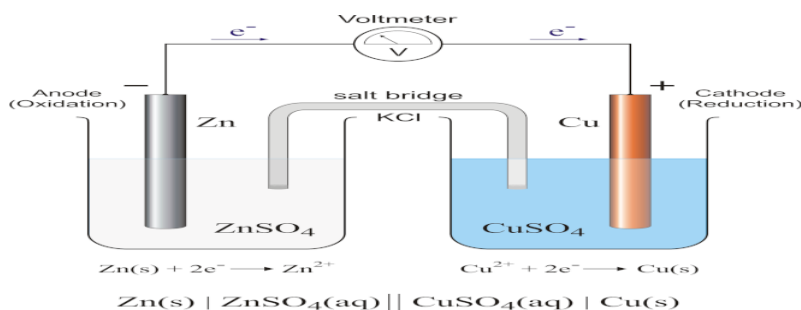
پتانسیل الکترودها:

به اختلاف پتانسیل تولید شده بین الکترودها و محلول در یک نیمه پیل اطلاق می شود . همچنین به پتانسیل یک الکترودها که در مقایسه با یک الکترودها مرجع اندازه گیری می شود ، اطلاق می گردد.

انواع پیل های شیمیایی

سلول الکتروشیمیایی به دستگاهی می گویند که از طریق واکنش های شیمیایی درون آن، انرژی الکتریکی تولید می کند. در هر فرآیند الکتروشیمیایی، الکترون ها از یک ماده شیمیایی به دیگری از طریق واکنش اکسایش کاهش، جریان پیدا می کنند . واکنش اکسایش کاهش (ردوکس) زمانی بوجود می آید که الکترون ها از ماده ای اکسید شده به ماده در حال کاهش، منتقل شوند. در این نوع از فرآیندها، «کاهنده»³⁷ «به ماده ای می گویند که الکترون از دست می دهد و اکسید می شود. «اکسنده»³⁸ نیز به ذراتی گفته می شود که در طول فرآیند، با پذیرش الکترون، کاهش می یابند.

از نمونه های معمول سلول های الکتروشیمیایی می توان به باتری 1/5 ولتی اشاره کرد که در بسیاری از دستگاه های الکترونیکی کاربرد دارد . چنین سلول هایی که توانایی تولید جریان الکتریکی را به کمک واکنش های شیمیایی دارند، موسوم به سلول گالوانی³⁹ یا سلول ولتاییک هستند. به عکس، سلول الکتروشیمیایی که در آن ها، انجام واکنش های شیمیایی به کمک اعمال یک جریان الکتریکی انجام می شود، در دسته سلول های الکتروولتی جای می گیرند. در شکل 2-23، شکل کلی اجزای یک سلول الکتروشیمیایی نشان داده شده است.



شکل 2-23 اجزای یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی

توجه داشته باشید که به هنگام نمایش یک سلول الکتروشیمیایی، کاتد در سمت راست و آند در سمت چپ نمایش داده می شود.

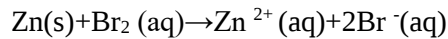
³⁷ Reductant

³⁸ Oxidant

³⁹ Galvanic Cell

نیم واکنش ها در سلول الکتروشیمیایی

واکنش های اکسایش و کاهش را می توان به صورت دو نیم واکنش⁴⁰ نمایش داد. یکی از این نیم واکنش ها نشان دهنده فرآیند کاهش و دیگری بیانگر فرآیند اکسایش هستند. به طور مثال، واکنش فلز روی با برم را به صورت زیر نشان می دهند:



این واکنش را می توان به صورت دو نیم واکنش نشان داد:



هر یک از این نیم واکنش برای درک بهتر فرآیند نوشته می شوند. در این واکنش، روی، کاهنده و Br_2 اکسنده است. با جمع کردن دو معادله بالا، به واکنش کلی می رسیم. در بسیاری از واکنش های شیمیایی، فرض می کنیم که واکنش دهنده ها به صورت فیزیکی با یکدیگر در تماس هستند. به عنوان مثال، در واکنش های اسید و باز، هر دو ماده در یک فاز پراکنده شده اند. اما در خصوص واکنش های اکسایش کاهش (ردوکس) می توان به طور فیزیکی، نیم واکنش ها را از یکدیگر جدا کرد. البته برای جداسازی این نیم واکنش ها، به یک مدار کامل نیاز داریم. جهت تکمیل مدار و اتصال دو نیم واکنش، از یک سیم خارجی کمک می گیریم. با پیشرفت واکنش، الکترون ها از کاهنده به اکسنده و به کمک سیم الکتریکی، جریان پیدا می کنند. در اثر این فرآیند، انرژی الکتریکی ایجاد می شود که می توان به کمک آن، کار انجام داد. به دستگاهی که بمنظور تولید انرژی الکتریکی از یک واکنش خودبه خودی اکسایش کاهش استفاده می شود، سلول الکتروشیمیایی می گویند. البته نوع دیگری از سلول های الکتروشیمیایی نیز وجود دارد که برای انجام واکنش غیر خودبه خودی اکسایش کاهش، از انرژی الکتریکی بهره می گیرد.

انواع سلول الکتروشیمیایی

دو نوع مختلف از سلول الکتروشیمیایی وجود دارد. این سلول ها موسوم به سلول های گالوانی و سلول های الکترولیتی هستند. سلول های گالوانی را به افتخار فیزیکدان ایتالیایی، لوییجی گالوانی⁴¹ نام گذاری کرده اند. این دانشمند به هنگام کالبدشکافی یک قورباغه مشاهده کرد که به هنگام اعمال یک شوک الکتریکی، پای این قورباغه تکان می خورد و بیانگر طبیعت الکتریکی پیام های عصبی بود.

سلول گالوانی

یک سلول گالوانی، با استفاده از انرژی آزاد شده به هنگام انجام واکنش خودبه خودی اکسایش کاهش، انرژی الکتریکی تولید می کند. این نوع از سلول الکتروشیمیایی را همچنین با نام سلول های ولتاییک می شناسند که به افتخار مخترع آن آلساندرو ولتا⁴² نام گذاری شده است.

⁴⁰ Half-reaction

⁴¹ Luigi Galvani

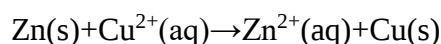
⁴² Alessandro Volta

سلول الکترولیتی

درمقابل، یک سلول الکترولیتی، با مصرف انرژی الکتریکی تامین شده از منبعی خارجی، سبب انجام واکنش‌های غیر خودبه‌خودی ($\Delta G > 0$) اکسایش کاهش می‌شود. هر کدام از این دو نوع سلول، شامل دو الکترود هستند. این الکترودها فلزات جامدی را تشکیل می‌دهند که به یک مدار خارجی متصل شده‌اند و این مدار، وظیفه اتصال دو بخش از سلول را به عهده دارد. نیم‌واکنش اکسایش در یک الکترود (آند) و نیم‌واکنش کاهش در دیگری (کاتد) (روی می‌دهد. با تکمیل (بسته) شدن مدار، الکترون‌ها از آند به طرف کاتد جریان پیدا می‌کنند. این الکترون‌ها همچنین بوسیله ماده یا محلولی یونی به یکدیگر متصل می‌شوند. این ماده یا محلول یونی سبب انتقال الکترون‌ها از یک بخش الکترود به بخش دیگر می‌شود و موسوم به الکترولیت است.

اصول سلول گالوانی

در ادامه، اصول سلول‌های گالوانی (ولتاییک) و واکنش‌های آن را مورد بررسی قرار می‌دهیم. به همین منظور، سلول الکتروشیمیایی روی مس (واکنش فلز روی با یون مس) را در نظر می‌گیریم که در نهایت به تولید رسوب مس و یون روی منجر می‌شود. واکنش موازنه شده آن در زیر آورده شده است.



برای انجام چنین واکنشی، می‌توانیم قطعه‌ای از یک شمش روی را در داخل محلول آبی مس (II) سولفات قرار دهیم. با پیشرفت واکنش، شمش روی حل و توده‌ای از مس تشکیل می‌شود. این تغییرات به طور خودبه‌خودی انجام می‌گیرند اما کل انرژی آزاد شده به شکل گرما آزاد می‌شود و نمی‌توان از آن برای انجام کار بهره گرفت.

چنین واکنشی را می‌توان در یک سلول گالوانی هم انجام داد. برای تهیه این سلول، نواری از مس را در داخل یک بشر حاوی محلول ۱ مولار یون‌های Cu^{2+} و نواری از فلز روی را درون بشری حاوی محلول ۱ مولار یون‌های Zn^{2+} قرار می‌دهند. دو نوار فلزی، نقش الکترود را دارند و بوسیله یک سیم به یکدیگر متصل شده‌اند. ظرف‌های حاوی محلول‌ها نیز به کمک یک پل نمکی، به یکدیگر متصل شده‌اند. در حقیقت، این پل نمکی، لوله‌ای U شکل است که داخل بشرها قرار می‌گیرد. یون‌های پل نمکی به گونه‌ای انتخاب می‌شوند که در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت نکنند و دچار اکسایش یا کاهش نشوند و رسوبات و ترکیبات پیچیده (کمپلکس) تشکیل ندهند. کاتیون‌ها و آنیون‌های معمولی که در پل نمکی مورد استفاده قرار می‌گیرند به ترتیب عبارتند از یون‌های سدیم یا پتاسیم و $(\text{NO}_3)^-$ یا $(\text{SO}_4)^{2-}$. زمانیکه مدار بسته شود، واکنشی خودبه‌خودی روی می‌دهد. در آند (الکترود روی)، فلز روی به Zn^{2+} اکسید می‌شود و در کاتد (الکترود مس)، یون‌های Cu^{2+} به فلز مس کاهش می‌یابند. با پیشرفت واکنش، نوار روی حل خواهد شد و غلظت یون‌های Zn^{2+} در محلول حاوی Zn^{2+} افزایش می‌یابد. به طور همزمان، جرم نوار مسی افزایش پیدا می‌کند و غلظت یون‌های Cu^{2+} در محلول حاوی این یون‌ها کاهش می‌یابد. به این ترتیب، همان واکنشی را که در بالا، در یک بشر تنها انجام شد را با جدا کردن نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش، به طور مجدد انجام دادیم. الکترون‌هایی که در آند آزاد می‌شوند، در طول سیم جریان پیدا می‌کنند و سبب تولید یک جریان الکتریکی خواهند شد. در نتیجه، سلول‌های گالوانی، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند که می‌توان برای انجام کار، از آن بهره گرفت. ماده الکترولیتی که در داخل پل نمکی وجود دارد، دو خاصیت عمده دارد که در ادامه به آن خواهیم پرداخت. با حمل بارهای الکتریکی و حفظ حالت الکتریکی خنثی در هر دو محلول، مدار را کامل می‌کند که این کار از طریق مهاجرت یون‌ها از میان این پل نمکی رخ می‌دهد. تا زمانی که تحت شرایط عملیاتی سلول، یون‌های پل

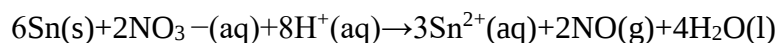
نمکی در واکنش‌های اکسایش کاهش شرکت نکنند، ماهیت شیمیایی آن‌ها در پل نمکی، اهمیتی ندارد. بدون چنین اتصالی، بار مثبت کلی در محلول Zn^{2+} ، با حل شدن فلز روی، افزایش پیدا می‌کند و بار مثبت کلی در محلول Cu^{2+} کاهش می‌یافت. پل نمکی از طریق جریان آنیون‌ها به محلول Zn^{2+} و کاتیون‌ها به محلول Cu^{2+} ، سبب خنثی شدن بارها می‌شود. در غیاب پل نمکی یا چنین اتصالات مشابهی، به دلیل عدم حفظ حالت الکتریکی خنثی، واکنش به سرعت متوقف می‌شود. برای اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین دو بشر، می‌توان از یک **ولت‌متر** بهره گرفت. اگر در مسیر سیم، یک کلید قرار دهیم، با قطع شدن کلید (قطع شدن مسیر اتصال آند به کاتد)، عبور جریان متوقف خواهد شد و در نتیجه، هیچ واکنش شیمیایی نخواهیم داشت. با وصل کلید، مدار خارجی تکمیل و جریان از آند به کاتد میسر می‌شود.

پتانسیل سلول

پتانسیل سلول^{۴۳} بر اساس ولت بیان می‌شود، به اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو نیم‌واکنش می‌گویند که به انرژی مورد نیاز برای حرکت یک ذره باردار در میدانی الکتریکی مرتبط است. در سلولی که به توضیح آن پرداختیم، ولت‌متر، اختلاف پتانسیلی برابر با 1/1 ولت را نشان می‌دهد. از آنجایی که الکترون‌های نیم‌واکنش اکسایش، در آند آزاد می‌شوند، آند در سلول گالوانی، دارای بار منفی خواهد بود و کاتد، که الکترون‌ها را جذب می‌کند، بار مثبت خواهد داشت. توجه داشته باشید که تمامی الکترودها در طول یک واکنش ردوکس، دچار تبدیلات شیمیایی نمی‌شوند. الکترودها را می‌توان از فلزی خنثی و به شدت رسانا همچون پلاتین تهیه کرد تا بتوان از واکنش آن در فرآیند اکسایش کاهش، جلوگیری کرد. چنین پدیده‌ای را در مثال زیر مورد بررسی قرار داده‌ایم.

مثال سلول گالوانی

یک شیمیدان، سلولی گالوانی شامل دو الکتروده تهیه کرده است. یک بشر شامل نواری از قلع و غوطه‌ور شده در محلول آبی سولفوریک اسید و دیگری، دارای الکتروده پلاتین در محلول نیتریک اسید است. هر دو محلول از طریق یک پل نمکی به یکدیگر متصل شده‌اند و اتصال الکترودها نیز به کمک یک سیم الکتریکی انجام شده است. با وصل مدار، حباب‌های گاز در الکتروده پلاتین پدیدار می‌شوند. معادله موازنه شده زیر، نشان‌دهنده واکنش اکسایش کاهش خودبه‌خودی در این سلول الکتروشیمیایی است.



موارد زیر را برای این سلول گالوانی در نظر بگیرید:

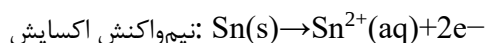
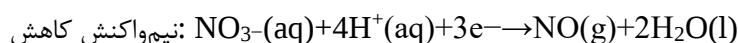
- نیم‌واکنش هر الکتروده را بنویسید.
- نشان دهید که کدام الکتروده، کاتد و کدامیک آند است.
- نشان دهید که کدام الکتروده مثبت و کدامیک منفی است.

برای حل این سوال، بعد از مشخص کردن نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش در هر الکتروده، به کمک جهت جریان الکترون‌ها، علامت کاتد و آند را مشخص می‌کنیم.

⁴³ Ecell

در نیم سلول کاهش، نیترات طی واکنش کاهشی به نیتریک اکسید تبدیل می‌شود. در ادامه، این نیتریک اکسید با اکسیژن هوا واکنش و NO_3

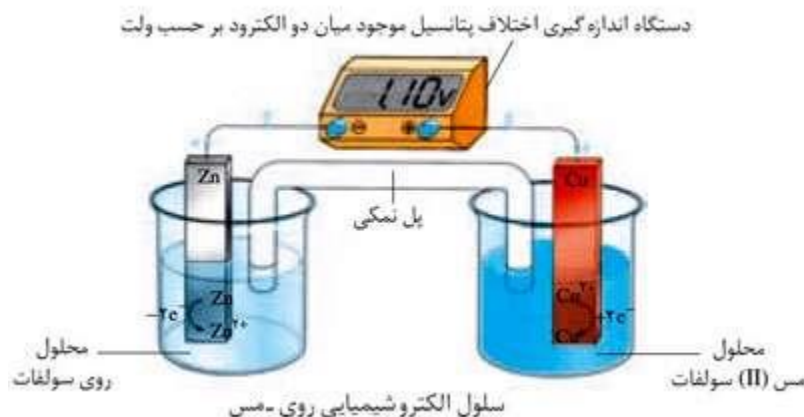
را تشکیل می‌دهد که از مشخصه‌های آن، رنگ قرمز – قهوه‌ای است. در نیم‌واکنش اکسایش، فلز قلع، اکسید می‌شود. نیم‌واکنش‌های متناظر با فرآیندهای توضیح داده شده، در زیر آورده شده است:



بنابراین، نیترات به NO کاهش پیدا می‌کند و قلع به Sn^{2+} اکسایش می‌یابد. از آن جایی که کاهش در الکترود پلاتین رخ می‌دهد، بنابراین کاتد ما در این سلول، پلاتین است. به طور مشابه نیز به دلیل وقوع اکسایش در الکترود قلع، آند، الکترود قلع در این سلول الکتروشیمیایی خواهد بود. الکترون‌ها از الکترود قلع به الکترود پلاتین، از طریق یک سیم الکتریکی جریان پیدا می‌کنند و در الکترود پلاتین، به نیترات منتقل می‌شوند. مدار الکتریکی به کمک یک پل نمکی تکمیل می‌شود. این پل، عامل عبور کاتیون‌ها به طرف کاتد و آنیون‌ها به طرف آند به شمار می‌آید. از آن جایی که الکترون‌ها از الکترود قلع جریان پیدا می‌کنند در نتیجه، این الکترود، الکترود منفی ما خواهد بود. در مقابل، به دلیل جریان الکترون‌ها به طرف الکترود پلاتین، الکترود پلاتین را به عنوان الکترود مثبت در نظر می‌گیریم.

سلول گالوانی مس و روی:

سلول الکتروشیمیایی گالوانی یا ولتایی دستگاهی است که انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند و در واقع به کمک واکنش‌های شیمیایی، جریان برق تولید می‌کند. از اتصال دو نیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی ساخته می‌شود. برای مثال سلول الکتروشیمیایی (Zn-Cu) در شکل 2-24 از دو نیم سلول روی و مس تشکیل شده است.



شکل 2-24 یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی مس-روی.

در سلول الکتروشیمیایی (Zn-Cu)، از آنجایی که نیم سلول روی E° کوچکتری دارد تمایل بیشتری برای دادن الکترون داشته و الکترون ها از آن خارج شده و به سمت الکترود مس حرکت می کنند. خروج الکترون ها از نیم سلول روی باعث می شود تا تعادلی که قبلا در این نیم سلول برقرار بود، یعنی تعادل $(Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s))$ به هم بخورد و طبق اصل لوشاتلیه در جهت برگشت یعنی در جهت اکسایش پیش برود تا کمبود الکترون های خارج شده در آن جبران شود. در اثر این جابه جایی اتم های روی به یون های $Zn^{2+}(aq)$ تبدیل می شوند و به مرور جرم تیغه ی روی کاهش می یابد .

با ورود الکترون ها به الکترود مس تعادلی که قبلا در این الکترود برقرار بود یعنی تعادل $(Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s))$ به هم خورده و طبق اصل لوشاتلیه برای مصرف الکترون های وارد شده در جهت رفت یعنی در جهت کاهش پیش می رود. در اثر این جابه جایی کاتیون های $Cu^{2+}(aq)$ با جذب الکترون ها از سطح تیغه تبدیل به اتم های Cu می شوند و جرم تیغه ی مس افزایش می یابد. حال با توجه به این توضیحات باید بدانید که الکترودی که E° منفی تری دارد اکسایش می یابد و الکترودی که E° مثبت تری دارد کاهش می یابد.

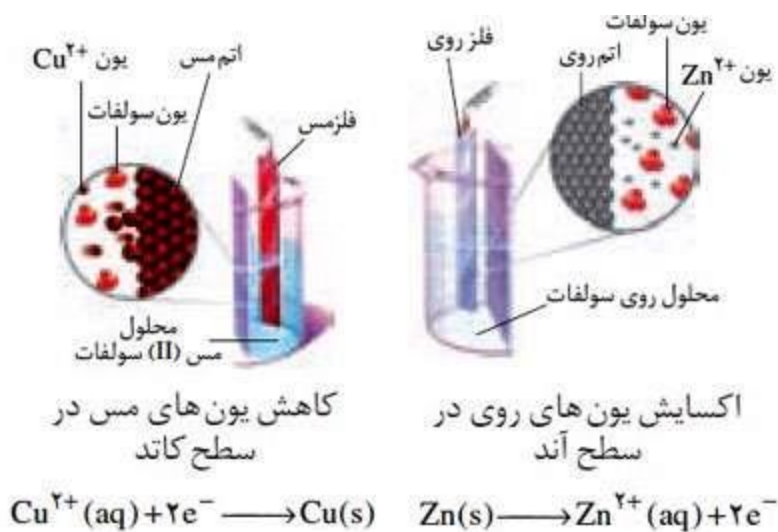
☀️ آند الکترودی است که در آن عمل اکسایش انجام می شود و در آن از رسانای یونی به رسانای الکترونی، الکترون داده می شود.

☀️ کاتد الکترودی است که در آن عمل کاهش صورت می گیرد و در آن از رسانای الکترونی به رسانای یونی، الکترون داده می شود.

☀️ قطب منفی الکترودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن بیش تر بوده و E° منفی تری دارد.

☀️ قطب مثبت الکترودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن کمتر بوده و E° مثبت تری دارد.

با توجه به تعاریف بالا در سلول شیمیایی (Zn-Cu) ، نیم سلول روی نقش آند را داشته و قطب منفی است. هم چنین نیم سلول مس نقش کاتد را داشته و قطب مثبت است (شکل 2-25).



شکل 2-25 اکسایش و کاهش در سلول الکتروشیمیایی گالوانی مس- روی.

توجه: علامت های + و - ربطی به نامگذاری الکترودها به صورت آند و کاتد ندارند.

نکته: در سلول الکتروشیمیایی گالوانی جهت حرکت الکترون ها از آند به طرف کاتد است.

واکنش کلی سلول گالوانی مس و روی:

واکنش کلی سلول الکتروشیمیایی (Zn-Cu) به این صورت است :



برای نوشتن واکنش کلی هر سلول گالوانی ابتدا ب کمک جدول E° ، آند و کاتد را مشخص کرده و واکنش را بر اساس فرم کلی زیر می نویسیم:



(2-12)

محاسبه ی E° سلول:

برای محاسبه ی E° سلول یا همان نیروی الکتروموتوری که در مطالب قبل به آن اشاره شد، از رابطه ی زیر استفاده می شود:

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}} \quad (2-12)$$

مثال: نیروی الکتروموتوری سلول الکتروشیمیایی (Zn-Cu) را در دمای 25 درجه سانتیگراد محاسبه نمائید.

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0.34 - (-0.76) = +1.10\text{v}$$

انواع سلول های گالوانی :

سلول های گالوانی منبع انرژی الکتروشیمیایی هستند و به دو دسته ی نوع اول و نوع دوم تقسیم می شوند. سلول های نوع اول غیر قابل شارژ بوده و با تمام شدن واکنش دهنده های موجود در آن ها غیر فعال می شوند. سلول های سوختی و باتری های خشک از جمله سلول های نوع اول هستند. از انواع باتری های خشک می توان باتری لکلانسه و باتری قلیایی را نام برد. سلول های نوع دوم را می توان بارها شارژ کرد و مورد استفاده قرار داد. سلول های نوع دوم شامل سلول های انباره ای (مانند: باتری خودرو) و باتری های قابل شارژ (مانند: باتری نیکل، کادمیم که در تلفن همراه، تلفن بی سیم، ماشین های اصلاح و لپ تاپ استفاده می شود) است.

مقایسه ی سلول های گالوانی و الکترولیتی

مقایسه ی سلول های گالوانی و الکترولیتی بصورت زیر است:

سلول های گالوانی:

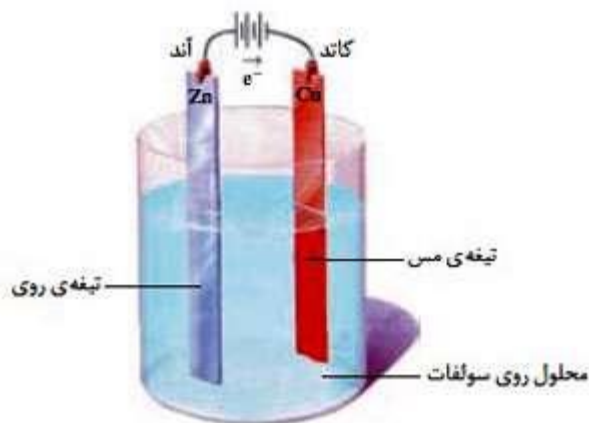
- در این سلول ها هدف تولید برق است (شکل 2-26)
- انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می شود.
- یک واکنش خودبه خودی انجام می شود و از نوع اکسایش-کاهش است.
- سطح انرژی فرآوردها از سطح انرژی واکنش دهنده ها پایین تر است.
- فرآوردها از پایداری بیش تری برخوردارند.
- آند قطب منفی و محل اکسایش، کاتد قطب مثبت و محل کاهش است.
- جهت حرکت الکترون ها در مدار بیرونی از آند به کاتد است.



شکل 2-26 شمایی از پیل الکتروشیمیایی گالوانی مس- روی.

سلول های الکترولیتی (در الکترولیز و آبکاری)

- در این سلول ها هدف انجام یک واکنش غیر خود به خودی با صرف جریان برق است.
- انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می شود (شکل 2-27).
- یک واکنش غیر خود به خودی از نوع اکسایش- کاهش انجام می شود.
- سطح انرژی فرآوردها از سطح انرژی واکنش دهنده ها بالاتر است.
- واکنش دهنده ها از پایداری بیش تری برخوردارند.
- آند قطب مثبت و محل اکسایش، کاتد قطب منفی و محل کاهش است.
- جهت حرکت الکترون ها در مدار بیرونی از آند به کاتد است.



شکل 2-27 پیل الکترولیتی مس- روی.

باتری‌ها

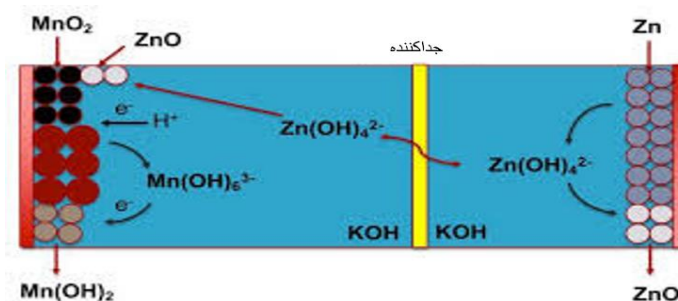
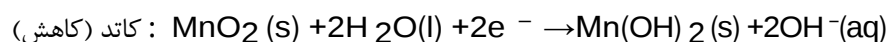
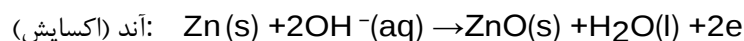
باتری‌ها با مهندسی هوشمندانه، نیم‌واکنش‌ها و نیم‌پیل‌های الکتروشیمیایی را در خود جای می‌دهند؛ ولی بر اساس همان اصول الکتروشیمیایی عمل می‌کنند. در حقیقت یک باتری از تعدادی پیل گالوانی که بطور سری مرتب شده‌اند تشکیل می‌شود و از مجموع اختلاف پتانسیل‌های تولید شده توسط نیم‌پیل‌ها استفاده می‌کند. در این قسمت به بررسی باتری نوع اول پرداخته می‌شود.

باتری نوع اول (غیر قابل شارژ) و نوع دوم (قابل شارژ)

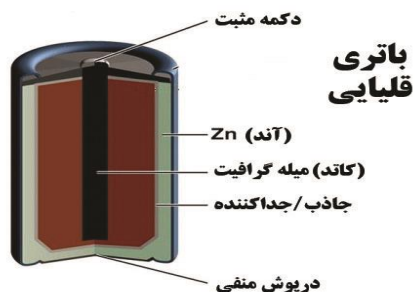
باتری نوع اول را نمی‌توان دوباره شارژ نمود بنابراین تا زمانی که مواد تشکیل‌دهنده به تعادل برسند، باتری کار می‌کند و با رسیدن به حال تعادل باتری از کار می‌افتد. برعکس باتری‌های نوع اول، در باتری‌های نوع دوم یا قابل شارژ، پس از تمام شدن انرژی الکتریکی آن‌ها، واکنش پیل معکوس می‌شود و مواد اولیه مجدداً تشکیل می‌گردند. به عبارت دیگر در این نوع باتری‌ها، پیل گالوانی بطور متناوب به پیل الکترولیتی تبدیل می‌شود تا غلظت اجزای پیل را به حالت اولیه غیرتعادلی برگرداند. پیل‌های الکترولیتی عملکردی مشابه پیل‌های گالوانی اما برعکس آن را دارند؛ یعنی با اعمال انرژی الکتریکی، یک واکنش شیمیایی غیرخودبخودی را فعال می‌کنند. در ادامه باتری‌های قلیایی و سرب-اسید را بررسی خواهیم کرد.

باتری قلیایی

باتری‌های قلیایی متداول دارای یک پوسته آندی روی هستند که مخلوطی از خمیر مرطوب را در خود جای می‌دهند و کاتد میله گرافیت غیرفعال می‌باشد (شکل 28-2). نیم واکنش‌ها عبارتند از:



شکل 28-2. مکانیزم باتری قلیایی



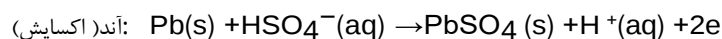
شکل 29-2 اجزای باتری قلیایی

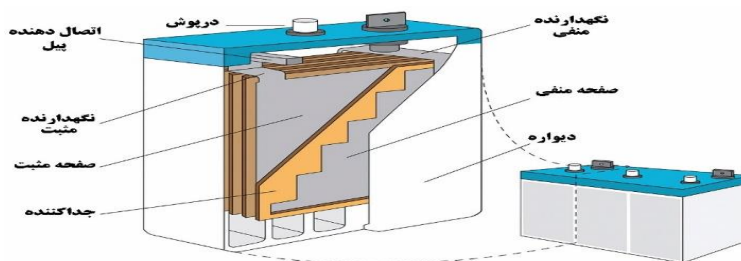
کاربرد فناوری نانو در باتری قلیایی

باتری‌های قلیایی دسته‌ای از باتری‌های نوع اول (غیرقابل شارژ) هستند که آند آنها از جنس روی و کاتد آن از جنس گرافیت می‌باشد. در صورتی که مساحت در دسترس الکترودها افزایش یابد، بارهای الکتریکی راحت‌تر جریان پیدا می‌کنند؛ هم‌چنین ظرفیت باتری افزایش پیدا کرده و چرخه شارژ-دشارژ سریع‌تر انجام می‌شود (شکل 29-2). با استفاده از نانوساختارهایی مانند گرافن می‌توان ظرفیت این باتری‌ها را افزایش داد. نانوذرات به علت اندازه بسیار کوچک، سطح ویژه زیادی دارند و می‌توانند باعث افزایش سطح در دسترس در الکترودها شوند. کاتد را می‌توان از نانوساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های کربنی یا گرافن ساخت که مساحت سطح بالایی دارند. همین‌طور در آند می‌توان از نانوذرات روی استفاده کرد و بازده باتری را افزایش داد.

باتری سرب-اسید

باتری‌های سرب-اسید از نوع دوم (قابل شارژ) می‌باشند که آند از سرب و کاتد از دی‌اکسید سرب تشکیل شده است (شکل 30-2). یک باتری معمولی سرب-اسید از شش پیل که بطور سری به هم وصل شده‌اند، تشکیل شده است. هر یک از آنها ۱/۲ ولت و مجموعاً ۱۲ ولت است. هر پیل متشکل از دو تیغه سربی است که از مواد الکترودی پر شده است. تیغه آند با سرب اسفنجی و تیغه کاتد با دی‌اکسید سرب پر شده‌اند. تیغه‌ها در محلول الکتrolیت سولفوریک اسید فرو رفته‌اند.





شکل 30-2 اجزای مختلف باتری سرب-اسید

صفحات پشم شیشه بین تیغه‌ها از اتصال حاصل از تماس فیزیکی جلوگیری می‌کنند. وقتی پیل تخلیه می‌شود، مانند یک پیل گالوانی انرژی الکتریکی تولید می‌کند. وقتی باتری شارژ می‌شود، از انرژی الکتریکی به عنوان یک پیل الکترولیتی استفاده می‌کند که باعث معکوس شدن پیل و واکنش کلی آن می‌شود.

کاربرد فناوری نانو در باتری سرب-اسید

یکی از محدودیت‌های این باتری‌ها به علت وزن بالای سرب، کم بودن C-rate آنها است. نرخ شارژ و دشارژ یک باتری با C-rate نشان داده می‌شود. ظرفیت یک باتری معمولاً در 1C ارزیابی می‌شود به این معنا که یک باتری کاملاً شارژ با 1Ah باید برای یک ساعت، یک آمپر برق تأمین کند. همین باتری با نرخ 0/5C باید بتواند برای دو ساعت 500 میلی‌آمپر برق و با 2C، بتواند 2 آمپر برق برای نیم ساعت تأمین کند. بیشتر باتری‌ها در جریان‌هایی با نرخ شارژ بالاتر، ظرفیت خود را از دست می‌دهند. در یک پژوهش به منظور افزایش این نرخ از نانومیله‌های سرب و سرب‌دی‌اکسید که به روش آبکاری الکتروشیمیایی تولید شده‌اند، به‌عنوان الکتروُد استفاده شده‌است. نتیجه استفاده از این نانوساختارها، افزایش C-rate تا 10C و افزایش ظرفیت دشارژ تا 1000 چرخه است [4]. در پژوهش دیگر از کربن بلک به‌عنوان افزودنی آند استفاده شده و باعث افزایش تعداد چرخه‌ها و همچنین افزایش ظرفیت باتری شده است [5]. همچنین افزودن کربن فعال [6] و نانولوله‌های کربنی [7] باعث بهبود فعالیت باتری‌های سرب-اسید می‌شود. در صورت استفاده از نانومیله‌های سرب و سرب‌دی‌اکسید، می‌توان ظرفیت باتری را افزایش داد. برای مطالعه مطالب علمی بیشتر به صفحه مقالات آموزشی سایت باشگاه نانو مراجعه نمایید.

- [1] Silberberg, M. S. Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change. New York: McGraw-Hill, 2012.
- [2] Chernova N. A. et al. J. Mat. Chem, 2009.
- [3] Huang, Rui, et al. Applied physics letters 2009, 95.13.
- [4] Moncada A., et al., Chem. Eng. Trans., 2015, 43, 751-756, 2015.
- [5] Banerjee A. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 4, 3634-3643
- [6] Hong B. et al., J. Power Sources, 2014, 270, 332-341.
- [7] Hu H. et al., Appl. Sci. 2019, 9(1), 186.

سایر پیل‌های شیمیایی

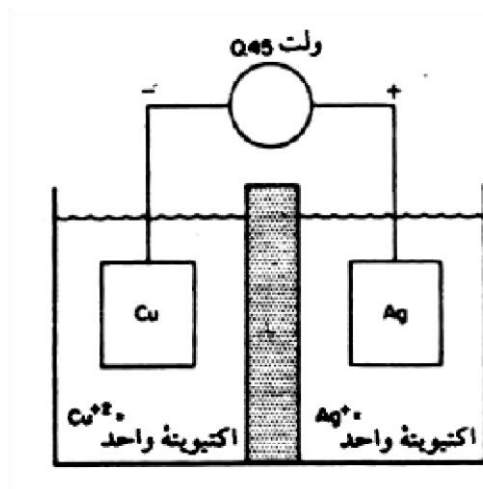
واکنش‌های الکتروشیمیایی در محیط‌های مختلف با یکدیگر تفاوت دارد که توجه به این تفاوت‌ها ضروری است.

انواع پیل ها

پیل ها از نظر ساختاری به دو دسته 1- پیل های با الکتروود غیر مشابه و 2- پیل های با الکتروود مشابه تقسیم بندی می شوند.

پیل الکتروود های غیر مشابه

این پیل قبلاً با مثال پیل خشک تشریح شده است. این پیل ها از دو فلز (الکتروود) غیر همنام و سیالی به نام الکترولیت تشکیل شده اند. به عنوان مثال، فلزی که بر روی سطح خود داری ناخالصی های هادی الکتریسته به صورت فاز جداگانه است، لوله مسی در تماس با لوله آهنی، فلز کار سرد شده در تماس با همان فلز که آنیل شده است، فلز مرزدانه در تماس با فلز خود دانه، یک کریستال در یک جهت آرایش با کریستالی در آرایش متفاوت همگی نمونه هایی از پیل های غیر مشابه می باشند (شکل 31-2).



شکل 31-2: پیل غلظتی غیر مشابه نقره-مس

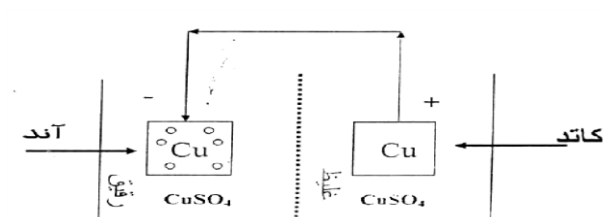
پیل الکتروود های مشابه

این پیل ها از دو فلز (الکتروود) همنام که دارای تاریخچه یکسان باشند و سیالی به نام الکترولیت تشکیل می شود. منظور از تاریخچه یعنی تمامی عملیاتی که بر روی فلز آند از قبیل ترکیب شیمیایی، روند تولید، عملیات حرارتی، عملیات ماشینکاری و غیره انجام می گیرد، بر روی فاز کاتد نیز انجام گردد. این پیل ها به سه دسته پیل های اختلاف غلظت، پیل های اختلاف دمشی^{۴۴} و پیل های اختلاف درجه حرارت تقسیم بندی می شوند.

⁴⁴ Different of Aeration Cell

پیل های اختلاف غلظت

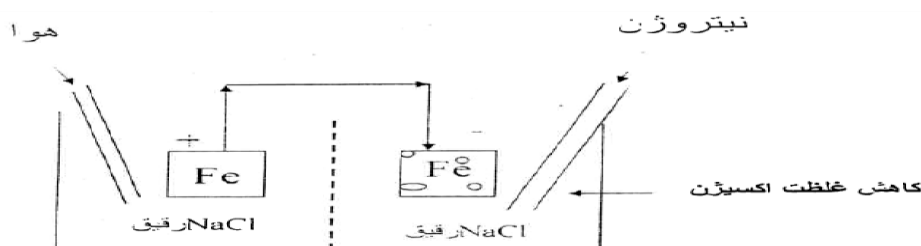
این پیل ها دارای دو الکترود مشابه در تماس با محلول های با ترکیب شیمیایی متفاوت می باشند. نمونه ای از پیل اختلاف غلظت، پیل غلظت نمکی می باشد، مانند مس در سولفات مس رقیق (آند) و مس در سولفات مس غلیظ (کاتد). مس در محلول رقیق تر حل و در محلول غلیظ تر راسب می شود (شکل 2-32). واکنشهای آندی و کاتدی به شرح ذیل می باشد:



شکل 2-32: پیل اختلاف غلظتی مشابه مس-مس

پیل های اختلاف دمشی

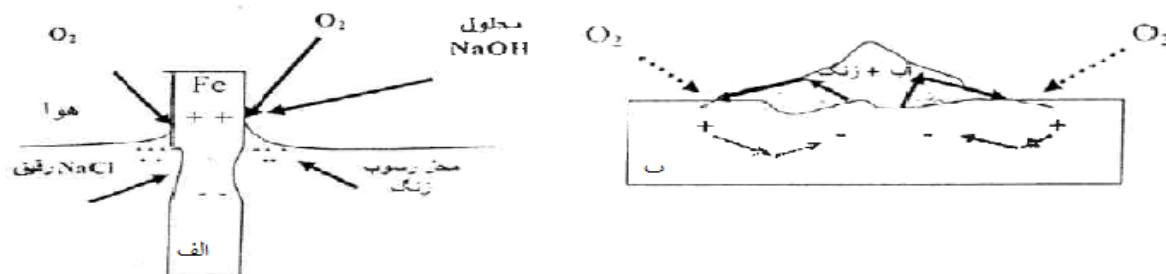
نوع دوم پیل، اختلاف دمشی می باشد و در عمل اهمیت زیادی دارد. این پیل را می توان با دو الکترود آهن در محلول رقیق کلرید سدیم نشان داد که اطراف یک الکترود (کاتد) اشباع از هوا باشد (با دمیدن هوا در محلول) و اطراف الکترود دیگر (آند) فاقد هوا (با دمیدن نیتروژن در محلول) اختلاف غلظت هوا موجب اختلاف پتانسیل و برقراری جریان می گردد (شکل 2-33).



شکل 2-33: پیل اختلاف دمشی [1] ۴۵

⁴⁵ [1] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Wiley & Sons, 2008.

این پیل در شیارها و زیر رسوبات یا خط سطح آب می تواند موجب خوردگی گردد. در زیر رسوب یا غلظت اکسیژن کمتر از قسمت های در معرض هوا می باشد. در مورد فلزات و آلیاژهای روئین در معرض آب دریا این پیل سبب خوردگی خواهد شد (شکل 34-2).



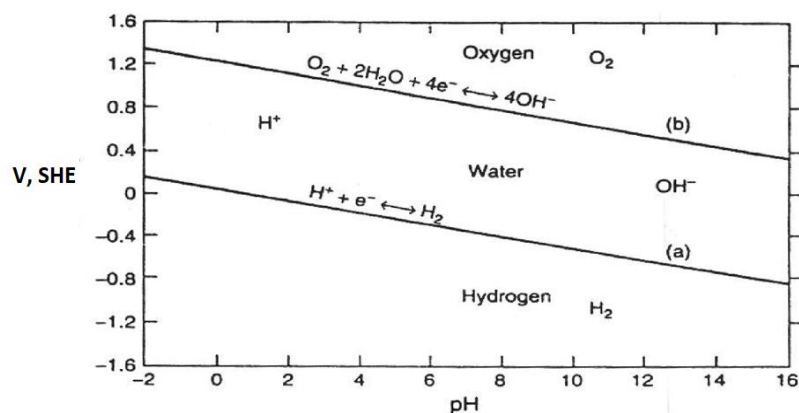
شکل 34-2: (الف) پیل اختلاف دمشی که توسط رسوب بر روی سطح آهن تشکیل شده است و (ب) پیل اختلاف دمشی خوردگی زیر سطح آب می شود [1]

پیل اختلاف دما

اجزاء این پیل الکترودهایی از یک فلز با دمای متفاوت و در الکترولیت با ترکیب شیمیایی اولیه یکسان می باشند، در مورد مبنای تئوری و اهمیت عملی آن اطلاعات کمی وجود دارد و احتمالاً در دستگاههایی مانند مبدل های حرارتی، جوشاننده ها و نظیر آنها فعال می باشد. در محلول سولفات مس الکتروود مس گرم تر کاتد و الکتروود سردتر آنود است، سرب نیز به همین شکل می باشد، ولی قطب ها در مورد نقره عکس است. در مورد آهن در محلول رقیق کلرید سدیم حاوی هوا الکتروود گرمتر نسبت به سردتر آنود می باشد و در مدتی حدود چند ساعت بسته به سرعت حرکت محلول و اتصال کوتاه بودن یا نبودن قطب ها معکوس می شوند. در عمل پیل های خوردگی ممکن است تلفیقی از هر سه نوع گفته شده باشند.

نمودارهای پوربه

نمودارهای پوربه رابطه بین پتانسیل های الکتروود واکنش های الکتروشیمیایی و pH را نشان می دهند و این دیاگرامها در تشخیص پایداری نواحی مربوط به نمونه های شیمیایی مختلف در محلول کمک شایانی می نمایند (شکل 35-2). با توجه به دیاگرام پوربه H_2O می توان پی برد که آب در پتانسیل های بین خطوط a و b پایدار بوده و در خارج آن ناپایدار می باشد. همچنین مطابق این دیاگرام فلزات از نظر فعالیت به 5 دسته تقسیم می شوند :



شکل 2-35 دیاگرام پوربه آب [1]

جدول اکسایش و کاهش

زمانی که یک واکنش الکتروشیمیایی از حالت تعادل خود دچار آشفتگی می گردد، پایداری نسبی نمونه ها در واکنش تغییر می کند. که این تغییر به واسطه آشفتگی، مربوط به پتانسیل الکتروود اندازه گیری شده است که با پتانسیل الکتروود تعادل واکنش متفاوت است. اگر پتانسیل الکتروود اندازه گیری شده نسبت به پتانسیل الکتروود تعادل مثبت باشد واکنش ذیل بطور برگشت ناپذیر از چپ به راست پیش می رود و برعکس.



فلزات خیلی نجیب

پتانسیل احیای فلزاتی مانند طلا، نقره و پلاتین بسیار بالاتر از پتانسیل احیای آب می باشد. بنابراین، این گونه از فلزات اصلاً نیازی به حفاظت کاتدی ندارند.

فلزات نجیب

پتانسیل احیای این فلزات (مانند مس) بین پتانسیل احیای آب و پتانسیل احیای هیدروژن می باشد. بنابراین، این نوع فلزات در محیط های بدون اکسیژن خورده نمی شوند ولی در محیط های حاوی اکسیژن نیاز به حفاظت کاتدی دارند.

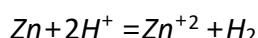
فلزات فعال

پتانسیل این گونه فلزات (مانند آهن) زیر پتانسیل احیای هیدروژن می باشد بنابراین، این فلزات در محیط های حاوی اکسیژن در تمام pH ها باید حفاظت شوند و در محیط های بدون اکسیژن در pH های اسیدی نیاز به حفاظت دارند.

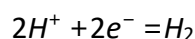
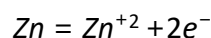
پتانسیل این گونه فلزات (همانند آلومینیوم، تیتانیوم) بسیار کمتر از پتانسیل احیای هیدروژن میباشد. بنابراین اینگونه فلزات در هر محیط و در هر pH نیاز به حفاظت خواهند داشت. این فلزات به محض قرار گرفتن در این گونه محیطها و به محض نشستن لایه اکسید روی آنها رویین⁴⁶ می شوند. همچنین جریان خیلی زیادی جهت حفاظت آنها نیاز می باشد.

الکتروود مرجع

اگر چه معمولاً برای هر واکنشی می توان پیل الکتروشیمیایی خوردگی ایجاد نمود، ولی تعداد بینهایت واکنش وجود خواهد داشت که هم اندازه گیری و هم جدول بندی این گونه نتایج غیر ممکن خواهد بود. برای سادگی جدول بندی و محاسبات پتانسیل های پیلها، نظریه پتانسیل نیم پیل ها توسعه پیدا کرده است. پتانسیل یک واکنش نیم پیل انتخابی صفر فرض می شود و بعنوان مرجع بکار می رود و تمام پتانسیل های نیم پیل های دیگر نسبت به این مرجع صفر محاسبه می شوند. اگرچه برای این نقطه مرجع، هر واکنش نیم پیل را می توان بکار برد، ولی واکنش هیدروژن - یون هیدروژن ($2H^+ + 2e^- = H_2$) مورد قبول همه می باشد، چون به سهولت می توان یک الکتروود نیم پیل ساخت. مثلاً واکنش بین روی و هیدروژن را در نظر بگیرید :

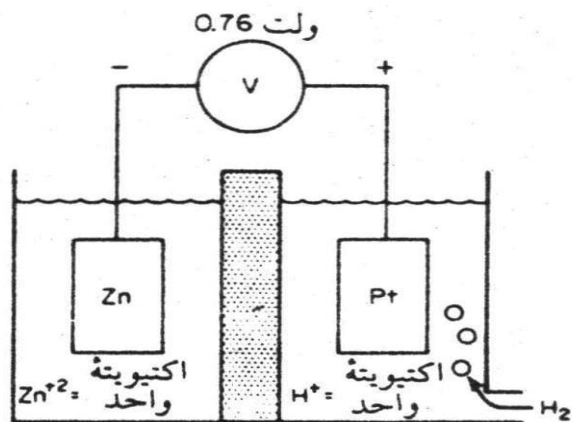


این واکنش را می توان به دو واکنش نیم پیل تقسیم نمود :

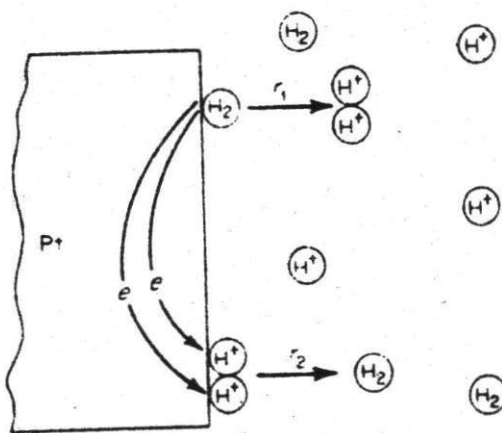


چون امکان ساخت یک الکتروود از گاز هیدروژن وجود ندارد، از یک الکتروود خنثی استفاده می شود، در شکل 2-36 نیم پیل های روی و پلاتین نشان داده شده اند. همانطور که در شکل 2-37 ملاحظه می شود الکتروود پلاتین بعنوان یک سطح خنثی برای واکنش الکتروشیمیایی عمل می کند. در نقاط مختلف سطح الکتروود پایین، یون های هیدروژن به گاز هیدروژن احیاء می شوند و گاز هیدروژن به یون های هیدروژن اکسید می شود و انتقال الکترون بین این دو نقطه صورت می گیرد. توجه شود که الکتروود پلاتین در این واکنش شرکت نمی کند بلکه فقط بعنوان یک سطح خنثی برای واکنش الکتروشیمیایی عمل می کند. برای ساخت الکتروود نیم پیل هیدروژن از فلزات زیادی می توان استفاده کرد ولی پلاتین بخاطر خنثی بودن و سهولت انتقال الکترون روی سطح آن ارجح تر است. همانطور که در مورد نیم پیل های دیگر نیز اشاره شد غلظت یون های هیدروژن را در اکتیویته واحد می گیرند و محلول را با گاز هیدروژن با فشار یک اتمسفر اشباع می کنند. پیل نشان داده شده در شکل 2-36 دارای پتانسیل 0/763 ولت بوده و الکتروود روی نسبت به هیدروژن منفی خواهد بود.

⁴⁶ Passive



شکل 36-2: پیل گالوانیک روی و پلاتین



شکل 37-2: الکتروکاتالیز هیدروژن روی سطح پلاتین .

با استفاده از قرارداد فوق، پتانسیل الکتروکاتالیز هیدروژن صفر فرض می شود و در نتیجه پتانسیل نیم پیل روی $0/76 -$ ولت خواهد شد. پتانسیل نیم پیل های دیگر را به همین روش می توان محاسبه کرد. در جدول 6-2 پتانسیل نیم پیل های بعضی واکنش های الکتروشیمیایی نشان داده شده است. این جدول غالباً جدول نیروی الکتروموتوری، پتانسیل نیم پیل یا پتانسیل

اکسیداسیون – احیاء نامیده می شود. پتانسیل اکسیداسیون – احیاء را غالباً بطور خلاصه پتانسیل ردوکس⁴⁷ می نامند. توجه شود که در تمام موارد این پتانسیل ها مربوط به الکترودهایی در اکتیویته واحد و در 25 درجه سانتیگراد می باشند. با استفاده از اطلاعات جدول 6-2 می توان پتانسیل پیل واکنشهای الکتروشیمیایی مختلف را محاسبه نمود. توجه شود که قدر مطلق اختلاف پتانسیل بین الکتروده مس و الکتروده روی تقریباً 1/1 ولت است و الکتروده مس نسبت به روی مثبت است به همین ترتیب اختلاف پتانسیل بین الکتروده مس و نقره 0/45 ولت است و مس نسبت به نقره منفی است. بدین ترتیب استفاده از پتانسیل های ردوکس محاسبه پتانسیل پیل ها را خیلی آسان می کند .

معادله نرنست

در الکتروشیمی معادله نرنست معادله ای است که به کمک آن می توان میزان کاهش پتانسیل در حالت تعادل و در سلول الکتروشیمیایی را بدست آورد و می توان از روی (ولتاژ) نیروی محرکه الکتریکی نیز همین کار را انجام داد. این نام به افتخار کاشف این فرمول به نام والتر نرنست است . برای تعیین پتانسیل یک سیستم که در آن مواد شرکت کننده در واکنش در اکتیویته واحد قرار ندارد، از معادله نرنست⁴⁸ می توان استفاده کرد.

$$E = E_0 - 2.3 (RT/nF) \log(a_{\text{Red}} / a_{\text{Oxid}}) \quad (2-14)$$

در این رابطه E پتانسیل پیل، E پتانسیل استاندارد پیل، R ثابت گازها، a_{Oxid} و a_{Red} و اکتیویته های اجزاء اکسید شده و احیاء شده می باشند. با توجه به معادله (2-14) با افزایش مقدار جزء اکسید شونده، پتانسیل نیم پیل مثبت تر می شود. در یک واکنش که تک الکترونی باشد، به ازای هر 10 برابر شدن مقدار جزء اکسید شونده، پتانسیل نیم پیل 59 میلی ولت افزایش می یابد یک واکنش که تک الکترونی باشد، به ازای هر 10 برابر شدن مقدار جزء اکسید شونده، پتانسیل نیم پیل 59 میلی ولت افزایش می یابد. یک واکنش که تک الکترونی باشد، به ازای هر 10 برابر شدن مقدار جزء اکسید شونده، پتانسیل نیم پیل 59 میلی ولت افزایش می یابد. اختلاف پتانسیل بین فلزات تحت شرایط غیر خورنده می تواند اساس پیش بینی تمایل خوردگی بیان شود. بطور خلاصه، پتانسیل بین فلز در تماس با محلول حاوی تقریباً یک اتم گرم یون فلز مربوطه (اکتیویته واحد)، در یک درجه حرارت ثابت به دقت اندازه گیری می شود. جدول 4-2، که غالباً جدول نیروی الکتروموتوری یا جدول emf نامیده می شود، طرز قرار گرفتن فلزات مختلف را نسبت به یکدیگر نشان می دهد. برای سادگی کلیه پتانسیل ها را نسبت به یک الکتروده مرجع (H_2/H^+) که بطور دلخواه صفر فرض شده می سنجند. پتانسیل بین فلزات مختلف را با گرفتن اختلاف بین پتانسیل استاندارد (emf) آنها حساب می کنند، مثلاً اختلاف پتانسیل بین الکترودهای مس و نقره 0/462 ولت است.

⁴⁷ - Redox

⁴⁸ - Nernst

اختلاف پتانسیل بین مس و روی 1/1 ولت است. برای آلیاژهایی که از دو یا چند جزء فعال تشکیل شده اند، بدست آوردن پتانسیل آزاد عملی نیست، لذا در جدول 2-4 فقط فلزات خالص وجود دارند.

محاسبه رابطه نرنست از اختلاف انرژی آزاد گیبس

رابطه نرنست در واقع رابطه ای میان پتانسیل کاهش یک سلول الکتروشیمیایی، پتانسیل استاندارد سلول، دما و همچنین ضریب واکنش می باشد. هنگامی که یک اکسید کننده (Ox) تعداد Z الکترون را می پذیرد تا به شکل احیا شده آن (Red) تبدیل شود، نیمه واکنش به صورت زیر بیان می شود:



رابطه نرنست در حقیقت از انرژی آزاد گیبس در شرایط استاندارد ایجاد می شود. در اینصورت برابر با اختلاف پتانسیل استاندارد حالت کاهش و اکسایش می باشد.

$$E^0 = E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{oxid}} \quad (2-16)$$

رابطه بین انرژی آزاد گیبس (ΔG) و اختلاف پتانسیل نیز از طریق زیر مشخص می شود:

$$\Delta G = -nFE \quad (2-17)$$

که در این رابطه:

- تعداد الکترون های انتقالی در واکنش: n
- F: ثابت فارادی و برابر با 96500C/mol
- E: اختلاف پتانسیل

لازم به ذکر است که تحت شرایط استاندارد، رابطه بالا به صورت زیر خواهد بود:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2-18)$$

در نتیجه، زمانی که E^0 ، مثبت باشد، واکنش ($l L + m M + \dots \rightarrow q Q + r R + \dots$) به صورت خودبه خودی انجام خواهد شد. بر اساس ترمودینامیک، انرژی گیبس تحت شرایط غیر استاندارد تغییر می کند و آن را می توان توسط رابطه زیر حساب کرد:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2-19)$$

جدول 2-6 پتانسیل های استاندارد اکسیداسیون- احیا در دمای 25 درجه سانتی گراد، ولت نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال [1]

$\text{Au} = \text{Au}^{+3} + 3\text{e}$	+1/۴۹۸
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+۱/۲۲۹
$\text{Pt} = \text{Pt}^{+2} + 2\text{e}$	+۱/۲
$\text{Pd} = \text{Pd}^{+2} + 2\text{e}$	+۰/۹۸۷
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}$	+۰/۷۹۹
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{+2} + 2\text{e}$	+۰/۷۸۸
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}$	+۰/۷۷۱
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	+۰/۴۰۱
$\text{Cu} = \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}$	+۰/۳۳۷
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} = \text{Sn}^{+2}$	+۰/۱۵
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	۰/۰۰۰
$\text{Pb} = \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}$	-۰/۱۲۶
$\text{Sn} = \text{Sn}^{+2} + 2\text{e}$	-۰/۱۳۶
$\text{Ni} = \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}$	-۰/۲۵۰
$\text{Co} = \text{Co}^{+2} + 2\text{e}$	-۰/۲۷۷
$\text{Cd} = \text{Cd}^{+2} + 2\text{e}$	-۰/۴۰۳
$\text{Fe} = \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$	-۰/۴۴۰
$\text{Cr} = \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}$	-۰/۷۴۴
$\text{Zn} = \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}$	-۰/۷۶۳
$\text{Al} = \text{Al}^{+3} + 3\text{e}$	-۱/۶۶۲
$\text{Mg} = \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}$	-۲/۳۶۳
$\text{Na} = \text{Na}^+ + \text{e}$	-۲/۷۱۴
$\text{K} = \text{K}^+ + \text{e}$	-۲/۹۲۵

* مقادیر پتانسیل الکتروود داده شده برای تعادلهای اکسیداسیون و احیا ثابت می باشد (مثلاً $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e} = \text{Zn}$ و $\text{Zn} = \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}$ مشابه هستند و نشان دهنده روی در حال تعادل با سیمهای خود با پتانسیل -۰/۷۶۳ ولت نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال می باشند).

با جایگذاری معادلات قبل خواهیم داشت:

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln K \quad (2-20)$$

با تقسیم کل رابطه بر $-nF$ به رابطه زیر می رسیم:

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln K \quad (2-21)$$

با استفاده از خواص لگاریتم و تبدیل $\ln$ به $\log$ ، رابطه به صورت زیر تغییر پیدا می کند:

$$E = E^0 - 2.303 (RT/nF) \log_{10} K \quad (2-22)$$

تحت شرایط استاندارد، دما برابر با 298 کلوین است و عبارت $(RT/F=25.693)$ را می توان در نظر گرفت که با جایگذاری آن در بخش مربوط به دما، رابطه به شکل زیر تبدیل می شود:

$$E = E^0 - (0.0592/n) \log_{10} K \quad (2-23)$$

معادله بالا نشان می دهد که پتانسیل الکتریکی یک سلول، تابعی از خارج قسمت واکنش ($K = (a_{Q^1} a_{R^1} \dots / (a_{L^1} a_{M^1} \dots))$) است. با پیشرفت یک واکنش اکسایش کاهش (ردوکس)، واکنش دهنده ها مصرف می شوند و غلظت واکنش دهنده ها کاهش می یابد. در

مقابل نیز غلظت فرآورده‌ها افزایش پیدا می‌کند. به همین صورت، با پیشرفت واکنش، پتانسیل سلول به مرور کاهش می‌یابد تا اینکه واکنش به تعادل برسد. در این حالت، $\Delta G=0$ و در نتیجه در شرایط تعادل خواهیم داشت:

$$\Delta G = -nFE \Rightarrow E=0$$

با جایگذاری $K=K_{eq}$ و $E=0$ در رابطه نرنست به رابطه زیر می‌رسیم:

$$0 = E_o - (RT/nF) \ln K_{eq}$$

در دمای اتاق و با تبدیل $\ln$ معادله بالا به لگاریتم پایه ۱۰، به رابطه زیر می‌رسیم:

$$0 = E_o - (0.0592/n) \log_{10} K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = nE_o / 0.0592$$

رابطه بالا بیان می‌کند که ثابت تعادل K_{eq} با پتانسیل استاندارد متناسب است و می‌توان شرایط زیر را برای آن در نظر گرفت:

- $K > 1, E_o > 0$: واکنش به سمت فرآورده‌ها پیش‌روی می‌کند.
- $K < 1, E_o < 0$: پیشرفت واکنش به سمت واکنش‌دهنده‌ها خواهد بود.

نتایج بالا با اصل لوشاتلیه نیز مطابقت دارد. این اصل بیان می‌کند زمانی که یک سیستم تعادلی، تغییری حس کند، این سیستم جهت کاهش دادن این تغییر، تعادل را به جهت مخالف پیش می‌برد.

رابطه معادله نرنست و غلظت

همانند ثابت‌های تعادل واکنش‌های شیمیایی، فعالیت‌ها همیشه با توجه به حالت استاندارد اندازه‌گیری می‌شوند. فعالیت شیمیایی یک گونه i ، یعنی a_i ، از طریق رابطه $a_i = \gamma_i C_i$ به غلظت اندازه‌گیری شده (C_i) مربوط می‌شود. در این رابطه، γ_i ضریب فعالیت گونه i است. از آنجاییکه ضرایب فعالیت در غلظت‌های پایین تمایل به وحدت دارند و یا در غلظت‌های متوسط و بالا ناشناخته یا دشوار بدست می‌آیند، پس فعالیت‌ها در معادله نرنست اغلب با غلظت‌های ساده جایگزین می‌شوند. در اینصورت، پتانسیل‌های کاهش استاندارد از طریق معادله زیر بدست می‌آید.

$$E_{red} = E'_{red} - (RT / zF) \ln (\gamma_{Red} C_{Red} / \gamma_{Ox} C_{Ox}) \quad (2-24)$$

$$= E'_{red} - (RT / zF) (\ln \gamma_{Re} / \gamma_{Ox} + \ln C_{Red} / C_{Ox}) \quad (2-25)$$

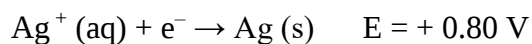
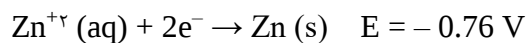
$$E_{red} = (E'_{red} - (RT / zF) \ln \gamma_{Re} / \gamma_{Ox}) - RT / zF \ln C_{Red} / C_{Ox} \quad (2-26)$$

محدودیت های رابطه نرنست

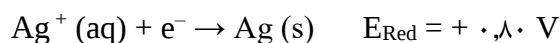
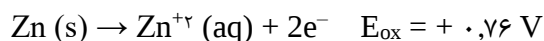
در محلول های رقیق، رابطه نرنست را می توان به صورت مستقیم بر حسب غلظت بیان کرد (زیرا ضرایب فعالیت نزدیک به واحد هستند). اما توجه داشته باشید که در غلظت های بالاتر، بایستی از فعالیت های واقعی یون ها بهره برد. این موضوع، استفاده و کاربرد از رابطه نرنست را پیچیده می کند. زیرا همانطور که می دانید، تخمین و تعیین فعالیت های غیر ایده آل یون ها اغلب به اندازه گیری های تجربی نیاز دارد. همچنین معادله نرنست تنها زمانی می تواند مورد استفاده قرار گیرد که جریان خالصی از [الکتروود](#) وجود نداشته باشد. زیرا فعالیت یون ها در سطح الکتروود، زمانیکه جریان وجود دارد تغییر می کند. بدین شکل، شرایط پتانسیل اضافی بیش از حد و تلفات مقاومتی نیز وجود خواهند داشت که در پتانسیل اندازه گیری شده مشارکت دارند. علاوه بر آن، در غلظت های بسیار پایین یون های تعیین کننده پتانسیل، پتانسیل پیش بینی شده توسط رابطه نرنست به سمت بینهایت نزدیک می شود. این حالت از لحاظ فیزیکی بی معنی می باشد. زیرا در چنین شرایطی، چگالی جریان مبادله بسیار کم خواهد بود و ممکن است تعادل ترمودینامیکی لازم جهت برقراری رابطه نرنست وجود نداشته باشد. الکتروود را در چنین مواردی غیر قابل تنظیم می نامند.

مثال 1 معادله نرنست

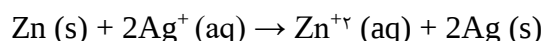
یک الکتروود روی در یک محلول اسیدی 0.8 مولار یون روی ، به کمک یک پل نمکی به یک الکتروود نقره ای در محلول 1.03 مولار یون نقره متصل شده است. ولتاژ اولیه [سلول گالوانی](#) را در ۲۹۸ کلوین بدست آورید.



دقت داشته باشید که برای اینکه سلول مورد نظر به عنوان گالوانیزه باشد، بنابراین E باید مثبت شود. این امر در صورتی امکان پذیر است که عنصر روی اکسید و عنصر [نقره](#) احیا گردد. بنابراین نیم واکنش های [اکسایش و کاهش](#) به شکل زیر تصحیح می شوند.



واکنش کل سلولی عبارت است از:



E° نیز از ترکیب دو پتانسیل استاندارد بدست می آید

$$(E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} = 1.56 \text{ V}).$$

مقدار عددی خارج قسمت واکنش هم برابر است با:

$$K = (0.80) / (1.30)^2 \rightarrow K = (0.80) / (1.69) \rightarrow K = 0.47$$

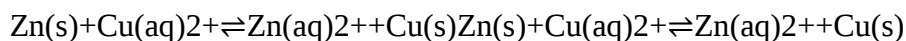
اکنون، با استفاده از معادله نرنست داریم:

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - (0.0592 \text{ V} / n) \log K$$

$$E_{\text{cell}} = 1.57 \text{ V} - (0.0592 / 2) \log (0.47) \rightarrow E = 1.57 \text{ V}$$

مثال 2 معادله نرنست

مقدار ثابت تعادل، برای واکنش برگشت پذیر زیر را محاسبه کنید:



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = +1.10 \text{ V}$$

حل: تحت شرایط استاندارد، روابط زیر برقرار است:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \text{ M}, T = 298 \text{ K}$$

با پیشرفت این واکنش، غلظت یون مس کاهش و غلظت یون روی افزایش می یابد. به طور مثال، بعد از گذشت مدت زمانی خاص، این غلظت ها به مقادیر زیر می رسند:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.05 \text{ M} \quad \text{و} \quad [\text{Zn}^{2+}] = 1.95 \text{ M}$$

مقدار پتانسیل سلول بعد از گذشت این زمان، بر طبق رابطه نرنست به صورت زیر محاسبه می شود:

$$E = E^{\circ} - 0.0592 (\text{V} / n) \log K$$

$$E = 1.10 \text{ V} - 0.0592 (\text{V} / 2) \log (1.95 \text{ M} / 0.05 \text{ M}) = 1.05$$

نمونه سوالات متداول

آلیاژ چیست و چه کاربردهایی دارد؟

آلیاژ ترکیبی از فلزات و عناصر دیگر است که ویژگی های منحصر به فردی چون استحکام و مقاومت به خوردگی به مواد می دهد. از آلیاژها در صنایع مختلفی مانند خودروسازی، هوافضا و ساخت لوازم خانگی بهره برداری می شود.

راه از بین بردن پلاریزاسیون غلظتی را بیان کنید ؟

پاسخ :

پلاریزاسیون غلظتی تنها در واکنش های احیاء اهمیت داشته و هرگونه تغییری در سیستم که سرعت دیفوزیون را افزایش دهد اثرات پلاریزاسیون غلظتی را از بین خواهد برد. و در نتیجه سرعت خوردگی افزایش خواهد یافت.

پرسش: انواع پیل‌های الکتروشیمیایی را توضیح دهید ؟

پاسخ : پیل‌های الکتروشیمیایی به دو دسته تقسیم می شوند : گروه اول پیل‌های با الکتروود غیرمشابه هستند این نوع پیل‌ها در زمانی بوجود می آیند که از دو فلز غیر همنام استفاده شود و مطابق جدول اکسایش و کاهش هرچه فاصله بین دو الکتروود در جدول مذکور بیشتر باشد میزان اختلاف پتانسیل بالاتر در نتیجه خوردگی افزایش می یابد که به این حالت اتصال گالوانیک نیز می گویند. گروه دوم پیل‌های با الکتروود مشابه هستند که در این نوع پیل‌ها الکتروودها از یک جنس بوده ولی با تغییر در محیط اختلاف لازم بوجود آمده است. این پیل‌ها به سه دسته پیل‌های اختلاف دمشی، پیل‌های اختلاف غلظتی و پیل‌های اختلاف دما تقسیم بندی می شوند.

پرسش : در یک خط لوله از اتصال جوشی بین دو فلز کربن استیل و استنلس استیل استفاده شده است، بنظر شما چه نوع خوردگی بوجود می آید ؟

پاسخ : باتوجه به اختلاف بین دو فلز از نظر تاریخچه و متریکال مربوطه می توان چهار شرط اصلی ایجاد پیل الکتروشیمیایی را مشاهده نمود یعنی آند (کربن استیل)، کاتد (استنلس استیل)، الکترولیت (سیال عبوری از داخل لوله) و ارتباط بین آنها (جوش) پس انتظار می رود بدلیل کاهش پتانسیل کربن استیل نسبت به فلز دیگر این فلز نقش آند را ایفا کرده و خورده شود.

پرسش : کاربرد جداول نیروی الکتروموتوری استاندارد فلزات چیست ؟

پاسخ : این جداول کاربرد فراوانی دارد ولی در مباحث خوردگی استفاده از این جداول به منظور بررسی وضعیت خوردگی گالوانیکی فلزات می باشد. مطابق این جداول یعنی از فلزات پتانسیل مثبت تری نسبت به دیگر فلزات و بعضی دیگر پتانسیل منفی تری دارند. چنانچه فلزی از بالای جدول با فلزی در پایین جدول کوپل شود اختلاف پتانسیلی بین آنها بوجود خواهد آمد که فلزی که پتانسیل منفی تری نسبت به الکتروود مرجع داشته باشد نقض آند را بازی کرده و خورده خواهد شد.