

فصل (۹)

اصول تئوری‌های مدرن

۹-۱ مقدمه

در این فصل تئوری مدرن الکتروشیمیایی خوردگی در محلولهای آبی مورد بحث قرار می‌گیرد. اگرچه نحوه ارائه مطلب لزوماً ساده و خلاصه است، ولی تمام فرضیات به روشنی بیان شده‌اند. برای احتراز از پیچیدگی و طول کلام، از بدست آوردن فرمولها خودداری شده است. اصولی که در این فصل بیان می‌شود با تئوریهای کلاسیک خوردگی متمایز است. در این تئوری دیگر ذکری از آندها و کاتدهای موضعی به میان نمی‌آید. این نظریه‌ها ناقض تئوریهای کلاسیک نیستند، بلکه نشان دهنده برخورد متفاوتی به مسئله درک رفتار الکتروشیمیایی واکنشهای خوردگی می‌باشند. علت انتخاب این برخورد جدید در این کتاب به این دلیل است که ثابت شده است که روش جدید در درک و کنترل خوردگی بی‌نهایت مفید است و در حقیقت عامل پیشرفتهای بیشمار در زمینه خوردگی شده است. حفاظت آندی، آلیاژسازی با فلزات نجیب و

روشها اندازه‌گیری سریع سرعتهای خوردگی با اندازه‌گیریهای الکتروشیمیایی، در ۲۰ سال گذشته از طریق کاربرد اصول مدرن کینتیک الکتروود حاصل شده است. این فصل به دو قسمت اصلی تقسیم شده است: اصول ترمودینامیکی و کینتیک الکتروود. کاربرد این اصول در فصل ۱۰ آمده است.

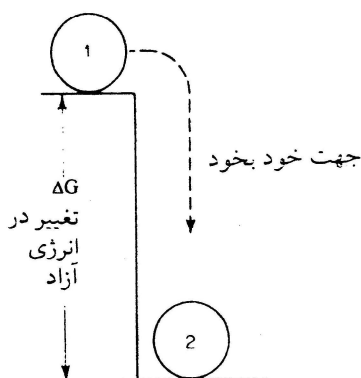
ترمودینامیک

ترمودینامیک، علم تغییرات انرژی، سالهاست که بطور وسیعی در مطالعات خوردگی بکار گرفته شده است. در پاراگرافهای بعدی اصول ترمودینامیکی مربوط به پدیده خوردگی و محدودیتهای آنها مرور می‌شوند.

۹-۲ انرژی آزاد

تغییر انرژی آزاد ΔG نشان دهنده ظرفیت کاری یا ماکزیمم انرژی الکتریکی قابل استفاده از یک سیستم می‌باشد. اگر تغییر انرژی آزاد در اثر انتقال سیستم از یک وضعیت به وضعیت دیگر منفی باشد، نشان دهنده تقلیل انرژی آزاد و همچنین خود بودن جهت واکنش مزبور است. بدین معنی که سیستم بدون نیاز به نیروهای خارجی تمایل به رفتن به وضعیت پائین‌تر از نظر انرژی را دارد. اگر تغییر انرژی آزاد در اثر این انتقال مثبت باشد، این مطلب نشان می‌دهد که انتقال باعث افزایش انرژی سیستم می‌شود، لذا برای انجام آن انرژی اضافی به سیستم بایستی وارد شود. این اصول در شکل ۹-۱ بوسیله یک مدل مکانیکی نشان داده شده است. اگر توپ از موقعیت ۱ به موقعیت ۲ برود انرژی آن کاهش می‌یابد. انتقال از موقعیت ۱ به موقعیت ۲ در این سیستم خاص، خودبخود می‌تواند صورت گیرد. انتقال در جهت عکس، از موقعیت ۲ به موقعیت ۱ خودبخود انجام نخواهد شد و برای انجام شدن نیاز به اعمال انرژی دارد.

تغییر در انرژی آزاد تابع حالت است و مستقل از مسیر واکنش می‌باشد. این مطلب در شکل ۹-۲ نشان داده شده است، که شبیه شکل ۹-۱ است با این تفاوت که دو مسیر A و B برای واکنش نشان داده شده است. برای هر دو مسیر تغییر انرژی آزاد در اثر انتقال از حالت ۱ به حالت ۲A یا ۲B دقیقاً یکی است. واضح است که تغییر حالت در طول مسیر B به وقت بیشتری نیاز خواهد داشت و کندتر از تغییر حالت در طول مسیر A است. واکنشهای شیمیایی و خوردگی دقیقاً همینطور هستند. پیش بینی دقیق سرعت



شکل ۹-۱ مدل مکانیکی تغییر در انرژی آزاد

واکنش از تغییر در انرژی آزاد امکان‌پذیر نیست. این پارامتر فقط جهت واکنش را با علامت خود نشان می‌دهد و همانطور که در شکل ۹-۲ نشان داده شده است، هر نوع پیش‌بینی سرعت بر اساس مقدار تغییر در انرژی آزاد ممکن است غلط باشد. تغییر انرژی آزاد یک واکنش الکتروشیمیایی را می‌توان بوسیله معادله زیر حساب کرد:

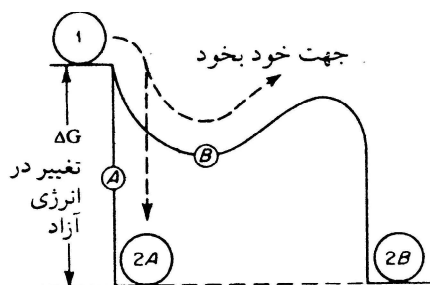
$$\Delta G = - nFE \quad (9-1)$$

در این رابطه ΔG تغییر در انرژی آزاد، n تعداد الکترونهايي که در واکنش شرکت می‌کنند، F ثابت فارادی و E پتانسیل پیل می‌باشد. در قسمت بعدی در مورد نحوه اندازه‌گیری پتانسیل پیل بحث خواهد شد.

۹-۳ پتانسیل پیل و جدول EMF

تغییر انرژی آزاد یک واکنش الکتروشیمیایی یا خوردگی را می‌توان با داشتن پتانسیل پیل واکنش حساب کرد. چون در رابطه با علامت بارالکترودها در الکتروشیمی قرار دادهای مختلفی وجود داشته است، در اینجا پتانسیل‌های واقعی الکترودها را مورد استفاده قرار می‌دهیم.

برای نشان دادن اصل پتانسیل رورسیبل پیل، واکنش جانشینی بین مس و روی در



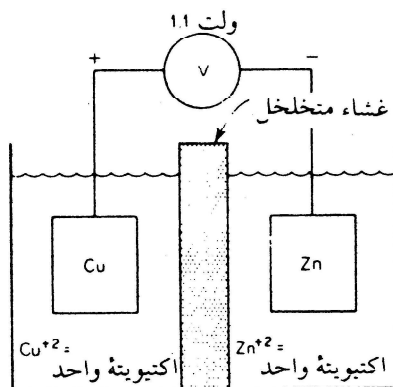
شکل ۹-۲ تاثیر مسیر واکنش بر سرعت واکنش

حال تعادل را در نظر بگیرید:



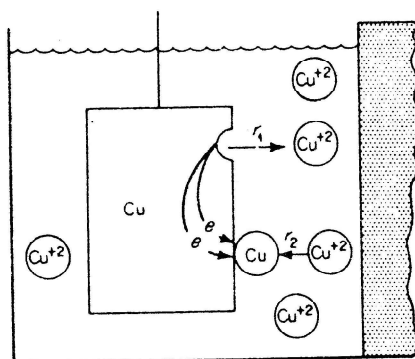
علامت مساوی برای نشان دادن تعادل می باشد. اگر الکترودهای روی و مس را در حال تعادل با یونهای خود در نظر بگیریم، واضح است که معادله ۹-۲ جمع آنهاست. بدین ترتیب:





شکل ۹-۳ پیل رورسیبل مس و روی در حال تعادل با یونهای خود

برای مطالعه تغییر انرژی آزاد واکنش فوق، می‌توان یک پیل الکتریکی مشتمل بر الکترودهای مس و روی در حال تعادل با محلول یونهای خود در حالی که بوسیله یک غشاء متخلخل از مخلوط شدن آنها جلوگیری می‌شود، استفاده کرد. شکل ۹-۳. برای ساده شدن مسئله غلظت یونهای فلزی را برابر با اکتیویته فرض می‌شود، هر محلول شامل تقریباً ۱ مولکول گرم یون فلز در یک لیتر می‌باشد. لازم است که هر دو الکترود در حال تعادل باشند. یعنی، واکنش در هر محفظه بوسیله معادلات (۹-۳) و (۹-۴) نشان داده می‌شود، و سرعت‌های انحلال فلز و راسب شدن بایستی مساوی باشند. در اینصورت هیچ تغییری در سیستم اتفاق نمی‌افتد. این مطلب در شکل ۹-۴ نشان داده شده است. در بعضی نقاط روی سطح فلز، اتمهای مس به یونهای کوپریک اکسید می‌شوند، و در نقاط دیگر یونهای مس به مس فلزی احیاء می‌شوند. شرایط تعادل بدین معنی است که سرعت‌های این واکنشها I_1 ، I_2 با یکدیگر مساوی هستند. همین مطلب در مورد الکترود روی صادق است. این الکترودهای تعادلی را نیم پیل می‌نامند و موقعی که غلظت‌های مواد شرکت کننده در واکنش در اکتیویته واحد باشند، نیم پیل استاندارد نامیده می‌شود.



شکل ۹-۴ الکتروروسیل مس

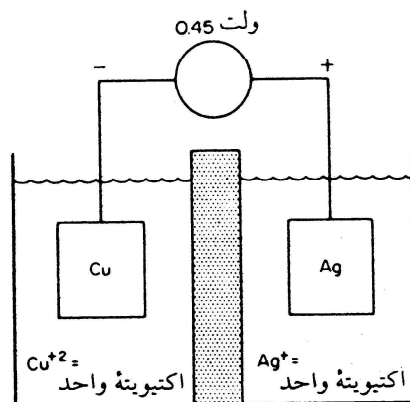
اگر یک ولت متر با مقاومت داخلی بالا بین این دو الکتروود مس و روی قرار داده شود، اختلاف پتانسیل تقریباً ۱/۱ ولت مشاهده می شود. این پتانسیل پیل در تعیین تغییر انرژی آزاد واکنش الکتروشیمیایی کلی بکار می رود. قطب مثبت ولت متر بایستی به الکتروود مس و قطب منفی بایستی به الکتروود روی متصل گردد تا ولت متر اختلاف پتانسیل فوق را نشان دهد.

هر واکنش الکتروشیمیایی را می توان به روش فوق مطالعه نمود. مثلاً واکنش جانشینی بین مس و نقره را در نظر بگیرید:



برای مطالعه این واکنش الکتروودهای رورسیل مس و نقره بایستی آماده شوند، شکل ۹-۵ اختلاف پتانسیل بین این دو الکتروود ۰/۴۵ ولت می باشد. در این پیل مس نسبت به نقره منفی است.

اگرچه معمولاً برای هر واکنشی می توان پیل الکتروشیمیایی رورسیل درست



شکل ۹-۵ پیل رورسیل مس و نقره در حال تعادل با یونهای خود

کرد، 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 پیلها 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 بسهولت می توان یک الکترو رورسیل ساخت. مثلاً واکنش بین روی و هیدروژن را در نظر بگیرید:

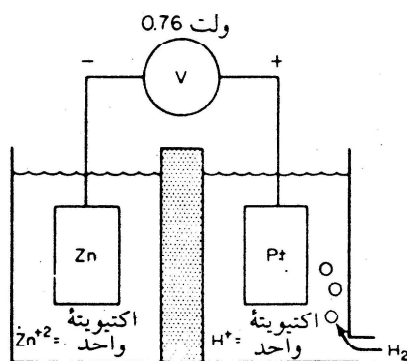


این واکنش را می توان به دو واکنش نیم پیل تقسیم نمود:

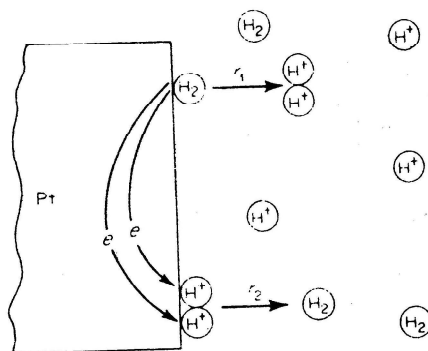


چون امکان ساخت یک الکتروود از گاز هیدروژن وجود ندارد، از یک الکتروود خنثی استفاده می‌شود، در شکل ۹-۶ نیم پیل‌های روی و پلاتین نشان داده شده‌اند. همانطور که در شکل ۹-۷ ملاحظه می‌شود الکتروود پلاتین بعنوان یک سطح خنثی برای واکنش الکتروشیمیایی عمل می‌کند. در نقاط مختلف سطح الکتروود پلاتین، یونهای هیدروژن به گاز هیدروژن احیاء می‌شوند و گاز هیدروژن به یونهای هیدروژن اکسید می‌شود و انتقال الکترون بین این دو نقطه صورت می‌گیرد. توجه شود که الکتروود پلاتین در این واکنش شرکت نمی‌کند بلکه فقط بعنوان یک سطح خنثی برای واکنش الکتروشیمیایی عمل می‌کند. برای ساخت الکتروود رورسیبل هیدروژن از فلزات زیادی می‌توان استفاده کرد ولی پلاتین بخاطر خنثی بودن و سهولت انتقال الکترون روی سطح آن ارجح‌تر است. همانطور که در مورد نیم پیل‌های دیگر نیز اشاره شد غلظت یونهای هیدروژن را در اکتیوئته واحد می‌گیرند و محلول را با گاز هیدروژن با فشار یک اتمسفر اشباع می‌کنند.

پیل نشان داده شده در شکل ۹-۶ دارای پتانسیل 0.76V ولت بوده و الکتروود روی نسبت به هیدروژن منفی خواهد بود.



شکل ۹-۶ پیل رورسیبل روی و هیدروژن



شکل ۹-۷ 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 ۹-۱ پتانسیل نیم پیل های بعضی واکنش های الکتروشیمیایی نشان داده شده است^(۱). این جدول غالباً جدول نیروی الکتروموتوری، پتانسیل نیم پیل یا پتانسیل اکسیداسیون - احیاء نامیده می شود. پتانسیل اکسیداسیون - احیاء را غالباً بطور خلاصه پتانسیل ردوکس^(۲) 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 ۹-۱ می توان پتانسیل پیل واکنش های الکتروشیمیایی مختلف را محاسبه نمود. توجه شود که قدر مطلق اختلاف پتانسیل بین الکترودها و الکتروکاتالیز روی تقریباً $1/1$ ولت است و الکتروکاتالیز به نسبت به روی مثبت است. به همین ترتیب اختلاف پتانسیل بین الکتروکاتالیز و نقره $0/45$ ولت است و مس نسبت به نقره منفی است. بدین ترتیب استفاده از پتانسیل های ردوکس محاسبه پتانسیل پیلها را خیلی آسان می کند.

۱ - لیست کامل و دقیق پتانسیل نیم پیلها در مراجع جدول ۹-۱ آمده است

جدول ۹-۱ پتانسیلهای استاندارد اکسیداسیون - احیا
 °C ۲۵، ولت نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال*

$\text{Au} = \text{Au}^{+3} + 3\text{e}$	+۱/۴۹۸
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+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 $\text{Zn} = \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$ و $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ مشابه هستند و نشان دهنده روی در حال تعادل با سیمهای خود با پتانسیل ۰/۷۶۳ - ولت نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال می باشند).

منبع: A. J. de Bethune and N. A. S. Loud, "Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C," Clifford A. Hampel, Skokie, Ill., 1964

برای تعیین پتانسیل یک سیستم که در آن مواد شرکت کننده در واکنش در اکتیویته واحد قرار ندارند، از معادله آشنای نرنست^(۱) می توان استفاده کرد.

$$E = E_o + \frac{2}{3} \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}} \quad (9-9)$$

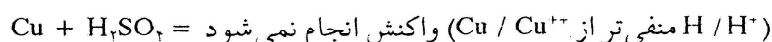
در این رابطه E پتانسیل پیل، E_o پتانسیل استاندارد پیل، R ثابت گازها، a_{oxid} و a_{red} اکتیویته‌ها (غلظت‌های) اجزای اکسید شده و احیاء شده می‌باشند. همانطور که در معادله بالا نشان داده شده است با افزایش مقدار جزء اکسید شونده، پتانسیل نیم پیل مثبت‌تر می‌شود. در یک واکنش که تک الکترونی باشد، به ازای هر ۱۰ برابر شدن مقدار جزء اکسید شونده، پتانسیل نیم پیل ۵۹ میلی ولت افزایش می‌یابد.

۹-۴ کاربردهای ترمودینامیک در خوردگی فلزات

همانطور که قبلاً به آن اشاره شد، رابطه معینی بین تغییر انرژی آزاد و پتانسیل یک واکنش الکتروشیمیایی وجود دارد. در اکثر موارد، قدر مطلق تغییر انرژی آزاد در کاربردهای خوردگی نسبتاً کم اهمیت می‌باشد. مهمترین فاکتور علامت تغییر انرژی آزاد برای یک واکنش مورد نظر می‌باشد، زیرا علامت تغییر انرژی آزاد نشان دهنده این است که واکنش خودبخود انجام می‌شود یا خیر. بدین ترتیب اگر چه معادله (۹-۱) اساس محاسبات ترمودینامیکی است، لکن بندرت در مطالعات خوردگی استفاده می‌شود. یک قاعده ساده از این رابطه بدست می‌آید که بوسیله آن می‌توان جهت خودبخود هر واکنش الکتروشیمیایی را پیش بینی نمود. این قانون را بطور خلاصه بصورت زیر می‌توان بیان نمود: در هر واکنش الکتروشیمیایی، منفی‌ترین یا فعالترین نیم پیل تمایل به اکسید شدن دارد و مثبت‌ترین یا نجیب‌ترین نیم پیل تمایل دارد احیاء شود. با توجه به جدول نیروی الکتروموتوری استاندارد جهت خودبخود واکنش جانشینی $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} = \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$ بطرف اکسیداسیون روی و راسب شدن مس است. بطور مشابه در واکنش جانشینی مس - نقره، در معادله ۹-۵ مس تمایل به اکسید شدن و نقره تمایل به احیاء دارد که نشان دهنده آن است که جهت خودبخود این واکنش همانطور که نوشته شده به سمت راست است.

پتانسیل‌های ردوکس^(۱) در پیش بینی رفتار خوردگی خیلی مهم هستند. از قانون فوق نتیجه می‌شود که تمام فلزاتی که پتانسیل‌های رورسیبل آنها منفی‌تر از هیدروژن می‌باشد (فعالتر) بوسیله محلول‌های اسیدی خورده می‌شوند. مس و نقره که دارای

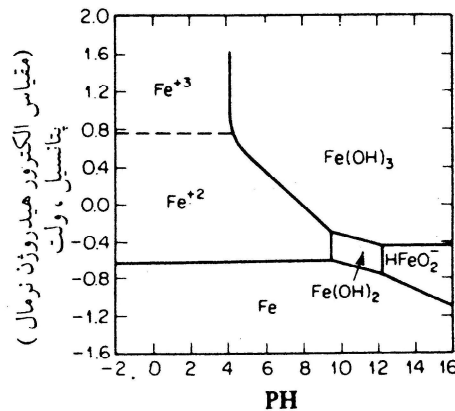
پتانسیلهای نجیب‌تری می‌باشند در محلولهای اسیدی خورده نخواهند شد و اگر چه مس و نقره بوسیله محلولهای اسیدی خورده نخواهند شد، ولی اگر اکسیژن حل شده در اسید وجود داشته باشد، امکان احیاء اکسیژن وجود دارد. جدول ۹-۱ نشان می‌دهد که در حضور اکسیژن، مس و نقره خورده خواهند شد. مثلاً:



هر چه پتانسیل رورسیبل یک فلز نجیب‌تر (مثبت‌تر) باشد، تمایل خورده شدن آن در حضور مواد اکسیدکننده تقلیل می‌یابد. بنابراین فلزاتی که در جدول بالاتر از همه قرار دارند مثل طلا و پلاتین، خیلی بی‌اثر هستند. زیرا هیچ‌گونه تمایلی برای خورده شدن ندارند مگر در حضور عوامل اکسیدکننده بسیار قوی. توجه شود که تمام مطالب فوق‌الذکر در مورد سیستمهایی با اکتیویته واحد است. در مورد پیش‌بینی جهت واکنش در غلظتهایی غیر از اکتیویته واحد بایستی از معادله نرنست استفاده شود. ترمودینامیک و یا خصوصاً پتانسیلهای نیم پیل می‌تواند بعنوان معیاری از خوردگی مورد استفاده قرار گیرد. خوردگی بوقوع نمی‌پیوندد مگر اینکه جهت خودبخودی واکنش نشان دهنده اکسیداسیون فلز باشد.

همانطور که قبلاً هم صحبت شد، وقتی که تغییر انرژی آزاد یک واکنش خوردگی منفی است، لزوماً خوردگی اتفاق نخواهد افتاد. مثلاً اگر سرعت واکنش بسیار کم باشد، در نتیجه فلز را می‌توان خنثی یا بی‌اثر فرض کرد. بنابراین تنها در صورتی که تغییر انرژی آزاد مثبت باشد با قاطعیت می‌توان گفت خوردگی واقع نمی‌گردد و این مهمترین نتیجه محاسبات ترمودینامیکی است.

کاربرد ترمودینامیک در خوردگی فلزات بوسیله دیاگرامهای پتانسیل-pH گسترش و عمومیت پیدا کرده است. این دیاگرامها رادیاگرامهای پوربه^(۱) نیز می‌نامند. دیاگرام پتانسیل-pH برای آهن در شکل ۹-۸ نشان داده شده است. این دیاگرامها از محاسبات بر اساس معادله نرنست (۹-۹) و قابلیت حلالیت ترکیبات مختلف فلز بدست می‌آیند. همانطور که دیده می‌شود می‌توان نواحی را که در آن آهن، هیدروکسید آهن، یونهای فرو و غیره از نظر ترمودینامیکی پایدارند، مشخص نمود.

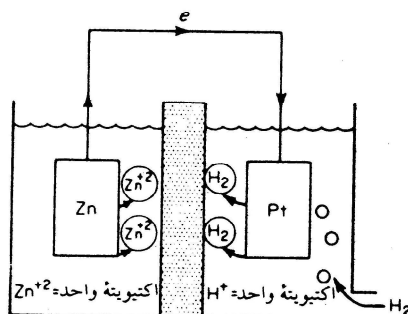


شکل ۹-۸ دیاگرام خلاصه شده پتانسیل - pH برای سیستم Fe-H₂O

استفاده‌های اصلی این دیاگرامها عبارتند از: (۱) پیش‌بینی جهت خودبخود واکنشها (۲) تخمین ترکیب محصولات خوردگی و (۳) پیش‌بینی تغییراتی در محیط که باعث کم شدن خوردگی می‌شود. مثلاً ناحیه وسیعی در شکل ۹-۸ که در آن Fe نوشته شده، نشان می‌دهد که تحت این شرایط از نظر پتانسیل و pH، آهن، خنثی یا بی‌اثر است. دیاگرامهای پتانسیل - pH در معرض همان محدودیتهای محاسبات ترمودینامیکی قرار دارند. این دیاگرامها نشان دهنده شرایط تعادلی هستند و نایستی برای پیش‌بینی سرعت واکنش بکار روند. متأسفانه بعضی محققین این محدودیت را نادیده گرفته و سعی کرده‌اند کینتیک واکنش را با استفاده از این منحنی‌ها پیش‌بینی کنند. دیاگرامهای مشابهی برای سایر فلزات رسم شده است. (به مراجع ذکر شده در آخر بخش ۹-۱۱ رجوع شود).

کینتیک الکترو

از نقطه نظر مهندسی، مهمترین مسئله، کینتیک یا سرعت خوردگی است. سیستمهای خوردگی در حال تعادل ترمودینامیکی قرار ندارند، و لذا محاسبات

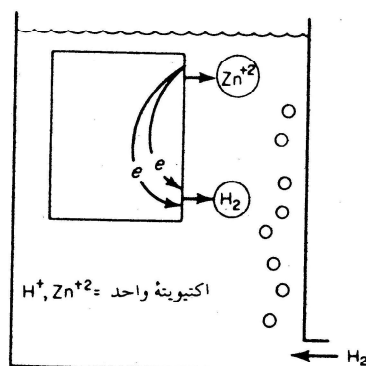


شکل ۹-۹ پیل حاوی الکترودهای روی و هیدروژن پس از اتصال

ترمودینامیکی را نمی‌توان بکار برد. اساساً ما علاقمندیم بدانیم مزرعی که پیل نشان داده شده در شکل ۹-۹ بوسیله یک سیم رابط متصل می‌گردد چه اتفاقاتی می‌افتد. در این حالت واکنش شدیدی اتفاق خواهد افتاد. الکترود روی (Zn) بسرعت در محلول حل می‌شود و در همان زمان هیدروژن روی الکترود پلاتین به سرعت آزاد می‌شود. الکترودهای آزاد شده از انحلال روی از طریق سیم رابط به الکترود پلاتین منتقل شده و در آنجا در واکنش احیاء هیدروژن مصرف می‌گردند. واکنشی که در شکل ۹-۹ اتفاق می‌افتد، دقیقاً همان واکنش خورده شدن روی در محلول اسیدی اشباع از هیدروژن و یونهای روی است که در شکل ۹-۱۰ نشان داده شده است. در هر دو مورد، واکنش کلی انحلال Zn و آزاد شدن هیدروژن است.

در پیل شکل ۹-۹ واکنشهای الکترودهای مجزا از یکدیگر اتفاق می‌افتند، در حالی که در شکل ۹-۱۰ هر دو واکنش روی یک سطح اتفاق می‌افتند. در هر دو حالت تغییر انرژی آزاد واکنش یکی است، زیرا فلز پلاتین در واکنش شرکت نمی‌کند.

قبل از پرداختن به بحث اصول کیتیک الکترود، چند نامگذاری مفید انجام می‌دهیم. آند منظور الکترودی است که روی آن یک پروسس اکسیداسیون واقع می‌گردد و کاتد به الکترودی گویند که روی آن واکنش کاتدی انجام می‌شود. بنابراین در شکل ۹-۹



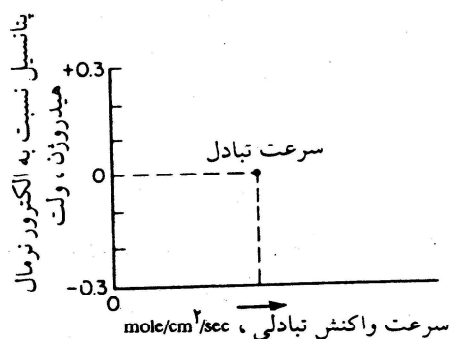
شکل ۹-۱۰ شماتیک فلز روی در حال خورده شدن

الکتروود روی آند بوده و الکتروود پلاتین یا هیدروژن کاتد می باشد. همچنین، واکنش آندی منظور واکنش اکسیداسیون و واکنش کاتدی منظور واکنش احیاء می باشد. موقعی که پیل شکل ۹-۹ بوسیله سیم رابط متصل می گردد و واکنشهای اکسیداسیون و احیاء روی سطح الکتروودها واقع می گردد، دیگر پتانسیل این الکتروودها پتانسیل تعادلی نخواهد بود. این انحراف از پتانسیل را پولاریزاسیون می نامند. پولاریزاسیون را می توان تغییر پتانسیل الکتروود در اثر عبور جریان تعریف نمود. مقدار پولاریزاسیون را غالباً اوور ولتاژ^(۱) نیز می نامند. اوور ولتاژ را معمولاً با η نشان می دهند و نشان دهنده پولاریزاسیون نسبت به پتانسیل تعادلی الکتروودی است که بعنوان صفر در نظر گرفته می شود. اوور ولتاژ بصورت ولت و یا میلی ولت مثبت یا منفی نسبت به صفر مبنا تعریف می شود. مثلاً فرض کنید پتانسیل الکتروود روی در شکل ۹-۸ بعد از اتصال به الکتروود پلاتین ۰/۶۶۷- باشد. در این صورت اوور ولتاژ ۰/۱ ولت یا ۱۰۰ میلی ولت خواهد بود. این اصطلاحات در بقیه این فصل و در فصل ۱۰ بکار خواهند رفت.

1- Over Voltage

۵-۹ دانسیته جریان تبادلی^(۱)

الکتروکاتالیز هیدروژن را که روی سطح پلاتین بوجود آمده در نظر بگیرید، شکل ۹-۷. شرایط تعادلی یعنی سرعت اکسیداسیون و احیاء I_1 و I_2 بایستی مساوی باشند. بنابراین در یک الکتروکاتالیز هیدروژن در حال تعادل، یک مقدار معینی تبادل بین مولکولهای هیدروژن و یونهای هیدروژن وجود دارد. با رسم پتانسیل الکتروکاتالیز بر حسب سرعت واکنش، شکل ۹-۱۱، می‌توان یک نقطه مربوط به الکتروکاتالیز - هیدروژن مشخص نمود. این نقطه نشان دهنده سرعت واکنش تبادلی الکتروکاتالیز بر حسب مول در سانتیمتر مربع در ثانیه می‌باشد. توجه نمایید که سرعت واکنش بدست آمده صفر است، چون سرعت واکنشهای اکسیداسیون و احیاء با هم مساویند. سرعت واکنش تبادلی برابر سرعت اکسیداسیون و سرعت احیاء است. چون در اثر اکسیداسیون یک مولکول هیدروژن، دو الکترون آزاد می‌شود و در اثر احیاء دو یون هیدروژن، دو الکترون مصرف می‌شوند. بنابراین سرعت واکنش تبادلی را می‌توان بر حسب دانسیته جریان بیان نمود.



شکل ۹-۱۱ تبادل هیدروژن - یون هیدروژن روی سطح پلاتین

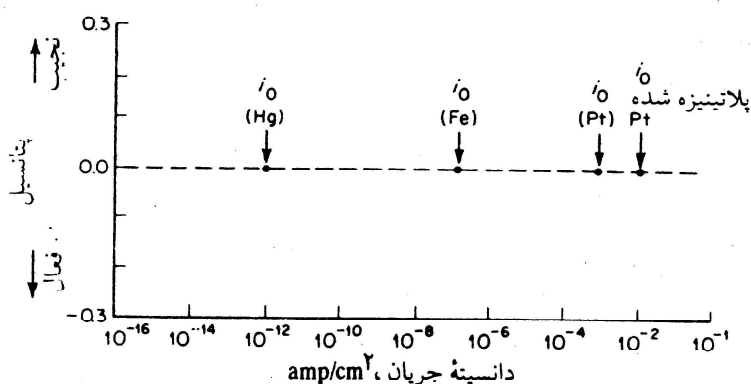
1- (ECD) Exchange Current Density

دقیق تر بگوئیم، رابطه بین سرعت واکنش تبادلی و دانسیته جریان، مستقیماً از قانون فارادی بدست می آید:

$$i_{\text{oxid}} = i_{\text{red}} = \frac{i_0}{nF} \quad (9-10)$$

در این رابطه i_{red} و i_{oxid} سرعت های تعادلی اکسیداسیون و احیاء، i_0 دانسیته جریان تبادلی (ECD)، n تعداد الکترون ها و F ثابت فارادی است.

بنابراین دانسیته جریان تبادلی i_0 سرعت واکنش های اکسیداسیون و احیاء روی یک الکتروود در حال تعادل است که بر حسب دانسیته جریان بیان می شود. اصطلاح دانسیته جریان تعادلی ممکن است گمراه کننده باشد زیرا در واقع هیچ گونه جریان خاصی وجود ندارد. i_0 صرفاً وسیله و روش ساده ای است برای نشان دادن اتفاقاتی که روی سطح الکتروود در حال تعادل اتفاق می افتد. در شکل ۹-۱۲ نشان داده شده است که i_0 واکنش الکتروود هیدروژن بستگی به سطح فلزی که روی آن انجام می شود دارد. در این شکل محور افقی لگاریتمی بوده و توجه داشته باشید که i_0 روی پلاتین تقریباً ۱ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع است و روی جیوه تقریباً 10^{-12} آمپر بر سانتیمتر مربع می باشد.



شکل ۹-۱۲ دانسیته جریان تبادلی هیدروژن - یون هیدروژن روی سطح فلزات مختلف

جدول ۹-۲ بعضی مقادیر i_0 را که بطور تجربی بدست آمده‌اند نشان می‌دهد. مقدار i_0 تابع چند متغیر است: (۱) تابع واکنش خاصی است که وجود دارد (۲) بستگی به ترکیب شیمیایی الکترود دارد (شکل ۹-۱۲، جدول ۹-۲) و مانند پتانسیلهای رورسیبل بستگی به غلظت اجزای شرکت کننده در واکنشها دارد (۴) درجه حرارت. در حال حاضر روش تئوریکی برای تعیین دانسیته جریان تبدلی در مورد یک سیستم وجود ندارد و بایستی بطور تجربی تعیین گردد.

جدول ۹-۲ دانسیته جریانهای تبدلی

واکنش	الکترود	محلول	$i_0, \text{amp}/\text{cm}^2$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Al	$2\text{N H}_2\text{SO}_4$	10^{-10}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Au	1N HCl	10^{-6}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Cu	$0/1\text{N HCl}$	2×10^{-7}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Fe	$2\text{N H}_2\text{SO}_4$	10^{-6}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Hg	1N HCl	2×10^{-12}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Hg	5N HCl	4×10^{-11}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Ni	1N HCl	4×10^{-6}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Pb	1N HCl	2×10^{-13}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Pt	1N HCl	10^{-3}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Pd	$0/6\text{N HCl}$	2×10^{-2}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Sn	1N HCl	10^{-8}
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Au	$0/1\text{N NaOH}$	5×10^{-13}
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Pt	$0/1\text{N NaOH}$	4×10^{-13}
$\text{Fe}^{+2} + \text{e}^- = \text{Fe}^{+1}$	Pt		2×10^{-3}
$\text{Ni} = \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^-$	Ni	$0/5\text{N NiO}_2$	10^{-8}

منبع: J. O. M. Bockris, Parameters of Electrode Kinetics, Electrochemical Constants, NBS Circular 524, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1953, pp. 243-262.

دانسیتته جریان تبادلې برحسب سطح هندسی بیان می‌شود، در نتیجه بستگی به زبری سطحی دارد. دانسیته جریان تبادلې بالاتر پلاتینی که پلاتینیزه شده، نسبت به پلاتین براق در اثر بیشتر بودن سطح واقعی آن است. دانسیته جریان تبادلې سیستم H_2 - H^+ در اثر وجود مقادیر جزئی ناخالصیهایی مثل یونهای حاوی آرسنیک، گوگرد و آنتیموان شدت کاهش می‌یابد.

۹-۶ پولاریزاسیون اکتیواسیون

پولاریزاسیون الکتروشیمیایی به دو نوع اصلی تقسیم می‌گردد. پولاریزاسیون اکتیواسیون و غلظتی. پولاریزاسیون اکتیواسیون به واکنشهایی مربوط می‌شود که بوسیله یک مرحله کند در زنجیر واکنش کنترل می‌گردد. همانطور که در فصل ۲ بحث شد، این مرحله کند در تصعید هیدروژن ممکن است مرحله انتقال الکترون یا مرحله تشکیل هیدروژن باشد. رابطه بین سرعت واکنش و اور ولتاژ ناشی از پولاریزاسیون اکتیواسیون بصورت زیر است:

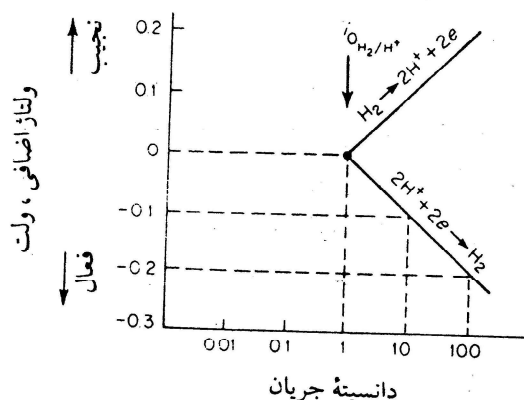
$$\eta a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (9-11)$$

در این رابطه ηa اور ولتاژ بوده، β یک عدد ثابت است و i سرعت اکسیداسیون یا احیاء برحسب دانسیته جریان می‌باشد. معادله ۹-۱۱ را معادله تافل (TAFEL) و β را غالباً ضریب زاویه β یا ثابت تافل گویند^(۱). معادله ۹-۱۱ بصورت گرافیکی در شکل ۹-۱۳ نشان داده شده است.

چنانچه محور جریان لگاریتمی انتخاب گردد، رابطه بین ηa یا پتانسیل و دانسیته جریان، خطی خواهد بود با ضریب زاویه β ^(۲). مقدار β برای واکنشهای الکتروشیمیایی بین ۰/۰۵ تا ۰/۱۵ ولت متغیر است و معمولاً آنرا ۰/۱ می‌گیرند. اهمیت این پارامتر با

۱- β نشان‌دهنده $RT/\alpha nF$ است که در این رابطه $F\alpha, n, T, R$ همان کمیات قبلی هستند و α ضریب تقارن نشان‌دهنده شکل مانع انرژی است که کنترل‌کننده سرعت خوردگی می‌باشد. برای اطلاع از نحوه بدست آوردن معادله تافل به مقاله Bockris مراجعه شود (منابع پیشنهادی برای مطالعه بیشتر در پایان بخش ۹-۱۱).

۲- این مطلب فقط در مورد اور ولتاژهای بیشتر از تقریباً ± 50 میلی‌ولت صادق است. ولی چون هنگام انجام واکنشهای خوردگی معمولاً پولاریزاسیون بیشتر از ± 50 را میلی‌ولت است، می‌توان رابطه را خطی فرض کرد.



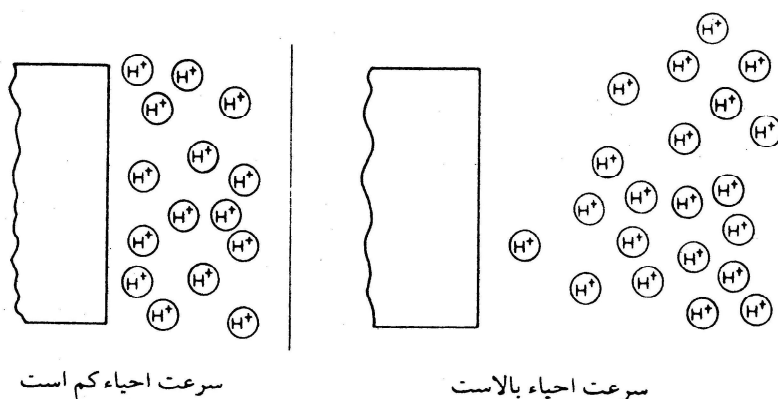
شکل ۹-۱۳ منحنی پولاریزاسیون اکتیواسیون الکتروکاتود هیدروژن

ملاحظه شکل ۹-۱۳ آشکار می‌گردد. در اینجا واکنشهای اکسیداسیون و احیاء مربوط به یک الکتروکاتود هیدروژن (یا H_2 مشخص) با مقدار $\beta = 0.1 \text{ V}$ رسم شده است. توجه کنید که سرعت واکنش با تغییر هر ۱۰۰ میلی‌ولت یا ۰/۱ ولت در η ، یک برابر بیشتر یا کمتر می‌گردد. این شکل نشان می‌دهد که سرعت واکنشهای الکتروشیمیایی نسبت به تغییرات پتانسیل الکتروکاتود بسیار حساس است. همچنین می‌توان دید که در تمام پتانسیلهایی که نجیب‌تر از پتانسیل رورسیبل الکتروکاتود باشند، یک واکنش خالص اکسیداسیون اتفاق می‌افتد و در پتانسیلهای فعالتر یا منفی‌تر از پتانسیل رورسیبل یک واکنش خالص احیاء واقع می‌گردد. در پتانسیل رورسیبل $\eta = 0$ هیچگونه واکنش خالص اکسیداسیون و احیاء صورت نمی‌گیرد زیرا در محل تقاطع این دو منحنی سرعت اکسیداسیون و احیاء مساوی است.

۹-۷ پولاریزاسیون غلظتی

برای نشان دادن پدیده پولاریزاسیون غلظتی، واکنش تصعید هیدروژن شکل ۹-۱۴ را در نظر بگیرید. موقعی که سرعت احیاء کم است توزیع یونهای هیدروژن در محلول جلوی سطح الکترود نسبتاً یکنواخت است. در سرعتهای احیاء خیلی بالا، منطقه جلوی سطح الکترود خالی از یونهای هیدروژن می‌گردد. بنابراین سرعت احیاء یون هیدروژن نمی‌تواند بیشتر از سرعت دیفوزیون یونهای هیدروژن به سطح الکترود شود. این سرعت، دانسیته جریان حدی دیفوزیونی i_L می‌باشد و نشان دهندهٔ ماکزیمم سرعت احیاء برای یک سیستم مورد نظر می‌باشد. معادلهٔ این پارامتر بصورت زیر است:

$$i_L = \frac{D\eta F C_B}{x} \quad (9-12)$$



شکل ۹-۱۴ شماتیکی شیب غلظتی بوجود آمده حین آزاد شدن هیدروژن

در این رابطه D ضریب دیفوزیون یونهای که واکنش را انجام می دهند، C_B غلظت یونهایی که در داخل محیط واکنش را انجام می دهند (نه روی سطح الکتروود) و X ضخامت لایه ای است که دیفوزیون در آن صورت می گیرد^(۱).

بر طبق معادله (۹-۱۲) جریان حدی دیفوزیونی تابعی از ضریب دیفوزیون، غلظت یونهای واکنش دهنده در محلول و ضخامت لایه دیفوزیونی است. تغییراتی که باعث تغییر این پارامترها شوند، باعث تغییر جریان حدی دیفوزیونی می گردند. هر چه غلظت ماده احیاء شونده افزایش یابد (C_B)، جریان حدی دیفوزیونی نیز افزایش می یابد. ضخامت لایه (x) بستگی به شکل هندسی الکتروود دارد. بهم خوردن محلول، ضخامت این لایه را کم می کند و باعث افزایش جریان حدی دیفوزیونی می گردد. جریان حدی دیفوزیونی معمولاً تنها در واکنشهای احیاء مهم می باشد و معمولاً در مرحله انحلال فلز (واکنش اکسیداسیون) جزئی می باشد. بنابراین جریان حدی دیفوزیونی در حین واکنشهای حل شدن فلز قابل صرف نظر کردن است، دلیل آن این است که تقریباً مقادیر نامحدودی اتمهای فلزی برای ادامه انحلال وجود دارد. اگر چه دانسیته جریان حدی دیفوزیونی در یک سیستم دقیقاً بوسیله معادله ۹-۱۲ تعریف می شود، ولی ضخامت لایه دیفوزیونی را بسختی می توان اندازه گرفت مگر در سیستمهای خیلی ساده. مقدار ضخامت لایه دیفوزیونی را بایستی بطور تجربی با آزمایش تعیین کرد. ممکن است بنظر برسد که این مسئله کاربرد این نظریه ها را محدود می کند، ولی بایستی توجه داشت که صرفاً با دانستن رابطه بین دانسیته جریان حدی و فاکتورهای دیگر در یک سیستم پیش بینی های کیفی و روابط زیادی می توان بدست آورد. این فاکتورها در پاراگراف های بعدی و همچنین در فصل ۱۰ بحث خواهند شد.

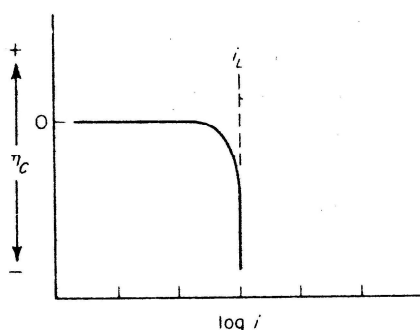
در یک الکتروود که پولاریزاسیون اکتیواسیون اتفاق نمی افتد، معادله پولاریزاسیون غلظتی بصورت زیر است:

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (9-13)$$

پارامترهای این معادله در معادلات (۹-۹) و (۹-۱۲) توضیح داده شده اند.

۱- برای بدست آوردن این معادله، مقاله Potler, Glasstone را ببینید (مراجع پیشنهادی در انتهای بخش ۹-۱۱)

نمایش گرافیکی معادله (۹-۱۳) در شکل ۹-۱۵ آمده است. پولاریزاسیون غلظتی تا هنگامی که سرعت احیاء به سرعت حدی نرسیده است ظاهر نمی‌شود. جریان کاتدی خالص، بجانب دانسیته جریان حدی دیفوزیونی می‌شود. بررسی معادله (۹-۱۳) نشان می‌دهد وقتی که جریان کاتدی خالص مساوی دانسیته جریان حدی دیفوزیونی شود، اوورولتاژ بینهایت می‌شود.

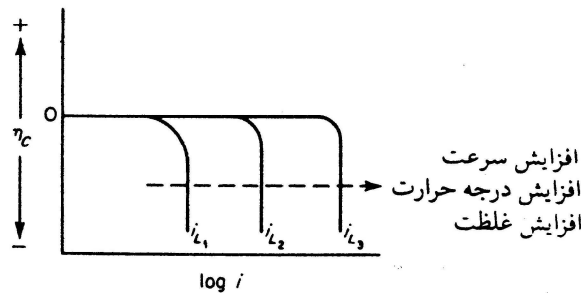


شکل ۹-۱۵ منحنی پولاریزاسیون غلظتی (واکنش احیاء)

در شکل ۹-۱۶ اثر تغییر جریان حدی دیفوزیونی بر شکل منحنی پولاریزاسیون غلظتی نشان داده شده است. با افزایش سرعت محلول، غلظت یا درجه حرارت، جریان حدی دیفوزیونی افزایش می‌یابد، زیرا تمام این فاکتورها بر طبق معادله (۹-۱۲) روی جریان حدی دیفوزیونی تأثیر خواهند داشت.

۹-۸ دو نوع پولاریزاسیون توأم با هم

معمولاً هم پولاریزاسیون اکتیواسیون و هم پولاریزاسیون غلظتی روی سطح یک الکتروود واقع می‌گردند. وقتی سرعت احیاء کم است، پولاریزاسیون اکتیواسیون معمولاً کنترل کننده می‌باشد، در حالیکه در سرعت‌های بالاتر پولاریزاسیون غلظتی کنترل کننده می‌باشد. پولاریزاسیون کلی یک الکتروود، مجموع پولاریزاسیون غلظتی و پولاریزاسیون اکتیواسیون است:



شکل ۹-۱۶ تاثیر متغیرهای محیطی بر منحنی پولاریزاسیون غلظتی

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c \quad (9-14)$$

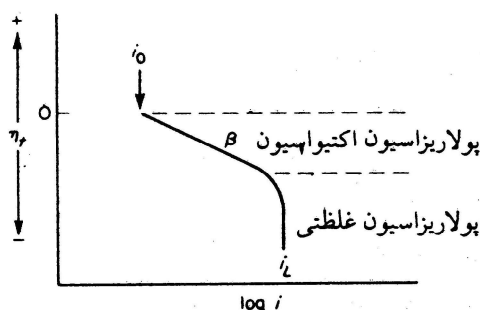
در این رابطه η_T کل اوورپتانژ است. در مرحله انحلال آندی، همانطور که در بالا هم به آن اشاره شد پولاریزاسیون غلظتی فاکتور مهمی نیست لذا معادله کینتیک انحلال آندی بصورت زیر خواهد بود:

$$\eta_{\text{diss}} = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (9-15)$$

به معادله (۹-۱۱) رجوع شود. در حین واکنشهای احیاء مثل آزاد شدن هیدروژن و یا احیاء اکسیژن، با افزایش سرعت احیاء به مقادیر دانسیته جریان حدی دیفوزیونی، پولاریزاسیون غلظتی اهمیت می یابد. با ترکیب معادله (۹-۱۱) و (۹-۱۳) کینتیک واکنش کلی احیاء بدست می آید.

$$\eta_{\text{red}} = -\beta \log \frac{i}{i_0} + \gamma_3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (9-16)$$

معادله (۹-۱۶) بصورت گرافیکی در شکل ۹-۱۷ نشان داده شده است. معادلات (۹-۱۵) و (۹-۱۶) اساس واکنشهای الکتروشیمیایی هستند و از این نظر بسیار اهمیت دارند. معادله (۹-۱۶) در مورد هر واکنش احیاء صدق می‌کند و معادله (۹-۱۵) تقریباً در باره تمام واکنشهای انحلال آندی صادق است. معادله (۹-۱۵) در مورد فلزاتی که رفتار فعال - غیرفعال از خود نشان می‌دهند صدق نمی‌کند. در این مورد بعداً بطور مفصل بحث خواهد شد. بنابراین با استفاده از تنها سه پارامتر اصلی یعنی i_0 ، i_L و β کینتیک تقریباً تمام واکنشهای خوردگی را ساده می‌نمایند. استفاده و کاربرد این دو معادله در زیر توضیح داده شده‌اند و در فصل ۱۰ نیز بطور مفصل مورد استفاده قرار خواهد گرفت.



شکل ۹-۱۷ منحنی دو نوع پولاریزاسیون با هم: پولاریزاسیون اکتیواسیون و غلظتی

۹-۹ تئوری پتانسیل مختلط^(۱)

اگر چه اصول مورد استفاده در تئوری پتانسیل مختلط قبل از ۱۹۰۰ وجود داشته‌اند، ولی اولین کاربرد رسمی این تئوری به واگنر^(۲) و تراود^(۳) در ۱۹۳۸ نسبت داده شده است. تئوری پتانسیل مختلط بر اساس دو اصل ساده قرار دارد:

(۱) هر واکنش الکتروشیمیایی را می‌توان به دو یا چند واکنش جزئی اکسیداسیون و احیاء تقسیم نمود.

1- Mixed Potential Theory

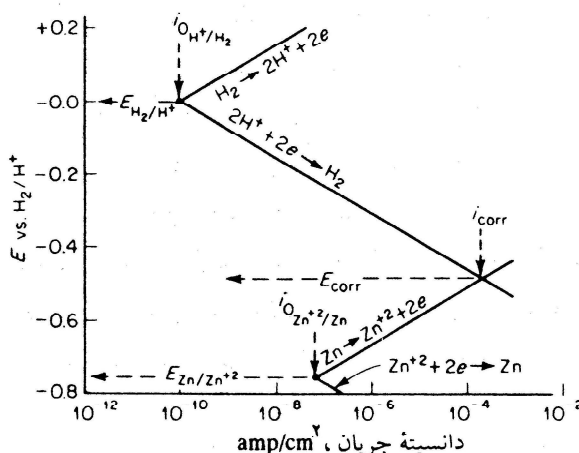
2- Wagner

3- Traud

(۲) در مرحله واکنش الکتروشیمیایی نمی‌توان تجمعی از بارهای الکتریکی داشت. اصل اول کاملاً مشخص بوده و از نظر تجربی نشان‌دهنده آن است که واکنشهای الکتروشیمیایی مستقل بر دو یا چند واکنش جزئی اکسیداسیون و احیاء هستند. اصل دوم صرفاً بیان دیگری از قانون بقاء بار الکتریکی است یعنی فلزی که در داخل یک الکترولیت قرار می‌گیرد، نمی‌تواند بطور ناگهانی و خودبخود دارای بار الکتریکی گردد. از این قانون نتیجه می‌گردد که هنگام خوردگی یک نمونه فلزی ایزوله، کل سرعت اکسیداسیون بایستی مساوی سرعت احیاء باشد. تئوری پتانسیل مختلط، به همراه معادلات کینتیکی که در بالا به آنها اشاره شد اساس تئوری مدرن کینتیک الکتروود را تشکیل می‌دهند.

۹-۱۰ الکترودهای مختلط^(۱)

استفاده از تئوری پتانسیل مختلط را با بررسی الکترودهای مختلط می‌توان نشان داد. منظور از یک الکتروود مختلط، الکتروود یا نمونه فلزی است که در تماس بادو یا چند سیستم اکسیداسیون - احیاء می‌باشد. برای نشان دادن این الکتروود، مورد روی را در اسید کلریدریک در نظر بگیرید، تحت این شرایط روی به سرعت بوسیله اسید کلریدریک خورده می‌شود و واکنشهای الکتروشیمیایی که انجام می‌شوند را می‌توان بوسیله شکل ۹-۱۸ نشان داد. اگر یک الکتروود روی در حال تعادل با یونهای خودش را در نظر بگیریم، آنرا می‌توان با پتانسیل رورسیبل مربوط به واکنش الکتروود روی - یون روی و دانسته جریان تبادلی مربوطه نشان داد. به همین ترتیب اگر واکنش الکتروود هیدروژن را که در شرایط تعادلی روی الکتروود روی اتفاق می‌افتد در نظر بگیریم، این حالت تعادلی نیز بوسیله پتانسیل رورسیبل الکتروود هیدروژن و دانسته جریان تبادلی مربوط به آن روی سطح روی مشخص می‌شود. لکن اگر یک قطعه روی را در اسیدکلریدریک حاوی یونهای روی فروبریم، الکتروود مزبور نمی‌تواند در هیچکدام از این دو پتانسیل رورسیبل باقی بماند و بایستی در پتانسیل دیگری قرار بگیرد. چون روی فلز است و هادی الکتریکی است، تمامی سطح آن بایستی دارای پتانسیل ثابت و یکتواختی باشد. اصل دوم تئوری پتانسیل مختلط این پتانسیل را تعیین می‌کند، یعنی سرعت کل اکسیداسیون بایستی با سرعت کل احیاء مساوی باشد. شکل ۹-۱۸ این اصل



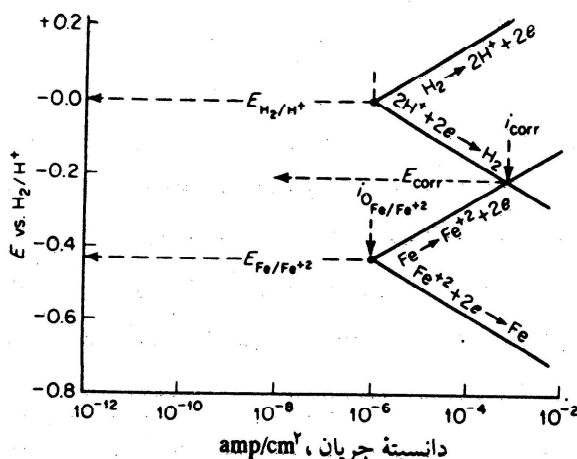
شکل ۹-۱۸. رفتار کینتیکی الکتروکاتود روی خالص در محلول اسید

را بطور ترسیمی نشان می‌دهد. تنها نقطه‌ای در این سیستم که در آن سرعت اکسیداسیون با سرعت احیاء مساوی است، در محل فصل مشترک است که با پتانسیل مختلط یا پتانسیل خوردگی E_{corr} نشان داده شده است. در این نقطه سرعت انحلال روی مساوی آزاد شدن هیدروژن که هر دو برحسب دانسیته جریان بیان شده‌اند، می‌باشد^(۱). تنها در این نقطه اصل بقاء الکتریکی برقرار است، زیرا به ازاء هر یون روی که آزاد می‌گردد، دو الکترون مصرف می‌شود و مولکول هیدروژن به دست می‌آید. دانسیته جریان مربوط به این نقطه را معمولاً دانسیته جریان خوردگی i_{corr} می‌نامند، زیرا نشان‌دهنده سرعت انحلال روی می‌باشد. توجه شود که i_{corr} همچنین نشان‌دهنده سرعت آزاد شدن هیدروژن نیز می‌باشد. اگر مقادیر β و i_0 های این سیستم معلوم باشد، می‌توان سرعت خوردگی روی در اسیدکلریدریک را پیش‌بینی نمود. برای مقایسه دانسیته جریان

۱- توجه نمایید که واکنشهای دیگر مثل راسب شدن ($Zn^{++} + 2e^- \rightarrow Zn$) و اکسیداسیون هیدروژن ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) انجام نمی‌شوند زیرا پتانسیل خوردگی بین صفر و ۰/۷۶ ولت قرار دارد. راسب شدن روی تنها در پتانسیلهای منفی‌تر از ۰/۷۶ ولت و اکسیداسیون هیدروژن تنها در پتانسیلهای مثبت‌تر از صفر ولت اتفاق می‌افتد.

$1 \mu\text{a}/\text{cm}^2$ تقریباً معادل سرعت خوردگی 1 mpy برای اکثر فلزات است. رابطه دقیق بین دانسیته جریان انحلال و سرعت خوردگی را می‌توان با استفاده از قانون فارادی بدست آورد. لکن برای مقاصد مقایسه‌ای، تقریب فوق نسبتاً دقیق است.

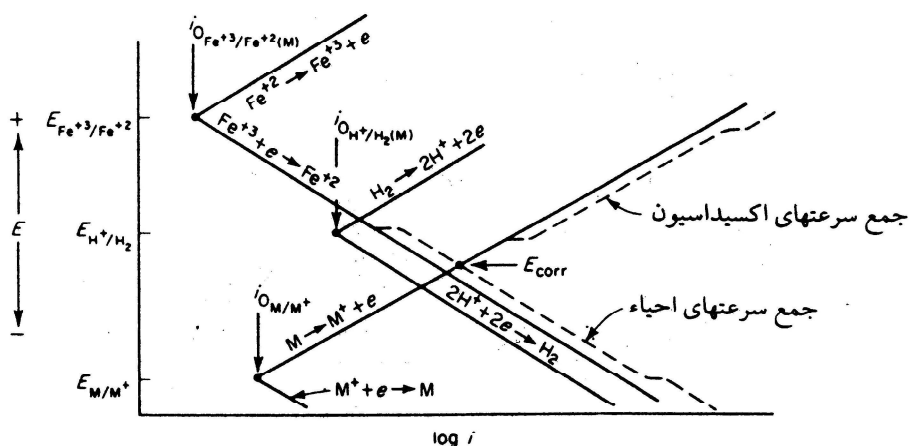
برای نشان دادن اهمیت فاکتورهای کینتیکی در تعیین رفتار خوردگی یک فلز، رفتار خوردگی آهن را در اسیدکلریدریک رقیق بررسی می‌کنیم. شکل ۹-۱۹ بطور کیفی این سیستم را نشان می‌دهد. دو واکنشی که اتفاق می‌افتند، انحلال آهن ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$) و تصعید هیدروژن ($2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$) می‌باشند. محل تقاطع منحنی‌های پولاریزاسیون انحلال آهن و احیاء هیدروژن را بدست می‌آوریم. با وجودی که انرژی آزاد انحلال آهن کمتر از روی است (پتانسیل پیل آهن و الکتروود هیدروژن در شرایط استاندارد 0.44 V و 0.76 V ولت در مورد



شکل ۹-۱۹ شماتیک رفتار کینتیکی الکتروود آهن خالص در محلول اسید

روی و الکتروکاتود هیدروژن)، ولی سرعت خوردگی آهن موقعی که در معرض محلولهای اسیدکلریدریک مشابهی قرار می‌گیرد بیشتر از سرعت خوردگی روی است. این بخاطر پائین بودن دانسیته جریان تعادلی واکنش آزاد شدن هیدروژن در سطح الکتروکاتود روی می‌باشد بنابراین باوجود اینکه تغییر انرژی آزاد روی منفی‌تر و بزرگتر از آهن است، سرعت خوردگی روی کمتر از آهن می‌باشد. این مثالها نشان دهنده خطائی است که در صورت فرض متناسب بودن سرعت خوردگی با تغییر انرژی آزاد بوجود می‌آید.

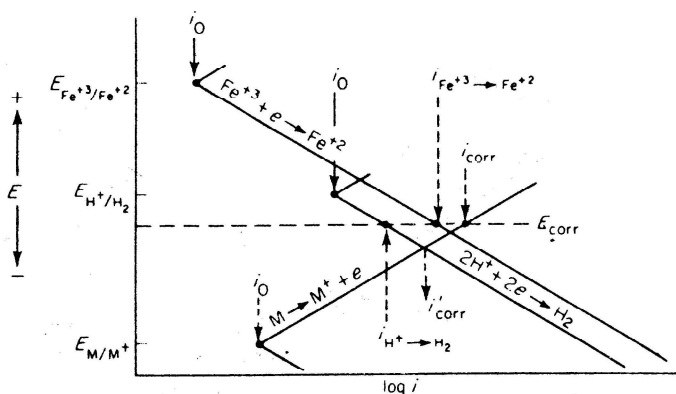
سیستمی که در شکل ۹-۱۸ نشان داده شد، فلز در تماس با یک واکنش احیاء ساده‌ترین سیستم بود. در عمل شرایط خوردگی فلزات پیچیده‌تر است. خوردگی فلز را در اسید حاوی نمکهای فریک در نظر بگیرید. این سیستم بطور شماتیکی در شکل ۹-۲۰ نشان داده شده است. توجه کنید پتانسیلهای رورسیل برای سه سیستم، فلز-یون فلز، یون هیدروژن-گاز هیدروژن و یون فریک-یون فرو در نظر گرفته شده است. چون تمام نمکهای فریک حاوی مقادیر کمی یونهای فرو هستند و مقادیر کمی گاز هیدروژن و



شکل ۹-۲۰ رفتار فلز M در محلول اسید حاوی نمکهای فریک، نحوه تعیین E_{corr}

یون فلز در این محیط وجود دارد، می توان فرضیات فوق را در نظر گرفت. اصول اساسی تئوری پتانسیل مختلط در مورد این سیستمهای پیچیده تر نیز صادق است. در حالت تعادل جمع کل سرعت اکسیداسیون بایستی مساوی جمع کل سرعت احیاء باشد. برای بدست آوردن جمع کل سرعت اکسیداسیون بایستی جریانهای اکسیداسیون مربوط به انحلال فلزی، اکسیداسیون گاز هیدروژن و اکسیداسیون یون فرو را در پتانسیلهای ثابت بایکدیگر جمع نمود. همانظوری که در شکل ۹-۲۰ نشان داده شده است.

جمع کل سرعت اکسیداسیون تا قبل از پتانسیل رورسیبل هیدروژن برابر است با سرعت انحلال فلز و از آن پتانسیل به بعد بخاطر اضافه شدن جریانهای اکسیداسیون هیدروژن، اندکی بیشتر می شود. به همین ترتیب جمع کل سرعت احیاء با جمع جریانهای احیاء مربوط به احیاء یون فریک، احیاء یون هیدروژن و احیاء یون فلز بطوری که در شکل ۹-۲۰ نشان داده شده است بدست می آید. نقطه ای که در آن جمع کل سرعت اکسیداسیون با جمع کل سرعت احیاء مساوی باشد، پتانسیل مختلط خوردگی این سیستم خواهد بود. سرعتهای هریک از پروسسهایی که در این سیستم اتفاق می افتند در شکل ۹-۲۱ نشان داده شده اند.



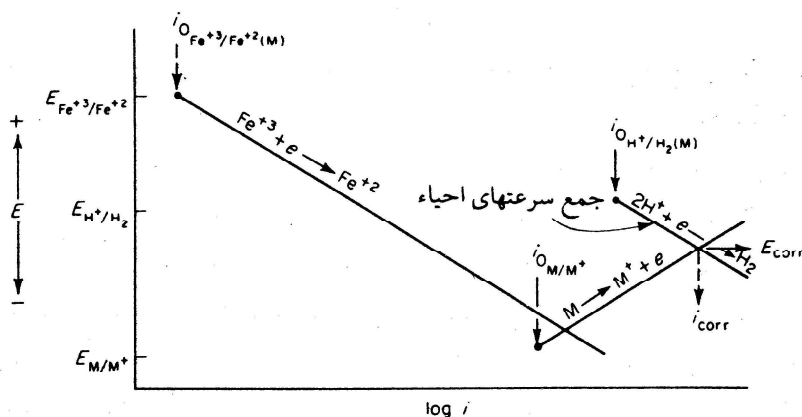
شکل ۹-۲۱ رفتار فلز M در محلول اسید حاوی نمکهای فریک،
نحوه تعیین سرعت انجام شدن واکنشها

از E_{corr} یک خط افقی رسم می شود، زیرا فلز در یک پتانسیل ثابت قرار دارد. سرعت انحلال فلز یا جریان خوردگی بوسیله i_{corr} سرعت احیاء یون فریک بوسیله $i(\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3})$ و سرعت آزاد شدن هیدروژن بوسیله $i(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2)$ نشان داده شده است. توجه کنید که این روش ترسیمی منجر به معادله زیر می شود:

$$i_{\text{corr}} = i(\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}) + i(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) \quad (9-17)$$

معادله (9-17) اصل بقا بار الکتریکی تئوری پتانسیل مختلط را اقتاع می کند. شکل 9-21 چند نکته جالب در باره خوردگی فلزات در محلولهای اسیدی حاوی مواد اکسید کننده را نشان می دهد. در غیاب اکسید کننده، سرعت خوردگی فلز M بوسیله نقطه تلاقی منحنی های پولاریزاسیون احیاء هیدروژن و انحلال فلز تعیین می گردد. افزودن یک عامل اکسید کننده مثل یونهای فریک، پتانسیل خوردگی را به E_{corr} تغییر داده و در نتیجه باعث افزایش سرعت خوردگی از i'_{corr} به i_{corr} و تقلیل آزاد شدن هیدروژن از i'_{corr} به $i(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2)$ می گردد. توجه کنید که در اسید فاقد ماده اکسید کننده، سرعت خوردگی برابر است با سرعت آزاد شدن هیدروژن. معمولاً مشاهده می شود که با اضافه کردن اکسیژن و عوامل اکسید کننده به محلولهای اسیدی، سرعت آزاد شدن هیدروژن تقلیل می یابد. این پدیده غالباً دپولاریزاسیون نامیده شده است و عقیده بر آنست که بخاطر واکنشهای بین عوامل اکسید کننده و گاز هیدروژن روی سطح فلز می باشد. شکل 9-21 نشان می دهد که این ایده درست نیست و تقلیل سرعت آزاد شدن هیدروژن نتیجه مستقیم تغییر پتانسیل خوردگی است و کاملاً مستقل از ماهیت شیمیایی عامل اکسید کننده می باشد.

تأثیر یک عامل اکسید کننده بستگی به پتانسیل و کینتیک واکنش احیاء آن دارد. در مثالی که در بالا بدان اشاره شد، افزودن یونهای فریک باعث تغییر قابل ملاحظه سرعت خوردگی گردید، زیرا نیم پیل فریک - فرو دارای پتانسیل نسبتاً نجیبی بوده و همچنین دارای دانسیته جریان تبدلی نسبتاً بالایی روی سطح فلز M نیز می باشد. شکل 9-22 اهمیت فاکتورهای کینتیکی را در تعیین اثر افزودن عامل اکسید کننده نشان می دهد. در این شکل، دانسیته جریان تبدلی نیم پیل فریک روی سطح فلز M خیلی کم فرض شده است در صورتی که جریانهای احیائی از نظر مقداری برابر کل واکنشهای احیائی باشند

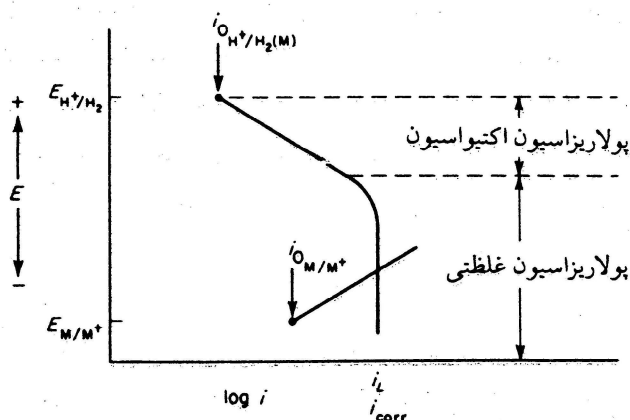


شکل ۹-۲۲ رفتار فلز M در محلول اسید حاوی نمکهای فریک ،
تأثیر مقدار دانسیته جریان تبدلی بر خوردگی

بر روی جمع سرعت احیاء مؤثر هستند، همانطور که در این شکل نشان داده شده است. در این حالت افزودن یونهای فریک تأثیری بر پتانسیل خوردگی سیستم نداشته است. این مثال نشان می‌دهد که نه تنها پتانسیل عامل اکسید کننده مهم است بلکه دانسیته جریان تبدلی آن روی سطح فلز مورد استفاده نیز مهم است. همین روش را در مورد سیستمهای پیچیده‌تر می‌توان بکار برد. مثلاً در محلول اسیدی حاوی چند عامل اکسید کننده مثل یونهای فریک، یونهای کوپریک و اکسیژن. بعلاوه، همانطور که بعداً خواهیم دید، در مورد خوردگی دو فلز مختلف که در تماس الکتریکی با یکدیگر در محلول خورنده قرار دارند نیز می‌توان از این روش استفاده کرد. بدین ترتیب که جمع کل سرعتهای اکسیداسیون و احیاء تعیین شده و پتانسیل خوردگی سیستم را بطور ترسیمی بدست

می‌آورند. با داشتن پتانسیل خوردگی سرعت‌های انحلال و سرعت‌های تک‌تک واکنش‌ها را می‌توان تعیین کرد.

تمام مثال‌های فوق در مورد سیستم‌هایی بود که در معرض پولاریزاسیون اکتیواسیون قرار داشتند. در مورد سیستم‌هایی که در آنها یک یا چند تا از واکنش‌ها در معرض پولاریزاسیون غلظتی قرار دارند نیز همین اصول را می‌توان بکار برد. در شکل ۹-۲۳ سرعت خوردگی فلز M در یک محلول اسید ضعیف که واکنش احیاء آن تحت پولاریزاسیون غلظتی قرار دارد، نشان داده شده است. در این مثال فلز M رفتار



شکل ۹-۲۳ خوردگی فلز M وقتی که واکنش احیاء در معرض کنترل دیفوزنی قرار دارد.

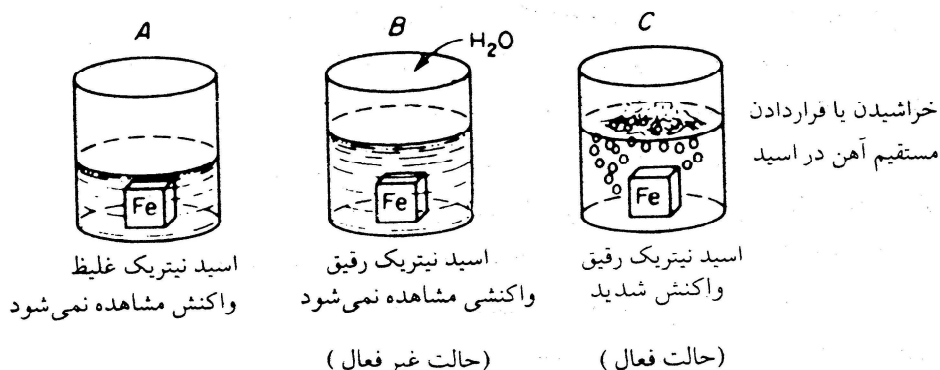
انحلال آندی معمولی با پولاریزاسیون اکتیواسیون بر طبق معادله (۹-۱۵) را داشته و واکنش احیاء از معادله (۹-۱۶) تبعیت می‌کند. در آغاز، سرعت احیاء یون‌های هیدروژن تحت پولاریزاسیون اکتیواسیون قرار دارد و در سرعت‌های بالاتر احیاء بوسیله پولاریزاسیون غلظتی کنترل می‌گردد. سرعت خوردگی این سیستم برابر است با i_{corr} یا i_L و مثل دفعات قبل از محل تلاقی بین جمع کل سرعت احیاء و اکسیداسیون بدست می‌آید.

روش گرافیکی فوق احتمالاً برای بسیاری از خوانندگان جدید می باشد. برای آشنایی بیشتر با این روش به سادگی می توان سیستمهای فرضی را در نظر گرفت و روی یک کاغذ نیم لگاریتم این آنالیز را درباره آنها انجام داد.

۹-۱۱ روئین شدن یا غیر فعال شدن

روئین شدن پدیده ای غیر عادی است که هنگام خوردگی بعضی فلزات و آلیاژها مشاهده می شود. بطور خلاصه می توان این پدیده را غیر فعال شدن شیمیایی تحت بعضی شرایط محیطی تعریف نمود. این تعریف خیلی ساده ای است، بعداً خواهیم دید که بوسیله پارامترهای الکتروشیمیایی روئین شدن را دقیق تر می توان تعریف نمود. برای نشان دادن طبیعت روئین شدن، آزمایشاتی را که فارادی در دهه ۱۸۴۰ در رابطه با خوردگی آهن در اسید نیتریک انجام داد، در نظر می گیریم. این آزمایشات را به سهولت و به سادگی می توان در آزمایشگاه انجام داد و رفتار تماشایی و غیر عادی حالت روئین را نشان داد. اگر یک قطعه کوچک چدن یا فولاد را در داخل محلول تقریباً ۷۰ درصد اسید نیتریک در درجه حرارت محیط قرار دهیم، هیچ واکنشی ملاحظه نخواهد شد. اندازه گیری تقلیل وزن نمونه بعد از آزمایش نشان می دهد که سرعت خوردگی در این سیستم خیلی کم بوده و تقریباً صفر است. این آزمایش در شکل ۹-۲۴a نشان داده شده است. اگر با اضافه کردن آب به محلول اسید آن را تا حد ۵۰ درصد رقیق کنیم باز هیچ واکنشی مشاهده نخواهد شد. نمونه آهنی همانطور که در شکل ۹-۲۴b نشان داده شده است خنثی باقی خواهد ماند. لکن اگر بوسیله یک میله شیشه ای آهن را خراش دهیم، یا چنانچه ظرف را بشدت تکان دهیم تا نمونه فلزی به جداره های آن برخورد نماید، واکنش شدیدی اتفاق می افتد، آهن بسرعت بداخل محلول می رود و حجم زیادی گاز اکسید نیتروژن آزاد می گردد (شکل ۹-۲۴c). اگر مستقیماً آهن را به داخل محلول اسید نیتریک رقیق قرار داده بودیم نیز همین اتفاق می افتاد.

شکلهای ۹-۲۴b و ۹-۲۴c پدیده غیر فعال شدن را نشان می دهند. دو سیستم مشابه یکدیگرند. در یکی، آهن کاملاً خنثی است، در حالیکه در دیگری با سرعت بسیار زیادی خورده می شود. اختلاف سرعت خوردگی در این دو حالت ۱۰۰،۰۰۰ برابر می باشد. در شکل ۹-۲۴b آهن در حالت روئین یا غیر فعال و در شکل ۹-۲۴c آهن در حالت فعال قرار دارد.



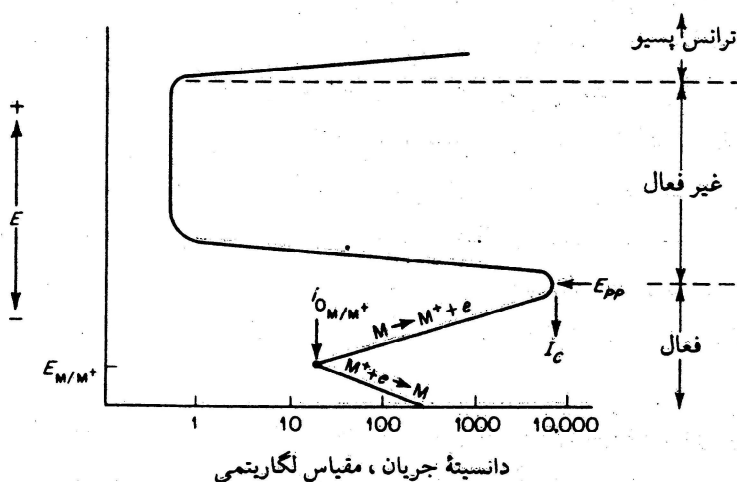
شکل ۹-۲۴. نمایش شماتیکی آزمایش فرادی در باره غیر فعال شدن آهن

آزمایشات ساده فوق چند نکته مهم در رابطه با روئین شدن را نشان می‌دهد: اولاً در حالت غیر فعال سرعت خوردگی فلز خیلی کم است. غالباً تقلیل سرعت خوردگی در اثر انتقال از حالت فعال به غیر فعال حدود 10^4 تا 10^6 برابر است. ثانیاً حالت روئین غالباً نسبتاً ناپایدار بوده و در معرض صدمه دیدن قرار دارد. این مطلب با تأثیر خراش دادن سطحی در آزمایشات فوق نشان داده شده است. بدین ترتیب، از نقطه نظر مهندسی روئین شدن امکان منحصر بفردی برای تقلیل سرعت خوردگی فراهم می‌کند، لکن بایستی با احتیاط بکار گرفته شود زیرا احتمال انتقال از حالت غیر فعال به فعال وجود دارد. ویژگی غیر عادی روئین شدن، به همراه امکان استفاده از آن در کار برد های مهندسی، باعث مطالعات وسیعی در این مورد از حدود ۱۲۰ سال پیش تاکنون شده است.

آزمایشات فوق و آزمایشات دیگر نشان می‌دهند که روئین شدن در نتیجه تشکیل پوسته‌های سطحی است. ضخامت پوسته حدود ۳۰ آنگستروم یا کمتر تخمین زده شده است. این پوسته حاوی مقدار قابل ملاحظه‌ای آب بوده و همانطوری که در بالا ملاحظه شد خیلی حساس می‌باشد و موقعی که از سطح فلز کنده شود یا فلز از محیط خورنده

بیرون آورده شود تغییراتی خواهد نمود، به همین علت ماهیت پوسته غیر فعال، و در نتیجه مکانیزم روئین شدن هنوز روشن نشده است. مطالعات الکتروشیمیایی که در سالهای اخیر انجام گرفته با افزودن اطلاعات در باره روئین شدن منجر به اصلاحات و ابداعات متعدد و مهمی در رشته خوردگی شده است. این مطالعات کاملاً مستقل از مکانیزم این پدیده بوده و اطلاعاتی از ماهیت پوسته غیر فعال نمی دهند.

آهن، کرم، نیکل، تیتانیم و آلیاژهایی که حاوی مقادیر بالایی از این عناصر باشند حالت انتقال فعال - غیر فعال را از خود نشان می دهند. فلزات و آلیاژهای دیگری نیز وجود دارند که حالت غیر فعال از خود نشان می دهند، لکن ما علاقمند به فلزات فوق الذکر هستیم زیرا این فلزات مواد مهم ساختمانی هستند. شکل ۹-۲۵ رفتار عمومی یک فلز فعال - غیر فعال را نشان می دهد. در آغاز فلز مثل یک فلز معمولی رفتار می کند. یعنی با مثبت تر شدن پتانسیل، فلز رفتار معمول تافلی را دنبال خواهد نمود و سرعت انحلال بطور اکسپونانسیل افزایش پیدا می کند، این منطقه فعال است. در پتانسیل های نجیب تر سرعت انحلال بشدت کاهش می یابد و در محدوده وسیعی از پتانسیل، مستقل



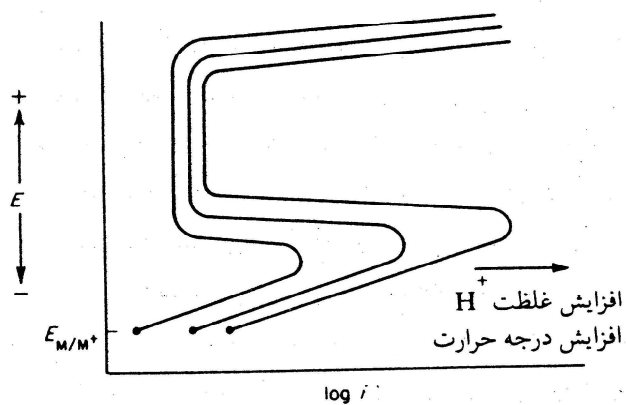
شکل ۹-۲۵ رفتار عمومی انحلال آندی یک فلز فعال - غیر فعال

از پتانسیل باقی خواهد ماند. این منطقه غیر فعال نام دارد. بالاخره در پتانسیل‌های خیلی نجیب‌تر، سرعت انحلال دوباره با افزایش پتانسیل افزایش می‌یابد. این منطقه را ترانس‌پسیو می‌نامند. همانطوری که بعداً اشاره خواهد شد، یکی از ویژگی‌های مهم یک فلز فعال - غیر فعال موقعیت ماکزیمم دانسیته جریان آندی، i_c ، که در پتانسیل اولیه غیر فعال شدن Epp واقع می‌گردد، می‌باشد. پتانسیل الکتروود را می‌توان بطور تقریبی معادل قدرت اکسید کنندگی محیط فرض کرد و در نتیجه شباهت بین شکل ۲۵-۹ و شکل‌هایی که قبلاً در فصل ۲ در همین مورد نشان داده شده است واضح است.

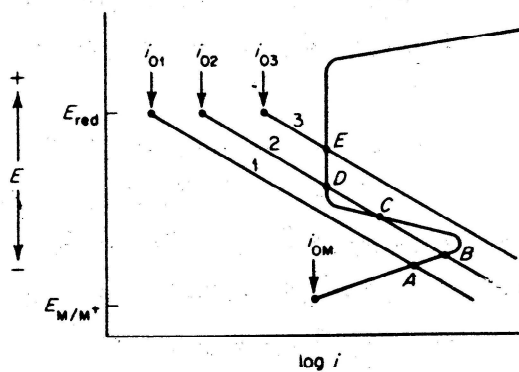
شکل ۲۵-۹ نشان دهنده اطلاعات مفیدی است. اولاً روشی برای تعریف غیر فعال شدن می‌باشد. یک فلز غیر فعال دارای منحنی انحلال S شکل شبیه شکل ۲۵-۹ می‌باشد (به استثنای تیتانیم، زیرا این فلز فاقد منطقه ترانس‌پسیو است). ثانیاً این شکل تقلیل سرعت انحلال را در اثر غیر فعال شدن فلز نشان می‌دهد. تقلیل سرعت انحلال درست بالای پتانسیل اولیه غیر فعال شدن در نتیجه تشکیل پوسته در این نقطه است. منطقه ترانس‌پسیو که سرعت انحلال دوباره با افزایش پتانسیل زیاد می‌شود، ظاهراً به علت تخریب پوسته غیر فعال در پتانسیل‌های خیلی مثبت می‌باشد.

در شکل ۲۶-۹ تأثیر افزایش درجه حرارت و غلظت اسید بر رفتار یک فلز فعال - غیر فعال نشان داده شده است. درجه حرارت و غلظت یون هیدروژن باعث افزایش دانسیته جریان آندی بحرانی شده و معمولاً دارای تأثیر نسبتاً کمی بر پتانسیل اولیه غیر فعال شدن و سرعت انحلال در حالت غیر فعال می‌باشند. افزودن کلر در مورد فولادهای زنگ زن و آلیاژهای آهنی دارای تأثیر مشابهی می‌باشد. اطلاعات بیشتر درباره تأثیر متغیرهای محیطی بر رفتار فلزات فعال - غیر فعال در منابع لیست شده در پایان این فصل آورده شده است.

هنگامی که تئوری الکتروودهای مختلط را در مورد فلزات فعال - غیر فعال بکار می‌بریم، شکل S منحنی‌های پولاریزاسیون آندی این فلزات غالباً باعث نتایج غیر عادی می‌شود. موقعی که یک فلز فعال - غیر فعال در معرض یک محیط خورنده مثل یک محلول اسیدی قرار می‌گیرد، حالت‌های مختلفی ممکن است بوجود آید. شکل ۲۷-۹ سه حالت ممکن را نشان می‌دهد. در این شکل واکنش‌های احیاء با پولاریزاسیون اکتیواسیون نشان داده شده‌اند. لکن بایستی توجه نمود که بحث زیر کلی است و بستگی به شکل منحنی‌های پولاریزاسیون کاتدی ندارد. شکل ۲۷-۹ یک واکنش احیاء مثل آزاد شدن



شکل ۹-۲۶ تأثیر درجه حرارت و غلظت اسید بر انحلال آندی یک فلز فعال - غیر فعال



شکل ۹-۲۷ رفتار یک فلز فعال - غیر فعال در شرایط خورنده

هیدروژن را با سه دانسیته جریان تبادل می‌دهد. در حالت ۱ تنها فقط یک نقطه تقاطع پایدار بین این دو منحنی وجود دارد، نقطه A که در منطقه فعال قرار دارد و سرعت خوردگی بالایی مشاهده می‌گردد. حالت ۱ مشخصهٔ تیتانیم در اسید سولفوریک یا کلریدریک رقیق فاقد اکسیژن است. تحت این شرایط تیتانیم به سرعت خورده می‌شود و نمی‌تواند غیر فعال گردد. حالت ۲ مخصوصاً خیلی جالب توجه است زیرا سه نقطه تقاطع وجود دارد که در هر کدام جمع کل سرعت احیاء با یکدیگر مساویست. این نقاط با A, B, C, D نشان داده شده‌اند. اگر چه اصول اساسی تئوری پتانسیلهای مختلط در مورد این سه نقطه صدق می‌کنند (سرعت اکسیداسیون مساوی سرعت احیاء) ولی نقطه C از نظر الکتریکی ناپایدار بوده و در نتیجه سیستم نمی‌تواند در این نقطه قرار گیرد. در نتیجه فقط D و B پایدار هستند. B در منطقه فعال قرار دارد و سرعت خوردگی بالاست، در حالیکه D در منطقه غیر فعال قرار دارد و سرعت خوردگی پائین است. سیستم می‌تواند در هر کدام از این دو حالت وجود داشته باشد. کرم در اسید سولفوریک عاری از اکسیژن و آهن در اسید نیتریک رقیق نمونه‌ای از این رفتار می‌باشند. یعنی هر دو حالت فعال و غیر فعال تحت شرایط محیطی یکسان می‌توانند پایدار باشند. انحلال غیرعادی آهن در اسید نیتریک رقیق در اثر خراش سطح آن، در اثر انتقال از حالت غیر فعال به فعال است (نقطه B به D).

در حالت ۳ تنها یک نقطه پایدار وجود دارد و آن نقطه E در منطقه غیر فعال می‌باشد. در چنین سیستمی، فلز یا آلیاژ غیر فعال شده و در همان حالت باقی می‌ماند. این سیستم نمی‌تواند فعال شود و همیشه سرعت خوردگی آن خیلی کم خواهد بود. فولادهای زنگ‌زن و تیتانیم در محلولهای اسیدی حاوی مواد اکسیدکننده مثل نمکهای فریک یا اکسیژن حل شده و همچنین آهن در اسید نیتریک غلیظ (شکل A ۲۴-۹) مثالهایی از این حالت می‌باشند.

از نقطه نظر مهندسی، حالت ۳ مطلوب‌ترین حالت است. این سیستم، غیر فعال بوده و با سرعت خیلی کمی خوردگی ادامه خواهد یافت. در حالت ۲ اگر چه غیر فعال شدن امکان پذیر است، لکن این حالت خاص مطلوب نیست. در حقیقت از بین سه حالت فوق این حالت از همه نامطلوب‌تر است، زیرا انتقال غیر منتظره از حالت غیر فعال به حالت فعال در اثر خسارت سطحی یا فاکتورهای مشابه آن منجر به خوردگی سریع خواهد شد. انهدامهای عملی از این قبیل خیلی متداول می‌باشد. متداول‌ترین آنها

فولادهای زنگ‌نزن در معرض محلولهای اسیدی اکسیژن دار یا محلولهای اسیدی حاوی مواد اکسید کننده می‌باشد. در آزمایشات اولیه خوردگی که نمونه‌ها خیلی با دقت مورد آزمایش قرار می‌گیرند، غالباً مشاهده می‌شود که تمام نمونه‌ها در حالت غیر فعال قرار دارند. لکن، موقعی که یک واحد شیمیایی با یک قطعه از آن آلیاژ ساخته می‌شود و نصب می‌گردد. خسارات سطحی باعث انتقال از حالت غیر فعال به فعال می‌گردد. در حالت ۱ سرعت خوردگی بالاست، لکن چون سرعت خوردگی ثابت است، پیش‌بینی‌ها بر اساس مطالعات آزمایشگاهی و پیلوت پلانت، دقیق‌تر از حالت ۲ می‌باشند.

بررسی شکل ۲۷-۹ اهمیت موقعیت ماکزیمم جریان یا دماغه منحنی پولاریزاسیون آندی را نشان می‌دهد. حالت غیر فعال مطلوب موقعی بوجود می‌آید که منحنی پولاریزاسیون کاتدی با دماغه مزبور متقاطع نباشد. در پتانسیل اولیه غیر فعال شدن، سرعت جریان کاتدی بایستی مساوی یا بزرگتر از سرعت انحلال آندی باشد تا حالت غیر فعال مطلوب بوجود آید. در نتیجه می‌توان گفت که یک فلز یا آلیاژ با دانسیته جریان آندی بحرانی کمتر و پتانسیل اولیه غیر فعال کمتر با سهولت بیشتری غیر فعال می‌گردد. ملاحظه می‌شود که اطلاع از رفتار آندی یک فلز یا آلیاژ می‌تواند برای تعیین کمی سهولت غیر فعال شدن و نهایتاً مقاومت خوردگی آن بکار رود. این روش ارزیابی مقاومت خوردگی فلزات و آلیاژها در فصل ۱۰ مفصل‌تر مورد بحث قرار خواهند گرفت.

منابع پیشنهادی

- Bockris, J.O. M., and A. K. N. Reddy : *Modern Electrochemistry*, Plenum Press , New York, 1970.
- Glasstone, S.: "*Introduction to Electrochemistry*," Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.J., 1942.
- Pourbaix, M. J. N.: "*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*," Pergamon press, New York, 1966.
- Rapp, R. A.: *Metallic Corrosion*, NACE, 1985, Translation of German book *Die Korrosion* by Helmut Kalshe.
- Wagner, C., and W. Traud: *J. Electrochem.* 44:391 (1983).
- Stern, M., and A. L. Geary: *J. Electrochem. Soc.*, 104:56 (1957)
- _____ : *J. Electrochem. Soc.*, 105:638 (1958).

۹-۱۲ مکانیزمهای رشد و شکست پوسته های غیر فعال

به خاطر اهمیت پدیده غیر فعال شدن در حفاظت فلزات و آلیاژهای صنعتی مهم در برابر خوردگی، در یکصد سال گذشته تلاشهای گسترده ای برای روشن کردن مکانیزم(های) رشد و شکست پوسته های غیر فعال انجام گرفته است. مقالات بسیاری در این رابطه وجود دارد و در اینجا هدف این نیست که یک بررسی جامع در این زمینه ارائه شود. بجای آن، فقط بعضی از مدلهای جدیدتر مورد بحث قرار می گیرند و علاقمندان برای اطلاعات جامع تر به مراجعی که در انتهای این قسمت داده شده، رجوع نمایند.

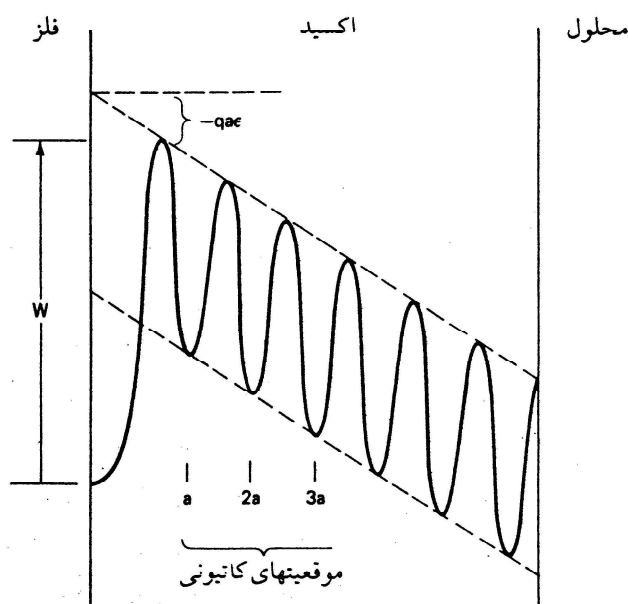
علیرغم تلاشهای بسیار زیاد، اطلاعات نسبتاً کمی در باره خواص الکترونیکی و فیزیکی پوسته های غیر فعال وجود دارد. لکن معلوم شده است که بسیاری از پوسته ها، اگر نه همه آنها بر طبق قانون سرعت لگاریتمی (۹-۱۸) یا قانون لگاریتمی معکوس (۹-۱۹) رشد می کنند.

$$L = A + B \ln t \quad (9-18)$$

$$\frac{1}{L} = C - D \ln t \quad (9-19)$$

که در این روابط L ضخامت پوسته و A, B, C, D ثوابت هستند. بعلاوه، بسیاری از پوسته های غیر فعال اثرات نوری^(۱) از خود نشان می دهند که تنها با اطلاق خواص نیمه هادی پوسته قابل توجیه است. در حقیقت، این نظریه که پوسته های غیر فعال نیمه هادیهایی شدیداً ناخالص و تحت تأثیر میدان الکتریکی قوی هستند در حال توسعه است. یکی از اولین مدلهای رشد پوسته های غیر فعال بوسیله مات و کابرا^(۲) پیشنهاد شده است. در این مدل فرض شده: (۱) رشد پوسته بوسیله انتقال کاتیونها از پوسته به فصل مشترک پوسته - محلول یعنی جایی که با الکترولیت ترکیب می شود صورت می گیرد (۲) نفوذ کاتیونها از طریق پوسته بوسیله میدان الکتریکی قوی تسریع می شود قدرت میدان الکتریکی در سرتاسر پوسته ثابت بوده و برابر است با Φ_f/L ، که Φ_f کل افت پتانسیل در طول پوسته است. در شرایط پتانسیواستاتیکی Φ_f ثابت است و (۴)

مرحله کنترل کننده سرعت برای رشد پوسته خارج شدن کاتیونهای فلزی از فلز بداخل پوسته می باشد. دیاگرام انرژی برحسب فاصله مربوط به مرحله آخر در شکل ۹-۲۸ نشان داده شده است، توجه کنید مانع انرژی برای ورود اولیه کاتیونها بداخل پوسته بزرگتر از حرکت بعدی در داخل پوسته می باشد. همچنین توجه کنید که سطح انرژی پتانسیل بخاطر میدان الکتریکی به طرف پایین است. فرضیاتی که ذکر شد منجر به رابطه دیفرانسیل (۹-۲۰) برای قانون سرعت رشد گردید:



شکل ۹-۲۸ دیاگرام انرژی پتانسیل برای حرکت کاتیون از طریق یک پوسته اکسیدی با فرض اینکه وارد شدن کاتیون از فلز بداخل پوسته کنترل کننده سرعت است.

$$\frac{dL}{dt} = N\Omega v \exp\left[\left(-W + \frac{qa\phi_f}{2L}\right) / kT\right] \quad (9-20)$$

در این رابطه N مقدار کاتیونهای متحرک در واحد سطح، Ω حجم مولکولی هر کاتیون، γ فرکانس ارتعاشی، W انرژی اکتیواسیون وارد شدن کاتیونها بداخل پوسته، q بار الکتریکی کاتیون، a فاصله پرش، و kT انرژی حرارتی است. این معادله را می‌توان انتگرال گیری کرد که با تقریب منجر به قانون سرعت لگاریتمی می‌شود:

$$\frac{1}{L} = C - D \ln t \quad (9-21)$$

$$C = \frac{2}{qa\phi_f} \left\{ W - kt \ln \left[\frac{2(W - 39kT)^2 N\Omega v}{\phi_f a q k T} \right] \right\} \quad (9-22)$$

$$D = \frac{2kT}{qa\phi_f} \quad (9-23)$$

مدل مات - کابرا بطور گسترده‌ای برای توجیه رشد پوسته‌های اکسیدی روی سطوح فلزات بکار رفته است. لکن، این مدل مقادیر غیر واقعی برای فاصله پرش a بدست می‌دهد، و مطالعاتی که بعد از پیشنهاد این مدل صورت گرفته نشان می‌دهند که پوسته‌های غیر فعال با حرکت آنیونها از طریق پوسته به فصل مشترک فلز - پوسته، جایی که با فلز واکنش انجام می‌دهد صورت می‌گیرد.

در ۱۹۷۰، مات و فلنر^(۱)، مدل اصلی را تغییر دادند و فرض کردند که دیفوزیون آنیون مسئول رشد پوسته بوده، مرحله کنترل کننده سرعت وارد شدن آنیون از محیط بداخل پوسته در فصل مشترک پوسته - محلول است، و اینکه انرژی اکتیواسیون مرحله کنترل کننده سرعت با افزایش ضخامت افزایش می‌یابد ($W = W^0 + \mu L$). این فرضیات منجر به معادله دیفرانسیل زیر برای قانون سرعت گردید:

$$\frac{dL}{dt} = N\Omega v \exp\left[\left(-W^0 - \mu L + \frac{qa\phi_f}{2L}\right) / kT\right] \quad (9-24)$$

که پس از انتگرال گیری قانون رشد لگاریتمی را بدست می دهد:

$$L = A' + B' \ln(t + t_0) \quad (9-25)$$

که در این رابطه

$$A' = \frac{kT}{\mu} \left[\ln\left(\frac{\mu}{kT}\right) + \ln N\Omega v - \frac{W^c}{kT} + \frac{qa\varepsilon}{2kT} \right] \quad (9-26)$$

$$B' = \frac{kT}{\mu}$$

و $\varepsilon = \frac{\Phi_f}{L}$ ، اعتراض اصلی به این مدل آن است که شواهد آزمایشی نشان می دهند که:

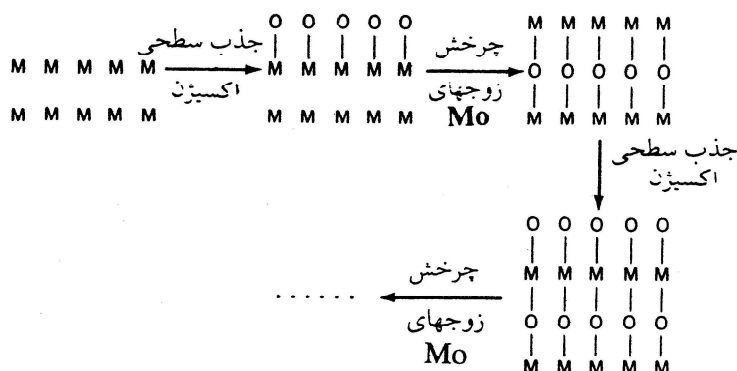


واکنش فصل مشترک سریع انجام می شود (یعنی تعادل سریعاً حاصل می شود) بطوریکه وارد شدن آنیون از محیط بداخل پوسته نمی تواند مرحله کنترل کننده سرعت باشد. ساتو و کوهن^(۱) بر اساس کارهای آزمایشگاهی خود در مورد رشد پوسته ای غیر فعال روی آهن در محلولهای فربورات، مکانیزم تعویض جا را پیشنهاد کردند (شکل ۹-۲۹) تا قانون تجربی زیر را توجیه کنند.

$$i = k' \exp(mV_{app} - Q_i/n) \quad (9-28)$$

در این رابطه i جریان، V_{app} پتانسیل اعمال شده، Φ_i بار تجمع یافته (متناسب با L) و dh n اعداد ثابت هستند. این معادله را می توان انتگرال گیری کرد تا قانون لگاریتمی بصورت زیر بدست آید.

$$L = A + B \ln(t + t_0) \quad (9-29)$$



شکل ۹-۲۹ دیاگرام شماتیکی مکانیزم تعویض جا برای رشد پوسته اکسیدی روی سطح فلز

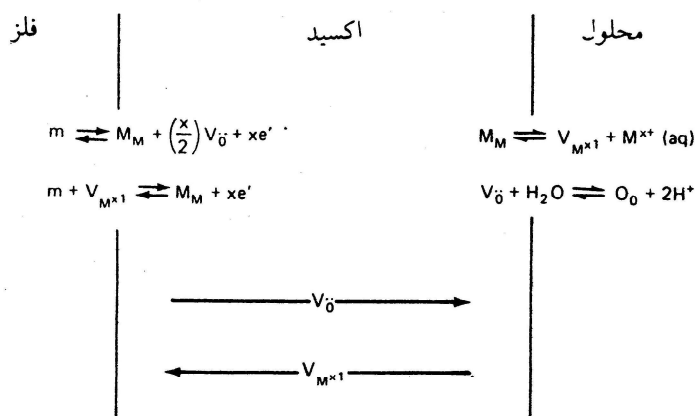
که در این رابطه A, B توابعی از پارامترهای مختلف هستند (به مقاله ساتو ونوتویا^(۱) رجوع شود) این مدل مستلزم چرخش همگام زوجهای MO می باشد؛ واقعه ای که با ضخیم شدن پوسته احتمال آن کمتر و کمتر می شود. ولی فرام هولد^(۲) این مدل را باز هم توسعه داده و استدلال می کند که مکانیزم تعویض جا حتی برای پوسته های نسبتاً ضخیم امکان پذیر است.

در سالهای اخیر، چاو^(۳) و همکاران مدل نواقص نقطه ای را برای رشد و شکست پوسته های غیر فعال ارائه داده اند. اساس این مدل آن است که پوسته ها را ساختمانهایی که بشدت معیوب هستند در نظر می گیرند که نواقص اصلی را جاهای خالی کاتیونی (V_M^{2+}) و جاهای خالی آنیونی (V_O)، الکترونها (e^-) و حفره ها (h^+) تشکیل می دهند. واکنشهای مختلفی که بین این اجزاء در فصل مشترک فلز-پوسته و پوسته-محلول واقع می شود را تعادلی فرض می کنند (شکل ۹-۳۰)، بدینصورت که هنگام رشد پوسته

1- N.sato and T.Notoya , *J. Electrochem.Soc.*,vol 114:585(1967).

2- Fromhold

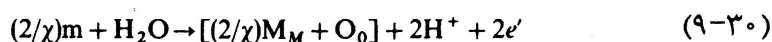
3- C. Y. Chao etal., *J. Electrochem. Soc.* vol.128:1187(1981) Vol.129 :1874 (1982).



شکل ۹-۳۰ فرایندی که هنگام رشد آندی پوسته‌های غیر فعال واقع می‌شود
بر طبق مدل نقص نقطه‌ای

m = اتم فلز M_M = کاتیون فلز در محل کاتیونی، O_0 = یون اکسیژن در محل آنیونی، V_{MX} =
جای خالی کاتیونی $V_{\ddot{O}}$ = جای خالی آنیونی

جاهای خالی آنیونی در فصل مشترک فلز - پوسته بوجود می‌آیند و در فصل مشترک
پوسته - محلول مصرف می‌شوند. بطرز مشابهی جاهای خالی کاتیونی در فصل مشترک
فلز - پوسته مصرف می‌شوند.



اثر خالص حرکت جاهای خالی آنیونی از فصل مشترک فلز - پوسته به فصل مشترک
پوسته - محلول (یا آنیونها در جهت مخالف). رشد پوسته (داخل کروش) می‌باشد، در
حالیکه حرکت کاتیونها از فصل مشترک پوسته - محلول بداخل سمت فلز فقط منجر به
انحلال فلز می‌شود.



بدین ترتیب، نتیجه می‌گیریم که رشد پوسته بطرف داخل در فاز فلزی توسط حرکت آنیون‌ها از طریق پوسته انجام می‌شود. این نتیجه‌گیری که مستقل از هر فرض ریاضی است، در توافق با مقادیر قابل ملاحظه‌ای تحقیق با استفاده از اتم‌های ردیاب است که در سال‌های اخیر صورت گرفته است.

شاید بحث انگیزترین فرض در این مدل آن است که قدرت میدان الکتریکی در داخل پوسته ثابت بوده و مستقل از ضخامت پوسته و ولتاژ اعمال شده است، حتی تحت شرایط پتانسیواستاتیکی. این حالت بدین جهت فرض شد که قدرت میدان $(N10^6 \text{ V/cm})$ آنقدر بالا است که احتمالاً پوسته در شرف تجزیه الکتریکی است. بدین ترتیب، بوسیله مطالعات اخیر به روش امپدانس AC تأیید شده است. (چاو و همکاران ۱۹۸۲ به پاورقی قبلی مراجعه شود). فرض دیگری که متفاوت از فرضیات بکار رفته در مدل‌های قبلی است، آن است که افت پتانسیل در فصل مشترک پوسته - محلول تابع خطی از ولتاژ اعمال شده (V_{ext}) و pH می‌باشد؛ یعنی:

$$\phi_{F/S} = \alpha V_{ext} + \beta pH + \phi_{F/S}^0 \quad (9-32)$$

ارز یابی α برای پوسته‌های غیر فعال روی آهن و نیکل در محلول‌های بورات و فسفات نشان می‌دهد که بیشتر از ۷۰٪ ولتاژ اعمال شده در طول فصل مشترک پوسته - محلول ظاهر می‌شود تا در طول پوسته. این یافته مهمی است، زیرا مدهای قبلی فرض کرده‌اند که تمام افت پتانسیل در طول خود پوسته اتفاق می‌افتد. حل ریاضی مدل نقص نقطه‌ای قانون سرعت انتگرال زیر را بدست می‌دهد:

$$\exp(2KL) - 2KL - 1 = 2KA(B-1)t \quad (9-33)$$

در این رابطه $k = \frac{F \varepsilon}{RT}$ قدرت میدان الکتریکی، A, B ثوابتی هستند که بستگی به پارامترهای الکتروشیمیایی و ترمودینامیکی سیستم دارند. برای پوسته‌های ضخیم

($L > 5\text{\AA}$) این معادله به لگاریتمی زیر تبدیل می شود:

$$L = \frac{\ln 2KA(B-1) + \ln t}{2K} \quad (9-34)$$

این مدل در مورد پوسته های غیر فعال تشکیل شده روی آهن و نیکل در محلولهای بورات و فسفات بطور گسترده ای مورد ارزیابی قرار گرفته و معلوم شده است که این رابطه توصیف کمی پدیده رشد پوسته را فراهم می آورد. این مدل در حال توسعه برای جوابگویی در زمینه خواص نیمه هادی پوسته های غیر فعال و همچنین پدیده جریانهای نوری^(۱) می باشد. مقدار قابل ملاحظه ای تحقیق در زمینه شکست پوسته های غیر فعال، بویژه در محلولهای هالیدی صورت گرفته و مقالات تحقیقاتی عامی در این رابطه وجود دارد^(۲). مدلهای مختلفی برای توجیه شکست لایه غیر فعال و در نتیجه شروع خوردگی حفره ای پیشنهاد شده است، بعضی از این مدلها عبارتند از:

تئوری جذب رقابتی یون، تئوری یون کمپلکس، تئوری نفوذ یون، تئوری شیمیایی و مکانیکی، و مدل نقص نقطه ای.

در تئوری نقص نقطه ای لین و همکاران (۱۹۸۱) شروع حفره دار شدن، ناشی از تجمع جاهای خالی کاتیونی برای تشکیل حفره ای از جاهای خالی کاتیونی در فصل مشترک فلز-پوسته تلقی می شود (شکل ۳۱-۹). موقعیکه حفره به اندازه بحرانی رسید، ناپایداری مکانیکی واقع شده و حفره دار شدن شروع می شود. علت حرکت و تجمع جاهای خالی کاتیونی در طول پوسته جذب یونهای هالیدی بداخل جاهای خالی اکسیژن در فصل مشترک پوسته - محلول می باشد:

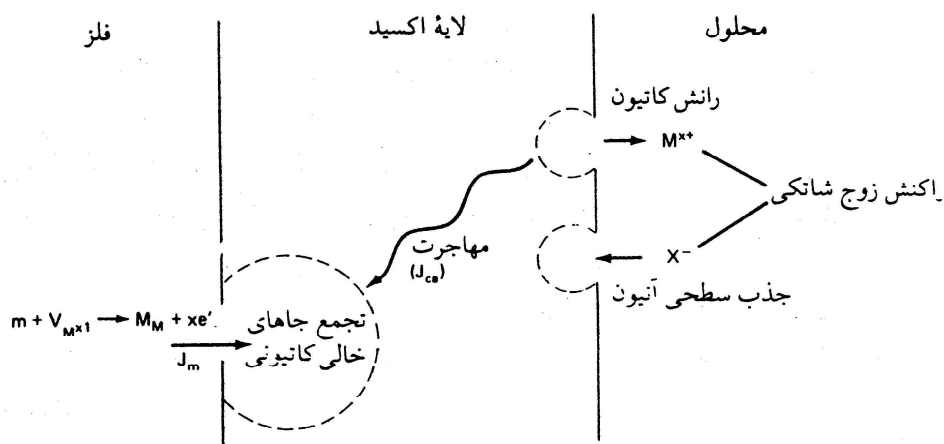


و بدنبال آن واکنش زوج شاتکی:



1- Photo current

2- L. F. Lin, C.Y. Chao, and D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 128: 1195(1981); M. Janik-Czachor, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 128:513c (1981).



شکل ۹-۳۱ فرایندهایی که طبق مدل نقص نقطه‌ای منجر به شکست پوسته‌های غیر فعال می‌شوند.

برای تولید جاهای خالی کاتیونی اتفاق می‌افتد. حل ریاضی این مدل منجر به رابطه زیر برای پتانسیل بحرانی شکست پوسته (V_c) و زمان شروع (t_{ind}) می‌گردد:

$$V_c = \frac{4.606RT}{\chi F \alpha} \log \left(\frac{J_m}{J^0 u^{-x/2}} \right) - \frac{2.303RT}{\alpha F} \log a_x \quad (9-37)$$

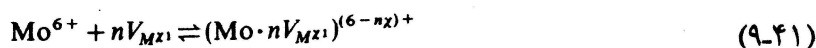
$$t_{ind} = \xi' \left[\exp \left(\frac{\chi F \alpha \Delta V}{2RT} \right) - 1 \right]^{-1} + \tau \quad (9-38)$$

$$V = V - V_c \quad (9-39)$$

$$\xi' = \xi / J^\circ u^{-x/2} [Cl^-]^{x^2} \exp\left(\frac{\chi F \alpha V_c}{2RT}\right) \quad (9-40)$$

در این رابطه، ϵ ، J_m° و μ ثوابت هستند، α در معادله (۹-۳۲) تعریف شده است و a_x اکتیویته یون هالوژن X^- در محلول می باشد. این معادلات در مورد شکست پوسته های غیر فعال آهن و نیکل در محلولهای کلردار بطور کمی جوابگو هستند. (لین و همکاران ۱۹۸۱)^(۱) چیزی که از اهمیت ویژه ای برخوردار است این واقعیت است که وابستگی V_c به a_x معادله (۹-۳۲) تنها بوسیله پارامتر α (بقیه ثابت) تعیین می شود، و نیز این پارامتر در مطالعات رشد پوسته مستقلاً تعیین شده است. بنابراین اهمیت کمی معادلات (۹-۳۷) و (۹-۳۸) در توصیف شکست پوسته های غیر فعال شاهدهی است بر صحت مدل پیشنهاد شده.

بالاخره، مدل نقص نقطه ای اخیراً توسعه داده شده است^(۲) تا جوابگوی تاثیر عناصر آلیاژی فرعی، مثل مولیبدن در رفتار حفره دار شدن آلیاژهایی با پایه آهن باشد. معروف است که مثلاً اضافه کردن ۰.۲٪-۱ مولیبدن به فولاد زنگ نزن نوع ۳۰۴، آلیاژی ایجاد می کند (نوع ۳۱۶) که مقاومت بسیار بالایی در برابر حفره دار شدن در محیطهای کلردار دارد. اساس این مدل اندرکنش اتم حل شونده - جای خالی (SVIM) آن است که اتمهای حل شونده ای که بشدت باردار هستند مثل Mo^{+6} می توانند با جاهای خالی کاتیون با بار منفی در داخل پوسته تشکیل کمپلکس دهند.



تجزیه و تحلیل این مدل نشان می دهد که نه تنها تشکیل کمپلکس بلکه غلظت جاهای خالی کاتیونی آزاد در پوسته و ضریب دیفوزیون این عوامل را کاهش می دهد. این دو پدیده هر دو منجر به افزایش پتانسیل شکست و افزایش زمان تأخیر مقدم به شروع حفره دار شدن می شوند. تغییرات در این دو پارامتر در توافق کمی با آزمایش قرار دارند.

1- Lin et al.1981

2- M.Urquidi and D.D.Macdonald, *J. of Electrochem.Soc.* Vol.132,;555(1985).

مراجع:

Cabrera, N. and N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, 12:163 (1948-9).

Fehlner, F.P., and N.F. Mott: *Oxid. Met.*, 2:59 (1970).

Fromhold, A.T.: *J. Electrochem. Soc.*, 127:422 (1980).

Sato, N., and M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, 111:512 (1964).

Vetter, K.: *J. Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967.

Young, L.: *Anodic Oxide Films*, Academic Press, New York, 1961.