

فصل (۱۰)

کاربرد تئوری های مدرن خوردگی

۱-۱۰ مقدمه

تئوری پتانسیل مختلط در مطالعات خوردگی به دلایل زیر مفید است: (۱) امکان پیش بینی رفتار سیستمهای پیچیده را فراهم می کند (۲) برای توسعه و اصلاح روشهای جدید جلوگیری از خوردگی بکار رفته است و (۳) به عنوان اساس روش جدید اندازه گیری سریع سرعت خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است. در این فصل ، مثالهایی از این سه نوع مختلف کار برد مورد بحث قرار می گیرند.

هدف از این فصل نشان دادن ارزش مطالعات الکتروشیمیایی و شیمیائی پدیده خوردگی است. به همین دلیل، صرفاً کاربردهای مهم مختصراً مورد بحث قرار می گیرند. برای اطلاعات بیشتر می توان به مراجع داده شده رجوع کرد. همانطوری که در فصل ۹ گفته شد، انتقال فعال - غیر فعال روش مفید و منحصر بفردی برای تقلیل یا جلوگیری از خوردگی است و بسیاری از کاربردهایی که در این فصل مورد بحث قرار می گیرند

براساس این پدیده غیر عادی قرار دارند.

پیش بینی رفتار خوردگی

غالباً مهندسین خوردگی مواجه با سؤالاتی از این قبیل هستند: تأثیر افزایش درجه حرارت بر عمر تجهیزات چگونه خواهد بود؟ آیا افزایش سرعت حرکت باعث کم شدن یا زیاد شدن سرعت خوردگی می شود؟ اگر دو فلز غیر همجنس بکار رود، آیا بر سرعت خوردگی تأثیر خواهد گذاشت؟ در زیر تأثیر چند متغیر مختلف محیطی از نقطه نظر الکترو شیمیائی بررسی خواهد شد. مثالهای زیر تمام متغیرهای ممکن را نمی پوشانند. بلکه صرفاً برای نشان دادن نحوه کاربرد تئوری پتانسیل مختلط به مسائل خوردگی است.

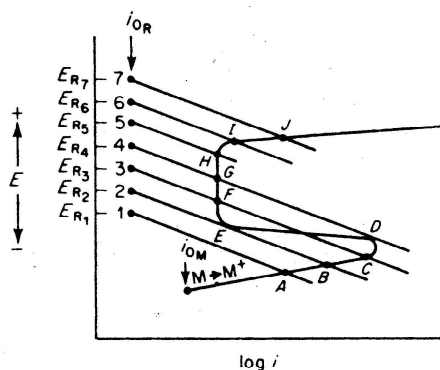
۱۰-۲ اثر مواد اکسیدکننده

اثرات مواد اکسیدکننده در فصل ۲ بحث شده است و به ماهیت الکترو شیمیائی اکسیدکننده ها نیز به طور اختصار در قسمتهای آخر فصل ۹ اشاره شده است. موقعی که یک عامل اکسید کننده به یک سیستم خورنده حاوی یک فلز معمولی اضافه شود سرعت خوردگی افزایش یافته و پتانسیل خوردگی نجیب تر می شود. میزان این تغییرات بستگی به پتانسیل اکسیداسیون - احیاء عامل اکسید کننده و پارامترهای کینتیکی آن دارد (دانستیه جریان تبادلی و ضریب زاویه بتا). رفتار انحلال آندی خاص فلزات فعال - غیر فعال در حضور اکسید کننده ها در شکل ۱۰-۱ داده شده است. عامل اکسید کننده در این شکل می تواند هر کدام از عوامل اکسید کننده مثل یونهای فریک، کوپریک یا کرومات باشد. حالا تأثیر افزایش مقدار عامل اکسید کننده را بحث می کنیم. برای سادگی فرض شده که دانستیه جریان تبادلی در این سیستم ثابت می ماند و تنها اثر افزایش غلظت عامل اکسید کننده، برای تغییر پتانسیل رورسیبل در جهت مثبت بر طبق معادله نرنست (۹-۹) می باشد. افزایش غلظت عامل اکسید کننده از غلظت ۱ تا ۷ بوسیله منحنی های ۱ تا ۷ در شکل ۱۰-۱ نشان داده شده است.

در آغاز فلز M در حالت فعال با سرعت نقطه A خورده می شود. با افزایش غلظت اکسید کننده از ۱ به ۳ سرعت خوردگی افزایش یافته و از A به C می رسد. در این محدوده غلظت عامل اکسید کننده، فلز M مثل یک فلز معمولی عمل می کند. سرعت خوردگی آن با افزایش غلظت اکسید کننده زیاد می شود. در غلظت ۴ پتانسیل خوردگی

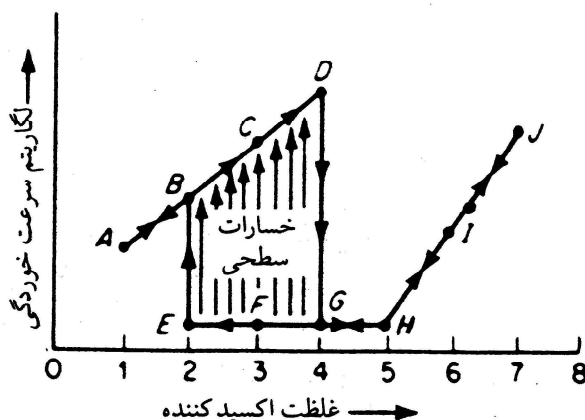
از نقطه D در این حالت فعال به نقطه G در حالت غیر فعال تغییر می‌یابد. این مسئله مستقیماً از تئوری پتانسیل مختلط تبعیت می‌نماید و حالت تعادل پایدار با تقاطع سرعت‌های کلی اکسیداسیون و احیاء بدست می‌آید. با افزایش غلظت اکسیدکننده از ۴ به ۵ فلز در حالت غیر فعال باقی مانده و سرعت خوردگی آن کم و ثابت خواهد بود. با اضافه‌تر شدن غلظت اکسیدکننده تقاطع در منطقه ترانس پسیو اتفاق خواهد افتاد و سرعت خوردگی به سرعت با افزایش غلظت اکسیدکننده افزایش خواهد یافت، این مطلب بوسیله منحنی‌های ۶ و ۷ در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است.

حالا تأثیر کم شدن غلظت اکسیدکننده را در این سیستم بررسی کنیم. فرض کنید فلز M در یک الکترولیت حاوی عامل اکسیدکننده R با غلظت مربوط به منحنی ۷ قرار دارد. در این حالت فلز در منطقه ترانس پسیو با سرعت نقطه J در حال خورده شدن می‌باشد. اگر با رقیق کردن یا جایگزینی الکترولیت غلظت عامل اکسیدکننده را کم کنیم، سرعت خوردگی از J به I تقلیل خواهد یافت. تقلیل بیشتر غلظت عامل اکسیدکننده باعث قرار گرفتن سیستم در حالت غیر فعال، نقاط H، G یا F خواهد شد. با کم شدن غلظت اکسیدکننده و رسیدن آن به منحنی ۲، انتقال از نقطه E به B اتفاق خواهد افتاد و با تقلیل غلظت از ۲ به ۱ سرعت خوردگی از نقطه B به نقطه A تقلیل خواهد یافت.



شکل ۱-۱۰ تأثیر غلظت عامل اکسیدکننده بر رفتار الکتروشیمیایی یک فلز فعال به غیر فعال

تأثیر افزایش و تقلیل غلظت اکسید کننده. در شکل ۱۰-۱ خلاصه شده است به صورت لگاریتم سرعت خوردگی بر حسب غلظت اکسید کننده در شکل ۱۰-۲ مشاهده می شود همانطوری که بحث شد، تغییر سرعت خوردگی هنگام اضافه شدن غلظت عامل اکسید کننده ترتیب A, B, C, D, E, F, G, H, I, J را دنبال خواهد نمود. در اثر تقلیل غلظت اکسید کننده مسیر J, I, H, G, F, E, D دنبال خواهد شد. هیستریزس موجود در شکل ۱۰-۲ در نتیجه واکنشهای الکتروشیمیائی مختلفی است که در شکل ۱۰-۱ نشان داده شده اند. این هیستریزس نشان می دهد که مقدار عامل اکسید کننده برای غیر فعال کردن بیشتر از مقدار لازم برای نگهداری حالت غیر فعال می باشد. بدین ترتیب در شکل ۱۰-۲ غلظت اکسید کننده تا مقدار ۲ نیز برای نگهداری فلز در حالت غیر فعال کافی است. شکلهای ۱۰-۱ و ۱۰-۲ را می توان برای توجیه رفتار فعال - غیر فعال غیر عادی آهن در اسید نیتریک (به قسمت ۹-۱۱ مراجعه شود) بکار برد. موقعی که آهن در اسید نیتریک غلیظ قرار دارد، سیستم در موقعیت محل تلاقی منحنی ۵ یعنی نقطه H در شکل ۱۰-۱ قرار می گیرد. تحت این شرایط سیستم غیر فعال شده و در همان حال باقی



شکل ۱۰-۲ تأثیر غلظت عامل اکسید کننده بر سرعت خوردگی یک فلز فعال - غیر فعال

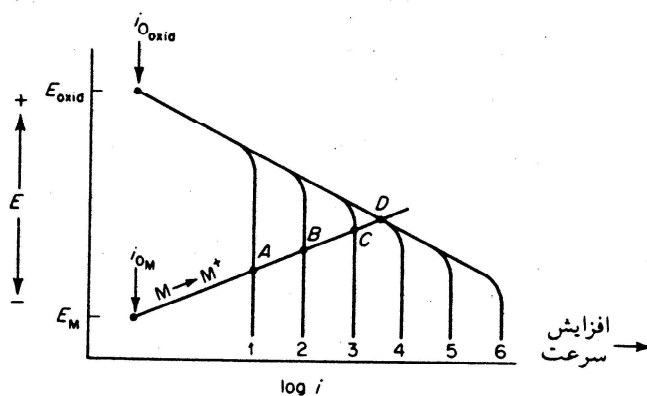
خواهد ماند، حتی اگر سطح آن خراش داده شود. اگر اسید نیتریک رقیق شود، به طوری که هم حالت فعال و هم حالت غیر فعال پایدار باشند (غلظت عامل اکسید کننده بین ۲ و ۴)، در اینصورت خراش دادن یا صدمه زدن سطحی باعث انتقال از حالت غیر فعال به فعال می‌گردد. بحث فوق منجر به قانون مفید و عملی زیر می‌گردد: برای نگهداری فلز در حالت غیر فعال غلظت عامل اکسید کننده بایستی بیشتر یا مساوی مقدار لازم برای غیر فعال کردن باشد. در مثال فوق، این غلظت مربوط به نقطه ۴ یا بیشتر از آن خواهد شد. اگر چه غلظتهای پائین‌تر می‌توانند فلز را در حالت غیر فعال نگه دارند، لکن خسارات سطحی همانطوری که در شکل ۱۰-۲ نشان داده شده است باعث انتقال به حالت فعال می‌گردد. قانون فوق کلی است و در مورد تمام فلزات و آلیاژهای فعال به غیر فعال صادق است و بستگی به شکل انحلال آندی و نوع منحنی‌های کاتدی (احیاء) ندارد.

۱۰-۳ تأثیر سرعت حرکت

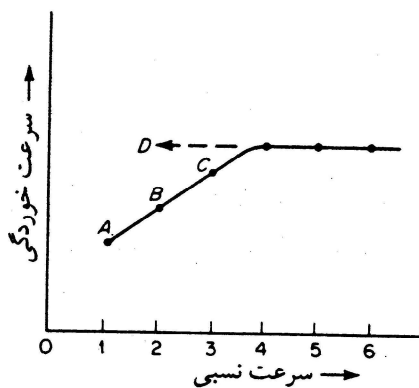
در فصل ۹ نشان داده شد که دانسیته جریان حدی دیفوزیونی با افزایش سرعت حرکت الکترولیت زیاد می‌شود. در شکل ۱۰-۳ سیستمی که واکنش احیاء آن تحت کنترل دیفوزیونی قرار دارد نشان داده است. منحنی‌های ۱ تا ۶ مربوط به دانسیته جریان حدی دیفوزیونی با افزایش سرعت حرکت از ۱ تا ۶ می‌باشند. اثر سرعت حرکت را می‌توان با رسم سرعت خوردگی بر حسب سرعت حرکت الکترولیت به صورت شکل ۱۰-۴ نشان داد. با افزایش سرعت از ۱ تا ۳ سرعت خوردگی از A به C افزایش می‌یابد. لکن، با افزایش بیشتر سرعت واکنش احیاء تحت کنترل اکتیواسیون قرار می‌گیرد. در نتیجه در سرعت‌های خیلی بالا سرعت خوردگی مستقل از سرعت الکترولیت می‌گردد. با افزایش سرعت از ۴ تا ۶ سرعت خوردگی در مقدار D ثابت می‌ماند. غالباً نیز همانطوری که در شکل‌های ۱۰-۳ و ۱۰-۴ نشان داده شده است مشاهده می‌شود که سرعت خوردگی ابتدا بستگی به سرعت الکترولیت دارد، در حالیکه در سرعت‌های بالای الکترولیت، مستقل از این متغیر می‌شود.

از بحث فوق، دو قانون کلی در رابطه با تأثیر سرعت الکترولیت نتیجه می‌شود:

- ۱- سرعت الکترولیت بر سرعت خوردگی یک سیستم با کنترل دیفوزیونی تأثیر می‌گذارد. در سیستم‌هایی که تحت کنترل اکتیواسیون هستند سرعت الکترولیت تأثیری



شکل ۱۰-۳ تأثیر سرعت حرکت بر رفتار الکتروشیمیایی یک فلز معمولی که با یک واکنش کاتدی با کنترل دیفوزیونی خورده می‌شود.

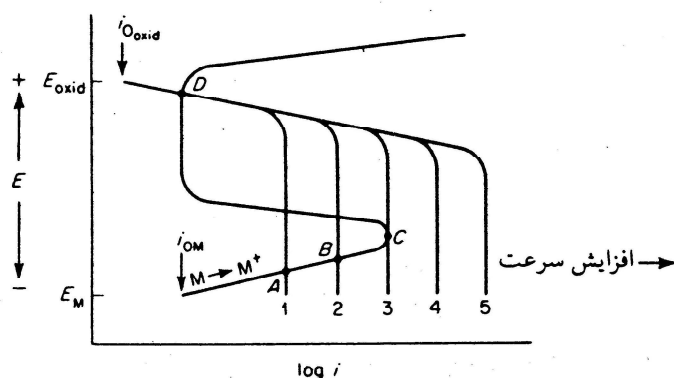


شکل ۱۰-۴ تأثیر سرعت حرکت بر سرعت خوردگی یک فلز معمولی که با کنترل دیفوزیونی خورده می‌شود.

بر سرعت خوردگی سیستم ندارد.

۲- در سیستم‌هایی که تحت کنترل دیفوزیونی هستند، در سرعت‌های خیلی بالای الکترولیت سرعت خوردگی مستقل از آن می‌گردد^(۱)

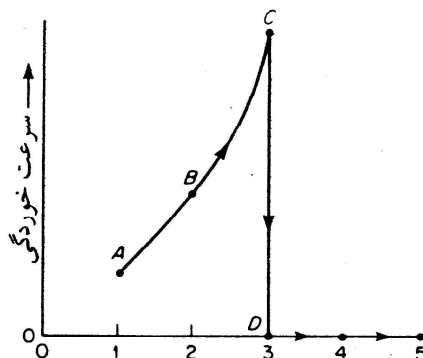
تأثیر سرعت الکترولیت بر یک فلز فعال - غیرفعال در شکل‌های ۱۰-۵ و ۱۰-۶ نشان داده شده است. در این مثال فلز فعال - غیرفعال در یک الکترولیت تحت کنترل کامل دیفوزیونی قرار دارد و منحنی‌های ۱ تا ۵ مربوط به افزایش دانسیته جریان حدی



شکل ۱۰-۵ تأثیر سرعت حرکت بر رفتار الکتروشیمیایی یک فلز فعال - غیرفعال که با کنترل دیفوزیونی خورده می‌شود.

دیفوزیونی با افزایش سرعت است. با افزایش سرعت الکترولیت، سرعت خوردگی در مسیر A، B، C افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر باعث انتقال سریع از نقطه C در منطقه فعال به نقطه D در منطقه غیر فعال می‌شود. این نتایج به صورت سرعت حرکت بر حسب سرعت خوردگی در شکل ۱۰-۶ نشان داده شده است که شبیه مواردی است که در فصل ۲ بحث شده‌اند. اختلاف رفتار یک فلز معمولی و فلزی که انتقال فعال - غیرفعال از خود نشان می‌دهد در برابر سرعت حرکت به خاطر شکل خاص منحنی

۱- در این قوانین از اثرات سایشی و مکانیکی دیگر که در اثر سرعت‌های خیلی بالا ایجاد می‌شود. صرف‌نظر شده است. (به فصل ۳ مراجعه نمائید).



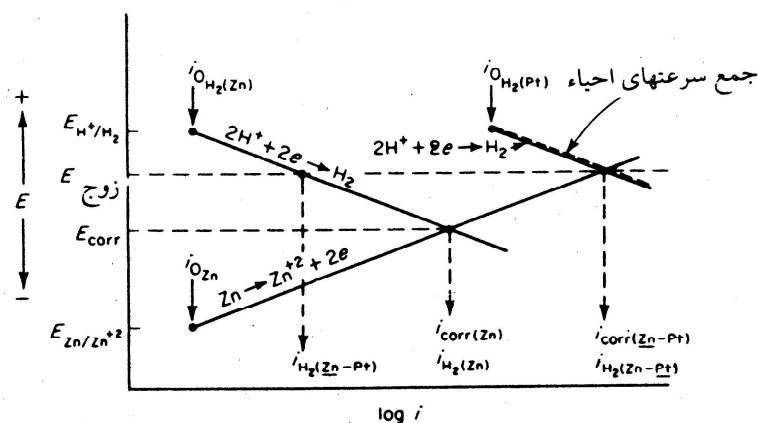
شکل ۱۰-۶ تأثیر سرعت خوردگی یک فلز فعال - غیر فعال که با کنترل دیفوزیونی خورده می شود.

انحلال آندی فلزات فعال - غیر فعال می باشد. این رفتار تمام فلزات فعال - غیر فعال است که در شرایط کنترل دیفوزیونی در حال خورده شدن هستند. به علاوه واضح است که به سهولت غیر فعال شدن یک فلز در اثر افزایش سرعت حرکت، بستگی به دانسیته جریان آندی پحرانی (نقطه C در شکل ۱۰-۵) آن فلز دارد. هر چه دانسیته جریان آندی پحرانی کوچکتر باشد، فلز با افزایش سرعت حرکت راحت تر غیر فعال می شود. این جنبه از فلزات فعال در قسمت ۱۰-۵ بیشتر مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۱۰-۴ تأثیر اتصال به یک فلز

به خاطر مسائل مکانیکی و اقتصادی، تجهیزات مهندسی غالباً از چندین فلز و آلیاژ مختلف ساخته می شوند. همانطور که در فصل ۳ مشاهده شد، اتصال الکتریکی بین فلزات غیر همچنین غالباً منجر به مسائل خوردگی حادی می گردد. تأثیر اتصال به فلز غیر همجنس را می توان با کاربرد تئوری پتانسیل مختلط توضیح داد. ابتدا برای سادگی کوپل گالوانیکی بین یک فلز و یک فلز خنثی را در نظر می گیریم. اگر یک قطعه پلاتین به فلز روی که در داخل محلول اسید عاری از اکسیژن در حال خورده شدن می باشد متصل

کنیم، تصعید هیدروژن با شدت زیادی روی سطح پلاتین انجام می‌شود و آزاد شدن هیدروژن روی سطح فلز روی تقلیل می‌یابد. همچنین سرعت خوردگی فلز روی موقعی که به پلاتین متصل می‌گردد بیشتر می‌شود. این سیستم به طور شماتیکی در شکل ۱۰-۷ نشان داده شده است. سرعت خوردگی روی در اسید فاقد اکسیژن به روش معمول قابل اندازه‌گیری بوده و با $i_{\text{corr}}(\text{Zn})$ مشخص شده است. موقعی که یک قطعه پلاتین با سطح مساوی با سطح فلز روی به آن وصل می‌کنیم، سرعت آزاد شدن هیدروژن برابرست با مجموع سرعت‌های این واکنش روی سطوح الکتروود روی و پلاتین. چون دانسته جریان تبدیلی آزاد شدن هیدروژن روی سطح پلاتین خیلی بالاست و روی سطح روی خیلی کم است، در نتیجه سرعت کلی آزاد شدن هیدروژن تقریباً برابر



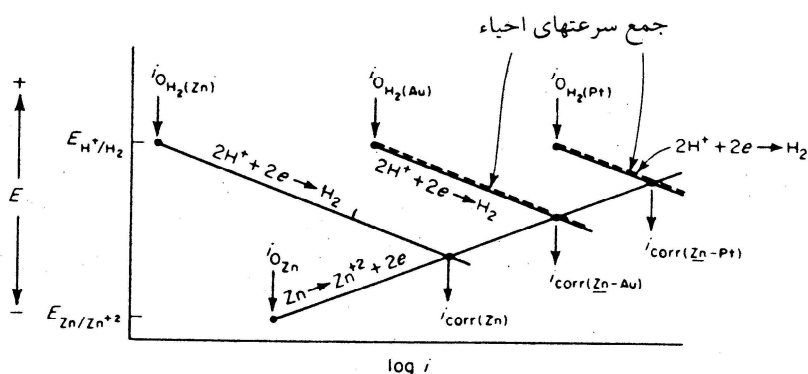
شکل ۱۰-۷ تأثیر متصل کردن روی به پلاتین

است با سرعت آزاد شدن هیدروژن روی سطح پلاتین، شکل ۱۰-۷. این شکل نشان می‌دهد که متصل کردن روی به پلاتین باعث تغییر پتانسیل مختلط از E_{corr} به E_{couple} شده و در نتیجه باعث افزایش سرعت خوردگی از $i_{\text{corr}}(\text{Zn})$ به $i_{\text{corr}}(\text{Zn-Pt})$ و همچنین باعث تقلیل سرعت آزاد شدن هیدروژن روی الکتروود روی از $i_{\text{H}_2}(\text{Zn})$ به $i_{\text{H}_2}(\text{Zn-Pt})$ می‌گردد. سرعت آزاد شدن هیدروژن روی سطح پلاتین، $i_{\text{H}_2}(\text{Zn-Pt})$ خواهد بود. این

نتایج با مشاهدات تجربی که قبلاً اشاره گردید مطابقت دارند. محاسبات گرافیکی مورد استفاده در شکل ۷-۱۰ مشابه توضیحات ارائه شده در فصل ۹ است.

در فصل ۳، سریهای گالوانیکی و نیروی الکتروموتوری ارائه شدند و در باره وجوه مشترک بین آنها به اختصار صحبت شد. این تشابهات باعث شده که عده‌ای این دو را تقریباً معادل یکدیگر فرض کنند، و همچنین از سری نیروی الکتروموتوری برای تعیین شدت خوردگی گالوانیکی استفاده نمایند. از بحث‌های قبلی واضح است که این تصورات غلط می‌باشد، زیرا جدول نیروی الکتروموتوری تحت شرایط رورسیل ترمودینامیکی بدست آمده نمی‌تواند برای پیش بینی سرعت خوردگی بکار رود. همانطوریکه در بالا بدان اشاره شد، افزایش سرعت خوردگی روی در تماس با پلاتین در نتیجه دانسیته جریان تبدالی بالاتر واکنش تصعید هیدروژن روی سطح پلاتین است و به خاطر پتانسیل رورسیل نجیب الکتروپلاتین - پلاتین نیست. برای روشن‌تر کردن این مسئله موقعیت نسبی پلاتین و طلا را در جدول گالوانیکی در نظر بگیرید. پتانسیل رورسیل الکتروپلاتین مثبت‌تر از پلاتین در جدول نیروی الکتروموتوری است در صورتیکه در اکثر سریهای گالوانیکی طلا زیر پلاتین قرار دارد. در شکل ۸-۱۰، تأثیر متصل کردن الکتروپلاتین به طلا و پلاتین با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همانطوریکه قبلاً هم اشاره شده دانسیته جریان تبدالی واکنش تصعید هیدروژن در یک کوپل گالوانیکی با طلا یا پلاتین را می‌توان تقریباً همان سرعت واکنش تصعید هیدروژن روی سطح طلا یا پلاتین فرض کرد. جدول دانسیته جریانهای تبدالی (فصل ۹) نشان می‌دهد دانسیته جریان تبدالی هیدروژن - پلاتین از روی سطح طلا کمتر از روی سطح پلاتین است. بنابراین اگر سطوح مساوی طلا و فلز روی به یکدیگر متصل شوند، افزایش سرعت خوردگی کمتر از موقعی خواهد بود که سطوح مساوی پلاتین و روی به یکدیگر متصل شوند. سرعت خوردگی روی به تنهایی $i_{corr}(Zn)$ است، در اثر اتصال به طلا سرعت خوردگی آن $i_{corr}(Zn-Au)$ افزایش یافته، و در اثر اتصال به پلاتین بمقدار $i_{corr}(Zn-Pt)$ می‌رسد. دلیل اینکه طلا تأثیر گالوانیکی کمتری دارد، پتانسیل رورسیل آن نیست بلکه به خاطر این واقعیت است که دارای دانسیته جریان تبدالی کمتری است.

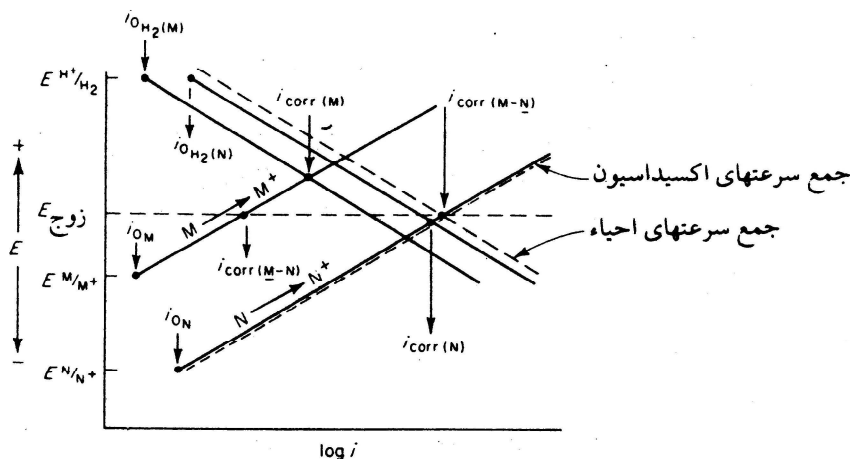
اتصال بین یک فلز با یک فلز خنثی ساده‌ترین مثال خوردگی گالوانیکی است. کوپل بین دو فلز که هر دو تمایل به خوردگی دارند را نیز می‌توان با کاربرد تئوری پتانسیل مختلط بررسی نمود، شکل ۹-۱۰. در این شکل سرعت خوردگی دو فلز قبل و بعد از



شکل ۸-۱۰ مقایسهٔ زوج‌های گالوانیکی روی - پلاتین و روی - طلا

اتصال نشان داده شده است. فلز M دارای پتانسیل خوردگی نجیب‌تری است و دارای سرعت خوردگی $i_{\text{corr}}(M)$ می‌باشد. در حالیکه فلز N، در پتانسیل کمتری با سرعت بالاتر $i_{\text{corr}}(N)$ خورده می‌شود. چنانچه سطوح مساوی از این دو فلز به یکدیگر متصل شوند، پتانسیل مختلط حاصل در نقطه‌ای خواهد بود که کل سرعت اکسیداسیون و کل سرعت احیاء با یکدیگر مساوی باشد. سرعت‌های واکنش‌های مختلف در این سیستم در این پتانسیل قابل تعیین خواهند بود. همانطوریکه در شکل ۹-۱۰ نشان داده شده است، متصل کردن سطوح مساوی این دو فلز به یکدیگر باعث تقلیل سرعت خوردگی فلز M به $i_{\text{corr}}(M-N)$ و افزایش سرعت خوردگی فلز N به $i_{\text{corr}}(M-N)$ خواهد شد.

اندازه نسبی سطوح دو الکترود در یک کوپل گالوانیکی همچنین بر رفتار گالوانیکی تأثیر می‌گذارد. شکل ۱۰-۱۰ تأثیر سطح کاتد را بر رفتار کوپل گالوانیکی پلاتین-روی نشان می‌دهد. در این شکل به جای دانسته جریان، جریان مورد استفاده قرار گرفته است. اگر یک قطعه روی با سطح ۱ سانتیمتر مربع در معرض محلول اسیدی قرار گیرد با سرعت i_A خورده خواهد شد. اگر این قطعه روی به یک قطعه پلاتین با سطح ۱ سانتی متر مربع متصل گردد، سرعت خوردگی آن i_B خواهد شد. لکن اگر الکترود



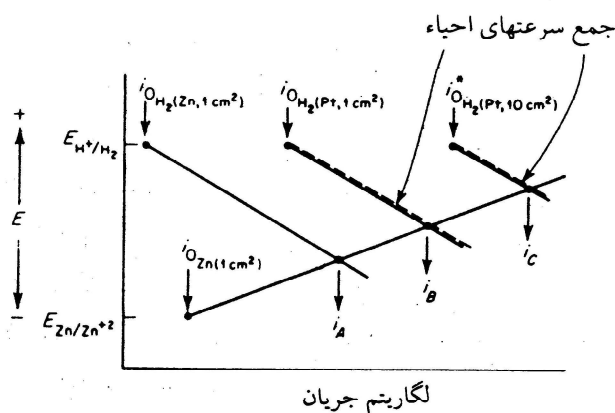
شکل ۹-۱۰ اتصال گالوانیکی بین دو فلز که هر کدام قبل از اتصال با سرعت معین خورده می‌شوند.

پلاتینی با سطح ۱۰ سانتیمتر مربع در نظر بگیریم و مقدار جریان سیستم را رسم کنیم، دانسیته جریان تبدلی آن 10^{-6} برابر دانسیته جریان تبدلی الکتروود با سطح ۱ سانتیمتر مربع خواهد بود. بنابراین افزایش سطح یک الکتروود باعث افزایش جریان تبدلی آن خواهد شد که مستقیماً متناسب با سطح الکتروود خواهد بود.

همانطوریکه در شکل ۱۰-۱۰ دیده می‌شود، با زیادت‌ر شدن سطح پلاتین، سرعت خوردگی بیشتر می‌شود. این نتایج با مشاهدات فصل ۳ مطابقت دارند. با افزایش سطح کاتد در کوپل گالوانیکی، سرعت خوردگی آند افزایش می‌یابد. اگر سطح نسبی آند در یک کوپل گالوانیکی افزایش یابد سرعت خوردگی آن تقلیل می‌یابد.

از بحث‌های فوق، و شکل‌های ۷-۱۰ تا ۱۰-۱۰، در باره خوردگی گالوانیکی به شرح زیر نتیجه‌گیری می‌شود:

۱- اگر دو فلز که هر کدام به تنهایی در حال خورده شدن هستند را به یکدیگر متصل



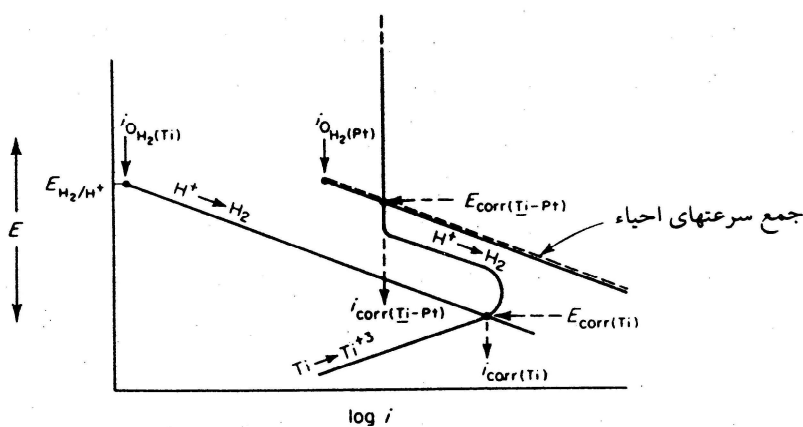
شکل ۱۰-۱ تأثیر نسبت سطح کاتد به آند بر خوردگی گالوانیکی زوج‌های روی - پلاتین

کنیم، سرعت خوردگی فلز با پتانسیل خوردگی فعال تر افزایش یافته و سرعت خوردگی فلز دومی کمتر می‌شود. فلز فعال تر آند و دیگری کاتد خواهد بود. این نتیجه‌گیریها در مورد تمام کوپلهای گالوانیکی صادق بوده و بستگی به سرعت‌های مطلق خوردگی این دو فلز ندارند. بدین ترتیب برای تعیین تأثیر کوپل گالوانیکی، آند بایستی براساس پتانسیل خوردگی تعریف گردد تا سرعت خوردگی.

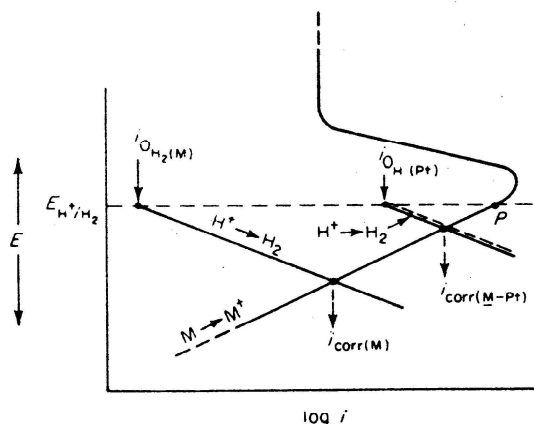
۲- رفتار خوردگی یک کوپل گالوانیکی بوسیله پتانسیل رورسیبل الکترودها، دانسیته جریانهای تبادلی، ضریب زاویه‌های تافل و اندازه نسبی سطوح الکترودهای آن تعیین می‌گردد. رفتار خوردگی گالوانیکی را نمی‌توان صرفاً براساس پتانسیلهای رورسیبل دقیقاً تعیین نمود.

کوپلهای گالوانیکی شامل فلزات فعال - غیر فعال تحت بعضی شرایط ویژگیهای غیر عادی بوجود می‌آورند. سیستم شکل ۱۱-۱۰ را در نظر بگیرید. در این شکل رفتار تیتانیم در محلول اسید قبل و بعد از اتصال به پلاتین نشان داده شده است. تیتانیم به تنهایی در حالت فعال با سرعت $i_{corr}(Ti)$ خورده می‌شود. با متصل کردن آن به الکترو

پلاتین با سطح مساوی، تیتانیم غیر فعال شده و سرعت خوردگی آن به $i_{\text{corr}}(\text{Ti-Pt})$ تقلیل می‌یابد. این سیستم خاص حالت استثناء قانون کلی است که فلز با پتانسیل فعال تر در اثر اتصال گالوانیکی با سرعت بیشتری خورده خواهد شد. این رفتار غیر عادی فقط موقعی اتفاق خواهد افتاد که منطقه غیر فعال فلز از پتانسیل فعالیت نسبت به پتانسیل رورسیبل هیدروژن شروع می‌گردد. در شکل ۱۰-۱۱ تیتانیم در پتانسیل‌های فعالیت نسبت به پتانسیل رورسیبل هیدروژن می‌تواند در حالت غیر فعال باقی بماند. کوپل کردن تیتانیم به پلاتین باعث غیر فعال شدن آن در غیاب اکسیژن و اکسیدکننده‌ها می‌شود. فقط تیتانیم و کرم، خاصیت نشان داده شده در شکل ۱۰-۱۱ را دارند. چنانچه منطقه غیر فعال فلز از پتانسیل‌های نجیب‌تر از پتانسیل رورسیبل هیدروژن شروع شود. اتصال آن فلز به پلاتین در غیاب اکسیژن و اکسیدکننده‌ها باعث افزایش سرعت خوردگی می‌گردد، شکل ۱۰-۱۲. اگر یک الکترود پلاتین بزرگ به فلز M متصل گردد، سرعت خوردگی به نقطه P خواهد رسید. این سیستم نشان دهنده رفتار کوپل‌های آهن-پلاتین در محلول‌های اسیدی



شکل ۱۰-۱۱ غیر فعال شدن تیتانیم با متصل کردن به پلاتین



شکل ۱۰-۱۲ اتصال گالوانیکی بین یک فلز فعال - غیر فعال و پلاتین در محلول اسید فاقد هوا

است. تأثیر کوپل گالوانیکی باتیتانیم و کرم برای کم کردن خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است، این مطلب در قسمت ۷-۱۰ مفصل‌تر مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

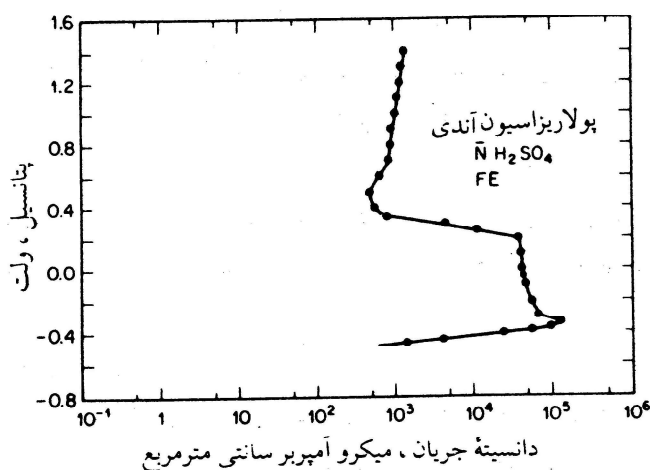
۵-۱۰ ارزیابی آلیاژها

با استفاده از تئوری پتانسیل مختلط، می‌توان از اطلاعات الکتروشیمیایی، رفتار خوردگی آلیاژها را تخمین زد. بسیاری از فلزات و آلیاژهای تجارتی مقاومت خوردگی خود را با غیر فعال شدن بدست می‌آورند، و دو راه کلی برای غیر فعال کردن آنها وجود دارد: اول، اکسیدان کردن محیط برای ایجاد غیر فعال شدن خود بخود، دوم، در بعضی موارد خاص تشکیل زوج گالوانیکی مثلاً در مورد تیتانیم. یکی از متداولترین اکسید کننده‌ها که در عمل وجود دارد اکسیژن است.

اکسیژن در آب و محلولهای آبی خیلی کم حل می‌شود، و در نتیجه احیاء اکسیژن تقریباً ۱۰۰ میکرو آمپر بر سانتیمتر مربع می‌باشد. اگر فلز فعال - غیر فعال در معرض محیط خورنده هوادار قرار گیرد، در صورتی که دانسیته جریان بحرانی آندی آن برابر و یا کمتر

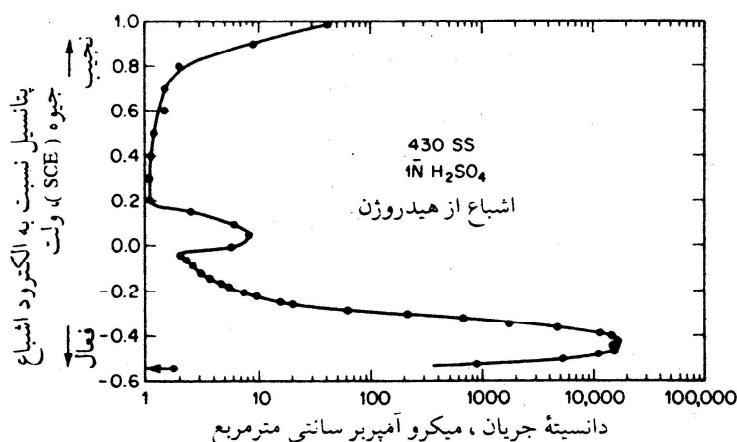
از ۱۰۰ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع باشد بصورت خود بخود غیر فعال خواهد شد. در نتیجه اگر رفتار انحلال آندی فلز یا آلیاژ معلوم باشد می توان پیش بینی کرد که، غیر فعال شدن در محلولهای اکسیژن دار اتفاق می افتد یا خیر.

برای نشان دادن این مطلب، منحنی پولاریزاسیون آندی چند آلیاژ تجارتي که در شکلهای ۱۰-۱۳ تا ۱۶ آمده است را در نظر بگیرید، این نتایج در محلول اسیدسولفوریک رقیق بدست آمده و اگر چه منحنی پولاریزاسیون با اعمال جریان خارجی می باشند، ولی با تقریب خوبی می توان آنها را منحنی های انحلال آندی واقعی این فلزات فرض کرد. منحنی انحلال آندی آهن (شکل ۱۰-۱۳) بادانسیته جریان آندی بحرانی خیلی بزرگ و پتانسیل اولیه غیر فعال شدن خیلی نجیب، نشان می دهد که آهن



شکل ۱۰-۱۳ منحنی پولاریزاسیون آندی پتانسیواستاتیکی آهن در اسید سولفوریک نرمال

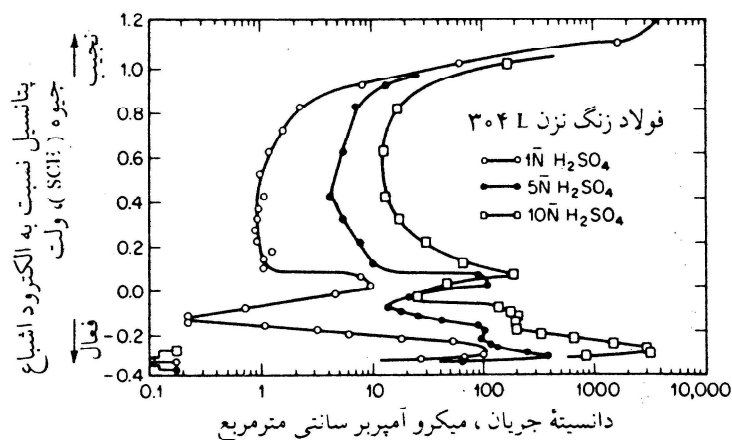
در محلولهای اسیدی بسختی غیر فعال می شود. واضح است که دانسیته جریان حدی دیفوزیونی اکسیژن ۱۰۰ میکروآمپر برای غیر فعال کردن آن کافی نمی باشد. افزودن کرم به آهن با کم کردن دانسیته جریان بحرانی آندی، باعث سهولت غیر فعال شدن آن می شود، شکل ۱۴-۱۰. اگر چه دانسیته جریان بحرانی این آلیاژ آنقدر بالاست که بوسیله اکسیژن حل شده غیر فعال نمی گردد ولی راحت تر از آهن بوسیله عوامل



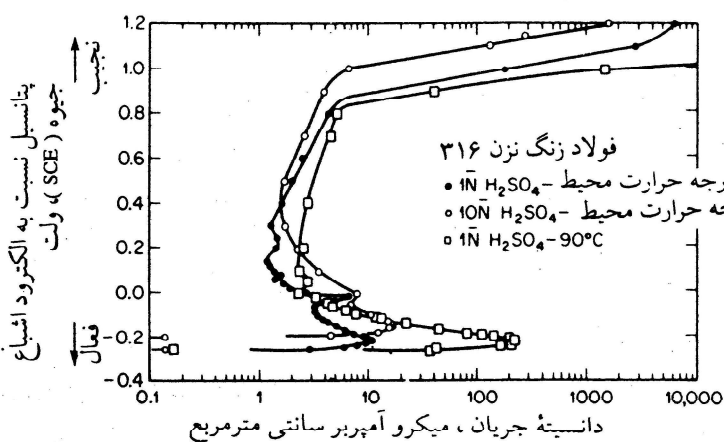
شکل ۱۴-۱۰ منحنی پولاریزاسیون آنودی پتانسیواستاتیکی فولاد زنگ‌زن
۱۸٪ کرم (نوع ۴۳۰) در اسید سولفوریک نرمال

اکسید کننده غیر فعال می‌شود. افزودن کرم و نیکل به آهن سهولت غیر فعال شدن را به شدت افزایش می‌دهد، شکل ۱۵-۱۰. این رفتار عمومی فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۱۸ کرم - نیکل است که در صنایع شیمیایی بکار برده می‌شود. دانشیه جریان آنودی بحرانی حدود ۱۰۰ میکرو آمپر این آلیاژ نشان می‌دهد که در محلول‌های اسیدی اکسیژن‌دار غیر فعال می‌گردد. افزودن مقدار کمی مولیدن به فولادهای زنگ‌زن آستنیتی باعث تقلیل بیشتر جریان بحرانی شده و این آلیاژ بوسیله محلولهایی که با اکسیژن حتی به طور کامل اشباع نشده‌اند غیر فعال می‌گردد، شکل ۱۶-۱۰.

اندازه‌گیریهای آزمایشگاهی اطلاعاتی شبیه شکلهای ۱۳-۱۰ تا ۱۶-۱۰، تا ۳ ساعت برای هر آلیاژی طول می‌کشد و همانطوریکه مطرح شد می‌تواند برای مقایسه کمی خصوصیات خوردگی فلزات و آلیاژها و تعیین تأثیر اضافه شدن عناصر



شکل ۱۵-۱۰ منحنی پولاریزاسیون آنودی پتانسیواستاتیکی فولاد زنگ‌نزن ۱۸٪ کرم - ۸٪ نیکل (نوع ۳۰۴ L) در اسید سولفوریک



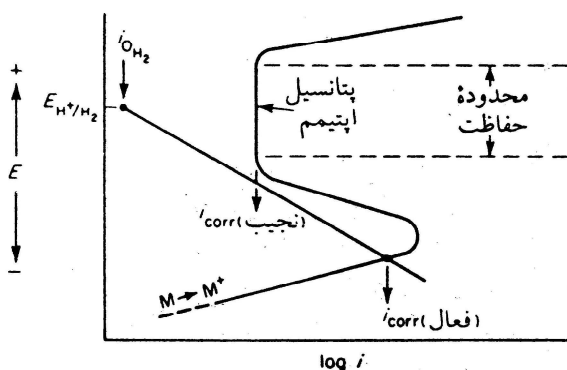
شکل ۱۶-۱۰ منحنی پولاریزاسیون آنودی پتانسیواستاتیکی فولاد زنگ‌نزن ۱۸٪ کرم - ۸٪ نیکل - ۲٪ مولیبدن (نوع ۳۱۶) در اسید سولفوریک

آلیاژی بکار رود. این روشهای الکتروشیمیائی خیلی سریعتر و حساس‌تر از روشهای معمولی آزمایشات خوردگی می‌باشد. برای اطلاع دقیق‌تر از این روشها و کاربرد آنها در ارزیابی و توسعه آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی به منابع ذکر شده در پایان این فصل رجوع شود.

جلوگیری از خوردگی

۶-۱۰ حفاظت آندی

حفاظت آندی یا جلوگیری از خوردگی بوسیله اعمال جریان آندی، ابتکار بندیدی است، و توسعه آن عمدتاً بر اساس اصول کینتیک الکتروود بوده است. برای نشان دادن اصول حفاظت آندی، سیستم شکل ۱۷-۱۰ را در نظر بگیرید. فلز فعال - غیر فعال M در حالت فعال با سرعت $i_{corr}(active)$ در حال خورده شدن می‌باشد. در این مثال خاص تنها حالت فعال پایدار است و فلز نمی‌تواند غیرفعال بشود. مگر اینکه جریان

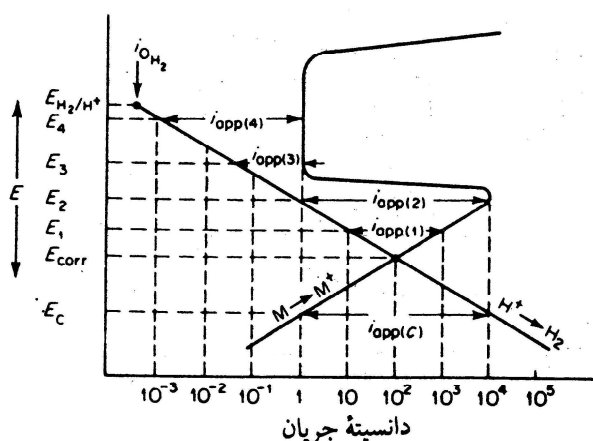


شکل ۱۷-۱۰ دیاگرام شماتیکی نشان دهنده محدوده حفاظت و پتانسیل اپتیمم برای حفاظت آندی یک فلز فعال - غیرفعال

سرعت خوردگی آن به $i_{\text{corr}}(\text{Passive})$ تقلیل پیدا کند. محدوده پتانسیلی که در آن حفاظت آندی عملی است محدوده حفاظت نامیده می شود و مربوط است به منطقه غیر فعال. همانطوریکه در فصل ۶ مطرح شد، پتانسیل یک الکتروود یا یک ساختمان فلزی را می توان بوسیله دستگاهی بنام پتانسیواستات، ثابت نگه داشت. حال مراحمی را که در یک سیستم حفاظت آندی اتفاق می افتد بررسی می کنیم، شکل ۱۸-۱۰. چون بر طبق تئوری پتانسیل مختلط اصل خنثی بودن از نظر بارالکتریکی بایستی برقرار باشد، دانسیته جریان آندی اعمال شده بایستی مساوی اختلاف بین سرعت اکسیداسیون و احیای سیستم باشد. در نتیجه:

$$I_{\text{app}}(\text{anodic}) = i_{\text{oxid}} - i_{\text{red}} \quad (10-1)$$

در این رابطه $I_{\text{app}}(\text{anodic})$ دانسیته جریان آندی اعمال شده می باشد. در شکل ۱۸-۱۰ دانسیته جریان اعمال شده با تغییر پتانسیل سیستم از E_{corr} به E_4 نشان داده شده است. در پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان اعمال شده صفر است چون $i_{\text{oxid}} = i_{\text{red}}$ و سرعت خوردگی ۱۰۰ میکرو و آمپر بر سانتیمتر مربع می باشد. اگر



شکل ۱۸-۱۰ تاثیر اعمال جریان آندی و کاتدی بر رفتار یک سیستم فعال - غیر فعال

پتانسیل را با پتانسیواسات به E_1 افزایش دهیم، دانسیته جریان $1000-10=990$ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع بایستی اعمال شود در و E_p جریان اعمال شده بایستی 10000 میکروآمپر بر سانتیمتر مربع باشد، تا سیستم بتواند در این پتانسیل قرار گیرد، در حالیکه در E_p مقدار جریان اعمال شده $0/9$ میکروآمپر به سانتیمتر مربع تقلیل می‌یابد. در پتانسیل E_p ، جریان اعمال شده حدوداً یک میکروآمپر بر سانتیمتر مربع است که برابر است با سرعت خوردگی در این پتانسیل.

سیستم نشان داده شده در شکل ۱۸-۱۰ را با اعمال جریان می‌توان به طریق کاتدی حفاظت نمود. دانسیته جریان کاتدی برابر است با اختلاف سرعت احیاء و اکسیداسیون:

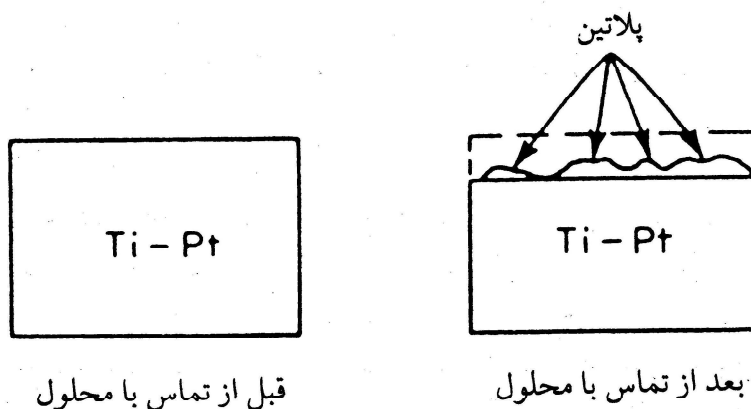
$$i_{app}(\text{cathodic}) = i_{red} - i_{oxid} \quad (10-2)$$

در این رابطه $i_{app}(\text{cathodic})$ دانسیته جریان کاتدی اعمال شده می‌باشد. معادله (۱۰-۲) شبیه معادله (۱۰-۱) می‌باشد و ناشی از اصل بقاء بارالکتریکی است. با کاربرد معادله (۱۰-۲) به سیستم شکل ۱۰-۸، واضح است که اگر بخواهیم پتانسیل را به E_c برسانیم دانسیته جریان کاتدی اعمال شده بایستی $10000 \approx 10000 - 1$ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع باشد. بنابراین دانسیته جریان کاتدی 10000 و دانسیته جریان آندی 1 میکروآمپر بر سانتیمتر مربع نتیجه یکسانی ببار خواهند آورد. این مثال نشان می‌دهد که در محلولهای اسیدی حفاظت آندی خیلی موثرتر از حفاظت کاتدی است.

۱۰-۷ آلیاژ سازی با فلز نجیب

همانطوریکه قبلاً اشاره شد زوج گالوانیکی تیتانیم و کرم باعث غیرفعال شدن آنها حتی در غیاب کامل اکسیژن و مواد اکسیدکننده دیگر می‌شود. با متصل کردن این دو فلز با سطح مناسبی از پلاتین یا فلزات نجیب دیگر با دانسیته جریان تبدیلی بالا برای واکنش آزاد شدن هیدروژن، می‌توان از خوردگی آنها در اسیدهای گرم و غلیظ فاقد مواد اکسیدکننده جلوگیری نمود. اگرچه از زوج گالوانیکی برای جلوگیری از خوردگی این فلزات می‌توان استفاده کرد، ولی این روش مشکلاتی داشته و کاملاً هم قابل اطمینان نیست، چون در شرایط صنعتی ارتباط دو فلز ممکن است قطع گردد. با آلیاژ کردن تیتانیم و کرم با پلاتین این مسئله مرتفع می‌گردد. اگر مقادیر کمی پلاتین به تیتانیم اضافه گردد،

آلیاژ حاصل موقعی که در معرض محیط خورنده قرار بگیرد یک کوپل گالوانیک "اتوماتیک" خواهد بود. در شکل ۱۹-۱۰ نشان داده شده است که آلیاژ اصلی محلول همگنی از پلاتین و تیتانیوم است و در اثر تماس با محیط خورنده تیتانیوم می‌شود زیرا پلاتین تقریباً در تمام محلولهای الکترولیتی خنثی است. در نتیجه، غلظت پلاتین در سطح فلز افزایش یافته و یک زوج گالوانیکی حاصل می‌گردد. بدین ترتیب این آلیاژ موقعی که در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد. در حالت فعال خورده خواهد شد تا موقعی که تجمع پلاتین به اندازه‌ای بشود که باعث غیرفعال شدن گردد. اگر لایه سطحی پلاتین در اثر سایش، از بین برود، پروسس مجدداً تکرار می‌گردد و دوباره تجمع پلاتین در سطح بوجود می‌آید. جدول ۱-۱۰ و ۲-۱۰ نتایج مختلف را نشان می‌دهد. برای حصول نتیجه مطلوب، عنصر آلیاژی نجیب بایستی دارای دانسیته جریان تبدیلی بالایی برای واکنش آزاد شدن هیدروژن بوده و تقریباً در محیط مورد نظر خنثی باشد. توجه کنید فلزات نجیب پلاتین، پالادیم، و رودیم که دارای ویژگیهای فوق‌الذکر هستند، مقاومت خوردگی کرم و تیتانیوم را به شدت افزایش می‌دهند. عناصر دیگر مثل طلا و نقره، اگرچه خنثی هستند، ولی دارای دانسیته جریان تبدیلی کمی برای واکنش تصعید



شکل ۱۹-۱۰ غنی شدن سطحی نسبت به پلاتین موقع خوردگی آلیاژ تیتانیوم - پلاتین

جدول ۱۰-۱ تاثیر عناصر آلیاژی بر مقاومت خوردگی تیتانیم - سرعت خوردگی، mpy

ترکیب اسمی	جوشان H_2SO_4		جوشان HCl	
	۱٪	۱۰٪	۳٪	۱۰٪
Ti	۴۶۰	۳۹۵۰	۲۴۲	۴۵۰۰
Ti = ۰/۵٪ Pt	۲	۴۸	۳	۱۲۰
Ti = ۰/۴٪ Pd	۲	۴۵	۲	۶۷
Ti = ۰/۵٪ Rh	۳	۴۸	۲	۵۵
Ti = ۰/۶٪ Ir	۲	۴۵	۳	۸۸
Ti = ۰/۵٪ Au	۳	-	۹	۱۴۶
Ti = ۰/۳٪ Ag	-	-	-	۴۸۵۰
Ti = ۰/۴٪ Cu	۶۶۰	-	۵۵۰	-

منبع: M. Stern and H. W. W. Wissenberg, *J. Electrochem. Soc.*, 106:759(1959)

جدول ۱۰-۲ تاثیر عناصر آلیاژی بر مقاومت خوردگی کرم - سرعت خوردگی، mpy

ترکیب اسمی	جوشان H_2SO_4		جوشان HCl	
	۱۰٪	۲۰٪	۵٪	۱۰٪
Cr	۱۰۰۰۰۰	D*	۲۵۰۰۰۰	D
Cr + ۰/۵Pt	۳	۱۶	۱	۲۵
Cr + ۰/۵Pd	۲	۱۴	۵۶	D
Cr + ۰/۵Rh	-	۳	۱۱	۴۵
Cr + ۰/۵Ir	-	۲	۱	۲۰
Cr + ۰/۵Au	۶۰۰	۱۹۰۰	D	-
Cr + ۰/۵Ag	۲۶۰۰	-	D	-
Cr + ۰/۵Cu	۴۸۰	۲۷۰۰	D	D

D* = موقع آزمایش حل شد.

منبع: N.D. Greene, C.R. Bishop and M. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, 108:836(1961)

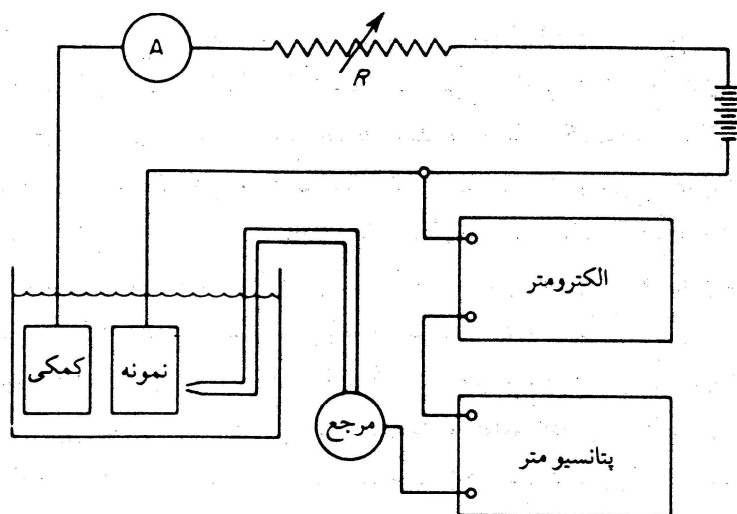
هیدروژن بوده و در تقلیل سرعت خوردگی تاثیر کمتری دارند. نتایج بدست آمده در مورد کرم نسبت به تیتانیم بارزتر است، زیرا کرم در محیطهای اسیدی با سرعت بیشتری نسبت به تیتانیم خورده می شود. همانطوری که مشاهده می شود کاهش سرعت خوردگی ممکن است به حدود ۵ برابر نیز برسد. با اضافه کردن فلزات نجیب به آلیاژهایی که حاوی مقادیر بالایی کرم و تیتانیم هستند اثرات مشابهی حاصل می گردد. بوسیله این روش، فقط کرم و تیتانیم و آلیاژهای آنها را می توان در محلولهای اسیدی عاری از هوا حفاظت نمود. مقاومت خوردگی فلزات فعال - غیرفعال دیگر را در محیطهای اکسیدکننده نیز با افزودن فلزات نجیب می توان بهبود بخشید. بدین معنی که فولادهای زنگ زن حاوی مقادیر کمی پلاتین با سهولت بیشتری در حضور اکسیژن، نمکهای فریک، و عوامل اکسیدکننده دیگر غیرفعال می شوند. لکن در محلولهای فاقد اکسیژن، وجود فلزات نجیب در فلزات فعال - غیرفعال باعث افزایش سرعت خوردگی آنان می گردد. توجه کنید که آلیاژ کردن با فلز نجیب کاملاً بر عکس تئوری کلاسیک خوردگی است. این نظریه نتیجه مستقیم کاربرد تئوری مدرن پتانسیل مختلط در خوردگی می باشد.

اندازه گیری سرعت خوردگی

تئوری پتانسیل مختلط اساس دو روش الکتروشیمیایی تعیین سرعت خوردگی را تشکیل می دهد. این دو روش اکستراپولاسیون تافل و روش پولاریزاسیون خطی نام دارند. در زیر این دو روش به اختصار شرح داده می شود، برای کسب اطلاعات بیشتر به منابع ذکر شده در پایان این فصل رجوع شود.

۸-۱۰ اکستراپولاسیون تافل

این روش اولین با توسط Wagner و Trude برای اثبات تئوری پتانسیل مختلط بکار گرفته شد. در این روش از اطلاعات پولاریزاسیون کاتدی و آندی استفاده می شود. پولاریزاسیون کاتدی بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد، زیرا اندازه گیری آزمایشگاهی آن راحت تر است. در شکل ۲۰-۱۰ دیاگرام شماتیکی روش اندازه گیری پولاریزاسیون کاتدی نشان داده شده است. نمونه فلزی، الکتروکدکار^(۱) نامیده شده و بوسیله الکتروکد



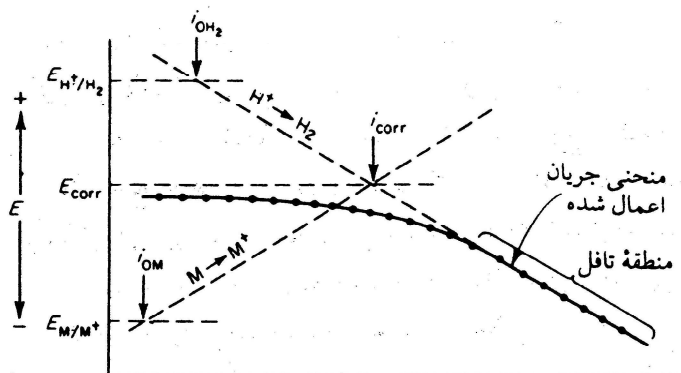
شکل ۲۰-۱۰ مدار الکتریکی برای اندازه گیری پولاریزاسیون کاتدی

کمکی^(۱) که از یک فلز خنثی مثل پلاتین تشکیل شده، جریان کاتدی به آن اعمال می شود و جریان بوسیله آمپر متر A اندازه گیری می شود. پتانسیل نمونه نسبت به یک الکتروود مقایسه بوسیله مدار پتانسیومتر-الکترومتر اندازه گیری می شود. در عمل جریان را با تقلیل مقاومت متغیر R افزایش می دهند، مقادیر مختلف پتانسیل و جریان در یک زمان اندازه گیری می شود. بایستی توجه نمود که شکل ۲۰-۱۰ شماتیکی بوده و اندازه گیری پولاریزاسیون نیاز به دقت عمل فراوانی دارد و تجهیزات آزمایشگاهی در عمل خیلی پیچیده تر از شکل ۲۰-۱۰ می باشند. (به مراجع پایان فصل مراجعه شود).

حال نتایج حاصله از پولاریزاسیون کاتدی فلز M را که در محلول اسیدی بدون اکسیژن قرار دارد، بررسی می کنیم. قبل از اعمال جریان کاتدی، ولتمتر پتانسیل خوردگی نمونه را نسبت به الکتروود مقایسه نشان می دهد. اگر نحوه تغییر پتانسیل الکتروود را بر حسب لگاریتم جریان اعمال شده رسم کنیم، شکل ۲۱-۱۰ بدست می آید. منحنی پولاریزاسیون بوسیله خط نقطه دار نشان داده شده است. روی مختصات نیم لگاریتم در جریانهای کم منحنی خطی نیست، ولی جریانهای بالا خطی می شود. جریان کاتدی اعمال شده برابر است با اختلاف بین جریان مربوط به واکنش احیاء و جریان مربوط به

واکنش اکسیداسیون. با مراجعه به معادله (۲-۱۰) و شکل ۲۱-۱۰، واضح است که در دانسیته جریانهای بالا، جریان اعمال شده با کل جریان واقعی کاتدی مساوی خواهد شد، زیرا جریان آندی مربوطه ناچیز خواهد شد. در عمل، یک منحنی پولاریزاسیون روی مشخصات نیم لگاریتم در تقریباً ۵۰ میلی ولت فعالتر از پتانسیل خوردگی خطی می شود. این منطقه خطی را منطقه تافل می گویند. در شکل ۲۱-۱۰ منحنی های پولاریزاسیون مربوط به آزاد شدن هیدروژن و انحلال فلز به صورت خط چین نشان داده شده اند. می توان دید که در دانسیته جریانهای اعمالی نسبتاً بالا، دانسیته جریان اعمالی و نیز دانسیته جریان خروج هیدروژن با یکدیگر برابر خواهد بود. برای تعیین سرعت خوردگی از این منحنی پولاریزاسیون بدست آمده، منطقه تافل را تا پتانسیل خوردگی اکستراپوله می کنند. در پتانسیل خوردگی، سرعت آزاد شدن هیدروژن و سرعت انحلال فلزی با یکدیگر مساویست و این نقطه سرعت خوردگی سیستم را بر حسب دانسیته جریان بدست می دهد.

تحت شرایط ایده آل، دقت روش اکستراپولاسیون تافل مساوی یا بیشتر از روشهای معمول اندازه گیری تقلیل وزن می باشد. با این روش اندازه گیری سرعتهای



لگاریتم جریان اعمال شده

شکل ۲۱-۱۰ منحنی پولاریزاسیون کاتدی با اعمال جریان یک فلز که با سرعت معینی خورده می شود. برای نشان دادن اکستراپولاسیون تافل

خوردگی خیلی کم عملی بوده و می‌تواند بطور دائم برای کنترل سرعت خوردگی یک سیستم در حین کار بکار رود (بدست آوردن یک منحنی پولاریزاسیون ۱۰ دقیقه یا کمتر طول می‌کشد). اگرچه این روش خیلی سریع و دقیق است، ولی محدودیتهای زیادی برای بدست آوردن نتایج مفید وجود دارد. برای اطمینان از دقت این روش، منطقه تافل را بایستی تا جریانه‌های بیشتری ادامه داد. در بسیاری سیستمها این کار امکانپذیر نیست زیرا با پولاریزاسیون غلظتی و اثرات مختلف دیگر تداخل خواهد نمود. بعلاوه، این روش تنها در سیستمهایی که حاوی یک واکنش احیاء می‌باشند قابل استفاده است. در صورتیکه بیش از یک واکنش احیاء وجود داشته باشد، منطقه تافل نامشخص خواهد شد. بطور خلاصه، روش تافل خیلی مفید است و در بعضی شرایط برای اندازه‌گیری سریع سرعت خوردگی می‌تواند بکار رود.

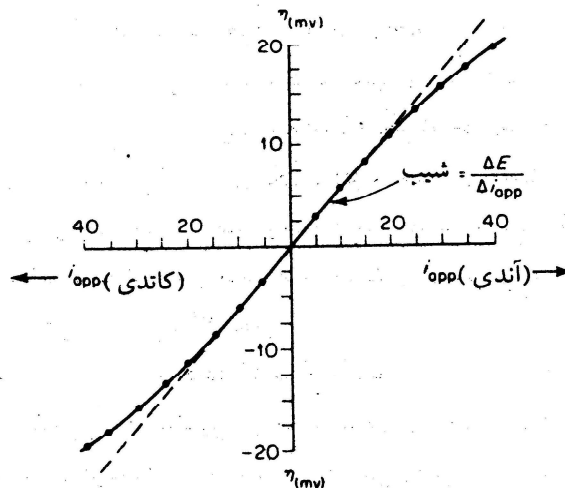
توجه شود که با ادامه دادن اکستراپولاسیون منطقه تافل که در شکل ۲۱-۱۰ نشان داده شده، و تلاقی آن با پتانسیل رورسیل هیدروژن می‌توان دانسیته جریان تبدلی واکنش آزاد شدن هیدروژن را بدست آورد. این روش تعیین دانسیته جریان تبدلی واکنش آزاد شدن هیدروژن و سیستمهای اکسیداسیون و احیاء دیگر است.

۹-۱۰ روش پولاریزاسیون خطی

روش پولاریزاسیون خطی فاقد معایب روش اکستراپولاسیون تافل می‌باشد. مشاهده شده است که در محدوده ۱۰ میلی ولت نجیب‌تر یا فعالتر از پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان اعمال شده تابع خطی پتانسیل الکتروود می‌باشد. این مسئله در شکل ۲۲-۱۰ نشان داده شده است. در این شکل پتانسیل خوردگی به عنوان مرجعی برای اور ولتاژ در نظر گرفته شده و اور ولتاژ بر حسب جریان آندی و کاتدی در سیستم مختصات خطی رسم شده است. این منحنی نشان دهنده اولین ۲۰ میلی ولت منحنی پولاریزاسیون شکل ۲۱-۱۰ می‌باشد. شیب این منحنی پولاریزاسیون خطی بوسیله رابطه زیر به پارامترهای کینتیکی مرتبط است:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2/3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (10-3)$$

که در این رابطه β_a و β_c ضریب زاویه‌های تافل واکنشهای آندی و کاتدی هستند.



شکل ۱۰-۲۲ منحنی پولاریزاسیون خطی با اعمال جریان

واحد $\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}}$ اهم می‌باشد (ولت بر آمپر یا میلی‌ولت بر میلی‌آمپر). اگر مقادیر β های واکنش معلوم باشند با جایگزینی در معادله ۱۰-۳ می‌توان سرعت خوردگی را محاسبه نمود. شیب منحنی پولاریزاسیون خطی E/i_{app} عمده‌تاً بوسیله i_{corr} کنترل می‌شود و به تغییرات β چندان حساس نمی‌باشد. لذا، می‌توان معادله ۱۰-۳ را با یک فرمول ساده‌تری تقریب زد. با فرض مقادیر آندی و کاتدی ۰/۱۲ ولت، مقدار متوسط تمام سیستمهای خوردگی، معادله ۱۰-۳ به صورت زیر خلاصه می‌گردد:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = \frac{0.026}{i_{corr}} \quad (10-4)$$

معادله (۱۰-۴) تقریب بسیار دقیقی از معادله (۱۰-۳) می‌باشد و از آن می‌توان برای اندازه‌گیری سرعت خوردگی یک سیستم بدون داشتن پارامترهای کینتیکی استفاده نمود. این معادله می‌تواند در مورد سیستمهایی که واکنشهای احیا در معرض کنترل

اکتیواسیون یا دیفوزیون ($\beta_c = \infty$) قرار دارند بکار رود و سرعت‌های خوردگی حاصل حداکثر ۳ برابر سرعت‌های واقعی خواهد بود. (به مرجع Stern and Weisert در آخر فصل رجوع شود). اگرچه دقت این تقریب ممکن است در تمام موارد کافی نباشد، ولی معادله ۴-۱۰ روش منحصر بفردی برای اندازه‌گیری سرعت نسبی خوردگی یا تغییرات سرعت خوردگی، مخصوصاً روش پولاریزاسیون خطی بشرح زیر است:

۱- اندازه‌گیری سریع سرعت خوردگی عملی است و می‌تواند برای نظارت بر سرعت خوردگی در محیط‌های صنعتی در حال کار بکار رود.

۲- از این روش‌ها برای اندازه‌گیری دقیق سرعت‌های خوردگی خیلی کم (کمتر از ۱ mpy) که بروش‌های معمول تقلیل وزن یا روش‌های شیمی آنالیتیکی مشکل و خسته کننده می‌باشند می‌توان استفاده کرد و اندازه‌گیری سرعت‌های خیلی کم خوردگی در صنایع هسته‌ای، دارویی، غذایی که مقادیر خیلی کم ناخالصیها و آلودگی مسئله مهمی است مخصوصاً اهمیت دارد.

۳- روش‌های الکتروشیمیایی اندازه‌گیری سرعت خوردگی برای اندازه‌گیری سرعت خوردگی تجهیزات و اسکلت‌هایی که در معرض دید قرار ندارند و نمی‌توان آنها را به طریق معمول بازرسی نمود یا تحت آزمایشات تقلیل وزن معمولی قرار دارد، می‌تواند بکار رود. خطوط لوله‌ها و تانکها و تجهیزات بزرگ کارخانجات مواد شیمیایی مثالهایی از اینگونه موارد می‌باشند.

منابع پیشنهادی

- Banks, W. P., and J. D. Sudbury: *Corrosion*, 19:300t (1963). Anodic Protection.
- Edeleanu, C., *Metallurgia*, 50:113 (1954). Anodic Protection.
- _____: *J. Iron Steel Inst.*, 188:122 (1958). Alloy evaluation. Potentiostatic Polarization methods.
- Evans, S., and E. L. Kohler: *J. Electrochem. Soc.*, 108:509 (1961). Tafel extrapolation, static Polarization methods.
- Greene, N. D.: *Corrosion*, 15:369: (1959). Potentiostatic Polarization methods.
- _____, C. R. Bishop, and M. Stern: *J. Electrochem. Soc.*, 108:836 (1961). Noble metal alloying.

- _____ : *Corrosion*, 18:136t (1962). Alloy evaluation.
- _____ : "*Experimental Electrode Kinetics*," Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N.Y., 1965. Experimental methods.
- LeGault, R. A., and M. S. Walker: *Corrosion*, 19:222t (1963). Linear Polarization
- Mueller. W. A.: *Corrosion*, 19:75t (1963). Alloy evaluation,
- _____ : *Can.J.Technol.* 34:162 (1956) Anodic Protection Praza K.M: *Corrosion* 19:75t (1963) Alloy evaluation
- Stern, M. and H. Wissenberg: *J. Electrochem. Soc.*, 105:638 (1958)/ Tafel extrapolation, linear polarization.
- _____, and E. D. Weisert: *Proc. ASTM*, 59:1280, (1959). Linear Polarization,
- Tomashov. N. D.: *Corrosion*, 14:229: (1958). Noble metal alloying.