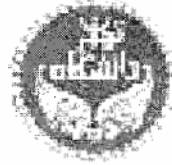


به نام خدا



انجمن اسلامی دانشجویان  
دانشکده مهندسی متالورژی و مواد  
پردیس دانشکده های فنی  
دانشگاه تهران

# الکترو شیمی و خوردگی

## *Corrosion in Materials Engineering*

استاد درس: جناب آقای دکتر محسن صارمی

نویسنده: سرکار خانم فریبا نقدی (۸۱ و ۸۵)

کارشناسی و کارشناسی ارشد

www.Prozheha.ir

توی چهار سالی که تو این دانشکده درس خوندم پیدا کردن جزوه مناسب و منبعی که بتونم از روش جزوه خودمو کامل کنم همیشه یه مشکل اساسی بوده همیشه شب امتحان دنبال جزوه می دوییدم و تازه بعضی اوقات بعد امتحان متوجه می شدم که جزوم کامل نبوده. واسه همین امسال که عضوی از انجمن این دانشکده شدم تصمیم گرفتم تا جزوه های بهتر و تکثیر کنم تا همه بتونن از این جزوه ها استفاده کنن.

تو انتخاب جزوه سعی ام بر این بوده که جزوه ایو انتخاب کنم که اول از همه خط خوب و خوانایی داشته باشه تا همه بتونن بخوننش. همچنین جزوه های انتخابی از لحاظ ترتیب نوشتن و کلاسه بندی مطالب از بهترین جزو های موجود انتخاب شده است.

البته باید این نکته رو بگم که هرچند این جزوه کامله ولی شما رو از نوشتن جزوه سر کلاس معاف نمی کنه. وقتی خودتون جزوه می نویسین مطالب بهتر تو ذهنتون نقش می بنده پس یادتون نره حتمی خودتون هم جزو بنویسین و از این جزوه به عنوان کامل کننده جزوه خودتون استفاده کنین.

این جزوه می تونه به عنوان خلاصه کل مبحث خوردگی و یا خلاصه خوب کتاب مهندسی خوردگی نوشته فونتانا محسوب بشه و برای تمامی دانشجویان کارشناسی و یا کارشناسی ارشد مناسب باشه.

این جزوه نوشته سرکار خانم فریبا نقدی معدل اول ورودی های ۸۱ و ارشد ۸۵ هستن که به دلیل دقت بالا، در عین رعایت اختصار و ذکر تمامی مطالب با خطی خوانا به حق کتابی زیبا تالیف نموده اند.

در آخر هم از همتون می خوام که ایرادات جزوه رو بهمون بگین تا بتونیم جزوه رو بهتر کنیم. پس نظر و پیشنهاد یادتون نره.

بهتام عادل

آبان ۱۳۸۸

انجمن اسلامی دانشجویان دانشکده

مهندسی متالورژی و مواد

www.Prozheha.ir



دکتر محمد علی خان میرزا محمد شاداد  
خورده و آسیداسیون

۱۳۸۱

نیمسال اول سال تحصیلی ۱۳۸۴-۸۵

جلسه اول ، ۱۳۸۴ . ۷ . ۶

References :

- Corrosion Engineering by Fontana & Green
- Corrosion Principles & Prevention by Jones
- Corrosion & Oxidation of Metals by Evans

Journals :

- Material Performance (مجله کاربردی)
- Corrosion (مجله تئوریک)
- Corrosion Science (مجله کاربردی - تئوریک)
- Journal of Electrical Society
- British Corrosion Journal

اتحادیه ملی محققین خوردگی : NACE - در جلسه اول

Corrosion Costs :

خسارات خوردگی

1- Direct

2- Indirect

- Plant Shutdown

توقف کارخانه و محیط صنعتی

- Loss of efficiency

- Loss of products

از دست رفتن محصولات

مثلاً برای تعویض یک لوله‌ی خورده شده در پالایشگاه، باید همدی محتویات لوله‌ها را خالی کنیم.

و یا اگر مس به دلیل خوردگی تانسیسات وارد صابون شود، سرعت فساد آن را افزایش می‌دهد.

- Over design

طراحی اضافی

صرف هزینه‌هایی بابت استفاده از جنس مرغوب‌تر به خاطر خوردگی (مثلاً استفاده از

فولاد زنگ‌نزن به جای فولاد معمولی).

در نظر گرفتن ضریب اطمینان بالاتر در طراحی لوله‌ها به خاطر خوردگی (مثلاً ضخامت

لوله را به جای 5 cm، مجبور می‌شویم 10 cm در نظر بگیریم).

- Fatal accident

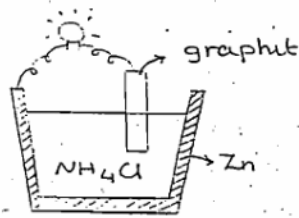
حوادث مرگبار

خوردگی :

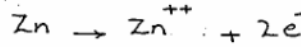
یک پدیده‌ی الکتروشیمیایی است که از واکنش فلز با محیط اطرافش حاصل می‌شود. این

محیط اطراف می‌تواند آب، خاک، آتش، هوا یا مواد شیمیایی باشد.

خوردگی در آتش: مثلاً فولاد در کوره پوسته می‌اندازد.



پس از مدتی ظرف سوراخ میشود و لایه‌ها خاوش می‌گردد.



از روی مقدار الکتریسیته‌ای عبور کرده = جرم روی حل شده را می‌توانیم حساب کنیم.

$$Q = M \dots$$

$$\frac{M}{m} = \frac{Q}{96500}$$

قانون فارادی :

قانون فارادی رابطه‌ی جرم و الکتریسیته

رایجست می‌دهد :  $M = kIt$  : جرم از دست رفته

این

شکل جرم  
ظرفین مقدار از دست رفته

رایجست می‌دهد :

سیستم غوطه‌خوردگی، مبنای ساخت پیل است.

جلسه‌ی دوم ، 1384.7.9 :

از اثر خوردگی ، ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی فلزات افت می‌کند . مثلاً هدایت الکتریکی شان کاهش پیدا می‌کند ( در سطح نقره سولفید و اکسید نقره تشکیل می‌شود ) . جلا و شکل ظاهری فلزات هم از دست می‌رود .

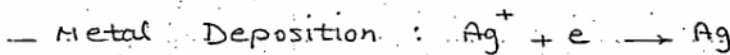
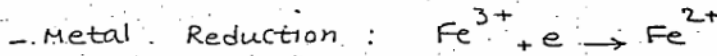
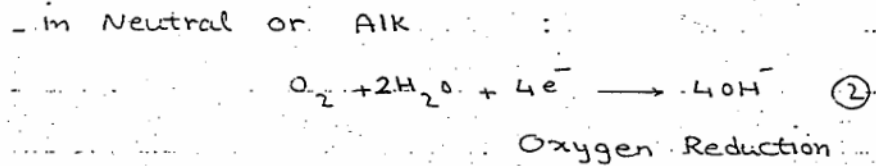
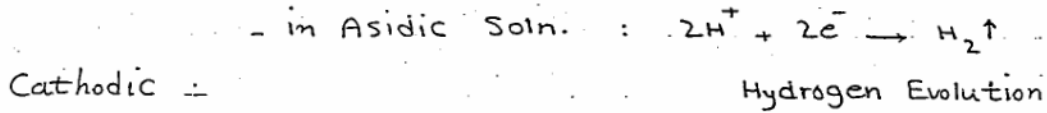
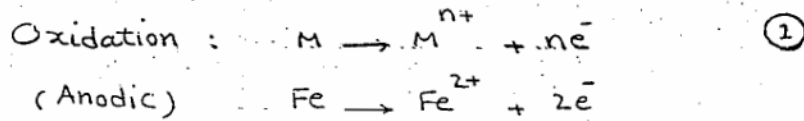
در هر واکنش شیمیایی <sup>الکترون‌های</sup> آند ، کاتد و الکترولیت وجود دارد ولی این سه باید در تماس با هم باشند تا واکنش صورت بگیرد . چنانچه تماس کامل و همه‌جانبه‌ی این سه حاصل نشود ، واکنشی اتفاق نمی‌افتد .

آند : اکسیداسیون الکتریکی رخ دهد

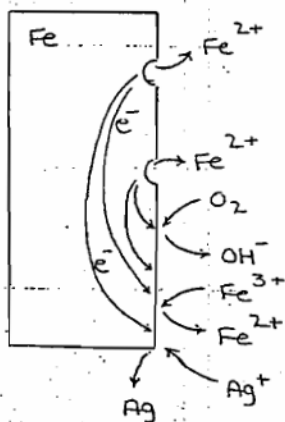
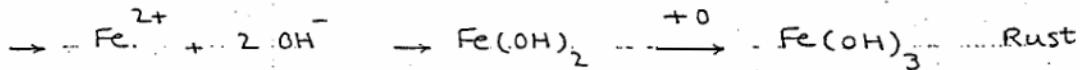
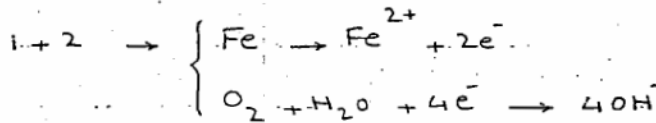
کاتد : احیا الکتریکی رخ دهد

الکترولیت : باید قابلیت هدایت داشته باشد ، یونیزه شود . الکترن را هدایت می‌کند

Corrosion Reactions :



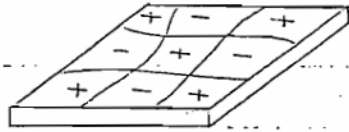
دو واکنش فوق هم ممکن است در محیط روی دهد که خوردگی کند می کند



در حضور  $O_2$  د یون های  $Ag^+$  ،  $Fe^{3+}$  : الکترون های بیشتری برای انجام واکنش ها لازم است و این یعنی خوردگی بیشتر

پس برای کاهش خوردگی باید محیط را تسخیر کنیم ،  
 $Ag^+$  ،  $Fe^{3+}$  را جدا کنیم تا واکنش های کاتدی

Local Action Cells :



سلول های عمل کننده موضعی :

سطح فلز از ذرات های تشکیل شده است که بارهای مثبت و منفی دارند و آتش های اندکی

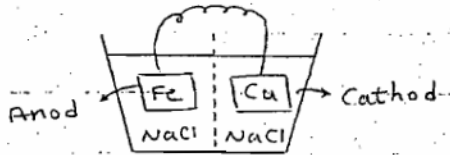
و کاتیونی روی آن ها صورت می گیرد و در نتیجه سطح فلز خورده می شود . برای بررسی نحوه عملکرد سل های عمل کننده موضعی ، باید نحوه ی عمل سل های گالوانیک را بررسی کنیم .

Galvanic Cells :

1. Dissimilar Cells :

سلول های غیر مشابه :

هر دو فلز در یک محلولند ، اما تفاوت ترکیبی دارند .



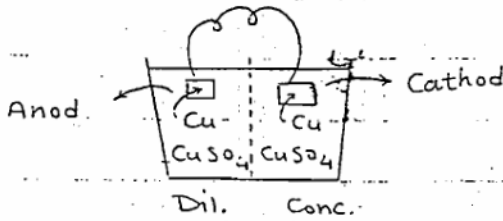
اگر دو فلز غیر همجنس در محیط خورنده به هم اتصال پیدا کنند ، فلزی که فعال تر است خورده شده ، فلز دیگر محافظت

می شود . نکته در صنعت از این موضوع استفاده می کنند و تمام لوله های زیرزمینی و محاسن زیر زمینی به این طریق محافظت می شود .

پس یک دلیل ایجاد سل های عمل کننده موضعی ، اتصال دو ساختار غیر همجنس است . مثلاً قطعه ای که ساختارش شامل فریت و پرلیت است ، اگر در محیط خورنده قرار بگیرد ، فریت که فعال تر است خورده می شود . و یا در چین خائستری ، زمین های غیرتی سریعاً خورده می شود و می توان گرافیت ها را حتی با انبساط جدا کرد . (تجمع ناخالصی ها هم می تواند سبب تشکیل این سل شود :)

2. Concentration Cells :

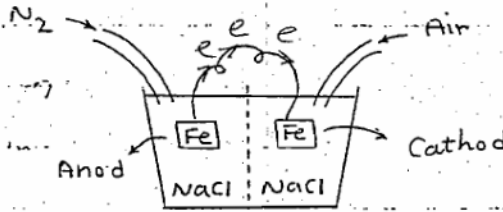
a) Salt Concentration Cell :



[در این حالت غلظت دو محلول فرق می کند... فلز داخل محلول رقیق آند و فلز داخل محلول غلیظ، کاتد خواهد بود. فلز آندی حل می شود تا حایی که غلظت در محلول یکی شود]

نکته: همین دلیل قسمت بالای محزنی که هر دینی محتویاتش رقیق شده است، سریع تر خورده می شود. غلظت شکن تر بوده یا این تر از رقیق تر که سید تر است قرار می گیرد

b) Differential Aeration :



[در این حالت غلظت اکسیژن موجود در محلول ها متفاوت است. قسمتی از سل که در آن هوا وارد کنیم، محافظت می شود چون واکنش احیای اکسیژن در آن اتفاق می افتد.

در قسمتی که غلظت اکسیژن کم است، واکنش آندی صورت می گیرد

(چون غلظت O2 بیشتر است با این در قسمت کاتد همی Fe اکسید می شود اکسیژن می نهد در بیابا و بنا اکسید آهن می شود در سایر این جریان از طریق کربن که در قسمت رقیق آند به قسمی که هوا در غلظت برتر نکند] همین دلیل است که در اعماق دریا خوردگی کمتر است. جریان خورده یون

خوردگی کمتر می شود - میزان اکسیژن کمتر خواهد شد

[بماهای دو قسمت سل هم ممکن است متفاوت باشد... در این حالت، در بخش گرم، واکنش های آندی صورت می گیرد و در بخش سرد واکنش های کاتدی] در مورد نقره این قاعده برعکس است - بخش گرم کاتد و بخش سرد آند است

پس Local Action cells هم نوعی سل گالوانیک هستند و نوع فلز ،  
 غلظت مواد ، غلظت اکسیژن محلول و درجه حرارت ، می تواند منجر به عمل کردن  
 آن ها شوند و فلز خورده شود .

در واقع در Local Action cell ها اندوگاند و اتصال آن ها برقرار است ،  
 فقط الکترولیت نداریم که محض تماس فلز در آب ، آن هم فراهم می شود و  
 واکنش های الکتروشیمیایی خود رقی آغاز می گردد .

نتیجه ای که یادآوری آن لازم است ، آن است که ما به طور کلی دو نوع سل داریم :

سل الکترولیز :- از بیرون به آن انرژی می دهیم تا واکنش الکتروشیمیایی صورت  
 گیرد . مثل آبنگاری فلزات یا electroplating } سل

سل گالوانیک : انرژی لازم برای واکنش را خودش تولید می کند و به همین  
 دلیل هم هست که واکنش های خود رقی خود به خود پیش  
 می رود .

عزیمول نرنست :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Oxidation}]}{[\text{Reduction}]}$$

یون ماده ی در حال اکسید شدن

یون ماده ی در حال احیا

پتانسیل استاندارد

نتیجه  
 با توجه به پتانسیل های استاندارد فلزات ، پتانسیم فعال ترین فلز است و طلا این  
 ترین فلز از نظر تمایل به واکنش .

با عاملی که برای عمل سلول گالوانیک ذکر کردیم ، می تواند سبب بروز اختلال پتانسیل  
 بین دو بخش سل شوند و حرکت الکترون ها را موجب شوند .

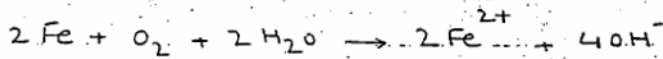
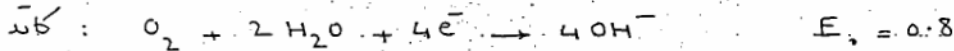
Salt Conc. :

$$E = E_{Cu} + \frac{RT}{2F} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]}$$

$$E = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log 10 = 0.37$$

$$E = E_{Fe} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log 100 = 0.4$$

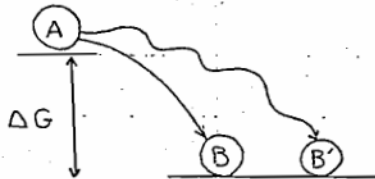
Differential Aeration :



$$E_{cell} = E_{cath} - E_{anod} = 0.8 - (2)(-0.44) = 1.68 > 0$$

Thermodynamic Aspects of Corrosion :

Free Energy :  $\Delta G = -nFE_{cell}$

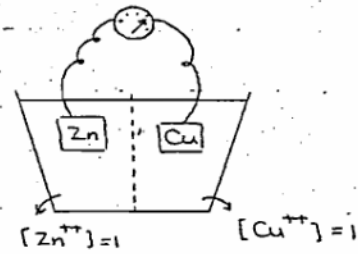
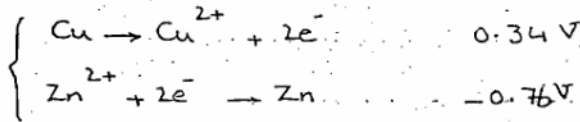


در دو حالت روبرو،  $\Delta G$  یکسان است و تفاوت در سینتیک واکنش هست.

هنگامی که  $\Delta G < 0$ ، واکنش خودبه خود است و بدون نیاز به انرژی انجام می شود.



Daniel Cell :



$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cath}} - E_{\text{Anod}} = -1.1 \text{ V}$$

$$\Delta G = -2(96500)(-1.1) = +200,000 \text{ J}$$

پس واکنش فوق از نظر ترمودینامیکی انجام پذیر نیست

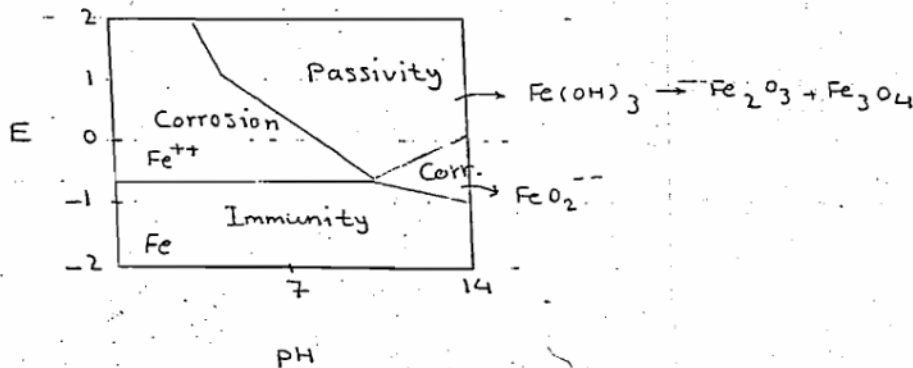
درواکنش های احیای مستقیم ، تغییرات انرژی آزاد به علت مواد بستنی دارد اما در سیستم های خوردگی چون واکنش الکتروشیمیایی است ، علت تعیین کننده نیست بلکه پتانسیل تعیین کننده ی انجام پذیر بودن واکنش است .

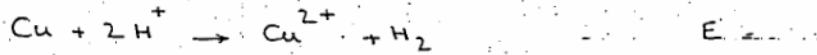
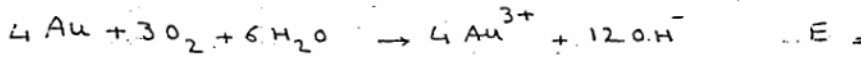
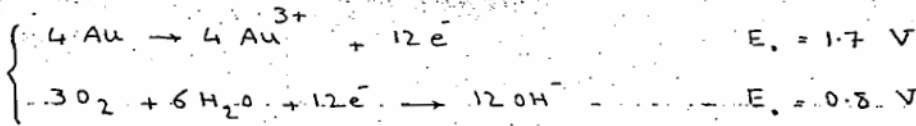
$$\Delta G = -nFE_{\text{Cell}}$$

هم عدد پتانسیل ، هم علامت

از این اصل در حفاظت بسیاری از سازه ها استفاده می شود

✓ Pourbaix Diagram : دیاگرام پوربا





می بینیم که مس با  $\text{H}^+$  اکسید نمی شود. اما با مقایسه ی دو واکنش فوق درمی یابیم که با اکسایش زدن مس می توان آن را اکسید کرد.

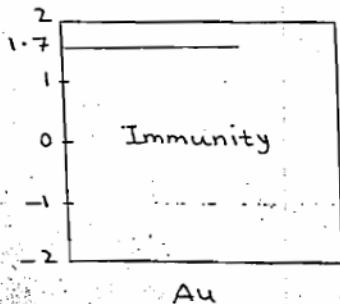
$E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$     $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$

$E_{\text{Cu}} < E_{\text{O}_2}$     $E_{\text{Cell}} = 0 + 0.8 = 0.34 = 0.46 > 0 \rightarrow \Delta G < 0$

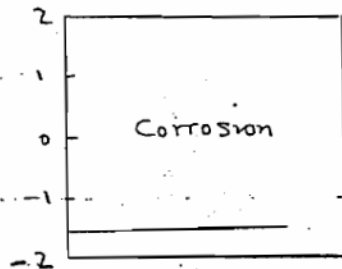
چرا یا نسبت  $\text{H}^+$  در  $\text{H}_2$  کاتدها  
 یا و آنس

از روی دیاگرام پورب مشخص است که در پتانسیل های مثبت تر و pH اسیدی تر فلز خورده می شود و همچنین در محیط قلیایی شدید.

در pH قلیایی و E نسبتاً بالا، منطقه passivity وجود دارد. در این منطقه لایه ی مقاوم یا passive بر سطح فلز تشکیل می شود که بقیه ی آن را از خوردگی محافظت می کند.



منطقه ی ایمنی بزرگ



منطقه ی خوردگی بزرگ

روش ترسیم دیاگرام پوره :

دیاگرام پوره بر اساس روابط تعادلی بین فلز و ترکیبات آن در محیط رسیم می شود.

1. Fe, Fe<sup>2+</sup>

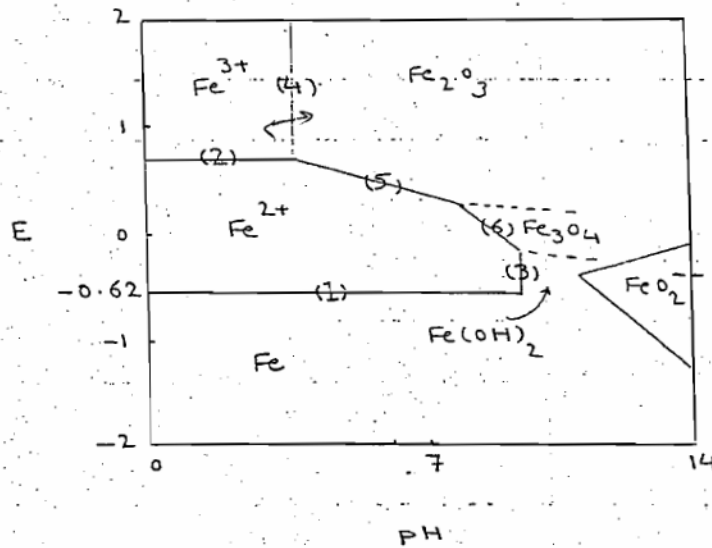
دیاگرام پوره آهن (در آب)



$$E = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} = -0.44 - 0.18 = -0.62 \text{ V}$$

حیاز این است که اگر فلزی بیش از 10<sup>-6</sup> M حل شود، می نویسیم حل می شود و اگر کمتر

از این مقدار حل شود، نویسیم حل نمی شود. (اگر اسیویه α = 10<sup>-6</sup> M)



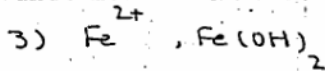
2) Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$\begin{matrix} \nearrow 10^{-6} \\ \searrow 10^{-6} \end{matrix}$

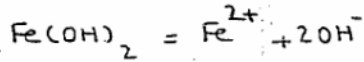
$\begin{matrix} \nearrow 0.77 \\ \searrow 0.77 \end{matrix}$

$E = 0.77$



واکنش این دو یک واکنش با

چون ظرفیت آهن در طرفین واکنش تغییر نکرده است.

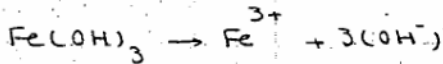
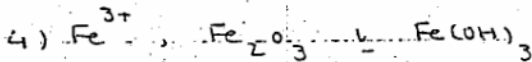


$$K_{dissociation} = [Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1.9 \times 10^{-15} \rightarrow [OH^-] = 4.4 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] \cdot [H^+] = 10^{-14}$$

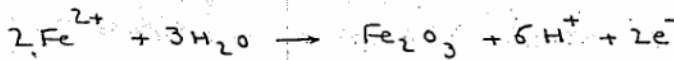
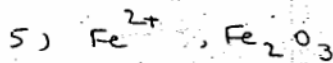
$$-\log [H^+] = pH$$

$$pH = 9.6$$



$$K = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 4 \times 10^{-32}$$

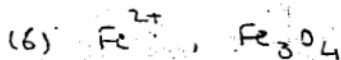
$$pH = 3.5$$



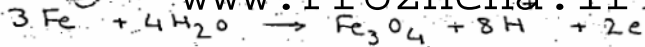
$$E = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe_2O_3} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^6}{[Fe^{2+}]^2} = 1.04 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$-0.177 pH$$

$$E = 1.04 - 0.177 pH$$



2+



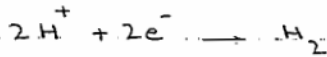
$$E = 0.98 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^8}{[Fe^{2+}]} = 0.98 - 0.09 \log [Fe^{2+}] - 0.236 pH$$

$$E = 1.1 - 0.236 pH$$

در اثر تغییر پتانسیل  $Fe(OH)_2$  و  $Fe_2O_3$  و  $Fe_3O_4$  هم تبیل می شوند  
جلب می شوند

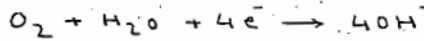
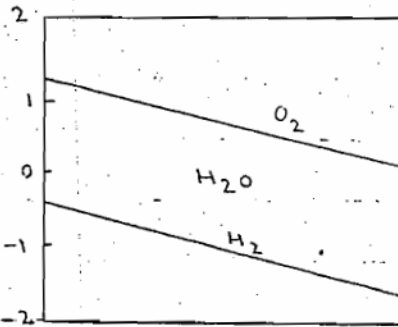
علت اینکه دیانگرام های پورب را در فاصله ی  $-2.7$  تا  $+2.7$  رسم می کنیم آن است که آب در همین محدوده ی پتانسیل پایدار است. در پتانسیل کمتر از این محدوده در محیط آبی هیدروژن آزاد می شود و در پتانسیل بیشتر از این محدوده اکسیژن آزاد می شود.

محدوده ی پایداری آب را می توانیم دقیقاً نسبتاً آوریم



$$E = 0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$E = -0.059 pH$$



$$E = 1.23 + \frac{RT}{nF} \log \frac{P_{O_2}}{[OH^-]^4}$$

$$E = 1.23 - 0.059 pH$$

خطوط آلترود هیدروژن و اکسیژن

معایب دیانرام پوره :

1- این دیانرام بر اساس داده های تعادلی استوار است . در حالی که ممکن است واکنش ها در وضعیت تعادلی نباشند .

2- دیانرام پوره سرعت واکنش را مشخص نمی کند . در حالی که گاهی سرعت یک واکنش از انجام پذیر بودن آن مهم تر است .

3- اثر مواد خارجی بر روی این دیانرام مشخص نیست . مثلاً ممکن است آب یون کربنید داشته باشد که می تواند بر واکنش های آهن در آب مؤثر باشد . اما این تاثیر در دیانرام نیامده است .

Kinetic Aspects of Corrosion :

سرعت واکنش خوردگی بر حسب تعداد مول های حل شده در یک واحد زمان بیان می شود

Number of Moles / Sec

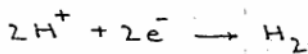
گفتم که جرم حل شده را طبق قانون فارادی می توان به جریان ربط داد :

$$\frac{m}{M} = \frac{It}{96500} \quad \xrightarrow{t=1s} \quad \frac{m}{m'} = \frac{I}{96500}$$

پس سرعت خوردگی را می توانیم بر حسب آمپر هم بیان کنیم

1) Exchange Current Density ,  $i_0$

شدت جریان تعادلی :



واکنش زیر را در نظر بگیرید :

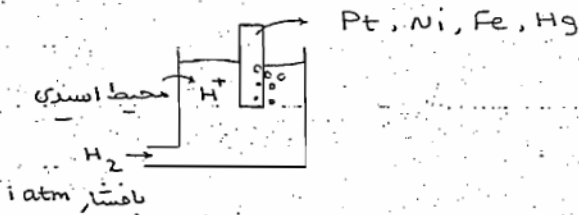
تبدیل  $H^+$  به  $H_2$  یک نیمه واکنش است : چرا که هیدروژن دوباره می تواند اکسید شود .

شدت جریان تعادلی برای یک نیمه واکنش نوشته می شود . این واکنش می تواند سرعت های

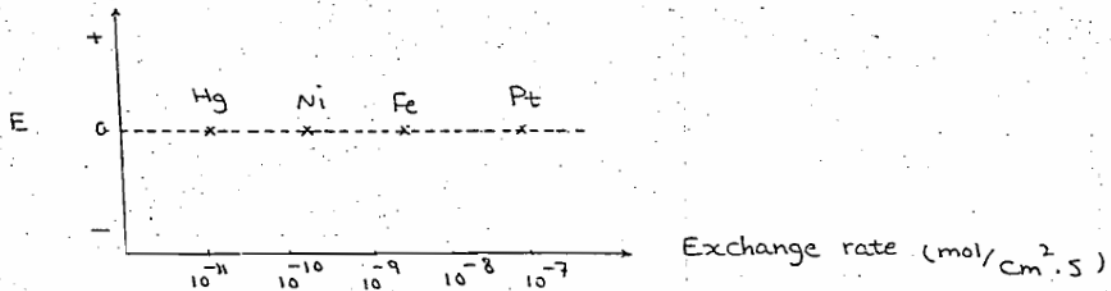
مختلفی داشته باشد.  $i_0$  مربوط به سرعت نیم واکنش در حالت تعادل است. پس شدت جریان  
 هر نیم واکنش در حالت تعادل را شدت جریان تبادل می نامیم.

$$i_{oxid} = i_{red} = \frac{i_0}{nF} \rightarrow \text{rate of half reduction equilibrium}$$

نیم واکنش  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  را روی فلزهای مختلف امتحان می کنیم. همی واکنش ها  
 در پتانسیل صفر اتفاق می افتند ولی با سرعت تبادل متفاوت.



در حضور Hg، اصلاً جایی در ظرف واکنش نمی بینیم. در حالتی در حضور Pt، به وضوح  
 شاهد باران آمدن حباب های هیدروژن هستیم. در کتری واکنش ها، پتانسیل صفر است. چون  
 ترمودینامیک آن ها تعصیری ندارد. انجام پذیر بودن واکنش ها، به پتانسیل فلز بستگی دارد و  
 به ترتیب به طبیعت خود واکنش است.



واحد  $A/cm^2$  است. (چون در رابطه فارادی  $t$  را حذف کردیم).

2) Polarization  
 Overpotential,  $\eta$

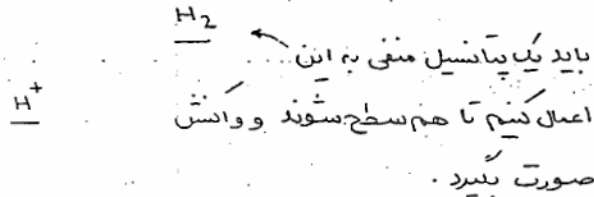
انحراف از حالت تعادل استاندارد را پولاไรزاسیون و میزان انحراف را overpotl.

$$E - E_{eq} = \eta$$

نویم

a) Activation Overpotential,  $\eta_a$

پتانسیل اضافی الکترواسیون، مقدار انرژی یا پتانسیل است که باید بدهیم تا سدا انرژی انجام ندهد و اکسید شدن شود.



مثلاً آهن به خود به خود حل نمی شود، باید یک انرژی به آن بدهیم ...

Tafel equilibrium :

$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \log \frac{i}{i_0}$   
 (نیز  $\alpha$  و  $i_0$  تاثیر دارند)

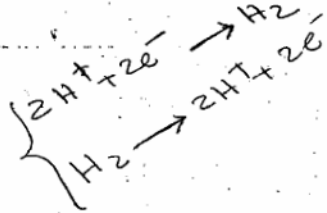
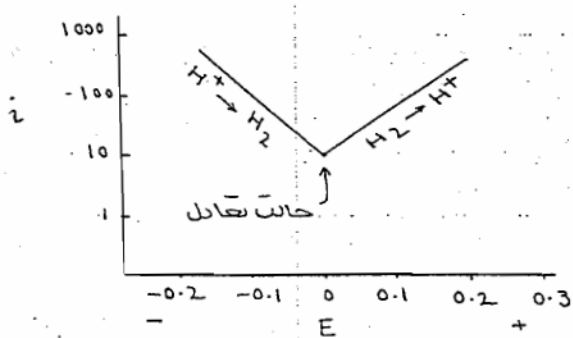
$\beta$  تقریباً ثابت است و  $\eta$  به  $i$  رابطه لگاریتمی دارد. یعنی به شدت جریان و طبیعتاً واکسید به طور همزمان دادی علامت منفی را در عبارت فوق به واکسیدهای کاتدی اختصاص می دهیم و علامت مثبت را به واکسیدهای آنودی.

$$\beta = \frac{2.3 RT}{\alpha n F}$$

$\alpha$ : acimetry factor

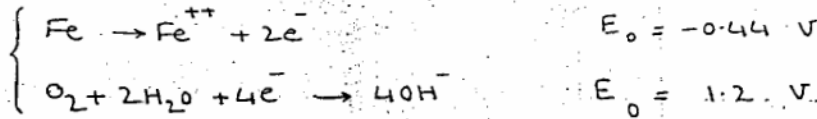


$\alpha$  درصد پیشرفت واکسید است. اگر  $\alpha$  مربعی به واکسید آندی باشد،  $1 - \alpha$  متعلق به واکسید کاتدی است.



مشاهده می شود که با تغییر جزئی پتانسیل،  $\eta$  مقدار  $i$  شدیداً افزایش می یابد.



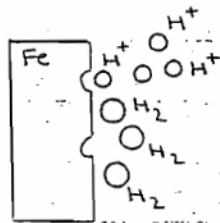


$E - E^0 = \eta$

$E_{\text{cell}} = 1.64 \rightarrow \eta = 0.8 \rightarrow i = \sqrt{\quad}$

در عمل  $\eta$  از این مقدار کمتر است ، به دلیل مقاومت محلول .

b) Concentration Overpotential ,  $\eta_c$



واکنش کاهش  $\text{H}^+$  را بر روی آهن در نظر بگیرید .

با انجام واکنش و افزایش غلظت  $\text{H}_2$  ، واکنش کند می شود .

چون یون های  $\text{H}^+$  باید  $\text{H}_2$  را پراکنده کنیم .

باید از بین مولکول های  $\text{H}_2$  نفوذ کنند ، به همین دلیل

پراکنده کردن مولکول های  $\text{H}_2$  به دو طریق صورت می گیرد . یا با هم زدن ، یا با اعمال

انسیل

مقدار پتانسیل اضافی  $\eta_c$  می دهیم تا جریان این نبود غلظت را که در نتیجه ای انجام واکنش

مقاوم ایجاد ، بنیاد ، پتانسیل اضافی غلظتی نامیم . ( $\eta_c$ )

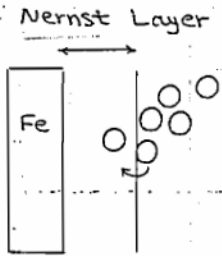
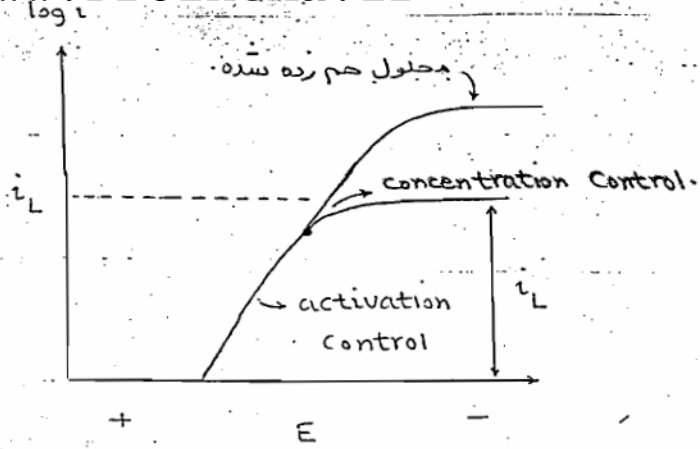
$$\eta = \underbrace{-\beta \log \frac{i}{i_0}}_{\text{کل واکنش کاتدی}} + \underbrace{\frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)}_{\eta_c} \quad \text{با } i_L = \frac{nFCD}{x}$$

(در آن ضخامت لایه ی بزرگست)

پتانسیل اضافی استواسیون

و واکنش باید مقداری بیش برود تا کمبود

غلظت واکنش دهنده ها آن را نندکند .



یون‌ها برای واکنش با Fe باید با آن تماس پیدا کنند. اما از فاصله‌ای به بعد، محبوسندگی یونی به فلز نزدیک شوند. این فاصله، لایه نرنست است.

هرچه  $i_L$  یون کوچکتر باشد، حرکت آن از لایه نرنست سریع‌تر و  $i_L$  بزرگتر خواهد بود. همچنین هرچه D (ضریب نفوذ) و C (غلظت یون) بیشتر باشد،  $i_L$  بزرگتر خواهد بود.

با کاهش ضخامت لایه نرنست هم سرعت عبور یون‌ها در  $i_L$  افزایش می‌یابد. به وسیله‌ی هم رن محلول، می‌توانیم تا حدی  $i_L$  را زیاد کنیم.

اما در مرحله‌ای، دیگر حرکت  $i_L$  را افزایش نمی‌دهد، چون D، C و n را نمی‌توانیم تغییر دهیم.

$i_L$  شدت جریان کنترل شده به وسیله‌ی غلظت است. نه پتانسیل.

### C) Ohmic Overpotential

علاوه بر موارد ذکر شده، به دلیل مقاومت محلول در برابر حرکت یون‌ها هم مقداری

افت پتانسیل داریم.

پس مجموعاً مقداری پتانسیل اضافی بهیم، چون در غیر این صورت واکنش با سرعت کافی

انجام نمی‌شود.

$$\eta_{ohmic} = R \cdot i$$

Combination Overpotential :  $\eta = \eta_a + \eta_c + \eta_{ohmic}$

دو نیم :

- واکنش آندی  $i_L$  ندارد . چون این  $H^+$  است که در محلول تمام می شود . در حالت واکنش آندی به یک منبع بزرگ (مثلاً آهن) وصل است (برای  $C$  که از آهن در آن کاتدی می آید و پتانسیل اصلی داریم)

-  $i_L$  معمولاً در واکنش های کند اتفاق نمی افتد ، بلکه در واکنش های کند اتفاق می افتد .

$$\eta = -\beta \log \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{nF} \log \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) + R \cdot i$$

جلسه پنجم ، 20 . 7 . 84

→ Mixed potential theory :

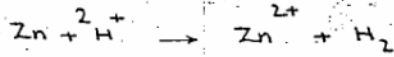
In 1938 , introduced by Wagner & Traud .

این تئوری بر دو اصل استوار است :

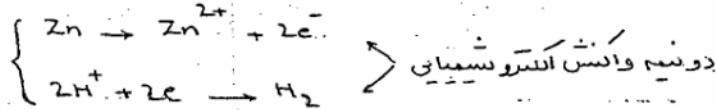
1- Any electrochemical rxn , can be divided in 2 half rxn .  
 هر واکنش الکتروشیمیایی به دو نیمه واکنش الکتروشیمیایی تقسیم می شود .

2- No charge accumulation on the surface .

هیچ بار اضافی روی سطح جمع نمی شود . ( هر تعداد الکترون آزاد شده در واکنش آندی ، در واکنش کاتدی به مصرف می رسد ) اگر قرار باشد الکترون اضافی روی سطح بماند ، سطح را شارژ می کند و واکنش های خوردگی اصلاً پیش نمی روند .



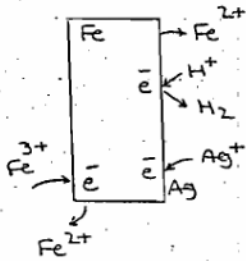
اصل اول :



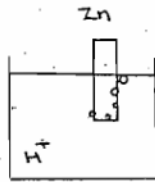
: Mixed Electrode.

الکتروود مخلوط الکترووی است که دو یا بیشتر نیم واکنش الکتروشیمیایی روی آن اتفاق

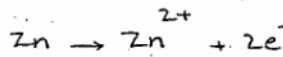
می افتد :



فرض کنیم نمدای روی داخل محلول HCl گذاشته ایم :



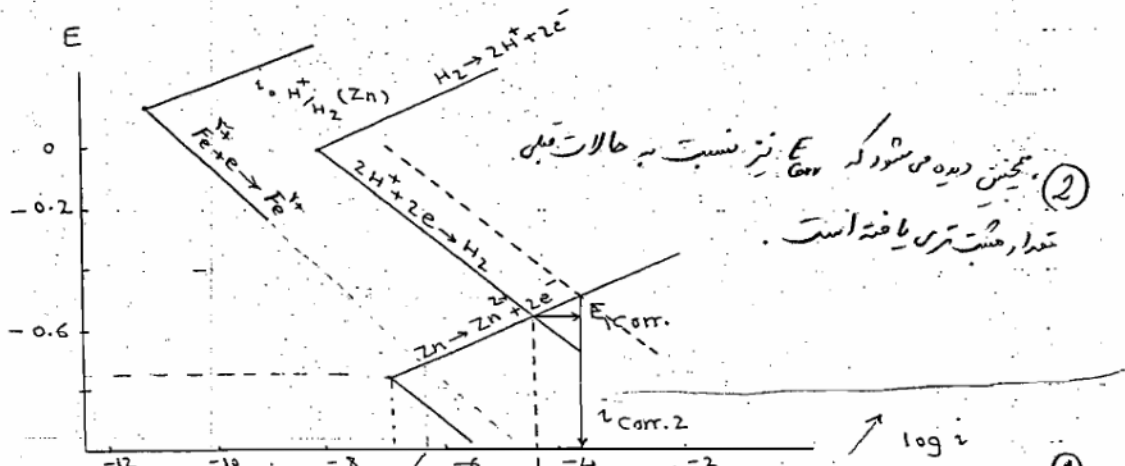
ابتدا واکنش اسیدانسیون صورت می گیرد



$$E^0 = -0.76 \text{ V}$$

$$i_0 \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

از پتانسیل  $E^0$  و شدت جریان  $i_0$  مربوط به حالت تعادلی هستند ، شروع می کنیم :

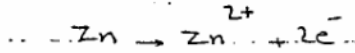


(2) همچنین دیده می شود که  $E_{corr}$  نیز نسبت به حالت تعادلی مقدار مثبت تری یافته است.

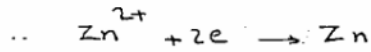
(1) حالا که واکنش های کاتدی یک دو تا شده سرعت خوردگی بیشتر از حدود حالت قبل شده است!

خطوط :  $\eta = \beta \log \frac{i}{i_0}$   
 اگر فقط  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  بود سرعت خوردگی اینها بود  
 اگر فقط  $\text{H}^+/\text{H}_2$  بود سرعت خوردگی اینها بود

از نظر سی شروع ، آنر به طرف پتانسیل های مثبت تر پیش برویم ، واکنش آندی رخ می دهد :



و آنر به سمت پتانسیل های منفی تر پیش برویم ، واکنش کاتدی رخ می دهد :



در مورد نیمه واکنش  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$  هم همین کار را می کنیم :

$$E^0 = 0 \quad i_0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 10^{-8} \text{ A/cm}^2$$

جایی که دو نمودار خون یکدیگر را قطع کنند ، مشخصات خوردگی را به دست می دهد .

پتانسیل این نقطه را  $E_{\text{corrosion}}$  و شدت جریان این نقطه را  $i_{\text{corrosion}}$  می نامند .

( از آنجاکه  $E_{\text{Zn}}^0 < E_{\text{H}_2}^0$  ، خط واکنش آندی روی ، خط واکنش کاتدی هیدروژن

را قطع خواهد کرد . یعنی چون روی فعال تر از هیدروژن است ، این روی است که اکسید

می شود و  $\text{H}^+$  ها را احیا می کند . )

از نظر تئوریک ، در سیستم یک net current نداریم که بتوان آن را با آمپر متر اندازه -

گیری کرد . چون هرچه آندترن تولید شود ، مصرف می شود . پس به این روش متوسل

شده ایم تا بتوانیم سرعت خوردگی را بیابیم . برای واکنش آندی و کاتدی  $\eta$  و  $\beta$  معادلات است ولی نه ملسا

است . (  $\beta$  هم در شرایط پایدار ثابت است )

$$E_{\text{corr}} = -0.25 \text{ V}$$

برای Zn داریم :

$$\eta = | -0.76 | - | -0.25 | = 0.5 \text{ V}$$

پس روی به اندازه ی  $0.5 \text{ V}$  پولاریزه شده است و با سرعت  $i_{\text{corr}}$  در حال خورده شدن

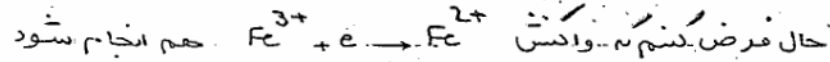
است .

$\beta$  تغییر کند ، خطوط جریان آندی و کاتدی تغییر می کند و  $E_{\text{corr}}$  نیز تغییر خواهد

کرد .

نمود :  $i_{\text{corr}}$  هر دو متعلق به حالت تعادلی هستند ، اما  $i_{\text{an}}$  مال یک نیمه واکنش

است و  $n$  مال یک واکنش الکترو شیمیایی.



$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.7$$

پتانسیل  $corr$  نسبت به حالت قبل به پتانسیل‌های مثبت‌تر متمایل شده و واکنش‌های

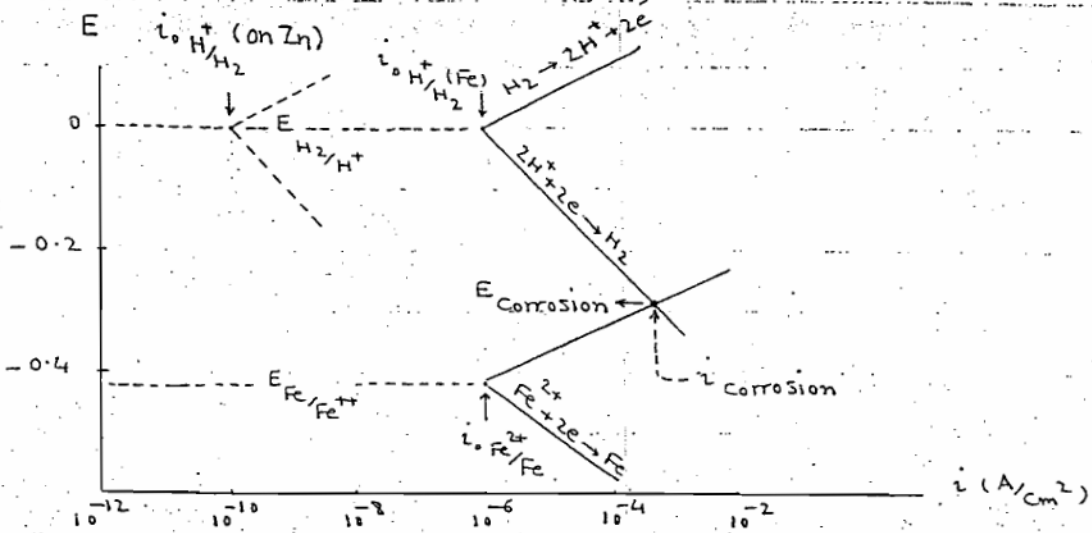
آندی افزایش می‌یابند و این یعنی حلالیت بیشتر.

چنانچه پتانسیل یا  $rate$  واکنش جانی کم باشد، ممکن است اثر چیدان روی واکنش

اول نداشته باشد. در عمل هم خیلی ترکیبات ممکن است در محلول باشند که اثر چیدان

بر واکنش اصلی ندارند.

\* با افزایش واکنش‌ها  $i$  کمتر می‌شود  $(E_{corr}^2)$  و پتانسیل خوردگی  $(E_{corr})$  خود افزایش می‌یابد.



\* چون شدت جریان تبادل  $H^+/H_2$  برای Zn از شدت جریان تبادل  $H^+/H_2$  برای Fe است ← سرعت خوردگی آهن بیشتر از سرعت خوردگی روی است.

$$E^\circ_{Zn} = -0.76 \text{ V}$$

$$E^\circ_{Fe} = -0.44 \text{ V}$$

با اینکه  $E^\circ_{Fe} \rightarrow E^\circ_{Zn}$  ، از نمودار مشخص است که  $i_{Corr.}$  آهن  $<$   $i_{Corr.}$  روی

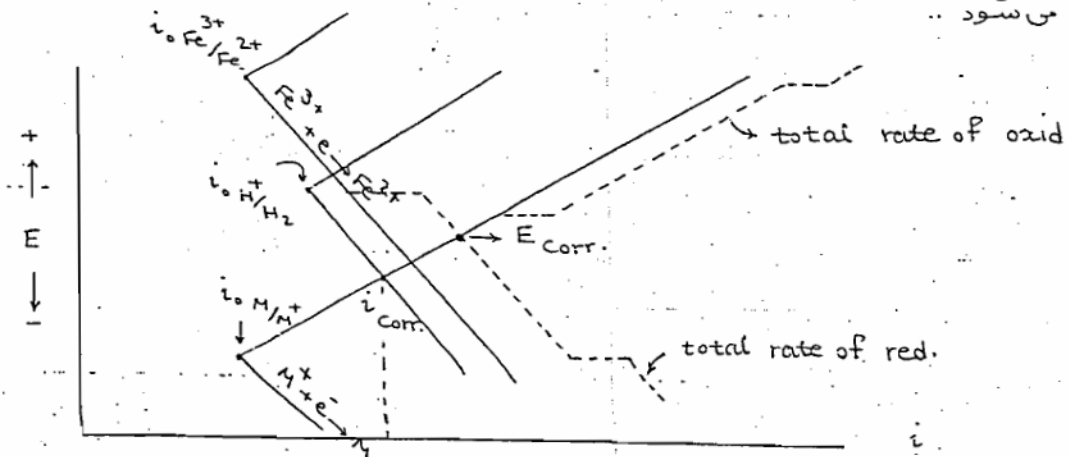
و این هم به این دلیل است که شدت جریان تبادل نیمه واکنش  $H^+ \rightarrow H_2$  در روی Fe خیلی کمتر از  $i_{H^+/H_2}$  روی Fe است.

1. تا پیش از آنکه با وجود که Zn فعال تر از Fe باشد و چون

شدت جریان تبادل  $H^+/H_2$  در روی Fe بیشتر از Zn است  $i_{Corr.}$

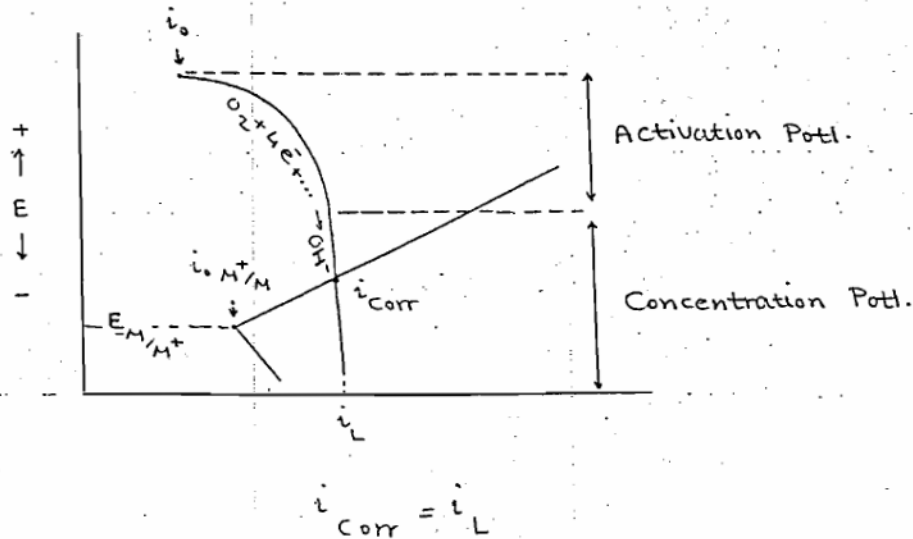
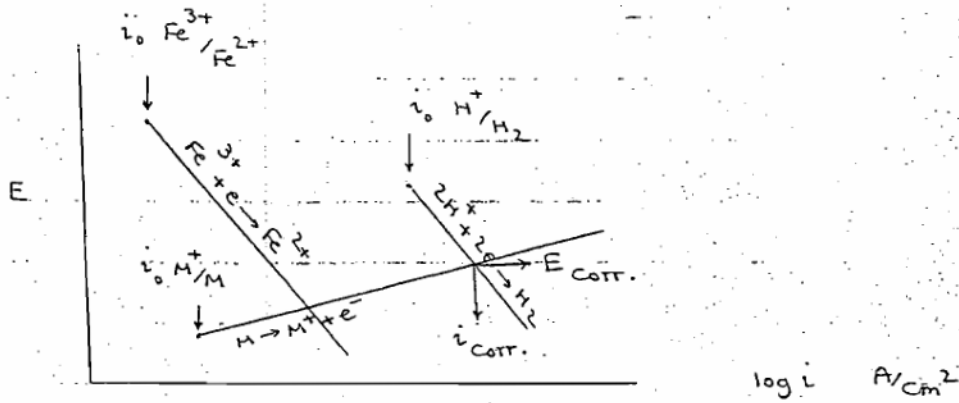
در اینجا عامل موثر تری است و اندک توری mixed potl. نبود، به همین دلیل  $i_{Corr.}$  Zn است

بیانی می رسدیم . در واقع اولین اختلاف ترمودینامیک و سینتیک در اینجا مشخص می شود ..



می بینیم که حضور یون  $Fe^{3+}$  خوردگی فلز  $M$  را تسهیل می کند. واکنش های  
 دهم و سوم به شدت روی واکنش اصلی اثر می گذارند که از نظر  $E$  قابل رقابت  
 با آن باشند.

مثلاً از نمودار زیر مشخص است که حضور  $Fe^{3+}$  نقش در تسهیل خوردگی فلز  
 $M$  ندارد.

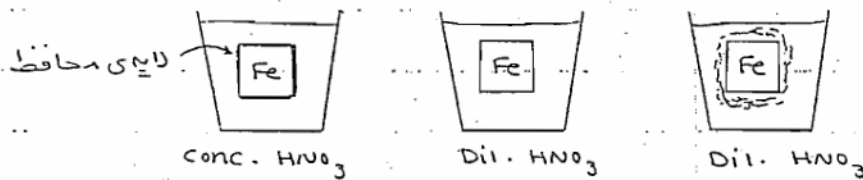


چون غلظت اکسیژن در آب کم است، پس از انجام واکنش، کم کم به حد می رسد. اما  
 در محلول خیلی زیاد است و به همین دلیل، هرچه  $E$  را بیشتر کاهش دهیم،  $H^+$



Passivity

برخی فلزات پس از گذار از یک مرحله خوردگی، لایه‌ای محافظی در سطحشان تشکیل می‌شود که از ادامه خوردگی آن‌ها جلوگیری می‌کند. آهن، نیکل، کروم، مولیبدن و تیتانیم چنین خاصیتی دارند، ولی آلومینوم فاقد این ویژگی است.



سه ظرف داریم درین  $HNO_3$  غلیظ وجود دارد و در دو تا  $HNO_3$  رقیق. در اسید غلیظ ابتدا واکنش صورت می‌گیرد و پس از مدتی خوردگی کاملاً متوقف می‌شود. در این حالت لایه‌ای محافظ بر روی آهن تشکیل شده است. در اسید رقیق، آهن خورده می‌شود تا جایی که کاملاً از بین برود. اگر آهن دارای لایه‌ای محافظ را از اسید غلیظ به اسید رقیق منتقل کنیم، از هم خورده نمی‌شود. اما اگر با جاقوسطح آن را خراش دهیم، خورده می‌شود تا همی آهن تمام شود.

این لایه‌ای محافظ، لایه‌ای passive است. در مورد آهن، آنالیز درجا روی نمونه‌ها نشان دادند که لایه‌ای passive یا ترکیب پلیمری است  $(Fe-O-OH)$ ، نه اکسیدهای آهن. این ترکیب پلیمری اگر از اکسیرلیت خارج شود، خشک شده، بر سطح آهن  $Fe_2O_3$  یا  $Fe_3O_4$  برجای می‌گذارد.

نمودار mixed pot. یک غلظت active-passive :

سه منطقه دارد: active، passive و trans passive.

در منطقه‌ای active، با افزایش پتانسیل، با افزایش می‌یابد و خوردگی با شدت می‌رود. می‌دهد تا اینکه در یک نقطه critical می‌رسد که پس از آن با افزایش

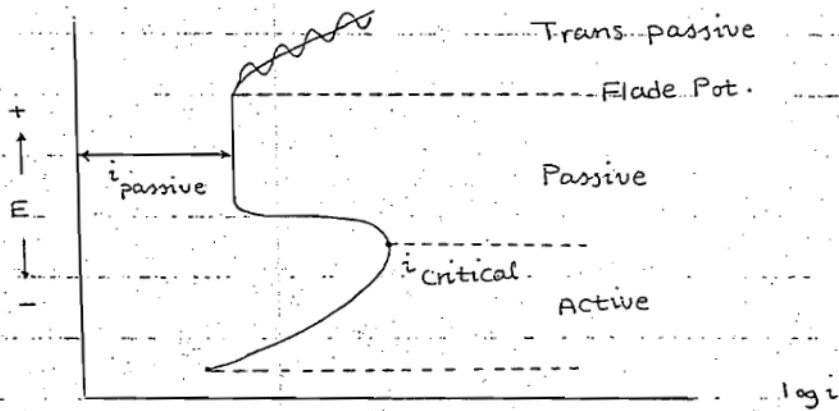
پتانسیل خود به خود *passive* می شود.

چین از منطقی *passive* ، فلز وارد منطقی سوم می شود که *trans passive*

است و فلز در آن به طور موضعی خورده می شود . یعنی به صورت پی در پی ، میل ولت می

*passive* کشیل می شود و نمودار به صورت زیرات در می آید .

*Flade Pot.* : پتانسیل که از آن به بعد فلز به صورت موضعی خورده می شود .



! در منطقی *passive* ،  $i_{corr}$  صفر نیست . بلکه فلز با سرعتی مناسب با *passive*

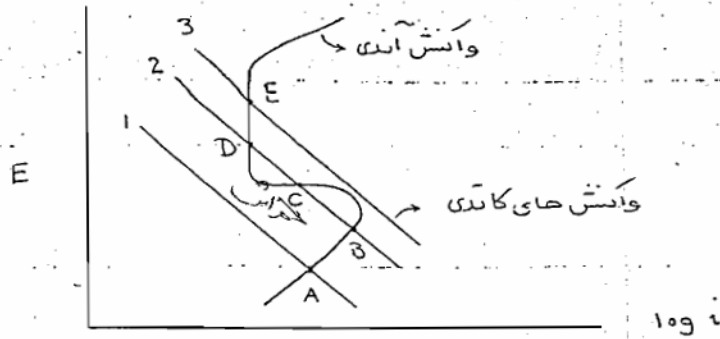
در حال خورده شدن است . ذرواقع با توجه به کیفیت لایه ، ممکن است یون های بتوانند از این

لایه زد و بدل شوند . این تبادل بار در  $i_{passive}$  نشان داده می شود .

! mm فاصله لایه ی نریست ( تا حد چند میکرون ) را نیروی دفاعی و اندروالی بین

اتم ها معین می کند . در حالتی اندازه ی لایه ی *passive* ، بین  $e-5$  nm است . پس

برخی اتم ها می توانند از لایه ی نریست عبور کنند و به سطح لایه *passive* بچسبند .



اگر تقاطع نمودارهای آندی و کاتدی در نمودار mixed pot. در منطقه active باشد، passivity نداریم و فلز خورده می شود. (واکنش کاتدی 1.)

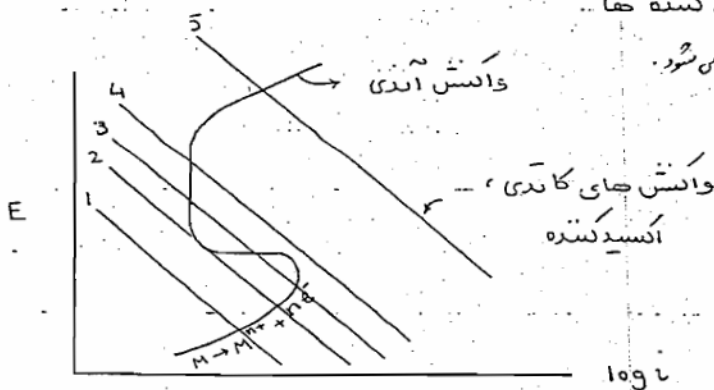
در واکنش کاتدی 2، passivity حالت ناپایدار دارد و با ایجاد یک حراش سیستم به موقعیت B که active است می رسد.

در واکنش 3، محل تقاطع در منطقه passivity است و یک passivity پایدار داریم که فلز با شیب جریان passive خورده می شود.

Mixed pot. theory Applications :

(اثر غلظت)

1- اثر اکسیدکنندگی اکسیدکننده ها با افزایش غلظت E زیاد می شود.

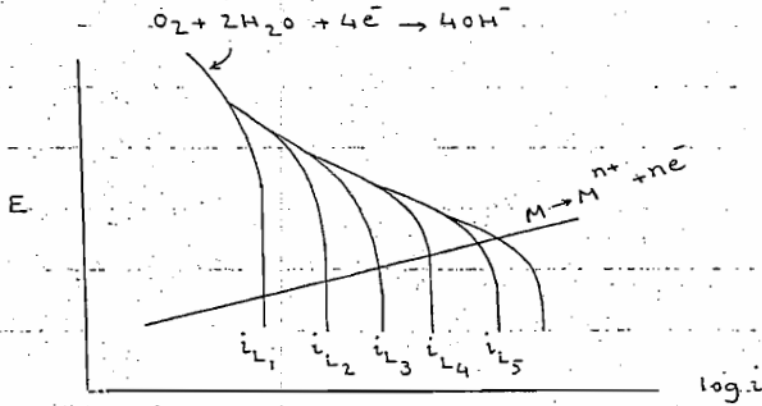


اگر نمودار مشخص است که فلز در نمونه با غلظت اکسیدکنندگی 1، passive می شود و وضعیت آن نامطلوب است. در غلظت 3، passivity ناپایدار داریم و وضعیت آن

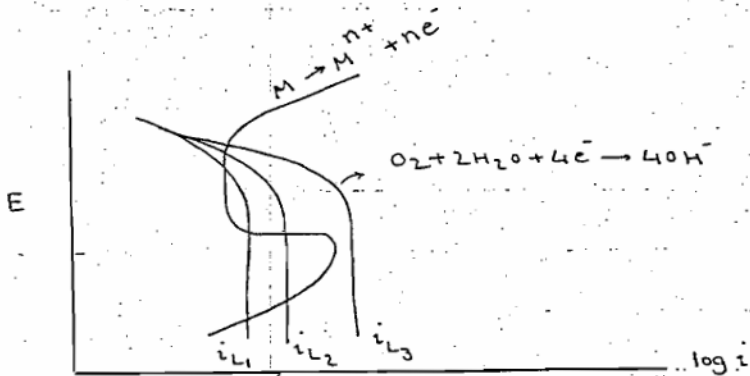
کم و بیش مطلوب است . در غلظت 4 ، passivity کاملاً ناپدید است و لذا مطلوب -  
 ...ترین وضعیت ، همین است . در غلظت 5 ، محل تلاقی در ناحیه trans passive  
 ... است و وضعیت ناپذوب .

می توانیم با اعمال غلظت 4 ، فلز را passive کنیم و پیش از این شوک اولیه ،  
 آن را در غلظت 3 ننگه داری کنیم . ( این اقتصادی ترین حالت است ) .

2- اثر سرعت Velocity Effect

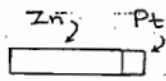
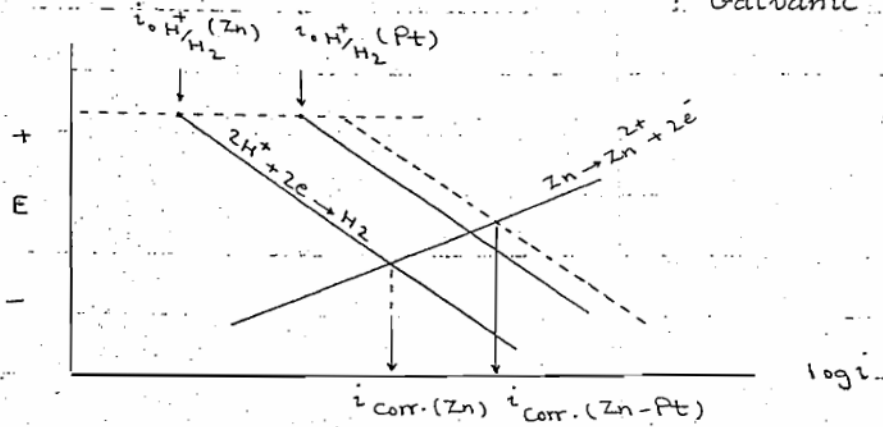


همانطور که مشاهده می شود ، در یک سیستم غیر active-passive ، هر چه سرعت  
 حرکت محلول را اضافه کنیم ( آن را هم بنویسیم ) ،  $i_L$  افزایش یابد ، میزان خوردگی  
 هم افزایش می یابد .



اما در یک سیستم active-passive ، با افزایش سرعت حرکت محلول ، آیزه شرایط  
 $i_{L3} > i_{cr}$  برسیم ، حالت passive خواهیم داشت . شش با هم رخن ، فولاد

Galvanic Effect (3)

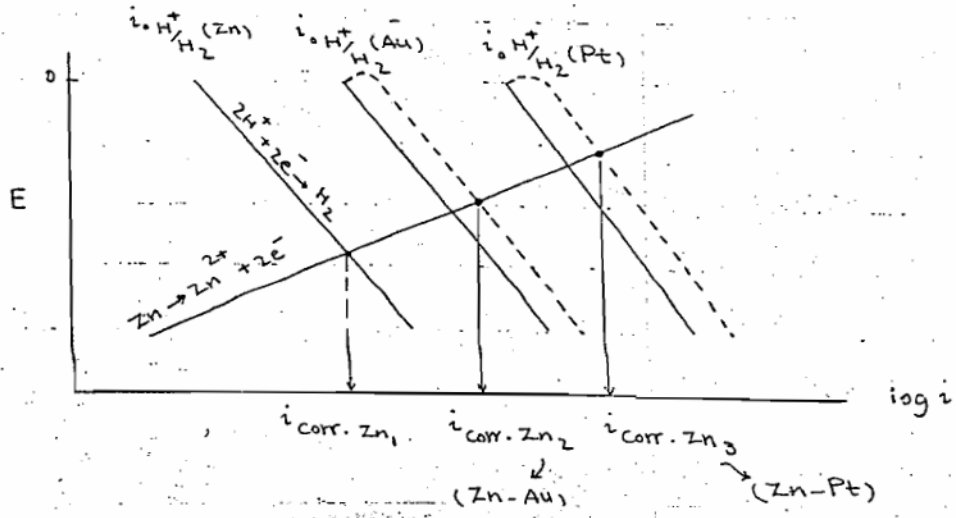


باتوجه به نمودار اگر Zn را بصورت کاتوئیک به تدای پلاتین وصل کنیم ،  
 و این مجموعه را در محلول اسیدی قرار دهیم ، با سرعت بیشتری خورده می شود . چون با  
 وجودی که  $E^{\circ}_{Pt} = 1.7$  و پلاتین اصلاً خورده نمی شود ، چون شدت جریان تبادلی  
 روی Pt خیلی بیشتر از روی است . و این هم  $i_{corr}$  روی متصل به پلاتین  
 را نسبت به روی تنها ، افزایش می دهد .

جلسه هفتم ، 27 . 7 . 84

Mixed pot . theory Applications :

Galvanic Coupling :



یک‌گانه روی در سیستم اندر اجباراً به پلاتین یا طلا وصل شود ، در تمام حالت خوردنی بیشتر

است؟ ...

از نظر ترمودینامیکی ، چون درجه‌ی پتانسیل‌های استاندارد ، طلا بالاتر از پلاتین خواهد

دارد ، منطقی به نظر می‌رسد که اتصال روی به طلا ، باعث خوردنی بیشتری نشود . چون

در این حالت اختلاف پتانسیل بیشتر است . در اتصال کاربانه روی و طلا اختلاف پتانسیل

2 از اتصال روی و پلاتین است و ما انتظار داریم خوردنی در حالت اول بیشتر از

دوم چون شدت جریان تبادل  $H^+$  برابر  $PT$  بیش از  $Au$  است که خوردنی جابر

اما آنچه در وضعیت رخ می‌دهد ، خلاف این است . و این دومین اختلاف سینتیک و ترمو -

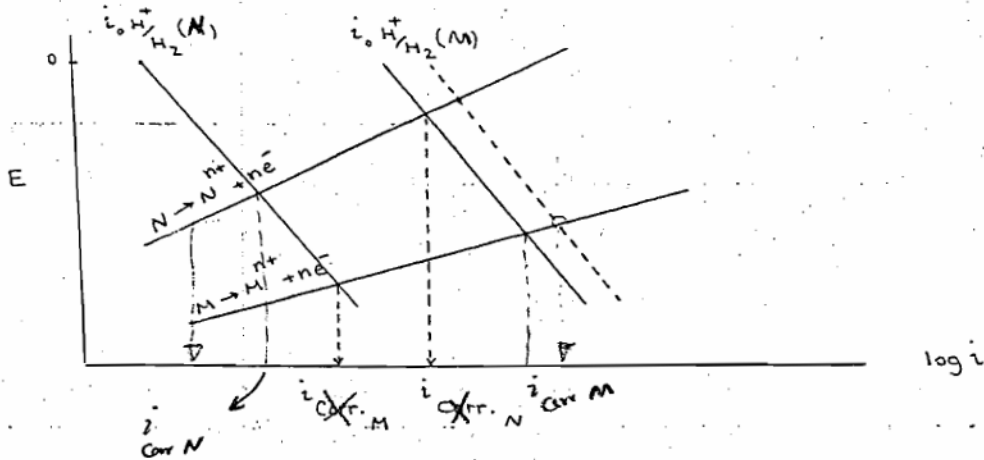
دینامیک است . یعنی به دلیل سینتیک و اکسید و تولید هیدروژن بیشتر در اتصال  $Zn-Pt$  ،

$i_{corr}$  در این اتصال بیشتر است .

( چون هم‌ی الکترون‌های تولیدی باید مصرف شوند ، و در اتصال  $Zn-Au$  ، مصرف

الکترون و تولید  $H_2$  کمتر است ، تولید الکترون ، یعنی خوردنی  $Zn$  هم کمتر خواهد بود . )

باید تشخیص دهیم که واکنش‌های مصرف‌کننده ی الکترون در تمام حالت بیشتر است .



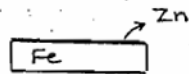
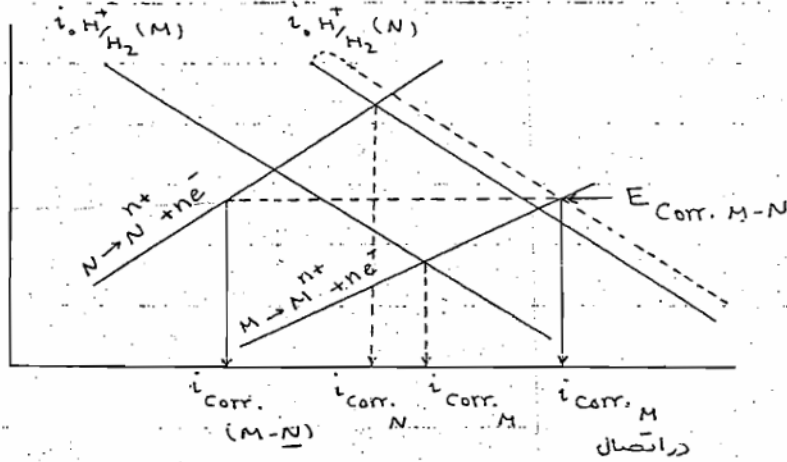
فرض کنیم دو فلز  $N$  ،  $M$  = در محلول اسیدی قرار گرفته‌اند و هر یک ، بطور جداگانه

با  $i_{corr}$  مربوط به خودش خورده می‌شود . با توجه به نمودار  $E^{\circ}_M < E^{\circ}_N$  ،

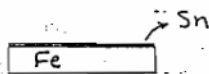
$M$  فلز تراز  $N$  است و شدیدتر از آن هم خورده می‌شود .

اگر  $M$  و  $N$  را به طور گالوانیک بهم متصل کنیم ، مشاهده می شود که فلز فعال تر ، شدیدتر از قبل از اتصال خوردگی می شود . در حالتی که فلز دیگر با ... کمتری نسبت به قبل از اتصال خوردگی می شود و محافظت می گردد .

( توجه داشته باشیم که خط مربوط به مجموع واکنش های کاتدی را با خط فلز فعال تر قطع می دهیم و محل تلاقی ،  $E_{Corr}$  مربوط به اتصال  $M-N$  را به دست می دهد . از تلاقی این خط پتانسیل با خطوط واکنش های آندی ،  $i_{Corr}$  هر فلز ، در اتصال بدست می آید . )



ورق گالوانیزه ، اثر روی  
خراشیده شود ، Fe همپایان  
محافظت می شود .

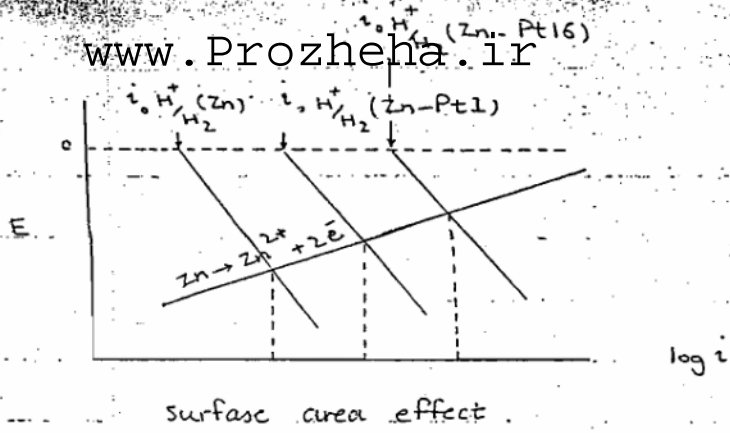


اگر سطح قطعه خراشیده  
شود ، این آهن است که  
خورده می شود .

اثر سطح :

اگر تکه ای روی را به پلاتین وصل کنیم ، اما بیار با سطح مقطع کوچکتر و بار دیگر با سطح مقطع بزرگتر ، شدت خوردگی متفاوت خواهد بود . هرچه سطح افزایش یابد ، شدت خوردگی هم افزایش می یابد . چون در سطح بزرگتر ، الکترون های بیشتری می توانند رد و بدل شوند .

هرچه سطح کاتد بیشتر شود سرعت خوردگی از آن کمتر می شود

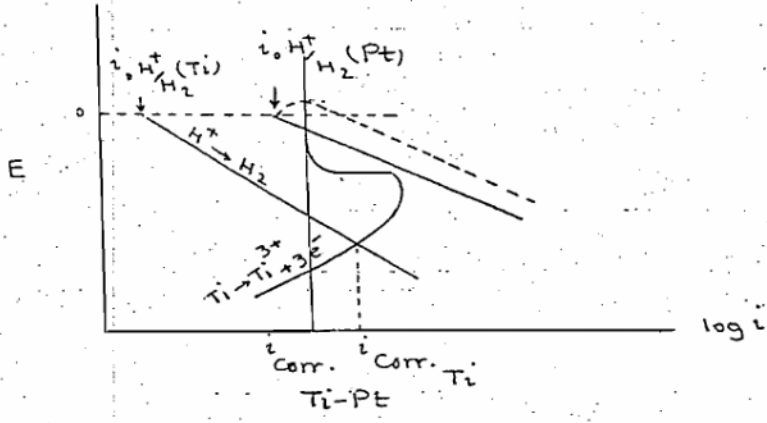


surface area effect

( درست تر است که در نمودار فوق، شیب نهد واکنش  $H^+ \rightarrow H_2$  را روی Zn-Pt 1 و Zn-Pt 16 از یک نقطه رسم کنیم ولی با شیب‌های متفاوت. چرا؟  
 روی  $i_{0, H^+/H_2}$  Zn-Pt 16 مساحت بستنی ندارد )

در اتصال گالوانیک دو فلز  $Ti$  و  $Cr$  با پلاتین، در محیط اسیدی، سرعت خوردگی آن‌ها کاهش

می‌یابد

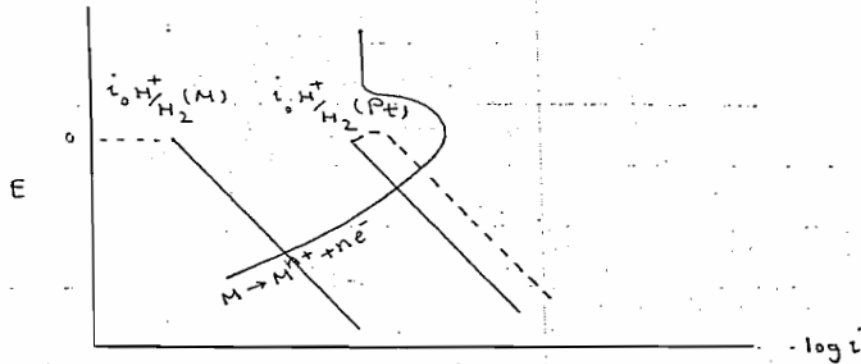


Only Ti and Cr can show this behaviour.

$Ti$  قبل از اتصال به  $Pt$ ، در محیط اسیدی *passive* نمی‌شود. در حالتی پس از اتصال به  $Pt$ ، در محیط اسیدی *passive* می‌شود و این به خاطر آن است که پتانسیل آن در آن *passive* می‌شود. کمترین پتانسیل استاندارد هیدروژن است.



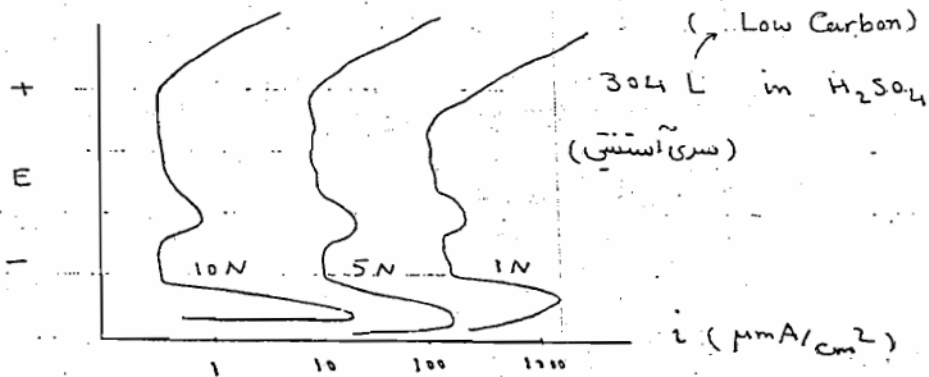
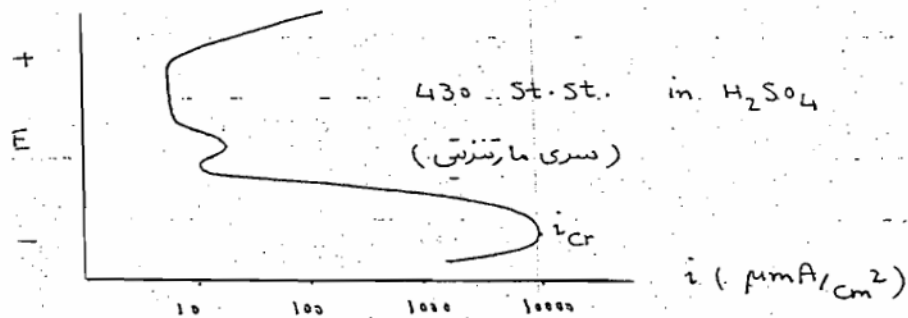
اما در مورد خلزات active-passive دیدن پاسیو شدن شبیه تر از  
 پتانسیل استاندارد هیدروژن است. اصلاً امکان passive شدن در اتصال Pt وجود ندارد.

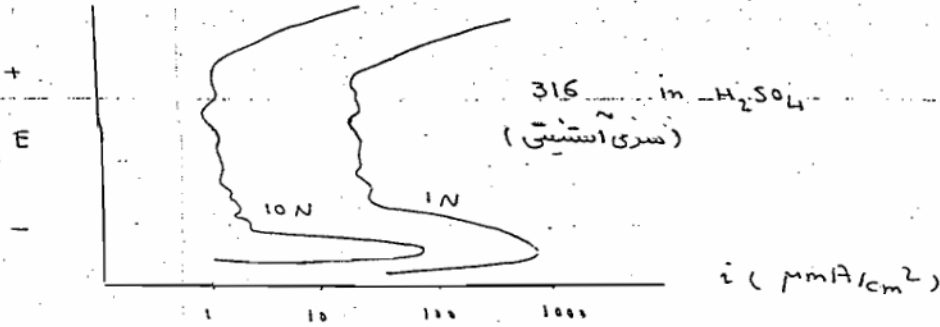


جلسه هفتم ، 84.7.30

Mixed potential theory :

Alloy Evaluation :





ارزیابی آبارها :

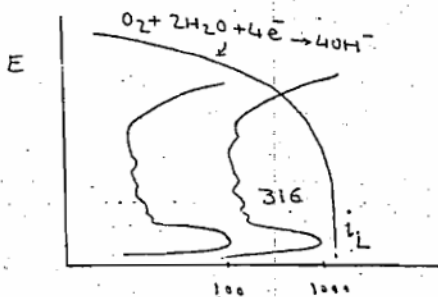
3 آبار صنعتی را در محلول اسید سولفوریک بررسی می‌کنیم. اسید سولفوریک خاصیت اکسیدکنندگی بالایی دارد و لایه *passive* فلزات راحت‌تر در آن تشکیل می‌شود و فلزات به آسانی در آن *passive* می‌شوند. حتی آهن هم در آن *passive* می‌شود.

مخنی های پولا ریتراسیون سه آبار را مشاهده می‌کنیم. می‌بینیم که فولاد ضد زنگ 430، برای *passive* شدن به  $i_{cr} = 10,000 \text{ } \mu\text{mA/cm}^2$  نیاز دارد.

به طور کلی مقاومت به خوردگی فولادهای رنگ نزن استیسی بالاتر از مارترینی است. در مخنی پولا ریتراسیون 304 L می‌بینیم که چرا غلظت اسید و خاصیت اکسیدکنندگی اش را افزایش دهیم،  $i_{cr}$  کاهش یابد و آبار سریع‌تر *passive* می‌شود.

فولاد 316 (N 2-2.5٪ مولیبدن هم دارد) مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به سایر فولادها دارد.

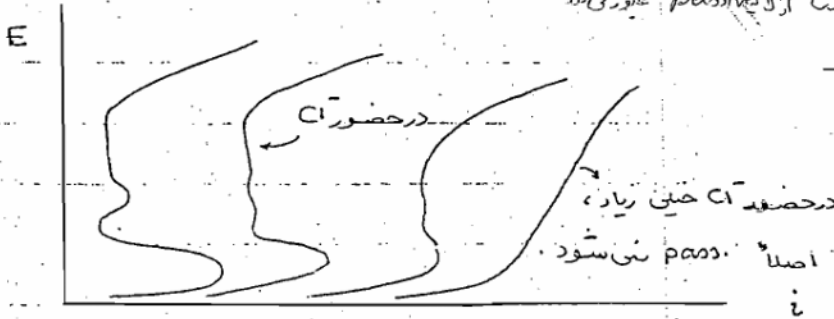
اگر خط واکنش کاتدی را هم داشته باشیم، می‌توانیم مشخص کنیم که نحوه می‌تواند در حضور آن *passive* شود یا نه.



می‌بینیم که در مورد 316، حتی 8 ppm استیسن موجود در آب، شرایط  $i_L > 1000 \text{ } \mu\text{mA/cm}^2$  را فراهم می‌کند و این فولاد حتی در رطوبت و استیسن عادی

محیط ، passive می شود

هیچ نمونه‌ی فولاد ضد زنگ در اسید کلریدریک  $passive$  نمی شود چون حضور یون کلراید ،  $Cl^-$  را افزایش می دهد و حتی اثر  $Cl^-$  از حدی فراتر رود ، در مدتی پولاریزا-سیون ، ناحیه  $passivity$  خواهیم داشت .  
 همین دلیل در آب دریا هرگز فولاد ضد زنگ استفاده نمی کنند ، بلکه آلیاژهای مس را به کار می گیرند .  
 از لایه  $passive$  عبوری است



تکرارید نمی زارد - هیچ نمونه‌ی فلزی  $passive$  - شود

بنا بر سرب با استت از mixed pot theory واشر واکنش های آندی و کاتی و می تواند فلز یا آلیاژ خوردن را خطر را طراحی کنیم

IRC Handbook : خواص هندی فلزات و آلیاژها را دارد

### « انواع خوردگی »

Various kinds of Corrosion :

#### ① 1- Uniform

خوردگی یکنواخت به معنی نوع خوردگی است ، که همه جای فلز به طور یکنواخت خورده می شود و در تمام سطح مقطع را پیش می برد ، و خوردگی را کنترل نمی کنیم

باید که خوردگی حد معینی هستند ، یک قسمت فلز خورده می شود ، بقیه ای قسمت ها خورده نمی شود ، آن قسمت به عنوان آند عمل می کند و به همین ترتیب خوردگی

2 - Galvanic

در صنایع امروز، نانیزیر از اتصال گالوانیک فلزات و آلیاژها هستیم. به همین دلیل خوردگی گالوانیک اهمیت فوق العاده ای دارد. در این زمینه، دو جدول در اختیار داریم:

EMF Series و Galvanic Series

EMF Series

فلز	EMF Series	Electro Motive Series
Au	+1.5	در جدول
Pt	1.2	فلزات به صورت خالص، بر اساس پتانسیل
Ag	0.8	الکتروشیمیایی شان ردیف شده اند. فلزات
Hg	0.7	بالای هیدروژن غیر فعالند و فلزات زیر
Cu	0.34	آن فعالند. فلزات Zn, Al, Mg، حتی
H	0	فعال هستند و از لحاظ دانسیته ی کاتیون هم
Pb	-0.126	دارند و اقبال به آن ها زیاد است. بنابراین
Sn	-0.136	به روش هایی آن ها را غیر فعال می کنند.
Ni	-0.24	
Fe	-0.44	
Cr	-0.74	اگر بخواهیم فلزات را اتصال گالوانیک
Zn	-0.76	بدهیم، باید از روی جدول، فلزات نزدیک
Al	-1.2	به هم را انتخاب کنیم و بین آن ها اتصال
Mg	-2.3	گالوانیک را برقرار کنیم. به این ترتیب احتمالاً
Na		پتانسیل بین آن ها کمتر و خوردگی هم
K		کمتر خواهد بود.

Ni - Cr - Fe : فولاد ضد زنگ

Sn - Pb : آلیاژ لیم

Zn - Al

Pt - Au

داده ، اختلاف پتانسیل بین آن ها را اندازه گیری کرده اند و به این ترتیب جدولی به دست آمده .

است که می توان برای اتصال آلیاژها از آن کمک گرفت .

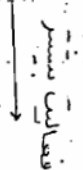
Galvanic Series

Pt

Gold

Ti

Silver



<p>خانواده ی آلیاژهای ...</p>	<p>[ Ni - Cr - Mo 60 18 15</p>	<p>می بینیم که این جدول اختلاف های با جدول EMF دارد. Pt قبل از Au است و یا Ti. در EMF در کنار Al بود ، پس از Al قرار دارد . این دلیل آن در سطح آن <math>Ti_2O_3</math> تشکیل می شود که مقاومت به خوردگی آن را افزایش می دهد .</p>
	<p>[ 18-8 St.St. passive</p>	<p>چدن غیرفعال تر از فولاد است و ...</p>
	<p>[ Inconel Ni, Cr, Fe 80 13 7</p>	<p>آلیاژ جوا هم از آلیاژها استفاده کنیم ، هر چه دریا خانواده باشند و یا در دو خانواده ی نزدیک به هم باشند ، اتصال آن ها کم خطرتر است .</p>
	<p>[ Monel Ni, Cu 70 30</p>	
	<p>[ Bronze</p>	
	<p>[ Brass</p>	
	<p>[ 18-8 Active</p>	
	<p>[ Cast Iron</p>	
	<p>[ Steel</p>	
	<p>Cd.</p>	
	<p>Zn.</p>	
	<p>Mg Alloys.</p>	

Enviromental effect :

هرچه محیط خوردنده تر باشد، اثر اتصال گالوانی مشکل سازتر خواهد بود.  
 مگر ای فولاد و روی را ابتدا جدا جدا و سپس در اتصال با هم در محلول های مختلف

بررسی می کنیم : تغییر وزن

	Zn	Steel	Zn-Steel
0.05 M MgSO <sub>4</sub> →	0	-0.04	-0.05 + 0.029
0.05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →	-0.17	-0.15	-0.48 + 0.01
0.05 M NaCl →	-0.15	-0.15	-0.44 + 0.01
0.005 M NaCl →	-0.06	-0.1	-0.13 + 0.02*

با توجه به تغییر وزن نمونه ها که در هر محلول ثبت شده است، درمی یابیم که اثر فولاد و روی به هم متصل نباشند، روی مقاومت بهتری به خوردگی نشان می دهد. اما در حالت متصل به هم، به طوری خوردگی روی بیشتر شده و فولاد خورده نمی شود، بلکه ریسوی می کند. حتی در محلول 0.05 M NaCl، خوردگی روی در اتصال 3 برابر بیشتر از روی تنهاست.

پس در اتصال Zn-Steel روی به عنوان آند خدایشونده خورده می شود و فولاد محافظت می شود. و بر اساس نوع محیط، سرعت خوردگی می تواند متفاوت باشد.

بیشترین خوردگی را در فصل مشترک Zn-St داریم. چون نواحی حل شده نقل و انتقال یون ها را افزایش می دهند اما در فواصل دورتر افت ولتاژ داریم و خوردگی کاهش می یابد. این رفتار شبیهی به مقاومت طولی فلزات در آب معطر خوردگی می تواند شبیهی به

کاهش خوردگی → 

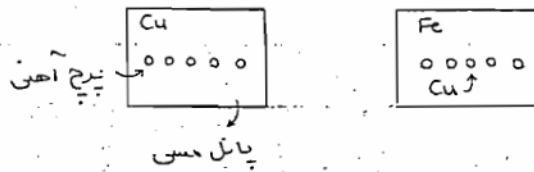
St.	Zn
-----	----

 بیشترین خوردگی

؛ اما در وقت اتصال در اثر این اتصال اثر اتصال :  
 نواحی در مجاورت در آب است مثلاً Mg

Area effect :

اثر سطح می تواند اثر اتصال گالوانی را شدید کند. همواره آند باید از کاتد بزرگتر باشد. چون جریان خوردگی در سطح بزرگتر آند پخش می شود و دانسیته اش کاهش



در حالتی که پایل آهن و پیرچ مسی باشند، میزان خوردگی خیلی کمتر است. چون جریان آندی روی سطح بزرگتری پخش می شود.

②

چطور جلوی Galvanic Corr. را بگیریم؟

- 1- انتخاب ترکیب فلزاتی ترکیب بهم (در هر دو جدول).
- 2- بین دو فلز متصل بهم، واشر بگذاریم.
- 3- پوشش مناسب به کار ببریم. (همیشه فلز غیرفعال را باید رنگ کنیم. نه دلیل آنرا سطح).
- 4- به کارگیری مواد محافظ کننده.
- 5- از اتصالات دندانه ای اجتناب کنیم. (نه دلیل آنرا Differential Aeration).
- 6- طراحی را به گونه ای انجام دهیم که بتوانیم قسمت های خورده شده را تعویض کنیم.
- 7- عنصر سومی کار بگذاریم که در اتصالات، سرعت خوردگی را کم کند.

جلسه ی هشتم، 7. 8. 1384

شکست قطعات، آثرا، ناشی از - intensive localized corr - است که بدترین نوع خوردگی است.

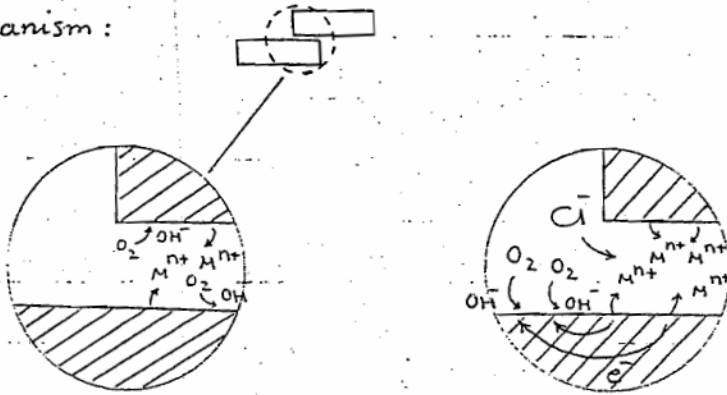
③

Crevice Corrosion :

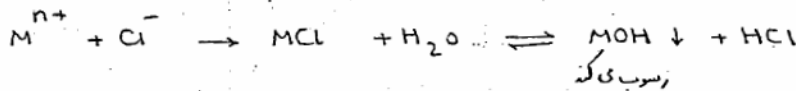
خوردگی درز یا Crevice Corr. در جایی ایجاد می شود که مایع خورنده بتواند نفوذ کند ولی نتواند جایجا بشود. مثل گوشه های مخزن... درز بین دو تکه فلزی، زیر واشر روی اتصالات، زیر شن و ماسه در مخزن، و... که خوردگی خیلی شدیدتر از مناطق دیگر

صورت می‌گیرد .

Mechanism :



- .. ابتدا در درز واکنش خوردگی صورت می‌گیرد . پس از مدتی غلظت  $O_2$  در این ناحیه کم می‌شود .
- .. ولی نواحی اطراف  $O_2$  دارند ، از منطقه‌ای درز الکترون می‌گیرند . به این ترتیب در درز فقط واکنش آندیک صورت می‌گیرد . و به دلیل تجمع بار مثبت در این ناحیه ، بدلیل تجمع  $H^+$  و  $M^{n+}$  ، یون های  $Cl^-$  به سمت آن کشیده می‌شوند ، و کلرور فلز تولید می‌شود .
- .. به دلیل عدم جانمایی ، در منطقه هیدروکسید تشکیل می‌شود و اسید کلرید ریزک (  $pH=1$  ) و بدتر از آب دریا عمل می‌کند ( و این سبب خوردگی شدید در محل درز می‌شود .



Prevention :

روش های جلوگیری :

- 1- Use weld . استفاده از جوش به جای پیچ و مهره .
- 2- Close Crevice . بستن درزها و از بین بردن تیزی گوشه‌ها .
- 3- Design . طراحی راطوری صورت دهیم که ماده‌ای درجایی جمع نشود . ( مثلاً به مخزن راتصد سازیم )
- 4- Inspect . بازرسی فنی مرتب .
- 5- Remove solid Mat . مواد جامد کف مخزن را جمع کنیم .
- 6- Remove packing . packing ها موادی هستند که در مخزن ها در ... می‌گذارند ، که این مواد جاذب الرطوبت هستند و زیرشان خوردگی صورت می‌گیرد .



4

Pitting Corrosion :

خوردگی حفره‌ای

فولادهای ضد زنگ یا ... ، اثر در محیط دریایی یا در تماس با محیطی که نمک بالا دارد ، قرار گیرند ، حفره‌های کوچکی در آن‌ها ایجاد می‌شود که اصطلاحاً می‌گویند فولاد در حال زده . pit زده است . این خوردگی بدترین نوع خوردگی است .



شکل این حفرات به صورت نودال یا مخروطی است ، (V) که در جهت ثقل رشد می‌کند .

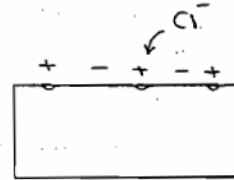
مکانیزم Pitting

در سطح فلز پتانسیل همه جا یکسان نیست بلکه پتانسیل‌های مختلفی داریم که میانگین آن‌ها پتانسیل فلز را به دست می‌دهد . پس برخی نقاط مثبت‌ترند و برخی نقاط منفی‌تر . اگر این فلز در محیط دریا یا محیطی که  $Cl^-$  دارد قرار گیرد ،  $Cl^-$  به نسبت قسمت‌های + تر پیش می‌رود و ترکیب تشکیل می‌دهد . مثلاً  $FeCl_2$  که در آب حل می‌شود و حفره‌ی کوچکی بر سطح فلز به جا می‌گذارد و سپس به صورت اتوکاتالیز خوردگی ادامه می‌یابد . پس مکانیزم خوردگی حفره‌ای به این صورت است :

incubation : salt islands

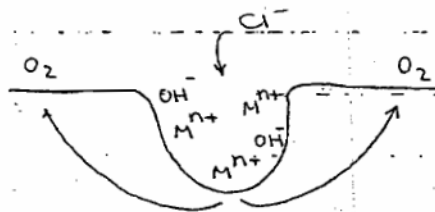
ایجاد حفره

پیش درآمد : تشکیل جزایر نمکی



Growth :

رشد حفره

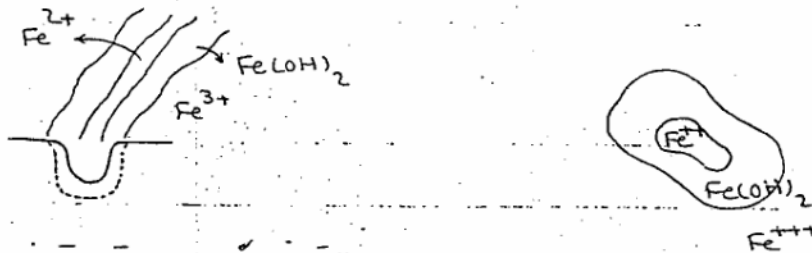


به تدریج غلظت  $M^{n+}$  در حفره افزایش می‌یابد و  $Cl^-$  ها را به سمت خود می‌کشد و به این ترتیب خوردگی به صورت اتوکاتالیز ادامه می‌یابد .

رشد pit ما عمدتاً در جهت تفل است. اما گاهی (در مواردی که رطوبت منجر به

خوردگی می شود، یا آب ساکن عامل خوردگی است)، محصولات خوردگی روی pit

جمع می شوند و به صورت مخروطی درمی آیند که شامل 3 لایه است:



محصولات خوردگی به صورت سستونی در بالای pit

↑ نمای بالای سستون محصولات

عوامل موثر بر pitting corr.:

1- ترکیب شیمیایی محلول: کلرید  $Cl^-$  عامل اصلی pitting corr. است. (و بی

هم سایر هالوژن ها) عوامل اکسیدکننده هم که واکنش آندی را پیش می برند. اگر

این دو عامل در کنار هم حضور داشته باشند که وضعیت بدتر است. مثلاً  $FeCl_3$

یا  $CuCl_2$  یا  $NaCl$  (کمتر از بقیه مضر است).

عامل اکسیدکننده

2- سرعت محلول:

این نوع خوردگی در محلول های متحرک کمتر رخ می دهد.

stagnant solutions → more pits

محلول ساکن ← pit بیشتر

3- متصیرهای متالورژیکی:

- ترکیب شیمیایی فلز: ترکیب شیمیایی فولاد ضد زنگ  $Ni-Cr-Mo$  است.

در محیط حاوی  $Cl^-$ ، از لایه  $passive$  عبور می کند و زیر آن

حوردگی را صورت می دهد و لایه ی passive را می سلبند . اگر فولاد درخت نشن هم باشد ، سریعاً می شکنند .



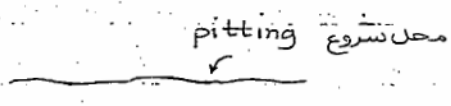
در این حالت فولاد معمولی بهتر از فولاد ضد زنگ است ، چون بصورت یکنواخت خورده می شود . در آب دریا ، برنج حتی از فولاد معمولی هم بهتر است . ( به شرطی که Zn آن کم باشد .

کاربرد :  
 آب دریا مقاومت بر خودی (برنج (آلیاژ Cu) فولاد معمولی < فولاد ضد زنگ  
 به عادی بودن آن و نیکو  
 خوردگی یکنواخت  
 خوردگی موضعی

کاربرد مواضع فعال ایجاد می کند که pitting Corr. را افزایش می دهد .

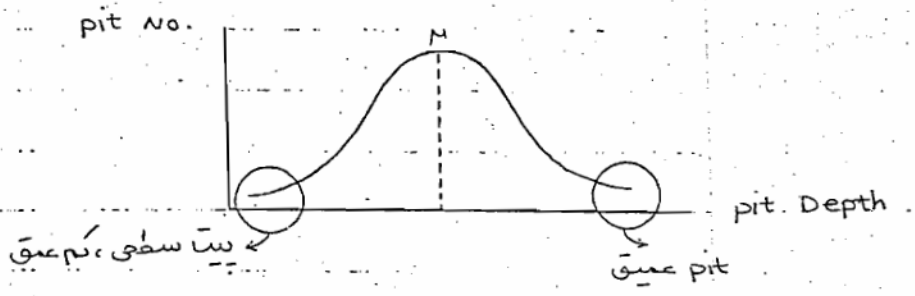
- ماشین کاری :

هرچه ماشین کاری سطح بهتر باشد ، مقاومت در برابر pitting Corr. بیشتر است .



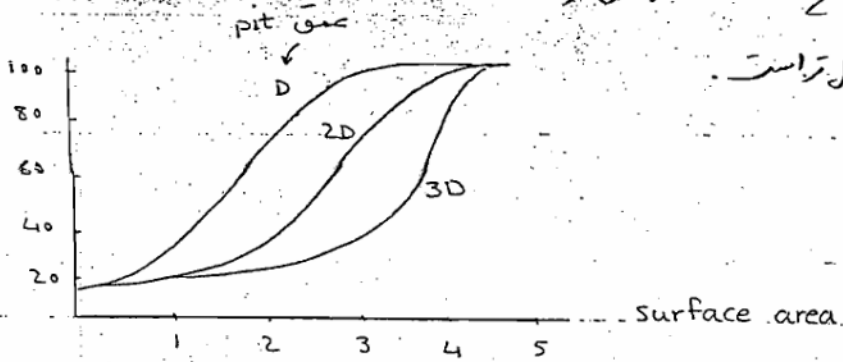
ارزیابی pitting :

همواره به دنبال عمیق ترین pit هستیم ، چون آن pit است که موجب شکستگی یا سوراخ شدن قطعه می شود .



- عمق میانگین هست که تعداد pit های با آن عمق ، max است . آنچه برای ارزیابی ماست ، pit های با عمق زیاد است . البته در سطحی که مورد آمارگیری و ارزیابی قرار داده ایم . با افزایش سطح ، احتمال مشاهده ی عمق بیشتر pit ، کاهش می یابد .

احتمال مشاهده حفره



تجمل تراست

با افزایش سطح تعداد pit ها کمتر می شود ولی تعداد pit ها با عمق بیشتر کمتر از تعداد pit ها با عمق کمتر خواهد بود

مشاهده می شود که در یک سطح مشخص، احتمال مشاهده ی pit عمیق تر، کمتر است.

روش های جلوگیری از Crevice Corr.، برای pitting Corr هم به کار می رود. برخی عناصر آلیاژی اثر به ساختار اضافه شوند، مقادیر کم خوردگی را افزایش می دهند.

مقایسه پیتینگ St 316  $\xrightarrow{Mo}$  St. St

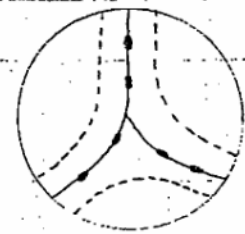
best alloy

استیل 316 کربن؟

5

### Intergranular Corrosion

Localized attack of grain boundaries.



خوردگی مرز دانه ای... در واقع... عملی موضعی به مرز دانه هاست. معمولاً در فولاد - های ضد زنگ نه در معرض عملیات حرارتی یا جوشکاری قرار گرفته باشند و پس از آن زنگ زده