

۱۱۴۲۵۲



دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان

بازدارندگی خوردگی مس به وسیله رنگهای قرمز بازی ۴۶ و اورامین O در محیط اسید.

کلریدریک ۱M

استاد راهنما:

دکتر حبیب اشعنی سرخابی

پژوهشگر:

رعنا بخشی سعدآبادی

کتابخانه اطلاعیه مرکز علمی پژوهش
تهران - میدان

بهمن ۱۳۸۷

۱۳۸۸ / ۴ / ۱۰

۱۱۴۲۵۴

تقدیم به

مادر مهربانم

که تمام وجودش را در قالب عشق به من بخشید

و پدر بزرگووارم

که تمام هستی ام بر شانه های صبورش شکل گرفت

همسر عزیزم

که صداقت را در وجود او یافتم

و بهترین همراهان زندگی ام

خواهران و برادر عزیزم

در ابتداء نعمت های بیکران الهی را شکر می گویم که همیشه و در همه حال مشمول رحمت بی
متناهیش بوده و هستم.

اگر در این کار پژوهشی توفیقی برای اینجانب حاصل شده است، آن را مرهون تلاش ها، تشویق
ها و راهنمایی های عالمانه و مشاوره روشنگرانه استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر اشعنی می دانم.

بر خود لازم می دانم که از کوشش های اساتید بزرگووارم در گروه شیمی فیزیک، جناب آقای دکتر
تقی زاده مدیر گروه شیمی فیزیک، جناب آقای دکتر زعفرانی و جناب آقای دکتر حسینی که امر
داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند، تشکر کنم.

از ریاست محترم دانشکده شیمی آقای دکتر نمازی و معاون محترم آموزشی جناب آقای دکتر
خاندار و معاون محترم پژوهشی جناب آقای دکتر نیایی نهایت تشکر را دارم.

از دوستان و همکاران خویم در آزمایشگاه الکتروشیمی، خانم ها اصغری، مرادی، عبدلی، ابراهیمی،
باقری و آقایان سیف زاده، اسحقی و امینی کیا که بنده را در اجرای این پروژه یاری کردند، بسیار
متشکرم.

از دوست عزیزم خانم خوشمرام که در طول تحصیل همواره یار و همراه بنده بودند، بسیار
متشکرم.

نام خانوادگی: بخشی سعدابادی	نام: رعنا
عنوان پایان نامه: بازدارندگی خوردگی مس در محیط HCl با استفاده از رنگ های قرمز بازی ۴۶ و اورامین O	
استاد راهنما: جناب آقای دکتر حبیب اشعثی سرخابی	
مقطع: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی فیزیک	دانشگاه: تبریز
تاریخ فارغ تحصیلی: بهمن ۸۷	تعداد صفحات: ۸۵
کلید واژه ها: خوردگی، بازدارنده های خوردگی، رنگ، مس، اسید کلریدریک، روش های الکتروشیمیایی و کاهش وزن	
<p>چکیده: یکی از روشهای کاهش سرعت خوردگی فلزات استفاده از بازدارنده ها می باشد. بازدارنده های مفید مورد استفاده در صنعت، مولکول های آلی حاوی اتمهای می باشد که دارای پیوند پی در ساختار خود هستند. در کار پژوهشی حاضر اثر بازدارندگی در دمای ۲۵ در اسید کلریدریک یک مولار با استفاده از روشهای الکتروشیمیایی و کاهش وزن مطالعه شد. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت بازدارنده ها میزان جذب بازدارنده و در صد بازدارندگی بازدارنده ها افزایش می یابد. ظرفیت خازنی بدست آمده از طیف با افزایش غلظت کاهش می یابد و بیانگر جذب ترکیبات روی سطح مس می باشد. بازدارنده ها از ایزوترم جذبی لانگمویر طبیعت می کنند. اثر دما روی بازدارنده ها در محدوده دمایی ۲۵-۵۵ با روش پلازیماسیون بررسی شد و در صد بازدارندگی، بازدارنده ها با افزایش دما کاهش یافت. همچنین مقادیر انرژی اکتیواسیون خوردگی، گرمای آزاد جذب، آنتالپی جذب و آنتروپی جذب محاسبه شد.</p>	

فصل اول: کلیات و پیشینه تحقیق

۱	مقدمه
۲	۱-۱- تعریف خوردگی و اصول الکتروشیمیایی مرتبط با آن
۳	۱-۱-۱ اصول الکتروشیمیایی
۴	۲-۱-۱ ملاحظات ترمودینامیکی
۵	۳-۱-۱ ملاحظات سینتیکی
۶	۴-۱-۱ پلاریزاسیون
۶	۵-۱-۱ فاکتورهای موثر بر روی خوردگی
۶	۱-۵-۱-۱ اثر غلظت اکسیژن و اکسید کننده ها
۷	۲-۵-۱-۱ اثر محیط خورنده
۸	۳-۵-۱-۱ اثر pH بر روی خوردگی
۸	۴-۵-۱-۱ اثر اتصال گالوانیکی
۹	۵-۵-۱-۱ اثر متالوژی
۹	۶-۵-۱-۱ اثر دما
۱۰	۲-۱ انواع خوردگی
۱۰	۳-۱ روش های جلوگیری از خوردگی
۱۱	۱-۳-۱ انتخاب مواد
۱۷	۴-۱ انواع بازدارنده ها برای جلوگیری از خوردگی مس در محیط های مختلف
۱۸	۱-۴-۱ سدیم هپتاتبات خطی غیر سمی
۱۸	۲-۴-۱ بنزو تری آزول
۱۸	۳-۴-۱ آمینو تری آزول
۱۸	۴-۴-۱ پورین و آدنین
۱۹	۵-۱ آزمون های خوردگی
۱۹	۱-۵-۱ پارامترهای اندازه گیری سرعت خوردگی
۲۰	۲-۵-۱ اندازه گیری کاهش وزن
۲۲	۳-۵-۱ پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

فصل دوم: مواد و روشها

۳۲	۱-۲ مشخصات دستگاهها و مواد بکاررفته.....	۳۲
۳۲	۱-۱-۲ مشخصات دستگاهها.....	۳۲
۳۲	۲-۱-۲ مشخصات مواد شیمیایی.....	۳۲
۳۴	۲-۲ آماده سازی نمونه و محلولهای آزمایشی.....	۳۴
۳۴	۱-۲-۲ آماده سازی نمونه.....	۳۴
۳۵	۲-۲-۲ آماده سازی محلول های آزمایش.....	۳۵
۳۵	۳-۲ بررسی خوردگی.....	۳۵
۳۵	۱-۳-۲ روشهای غیرالکتروشیمیایی.....	۳۵
۳۷	۲-۳-۲ روشهای الکتروشیمی.....	۳۷

فصل سوم: نتایج و بحث

۴۰	۱-۳ مطالعه خوردگی مس در محیط HCl یک مولار.....	۴۰
۴۰	۱-۱-۳ پلاریزاسیون در غیاب بازدارنده.....	۴۰
۴۲	۲-۱-۳ پلاریزاسیون در حضور بازدارنده اورامین.....	۴۲
۴۳	۳-۱-۳ پلاریزاسیون در حضور بازدارنده قرمز بازی.....	۴۳
۴۵	۴-۱-۳ بحث در مورد نمودارهای پلاریزاسیون.....	۴۵
۴۷	۵-۱-۳ روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی.....	۴۷
۵۰	۱-۵-۱-۳ بررسی رفتار بازدارندگی قرمز بازی.....	۵۰
۵۲	۲-۵-۱-۳ بررسی رفتار بازدارندگی اورامین.....	۵۲
۵۵	۲-۳ بررسی اثر دما در بازدارندگی اورامین در خوردگی مس.....	۵۵
۵۵	۱-۲-۳ بررسی اثر دما به روش پلارسزاسیون.....	۵۵
۵۶	۲-۲-۳ بررسی اثر دما به روش اسپکتروسکوپی امپدانس.....	۵۶

۵۸ ۳-۳ بررسی اثر دما در بازدارندگی قرمز بازی ۴۶	۵۸
۵۸ ۱-۳-۳ بررسی اثر دما به روش پلاریزاسیون	۵۸
۵۹ ۲-۳-۳ بررسی اثر دما به روش اسپکتروسکوپی امپدانس	۵۹
۶۸ ۲-۳-۳ بررسی اثر دما به روش اسپکتروسکوپی امپدانس	۶۸
۶۱ ۴-۳ روش کاهش وزن	۶۱
۶۴ ۵-۳ بررسی های ترمودینامیکی	۶۴
۶۴ ۱-۵-۳ بررسی ایزوترمها در جذب بازدارنده ها بر روی سطح مس	۶۴
۶۷ ۲-۵-۳ محاسبه انرژی اکتیواسیون واکنش خوردگی	۶۷
۶۹ ۳-۵-۳ محاسبه انرژی آزاد گیبس	۶۹
۷۰ ۴-۵-۳ محاسبه آنتالپی جذب بازدارنده ها	۷۰
۷۳ ۴-۵-۳ محاسبه آنتروپی جذب بازدارنده ها	۷۳
۷۴ ۶-۳ بررسی نتایج حاصل از تصاویر SEM	۷۴
۷۶ ۲-۶-۳ تصاویر SEM برای محلول مادر در حضور بازدارنده قرمز بازی ۴۶	۷۶
۷۷ ۳-۶-۳ تصاویر SEM برای محلول مادر در حضور بازدارنده اورامین	۷۷
۷۸ نتیجه گیری	۷۸
۷۹ پیشنهادات	۷۹
 منابع	

- شکل ۱-۱: نمودار ترمودینامیکی انرژی برای فلزات و ترکیبات آنها..... ۴
- شکل ۲-۱ تاثیر محیط خورنده بر سرعت ۸
- شکل ۳-۱ اثر دما در سرعت خوردگی..... ۹
- شکل ۴-۱: انواع خوردگی..... ۱۰
- شکل ۵-۱: محاسبه چگالی جریان خوردگی ، چگالی جریان تبدیلی آندی و چگالی جریان تبدیلی کاتدی در روش برون یابی تافل..... ۲۳
- شکل ۶-۱ منحنی پلاریزاسیون کاتدی و چگونگی محاسبه چگالی جریان خوردگی در روش برون یابی تافل..... ۲۴
- شکل ۷-۱ منحنی پلاریزاسیون کاتدی و چگونگی محاسبه چگالی جریان خوردگی در روش پلاریزاسیون خطی..... ۲۵
- شکل ۸-۱ تغییرات جریان و ولتاژ برای a- مقاومت و b- خازن ۲۷
- شکل ۹-۱ منحنی نای کوئیست..... ۲۹
- شکل ۱۰-۱ نمودار $Bode |Z|$ ۳۰
- شکل ۱۱-۱ نمودار phase Bode..... ۳۰
- شکل ۱-۲ سیستم آزمایشی سه الکتروود..... ۳۷
- شکل ۱-۳ منحنی پلاریزاسیون مس در اسید کلریدریک $1N$ در غیاب بازدارندههای مورد نظر..... ۴۱

- شکل ۲-۳ منحنی پلاریزاسیون مس در اسید کلریدریک ۱N در حضور غلظتهای متفاوتی از بازدارنده اورامین..... ۴۲
- شکل ۳-۳ منحنی پلاریزاسیون مس در حضور غلظتهای متفاوتی از بازدارنده قرمز بازی..... ۴۴
- شکل ۴-۳ : طیف EIS مس در اسیدکلریدریک ۱N در دمای 25°C ۴۸
- شکل ۵-۳ : مدار معادل برای خوردگی مس در ۱N اسید کلریدریک..... ۴۹
- شکل ۶-۳ : طیف EIS مس در اسیدکلریدریک ۱N در حضور بازدارنده ۵۱
- شکل ۷-۳ : طیف EIS مس در اسیدکلریدریک ۱N در حضور غلظتهای متفاوت از اورامین..... ۵۳
- شکل ۸-۳ نمودار پلاریزاسیون مس در محیط اسید کلریدریک در دماهای مختلف برای بازدارنده اورامین ۵۵
- شکل ۹-۳ الف- طیف امپدانس ب- طیفهای بد- بد ج- طیفهای بد- فاز مس در دماهای مختلف برای بازدارنده اورامین ۵۷
- شکل ۱۰-۳ نمودار پلاریزاسیون مس در محیط اسید کلریدریک در دماهای مختلف برای بازدارنده قرمز بازی..... ۵۸
- شکل ۱۱-۳ الف- طیف امپدانس ب- طیفهای بد- بد ج- فاز مس در محیط اسید کلریدریک در دماهای مختلف برای بازدارنده قرمز بازی ۴۶ با غلظت ۰/۰۰۱ مولار..... ۶۰
- شکل ۱۲-۳ : ایزوترم جذب لانگمویر برای قرمز بازی ۴۶ در سطح مس در محلول اسیدکلریدریک ۶۶
- شکل ۱۳-۳ : ایزوترم جذب لانگمویر برای اورامین در سطح مس در محلول اسیدکلریدریک..... ۶۶

فهرست شکلها

عنوان

صفحه

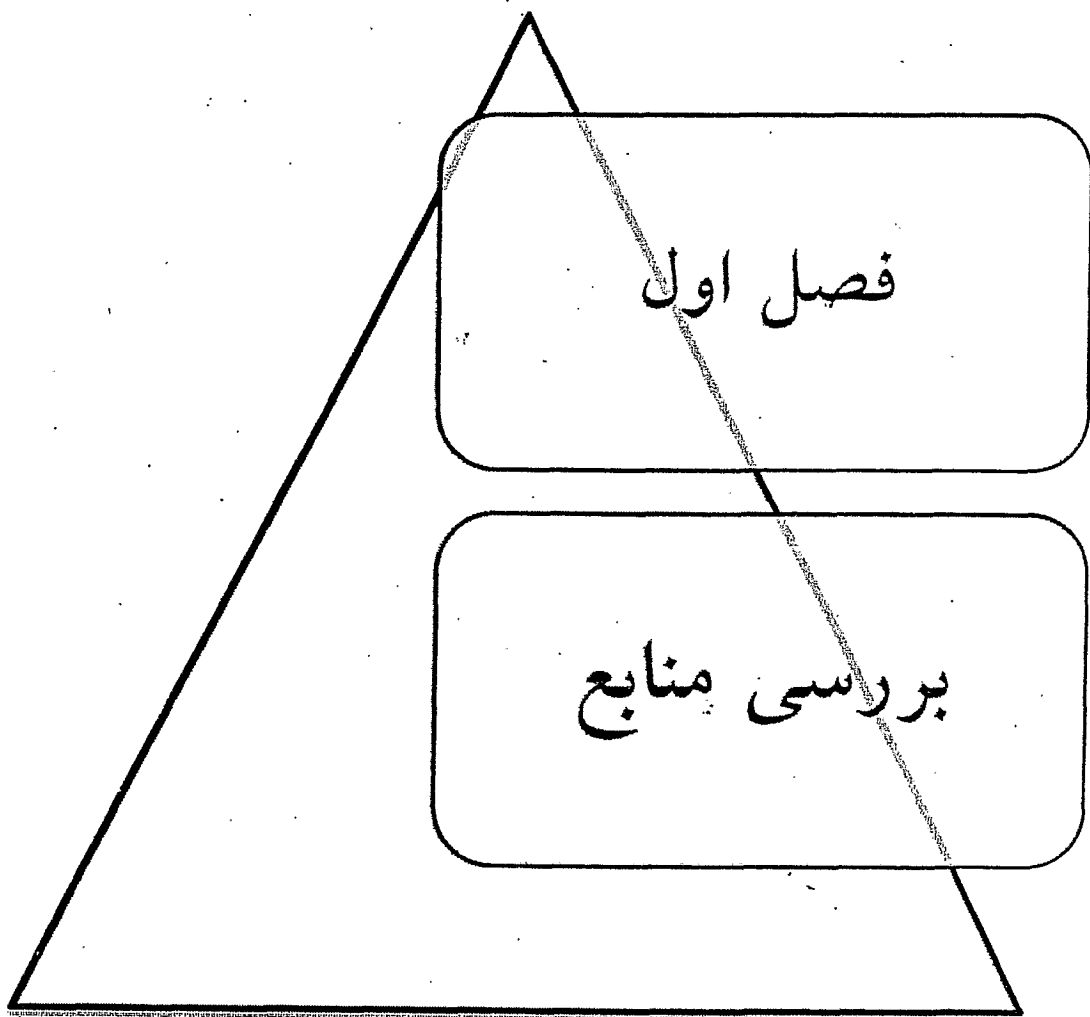
-
- شکل ۳-۱۴ نمودار آرنیوس فرایند خوردگی مس در اسیدکلریدریک ۱N در حضور غلظت ۰/۰۰۱ مولار از بازدارنده اورامین..... ۶۸
- شکل ۳-۱۵ نمودار آرنیوس فرایند خوردگی مس در اسیدکلریدریک ۱N در حضور غلظت ۰/۰۰۱ مولار از بازدارنده قرمز بازی ۶۹
- شکل ۳-۱۶ نمودار مربوط به محاسبه آنتالپی برای جذب بازدارنده اورامین..... ۷۲
- شکل ۳-۱۷ نمودار مربوط به محاسبه آنتالپی برای جذب بازدارنده قرمز بازی ۷۲
- شکل ۳-۱۸ تصویر برای محلول فاقد بازدارنده SEM..... ۷۵
- شکل ۳-۱۹ تصاویر برای قرمز بازی (۴۶: الف) ۰/۰۰۰۱ مولار (ب) ۰/۰۰۱ مولار..... ۷۶
- شکل ۳-۲۰ تصاویر برای اورامین: الف) ۰/۰۰۰۱ مولار (ب) ۰/۰۰۱ مولار..... ۷۷

فهرست جداول

عنوان

صفحه

۳۳	جدول ۲-۱ مشخصات اورامین.....
۳۳	جدول ۲-۲ مشخصات قرمز بازی ۴۶.....
۴۱	جدول ۳-۱ پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از پلاریزاسیون مس در محلول حاوی اسیدکلریدریک.....
۴۳	جدول ۳-۲ پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از پلاریزاسیون مس در حضور اورامین.....
۴۴	جدول ۳-۳ پارامترهای حاصل از پلاریزاسیون در حضور قرمز بازی ۴۶.....
۴۹	جدول ۳-۴ مقادیر پارامترهای امیدانس الکتروشیمیایی خوردگی در غیاب بازدارنده ها.....
۵۲	جدول ۳-۵ مقادیر پارامترهای امیدانس الکتروشیمیایی خوردگی در حضور غلظتهای متفاوت از قرمز بازی.....
۵۴	جدول ۳-۶ مقادیر پارامترهای امیدانس الکتروشیمیایی خوردگی در حضور غلظتهای متفاوت از اورامین.....
۵۶	جدول ۳-۷ داده های پلاریزاسیون خوردگی مس در محیط اسید کلریدریک در دماهای مختلف برای اورامین.....
۵۸	جدول ۳-۸ داده های امیدانس خوردگی مس در دماهای مختلف برای اورامین.....
۵۹	جدول ۳-۹ داده های پلاریزاسیون خوردگی مس در دماهای مختلف برای قرمز بازی.....
۶۱	جدول ۳-۱۰ داده های امیدانس خوردگی مس در دماهای مختلف برای قرمز بازی.....
۶۲	جدول ۳-۱۱ میزان کاهش وزن نمونه بر حسب $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ در حضور بازدارنده اورامین.....
۶۲	جدول ۳-۱۲ میزان کاهش وزن نمونه بر حسب $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ در حضور بازدارنده اورامین.....
۶۳	جدول ۳-۱۳ در صدهای بازدارندگی خوردگی مس و میانگین آنها، حاصل از روش های تجربی بکار رفته در این تحقیق در حضور غلظتهای متفاوت از بازدارنده ها.....
۶۸	جدول ۳-۱۴ مقادیر محاسبه شده برای انرژی فعالسازی (E_a) پوشش سطح فلز توسط بازدارنده و مقادیر R^2 بدست آمده برای قرمز باری ۴۶ و اورامین با غلظت ۰/۰۰۱ مولار.....
۷۰	جدول ۳-۱۵ مقادیر K و ΔH در اسیدکلریدریک ۱N.....
۷۲	جدول ۳-۱۶ مقادیر ΔH در اسید کلریدریک یک مولار.....
۷۴	جدول ۳-۱۷ مقادیر ΔS در اسید کلریدریک یک مولار.....



خوردگی^۱ تخریب یا فاسد شدن یک ماده در اثر واکنش با محیطی که در آن قرار دارد تعریف می شود این تعریف تنها محدود به فلزات نیست بلکه مربوط به غیر فلزات نیز می شود و از جنبه اقتصادی خسارت های زیادی به جوامع مختلف بویژه کشورهای صنعتی وارد می کند [۱]. علاوه بر این پدیده خوردگی بعضی مواقع باعث مرگ و میر انسانها و ضایع شدن منابع طبیعی می گردد. در بین فلزات، خوردگی مس از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است، چون در صنایع به میزان زیادی از آن استفاده می شود لذا محافظت از آن در برابر خوردگی امری حیاتی است. اگر چه پدیده خوردگی ذاتا اجتناب ناپذیر است ولی با اعمال روشهای محافظت مناسب می توان میزان خسارتهای ناشی از آن را به حداقل رساند بسیاری از این روشها ساده و در عین حال کاملا موثر می باشند مثلا رنگ آمیزی فلزات، استفاده از پوشش سطح و روغن کاری، به میزان زیادی سرعت خوردگی را کم می کنند [۲]. در سالهای اخیر یکی از روشهای کاهش خوردگی عبارت از به کار بردن بازدارنده های خوردگی است. بازدارنده های خوردگی به طور گسترده در صنعت استفاده می شوند. برخی از نمونه های آن عبارتند از پالایشگاه ها، کارخانه های پتروشیمی، بازیافت اولیه فراورده های نفتی، حفاری و انتقال نفت، آب آشامیدنی، آب خنک کننده، سیستم های اسیدی، خودروها و غیره... [۲].

البته در موارد معدودی، پدیده خوردگی، پدیده مفید محسوب می شود به عنوان مثال واکنش های اساسی که در سل های گالوانیکی و سل های الکترولیز اتفاق می افتد، از نوع واکنش های خوردگی می باشند.

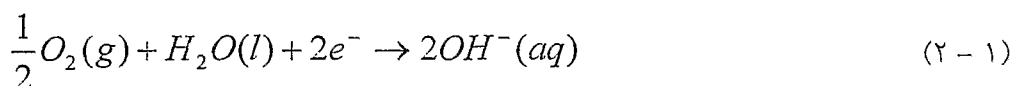
^۱ Corrosion

۱-۱- تعریف خوردگی و اصول الکتروشیمیایی مرتبط با آن

خوردگی عبارت از اکسیداسیون فلز همراه با آزاد شدن الکترون می باشد که باعث تخریب ساختار فلز می شود. ماهیت خوردگی یک فرایند الکتروشیمیایی شامل فرایندهای آندهای و کاتدی است. هر واکنشی را که بتوان به دو واکنش جزئی اکسیداسیون و احیا تقسیم نمود، یک واکنش الکتروشیمیایی می باشد. همانند:



فرایند آندی و



برای فرایند کاتدی در محیط بازی یا خنثی



یا



برای فرایند کاتدی در محیط اسیدی [۱۸و۵].

درکنار این فرایند الکتروشیمیایی، فرایندهای فیزیکی نظیر ضربات مکانیکی و نابودی ماده با فرسایش^۱ نیز نقش اساسی در خوردگی ایفا می کنند [۱۲ و ۶].

۱-۱-۱ اصول الکتروشیمیایی

پیل‌های الکتروشیمیایی: پیل‌ها جایگاه انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی می باشند. هر پیل از دو نیم پیل تشکیل می شود. هر نیم پیل نیز به نوبه خود از یک قسمت هادی (رسانا) به نام الکتروود تشکیل می شود که در محلولی از یک الکتروولیت شناور است. در پیل‌ها، الکتروودی که در آن واکنش احیا انجام می گیرد، کاتد است و الکتروودی که جایگاه اکسیداسیون است، آند می باشد. نیروی الکتروموتوری یا محرکه هر پیل را با اختلاف پتانسیل موجود بین دو الکتروود یا دو نیم پیل تشکیل دهنده آن مشخص می کنند:

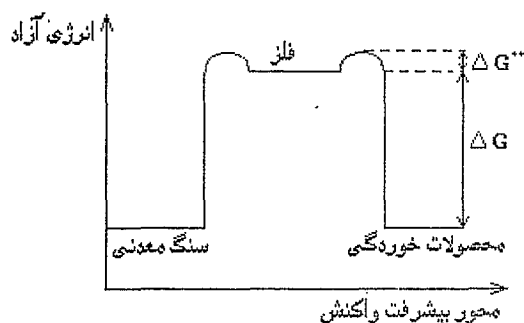
$$\Delta E = E_C - E_A \quad (1-4)$$

پتانسیل الکتروود یا نیم پیل را می توان ناشی از نیروی شیمیایی نظر گرفت که در سطح نیم واکنشی تماس الکتروود - الکتروولیت به وقوع پیوسته و به حال تعادل می رسد. پتانسیل الکتروود کمیتی است که اندازه گیری آن به طور مطلق میسر نیست، زیرا تمام دستگاه‌های سنجش پتانسیل، بر اساس اندازه گیری اختلاف پتانسیل عمل می کنند. از این رو پتانسیل مربوط به یک الکتروود یا نیم پیل را باید نسبت به نیم پیل دیگر تعیین کرد که چنین پتانسیلی را پتانسیل نسبی می نامند. به کمک پتانسیل‌های نسبی نیم پیل‌ها می توان نیروی الکتروموتوری پیل‌ها را تعیین نمود [۵].

^۱ Erosion

۲-۱-۱ ملاحظات ترمودینامیک

از نقطه نظر ترمودینامیکی، ترکیبات شیمیایی به نحوی تغییر می کنند تا آن ترکیبات در سطح انرژی پایین تری قرار گیرند. در طبیعت اکثر فلزات بصورت ترکیبات شیمیایی (مواد کانی) وجود دارند. فلزات در حالت غیر ترکیبی در سطح انرژی بالاتری قرار دارند. این مسئله در شکل ۱-۱ آمده است. بدلیل عدم تعادل ترمودینامیکی فلز در سطح انرژی فوق، رفتار فلز در جهتی است که به مرور زمان بتواند انرژی ذخیره شده خود را از دست داده و به حالت طبیعی اولیه برگردد. غالباً این برگشت به حالت اولیه با ایجاد محصولات خوردگی فلز همراه است. پر واضح است که محصولات خوردگی حاصله، که از سطح انرژی پایتتری برخوردار می باشند، از نظر ترکیبات شیمیایی همانند سنگ معدن اولیه نمی باشند، هر چند که ممکن است شبیه به هم باشند. اگر خوردگی فلز به طور خودبخودی انجام پذیرد، ΔG منفی می باشد، این مطلب بیانگر سرعت خوردگی نیست بلکه تمایل یک فلز را برای خورده شدن نشان می دهد.



شکل ۱-۱: نمودار ترمودینامیکی انرژی برای فلزات و ترکیبات آنها

۳-۱-۱ ملاحظات سینتیکی

میزان این سد انرژی (انرژی فعالسازی)، سرعت خوردگی را نشان می دهد. چنانچه ثابت سرعت را با k_{corr} نشان دهیم، سرعت واکنش خوردگی v می تواند به صورت زیر تعریف شود:

$$v = k_{corr} \text{ [واکنش دهنده ها]} \quad (۵-۱)$$

$$k_{corr} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^{**}}{RT}\right) \quad (۶-۱)$$

که A یک ثابت پیش نمایی، R ثابت گازها و T درجه حرارت مطلق است. سرعت کلیه واکنشهای خوردگی بستگی به درجه حرارت دارد، علت این امر آن است که انرژی آزاد ترکیبات و عناصر بستگی به درجه حرارت دارد. لذا این مسئله مهم است که بتوانیم ΔG هر دو واکنش را در درجه حرارت مورد نظر محاسبه کنیم. این امر با استفاده از معادله ترمودینامیکی زیر حاصل می شود:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J \quad (۷-۱)$$

که در آن برای واکنش $A + B \rightarrow C + D$ که مقدار J بصورت زیر تعریف می شود:

$$J = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (۸-۱)$$

در معادله ۷-۱ مقدار ΔG تغییرات انرژی آزاد در حالت غیر تعادل بوده و عبارت J می تواند کلیه مقادیر غیر تعادل را دارا باشد. اگر سیستم به حالتی برسد که در آن نقطه، تغییرات انرژی آزاد صفر باشد ($\Delta G = 0$) در این حالت سیستم در حال تعادل بوده و عبارت J معادل ثابت تعادل K خواهد بود [۳].

$$\Delta G^0 = -RT \ln k \quad (۹-۱)$$

۱-۱-۴ پلاریزاسیون

اختلاف بین پتانسیل های تعادل یک الکتروود بدون عبور جریان، و همان الکتروود در ازای عبور جریان، یعنی مقدار $E_{irrev} - E_{eq}$ را پتانسیل مازاد^۱ می نامند و پدیده انجام گرفته پلاریزاسیون الکترو شیمیایی نامیده می شود. به عبارت دیگر هنگامیکه این فلز با یونهای محلول خود در تعادل نباشد، پتانسیل الکتروود با پتانسیل خوردگی آزاد آن تفاوتی پیدا می کند که این تفاوت همان پلاریزاسیون است. فاراده اولین کسی بود که مشاهده کرد، وقتی جریان از میان پیلهای الکتروشیمیایی عبور می کند، پتانسیل نیم پیلهای تک الکتروودی از مقادیر تعادلی شان منحرف می شوند، این انحراف (پلاریزاسیون) توسط واژه های دیگری نظیر ولتاژ اضافی و یا پتانسیل اضافی نیز توصیف می شود. غالباً پلاریزاسیون را با η نشان می دهند. پلاریزاسیون یک پارامتر بسیار مهم در خوردگی است که ما را قادر به بیان سرعت خوردگی در واکنشهای خوردگی می نماید. با توجه به دو معادله $1-8$ و $1-9$ داریم [۴]:

$$v = K_{cor} A \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad [\text{واکنش دهنده ها}] \quad (1-10)$$

۱-۱-۵ فاکتورهای موثر بر روی خوردگی

برای خوردگی یک فلز عوامل زیادی موثر می باشند که در زیر به ذکر برخی از آنها می پردازیم.

۱-۱-۵-۱ اثر غلظت اکسیژن و اکسید کننده

اثر افزایش غلظت عامل اکسنده یا وجود اکسیژن بر سرعت خوردگی بستگی به محیط و نوع فلز دارد. سرعت خوردگی معمولاً با افزایش غلظت اکسید کننده ها افزایش پیدا می کند. همچنین ممکن است که

^۱ Over potential / Over voltage

اکسید کننده ها هیچ اثری بر روی سرعت خوردگی نداشته باشند یا رفتاری کاملاً پیچیده از خود نشان دهند [۱].

۱-۱-۵-۲ اثر محیط خورنده

شکل ۱-۲ بطور شماتیکی اثرات غلظت عامل خورنده را بر سرعت خوردگی نشان می دهد. توجه کنید که در این شکل منحنی A دارای دو قسمت است. اکثر آلیاژ هایی که خاصیت غیر فعال شدن دارند بطور نا محسوس تحت تأثیر تغییرات وسیعی در غلظت محیط خورنده قرار می گیرند (منحنی A قسمت ۱). بعضی دیگر رفتار مشابهی دارند با این تفاوت که در غلظت های خیلی بالاسرعت خوردگی به شدت افزایش می یابد. سرب دارای این خاصیت است و عقیده بر آن است که سولفات سرب در غلظتهای پایین اسید سولفوریک پوسته محافظی است که در اسید سولفوریک غلیظ قابل حل است. اسیدهایی که به هر غلظتی در آب قابل حل هستند غالباً منحنی هایی مثل B را باعث می شوند. ابتدا با افزایش غلظت محیط خورنده، سرعت خوردگی نیز افزایش می یابد. این خاصیت عمدتاً به خاطر این است که مقدار یون های هیدروژن که عوامل فعال هستند، با افزایش غلظت اسید، افزایش می یابند. لکن با ادامه افزایش غلظت اسید، سرعت خوردگی به یک ماکزیمم رسیده و از آن به بعد تقلیل می یابد. این بدون شک به خاطر این واقعیت است که در غلظت های خیلی بالای اسیدها، یونیزاسیون کم می شود [۱].