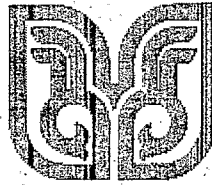


علاؤالدوله

۱۳۷۱۱۹ - ۲۰۲۸



دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مواد و متالورژی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد

گرایش خوردگی و حفاظت از مواد

بررسی نقش جذب سطحی ممانعت کننده های آلی بر روی آلیاژ

Ti-6Al-4V در محیط اسید فرمیک

استادان راهنما:

دکتر عبدالحمید جعفری

دکتر سید محمد علی حسینی

۱۳۸۹/۳/۱۷

کتابخانه
دانشگاه شهید باهنر کرمان

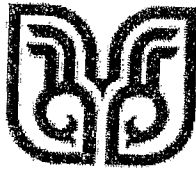
مؤلف:

محسن قناتی

خرداد ۸۸

ب

۱۳۷۱۱۶



دانشگاه شهید باهنر کرمان

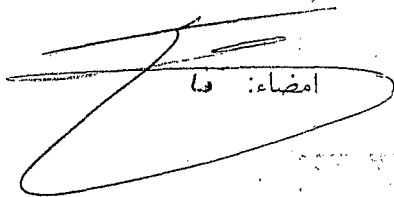
این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط احراز کارشناسی ارشد به

گروه مهندسی مواد و متالورژی

دانشکده فنی و مهندسی

دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچگونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمی شود.

امضاء: 

نام و نام خانوادگی:

دانشجو: محسن قناتی

استاد راهنما ۱: دکتر عبدالحمید جعفری

استاد راهنما ۲: دکتر سید محمدعلی حسینی

داور ۱: دکتر مریم احتشام زاده

داور ۲: دکتر شهریار شرفی

نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر قربانعلی محمدی (دانشگاه شهید باهنر)

حق چاپ محفوظ و مخصوص دانشگاه شهید باهنر کرمان است.



(ج)

تقدیم به :

مادر عزیز و مهربانم که تمام لحظه های زندگی را مرهون دعای خیر و الطاف بی دلیل و مشحون از صداقت و یکرنگی و از خود گذشتگی وی می دانم و پدر مهربانم که همواره صبورانه مشوقم بوده و تقدیم به همسر گرانقدرم که با تحمل همه مشقت های زندگی در همه حال به خصوص در این مقطع یاری رسان من بوده و گرمای وجودش تنها دلیل زندگانیم است.

سپاسگذاری:

بدینوسیله از مقام شامخ کلیه اساتید معززی که سالیان متمادی خوشه چین علم و معرفتشان بوده ام و همچنین از کلیه اعضاء مکرم خانواده ام که همواره اینجانب را در طول ایام تحصیل و نیز این تحقیق یاری نمودند امتنان و قدر دانی خود را اعلام می دارم.

چکیده:

در این پژوهش جذب سطحی و رفتار ممانعت کنندگی سه ممانعت کننده آلی (۲، آمینو مرکاپتو ، ۴،۳،۱، تiazول (AMT)) و (۱)-[۲- هیدروکسی-۱-نفتیل(سولفانیل)-۲-نفتول(HNSN)] و (۵-متیل-۴،۲-دی هیدرو-۳-H-پیرازول-۳-اون (MDHP)) را بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V در محیط اسید فرمیک بعنوان تعیین عملکرد ممانعت کننده های متفاوت بر روی پارامترهای خوردگی و متغیرهای محیطی در فصل مشترک "فلز/محلول" و ارزیابی تعدادی از پارامترهای سینتیکی خوردگی و عملکرد ترمودینامیکی جذب مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور از روشهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، طیف سنجی مادون قرمز فوریر (FT-IR) و مورفولوژی سطح زیرلایه تیتانیومی پس از غوطه وری در محلول حاوی ممانعت کننده ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز عنصری (EDS) استفاده شد. نتایج نشان داد که ممانعت کننده های (۲، آمینو مرکاپتو ، ۴،۳،۱، تiazول (AMT)) و (۱)-[۲- هیدروکسی-۱-نفتیل(سولفانیل)-۲-نفتول (HNSN)] به صورت بازدارنده های کاتدی عمل کرده، به طوریکه با افزایش غلظت بازدارنده جریان خوردگی کاهش، درصد بازدارندگی افزایش یافته است. این در حالی است که ممانعت کننده (۵-متیل-۴،۲-دی هیدرو-۳-H-پیرازول-۳-اون (MDHP)) به صورت مختلط عمل کرده و در دامنه غلظت کوچکی موجب کاهش جریان خوردگی آلیاژ تیتانیوم می گردد. دما به شدت تأثیر گذار بود بررسی اثر دما حاکی از آن است که با افزایش دما جریان خوردگی افزایش و پتانسیل به سمت مقادیر منفی پیش می رود. بررسی منحنی های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و مقادیر مربوط به عناصر شبیه سازی شده مربوط به فرایند های الکتروشیمیایی نظیر مقاومت پلاریزاسیون و ظرفیت خازن در فصل مشترک "فلز-محلول" نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی در نتیجه حضور ممانعت کننده است. وجود رفتار خازنی و همچنین بزرگی امپدانس در حضور ممانعت کننده نشانگر یک حالت دی الکتریک بوده و اثر یک لایه جذبی را نمایان می کند. نتایج نشان می دهد (AMT) بالا ترین راندمان بازدارندگی را دارا بوده و ممانعت کننده مناسبی برای این آلیاژ می باشد. عملکرد (HNSN) هم نسبتاً خوب می باشد. به طور کلی جذب هر سه ممانعت کننده روی سطح این آلیاژ از جذب سطحی ایزوترم لانگمیر پیروی کرده، فرآیند جذب خود به خود و گرمازا و همراه با افزایش در آنتروپی می باشد. نتایج حاصل از آزمایشات طیف سنجی مادون قرمز فوریر از تشکیل لایه های حفاظتی روی سطح آلیاژ بعد از غوطه وری در اسید فرمیک حاوی (۱۰۰ ppm) (AMT) و (HNSN) حکایت می کند. نتایج حاصل از بررسی های (SEM) و (EDS) نیز تصدیقی بر عملکرد جذبی دو ممانعت کننده (AMT) و (HNSN) می باشد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول مقدمه
۱	۱-۱ مقدمه.....
	فصل دوم کلیات و مروری بر منابع
۳	۱-۲ مقدمه.....
۳	۲-۲ روشهای معمول جلوگیری از خوردگی.....
۴	۱-۲-۲ استفاده از ممانعت کننده خوردگی.....
۵	۳-۲ اندازه گیری سرعت خوردگی به کمک روشهای الکتروشیمیایی.....
۵	۱-۳-۲ پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.....
۸	۲-۳-۲ برونیایی تافل.....
۱۰	۳-۳-۲ تفسیر اثرات ممانعت کننده در رفتار پلاریزاسیون.....
۱۱	۴-۳-۲ طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS).....
۱۶	۴-۲ طیف سنجی مادون قرمز فوریر (FT-IR).....
۱۷	۵-۲ مکانیزمهای عمومی بازدارندگی از خوردگی توسط ممانعت کننده ها.....
۲۲	۶-۲ ممانعت کننده ها برای محیط های اسیدی.....
۲۳	۷-۲ جذب سطحی و بازدارندگی از خوردگی.....
۲۴	۱-۷-۲ تئوری جذب.....
۲۵	۲-۷-۲ عوامل مؤثر بر جذب ممانعت کننده ها.....
۲۵	۱-۲-۷-۲ بار سطحی فلز.....
۲۷	۲-۲-۷-۲ گروه های عامل و ساختار ممانعت کننده.....
۳۰	۳-۲-۷-۲ اثرات متقابل ممانعت کننده ها با مولوکول های آب.....
۳۱	۴-۲-۷-۲ اثرات متقابل ممانعت کننده جذب شده.....
۳۱	۵-۲-۷-۲ واکنش ممانعت کننده های جذب شده.....
۳۲	۳-۷-۲ ایزوترم های جذب و تأثیر آن بر بازدارندگی از خوردگی.....

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳۲	۱-۳-۷-۳ ایزوترم هنری
۳۳	۲-۳-۷-۲ ایزوترم لانگمیر
۳۶	۳-۳-۷-۲ ایزوترم فرامکین (Frumkin)
۳۷	۴-۳-۷-۲ ایزوترم تمکین (Temkin Isotherm)
۳۷	۵-۳-۷-۲ ایزوترم فرنلیچ (Frendlich Isotherm)
۳۹	۶-۳-۷-۲ ایزوترم سیز (Sips) (لانگمیر-فرنلیچ)
۳۹	۷-۳-۷-۲ ایزوترم توث (Toth)
۴۰	۸-۳-۷-۲ ایزوترم BMD (Bockris, Devanathan, Muller)
۴۰	۹-۳-۷-۲ ایزوترم BET (Brunaner, Emmet and Teller)
۴۱	۸-۲ رفتار خوردگی تیتانیم و آلیاژهای آن در محیطهای اسیدی
۴۴	۱-۸-۲ بررسی ممانعت کننده ها بر کاهش خوردگی تیتانیم و آلیاژهای آن
	فصل سوم آزمایشات
۴۶	۱-۳ روش تحقیق
۴۶	۱-۱-۳ تهیه نمونه های فلزی
۴۶	۲-۱-۳ محلولهای آزمایشات
۴۷	۳-۱-۳ مواد افزودنی ممانعت کننده ها
۴۸	۲-۳ بررسی های الکتروشیمیایی
۴۸	۱-۲-۳ بررسی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک
۴۹	۲-۲-۳ بررسی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی
۴۹	۳-۳ آماده سازی نمونه ها برای تهیه تصاویر (SEM)
۴۹	۴-۳ طیف سنجی مادون قرمز فوریر (FT-IR)
	فصل چهارم نتایج
۵۰	۱-۴ مقدمه

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۵۰	۲-۴ نتایج بررسی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک.....
۵۴	۳-۴ نتایج بررسی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.....
۵۸	۴-۴ بررسی اثر دما.....
۵۸	۱-۴-۴ اثر دما بر منحني های پلاریزاسیون.....
۶۲	۲-۴-۴ اثر دما بر طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.....
۶۶	۵-۴ ایزوترم جذب سطحی.....
۷۱	۶-۴ بررسی مورفولوژی حمله خوردگی.....
۷۶	۷-۴ طیف سنجی مادون قرمز فوریر (FT-IR).....
	فصل پنجم نتایج و بحث
۷۹	۱-۵ نتایج پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک.....
۸۲	۲-۵ نتایج بررسی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.....
۸۵	۳-۵ نتایج بررسی های سینتیکی و ترمودینامیکی.....
۸۶	۴-۵ نتایج بررسی مورفولوژی حمله خوردگی.....
۸۷	۵-۵ نتایج بررسی نتایج طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR).....
۸۹	۶-۵ تأثیر ساختار شیمیایی و راندمان بازدارندگی.....
۹۳	۷-۵ نتیجه گیری.....
۹۵	۸-۵ پیشنهادات.....
	فصل ششم
۹۶	مراجع.....

فصل اول

مقدمه

روشهای بسیاری برای کنترل خوردگی و کاهش خسارات ناشی از آن وجود دارد. در این میان استفاده از ممانعت کننده های خوردگی یکی از اقتصادی ترین روشها است [۲۱]. وجود طیف وسیعی از مواد که در اکثر محیط ها می توانند خوردگی را کاهش دهند موجب شده که در بسیاری موارد این روش نسبت به سایر روشها برتری یابد [۳]. تعداد ممانعت کننده ها و روشهای علمی استفاده از ممانعت کننده ها به طور وسیعی پیشرفت کرده است که عمدتاً نتیجه کار الکتروشیمیست ها بوده که واکنشهای مواد را در فصل مشترکشان با محیط به کمک ابزارهای مختلف دنبال کرده و داده های مفیدی بدست آورده اند [۴]. بطوریکه هم اکنون هزاران ترکیب آلی جدید به عنوان ممانعت کننده شناخته شده و در حال سنتز می باشد. مطالعات صورت گرفته در زمینه شیمی کوانتوم به همراه آزمایشات و بررسیهای الکتروشیمیایی و میکروسکوپی و نیز مدلسازی های صورت گرفته تحولی را در ارتباط با نحوه عملکرد ممانعت کننده ها و شناخت آنها بوجود آورده است. تجهیزات جدید مطالعه لایه تماسی "جامد/مایع" در محل و انجام آنالیز کامل اجزای مختلف موجود در محلول، پایش واکنشهای سریع الکتروشیمیایی را ممکن ساخته است [۳]. در این میان بررسی جذب ممانعت کننده ها خصوصاً ممانعت کننده های آلی از اهمیت فوق العاده ای در فهم مکانیزم بازدارندگی برخوردار است. پدیده های الکتروشیمیایی و فرآیندهای مرتبط به آن شدیداً متأثر از فرآیند جذب بوده، بنابراین جذب ترکیبات و اجزای الکترولیت بر روی سطح الکترود دارای اهمیت ویژه ای می باشد [۵]. ثابت شده است ممانعت کننده های مؤثرتر خاصه در محیطهای اسیدی دارای جذب سطحی بهتری می باشند [۷۶]. گرچه حفاظت هم به جذب سطحی یونهای غیر فعال کننده در روی سطح فلز و هم به جایگزین شدن آنها بجای

عامل مخرب نسبت داده می شود، اما حفاظت توسط ممانعت کننده ها بیشتر به قدرت جایگزین شدن مولکولهای ممانعت کننده نسبت داده شده تا به قدرت اکسید کنندگی. به عنوان مثال آنیون (NO_3) مؤثرتر از (CrO_4^-) است، هر چند که (CrO_4^-) اکسید کننده قویتری است [۸]. همچنان که در خصوص سایر علوم مرسوم است، دسترسی موفقیت آمیز، به تعادل میان ملاحظات و توجهات عملی و علمی پایه نیاز به بررسیهای بیشتر در این زمینه دارد [۴].

مطالعاتی که بر روی خوردگی و رفتار الکتروشیمیایی تیتانیم و آلیاژهای آن در محیط های اسیدی اکسید کننده و غیر اکسید کننده در گذشته انجام شده نشان می دهد که این فلز پایداری نسبتاً کمتری را در اسیدهای کاهنده و مستعد خوردگی داراست. تحقیقات منظم و همراه با جزئیات مربوط به رفتار تیتانیم و آلیاژ آن (Ti-6Al-4V) در اسیدهای کاهنده مشاهده نمی شود. با توجه به اینکه در حال حاضر آلیاژهای تیتانیم روز به روز کاربرد بیشتری در صنایع مختلف پیدا کرده و جایگزین بسیاری از مواد در صنایع شده اند، بنابراین نیاز به تحقیقات بیشتری در این زمینه احساس می شود. در این پژوهش جذب سطحی چند ممانعت کننده آلی برای تعیین عملکرد ممانعت کننده های متفاوت بر روی پارامترهای خوردگی و متغیرهای محیطی در فصل مشترک "فلز/محلول" و همچنین جذب ممانعت کننده ها بر سطح آلیاژ (Ti-6Al-4V) که یکی از پر مصرفترین آلیاژهای تجاری تیتانیوم می باشد مورد ارزیابی قرار گرفت. وجود درصد بالایی از آلومینیم و وانادیم در آلیاژهای تیتانیم موجب افزایش در نرخ خوردگی خواهد شد. اسید فرمیک که یکی از قویترین و خورنده ترین اسیدهای آلی می باشد به عنوان الکترولیت پایه برای این بررسی انتخاب گردید.

کلیات و مروری بر منابع

یکی از مباحث علمی همراه با جنبه های فنی و اقتصادی که کمتر از حدود یکصد سال پیش توجه دانشمندان و محققان را به خود جلب نموده و مطالعات گسترده ای بر روی آن انجام گرفته است موضوع خوردگی به ویژه خوردگی فلزات می باشد. به منظور تفهیم مکانیزم های مختلف خوردگی تحقیقات مستمر مخصوصاً در پنجاه سال گذشته همگام با پیشرفت صنایع گوناگون صورت پذیرفته، بطوری که با استفاده از مبنای علمی و نتایج حاصله از این پژوهشها در تدوین مقررات و روشهای خاص کنترل یا جلوگیری از خسارات ناشی از پدیده خوردگی پیشرفت های قابل ملاحظه ای به عمل آمده است [۱۰ و ۹].

۲-۲ روشهای معمول جلوگیری از خوردگی

روشهای متداول برای حفاظت در چند دسته کلی طبقه بندی می شوند که عبارتند از: انتخاب مواد، تغییر محیط و کاربرد ممانعت کننده ها، استفاده از پوششها، تغییر پتانسیل و طراحی درست که هر کدام به نحوی خوردگی را کاهش می دهند. متداولترین روش جلوگیری از خوردگی انتخاب فلز یا آلیاژ مناسب برای کاربرد مورد نظر می باشد. تغییر محیط یک روش عمومی برای تقلیل خوردگی است. نمونه تغییراتی که غالباً به کار برده می شود عبارتند از: ۱- تقلیل درجه حرارت ۲- کاهش سرعت حرکت در سیستم ۳- خارج ساختن اکسیژن یا مواد اکسید کننده و ۴- تغییر غلظت، و اضافه کردن موادی مانند ممانعت کننده ها که سرعت خوردگی را کاهش دهند. در مورد پوششها با روشهای متنوع از ارتباط فلز و محیط جلوگیری می کنیم. در روش تغییر پتانسیل ما پتانسیل الکتریکی فلز را بوسیله حفاظت کاتدی به ناحیه ایمن یا بوسیله حفاظت آندی به ناحیه روئین می بریم. طراحی یک سیستم غالباً به اندازه انتخاب مواد در مبارزه با خوردگی

اهمیت دارد که در آن بایستی نیازهای مکانیکی و استحکام را به همراه سهم خوردگی در نظر گرفت [۹۰۸]. از آنجا که اکثر روشهای جلوگیری از خوردگی مانند ایجاد تغییرات در جنس آلیاژ و یا طبیعت محیط خورنده اغلب مشکل بوده و یا از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشند، تنها اقدام عملی استفاده از مقادیر کمی از مواد کند کننده یا ممانعت کننده خوردگی است که خاصیت خوردگی محلول را کم کرده یا از بین می برند [۱۱].

۲-۲-۱ استفاده از ممانعت کننده های خوردگی

امروزه یکی از روشهای بسیار مهم کاهش خوردگی استفاده از ممانعت کننده های خوردگی است [۳]. افزودن برخی مواد به عنوان ممانعت کننده به محیط های خورنده خاصه محیطهای اسیدی باعث کاهش یا حتی توقف حمله اسیدی بر فلز می شود. بررسی های اولیه این پدیده که به عنوان جلوگیری یا ممانعت از خوردگی تعریف می شود، بسیار غیر علمی و متکی به تجربه بود اما اکنون روند کوششها و بررسیهای صورت گرفته روی پدیده بازدارندگی و دستیابی به ممانعت کننده های مؤثرتر به راحتی بیشتری صورت می گیرد. به طور کلی هر فرآیند تأخیر در خوردگی، بازدارندگی است یا به تعبیر الکتروشیمیایی بازدارندگی خوردگی به معنای کاهش نرخ اکسایش فلز با افزودن یک ترکیب شیمیایی است که در تماس با فلز در سیستم "فلز/الکترولیت" خواهد بود [۱۲]. ممانعت کننده خوردگی ممکن است در فاز مایع، بخار و یا هر دو صورت باشد. ولی همواره دو فرآیند در واکنش ممانعت کننده روی سطح فلزی رخ می دهد. مرحله نخست، انتقال ممانعت کننده به سطح فلزی و مرحله دوم، برهمکنش میان ممانعت کننده و سطح فلز می باشد. این عملکرد ممانعت کننده خوردگی، تا حدودی مشابه عملکرد مولکولهای دارو در بدن انسان است بطوری که در هر دو مورد انتقال ذرات شیمیایی به محلهایی که بایستی فعالیت در آنجا رخ

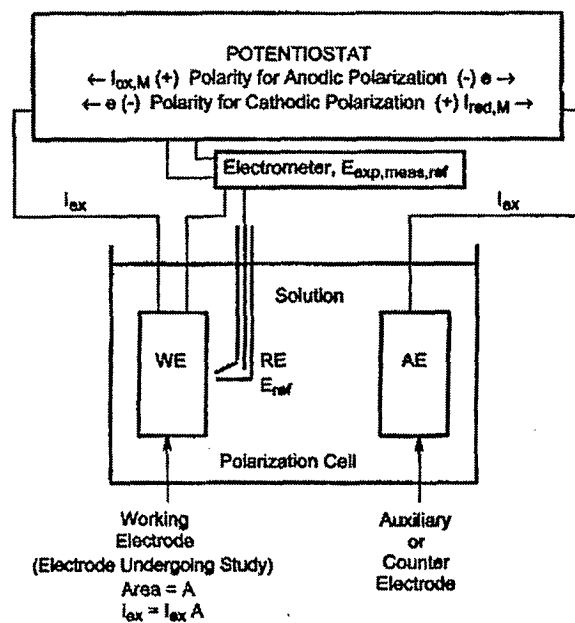
دهد و متعاقب آن، میان اجزای فعال با محلهای واکنش تعریف مکانیزم عمل می باشد. استفاده از ممانعت کننده های خوردگی برای حفاظت فلزی را می توان در نیمه دوم قرن نوزدهم به مقدار کمی مشاهده نمود. بطوریکه مارانگونی (Marangoni) و استفانلی (Stephanelli) [۱۳] معجونهایی از چسب، ژلاتین و سبوس را برای محافظت از خوردگی آهن در اسیدها مورد استفاده قرار می دادند. این امر و کشفیات بعدی در حوزه ممانعت کننده های خوردگی، بر پایه مطالعات تجربی بود. از اولین بررسی های علمی تر انتخاب ممانعت کننده خوردگی به بالدوین (Baldwin) [۱۴] نسبت داده شده است. در مطالعه اولیه ممانعت کننده ها با قرار دادن نمونه هایی در محلولهای حاوی ممانعت کننده تأثیر آن از طریق تعیین میزان کاهش وزن برآورد می گردید ولی انتخاب ممانعت کننده همچنان بر اساس آزمون و خطا انجام می شد. مطالعات اساسی روی عاملهای حاکم بر تأثیر ممانعت کننده تنها در چند دهه اخیر صورت گرفته است [۳].

۲-۳ اندازه گیری سرعت خوردگی به کمک روشهای الکتروشیمیایی

۲-۳-۱ پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

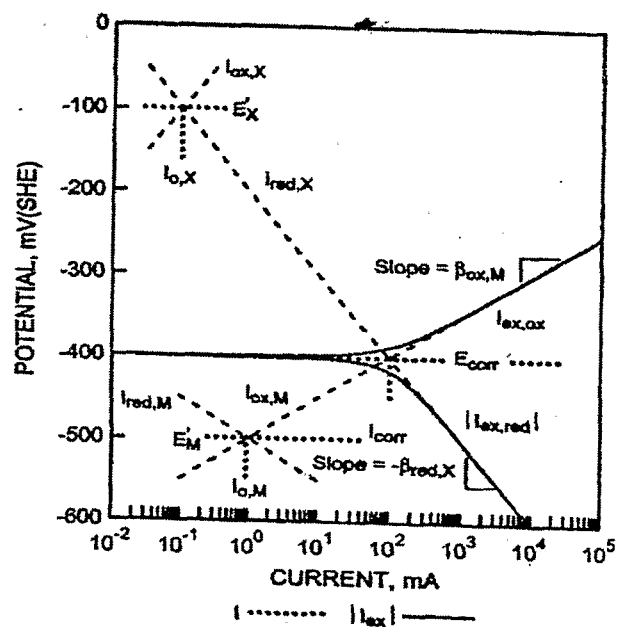
در مطالعات الکتروشیمیایی خوردگی، برای تعیین سرعت و رفتار خوردگی از پتانسیوستات استفاده می شود که دارای یک سل پلاریزاسیون همانند شکل (۲-۱) می باشد. الکترومتر یک ولت متر با امپدانس بسیار بالا (یعنی مقاومت اهمی بزرگتر از $10^{14} \Omega$) می باشد که میزان جریان عبوری از آن قابل نظر بوده به گونه ای که بر روی پتانسیل الکتروود کاری و الکتروود مرجع تأثیر نگذارد. پتانسیواستات یک منبع تغذیه جریان مستقیم (dc) با سرعت بالای پاسخگویی می باشد که پتانسیل الکتروود کاری را نسبت به الکتروود مرجع در مقدار ثابت از پیش تعیین شده یا لحظه ای نگه می دارد هر چند ممکن است جریان خروجی مدار، (I_{ox})، به مقدار زیادی تغییر

کند. هنگامی که اتصال پتانسیواستات از نمونه آزمایش قطع می شود، شرایط مدار باز برقرار و الکتروود کاری آزادانه خورده شده و لذا پتانسیل اندازه گیری شده همان پتانسیل مدار باز خوردگی، (E_{corr}) ، می باشد و البته در این حالت $(I_{ex} = 0)$ است. پتانسیواستات می تواند به گونه ای تنظیم شود که (WE) را به صورت آنودی و یا کاتدی پلاریزه کند. با مراجعه به مدار پتانسیواستات در شکل (۱-۲)، پتانسیواستات برای کنترل در (E_{corr}) تنظیم و به سل پلاریزاسیون وصل می شود. آنگاه پتانسیل به طور پیوسته و یا پله ای تغییر یافته و با کنترل تغییرات پتانسیل- زمان مقدار (I_{ex}) اندازه گیری می شود. اگر پتانسیل لحظه ای (بالای (E_{corr}))، بطور پیوسته افزایش یابد منحنی پلاریزاسیون آنودی به وجود می آید و بر عکس اگر پتانسیل به طور پیوسته کاهش یابد منحنی پلاریزاسیون کاتدی به وجود می آید [۱۵].



شکل ۱-۲ مدار پتانسیواستات [۱۵].

منحنی پلاریزاسیون با فرض رفتار تافل در شکل (۲-۲) به صورت خط چین نشان داده شده است و از طریق آن مقادیر (E_{corr}) و (I_{corr}) تعیین شده است.



شکل ۲-۲ منحنی های پلاریزاسیون کاتدی و آندی با فرض رفتار تافل برای تک تک

منحنی های پلاریزاسیون و احیا [۱۵].

در محدود جریان $I_{ex} = I_{ex,a} > 0$ ، پتانسیل الکترود کاری که توسط پتانسیواستات برقرار شده است بزرگتر از (E_{corr}) می باشد و در این حال الکترونیایی که در واحد زمان توسط واکنش $M \rightarrow M^m + me$ تولید می شوند بیشتر از الکترونیایی است که توسط واکنش $X^{X+} + xe \rightarrow X$ مصرف می شود و نهایتاً در الکترود کاری اکسیداسیون خالص رخ می دهد. در این حالت، طبق قرارداد علامت جریان خارجی مدار مثبت می باشد. رسم منحنی (E) نسبت به $(\log I_{ex,a})$ قسمت خط پر بالای منحنی شکل (۲-۲) را بدست می دهد که شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون می باشد. هنگامی که (E) به مقدار کافی از (E_{corr}) بزرگتر شود (معمولاً ۵۰ تا ۱۰۰ میلی ولت) آنگاه $(I_{red,X})$ نسبت به $(I_{ox,M})$ قابل صرف نظر می شود:

$$I_{ex,a} = I_{ox,M} \quad (1-2)$$

در این محدوده پتانسیل، اندازه گیری $(I_{ex,a})$ مستقیماً نشان دهنده سرعت اکسیداسیون فلز، $(I_{ox,M})$ می باشد. این قسمت خطی منحنی نشانگر منحنی تافل واکنش آندی فلز می باشد و

برونیاپی کردن یا امتداد دادن منحنی تافل تا (E'_M) مقدار تقریبی شدت جریان تبادل فلز، $(I_{o,M}/A_a)$ را بدست می دهد که در آن (A_a) مساحت الکتروود کاری می باشد. در محدود جریانی که $I_{ex} = I_{ex,a} < 0$ مقدار پتانسیلی که توسط پتانسیواستات به الکتروود کاری اعمال می شود کمتر از (E_{corr}) بوده لذا الکترونهاى مصرف شده در واحد زمان در واحد سطح فلز توسط واکنش $X^{X+} + xe \rightarrow X$ بیشتر از الکترونهاى است که در همان زمان توسط واکنش $M \rightarrow M^{m+} + me^-$ تولید می گردد تا در نهایت احیا رخ دهد و لذا مدار خارجی است که باید الکترون را تامین کند. جریان خارجی مدار در این حالت منفی خواهد بود. رسم منحنی (E) نسبت به $(\log |I_{ex,c}|)$ قسمت پایینی منحنی خط پر شکل (۲-۲) را بدست می دهد هنگامی که (E) به مقدار کافی کمتر از (E_{corr}) باشد یعنی معمولاً ۵۰ تا ۱۰۰ میلی ولت آنگاه $(I_{ox,M})$ قابل صرف نظر می شود:

$$I_{ex,c} = I_{red,X} \quad (2-2)$$

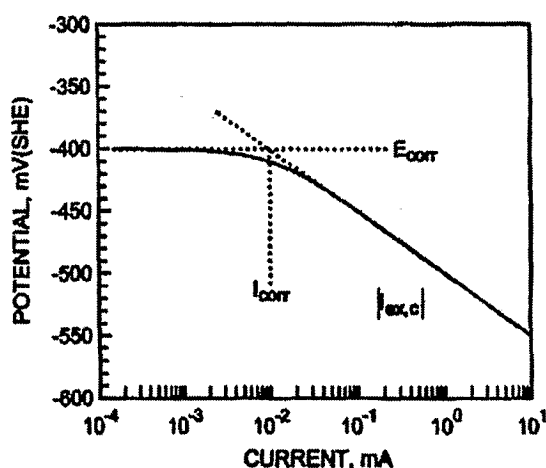
$$|I_{ex,c}| = I_{red,X} \quad (3-2)$$

و $(I_{ex,c})$ مستقیماً نشان دهنده سرعت واکنش کاتدی بر روی سطح فلز $(I_{red,X})$ می باشد این قسمت خطی منحنی نشانگر منحنی تافل واکنش کاتدی می باشد و امتداد دادن منحنی تافل تا (E'_X) مقدار تقریبی دانسیته جریان تبادل واکنش کاتدی $(I_{o,X}/A_c)$ را بدست می دهد.

۲-۳-۲ اکستراپولاسیون یا برون یافت تافل

اساسی ترین روش بررسی (I_{corr}) به طریق تجربی، اکستراپولاسیون یا برون یافت تافل می باشد. لازمه این روش وجود یک قسمت خطی یا تافل در منحنی (E) نسبت به $(\log I_{ex})$ می باشد. معمولاً روبش پتانسیلی در حدود $(\pm 300mV)$ در حوالی (E_{corr}) لازم است تا وجود یک قسمت

خطی در حداقل یک دهه جریان به گونه ای که بتوان برون یافت قابل قبولی تا پتانسیل (E_{corr}) انجام داد تعیین شود. همانطور که در شکل (۲-۳) مشخص است مقدار جریان در محل تقاطع با (E_{corr})، جریان خوردگی یا (I_{corr}) می باشد. با فرض یکنواخت بودن جریان، دانسیته جریان خوردگی با تقسیم کردن (I_{corr}) به مساحت ($i_{corr} = I_{corr}/A$) بدست می آید. معمولاً از منحنی های پلاریزاسیون آندی در این روش به دلیل عدم وجود مناطق خطی در حداقل یک دهه جریان استفاده نمی شود بویژه برای فلزات و آلیاژهایی که رفتار (اکتیو - پسیو) از خود نشان می دهند. برون یافت قسمت خطی منحنی کاتدی نتایج صحیح تری نسبت به برون یافت منحنی آندی بدست می دهد. در بسیاری از موارد، حتی ممکن است در منحنی کاتدی نیز هیچ قسمت خطی مشاهده نشود. دلیل این امر می تواند تحت کنترل نفوذ بودن خوردگی باشد و یا با کاهش پتانسیل وارد منطقه کنترل نفوذی شود و یا این که طبیعت فصل مشترک با تغییر پتانسیل، تغییر کند [۱۵].



شکل ۲-۳ روش اکسترا پولاریزاسیون تافل [۱۵].

زمان لازم برای تعیین (I_{corr}) از روش اکستر پولاریزاسیون تافل تقریباً (۳) ساعت می باشد که مربوط به زمان تقریبی برای انجام آزمایش و رسم منحنی پلاریزاسیون کاتدی با سرعت روبش کند (600 mV/h) است حال آنکه انجام آزمایش وزنی بر روی یک فلز یا آلیاژ مقاوم به خوردگی