

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه زنجان

دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

بررسی خوردگی فولاد زنگ نزن نیکل - کروماته (ER 308L) در  
مخلوط اسید نیتریک و گلی اکسیلیک اسید در حضور گاز  $\text{NO}_2$  در دمای  
پایین و مقایسه آن با چند محیط دیگر

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی واحدپور

دکتر علی حسن زاده

پژوهشگر:

سهراب احمدی

پاییز 1388

من قولونا ائل خدمتین  
آتا- آنا رضایتین

نصیب ائیله یارادانیم  
نصیب ائیله یارادانیم

مستقیم جاده سئچمگی  
حوض کوثر دن ایچمگی

کوپرودن راحت کئچمگی  
نصیب ائیله یارادانیم

کسمه مندن مرحمتین  
پیغمبرین شفاعتین

قووزاناندا قیامتین  
نصیب ائله یارادانیم

دده کاتب حالیم یامان

عومور دولدو کئچدی زامان

سون نفسده کامل ایمان

نصیب ائیله یارادانیم

حاج عبدالرحمن طیار (دده کاتب)

عزیز و مهربان جان یولداشراریم :

**حرمتلی آیلمه اتحاف اولونور**

## فهرست مطالب

### صفحه

	<b>فصل اول: مقدمه و مروری بر پیشینه کار</b>
1	1-1: تعریف فولادهای زنگ‌نزن
2	2-1: فرآیند جوشکای و خوردگی ناشی از آن
3	3-1: مفاهیم و تکنیک‌های الکتروشیمیایی خوردگی
4	3-1-1: پلاریزاسیون اضافی
5	3-1-2: پلاریزاسیون غلظتی و سینتیکی
6	3-1-3: رفتار پلاریزاسیون آندی
7	4-1: نمودارهای پلاریزاسیون
8	4-1-1: پتانسیل مدار باز (OCP)
9	4-1-2: روش برون یابی تافلی
10	4-1-3: اسکن پتانسیوداینامیک
13	4-1-4: منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای
13	5-1: انواع پسماند مشاهده شده در نمودارهای پلاریزاسیون چرخه‌ای
15	6-1: طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی
18	7-1: لایه دوگانه الکتریکی و مدل‌های الکتریکی توصیف کننده رفتار این لایه
22	8-1: طریقه نشان دادن اطلاعات امپدانس
22	8-1-1: نمودار نایکوئیست
23	8-1-2: منحنی بد-مقدار و بد-فاز
24	9-1: امپدانس واربرگ
26	10-1: عنصر فاز ثابت
28	11-1: مفهوم ثابت زمانی
28	12-1: پیشینه کار

## فصل دوم: مواد، دستگاه‌ها و تکنیک‌های

	الکتروشیمیایی بکار رفته
35	2-1: مواد و محیط‌های بکار رفته
39	2-2: دستگاه‌ها و تکنیک‌های بکار رفته
39	3-2: رسم دیاگرام‌های پوربه تجربی با استفاده از پلاریزاسیون چرخه‌ای

## فصل سوم: بحث و نتایج

41	
42	1-3: بررسی رفتار پتانسیل مدار باز

- 43 2-3: رفتار پلاریزاسیون آندی
- 43 2-3-1: منحنی پلاریزاسیون آندی فولاد 308L در اسید نیتریک و اگزالیک اسید
- 45 2-3-2: منحنی پلاریزاسیون آندی فولاد 308L در گلی اکسیلیک اسید و اتیلن گلیکول
- 46 2-3-3: منحنی پلاریزاسیون آندی فولاد 308L در محلول مخلوط اشباع از گاز NO<sub>2</sub> و بدون گاز NO<sub>2</sub>
- 48 3-3: مقایسه و نتایج بدست آمده از مطالعات پلاریزاسیون
- 50 4-3: بررسی رفتار خوردگی با استفاده از تکنیک طیف-سنجی امپدانس الکتروشیمیایی
- 51 4-3-1: نمودار نایکویست، بد- مقدار و بد- فاز فولاد 308L در محیط گلی اکسیلیک اسید
- 52 4-3-2: نمودار نایکویست، بد- مقدار و بد- فاز فولاد 308L در محیط اگزالیک اسید
- 53 4-3-3: نمودار نایکویست، بد- مقدار و بد- فاز فولاد 308L در محیط اتیلن گلیکول
- 55 4-3-4: نمودار نایکویست، بد- مقدار و بد- فاز فولاد 308L در محیط اسید نیتریک
- 56 4-3-5: نمودار نایکویست، بد- مقدار و بد- فاز فولاد 308L در محیط محلول مخلوط
- 57 5-3: مقایسه نتایج بدست آمده برای تمام الکترولیت‌های بکار رفته و نتیجه‌گیری از این بخش
- 65 6-3: مکانیسم تقریبی خوردگی فولادهای زنگ‌نزن در محیط‌های اسیدی
- 67 7-3: رسم دیاگرام پوربه تجربی برای فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی 308L در محیط گلی اکسیلیک
- 71 8-3: شناسایی عناصر آلیاژی حل شده در محلول با استفاده از تکنیک جذب اتمی
- 78 9-3: نتیجه‌گیری نهایی
- 79 مراجع

## چکیده

رفتار خوردگی فولاد آستنیتی نوع 308L که یک فولاد مناسب برای جوش زدن فولاد 304 و بعضی دیگر از فولادها است در محیط‌های گلی‌اکسیلیک اسید، اگزالیک اسید، اتیلن گلیکول و نیتریک اسید و همچنین در محلول مخلوط حاوی تمام این مواد در حضور و عدم حضور گاز  $\text{NO}_2$  بررسی و با هم مقایسه شد. این الکتروود در محیط گلی‌اکسیلیک اسید کمترین و در محیط محلول مخلوط اشباع از گاز  $\text{NO}_2$  بیشترین سرعت خوردگی را دارد. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک در محیط محلول مخلوط بروز خوردگی حفره‌دار شدن شبه‌پایدار را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نتایج روش پتانسیوداینامیک را تایید می‌کنند. مدار معادل الکتریکی توصیف کننده رفتار خوردگی الکتروود کار در محیط نیتریک اسید، گلی‌اکسیلیک اسید و اگزالیک اسید یک ثابت زمانی دارد ولی مدار معادل الکتریکی در سایر محیط‌ها دو ثابت زمانی نشان می‌دهند. الکتروود کار در محیط گلی‌اکسیلیک اسید بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و بنابراین کمترین سرعت خوردگی را نشان می‌دهد. نمودار پوربه تجربی برای این الکتروود در محیط گلی‌اکسیلیک به کمک روش پلاریزاسیون چرخه‌ای رسم شد و با استفاده از تکنیک جذب اتمی نوع یون‌هایی که در هر pH از الکتروود وارد محلول می‌شوند شناسایی و غلظت آنها بدست آمد. پتانسیل خوردگی در این محیط با افزایش pH به طور مرتب افزایش می‌یابد ولی پتانسیل حفاظت و همچنین پتانسیل رویین شدگی تا  $\text{pH}=7$  افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

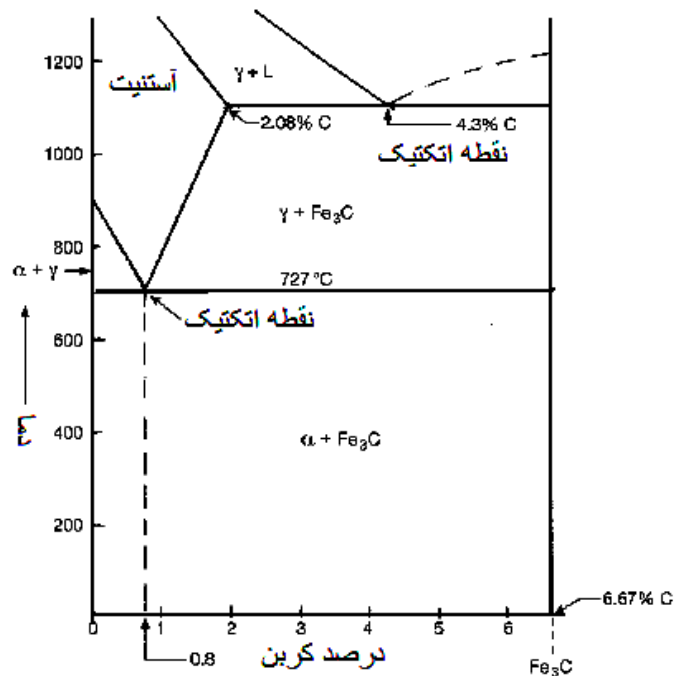
# فصل اول

مقدمه و مروری بر پیشینه کار

## 1-1: تعریف فولادهای زنگ نزن

فولاد آلیاژی از آهن و کربن با حدود 2 درصد وزنی کربن است. فولاد به علت مقاومت، فرم‌پذیری، فراوانی و هزینه کم تولید، مهمترین آلیاژ برای کاربردهای مختلف است. براساس روشهای تولید عناصر زیر همیشه در فولاد حضور دارند: کربن، منگنز، سیلیکون و مقادیر اندک نیتروژن، اکسیژن و آلومینیم.

شکل 1-1 نمودار فازی خلاصه شده آهن-کربید آهن را تا حدود 6/7 درصد کربن را نشان می‌دهد.



شکل 1-1: نمودار فازی آهن - کربید آهن [1].

در این نمودار فازهای مختلف زیر وجود دارند:

فریت (Ferrite)، آستنیت (Austenite)، سمنیت (Cementite)، مارتنیت (Martensite)، پرلیت (Pearlite)، باینیت (Bainite)، سفردیت (Spheroidite) و فولاد اتکتوئید (Eutectoid steel).

تفاوت این فازها در فاز جامد کریستالی و ریز ساختارها می‌باشد. فاز آستنیت، فاز γ است که حاوی یک محلول جامد بین ساختاری کربن در آهن FCC است که در آن اتم‌های کربن در بزرگترین محل بین ساختاری، در



مرکز مکعب قرار دارند، بنابراین می‌تواند درصد کربن بیشتر تا 2/11 درصد کربن در  $208^{\circ}\text{F}$  و حتی بالاتر از 0/8 درصد وزنی در  $1338^{\circ}\text{F}$  را دارا باشد. فولادهای زنگ نزن آستنیتی پر استفاده‌ترین گونه فولادهای زنگ-نزن هستند. این آلیاژها در محیط‌هایی با قدرت خوردگی متوسط تا زیاد کاربرد دارند. این دسته از فولادها غیر مغناطیسی هستند و برای فرآیندهای صنعتی بسیار پرکاربرد می‌باشند. این آلیاژها به علت افزودن نیکل و منگنز، از دماهای زیر صفر تا نزدیک نقطه ذوب ساختار آستنیتی FCC دارند. برای ساخت فولادهای آستنیتی افزودن حدود 8 درصد نیکل و 18 درصد کروم برای انتقال فاز فریت به فاز آستنیتی ضروری است. نسبت به فاز فریت، فاز آستنیتی خیلی محکم، فرم‌پذیر و جوش‌پذیر هستند، بعلاوه افزودن نیکل قدرت مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد.

این آلیاژها ضد زنگ بودن خود را از تشکیل یک لایه اکسیدی غیرقابل دید و چسبنده‌ی غنی از کروم به سطح بدست آورده‌اند. برای بدست آوردن ویژگی‌های خاص عناصر زیر نیز به فولادهای زنگ نزن آستنیتی اضافه می‌شوند:  $\text{Si, Se, S, N, No, AL, Ti, Cu, Mo}$ .

## 1-2: فرآیند جوش کاری و خوردگی ناشی از آن

رایج‌ترین روش اتصال دادن فولادها، جوش‌زدن آنهاست. تقریباً تمام انواع فولادهای زنگ‌نزن را می‌توان به - وسیله روشهای رایج جوش کاری در صنعت جوش زد. در فرآیند جوش کاری انتخاب سیم جوش مناسب که فلز پرکننده آن مقاومت خوردگی مشابه یا بهتر از فلز پایه داشته و همچنین مقدار عناصر آلیاژی آن مانند کروم، نیکل و مولیبدنیم و ..... با فلز پایه همخوانی داشته باشد ضروری است. جدول زیر فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی پایه و فلز جوش مناسب برای جوشکاری آنها را نشان می‌دهد.

جدول 1-1: سیم جوش‌های مناسب برای جوش زدن انواع فولادهای آستنیتی [1]

نوع فولادی که جوش زده می‌شود	نوع الکتروود جوشی که باید مورد استفاده قرار گیرد
430	308
444	In-82, 316L
XM-27	XM-27
304	308
304L	347 یا 308L
316	310
316L	316Cb یا 316L
317	317
317L	317Cb
321	347
347	347
20Cb-3	ER 320LR
904L	آلیاژ 625
20Mo-6	آلیاژ 625
A1-6XN	آلیاژ 625

فلزات جوش بنا به دلایل زیر مقاومت خوردگی کمتری نسبت به فلز پایه دارند [2]:

1) ریزجداشدگی<sup>1</sup>. 2) رسوب فازهای ثانوی. 3) تشکیل نواحی مخلوط شونده. 4) کریستالیزاسیون دوباره و رشد دانه ای در نواحی که تحت تاثیر حرارت جوش قرار دارند. 5) فراریت عناصر آلیاژی از حفره‌ی جوش مذاب شده. 6) آلودگی.

مقاومت در برابر خوردگی، در حین جوش زدن معمولاً "به وسیله یکی از روشهای زیر حفظ می‌شود:

1) متعادل کردن ترکیب آلیاژ برای جلوگیری از واکنشهای رسوبی. 2) پوشاندن سطح فلز داغ و گداخته از گازهای واکنشگر در محیط جوش. 3) پاک کردن اکسیدهای فاقد کروم و نواحی رنگ‌پریده (ته رنگ) ایجاد شده- فاقد کروم- به علت برخورد حرارتی از فلز پایه. 4) انتخاب پارامترهای جوش مناسب.

### 3-1- مفاهیم و تکنیک‌های الکتروشیمیایی خوردگی:

#### 3-1-1- پلاریزاسیون و پتانسیل اضافی

از آنجا که جریان مقدار بار منتقل شده در واحد زمان است این انتقال بار باعث به وجود آمدن جریان در خلال انجام واکنش‌ها می‌شود. جریان حاصل از واکنش آندی را واکنش آندی و جریان حاصل از واکنش کاتدی جریان کاتدی نامیده می‌شود. طبق قرارداد به جریان آندی علامت مثبت و به جریان کاتدی علامت منفی نسبت داده می‌شود و جریان کل مجموع این دو جریان است (  $i_{\text{کاتدی}} - i_{\text{آندی}} = i_{\text{کل}}$  ). مقدار این جریان متناسب با سرعت واکنش تغییر می‌کند. این ارتباط را به صورت زیر می‌توان نشان داد،

$$q = zF[A] \quad \text{و} \quad i = \frac{dq}{dt} = zF \frac{d[A]}{dt} \quad (1-1)$$

در این روابط  $q$  مقدار بار،  $F$  ثابت فاراده و  $Z$  بار یون‌ها است. پس می‌توان به طور ساده گفت  $i = z.F.r$  که  $r$  تغییرات مقدار ماده الکترولیز شونده با زمان یا سرعت الکترولیز است.

<sup>1</sup> : Microsegregation

شرایط برگشت‌پذیر بودن یک پیل الکتروشیمیایی عدم عبور جریان از درون آن است. در حالت عبور جریان پیل یک پتانسیل جدید متفاوت از پتانسیل برگشت‌پذیر به خود می‌گیرد که به تفاوت این مقدار و پتانسیل برگشت-پذیر پتانسیل اضافی یا اورولتاژ ( $\eta$ ) و به فرآیند تغییر مقدار پتانسیل برگشت‌پذیر پلاریزاسیون گویند.

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2-1)$$

پتانسیل اضافی یک کمیت سینتیکی است و تابعی از چگالی جریان در فصل مشترک فلز - الکترولیت است و با افزایش جریان افزایش می‌یابد ( $\eta = \eta(i)$ ). پلاریزاسیون نیز مانند جریان می‌تواند آندی و یا کاتدی باشد، در پلاریزاسیون آندی اکتردها از سطح الکتروده جدا می‌شوند که باعث می‌شود پتانسیل الکتروده نسبت به پتانسیل تعادلی مثبت‌تر شود. در مقابل در پلاریزاسیون کاتدی الکترودها در سطح تجمع کرده و پتانسیل الکتروده را منفی‌تر از پتانسیل برگشت‌پذیر می‌کنند [3]. طبق قرارداد علامت پلاریزاسیون آندی مانند جریان آندی مثبت و علامت پلاریزاسیون کاتدی مانند جریان کاتدی منفی در نظر گرفته می‌شود. در حالت کلی دو نوع پلاریزاسیون مهم در فرآیندهای خوردگی وجود دارد که در زیر به شرح مختصر آنها می‌پردازیم.

### 3-1-2: پلاریزاسیون غلظتی و سینتیکی:

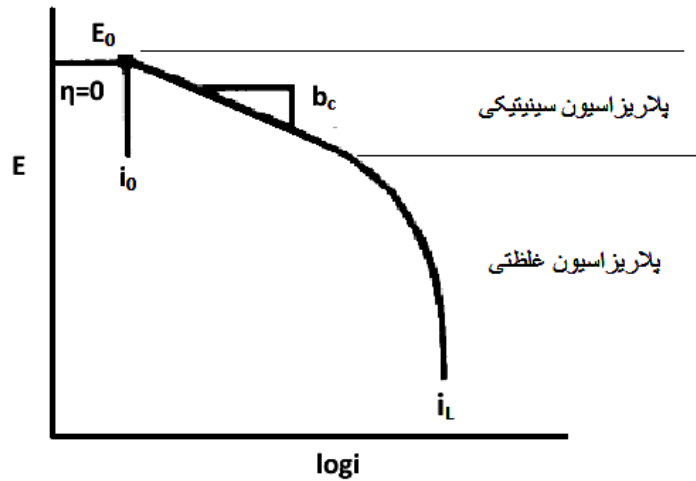
برای واکنش‌های آندی، به استثنای زمانی که لایه رویین در سطح الکتروده تشکیل می‌شود، پلاریزاسیون از نوع سینتیکی است. رابطه بین پلاریزاسیون و جریان به صورت زیر است:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (3-1)$$

در مقابل برای واکنش کاتدی هر دو نوع پلاریزاسیون سینتیکی و غلظتی باید در نظر گرفته شود. در اکثر موارد پلاریزاسیون کاتدی در شدت جریان و پتانسیل کم از نوع سینتیکی ولی در شدت جریان و پتانسیل‌های بالاتر -بسته به نوع الکترولیت- از نوع غلظتی است. رابطه بین پتانسیل اضافی غلظتی و جریان به صورت زیر است [4].

$$\eta_c = -b_c \log \frac{i_c}{i_0} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (4-1)$$

نمودار مربوط به معدلات 3-1 و 4-1 در شکل زیر نشان داده شده است:

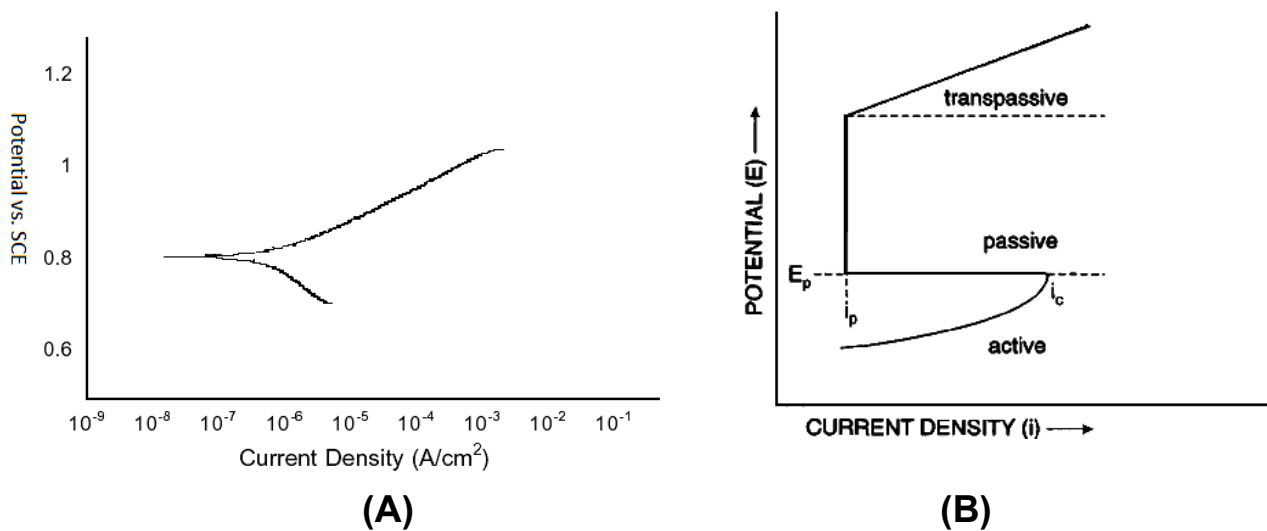


شکل 1-2: نمودار پتانسیل اضافی برای شاخه کاتدی [4]

### 3-1-3 رفتار پلاریزاسیون آندی

پلاریزاسیون آندی بر اساس محیط خورنده و نوع فلز - آلیاژ دو نوع رفتار نشان می‌دهد: رفتار فعال و رفتار غیرفعال - رویین [5]. این دو نوع رفتار در شکل 3-1 نشان داده شده‌اند. رفتار فعال همان طور که در شکل مشاهده می‌شود به معنی افزایش پیوسته شدت جریان با افزایش پتانسیل است و این به معنی افزایش سرعت خوردگی با افزایش قدرت اکسیدکنندگی محیط است. مثالی از این نوع رفتار فلز مس در محیط اسیدی هوادهی شده می‌باشد. همان طور که می‌دانیم مس در محیط اسیدی هوادایی شده خورده نمی‌شود ولی افزودن اکسیدانی مانند اکسیژن باعث می‌شود مس با سرعت افزایش یابنده‌ای خورده شود. معمولاً خوردگی برای فلزات نشان‌دهنده رفتار فعال از نوع خوردگی یکنواخت است. برای فلزاتی که رفتار فعال - رویین نشان می‌دهند در ابتدا مشابه حالت قبل شدت جریان با افزایش پتانسیل افزایش می‌یابد، سپس به طور ناگهانی به مقادیر کم افت می‌کند. علت این کاهش جریان و یا کاهش سرعت تشکیل لایه یا فیلم رویین - که یک لایه مقاوم در برابر خوردگی است - در سطح فلز است. با افزایش پتانسیل از منطقه رویین شدت جریان دوباره شروع به افزایش می‌کند که

این رفتار به رفتار ماورای رویین<sup>1</sup> معروف است و نشان دهنده شکست لایه رویین توسط خوردگی حفره‌دار شدن است. این رفتار مشخصه بسیاری از فولادهای زنگ‌زن و مواد آلیاژی است. آلیاژهای نشان‌دهنده این رفتار در محیط‌هایی با قدرت اکسیدکنندگی کم یا متوسط به صورت یکنواخت و سریع خورده می‌شوند، ولی در محیط‌هایی که قدرت اکسیدکنندگی بالا دارند سرعت خوردگی کم دارند که علت این رفتار همان طور که ذکر شد تشکیل لایه رویین در محیط‌های اکسیدان‌تر است. این نوع رفتار اساس کار روش حفاظت آندی است. فاکتورهای محیطی مانند پلاریزاسیون کاتدی، پلاریزاسیون آندی را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهند، افزایش اسیدیته و درجه حرارت هم منحنی‌های فعال و هم منحنی‌های فعال- رویین را به سمت جریان‌های بیشتر انتقال می‌دهند. افزایش بعضی یون‌ها مانند کلر نیز منحنی قطبی شدگی را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

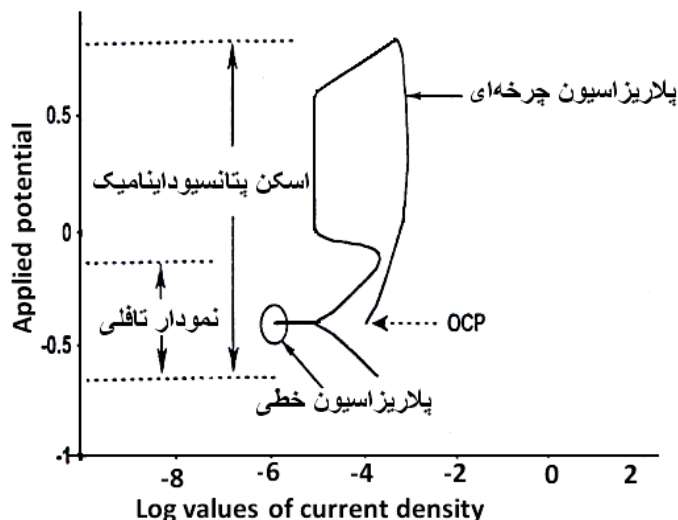


شکل 3-1: رفتار پلاریزاسیون آندی، A: رفتار فعال [6] و B: فعال - رویین [7].

<sup>1</sup> : Transpassive

#### 1-4: نمودارهای پلاریزاسیون:

شکل 1-4 خلاصه‌ای از تمام روش‌های الکتروشیمی DC به کار رفته در مطالعات خوردگی را نشان می‌دهد. قبل از شروع به رسم نمودارهای پلاریزاسیون ابتدا رفتار پتانسیل مدار باز (OCP) الکتروود مورد نظر نسبت به زمان مورد بررسی قرار می‌گیرد، سپس نمودارهای پلاریزاسیون نسبت به این پتانسیل اندازه‌گیری می‌شود.



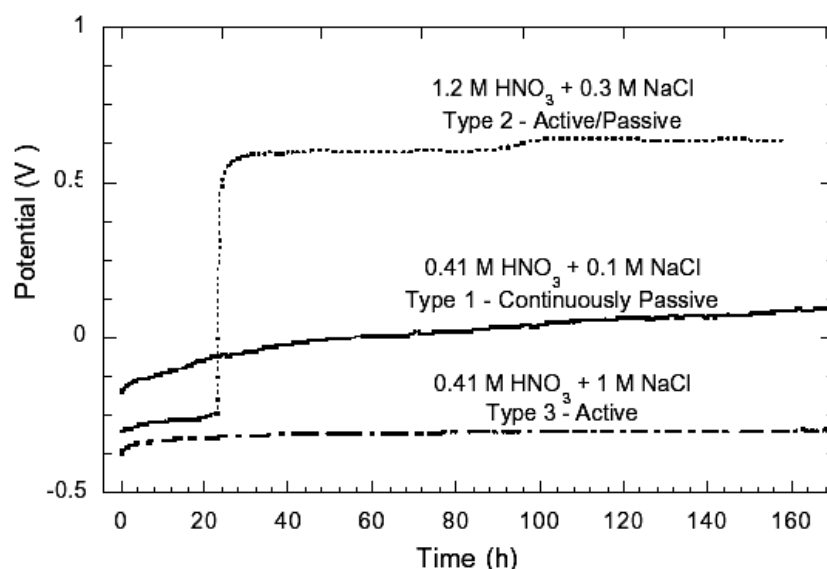
شکل 1-4: خلاصه‌ای از روش‌های الکتروشیمی به کار در بررسی فرآیندهای خوردگی [7].

#### 1-1-4: پتانسیل مدار باز (OCP<sup>1</sup>):

پتانسیل مدار باز، پتانسیل الکتروود در حالت استراحت یا در شرایط عدم عبور جریان است. رفتار OCP با زمان را برای پی بردن به مقدار پتانسیل استراحت یک الکتروود بررسی می‌شود. رفتار OCP با زمان بستگی به تشکیل یا عدم تشکیل لایه رویین در سطح فلز و یا نوع رفتار خوردگی فلز دارد. در منابع مختلف سه نوع رفتار برای تغییرات OCP با زمان مشاهده می‌شود. افزایش مداوم OCP با زمان و رسیدن به یک مقدار ثابت نشان دهنده رفتار فعال خوردگی فلز/ آلیاژ در این محیط است. افزایش آهسته و در نهایت رسیدن به یک مقدار ثابت و تغییرناپذیر با زمان نشان دهنده تشکیل لایه رویین مقاوم در برابر خوردگی در سطح فلز است. در آخر کاهش

<sup>1</sup>: Open circuit potential

مداوم OCP با زمان نشان دهنده تشکیل یک یک لایه هیدروکسیدی متخلخل است که نمی‌تواند از خوردگی جلوگیری کند. در شکل زیر رفتار OCP فولاد 304 در محیط‌های مختلف نشان داده شده است. در این شکل فولاد 304 سه نوع رفتار فعال، رویین و فعال- رویین از خود نشان می‌دهد. رفتار فعال رویین ترکیبی از دو رفتار فعال و رویین است. عوامل مختلفی مانند نوع فلز، نوع الکترولیت و ترکیب شیمیایی الکترولیت در رسیدن OCP به یک مقدار ثابت نقش دارند.



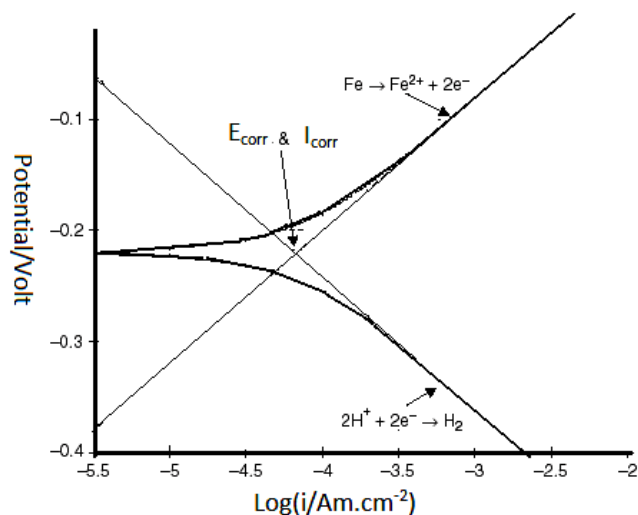
شکل 1-5: رفتار OCP فولاد آستنیتی 304 در محیط‌های مختلف [9].

## 2-1-4: روش برون یابی تافلی:

قانون تافل در سال 1905 توسط تافل به اثبات رسید و بنا به گفته باکریس و ردی<sup>[10]</sup> پر استفاده‌ترین قانون در الکتروشیمی می‌باشد. بر طبق این قانون لگاریتم چگالی جریان در یک واکنش الکتروشیمی به صورت خطی با پتانسیل الکترود تغییر می‌کند (شکل 1-6). در این ناحیه پتانسیل بین 400 تا 500 میلی ولت تغییر می‌کند. شکل 1-6 یک نمودار تافلی آهن در محیط اسیدی را نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که جریان و پتانسیل خوردگی از برون‌یابی خطوط کاتدی و آندی بدست می‌آیند.

<sup>1</sup>: Bockris and Reddy



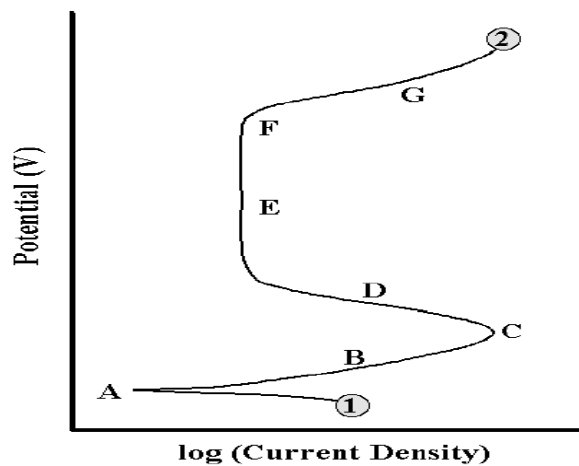


شکل 1-6: نمودار پلاریزاسیون استیل در درون محلول اسیدی هوازداپی شده و pH=5 و دمای 25°C [11].

### 3-1-4: اسکن پتانسیوداینامیک (PDS) :

منحنی‌های PDS و CP دارای شاخه‌های کاتدی مشابه نمودار تافل هستند ولی شاخه‌های آندی و کاتدی این نمودارها در گستره وسیع‌تری از پتانسیل گسترش پیدا کرده‌اند و معمولاً پیچیده‌تر از شاخه آندی و کاتدی تافلی است. شکل 1-7 نمونه‌ای از منحنی اسکن پتانسیوداینامیک آندی را نشان می‌دهد [12]. اسکن از نقطه 1 شروع می‌شود و در جهت مثبت ادامه می‌یابد تا به نقطه 2 برسد. پتانسیل مدار باز یا OCP در نقطه A قرار دارد. در این پتانسیل جمع سرعت واکنش‌های کاتدی و آندی اتفاق افتاده در سطح الکتروود صفر است و بنابراین جریان اندازه‌گیری شده برابر صفر است. نقطه B ناحیه فعال خوردگی است، در این ناحیه اکسیداسیون فلز فرآیند غالب است و کمیت‌های قابل مشاهده خوردگی مشاهده می‌شود. خوردگی اتفاق افتاده در این ناحیه عموماً از نوع خوردگی عمومی می‌باشد ولی گاهی خوردگی حفره‌دار شدن نیز همراه با این نوع خوردگی در این ناحیه مشاهده می‌شود. نقطه C به عنوان پتانسیل رویین یا پتانسیل رویین اولیه  $E_{pp}$  شناخته شده است. در این ناحیه جریان اندازه‌گیری شده به سرعت افزایش می‌یابد و بعد از عبور از یک ماکزیمم جریان شروع به

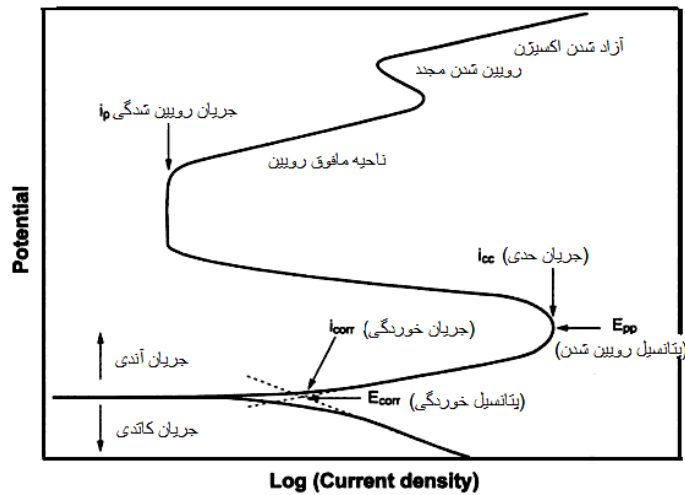
کاهش می‌کند (نقطه D) تا اینکه در یک پتانسیل خاص جریان با تغییر پتانسیل تغییر نمی‌کند که این پدیده نشان دهنده تشکیل لایه رویین مقاوم در برابر خوردگی است (نقطه E). آهن و فولاد در محیط اسیدی چنین رفتاری از خود نشان می‌دهند. گاهی مشاهده می‌شود بعد از نقطه ماکزیمم جریان با افزایش پتانسیل کاهش پیدا نمی‌کند بلکه به یک تابع پتانسیل تبدیل می‌شود که این نوع رفتار همان طور که در بخش 3-1-3 توضیح داده شد، مشخصه آلیاژهایی با رفتار فعال است. نقطه F پتانسیل شکست ( $E_b$ ) را نشان می‌دهد. بعد از این پتانسیل جریان ثابت نبوده و با افزایش پتانسیل افزایش می‌یابد. دلیل افزایش جریان از بین رفتن یا شکستن لایه رویین تشکیل شده در سطح به علت وقوع خوردگی حفره‌زایی است (شکل 1-7). برای آلیاژهایی با یک لایه اکسید محافظ مانند استیل این افزایش جریان نشان‌دهنده آزاد شدن اکسیژن است. به ناحیه بالاتر از  $E_b$  ناحیه مافوق رویین گفته می‌شود. خوردگی که عمدتاً در این ناحیه اتفاق می‌افتد از نوع خوردگی حفره-دار شدن یا در مواردی خوردگی شیاری است. کمیت‌های  $E_{pp}$  و  $E_b$  و ناحیه رویین را می‌توان برای توصیف رفتار خوردگی و بررسی چگونگی محافظت یک فیلم رویین از یک فلز به کار برد.



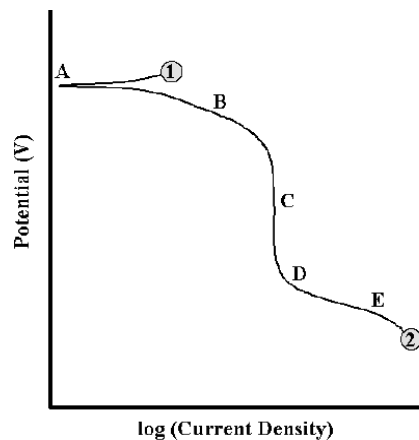
شکل 1-7: نمودار اسکن پتانسیودینامیک آندی [12].

شکل 1-8 نمودار پتانسیودینامیک شاخه کاتدی را نشان می‌دهد. برای بدست آوردن شاخه کاتدی پتانسیل از نقطه 1 تا نقطه 2 در جهت منفی اسکن می‌شود. مانند شاخه آندی در این مورد هم پتانسیل OCP در نقطه A

قرار دارد. بسته به مقدار pH و غلظت اکسیژن حل شده در محلول، ناحیه B احتمالاً نشان دهنده واکنش احیاء اکسیژن است. از آنجا که سرعت این واکنش بستگی به سرعت نفوذ اکسیژن از محلول به سطح الکتروود دارد (پلاریزاسیون غلظتی) یک حد بالای سرعت برای این واکنش وجود دارد که به این حد جریان، جریان نفوذ حدی گفته می‌شود (ناحیه C). منفی‌تر شدن پتانسیل نیروی محرکه ترمودینامیکی لازم را برای انجام واکنش کاتدی دیگری را فراهم می‌کند (نقطه D). با افزایش پتانسیل و نیروی محرکه این واکنش، واکنش غالب می‌شود (نقطه E). این واکنش معمولاً احیاء یک گونه دیگر حل شده در محلول مانند هیدروژن است. همچنین با افزایش بیشتر پتانسیل ممکن است افزایش نسبتاً زیادی در جریان به علت احیاء لایه اکسید تشکیل شده روی سطح، مشاهده شود.



شکل 1-8: رفتار حل شدن مافوق رویین [5].



شکل 1-9: نمودار اسکن پتانسیوداینامیک کاتدی [12].

#### 4-1-4: منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای (CP):

این منحنی گسترش یافته منحنی PDS است. در این منحنی پتانسیل الکتروود در جهت آندی تا حدود  $mV$   $+ 100$  و یا تا یک جریان معلوم پلاریزه می‌شود، سپس پتانسیل تا پتانسیل مدار باز کاهش می‌یابد. از این منحنی‌ها سه پارامتر دیگر نیز می‌توان به دست آورد. 1- پسماند منفی 2- پسماند مثبت 3- پتانسیل رویین مجدد ( $E_{rp}$ ) یا پتانسیل حفاظت. این پتانسیل به عنوان پتانسیلی در نظر گرفته می‌شود که اسکن رو به جلو و بازگشتی همدیگر را قطع می‌کنند [13]. از طرف دیگر این پتانسیل را می‌توان به عنوان پتانسیلی در نظر گرفت که چگالی جریان اسکن معکوس به کمترین حد قابل خواندن برسد، به این خاطر که ممکن است قسمت‌های آندی و کاتدی همدیگر را قطع نکنند. شکل زیر شکل یک منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای را نشان می‌دهد.