

# بررسی و ارزیابی تأثیر سرعت اسکن<sup>(۱)</sup> در روش‌های الکتروشیمیایی در محلول NaCl

چنگیز دهقانیان

دانشیار

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

## چکیده

در این مطالعه تأثیر سرعت اسکن در آزمایش‌های الکتروشیمیایی بر روی فولاد ۳۰۴ در محلول نمک طعام ارزیابی شده است. با افزایش سرعت اسکن محدوده روئین شدن فلز در آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی انجام شده کم یا به کلی از بین می‌رود. برای مثال در سرعت اسکن ۰/۲ میلی ولت به ثانیه دارای محدوده گسترده‌ای از ناحیه روئین می‌باشیم، در حالیکه در سرعت‌های اسکن ۱ و ۴ و ۵ میلی ولت به ثانیه ترتیب ناحیه روئین فلز کم یا به کلی از بین رفته است. در این صورت در سرعت اسکن زیاد این تصور بوجود می‌آید که فلز رفتار فعال دارد در حالی که فلز در محلول تشکیل فیلم می‌دهد و به حالت غیرفعال در می‌آید. سرعت خوردگی فولاد در محلول ۳/۵ درصد NaCl با افزایش سرعت اسکن افزایش یافت. همچنین پتانسیل بحرانی خوردگی حفره‌ای و اختلاف پتانسیل محدود روئین شدن و پتانسیل خوردگی فلز با افزایش سرعت اسکن به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر سوق داده شدند.

## *Investigation and Evaluation of Scan Rate Effect on Electrochemical Techniques in NaCl Solutions*

C. Dehghanian

Associate Professor

Chemical Engineering Department,  
Isfahan University of Technology

### Abstract

*In this study, influence of scan rate on electrochemical experiments for 304 stainless steel in NaCl solution has been evaluated. The range of passivity of metal in potentiodynamic polarization with an increase in scan rate was decreased or totally destroyed. For example, in scan rate of 0.2 mv/sec we had an extended passive region however, in scan rates of 1, 4 and 5 mv/sec, the passive range was reduced or destroyed. Therefore, in high scan rates a wrong imagination may appear that the metal has an active behavior while metal produces a passive film in its surface. Corrosion rate of steel in 3.5% NaCl solution with an increase in scan rate was increased. Critical potential of pitting, the range of potential difference for passivity and corrosion potential of steel with an increase in scan rate was also shifted toward more negative potentials.*

در بیست و پنج سال گذشته تغییرات مؤثرتری در خصوصیت دستگاههای موجود در دسترس متخصصین مهندسی الکترو شیمی و خوردگی دیده شده است [۱-۲]. استفاده از وسایل الکترونیکی دیجیتالی و کامپیوتر به طور زیادی وسعت و راحتی آزمایش های الکتروشیمیایی و خوردگی را افزایش داده است [۳-۵]. این تغییرات تأثیر زیادی در مطالعه مکانیزم های سینتیکی و خوردگی داشته است.

در بسیاری حالت ها برای مثال روش AC-impedance اصول اساسی این روش از مدت ها قبل شناخته شده بود [۶ و ۷]. اما دستگاهی که بتواند اندازه گیری های مؤثرتری بر روی سیستم های پیچیده خوردگی انجام دهد و جود نداشت تا اینکه اخیراً چنین دستگاهی به بازار آمده است. به طور مشابه تجربه لازم برای به کار بردن این روش ها برای سیستم های پیچیده خوردگی با اطمینان کامل و تفسیر معتبر از نتایج حاصل از آن در طول چند دهه گذشته حاصل شده است [۸-۱۰]. دو دلیل اصلی برای انجام دادن آزمایش های الکتروشیمیایی در آزمایش های الکتروشیمی و خوردگی شامل: ۱) به دست آوردن سرعت واکنش و خوردگی ۲) به نحوی خصوصیت دادن به فرآیندهای الکتروشیمیایی که کمک به محدود یا متوقف نمودن واکنش خوردگی کند. در حالت اول ترجیح داده می شود تا آزمایش ها به طور پیوسته و بدون هیچگونه تداخلی در فرآیند خوردگی صورت پذیرد.

مکانیزم و فرآیندهای خوردگی اکثراً شامل واکنش های الکتروشیمیایی می باشند، لذا در بکارگیری آزمایش های الکتروشیمیایی باید دقت شود تا آزمایشهایی که انجام می شوند اعتبار نتایج به دست آمده را تضمین کنند. عوامل مهمی وجود دارند که با تغییر دادن آنها ضمن آزمایش می توانند بر روی نتایج تأثیر بگذارند. از جمله آنها سرعت اسکن می باشد که در ایجاد آزمایش های پلاریزاسیون پتانشیودینامیکی [۱۱] پلاریزاسیون خطی، پلاریزاسیون سیکی و غیره می توانند تأثیر بگذارند. هدف اصلی این تحقیق تأثیر سرعت اسکن بر روی نتایج حاصل از آزمایش های الکتروشیمیایی می باشد که در این پروژه آزمایش ها در محلول ۳/۵ درصد محلول NaCl برای فولاد ضد زنگ ۳۰۴ انجام شده است.

## روش تحقیق

### تهیه نمونه های فولادی

نمونه های فولادی ضد زنگ ۳۰۴ را به شکل استوانه به طول ۱/۲۷ سانتی متر و قطر ۰/۹۵ سانتیمتر تهیه و تا عمق ۰/۶۳۵ سانتیمتر از انتهای آن سوراخ گردید تا در دستگاه نگهدارنده استاندارد نمونه برای پیل خوردگی مدل K47 فیت شود. نمونه های تهیه شده را قبل از آزمایش با کاغذ خیس 240 grit sic و سپس 600-grit sic پولیش گردیدند تا خراش های روی آن برداشته شوند. سپس نمونه ها با آب مقطر شستشو و خشک شدند و سپس به طور کامل در محلول تری کلرواتیلن قرار گرفتند تا چربی یا گریس روی آنها برداشته شوند و شستشوی نهایی در آب مقطر انجام گردید.

### روش های الکتروشیمیایی

برای تعیین تأثیر سرعت اسکن بر روی بعضی از روش های الکتروشیمیایی سه روش انتخاب گردید که شامل: ۱) پلاریزاسیون پتانشیودینامیکی (۲) پلاریزاسیون سیکی (۳) پلاریزاسیون خطی می باشد. در این سه روش الکترو فولاد ضد زنگ به عنوان الکترو د کاری و الکترو د کربن به عنوان الکترو د کمی و الکترو د اشباع کالومل به عنوان الکترو د مرجع و محلول مورد آزمایش شامل محلول ۳/۵ درصد NaCl انتخاب گردید. در روش پلاریزاسیون پتانشیودینامیکی، ابتدا فولاد را به مدت ۱۰ دقیقه در پتانسیل ۱۱۰۰ - میلی ولت نسبت به الکترو د کالومل اشباع نگه داشته شد و سپس با سرعت اسکن های متفاوت از ۰/۲ تا ۵ میلی ولت به ثانیه تا پتانسیل ۴۰۰ میلی ولت نسبت به الکترو د کالومل اشباع پلاریزه گردید.

در روش پلاریزاسیون سیکی مانند روش پلاریزاسیون پتانشیودینامیکی ابتدا پتانسیل فولاد به مدت ۱۰ دقیقه در پتانسیل ۱۱۰۰ - میلی ولت نسبت به الکترو د اشباع کالومل نگه داشته شد و سپس با سرعت اسکن های متفاوت تا پتانسیل ۴۰۰ میلی ولت نسبت به الکترو د کالومل اشباع پلاریزه گردید و سپس پتانسیل را تا پتانسیل ۱۱۰۰ - برگشت داده شد.

در نهایت در روش پلاریزاسیون خطی پتانسیل فولاد را از ۳۰ - میلی ولت تا ۲۰ + میلی ولت نسبت به الکترو د اشباع کالومل با سرعت اسکن های متفاوت پلاریزه گردید و سرعت خوردگی فولاد از روی آنها محاسبه شد.

## نتایج و بحث

شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی نوعی در سرعت اسکن های متفاوت در محلول ۳/۵ درصد NaCl را نشان می دهد. همانطوری که مشاهده می شود در سرعت اسکن ۰/۲ میلی ولت به ثانیه فولاد ناحیه روئین<sup>(۲)</sup> گسترده ای را نشان می دهد که نشان دهنده تشکیل فیلم در سطح الکتروود می باشد. در حالیکه در سرعت های اسکن ۱ و ۴ و ۵ ناحیه روئین کم شده یا اصلاً دیده نمی شود. منحنی های پلاریزاسیون برای سرعت اسکن ۰/۵ میلی ولت به ثانیه رفتاری شبیه به ۰/۲ میلی ولت به ثانیه دارد. پتانسیل تعادل یا خوردگی فولاد در رفتاری شبیه به ۰/۲ میلی ولت به ثانیه منفی تر از سرعت اسکن های ۱ و ۴ و ۵ می باشد.

شکل ۲ منحنی نوعی از پلاریزاسیون سیکی برای فولاد ضد زنگ در محلول ۳/۵ درصد NaCl با سرعت اسکن ۰/۵ میلی ولت به ثانیه می باشد.

از روی منحنی سیکی شبیه به شکل ۲ برای سرعت های اسکن مختلف، پتانسیل بحرانی خوردگی حفره ای ( $E_c$ ) و پتانسیل روئین شدن مجدد فلز ( $E_p$ ) به دست می آید که نتایج در شکل های ۳ و ۴ ارائه شده اند. در شکل ۳ مشاهده می شود که با افزایش سرعت اسکن پتانسیل بحرانی خوردگی حفره ای به سمت پتانسیل های منفی تر میل می کند که مستعدی فلز به خوردگی حفره ای بیشتر نمایان می سازد. در سرعت های اسکن ۰/۲ و ۰/۵ میلی ولت به ثانیه پتانسیل بحرانی خوردگی حفره ای نزدیک به ۵۰ - میلی ولت است در حالیکه در سرعت اسکن ۵ میلی ولت به ثانیه پتانسیل بحرانی به - 400 میلی ولت می رسد که در این صورت تفسیر نتایج برای این دو حالت کاملاً متفاوت است. در شکل ۴ با افزایش سرعت اسکن پتانسیل روئین شدن مجدد فلز ( $E_p$ ) به سمت پتانسیل های منفی تر سوق داده می شود که نشان دهنده تشدید خوردگی حفره ای می باشد. در صورتی که برای سرعت های اسکن ۰/۲ و ۰/۵ میلی ولت به ثانیه پتانسیل ها مثبت تر می باشند و در محدوده ۲۶۰ - تا ۳۷۰ - میلی ولت نسبت به الکتروود کالومل اشباع می باشد، در حالی که در سرعت اسکن ۵ میلی ولت به ثانیه پتانسیل روئین شدن مجدد به ۵۰۰ میلی ولت نسبت به الکتروود کالومل، اشباع می رسد که دوباره تفسیر نتایج برای سرعت های اسکن کم با سرعت اسکن بالا متفاوت است. شکل ۵ سرعت خوردگی فولاد ضد زنگ در محلول ۳/۵ درصد NaCl نسبت به

سرعت های اسکن متفاوت را نشان می دهد. سرعت خوردگی ارائه شده در شکل ۵ توسط روش پلاریزاسیون خطی در سرعت های اسکن متفاوت محاسبه شده است. در شکل ۵ مشاهده می شود که با افزایش سرعت اسکن سرعت خوردگی افزایش می یابد. سرعت خوردگی در سرعت اسکن ۰/۲ و ۰/۵ میلی ولت به ثانیه در حدود ۲ تا ۵/۲ MPY می باشد. در حالی که در سرعت اسکن ۵ سرعت خوردگی به ۶/۵ MPY می رسد. این نتایج نشان می دهد که برای یک فلز و یک محیط سرعت اسکن حتی در سرعت خوردگی فلز تأثیر می گذارد.

در جدول ۱ بعضی از پارامترهای الکتروشیمیایی سیستم که از روی منحنی پلاریزاسیون سیکی به دست آمده را ارائه می دهد. همچنانکه از این جدول مشاهده می شود با افزایش سرعت اسکن پتانسیل خوردگی فلز به سمت پتانسیل های مثبت تر میل می کند و اختلاف پتانسیل روئین شدن مجدد فولاد ضد زنگ با پتانسیل خوردگی آن را منفی تر می کند که نشان دهنده مقاومت کمتر فولاد در برابر خوردگی حفره ای می باشد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۱ در سرعت اسکن کمتر از ۰/۵ میلی ولت به ثانیه فولاد ضد زنگ در محلول ۳/۵ مقاومت بیشتری در مقایسه با سرعت اسکن ۵ میلی ولت به ثانیه از خود نشان می دهد.

نتایج آزمایش های من و گیب [۱۲] مانند نتایج ارائه شده در این مقاله نشان دادند که پتانسیل بحرانی خوردگی حفره ای فولاد ضد زنگ ۳۱۶ در محلول سولفات سدیم با تغییر در سرعت اسکن تغییر می کنند. با توجه به نتایج این تحقیق مشخص می شود که در روش های الکتروشیمیایی در شرایط یکسان آزمایش، اگر سرعت اسکن تغییر کند و بالاتر از ۰/۵ میلی ولت به ثانیه باشد، نتایج را ارائه می دهند که کاملاً با یکدیگر متفاوت می باشند که باعث تفسیر غلط در نتایج می گردد.

فرآیندهایی که در وجه مشترک فلز و محلول خورنده اتفاق می افتد، بسیار زیاد می باشند و طبیعت آنها با هم متفاوتند [۱۳]. این فرآیندها شامل واکنش های الکتروشیمیایی، واکنش های شیمیایی، سولواسیون<sup>(۱)</sup>، جذب فیزیکی واکنش های میانی<sup>(۲)</sup>، انتقال ماده توسط مهاجرت، نفوذپذیری و جابجایی می باشند که در آزمایش های الکتروشیمیایی که جریان مستقیم یا غیرمستقیم به کار می برند، نقش مهمی بازی می کند. در

آزمایش های الکتروشیمیایی که سرعت اسکن کم باشد، مقادیر اندازه گیری شده به وسیله آنها تمام مکانیزم های ذکر شده را در بر می گیرد.

باتوجه به اینکه فرآیندهای ذکر شده وقت کافی برای اتفاق افتادن دارند در اندازه گیری ها منظور می گردند. در صورتی که زمانی که سرعت اسکن در آزمایش های الکتروشیمی زیاد باشند، چون زمان به اندازه کافی وجود ندارد. بعضی از این فرآیندها زمان لازم برای انجام شدن ندارند و در مقادیر اندازه گیری شده بعضی از آنها در نظر گرفته نمی شوند.

در نتیجه نتایج معتبری ارائه نمی دهند. در سرعت اسکن پایین (کمتر از ۰/۵ میلی ولت به ثانیه) سیستم بیشتر به صورت یکنواخت (۵) عمل می کند. در حالیکه در سرعت های اسکن بالا (بالتر از ۰/۵ میلی ولت به ثانیه) سیستم به حالت گذرا<sup>(۶)</sup> عمل می نماید که باعث می شود نتایج به دست آمده از آزمایش های الکتروشیمیایی با یکدیگر متفاوت باشند [۱۴]. به طور کلی آزمایش های الکتروشیمیایی مانند پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی، پلاریزاسیون سیکنی یا پلاریزاسیون خطی که در سرعت اسکن مساوی یا کمتر از ۰/۵ میلی ولت به ثانیه انجام می شوند. نتایج بهتر و معتبری ارائه می دهند تا سرعت های اسکن بالای ۰/۵ میلی ولت به ثانیه این نظریه به وسیله بعضی از محققین دیگر تأیید گردیده است [۱۵/۱۶].

پتانسیل روئین شدن مجدد فولاد ضد زنگ و پتانسیل خوردگی آن ( $E_p - E_{corr}$ ) یکسان می باشند، ولی در سرعت های اسکن بالاتر از ۰/۵ میلی ولت به ثانیه با افزایش سرعت اسکن مقدار پتانسیل بحرانی حفره ای و  $E_p - E_{corr}$  به سمت پتانسیل های منفی تر سوق داده می شود که نشان دهنده غیر مقاوم بودن فلز در مقابل خوردگی حفره ای و شیار می باشد.

جدول (۱) نتایج به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون سیکنی در مورد پارامترهای الکتروشیمیایی فولاد در محلول ۳/۵ درصد NaCl نسبت به سرعت اسکن.

سرعت اسکن (mv/sec.)	$E_{corr}$ (mv)	$E_c$ (mv)	$E_p$ (mv)	$E_p - E_{corr}$ (mv)
۰/۲	-۱۰۰۰	-۵۰	-۳۶۰	۶۴۰
۰/۵	-۹۸۰	-۶۰	-۳۸۰	۶۰۰
۱	-۶۰۰	-۱۲۰	-۴۰۰	۲۰۰
۴	-۵۵۶	-۲۰۰	-۴۶۰	۹۶
۵	-۴۵۲	-۴۰۰	-۵۰۰	-۴۸

## تشکر و قدردانی

هزینه این طرح تحقیقاتی توسط دانشگاه صنعتی اصفهان تأمین شده است که مراتب قدردانی و تشکر خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه ابراز می دارم.

## زیر نویسها

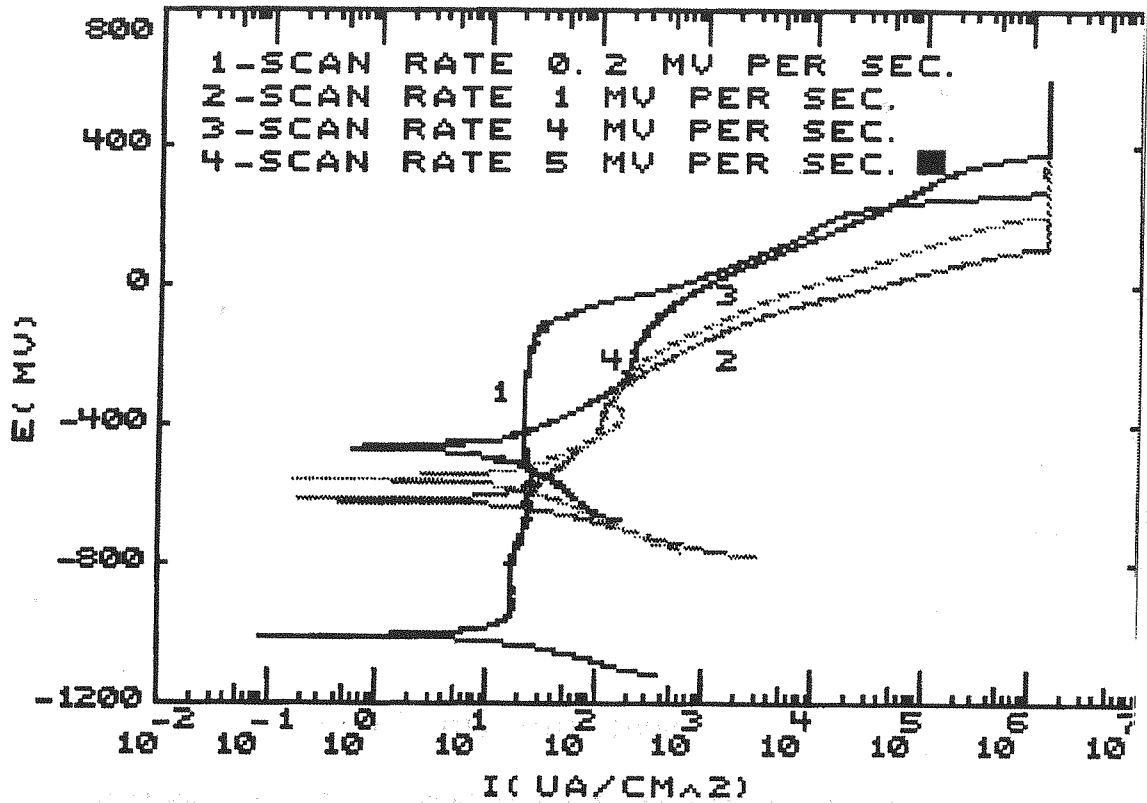
- 2 - Passive
- 1 - Scan rate
- 3 - Solvation
- 4 - Adsorption of Intermediate Reactions
- 5 - Steady State
- 6 - Transient

## نتیجه گیری

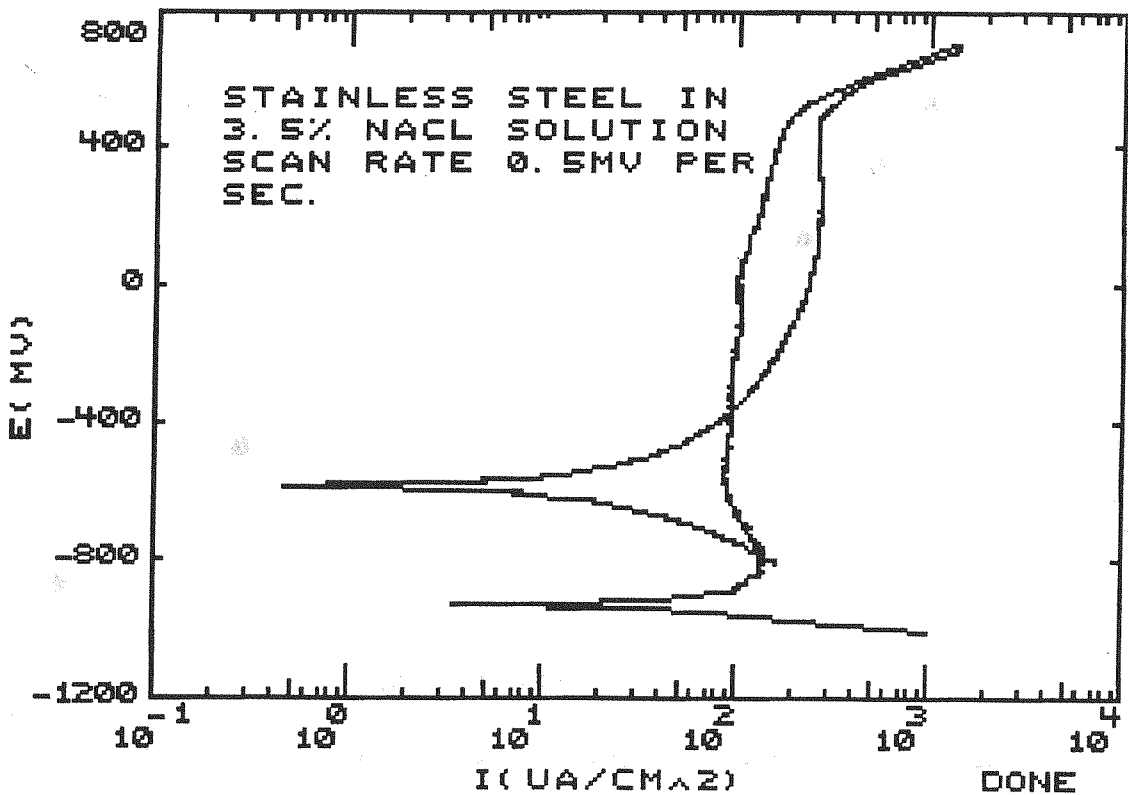
نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان می دهند که با وجود آنکه روش های الکتروشیمیایی در اندازه گیری مکانیزم های سینتیکی و خوردگی فلزات خیلی سریع و دقیق می باشند، ولی چنانچه با دقت از آنها استفاده نشوند نتایج تفسیر شده از روی آنها معتبر نخواهند بود. از تحقیق انجام شده نتایج کلی زیر را می توان ارائه نمود.

۱ - در سرعت های اسکن کم (کمتر از ۰/۵ میلی ولت به ثانیه) سرعت خوردگی فولاد ضد زنگ ۳۰۴ در محلول ۳/۵ درصد NaCl تقریباً یکسان می باشند و در سرعت های اسکن بالاتر از ۰/۵ میلی ولت به ثانیه سرعت خوردگی با افزایش سرعت اسکن افزایش می یابد.

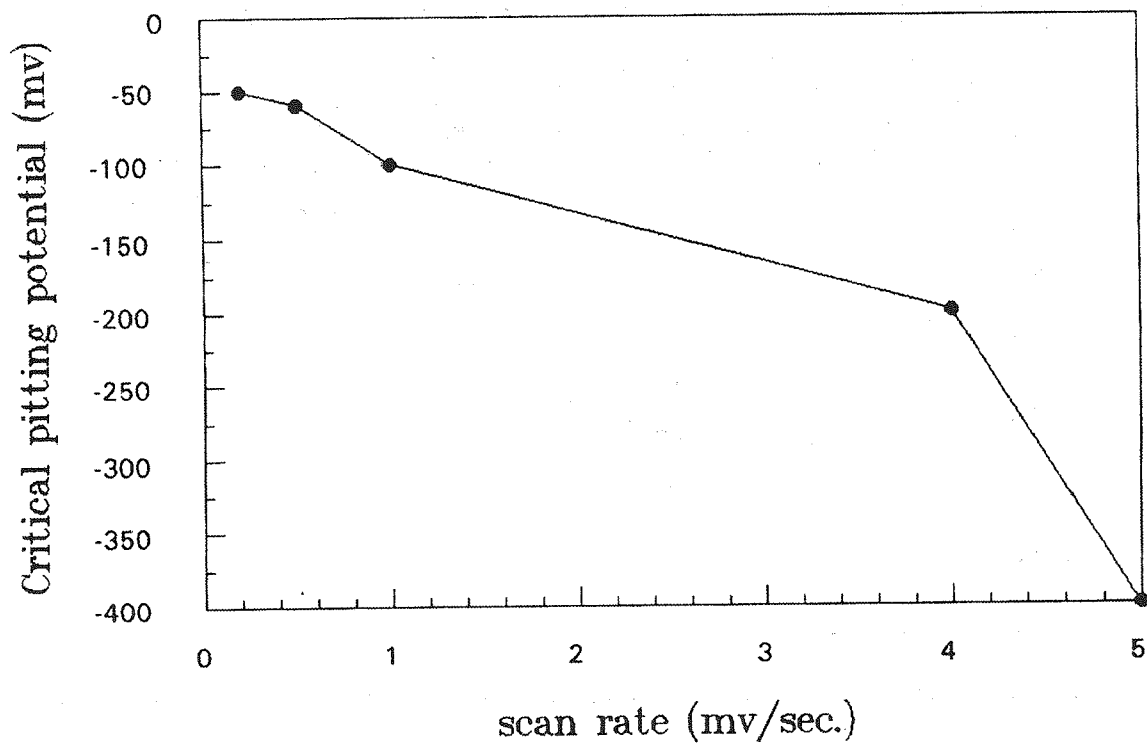
۲ - در سرعت های اسکن کمتر از ۰/۵ میلی ولت به ثانیه پتانسیل های بحرانی خوردگی حفره ای و اختلاف



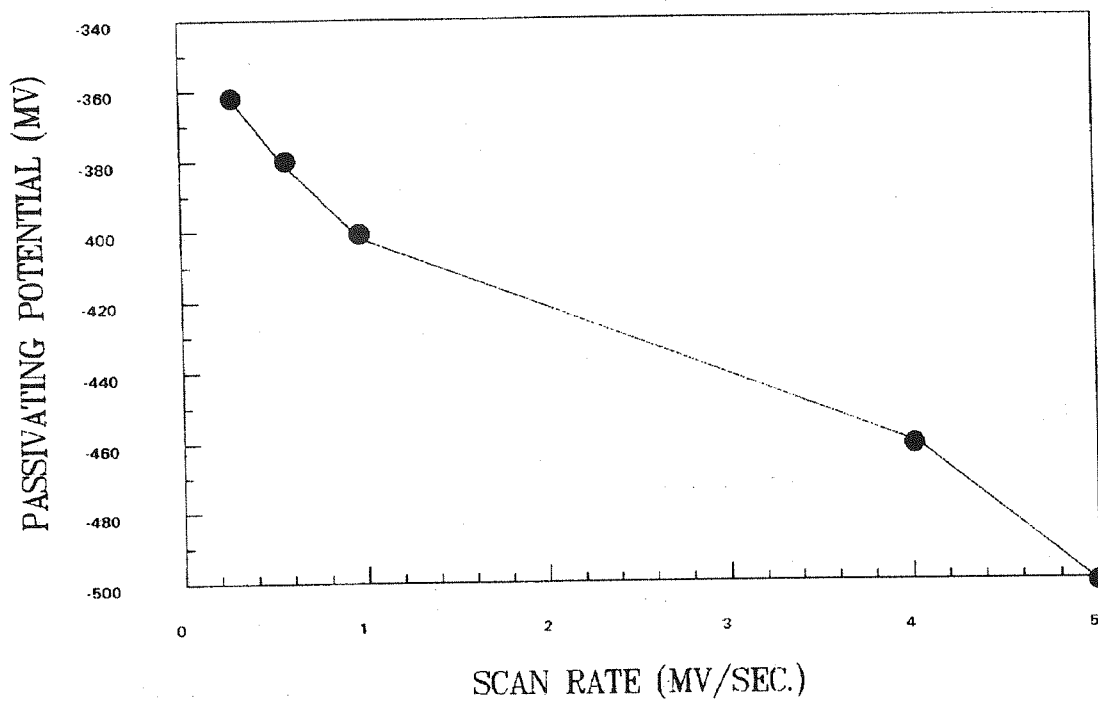
شکل (1) منحنی های پتانسیودینامیکی برای فولاد ضد زنگ ۳۰۴ در محلول ۳/۵ درصد NaCl در سرعت های اسکن متفاوت.



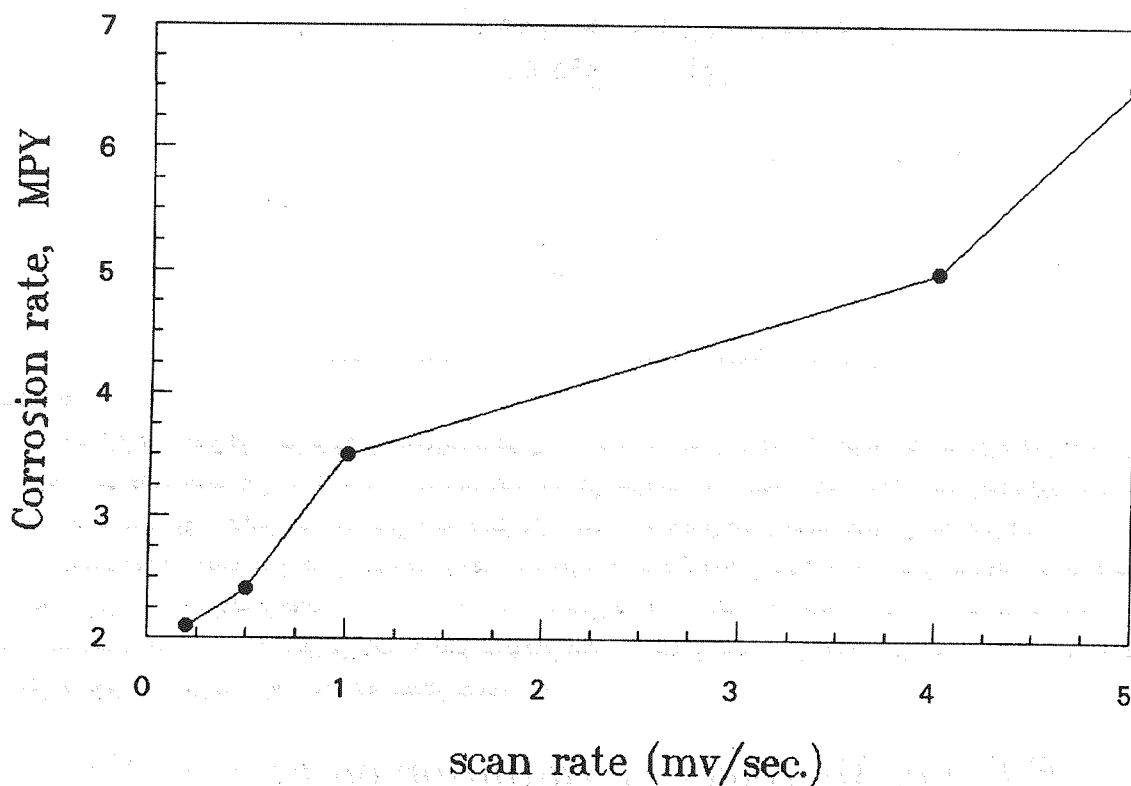
شکل (۲) منحنی پلاریزاسیون سیکنلی نوعی برای فولاد ضد زنگ ۳۰۴ در محلول ۳/۵ درصد NaCl در سرعت اسکن ۰.۵ میلی ولت به ثانیه.



شکل (۳) پتانسیل بحرانی خوردگی صفره‌ای برای فولاد ضد زنگ ۳۰۴ در محلول ۳/۵ درصد NaCl به عنوان تابعی از سرعت اسکن.



شکل (۴) پتانسیل رونین شدن مجدد فولاد ضد زنگ ۳۰۴ در محلول ۳/۵ درصد NaCl به عنوان تابعی از سرعت اسکن.



شکل (۵) سرعت خوردگی فولاد ضد زنگ ۳۰۴ در محلول ۳/۵ درصد NaCl به عنوان تابعی از سرعت اسکن.

## مراجع

- [1] Greif, R. J. of Physic. E. vol. 11, No. 1, 1978.
- [2] Mckubre, M.C.H. and MCDonald, D.D. Comprehensive treatise of Electrochemistry, vol. 8, 1984, Newyork Plenum.
- [3] Matson, J.S. Mark, H. B. Computers in Chemistry Instrumentation, vol. 2, Electrochemistry, 1972, Newyork, Marcel Dekker.
- [4] Kendig. M. and Bertocci, G., Computers - Adided Acquisition and Analysis of Corrosion Data, 1985, Pennington, N.J. Electro Chemical Society.
- [5] Cottis, R.A, Material Science Forum, 1989, 44/45, 123.
- [6] Randles, E.Disc. Faraday Soc. 1947, vol. 1, 11.
- [7] Slufers, J. H., ReCueil, 1960, vol. 79, 1092.
- [8] Gabrielle, C., Technical Report 00/83. Solarton Instruments. Farnborough. 1984.
- [9] Mansfeld, F. and Kendig. M. W., Werkst Korros, 1985, vol. 36, 473.
- [10] MacDonald, D.D., Proc. Conf., Corrosion 87, Sanfrancisco, 1987, NACE, PaPer 479: Corrosion, 1990, vol. 46, 229
- [11] West, J.M., British Corrsion Journal, 1970, vol. 5, 65.
- [12] Man, H. C. and Gabe, D.R., Corrosion Science, Vol, 21, No. 4, PP. 323 - 326, 1981.
- [13] Gruz, T.E., "Kinetics of Electrode Processing" Adam Hilger, 2nd ed., London, 1972.
- [14] Bard, A.,J. and Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods," John Wiley and Sons, 1980.
- [15] Lizlovs, E.A. and Bond, A.P., Corrsion, vol. 31, P. 219, 1985.
- [16] Morris, P.E. and Scarberry, Corrosion, vol, 28, P. 444, 1983.