

INSO

21223

1st.Edition

2016



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۱۲۲۳

چاپ اول

۱۳۹۵

خوردگی فلزات و آلیاژها - قراردادهای قابل
استفاده برای اندازه گیری های
الکتروشیمیایی در آزمون خوردگی

**Corrosion of metals and alloys —
Conventions applicable to electrochemical
measurements in corrosion testing
General**

ICS: 23.040.99; 77.060; 91.140.60

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.org.ir

وبگاه: <http://www.isiri.org>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No.1294 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.org.ir

Website: <http://www.isiri.org>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطاء و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4-Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
«خوردگی فلزات و آلیاژها - قراردادهای قابل استفاده برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در
آزمون خوردگی»

رئیس:

نجمی، محمد

(کارشناس ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

دبیر:

ماسوری، داریوش

(کارشناس ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

احمدی، مرتضی

(کارشناسی مهندسی مکانیک)

حاتمی منفرد، علی رضا

(کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

حقیری، علی

(کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

حیدری قلعه، میلاد

(کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

دانشور، عاطفه

(کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر)

مصطفی عبدالهی کوتیانی

(کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

عظیم زاده، نجمه

(کارشناسی مهندسی متالورژی)

ظفری، محمود

(کارشناسی ارشد صنایع رنگ)

سمت و / یا نمایندگی

شرکت نفت و گاز پارس، انجمن خوردگی

ایران و کمیته فنی متناظر TC156

شرکت نفت و گاز پارس، انجمن خوردگی

ایران و کمیته فنی متناظر TC156

شرکت نفت و گاز پارس

شرکت مهندسی و توسعه گاز

پتروشیمی تندگویان و عضو کمیته فنی

متناظر TC156

شرکت بازرسی فنی ایرانیان

انجمن خوردگی ایران و دبیر کمیته فنی

متناظر TC156

پتروشیمی فجر

مدیر مرکز آموزش، انجمن خوردگی ایران

شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب

شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب

شرکت نفت و گاز پارس

مهمی، عنایت اله

(کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

نیک روز، بهالدین

(کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

ویراستار:

ایمانیان نجف آبادی، رضا

(کارشناسی ارشد جوشکاری)

انجمن جوشکاری و آزمایش های غیر مخرب

ایران

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ز	پیش گفتار
ح	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۱	۴ اهمیت و کاربرد
۲	۵ علامت های قراردادی برای پتانسیل الکتروود
۳	۶ علامت قراردادی جریان و جریان چگالی
۳	۷ قراردادهایی برای نمایش داده های پلاریزاسیون
۳	۱-۷ قراردادهای علامت
۴	۲-۷ نمودارهای چگالی جریان-پتانسیل
۵	۳-۷ نقطه پتانسیل مرجع
۵	۴-۷ واحدها
۵	۵-۷ منحنی های پلاریزاسیون نمونه
۹	۸ قراردادهای نمایش داده های امپدانس الکتروشیمیایی
۹	۱-۸ کلیات
۹	۲-۸ قالب نایکوییست
۱۰	۳-۸ قالب بُد
۱۳	پیوست الف (آگاهی دهنده) الکتروودهای مرجع و وابستگی آنها به دما
۱۵	کتاب نامه

پیش گفتار

استاندارد «خوردگی فلزات و آلیاژها- قراردادهای قابل استفاده برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در آزمون خوردگی» که پیش نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در یک‌هزار و سیصد و هشتاد و هشتمین اجلاس کمیته ملی استاندارد مکانیک و فلز شناسی مورخ ۱۳۹۵/۱/۲۱ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و مآخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 17474: 2012, Corrosion of Metals and Alloys - Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

مقدمه

روش‌های آزمون الکتروشیمیایی برای مطالعه خوردگی مفید هستند، زیرا خوردگی یکی از پدیده‌های خاص الکتروشیمیایی است. این روش‌ها می‌توانند داده‌های کمی مانند پتانسیل الکتروود، جریان الکتروشیمیایی، امپدانس الکتروشیمیایی، و غیره را فراهم نمایند. این استاندارد که از روش بنیادین ASTM G3-89 (۱) مشتق شده است، چگونگی نمایش این داده‌ها را توضیح می‌دهد.

خوردگی فلزات و آلیاژها - قراردادهای قابل استفاده برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در آزمون خوردگی

هشدار - این استاندارد ادعا نمی‌کند که به همه نگرانی‌های احتمالی ایمنی، در صورت وجود، اشاره نموده است. کاربر این استاندارد مسئول ایجاد شیوه‌های ایمنی و بهداشت مناسب و تعیین قابلیت کاربرد محدودیت‌های نظارتی قبل از استفاده است.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد فراهم نمودن قراردادهایی برای گزارش‌دهی و نمایش داده‌های خوردگی الکتروشیمیایی است. این استاندارد شامل قراردادهایی برای پتانسیل، چگالی جریان و امپدانس الکتروشیمیایی، و همچنین قراردادهایی برای نمایش گرافیکی این داده‌ها است.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد به آنها ارجاع داده شده است. به این ترتیب آن مقررات بخشی از این استاندارد محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آنها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آنها مورد نظر است.

2-1 ISO 8044, Corrosion of metals and alloys — Basic terms and definitions

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات با تعاریف ISO 8044 به کار رفته است.

۴ اهمیت و کاربرد

این استاندارد راهنمایی برای گزارش دهی، نمایش و ترسیم داده‌های خوردگی الکتروشیمیایی می‌باشد و شامل توصیه‌هایی در مورد علایم و قراردادها است. استفاده از این استاندارد منجر به گزارش داده‌های خوردگی الکتروشیمیایی در یک قالب استاندارد، تسهیل مقایسه بین داده‌های توسعه یافته در آزمایشگاه‌های مختلف و یا در زمان‌های مختلف می‌شود. موارد توصیه شده در این استاندارد ممکن است در هنگام ثبت و گزارش دهی داده‌های خوردگی بدست آمده از آزمون‌های الکتروشیمیایی مانند پلاریزاسیون پتانسیواستاتیک و پتانسیودینامیک، پلاریزاسیون مقاومتی، امپدانس الکتروشیمیایی، خوردگی گالوانی، و اندازه‌گیری پتانسیل مدار- باز استفاده شود.

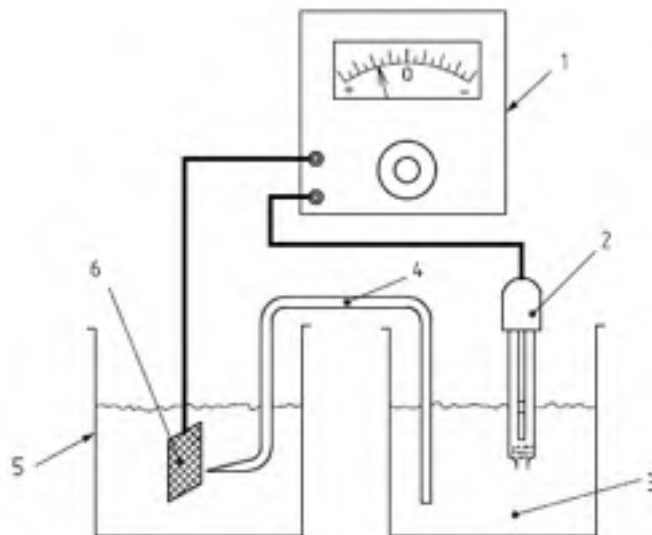
۵ علامت های قراردادی برای پتانسیل الکتروود

۵-۱ در این قرارداد، جهت مثبت پتانسیل الکتروود بیان کننده افزایش شرایط اکسید کننده در الکتروود مورد نظر است. همچنین جهت مثبت نشان دهنده یک جهت نجیب است، زیرا پتانسیل خوردگی اکثر فلزات نجیب مانند پلاتین، از دیگر فلزات غیر روین مثبت تر است. از سوی دیگر، جهت منفی با افزایش در شرایط کاهش همراه است، و همچنین نشان دهنده جهت فعال است، زیرا پتانسیل خوردگی فلزات فعال مانند پتاسیم از دیگر فلزات مورد استفاده منفی تر است. این قرارداد به اتفاق آرا توسط اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی^۱ ۱۹۵۳ به عنوان استاندارد برای پتانسیل الکتروود به تصویب رسید.

۵-۲ برای اندازه گیری پتانسیل یک الکتروود در محلول آبی، همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده لوازم آزمون ممکن است از یک الکترومتر، یک الکتروود مرجع، یک پیل الکتروشیمیایی، الکتروولیت، و غیره تشکیل شود. اگر الکترومتر در مقیاسی در محدوده منفی خوانده شود، پتانسیل الکتروود نمونه نسبت به الکتروود مرجع منفی است. در مقابل، اگر الکترومتر در مقیاسی در محدوده مثبت خوانده شود، پتانسیل نمونه نسبت به الکتروود مرجع، مثبت است.

در مواردی که قطبیت یک ابزار اندازه گیری مشخص نباشد، یک آزمون راستی آزمایی ساده به شرح زیر می تواند انجام شود: ابزار اندازه گیری به یک پیل خشک با سربی که از قبل روی الکتروود مرجع قرار گرفته به ترمینال منفی باتری و سربی که از قبل روی الکتروود نمونه قرار گرفته به پایانه مثبت باتری متصل شود. انحراف سنج باید در جهت پتانسیل مثبت باشد. پتانسیل خوردگی منیزیم و روی اگر برای مثال در برابر الکتروود کلرید نقره/ نقره اشباع از KCl (sat.)/AgCl/Ag: sat. SSCE) KCl اندازه گیری شود باید در محلول 1 N NaCl منفی باشد.

توصیه می شود برای افزایش دقت، امپدانس ورودی الکترومتر بیش از $10^{11} \Omega$ باشد.



راهنما:

۱	الکترومتر
۲	الکتروود مرجع
۳	الکتروولیت
۴	پل نمکی
۵	پیل الکتروشیمیایی
۶	الکتروود نمونه

شکل ۱ - شکل شماتیک دستگاه اندازه گیری پتانسیل الکتروود یک نمونه

۶ علامت قراردادی برای جریان و چگالی جریان

توصیه می شود علامت قراردادی جریان و چگالی جریان به این صورت باشد که مقادیر آندی و کاتدی به ترتیب به صورت مثبت و منفی تعیین شوند. هنگامی که پتانسیل ها در برابر لگاریتم چگالی جریان ترسیم می شوند، فقط مقدار قدر مطلق لگاریتم چگالی جریان می تواند ترسیم شود. در چنین نمودارهایی، توصیه می شود مقادیری که کاتدی هستند به وضوح از مقادیر آندی، وقتی هر دو وجود دارند، متمایز شوند.

۷ قراردادهایی برای نمایش داده های پلاریزاسیون

۱-۷ قراردادهای علامت

راهنمای ریاضی استاندارد برای ترسیم نمودارهای نمایش داده های الکتروشیمیایی خوردگی توصیه می شود. در این راهنما، مقادیر مثبت در بالای مبدا عرضی (محور y) و به سمت راست مبدا طولی (محور x) ترسیم شده است. در نمودارهای لگاریتمی، افزایش مقادیر طولی از چپ به راست و مقادیر عرضی از پایین به بالا می باشد.

۲-۷ نمودارهای چگالی جریان-پتانسیل

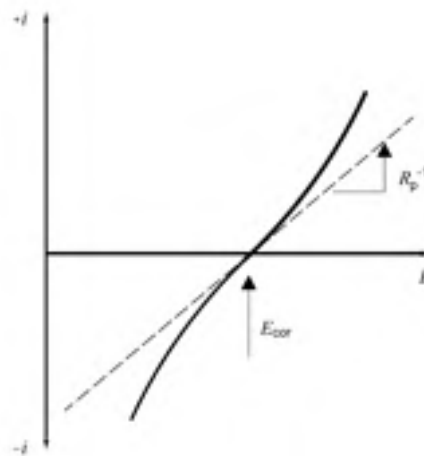
قرارداد ترسیم داده‌های چگالی جریان در برابر داده‌های پتانسیل که در آن چگالی جریان در امتداد محور عرضی و پتانسیل در امتداد محور طولی ترسیم می‌گردد توصیه می‌شود. در نمودارهای چگالی جریان/پتانسیل، ممکن است چگالی جریان بر روی محورهای خطی یا لگاریتمی ترسیم شود. به طور کلی، نمودارهای لگاریتمی برای ترکیب کردن محدوده‌ای وسیع از داده‌های چگالی جریان و برای نشان دادن روابط تافل^۱ استفاده می‌شود. نمودارهای خطی در مطالعاتی که محدوده چگالی جریان و یا پتانسیل کوچک است و یا در مواردی که تغییر محدوده چگالی جریان از آندی به کاتدی ارزیابی می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین نمودارهای خطی برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون R_p ، که به صورت عکس شیب نمودار چگالی جریان - پتانسیل در پتانسیل خوردگی E_{COR} تعریف می‌شود، استفاده می‌شوند. معادله بین مقاومت پلاریزاسیون R_p و چگالی جریان خوردگی i_{COR} به شرح زیر است (مراجع [۲] [۳]):

$$\left[\frac{d(\Delta E)}{di} \right]_{\Delta E=0} = R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)i_{COR}}$$

که در آن:

b_a شیب تافل آندی؛

b_c شیب تافل کاتدی.



راهنما:

E	پتانسیل
i	چگالی جریان
E_{COR}	پتانسیل خوردگی
R_p	مقاومت پلاریزاسیون

شکل ۲ - نمودار پلاریزاسیون خطی

خط توپُر در شکل ۲، نمودار چگالی جریان (i) در برابر پتانسیل (E) در اطراف پتانسیل خوردگی (E_{COR})، که در آن مقاومت پلاریزاسیون (R_p) ممکن است به صورت عکس شیب منحنی مشابه در پتانسیل E_{COR} تعیین شود، می باشد.

۳-۷ نقطه پتانسیل مرجع

در نمودارهایی که پتانسیل‌های الکتروود نمایش داده می شوند، برخی نشانه ها برای تبدیل مقادیر نمایش داده شده به مقیاس الکتروود هیدروژن استاندارد (SHE) باید نشان داده شود. توصیه می شود الکتروود مرجع مورد استفاده به صورت «E(V) در برابر 1M KCl (1M KCl/AgCl/Ag)» بیان شود. پتانسیل الکتروود ممکن است در محور افقی، در پایین مقیاس در برابر الکتروود مرجع مورد استفاده، به همراه مقیاس تبدیل شده در بالا در برابر الکتروود هیدروژن استاندارد (SHE) ترسیم شود. اگر مورد دوم نشان داده نشود، روابطی مانند معادله زیر می تواند مطابق با پیوست الف برای تبدیل استفاده شود.

$$E \text{ vs. SHE} = E \text{ vs. } 1M \text{ KCl/AgCl/Ag} + 0,235 \text{ V}$$

که در آن:

E vs. SHE نشان دهنده پتانسیل الکتروود بر حسب ولت، در برابر الکتروود هیدروژن استاندارد؛

E vs. 1M KCl/AgCl/Ag نشان دهنده پتانسیل الکتروود بر حسب ولت که در برابر الکتروود نقره/کلرید نقره در محلول 1M KCl (Silver/Silver Chloride electrode in 1M KCl) اندازه گیری شده.

یادآوری - جدول پتانسیل ها برای الکتروودهای مرجع مختلف رایج در پیوست الف ارائه شده است.

۴-۷ واحدها

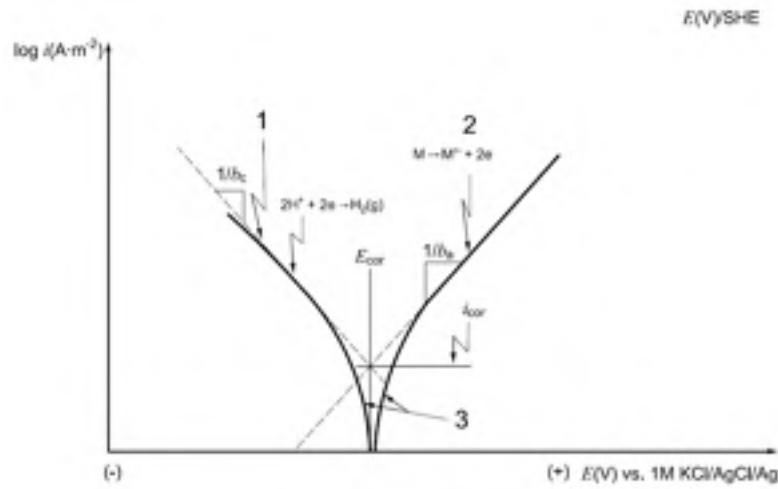
واحد توصیه شده پتانسیل، ولت (V) است. اگر تنها محدوده پتانسیل کوچکی تحت پوشش باشد، ممکن است از میلی ولت (mV) و یا میکرو ولت (μV) استفاده شود. واحدهای SI برای چگالی جریان، آمپر بر متر مربع ($A.m^{-2}$) و یا آمپر بر سانتی متر مربع ($A.cm^{-2}$) می باشد. واحدهای بیان شده بر حسب میلی آمپر بر سانتی متر مربع ($mA.cm^{-2}$) و میکرو آمپر بر سانتی متر مربع ($\mu A.cm^{-2}$) هنوز مورد استفاده قرار می گیرند.

۵-۷ منحنی های پلاریزاسیون نمونه

نمودارهای پلاریزاسیون نمونه که از روش های توصیه شده این استاندارد استفاده شده است در شکل های ۲ تا ۶ نشان داده شده اند. شکل های ۳ و ۴، منحنی های نمودارهایی فرضی هستند که به ترتیب رفتارهای آندی فعال و فعال-غیر فعال^۱ را نشان می دهند. شکل های ۵ و ۶ داده های پلاریزاسیون آندی واقعی برای فولاد زنگ نزن نوع ۴۳۰ (UNS 43000) (۴) و داده های پلاریزاسیون کاتدی آلیاژ آلومینیوم نوع 2024-T3 را نشان می دهند (۵). هدف از شکل های ۳ و ۴ نشان دادن نقاط مختلف مورد استفاده در بحث روش های

1- Active-passive

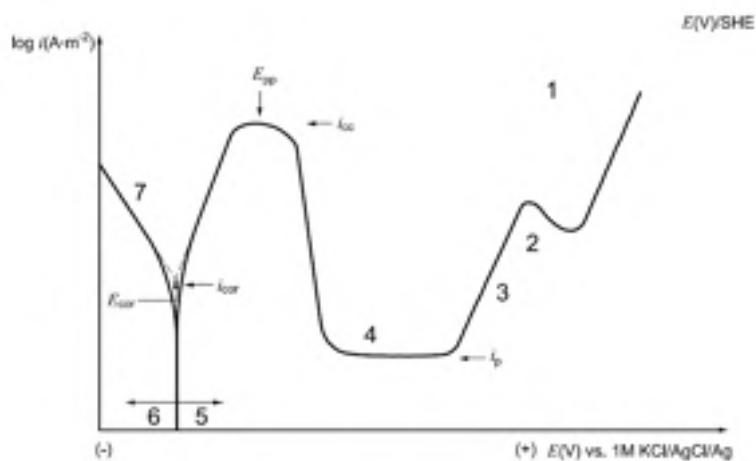
الکتروشیمیایی برای آزمون خوردگی است. هدف از شکل ۵ و ۶ نشان دادن چگونگی ترسیم انواع مختلف رفتارهای الکترودها مطابق با این قرارداد است.



راهنما:

۱	شاخه کاتدی
۲	شاخه آندی
۳	نمودار پلاریزاسیون مشاهده شده
b_a	شیب تافل آندی
b_c	شیب تافل کاتدی
E	پتانسیل الکتروده
E_{COR}	پتانسیل خوردگی
i	چگالی جریان
i_{COR}	چگالی جریان خوردگی

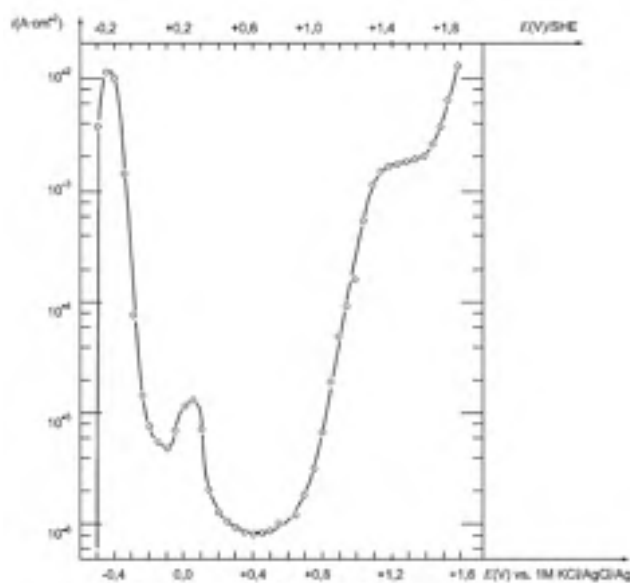
شکل ۳ - نمودار پلاریزاسیون کاتدی و آندی فرضی



راهنما:

انتشار اکسیژن	1
رویینی ثانویه	2
منطقه فرا-رویینی	3
منطقه رویینی	4
جریان آندی	5
جریان کاتدی	6
منطقه فعال	7
پتانسیل الکترو	E
پتانسیل رویینی اولیه	E _{pp}
پتانسیل خوردگی	E _{cor}
چگالی جریان	i
چگالی جریان خوردگی	i _{cor}
چگالی جریان بحرانی	i _{cc}
چگالی جریان رویینی	i _p

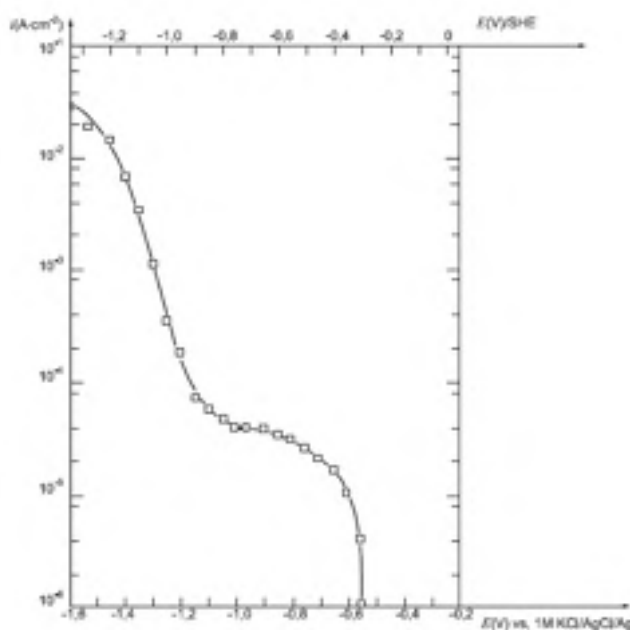
شکل ۴ - منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی و آندی فرضی برای یک فلز در حال رویینه شدن



راهنما:

E پتانسیل الکترود
i چگالی جریان

شکل ۵ - نمودار پلاریزاسیون آندی رایج برای فولاد زنگ نزن نوع ۴۳۰ در 0.5M H₂SO₄



راهنما:

E پتانسیل الکترود
i چگالی جریان

شکل ۶ - نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی برای آلیاژهای آلومینیوم نوع 2024-T3 در محلول 0.2M NaCl

۸ قراردادهای نمایش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی

۸-۱ کلیات

دو قالب گرافیکی رایج برای گزارش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی، قالب‌های نایکویست^۱ و بد^۲ هستند. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده یک سیستم ساده الکتروود که توسط مدار الکتریکی معادل مدل شده مورد بحث قرار گرفته است. بر اساس این قرارداد، امپدانس Z به صورت زیر تعریف می‌شود:

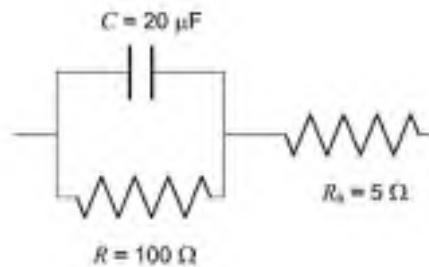
$$Z = ReZ + j \times ImZ$$

که در آن:

$Re Z$ بخش حقیقی یا در- فاز امپدانس؛

$Im Z$ بخش مجازی یا خارج- از- فاز امپدانس؛

j معادل $\sqrt{-1}$ است.



شکل ۷ - مدار الکتریکی معادل برای یک الکتروود ساده در حال خوردگی

مقدار یا مدول امپدانس به صورت $|Z| = \sqrt{(ReZ)^2 + (ImZ)^2}$ تعریف می‌شود.

برای مدار معادل نشان داده شده در شکل ۷، بخش مجازی امپدانس به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$ImZ = \frac{1}{2\pi fC} (-j)$$

که در آن:

f فرکانس بر حسب هرتز (Hz)، و $\omega = 2\pi f$ فرکانس زاویه ای بر حسب رادیان بر ثانیه؛

C ظرفیت خازن بر حسب فاراد (F).

زاویه فاز θ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\theta = \arctan\left(-\frac{ImZ}{ReZ}\right)$$

۸-۲ قالب نایکویست

۸-۲-۱ بخش حقیقی امپدانس بر روی محور افقی و منفی بخش مجازی بر روی محور عمودی ترسیم می‌شود. در این روش، مقادیر مثبت بخش حقیقی امپدانس در بخش راست مبدا به موازات محور افقی

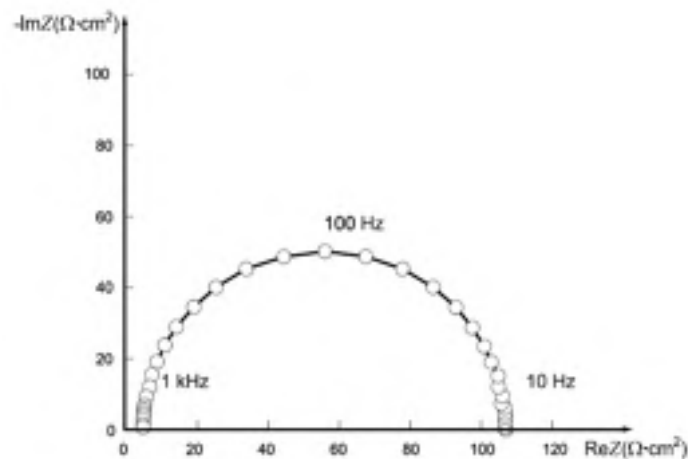
1- Nyquist

2- Bode

ترسیم می‌شود. مقادیر منفی بخش مجازی امپدانس در قسمت بالای مبدا به موازات محور عمودی ترسیم می‌شود.

۸-۲-۲ شکل ۸ نمودار نایکویست مربوط به مدار معادل شکل ۷ را نشان می‌دهد. وابستگی داده‌ها به فرکانس به صراحت در این نوع نمودارها نشان داده نشده است. با این حال، فرکانس مربوط به نقاط داده‌های انتخاب شده، همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، ممکن است به طور مستقیم در حاشیه قید شود. مقدار امپدانس به صورت فاصله‌ای بین یک مبنا^۱ و مبدا^۲ نشان داده شده است. نقاط داده با فرکانس بالاتر معمولاً نزدیک مبدا واقع شده‌اند، در حالی که نقاط فرکانس پایین تر با افزایش مقدار در فاصله ای دور از مبدا قرار دارند.

۸-۲-۳ واحدهای توصیه شده برای هر دو محور، اهم در سانتی متر مربع ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) است. مقادیر امپدانس در واحد $\Omega \cdot \text{cm}^2$ با ضرب امپدانس اندازه‌گیری شده در مساحت بخشی از نمونه که در معرض قرار دارد حاصل می‌شود. برای یک مقاومت، یک خازن، و یا یک مدار معادل پیل مصنوعی، مساحت 1 cm^2 فرض می‌شود. با در نظر گرفتن داده‌های امپدانس نشان داده شده در شکل ۸ برای مدار معادل شکل ۷، فاصله مبدا با اولین محل برخورد (فرکانس بالا) با محور افقی مقدار R_s است. فاصله بین اولین و دومین محل برخورد (فرکانس پایین) با محور افقی مقدار R_p است.



شکل ۸ - نمودار Nyquist برای مدار معادل شکل ۷ با مساحت فرض شده 1 cm^2

۸-۳ قالب بُد

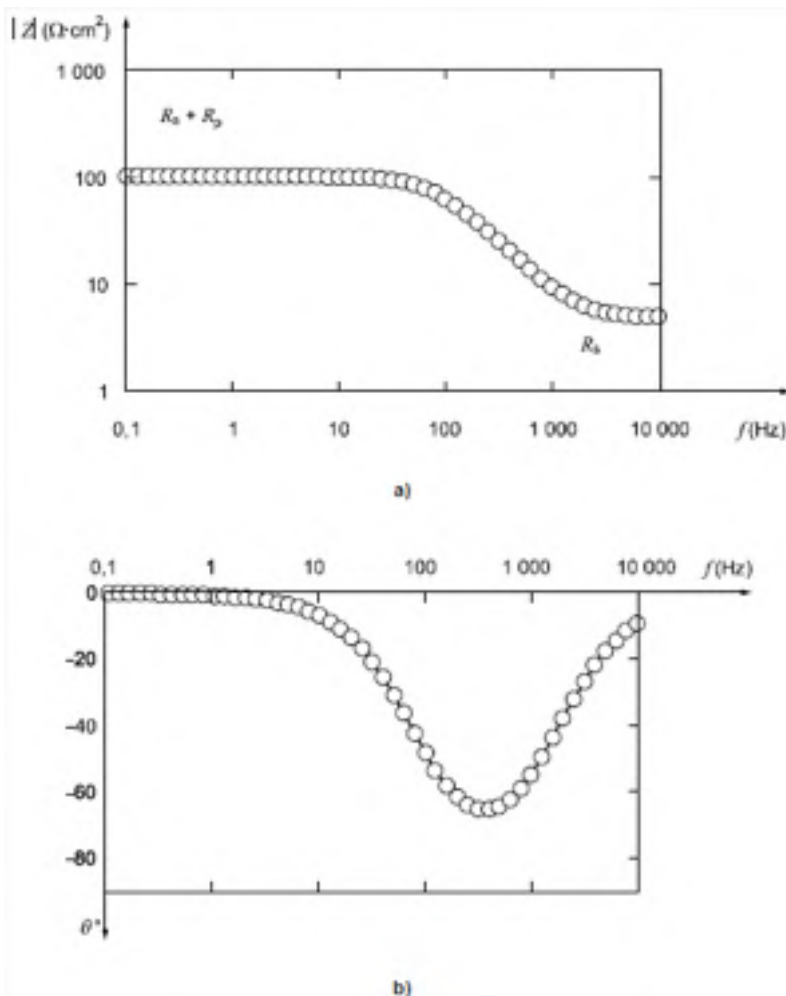
۸-۳-۱ داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی ممکن است به صورت نمودار بُد که خود از دو نوع نمودار تشکیل شده است گزارش شود: یعنی لگاریتم پایه ده فرکانس در محور افقی و لگاریتم پایه ده اندازه امپدانس یا مدول $|Z|$ بر روی محور عمودی ترسیم می‌شود. در این روش، افزایش مقادیر فرکانس به سمت راست مبدا به موازات محور افقی و افزایش اندازه امپدانس به صورت عمودی از مبدا به موازات محور عمودی ترسیم شده است. ممکن است مبدا در مقادیر مناسب غیر صفر اندازه امپدانس و فرکانس انتخاب شود.

1- datum

2- origin

۸-۳-۲ به همراه مجموعه ذکر شده در بند ۸-۳-۱، توصیه می شود زاویه فاز و یا تغییر فاز θ در مقیاس خطی بر روی محور عمودی در برابر لگاریتم پایه ده فرکانس بر روی محور افقی، ترسیم شود. در این روش، افزایش مقادیر منفی زاویه فاز در جهت کمتر امتداد محور عمودی ترسیم می شود. در این قالب، رفتار کاملاً خازنی در (-90°) ترسیم می شود.

۸-۳-۳ شکل های ۹a و ۹b مجموعه ای از قالب های رایج برای ترسیم مدل نشان داده شده در شکل ۷ را نمایش می دهند. اندازه امپدانس فرکانس بالا مستقل از فرکانس مربوط به R_s است. اندازه امپدانس فرکانس پایین مستقل از فرکانس مربوط به $R_s + R_p$ است. اختلاف بین امپدانس های مقاومتی فرکانس پایین و فرکانس بالا به R_p مرتبط است. این مقاومت ها با مواردی که در نمودار نایکویست شکل ۸ نشان داده شده اند یکسان هستند.



راهنما:

f	فرکانس
Z	امپدانس
θ	تغییر فاز
R_p, R_s	۸-۳-۳ را ببینید

شکل ۹ - نمودار بُد برای مدل الکتریکی ساده شکل ۷ با مساحت فرض شده 1cm^2

۸-۳-۴ واحد فرکانس در هر دو نمودار هرتز (Hz) یا چرخه در ثانیه و یا رادیان بر ثانیه (rad/s) است. واحد اندازه‌امپدانس، اهم در سانتی متر مربع ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) است. واحد $\Omega \cdot \text{cm}^2$ از ضرب امپدانس اندازه‌گیری شده در مساحت ناحیه بیرونی نمونه به دست می‌آید. واحد زاویه فاز، درجه یا رادیان است که رادیان مرسوم‌تر است.

پیوست الف

(آگاهی‌دهنده)

الکترودهای مرجع و وابستگی آنها به دما

الف-۱ الکترودهای مرجع

جدول الف-۱ مجموعه ای از الکترودهای مرجع که به طور گسترده استفاده می شوند و پتانسیل آنها بدون در نظر گرفتن پتانسیل اتصال^۱ - مایع را برای محلول های مختلف نشان می‌دهد.

جدول الف-۱ الکترودهای مرجع و عوامل تبدیل

پتانسیل در ۲۵ °C	الکتروود
E(V) بر حسب SHE (الکتروود هیدروژن استاندارد)	
۰٫۰۰۰	$H^+(a = 1) H_2(p_{H_2} = 1 \text{ atm}) Pt$ (SHE)
۰٫۲۳۵	$KCl(1M) AgCl Ag$ (1M SSCE)
۰٫۲۰۲	$KCl(3,5M) AgCl Ag$ (3,5M SSCE)
۰٫۱۹۷	$KCl(sat.) AgCl Ag$ (sat. SSCE)
۰٫۲۴۱	$KCl(sat.) Hg_2Cl_2 Hg$ (SCE)
۰٫۶۸۲	$H_2SO_4(0,5M) Hg_2SO_4 Hg$
۰٫۱۶۵	$NaOH(0,1M) HgO Hg$

مثال: پتانسیل الکتروود ۱۰۰۰+ ولت در برابر $SHE = (1.000 \text{ V} + 0.241 \text{ V}) = +1.241$ ولت بر حسب SHE.

پتانسیل الکتروود ۱۰۰۰- ولت در برابر $SHE = (-1.000 \text{ V} + 0.241 \text{ V}) = -0.759$ ولت بر حسب SHE.

الف-۲ وابستگی به دما در الکترودهای مرجع رایج

الف-۲-۱ طبق تعریف، پتانسیل نیمه پیل هیدروژن استاندارد در هر دمایی صفر است.

الف-۲-۲ الکترودهای مرجع رایج، از نظر دما به پتانسیل نیم پیل خود وابسته اند. پتانسیل های الکتروود استاندارد مربوط به الکترودهای مرجع KCl/Hg_2Cl_2 و $KCl/AgCl/Ag$ که همراه با نیم پیل هیدروژن

1- Liquid Junction Potential

استاندارد در دماهای مختلف جفت شده اند در جدول الف-۲ نشان داده شده اند، که شامل پتانسیل‌های اتصال - مایع می باشند.

جدول الف-۲- پتانسیل های استاندارد و ضرایب دمای الکترودهای مرجع

dE/dT mv/deg (در دمای ۲۵ °C)	پتانسیل E(V) بر حسب SHE (الکتروود هیدروژن استاندارد) در ۲۵ °C							KCl در دمای ۲۵ °C
	۴۰	۳۵	۳۰	۲۵	۲۰	۱۵	۱۰	
-۰/۷۳	۰/۱۹۳	۰/۱۹۷	۰/۲۰۱	۰/۲۰۵	۰/۲۰۸	۰/۲۱۲	۰/۲۱۵	AgCl/Ag 3.5M
-۱/۰۱	۰/۱۸۴	۰/۱۸۹	۰/۱۹۴	۰/۱۹۹	۰/۲۰۴	۰/۲۰۹	۰/۲۱۴	اشباع شده
-۰/۶۷	۰/۲۳۴	۰/۲۳۸	۰/۲۴۱	۰/۲۴۴	۰/۲۴۸	۰/۲۵۱	۰/۲۵۴	Hg ₂ Cl ₂ اشباع شده

کتاب نامه

- 1- CHRISTIANSEN, J. A. and POURBAIX, M., *Comptes. rend 17th Conf. IUPAC* Stockholm, 1953, pp. 82-84
- 2- STERN, M., Corrosion, CORRA, 1958, 15, p. 440t
- 3- OLDHAM, K. B. and MANSFELD, F., Corrosion, CORRA, 1971, 27, p. 434
- 4- The Reproducibility of Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, Report of Task Group 2 to ASTM G-1 Subcommittee XI, June 29, 1967
- 5- KETCHAM, S. J. and HAYNIE, F. H., Corrosion. CORRA, 1963, 19, p. 242t
- 6- HODGMAN, C. D., Editor, Handbook of Chemistry and Physics, Thirty-fourth Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1952, pp. 1554-1556, 1575
- 7- DE BETHUNE, A. J., The Encyclopedia of Electrochemistry, Hampel, C. A., Editor, Reinhold Publishing Co., 1964, New York, pp. 432-4
- 8- JANZ, G. J. and KELLY, F. J., The Encyclopedia of Electrochemistry, Hampel, C. A., Editor, Reinhold Publishing Co., New York, 1964, p. 1013
- 9- IVES, D. J. G. and JANZ, G. J., Reference Electrodes, Theory and Practice, Academic Press, New York, 1961, (pp. 159-160, 189, pp. 404-405)
- 10- STOKES, R. H. Transactions of the Faraday Society, 1948, 44, p. 295
- 11- ASTM G3-89, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion test