

شبیه‌سازی منحنی پلاریزاسیون محلول‌های پلی‌الکترولیتی به روش بسط سری مک لورن

رضا بازرگان لاری^۱ و امیر دشتی^{۲*}

چکیده

منحنی‌های پلاریزاسیون، ابزاری مهم در تعیین فراسنج‌های خوردگی بویژه دانسیته‌ی جریان خوردگی می‌باشند. تعیین این فراسنج‌ها از راه روش‌هایی صورت می‌گیرد که در آن‌ها فرض‌های ساده شونده‌ای در نظر گرفته می‌شود و در مورد برخی از سامانه‌ها خطای زیادی را ایجاد می‌کند. در این پژوهش یک روش ریاضی جدید، بر اساس مدلی که روچینی (Rocchini) پیشنهاد کرده است، برای اندازه‌گیری دانسیته‌ی جریان خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون با استفاده از داده‌های تجربی ارایه شده است. روش مورد استفاده به دلیل این‌که از بسط توانی مک لورن تابع $i(\Delta E)$ استفاده می‌کند، برای تمام سامانه‌های تجربی منحنی پلاریزاسیون قابل استفاده است و هیچ‌گونه محدودیت و فرض ساده شونده‌ای در آن بکار برده نشده است. مهم‌ترین ویژگی روش ذکر شده این است که مبتنی بر آنالیزهای ریاضی دنباله‌ای که به علت مسایل همگرا شدن، در برخی از سامانه‌ها، پاسخ‌های اشتباه می‌دهند، نمی‌باشد. براساس این روش نرم افزاری با عنوان (Electrochemical Kinetics Modeling Software) EKMS در محیط برنامه نویسی Matlab طراحی گردید. در تایید درستی کارکرد نرم افزار، مقایسه‌ی بین داده‌های تجربی منابع گوناگون و داده‌های بدست آمده از نرم افزار، تطابق خوبی را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی، سینتیک، الکتروشیمی، پلاریزاسیون.

۱- استادیار دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، گروه مکانیک، فارس، مرودشت.

۲- استادیار دانشگاه آزاد اسلامی واحد سروستان، گروه مکانیک، فارس، سروستان

*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: dashty_amir@yahoo.com

پیشگفتار

اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون ابزاری مهم در تعیین سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی، فراسنج‌های سینتیک خوردگی و رسوب می‌باشند، اما با وجود قابلیت کاربرد و استفاده‌ی زیاد از این منحنی‌ها، تفسیر آن‌ها با دقت زیاد کار دشواری است و باید روشی مناسب برای تفسیر داده‌ها پیدا کرد.

تجربه نشان می‌دهد که رفتار الکتروشیمیایی شمار زیادی از فلزات و آلیاژها در محیط‌های گوناگون، با قانون ساده ای بیان می‌شود؛ حتی اگر از لحاظ میکروسکوپی فرآیند کلی خوردگی، شامل مراحل ابتدایی زیادی باشد که می‌توانند به صورت موازی و یا سری عمل کنند. این مشاهدات از اهمیت زیادی برخوردار است زیرا امکان ارزیابی مقاومت به خوردگی فلزات و آلیاژها را با اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی ساده و جمع آوری مناسب داده‌ها فراهم می‌آورد. البته، همیشه انحرافات بین دانسیته‌ی جریان الکتروشیمیایی (I_e) و دانسیته‌ی جریان ناشی از اندازه‌گیری مستقیم (I_d) نرخ خوردگی وجود دارد. برای مثال، در مورد سامانه‌ی آهن آرمکو در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار که شامل مقداری آمین‌های آلیفاتیک اولیه است، بین این دو روش اندازه‌گیری نرخ خوردگی، یعنی روش الکتروشیمیایی و روش مستقیم اختلاف وجود دارد. همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، رابطه‌ی $I_e = 0.905 I_d$ به استثنای داده‌های نزدیک صفر، می‌توان بدست آورد.

افزون بر تعیین و ارزیابی مقاومت به خوردگی به وسیله‌ی فراسنج دانسیته‌ی جریان I_e ، این فراسنج در موارد دیگر نیز بکار می‌رود؛ از جمله این‌که کلی^۱ [۲] در مطالعه‌ی رفتار آهن خالص در اسید سولفوریک اشباع شده با هیدروژن در PH های گوناگون، از دانسیته‌ی جریان، در تعیین درجه‌ی واکنش تولید هیدروژن استفاده کرده است.

توجه به این نکته دارای اهمیت است که استفاده از فراسنج دانسیته‌ی جریان به عنوان معیاری برای طبقه بندی مقاومت به خوردگی آلیاژها و فلزات در محیط‌های گوناگون، از نقطه نظر فیزیکی هنگامی درست است که فرآیند خوردگی یکنواخت باشد. البته، همان‌گونه که در

منابع زیادی آورده شده است، از مقاومت پلاریزاسیون برای بررسی رفتار خوردگی موضعی استفاده شده است، اما در کاربرد آن باید تصحیحاتی صورت گیرد. برای مثال، در بتن مسلح حمله‌ی مواد خورنده مانند یون‌های کلرید به فولاد درون بتن، باعث از بین رفتن لایه‌ی پسیو و در نتیجه، بوجود آمدن خوردگی موضعی می‌شود. نیاز به تعیین دقیق فراسنج‌های الکتروشیمیایی خوردگی و همچنین، سریع و آسان بودن تفسیر فرآیند خوردگی از روی داده‌های تجربی، لزوم میرم استفاده از تجزیه و تحلیل عددی را در تفسیر منحنی پلاریزاسیون آشکار می‌سازد. همچنین، یکی دیگر از جنبه‌های مهم تجزیه و تحلیل عددی، منحنی‌های پلاریزاسیون امکان تحلیل آن‌ها به وسیله‌ی برنامه‌های رایانه‌ای، همزمان با ترسیم داده‌های این منحنی‌ها می‌باشد. برای بررسی الکتروشیمیایی فرآیند خوردگی روش‌های عددی خطی و غیر خطی زیادی پیشنهاد شده‌اند. مرور کلی بر برخی از روش‌های تجزیه و تحلیل عددی در کارجنسن^۲ و بریتز^۳ [۳] آورده شده است. این دو، روی اعتماد پذیر بودن روش سه نقطه‌ی بارنارت^۴ [۴]، روش‌های چهار نقطه‌ی جانکووسکی^۵ [۵] و بندی^۶ [۶]، نرم افزار CORFIT مانسفلد^۷ [۷] و برنامه‌ی BETACRUNCH گرین و گندی^۸ [۸] بحث کرده‌اند. برخی از این روش‌ها، به دلیل استفاده از فرض‌های ساده شونده و محدودیت ریاضی اعمال شده، به طور عمومی نمی‌توانند برای سامانه‌ها بکار روند و تنگناهای جدی در اعمال آن‌ها وجود دارد. روش بارنارت براساس انتخاب سه نقطه‌ی دلخواه از داده‌های تجربی نزدیک پتانسیل خوردگی می‌باشد. استفاده از این روش در تعیین فراسنج‌های الکتروشیمیایی ممکن است خطای زیادی را ایجاد کند زیرا واکنش‌های فرعی دیگری به جز واکنش‌های اصلی تشکیل دهنده‌ی خوردگی در فرآیند نقش پیدا می‌کنند و این اثر به دلیل کوچک بودن دانسیته‌ی جریان خوردگی در نزدیکی پتانسیل خوردگی،

²- Jensen

³- Britz

⁴- Barnartt

⁵- Jankowski

⁶- Bandy

⁷- Mansfeld

⁸- Green and Gandhi

¹- Kelly

شرح مدل

در حالت کلی منحنی پلاریزاسیون، یک تابع i_{ex} بر حسب ΔE به شکل کلی زیر می‌باشد:

$$i_{ex} = \sum_{K=1}^N i_{ak} - \sum_{K=1}^N i_{ck} \quad (1)$$

که i_{ak} ، i_{ck} دانسیته‌ی جریان تک الکترودی کاتدی و آندی می‌باشند.

بسط مک لورن تابعی مانند $f(x)$ حول نقطه صفر به صورت زیر است:

$$f(x) = \frac{f'(0)}{1!}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f'''(0)}{3!}x^3 + \frac{1}{3!} \int_0^x (x-y)^3 f^{iv}(y) dy$$

ویژگی و مزیت بسط مک لورن یک تابع مانند $f(x)$ ، این است که بدون آگاهی از شکل ریاضی تابع $i(\Delta E)$ ، می‌توان در مورد مشتقات آن بحث کرد.

حال بر اساس معادله‌ی (۴-۲)، تابع $i(\Delta E)$ را بدون آگاهی از شکل ریاضی آن در سه بازه‌ی (X_0, X_1) و (X_0, X_2) و (X_0, X_3) حول نقطه‌ی $\Delta E=0$ ، یعنی هنگامی که ولتاژ اضافی نداریم، بسط می‌دهیم:

$$\int_{\Delta E_0}^{\Delta E_1} i_c(x) dx = \frac{i'(0)}{2!}(\Delta E_1^2 - \Delta E_0^2) + \frac{i''(0)}{3!}(\Delta E_1^3 - \Delta E_0^3) + \frac{i'''(0)}{4!}(\Delta E_1^4 - \Delta E_0^4) \quad (4)$$

$$\int_{\Delta E_0}^{\Delta E_2} i_c(x) dx = \frac{i'(0)}{2!}(\Delta E_2^2 - \Delta E_0^2) + \frac{i''(0)}{3!}(\Delta E_2^3 - \Delta E_0^3) + \frac{i'''(0)}{4!}(\Delta E_2^4 - \Delta E_0^4) \quad (5)$$

$$\int_{\Delta E_0}^{\Delta E_3} i_c(x) dx = \frac{i'(0)}{2!}(\Delta E_3^2 - \Delta E_0^2) + \frac{i''(0)}{3!}(\Delta E_3^3 - \Delta E_0^3) + \frac{i'''(0)}{4!}(\Delta E_3^4 - \Delta E_0^4)$$

که X_i همان ΔE_i در داده‌های تجربی است.

از حل دستگاه معادله‌های (۳)، (۴)، (۵)، می‌توان $i'(0)$ ، $i''(0)$ ، $i'''(0)$ را به گونه‌ای بسیار دقیقی تعیین کرد. برای محاسبه‌ی ترم سمت چپ هر یک از معادله‌ها، یعنی محاسبه‌ی انتگرال‌ها، از بسط توانی تا توان چهارم داده‌های تجربی در محدوده‌ی ۳۰+ تا ۳۰- میلی ولت استفاده می‌شود:

$$|\Delta E| = A\Delta E + B\Delta E^2 + C\Delta E^3 + D\Delta E^4 \quad (6)$$

بسیار مهم است و قابل صرفه نظر نیست. همچنین، آزمایش‌ها نشان می‌دهند که در برخی از روش‌ها، معادله‌های استفاده شده، پاسخ‌های مختلط تولید می‌کنند که از لحاظ فیزیکی قابل قبول نمی‌باشد. روش‌های سه نقطه و چهار نقطه دارای این محدودیت‌ها می‌باشند. روش NOLI که به وسیله‌ی روچینی پیشنهاد شده است [۹]، روش بسیار خوبی است که بسیاری از مشکلات روش‌های دیگر در آن اصلاح شده است. این روش در نرم افزاری به نام INTER، به وسیله‌ی روچینی بکار گرفته شده است و از بهترین انطباق داده‌های تجربی با بکارگیری تابع خطا غیر خطی $G = \sum_{n=1}^N [f_n(x_n, \alpha, \beta, \dots, \mu)]^2$ فراسنج‌های سینتیکی را محاسبه می‌کند. بزرگ‌ترین مشکل این روش، نا همگرا شدن معادله‌های بکار رفته در آن، به یک عدد مشخص در برخی از سامانه‌ها می‌باشد. بنابراین، یافتن روشی که فراتر از دقت زیاد در تعیین فراسنج‌های الکتروشیمیایی منحنی پلاریزاسیون، قابل استفاده برای تمامی سامانه‌ها باشد، مهم و اساسی بنظر می‌رسد. این کار به وسیله‌ی روچینی، با ارایه‌ی یک روش عمومی بر مبنای بسط مک لورن تابع انجام گرفته است و تمام مشکلات روش‌های گذشته را بر طرف کرده است [۱].

در این پژوهش با استفاده از معادله‌های ریاضی، نرم افزاری با عنوان EKMS در محیط برنامه نویسی Matlab در سامانه‌ی عامل Windows تهیه شده است و تحلیل کاملی در مورد مزایای این روش نسبت به دیگر روش‌ها صورت گرفته است. ضمن این‌که این نرم افزار نخستین نرم افزار ایرانی است که از دقیق‌ترین مدل ارایه شده برای تفسیر منحنی پلاریزاسیون استفاده می‌کند و ویژگی دیگر آن این است که به دلیل اجرای آن در محیط Windows تمام توانمندی‌های این سامانه مانند باز کردن، ذخیره سازی، پرینت و ... قابل اجراست.

مدل ریاضی روش

روش بکار رفته در این پژوهش، بر اساس مدلی است که روچینی پیشنهاد کرده است و به روش سری بسط موسوم است. علت این نامگذاری این است که در این‌جا از بسط مک لورن $i(\Delta E)$ ، برای انجام محاسبات استفاده می‌شود.

سامانه‌ی آهن آرمکو در اسید هیدروکلریک و نگهدارنده

سامانه‌ی (O): سامانه‌ی آهن آرمکو در اسید هیدروکلریک ۵ درصد و نگهدارنده نوع U به مقدار ۰/۱ گرم بر لیتر در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد.

سامانه‌ی (P): آهن آرمکو در اسید هیدروکلریک ۵ درصد و نگهدارنده‌ی نوع V به مقدار ۰/۰۱ گرم بر لیتر در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد.

سامانه‌ی (R): آهن آرمکو در اسید هیدروکلریک ۵ درصد و نگهدارنده‌ی نوع V به مقدار ۱ گرم بر لیتر در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد منحنی پلاریزاسیون تجربی این سه سامانه در شکل ۲ آورده شده است [۱].

نتایج بدست آمده از نرم افزار و نتایج تجربی برای سه سامانه‌ی بالا در جدول ۱ آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، تطابق خوبی بین این دو وجود دارد.

سامانه‌ی آهن آرمکو در اسید سولفوریک

الف) سامانه‌ی بکار رفته در این جا، آهن آرمکو در اسید سولفوریک ۰/۵ مولار، در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. منحنی تجربی پلاریزاسیون این سامانه در شکل ۳ آورده شده است [۱۲].

نتایج بدست آمده از نرم افزار و نتایج این منبع، بر اساس جدول ۲ مطابقت خوبی با یکدیگر دارند.

ب) منحنی پلاریزاسیون سامانه‌ی آهن آرمکو در اسید سولفوریک یک نرمال در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شکل ۴ آورده شده است [۱۳].

نتایج بدست آمده از EKMS و روش بکار رفته در این منبع، بر اساس جدول ۳ با هم قیاس شده اند که تطابق خوبی مشاهده می‌شود.

روش کاربرد نرم افزار

از آنجایی که نرم‌افزار با Matlab نوشته شده است، بنابراین ابتدا برای استفاده از آن، باید نرم‌افزار Matlab، روی سیستم مورد استفاده نصب شود.

با اجرای EKMS، ابتدا از کاربر مقدار پتانسیل در $I_{ex}=0$ پرسیده می‌شود، یعنی هنگامی که هنوز پلاریزاسیون شروع نشده است. دستگاه پتانسیواستات این

با روش بهترین انطباق منحنی ضرایب بسط (۶) تعیین شده و سپس محاسبه‌ی انتگرال‌ها در معادله‌های (۳)، (۴) و (۵) در بازه‌های تعیین شده انجام می‌گیرد.

حال برای محاسبه‌ی R_p, I_c ، از روی مشتقات از معادله‌ی باتلر-والمر به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$i = I_c [\exp(\alpha \Delta E) - \exp(-\beta \Delta E)] \quad (7)$$

با مشتق‌گیری متوالی تا مشتق سوم از معادله‌ی (۷) خواهیم داشت:

$$i'(0) = I_c(\alpha + \beta) \quad (8)$$

$$i''(0) = I_c(\alpha^2 + \beta^2) \quad (9)$$

$$i'''(0) = I_c(\alpha^3 + \beta^3) \quad (10)$$

حال با توجه به رابطه‌ی ریاضی زیر:

$$\alpha^3 + \beta^3 = (\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2)(\alpha + \beta) \quad (11)$$

با معرفی $A = \frac{i''(0)}{i'(0)}$ ، $B = \frac{i'''(0)}{i'(0)}$ خواهیم داشت:

$$\alpha - \beta = A \quad (12)$$

$$\alpha^2 + \beta^2 - \alpha\beta = B \quad (13)$$

بدین ترتیب خواهیم داشت:

$$\alpha + \beta = \sqrt{4B - 3A^2} \quad (14)$$

بر اساس معادله‌ی (۸) خواهیم داشت:

$$I_c = \frac{i(0)}{\sqrt{4B - 3A^2}} \quad (15)$$

$$R_p = \frac{1}{t'(0)} \quad \text{از آنجایی که}$$

بنابراین، خواهیم داشت:

$$I_c = \frac{1}{R_p \sqrt{4B - 3A^2}} \quad (16)$$

بدین ترتیب، با محاسبه‌ی مشتقات $i(\Delta E)$ و گذاشتن آن در رابطه‌ی (۱۶)، R_p, I_c بدست خواهند آمد [۱۰]، [۱] و [۱۱].

نتایج تجربی

بمنظور تایید درستی عملکرد نرم افزار، نتایج بدست آمده برای سامانه‌های تجربی گوناگون با نتایج موجود در منابع مورد مقایسه قرار گرفتند که در زیر آورده شده است.

می‌رود. روش‌های دیگر به دلیل استفاده از معادله‌ی باتلر-والمر از فرضیه‌های ساده شونده‌ی زیر استفاده می‌کنند.

- فرآیند خوردگی ناشی از انجام فقط یک نیم واکنش آندی و یک نیم واکنش کاتدی در نظر گرفته می‌شود و از واکنش‌های پیچیده‌ی دیگر که در محلول و یا در سطح الکترودها، رخ می‌دهند و در فرآیند خوردگی تأثیر می‌گذارند، صرف نظر می‌شود [۱۶]، [۱۴]، [۱۵].

- فرض می‌شود که پتانسیل تعادلی الکترودهای شرکت‌کننده در واکنش خوردگی اختلاف زیادی با پتانسیل خوردگی E_{corr} دارند. این فرض به این دلیل در نظر گرفته می‌شود که از دانسیته‌ی جریان کاتدی آند، در مقابل دانسیته‌ی جریان کاتدی کاتد، و از دانسیته‌ی جریان آندی کاتد، در مقابل دانسیته‌ی جریان آندی کاتد، صرف نظر می‌شود. به بیان ساده‌تر، فرض شود که فقط آند خورده می‌شود، یعنی در آند فقط واکنش اکسیداسیون رخ می‌دهد و در کاتد فقط واکنش احیا صورت می‌گیرد (شکل ۸) [۱۶]، [۱۴]، [۱۷]، [۱۸].

- از آلوده شدن لایه‌ی دوگانه در اثر محصولات ناشی از فرآیند خوردگی صرف نظر می‌شود. بنابراین، فرض بر این است که با گذشت زمان ظرفیت لایه‌ی دوگانه ثابت می‌ماند [۱۹].

ب) این روش، محدودیت‌های روش مقاومت پلاریزاسیون و روش‌های مبتنی بر مقاومت پلاریزاسیون را ندارد. محدودیت‌های روش مقاومت پلاریزاسیون به شرح زیر می‌باشند:

- روش مقاومت پلاریزاسیون بر فرض‌های بیان شده در قسمت (الف) مبتنی است.

- در بسیاری از سامانه‌ها نمی‌توان یک رفتار خطی پتانسیل برحسب جریان پیدا کرد و یا این که فرض خطی بودن، خطای زیادی را به همراه دارد [۱۹].

- در بسیاری از سامانه‌ها، اگر چه بتوان یک رابطه‌ی خطی E برحسب I پیدا کرد، ولی استفاده از آن داده‌ها به عنوان تشریح فرآیند خوردگی دقیق نمی‌باشد. برای مثال، در سامانه‌ی برنج آلومینیوم در محلول‌های کلرید سدیم با شروع فرآیند پلاریزاسیون فیلمی روی سطح تشکیل می‌شود که مقاومت زیادی از خود نشان می‌دهد، ولی این

داده را در اختیار کاربر می‌گذارد. نرم‌افزار، براساس منحنی پلاریزاسیون خروجی حاصل از دستگاه EG&G نوشته شده‌است. این دستگاه، مقدار پتانسیل (E) را بر حسب لگاریتم جریان خارجی (I_{ex}) تولید و به صورت یک فایل متنی (*text*) در اختیار کاربر می‌گذارد. بنابراین، برای سهولت استفاده، EKMS نیز داده‌ها را به همان صورت که کاربر در اختیار دارد، یعنی به صورت یک فایل متنی^۱ می‌گیرد.

روش گرفتن داده‌های فایل به این صورت است که باید آدرس فایل روی سامانه‌ی مورد استفاده، در نرم‌افزار EKMS نوشته شود. پس از گرفتن داده‌ها، منحنی پلاریزاسیون سیستم مورد نظر بر اساس شکل ۵ رسم می‌شود. سپس از کاربر، آدرسی دیگر پرسیده می‌شود. این آدرس مربوط به داده‌های تجربی در محدوده‌ی ولتاژ اضافی ۳۰+ میلی‌ولت تا ۳۰- میلی‌ولت می‌باشد، یعنی کاربر، باید داده‌ها را در محدوده‌ی گفته شده در یک فایل متنی دیگر ذخیره کند و آدرس آن فایل را در اختیار نرم‌افزار قرار دهد. سپس نرم‌افزار بهترین منحنی را بر پایه‌ی بسط توانی تا توان چهار، به داده‌ها منطبق می‌کند و به کاربر نشان می‌دهد (شکل ۶). سپس R_p ، I_C و منحنی اصلی و منحنی انطباق داده شده، در یک شکل برای مقایسه آورده می‌شوند (شکل ۷).

تمام کارهایی نظیر بازکردن، ذخیره‌کردن و پرینت‌کردن، به‌آسانی شبیه آنچه که در سیستم عامل Windows می‌باشد، صورت می‌گیرد.

بحث و نتیجه‌گیری

پس از تایید درستی کارکرد نرم افزار به وسیله‌ی سامانه‌های تجربی، هم اکنون به بحث در مورد مزیت روش مورد استفاده در این نرم افزار نسبت به روش‌های دیگر پرداخته می‌شود.

الف) مهم‌ترین مزیت این روش آن است که چون از بسط مک لورن تابع $i(\Delta E)$ استفاده می‌کند؛ بنابراین، منحنی پلاریزاسیون تجربی هر شکلی که داشته باشد و هر نوع عاملی که در آن نقش داشته باشد، بدون این که فرض ساده شوندای در نظر گرفته شود، در این روش بکار

¹ - text

هم‌چنین، به علت بکارگیری ولتاژ اضافی کم در این روش، امکان استفاده‌ی دوباره‌ی قطعه با یک سری آماده سازی ساده تسهیل می‌شود.

۳- به دلیل نیاز به اسکن داده‌ها در محدوده‌ی کوچک ۳۰+ تا ۳۰- میلی ولت در این روش، از خوردگی موضعی مثلا حفره دار شدن جلوگیری شده و این امر مطالعه‌ی خوردگی یکنواخت را فراهم می‌سازد.

۴- از لحاظ آنالیز ریاضی، این روش محدودیت‌هایی مانند مسئله‌ی همگرایی را ندارد.

۵- روشی سریع است و خطای ناشی از دید کاربر را حذف می‌کند.

۶- الگوریتم روش به گونه‌ای است که نیاز به تخصص کاربر در زمینه‌ی خوردگی ندارد و به آسانی به وسیله‌ی هر کاربری قابل استفاده است.

۷- تفسیر منحنی‌های پلاریزاسیون، هر چه قدر هم که دقیق صورت گیرد، نمی‌تواند بیان‌کننده‌ی دقیق رفتار خوردگی طبیعی باشد زیرا دو عامل مهم مقاومت محلول و بویژه عامل سرعت بدست آوردن داده‌ها، بر داده‌های بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون تاثیر بسزایی دارند (شکل ۹). البته، کاربرد دستگاههایی مانند EG&G که داده‌های دقیقی تولید می‌کنند، مشکل اثر مقاومت محلول را حل کرده است.

منابع

- 1- G. Rocchini., Evaluation of the electrochemical parameters by means of series expansion, corrosion science, vol. 36, No 8, 1994, pp 1347-1361.
- 2- J. Eugene., and K. Ron., dissolution and hydrogen evaluation reactions in acidic sulfate solutions, J. electrochemical. Society vol. 112, 1965, pp 124-131.
- 3- M. Jensen., and D. Britz., Comparison of same methods of calculation of corrosion parameters from discretely sampled polarization curves, corrosion science, vol. 1991, 32 p 285.
- 4- G. Rocchini., The generalization of the three- point method and its application to the corrosion - rate measuring, corrosion science, vol. 30, No 1, 1990, pp 9-21.

فیلم از لحاظ مکانیکی پایدار نبوده و از بین می‌رود و دوباره تشکیل می‌شود و از بین می‌رود. این فرآیند باعث متغیر بودن R_p می‌شود و فرض رابطه‌ی خطی E بر حسب i ، خطای زیادی را ایجاد می‌کند [۱۰].

- نیاز به تعیین شیب‌های مناطق آندی و کاتدی تافل که در بسیاری از موارد، تعیین این شیب‌ها به علت اثر پلاریزاسیون غلظتی و یا فرآیند پسیو شدن^۱ امکان پذیر نمی‌باشد [۱۹]، [۲۰]، [۱۶].

ج) این روش محدودیت‌های روش‌های مبتنی بر شبیه‌سازی منحنی تافل را ندارد. محدودیت‌های این روش شامل موردهای زیر می‌باشد:

- انجام فرآیند پلاریزاسیون غلظتی و پسیو شدن باعث ایجاد خطا در روش‌های مبتنی بر پلاریزاسیون تافل می‌شود [۱۹]، [۲۰]، [۱۶].

- به دلیل این‌که در این روش‌ها به ولتاژهای اضافی بزرگ نیاز است، بنابراین به زمان زیادی برای بدست آوردن داده‌های تجربی نیاز است. در ضمن، امکان ایجاد خوردگی موضعی مانند حفره دار شدن در این روش‌ها وجود دارد [۱۶]، [۱۹].

- در برخی از سامانه‌ها، بویژه سامانه‌هایی که تحت پلاریزاسیون غلظتی قرار می‌گیرند، از لحاظ ریاضی مسئله‌ی همگرایی مشکل‌ساز می‌شود و نمی‌توان فراسنج‌های متغیر را تعیین کرد. به بیان ساده تر، برای برخی از سامانه‌ها، I_c به عدد ثابتی همگرا نمی‌شوند [۷]، [۱۲].

نتایج نهایی

۱- در روش بکار رفته در این نرم افزار، به علت این‌که از بسط مک لورن استفاده می‌شود، فراسنج‌های منحنی پلاریزاسیون به گونه‌ای بسیار دقیق و بدون هیچ‌گونه فرض ساده شونده و محدودیتی تعیین می‌شوند، یعنی این روش را در مورد تمام سامانه‌های الکتروشیمیایی می‌توان بکار برد.

۲- از آنجایی که در این روش، تنها به داده‌های تجربی در محدوده‌ی ۳۰+ تا ۳۰- میلی ولت نیاز است؛ بنابراین، سریع می‌توان نتایج آزمایش را بدست آورد و

^۱- Passivation

- state polarization behavior corrosion science, vol. 22, No 7, 1982, pp 611-619.
- 15- M.E. Inding., and C. Groot., some limitations of the linear polarization techniques in evaluating corrosion behavior, corrosion science, vol. 25, No 11, 1969, pp 455-461
- 16- E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, fundamentals of Electrochemical Corrosion First printing, ASM International, July 2000.
- 17- M. Stern., and A.L. Geary., electrochemical polarization I.A Theoretical analysis of the shape of polarization curves, J. electrochemical. Society, vol. 104, 1957. pp56-63.
- 18- J. Kelly, on dissolution and hydrogen evaluation reactions in acidic sulfate solutions, J. electrochemical. Society vol. 112, 1965, pp 124-131 .
- 19- J.A. Gonzalez., A. Molina., M.L. Escudero., and C. Andrade., errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates I. Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete, corrosion science, vol. 25, No,1 1985. pp 91-93
- 20- M. Stern., and A.L. Geary., electrochemical polarization I. A Theoretical analysis of the shape of polarization curves, J. electrochemical. Society, vol. 104, 1957. pp56-63.
- 21- G. Rocchini., direct corrosion rate monitoring of iron in 1 N H₂SO₄ solutions , corrosion science, vol. 39, No. 8, 1997, pp 1381-1396.
- 5- J. Jankowski., and R. Juchniwicz., four-point method for corrosion rate determination, corrosion science, vol. 20, 1980, pp 841-851 .
- 6- R. Bandy., the simultaneous determination of TAFEL constants and corrosion rate – A new method , Corrosion science, vol. 20, 1980, pp 1017- 1028 .
- 7- G. Rocchini., some basic consideration on the MASFELD method, corrosion science, vol. 40, No 415, 1998, pp 593-602 .
- 8- N.D. Greene., and R.H. Gandhi., Betacrunch version 2.0 Material performance, vol. 26, no 7, 1987, pp 52-53 .
- 9- G. Rocchini., the determination of electrochemical parameters by the NOLI1 method, corrosion science, vol. 34, No 4, 1993, pp 583- 597.
- 10- G. Rocchini., computation of the polarization resistance by a series expansion corrosion science, vol. 38. No.6, 1996, pp 823-834 .
- 11- G. Rocchini., evaluation of the electrochemical parameters by means of series expansion, corrosion science, vol. 36, No 8, 1994, pp 1347-1361 .
- 12- G. Rocchini, the determination of TAFEL slopes by the successive approximation method, corrosion science, vol. 37, No 6, 1995, pp 987-1003 .
- 13- D.A. Jones., polarization Methods to measure corrosion Rate. Principles and prevention of corrosion, Macmillan publishing co. 1992, p 142-166. (Cited by 16)
- 14- A.A. Aksut., W.J. Lorentz., and F. Mansfeld., the determination of corrosion rates by electrochemical D.C. and A.C. methods II systems with discontinuous steady

پیوست‌ها

جدول ۱- مقایسه‌ی دانسیته‌ی جریان خوردگی ناشی از نرم افزار و نتایج تجربی

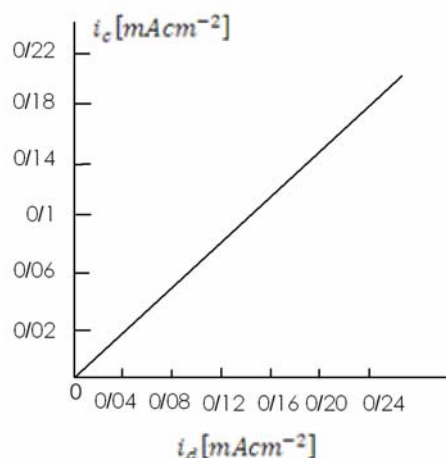
| نوع سیستم | I_{corr} (mA/cm ²) | I_{corr} (mA/cm ²) نرم افزار |
|-----------|----------------------------------|--|
| O | ۰/۰۶۷ | ۰/۰۵۸ |
| P | ۰/۲۴۳ | ۰/۲۲۸ |
| R | ۰/۰۱۹ | ۰/۰۱۴ |

جدول ۱- مقایسه‌ی دانسیته‌ی جریان خوردگی ناشی از نرم افزار و نتایج تجربی

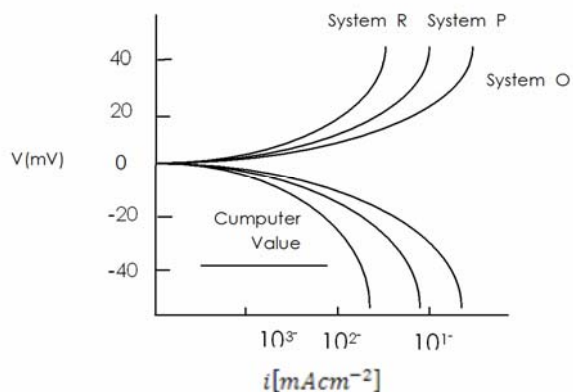
| I_{corr} (mA/cm ²) تجربی | I_{corr} (mA/cm ²) نرم افزار |
|--|--|
| ۱/۳۸۲ | ۱/۲۶۲ |

جدول ۱- مقایسه‌ی دانسیته‌ی جریان خوردگی ناشی از نرم افزار و نتایج تجربی

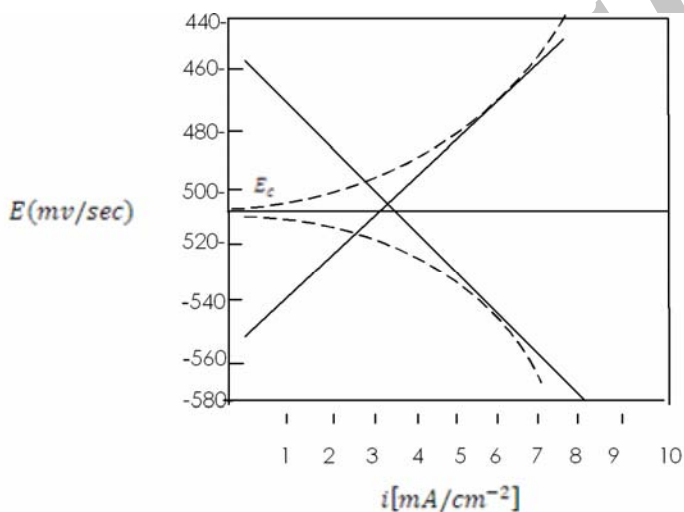
| I_{corr} (mA/cm ²) تجربی | I_{corr} (mA/cm ²) نرم افزار |
|--|--|
| ۰/۲۵۸ | ۰/۲۴۲ |



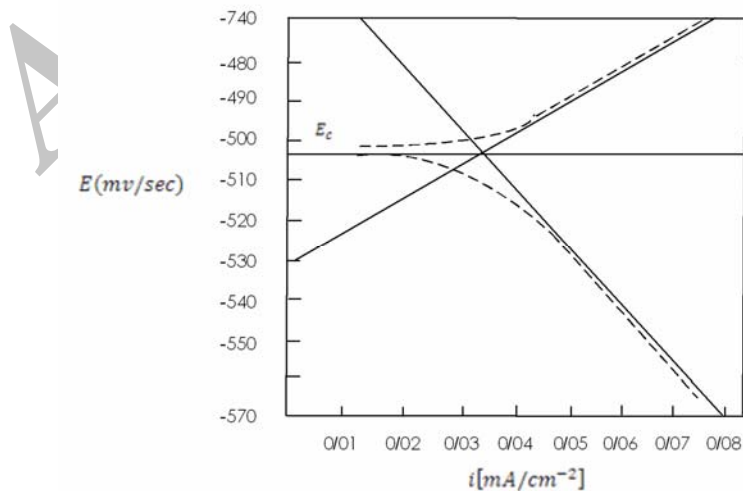
شکل ۱- شماتیک میزان انحراف بین دانسیته‌ی جریان خوردگی بدست آمده از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی و روش مستقیم [۱]



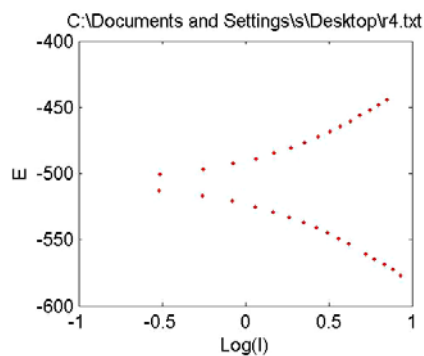
شکل ۲- منحنی پلاریزاسیون سامانه‌ی تجربی [۱]



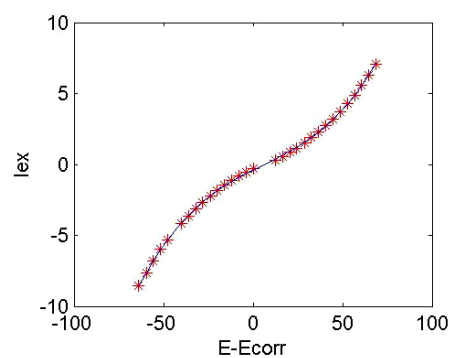
شکل ۳- منحنی پلاریزاسیون آهن آرمکو در اسید سولفوریک ۰/۵ مولار، در دمای ۳۵ [۱۲]



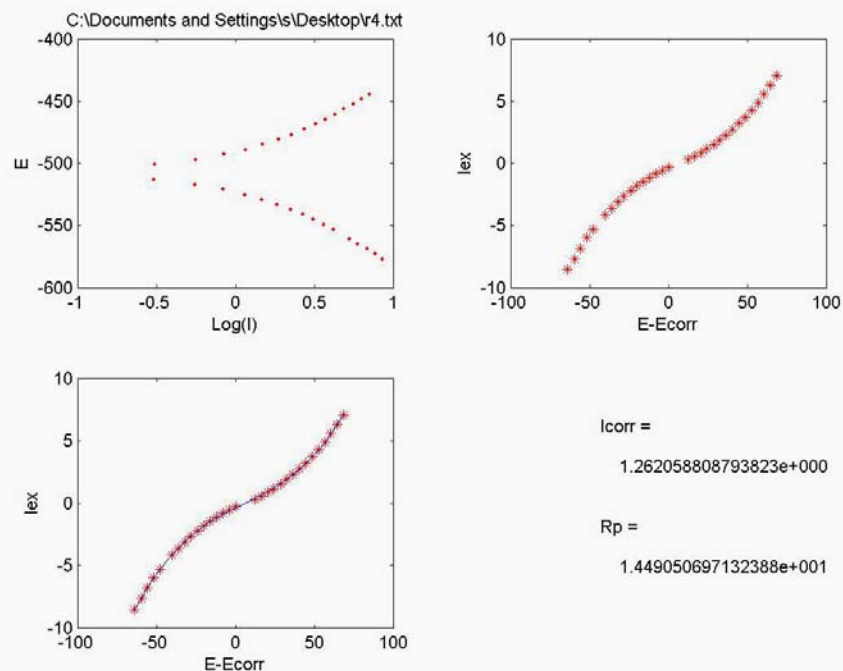
شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون آهن آرمکو در اسید سولفوریک ۱ نرمال، در دمای ۲۵ [۱۳]



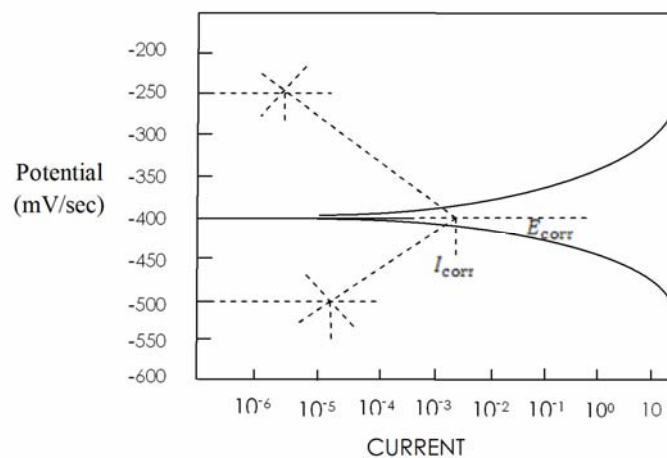
شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون رسم شده بدست آمده از داده‌های تجربی به وسیله‌ی EKMS



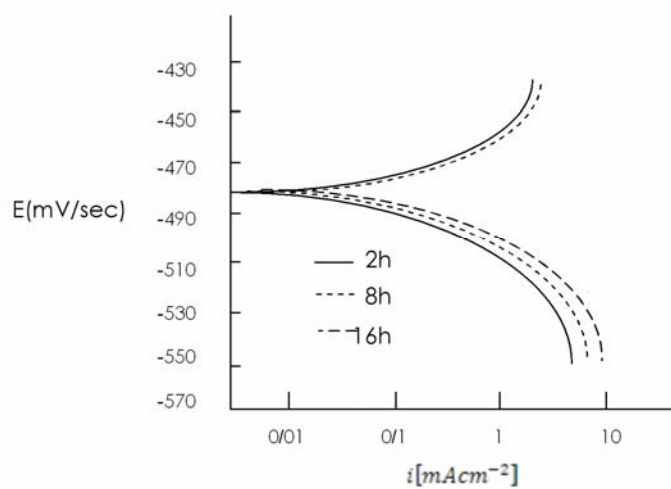
شکل ۶- انطباق داده‌های تجربی با معادله‌ی بسط توانی به وسیله‌ی نرم‌افزار EKMS



شکل ۷- شمای خروجی نرم‌افزار EKMS



شکل ۸- شماتیک منحنی کلی پلاریزاسیون که در رسم آن از فرض‌های ساده شونده استفاده شده است. [۱۶]



شکل ۹- اثر سرعت جاروب داده‌ها بر شکل منحنی پلاریزاسیون [۲۱]