

## حالت پسیو بودن در فلزات

نوشته‌ی :

دکتر الیده سرابی

استادیار گروه مهندسی معدن و ذوب فلزات

دانشکده فنی

در تحت شرایط معینی تعدادی از فلزات غیر نجیب از نظر الکتروشیمیائی بصورت غیر فعال در می‌آیند که این حالت را پسیو بودن (Passivity) می‌نامند .

اکثر فلزاتی که بحالت پسیو در می‌آیند فلزاتی هستند که معمولاً در کارهای مهندسی مورد استفاده زیاد قرار می‌گیرند مانند آهن ، نیکل ، کرم و آلیاژهای آنها . از خاصیت پسیو شدن این فلزات میتوان برای کم کردن شدت خوردگی فلزات بنحو مؤثری استفاده کرد ولی باید همیشه این موضوع را در نظر داشت که فلزی که در تحت شرایط معینی بحالت پسیو درآمده است با تغییر شرایط ممکن است مجدداً بحالت فعال (Active) در آید .

تجارب اولیه روی پسیو بودن فلزات در سالهای بین ۱۸۴۰ و ۱۸۵۰ میلادی بوسیله فاراده (Faraday) روی اثر خوردگی اسید نیتریک بر آهن انجام گرفت : اگر قطعه کوچکی از آهن را در داخل اسید نیتریک با غلظت تقریبی ۷۰٪ فرو بریم در درجه حرارت معمولی هیچگونه فعل و انفعالی صورت نمی‌گیرد و توزین نمونه قبل و پس از آزمایش نشان میدهد که کاهش وزن تقریباً قابل اغماض است . اینک اگر با افزایش آب اسید نیتریک را رقیق کرده و بغلظت ۳۰٪ برسانیم باز هم تغییری مشاهده نخواهد شد یعنی آهن در حالت پسیو باقی خواهد ماند ولی اگر آهن را بوسیله یک میله شیشه‌ای خراش دهیم فعل و انفعال بطور ناگهانی صورت خواهد گرفت و آهن بسرعت با اسید نیتریک ترکیب شده و بخار قهوه‌ای رنگ اکسید ازت از ظرف آزمایش خارج خواهد شد . ملاحظه شده است که اگر آهن را مستقیماً وارد اسید رقیق کنیم باز هم بلافاصله این فعل و انفعال سریع صورت خواهد گرفت یعنی آهن در این شرایط در حالت فعال است .

از تجربه‌ای که در بالا بان اشاره شد و از تجارب بسیار دیگری که انجام شده است چنین بنظر می‌رسد که خاصیت پاسیو بودن مربوط بیک قشر یا فیلم نازک سطحی است که روی فلز را میپوشاند و ضخامت آن احتمالاً در حدود ۲۰ تا ۱۰۰ آنگسترم است ولی نوع و خواص این قشر سطحی و خود مسئله پاسیو بودن هنوز حل نشده است .

در حال حاضر دو نظریه اصلی در این مورد وجود دارد . یکی اینکه حالت پاسیو بودن در نتیجه ایجاد یک قشر اکسید بوجود می‌آید و دیگر آنکه این قشر در نتیجه جذب (Chemisorption) مولکولهای اکسیژن تولید می‌شود . در نتیجه تحقیقاتی که در دهساله گذشته انجام شده است پیشرفتهای قابل ملاحظه‌ای در پیش گیری از خوردگی بر اساس پدیده پاسیو شدن فلزات صورت گرفته است . گرچه این مطالعات هنوز هم اطلاعی درباره نوع این قشر سطحی بما نمیدهد ولی خواص الکتروشیمیائی فلزات را در حالت‌های پاسیو و فعال تا حدی روشن می‌سازد .

برای آندسته از خوانندگان که با معنی‌های پلاریزاسیون‌آشنائی ندارند ذیلاً بطور اختصار سینه تیک الکترودی

(Electrode Kinetics) شرح داده میشود :

پتانسیل استاندارد ( $E_0$ ) یک فلز عبارت از پتانسیل نظیر نقطه تعادل فلز در حالتی است که فلز با محلولی که دارای یونهای آن فلز با غلظت واحد (یا بهتر اکتیویته واحد) است در حال تعادل میباشد . هرچه فلز نجیب‌تر باشد مقدار جبری پتانسیل استاندارد آن بیشتر است . در این پتانسیل استاندارد سرعت انحلال اتمهای فلز برابر سرعت رسوب یونهای همان فلز در سطح فلز است . این جریانهای نسبی آندی و کاتدی در حالت تعادل بنام جریانهای تبادل (Exchange Currents) نامیده میشوند که با  $i_0$  نمایش داده میشود . وقتی پتانسیل یک فلز با پتانسیل تعادل متفاوت باشد یا انحلال افزایش یافته و رسوبگذاری کاهش می‌یابد (در حالتی که پتانسیل بیشتر مثبت باشد) و یا انحلال کاهش یافته و رسوبگذاری افزایش می‌یابد (در حالتی که پتانسیل بیشتر منفی باشد) .

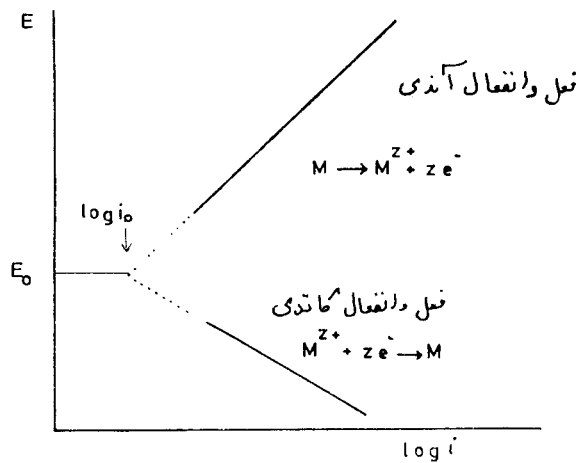
رابطه بین پتانسیل  $E$  و جریان  $i$  یعنی جریان نسبی آندی و کاتودی طبق رابطه Tafel است که در سال ۱۹۰۰ عرضه شده است و بصورت :

$$E - E_0 = a + b \log i$$

نوشته میشود . منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط در شکل ۱ نشان داده شده است . معمولاً وقتی که  $E - E_0$  از ۰.۰ میلی‌ولت تجاوز کند یکی از جریانهای نسبی بدیگری قابل اغماض میگردد .

احیاء یونهای  $H^+$  به  $H_2$  از خیلی جهات قابل مقایسه با احیاء یونهای فلزی است . جریان تبادل در این حالت بستگی بنوع فلز الکترود دارد مثلاً برای Pt و Pd زیاد و برای Hg و Pb کم است .

در مطالعات مربوط به کروزیون فعل و انفعال آندی همیشه عبارت از انحلال فلز است . دو فعل و انفعال عادی کاتدی عبارت از احیاء یونهای  $H^+$  و احیاء اکسیژن حل شده است . پتانسیل‌های تعادلی برای این سیستم‌های



شکل ۱

اکسید و احیاء بستگی به pH محیط دارد و بصورت روابط زیر داده میشود :

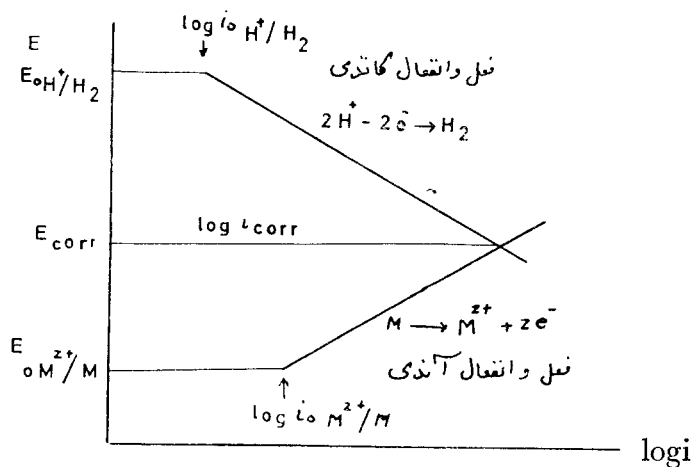
برای احیاء یونهای  $H^+$  وقتی فشار جزئی ئیدرژن یک اتمسفر فرض شود :

$$E_0 = 0.00 - 0.059 \text{ pH}$$

برای احیاء  $O_2$  وقتی فشار جزئی اکسیژن یک اتمسفر فرض شود :

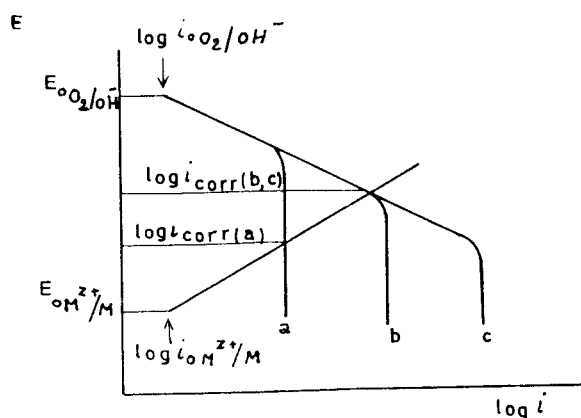
$$E_0 = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$

فعل و انفعالهای آنودی و کاتدی روی یک قطعه فلز معین درمحلتهای مختلف صورت میگیرند و بعلت اینکه فلزات هادیهای الکتریکی خوبی هستند هردو فعل و انفعال عملاً در یک پتانسیل الکتریکی صورت میگیرد . بعلاوه بایستی مجموع جریانهای کاتدی مساوی مجموع جریانهای آندی باشد . بنابراین میتوان پتانسیل کروزیون و جریان کروزیون را (که متناسب باشدت کروزیون است) از مشخصات نقطه تقاطع منحنی پلاریزاسیون آندی و کاتدی بدست آورد (شکل ۲) .

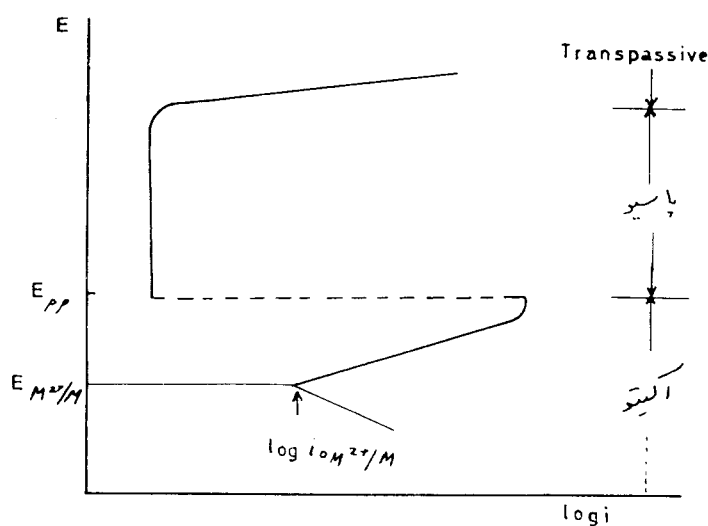


شکل ۲

در بالا فرض شده است که پلاریزاسیون غلظتی وجود نداشته باشد یعنی غلظت (یا اکتیویته) در سطح الکترود مساوی با غلظت در کل محلول باشد. این فرض مثلاً در مورد احیاء  $O_2$  صحیح نیست و هر قدر بر جریان کروزیون اضافه شود از مقدار  $O_2$  در نزدیکی کاتد کم خواهد شد و حتی ممکن است بسمت صفر میل کند. وقتی پلاریزاسیون غلظتی وجود دارد منحنی پلاریزاسیون کاتدی بصورت شکل ۳ درسیاید. جریان محدود کننده را میتوان با افزایش کنوکسیون، حرارت یا غلظت اکسیژن اضافه کرد. در حالت انحلال فلزات جریانهای محدود کننده معمولاً دیده میشوند زیرا اتمهای فلزی بطور نامحدودی وجود دارند که بصورت محلول درآیند. پتانسیل و جریان کروزیون را با هم در این حالت میتوان از روی مشخصات نقطه تقاطع منحنیهای آندی و کاتدی بدست آورد. سلاخه میشود که پس از بهم زدن محلول اثری روی پتانسیل و جریان کروزیون نخواهد داشت زیرا پس از این کروزیون مستقل از پلاریزاسیون غلظتی است.



شکل ۳



شکل ۴

شکل ۷ نمایشگر شماتیک انحلال آنودی یک فلز است که دارای خاصیت پاسیو بودن میباشد .  
 ملاحظه میشود که ابتدا فلز مثل یک فلز غیر پاسیو عمل میکند یعنی تابع رابطه Tafel است . این ناحیه  
 فعال (Active Region) خوانده میشود . در پتانسیل های بالاتر سرعت انحلال ناگهان کم شده و مقدار  
 خیلی کمی پیدا میکند و در فاصله معینی از پتانسیل مستقل از مقدار پتانسیل است این ناحیه بنام ناحیه پاسیو  
 (Passive Region) نامیده میشود . گاهی بعد از این ناحیه سرعت انحلال بازم با افزایش پتانسیل بیشتر  
 میشود که این ناحیه بنام ناحیه Transpassive خوانده میشود . دو مشخصه مهم فلزاتی که فعال- پاسیو  
 هستند عبارتست از :

۱- پتانسیلی که در آن فلز بحالت پاسیو درمیآید و بنام پتانسیل پاسیو اولیه ( $E_{pp}$ ) نامیده میشود  
 و اغلب نیز بان پتانسیل Flade اطلاق میگردد ( گرچه پتانسیل Flade بعلمت نداشتن افت پتانسیل اهمی با  
 $E_{pp}$  قدری تفاوت دارد ) .

۲- جریان بحرانی پاسیو کننده ( $i_{crit}$ ) یعنی مقدار ماکزیمم جریان درست قبل از شروع به پاسیو  
 شدن .

پتانسیل Flade طبق رابطه زیر :

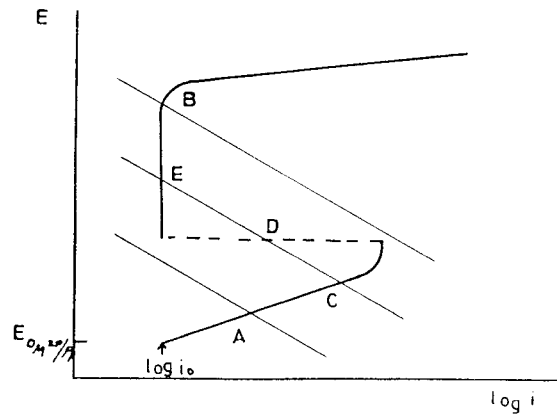
$$E_F = E_F^\circ - 0.059 \text{ pH}$$

با pH بستگی دارد . ذیلاً پتانسیل استاندارد Flade ( الکتروستاندرد ئیدرژن فرض شده است ) چند  
 فلز بعنوان مثال داده شده است :

$E_F^\circ = +0.63$	ولت	آهن
$E_F^\circ = -0.2$	»	کرم و تیتانیم
$E_F^\circ = +0.3$	»	نیکل
$E_F^\circ = -0.1$	»	آلیاژ ۷۵٪ آهن ۲۵٪ کرم

یک فلز آکتیو- پاسیو در برابر کروزیون ممکن است بسته صورت مختلف عمل کند ( شکل ۵ ) .  
 اگر منحنی های آنودی و کاتدی یکدیگر را در ناحیه فعال قطع کنند فلز فعال است و در پتانسیل و جریانی که  
 با نقطه A مشخص میشود خورده میشود . اگر این منحنی ها یکدیگر را در ناحیه پاسیو قطع کنند فلز پاسیو  
 است و پتانسیل و جریان کروزیون بوسیله نقطه B مشخص میگردد . ممکن است که این دو منحنی همدیگر  
 را در سه نقطه C ، D و E قطع کنند . نقطه D معرف یک سیستم ناپایدار است و نمیتواند وجود داشته  
 باشد . بنابراین فلز بسته بوضع قبلی خود میتواند فعال باشد ( نقطه C ) و یا پاسیو ( نقطه E ) . یعنی

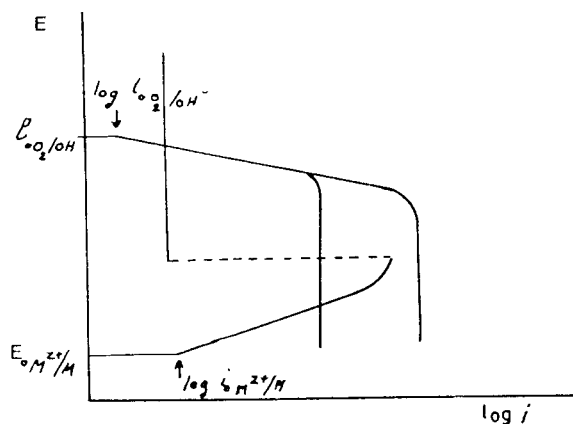
اگر قبلاً پاسیو شده باشد پاسیو باقی میماند و گرنه در ناحیه فعال خواهد بود. گرچه در نتیجه آسیب دیدن قشر محافظ یک فلز پاسیو نیز ممکن است بحالت فعال درآید.



شکل ۵

اگر فعل وانفعال کاتدی احیاء اکسیژن محلول باشد میتوان استدلال کرد که فلزهایی که پتانسیل Flade آنها بمقدار قابل توجهی از پتانسیل تعادلی احیاء اکسیژن کمتر مثبت باشد ممکن است در محلولهای اشباع از هوا بحالت پاسیو درآیند مثل کرم، نیکل و فولاد زنگ نزن. ولی مثلاً آهن بعلا زیاد بودن جریان پاسیوکننده بحرانی خود نمی تواند در این شرایط بحالت پاسیو درآید.

اهمیت جریان پاسیوکننده بحرانی را میتوان بوسیله شکل ۶ نمایش داد. ملاحظه میشود که اگر جریان محدودکننده برای احیاء اکسیژن کمتر از جریان پاسیوکننده بحرانی باشد منحنی های آندی و کاتدی همیشه در سه نقطه تلاقی میکنند یعنی حالت پاسیو بودن پایدار نیست و همیشه ممکن است فلز



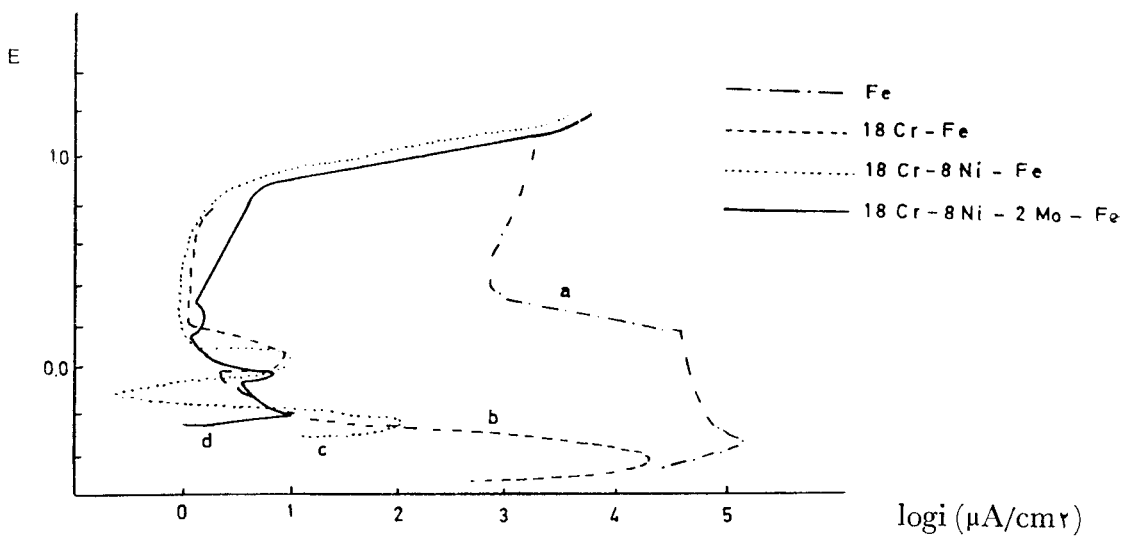
شکل ۶

از حالت پسیو بحالت فعال درآید . فقط وقتی جریان محدود کننده ازجریان پسیو کننده بحرانی بیشتر باشد حالت پسیو بودن پایدار بدست میآید . مثلاً در مورد قشر سطحی فولادهای زنگ نزن درآب دریا مقدار اکسیژن محلول درآب دریا برای حفظ حالت پسیو بودن در روی سطوح تمیز فولاد زنگ نزن کافی است ولی اگر جسم دارای گودی یا نژائثر آن باشد چون اکسیژن نمیتواند بمقدار کافی باین نقاط برسد فولاد زنگ نزن دراین نقاط بحالت فعال درمیآید که این نوع خوردگی موضعی بنام Pitting نامیده میشود . اینک پس از ذکر کلیات بالا در مورد فلزات پسیو - فعال در مورد برخی از مسائل خاص توضیح بیشتری داده میشود .

### ارزیابی آلیاژها (Alloy Evaluation) :

قبلاً گفته شد که پسیو بودن پایدار درآب اشباع شده از هوا فقط موقعی ایجاد میشود که جریان محدود کننده برای احیاء اکسیژن ازجریان پسیو کننده بحرانی بیشتر باشد . در محلولهایی که بهم زده نمیشوند دانسیته جریان محدود کننده برای احیاء اکسیژن تقریباً  $1 \dots \mu\text{A}/\text{cm}^2$  است بنابراین ضوابط پسیو بودن یک فلز یا یک آلیاژ عبارت خواهد بود از :

- ۱- کمتر بودن پتانسیل استاندارد Flade از  $1.33 \text{ V} + \text{ولت}$  .
  - ۲- دانسیته جریان پسیو کننده بحرانی بایستی کوچکتر از  $1 \dots \mu\text{A}/\text{cm}^2$  باشد .
- افزودن کرم به آهن سهولت پسیو شدن را با کاهش پتانسیل Flade افزایش میدهد ولی با وجود این دانسیته جریان پسیو کننده بحرانی هنوز هم از  $1 \dots \mu\text{A}/\text{cm}^2$  خیلی بیشتر خواهد بود ( منحنی a و b شکل ۷ ) .



شکل ۷

افزودن کرم و نیکل باهن بوسیله کاهش جریان پاسیوکننده بحرانی تا حد قابل ملاحظه‌ای سبب تسهیل در پاسیو شدن میگردد. منحنی c در شکل v منحنی پلاریزاسیون آندی را در مورد یک فولاد زنگ نزن اوستینیتی معمولی نشان میدهد، موقعیت پتانسیل Flade و ارتفاع منحنی دانسیته جریان پاسیوکننده بحرانی آن نشان میدهد که این آلیاژ در محلول اشباع از هوا پاسیو خواهد بود.

افزودن مقدار کمی مولیبدن ب فولاد زنگ نزن اوستینیتی سبب کاهش بیشتر دانسیته جریان پاسیوکننده بحرانی میگردد (شکل v منحنی d) و باینعلت این آلیاژ حتی در محلولهایی که کاملاً از هوا اشباع نیستند نیز میتوانند بحالت پاسیو درآید.

برای اندازه گیری و تعیین مشخصات منحنی‌های پلاریزاسیون آندی در مورد هر فلز یا هر آلیاژ فقط دو تا سه ساعت وقت لازم است و از روی این اطلاعات میتوان مشخصات خوردگی فلز یا آلیاژ مربوط را بدست آورد و اثر افزودن فلزات دیگر را بآلیاژ بررسی نمود. لذا باید گفت که این روش‌های الکتروشیمیایی هم از سایر روشهای متداول در کروزیون سریعترند و هم نتایج حاصله از آنها دقیقتر است.

### پاسیوکننده‌ها :

چنانچه ذکر شد آهن در محلولهای اشباع از هوا نمیتواند بحالت پاسیو درآید ولی میتوان آنرا با افزودن مواد باصطلاح پاسیوکننده (Passivators) بمحلول بحالت پاسیو درآورد. این مواد که معمولاً مواد اکسیدکننده معدنی هستند مانند کرمات‌ها، نیتريت‌ها و مولیبدات‌ها در پتانسیل‌هایی که از پتانسیل احیاء  $O_2$  مثبت‌تر باشد احیاء میشوند و هرچه غلظت آنها بیشتر باشد منحنی پلاریزاسیون کاتدی آنها مثبت‌تر و جریان محدودکننده آنها بیشتر است. باین ترتیب ممکن است که منحنی پلاریزاسیون آندی آهن و منحنی پلاریزاسیون کاتدی جسم پاسیوکننده یکدیگر را فقط در ناحیه پاسیو قطع کنند و آهن بحالت پاسیو درآید. در اسید نیتريك عمل پاسیو کردن بعلت وجود اسید نیترو ( $HNO_3$ ) است که مقدار آن با افزایش غلظت اسید نیتريك بیشتر است.

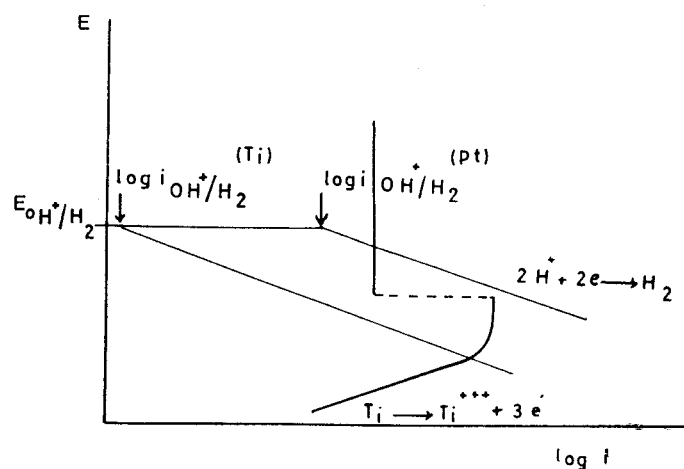
با توجه باین مطلب تجربیات فاراده هم که در ابتدا بانها اشاره شد روشن میگردد. یعنی وقتی آهن را در اسید نیتريك غلیظ فرو ببریم منحنی‌های پلاریزاسیون آندی و کاتدی همدیگر را در ناحیه پاسیو قطع میکنند (شکل o نقطه B) ولی اگر اسید نیتريك را تا نسبت ۳۰٪ رقیق کنیم منحنی پلاریزاسیون کاتدی بحدی بسمت پتانسیل‌های کمتر مثبت انتقال می‌یابد که منحنی‌های پلاریزاسیون همدیگر را در سه نقطه قطع مینماید (شکل o نقاط C، D و E) و پاسیو یا فعال بودن فلز تابع وضع قبلی خود خواهد بود.

### آلیاژ با فلزات نحیب :

در آنچه ذکر شد فقط پاسیو بودن را در مورد محلولهای خنثی و اشباع شده از هوا در نظر گرفتیم ولی



خیلی از فلزاتی که در این محلولها پاسیو هستند وقتی در محلولهای اسیدهای غیرا کسید کننده قرار گیرند فعال میشوند زیرا در محلولهای اسیدی فعل و انفعال کاتدی عمده احیاء یونهای ئیدرژن است و چون این احیاء در پتانسیل هائی که خیلی از پتانسیل احیاء اکسیژن کمتر مثبت هستند صورت میگیرد منحنی های پلاریزاسیون کاتدی و آندی یکدیگر را در ناحیه فعال قطع میکنند . در محلولهای اسیدی از همه فلزات پایدارتر کرم و تیتانیوم است زیرا پتانسیل Flade آنها منفی است . مثلاً Ti در محلولهای ۱٪ اسید کلریدریک در حرارت معمولی هنوز هم بحالت پاسیو باقی میماند ولی در اسید کلریدریکی که در حال جوش است Ti بسرعت خورده میشود . یکی از روشهای جدید برای افزایش مقاومت فلزات و آلیاژها در برابر اسیدها ساختن آلیاژهای آنها با فلزات نجیب است . جریان تبدلی برای احیاء یون ئیدرژن روی Ti خالص خیلی کم است ولی روی فلزات نجیب مثل Pt و Pd این جریان زیاد است . بنابراین اگر Ti همراه با مثلاً Pt یا Pd باشد نقاطیکه این فلز نجیب وجود دارد محل فعل و انفعالات کاتدی خواهد شد و در نتیجه منحنی پلاریزاسیون کاتدی آنقدر بسمت پتانسیل های مثبت تر قرار خواهد گرفت تا منحنی پلاریزاسیون آندی را در ناحیه پاسیو قطع کند (شکل ۸) .



شکل ۸

اتصال دادن دو فلز بهم دارای این عیب است که ارتباط و اتصال بین فلزها ممکن است در شرایط صنعتی کار قطع شود و باین علت مقادیر کمی از مثلاً Pt را با Ti مخلوط میکنند . وقتی این آلیاژ در محیط خورنده (Corrosive) قرار گیرد از آلیاژ فلز Ti بطور انتخابی بصورت محلول درمیآید زیرا Pt فلزی است Inert ( یعنی عملاً در تمام محلولهای الکترولیت وارد فعل و انفعال نمیشود ) . در نتیجه مقدار نسبی Pt در سطح آلیاژ اضافه میشود . این عمل یعنی حل شدن انتخابی تیتانیوم آنقدر ادامه می یابد تا مقدار Pt در سطح آلیاژ بحدی برسد که آلیاژ بحالت پاسیو درآید . حالا اگر مقداری از Pt بصورت اتفاقی

در نتیجه سایش از سطح فلز جدا شود دو مرتبه این عمل انجام میگیرد تا باز هم بحالت پاسیو بودن فلز برسیم. از شکل ۸ بطور وضوح دیده میشود که فقط فلزاتی را که پاسیو شدن آنها در پتانسیل هائی کمتر از پتانسیل احیاء ئیدرژن شروع میشود میتواند بوسیله آلیاژ کردن با فلزات نجیب بحالت پاسیو در آورد. در حقیقت در محلولهای اسیدی عاری از هوا فقط Cr و Ti و آلیاژهای غنی از آنها را میتوان باین روش محافظت کرد. مقاومت سایر فلزات آکتیو - پاسیو را هم در برابر خوردگی در محلولهای اسیدی میتواند بوسیله اضافه کردن فلزات نجیب افزایش داد مشروط برآنکه در محیط اکسیدکننده قرار گیرند. مثلاً فولادهای زنگ نزن را اگر دارای مقدار کمی Pt یا سایر فلزات نجیب باشد میتواند در محلولهای اسیدی در حضور اکسیژن یا سایر عوامل اکسیدکننده بسهولت بحالت پاسیو درآورد ولی در محلولهای عاری از هوا افزودن فلزات نجیب بفولادهای زنگ نزن قابلیت خوردگی آنها را افزایش میدهد.

جدول زیر سرعت خوردگی Ti و Cr را با اضافه کردن فلزات نجیب مختلف در محیطهای اسیدی متفاوت نشان میدهد. سرعت خوردگی برحسب mil در سال (mil معادل  $10^{-3}$  اینچ است) داده شده است. حرف ح نشان میدهد که فلز در ضمن عمل کاملاً حل میشود:

اسید کلریدریک در حال جوش		اسید سولفوریک در حال جوش		فلز یا آلیاژ
۱۰٪	۳٪	۱۰٪	۱٪	
۴۵۰۰	۲۴۲	۳۹۵۰	۴۶۰	Ti
۱۲۰	۳	۴۸	۲	Pt با Ti ۰.۵٪
۶۷	۲	۴۵	۲	Pd با Ti ۰.۴٪
۵۵	۲	۴۸	۳	Rh با Ti ۰.۵٪
۸۸	۳	۴۵	۲	Ir با Ti ۰.۶٪
۱۴۶	۹	—	۳	Au با Ti ۰.۵٪
۱۰٪	۵٪	۲۰٪	۱۰٪	
ح	۲۵۰۰۰۰	ح	۱۰۰۰۰۰	Cr
۲۵	۱	۱۶	۳	Pt با Cr ۰.۵٪
ح	۵۶	۱۴	۲	Pd با Cr ۰.۵٪
۴۵	۱۱	۳	—	Rh با Cr ۰.۵٪
۲۰	۱	۲	۱	Ir با Cr ۰.۵٪
—	ح	۱۹۰۰	۶۰۰	Au با Cr ۰.۵٪

## اثر یون کلر :

یونهای کلرو تا حد کمتری یونهای سایر هالوژن ها باعث از بین رفتن حالت پسیو بودن شده و یا از بوجود آمدن آن در آهن ، کرم و فولادهای زنگ نزن پیشگیری مینماید . یونهای کلر نسبت به اکسیژن و  $\text{OH}^-$  محلول در آب زودتر به سطح فلز جذب میشود و وقتی یون کلر با سطح فلز تماس پیدا کرد  $\text{Cl}^-$  سبب تسهیل در انحلال یونهای فلز میگردد ( عکس اثر جذب اکسیژن که سبب میشود یونهای فلزی دیرتر در محلول حل شود ) . در نتیجه Fe و Cr و فولادهای زنگ نزن را در محلولهایی که دارای مقدار قابل توجهی یون  $\text{Cl}^-$  هستند نمیتوان بحالت پسیو درآورد زیرا در این محلولها دانسیته جریان پسیوکننده بحرانی خیلی زیاد است .

از بین رفتن حالت پسیو در فلزات در محیطی که دارای مقدار کمی  $\text{Cl}^-$  است اصولاً بیشتر بصورت موضعی صورت میگیرد تا در تمام سطح پسیو شده و محلهائی که این عمل انجام میشود دارای اختلافاتی در ساختمان و ضخامت قشر پسیو سطحی با سایر قسمتها هستند . این کروزیون نیز از نوع Pitting خواهد بود . یونهای هالوژن ها اثرشان روی Ti ، Mo و Zr کمتر است و این فلزات ممکن است حتی در محلولهایی که دارای  $\text{Cl}^-$  زیادی هستند بحالت پسیو باقی بماند . این امر را میتوان به تشکیل قشرهای غیر محلول کلورهای بازیک در سطح فلز نسبت داد .

## منابع مورد استفاده

- Faraday M. : «Experimental researches in electricity» II, University of London (1844) .
- Edeleanu C. : J. Iron Steel Inst. **188**, 122 (1958).
- Stern M. & Wissenberg H. : J. Electrochem. Soc. **106**, 755, 759 (1959).
- Greene N. D, Bishop C. R. & Stern M: J. Electrochem. Soc. **108**, 836(1961).
- Greene N. D. : Corrosion **18**, 136 (1962).
- Mueller W. A. : Corrosion **18**, 73 (1962).
- Uhlig H. H: « Corrosion and corrosion control », Wiley (1963).
- West J. M: «Electrodeposition and corrosion processes», van Nostrand(1965).
- Fontana M. G. & Greene N. D: «Corrosion Engineering», McGraw-Hill(1967).