

Electrochemical Theory of Corrosion

Prof. Dr. Adnan S. Jabur

Department of Eng. Materials

Engineering College

University of Basrah

2019

مبادئ النظرية الحديثة Modern Theory Principles

\tilde{N}
 \tilde{N}

(G) هي مقياس مباشر لسعة الشغل.

(9-1) الذي يمثل سقوط كرة من

مرتفع فإنه :

- (G) (-) فهذا يعني اتجاه تلقائي للتفاعل (اي ان النظام يميل

للتحول لحالة الطاقة الاقل بدون تسليط قوة خارجية).

- (G) موجبة (+) فهذا يعني اتجاه غير تلقائي للتفاعل)

يتطلب تسليط قوة خارجية.

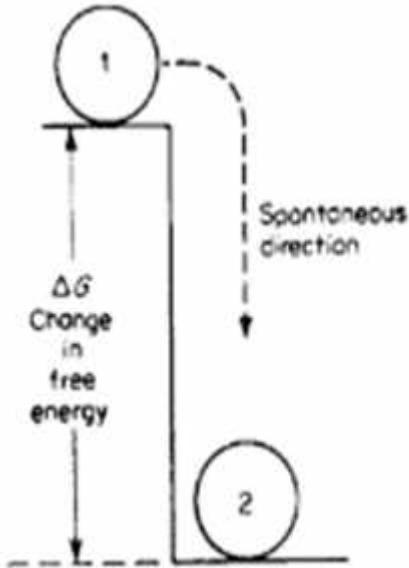


Figure 9-1 Mechanical analogy of free-energy change.

\tilde{N} (G) هي دالة حالة ولا تعتمد على مسار التفاعل.

\tilde{N} (9-2) (G) 1 2A 2B

متساوية، لكن التحول عبر المسار B يتطلب وقت أطول (معدل اقل) مقارنة مع A.

\tilde{N} اذن ليس من الممكن التنبؤ بمعدل التفاعل (السرعة) من الطاقة الحرة، لأنها تدل فقط على اتجاه التفاعل من خلال اشارتها.

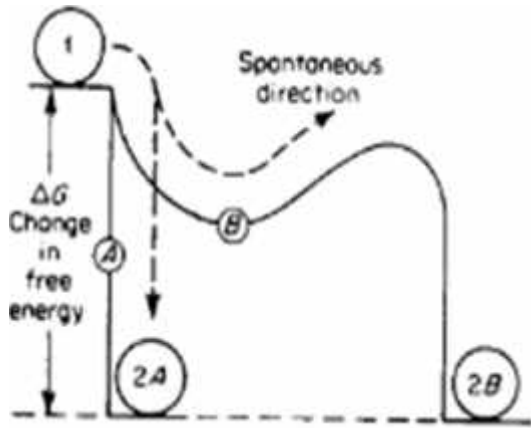


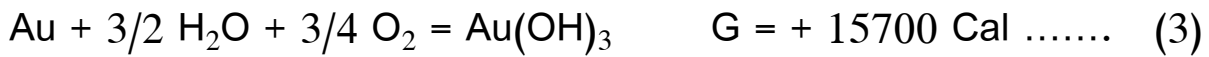
Figure 9-2 Effect of reaction path on reaction rate.

أمثلة :

\bar{N} المعادن تحاول تلقائيا الانتقال من الحالة ذات الطاقة الحرة العالية الى الحالة ذات الطاقة الحرة الاقل عندما تكون ($G = G_{\text{products}} - G_{\text{reactants}}$) سالبة (-) :



اما اذا كان الفرق في الطاقة الحرة G للتفاعل موجب (+)، فإن التفاعل لن يحدث تلقائيا وانما يمكن حدوثه بتسليط طاقة خارجية:



أي ان التآكل يحدث تلقائيا فقط عندما يكون مقدار G سالبا (-) .

الفرق في الطاقة الحرة بين التفاعلين (1) و(2) عاليا، لكن ذلك لا يعني أن المغنيسيوم سيتآكل بمعدل اعلى (أسرع) من النحاس، وذلك لوجود مؤثرات اخرى تتحكم بمعدل التآكل كطبيعة السطح.

لذلك فإن مقدار الفرق في الطاقة الحرة (G) أو علم الترموديناميك يفيد فقط في معرفة حدوث أو عدم حدوث التفاعل أو التآكل.

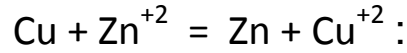
التغير في الطاقة الحرة المصاحب للتفاعل الكهروكيميائي بالامكان حسابه من المعادلة التالية:

$$\Delta G = - n F E$$

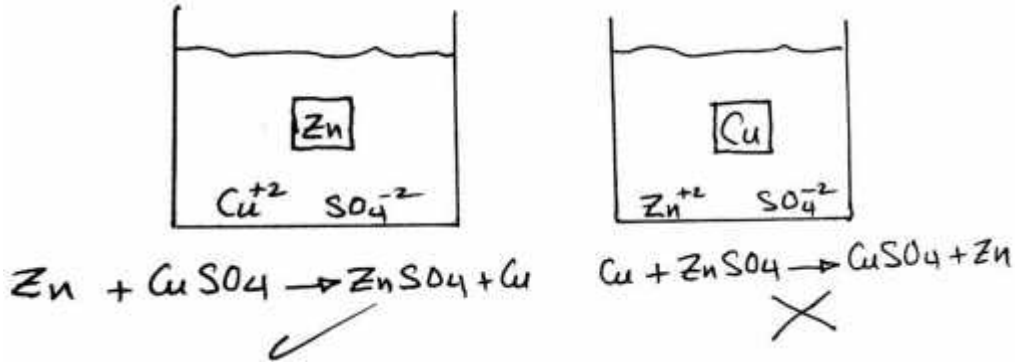
حيث أن ال n هو عدد الالكترونات المشتركة في التفاعل و ال F هي ثابت فاراداي وال E هي جهد الخلية.

جهد الخلية و سلسلة الجهود الكهروكيميائية Cell Potential and EMF series

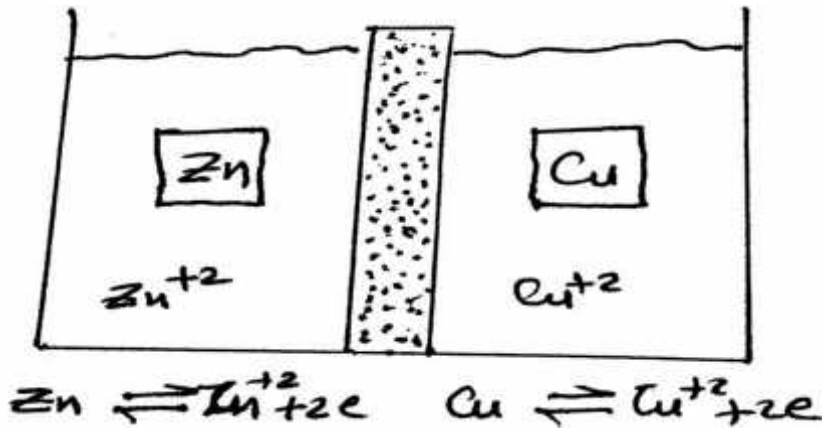
لمعرفة الجهد الكهروكيميائي (E) للتآكل والذي يمكننا من معرفة (G) و اشارته نأخذ التفاعل



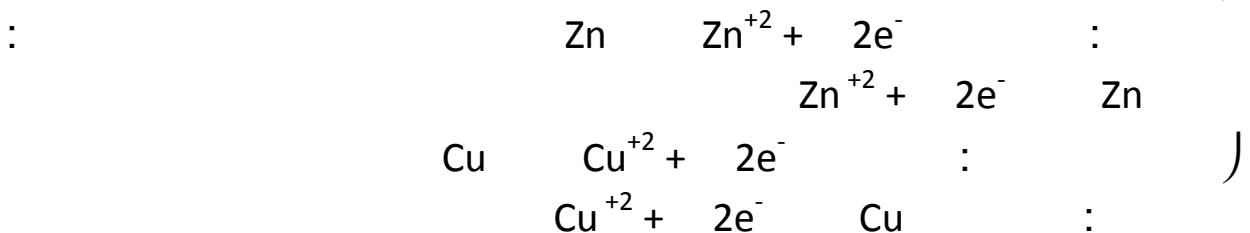
ولغرض معرفة اتجاه هذا التفاعل فيجب معرفة هل أن الزنك سيتآكل في محلول ايونات النحاس ام أن النحاس سيتآكل في محلول ايونات الزنك:



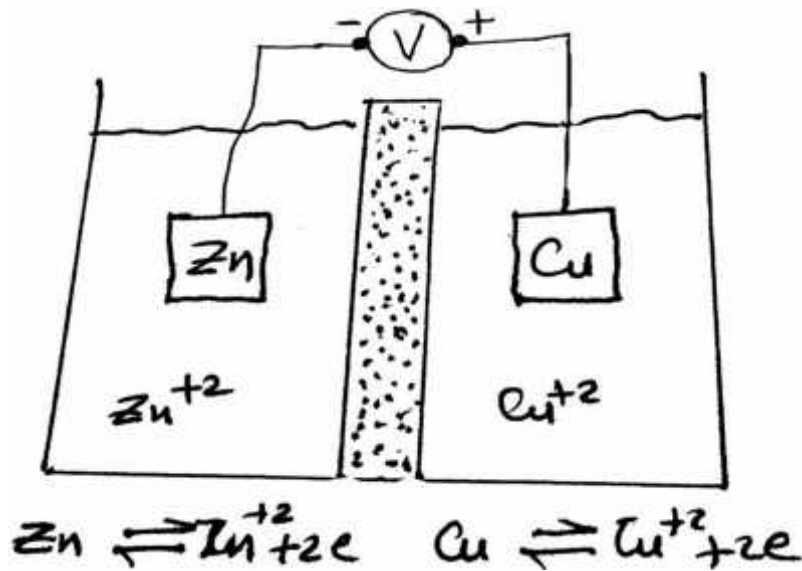
ولمعرفة ذلك يتم بناء خلية كهروكيميائية من النحاس والزنك مغمورين كل منهم محلول ايوناته ويفصل بينهما غشاء مسامي لمنع الاختلاط وللسهولة يكون تركيز المحلولين وحدة تركيزية واحدة one unit activity .



في هذه الحالى سيحدث تفاعلين استبدالين Exchange على كل من القطبين أي :



يكون معدل التفاعل الانودي مساويا لمعدل التفاعل الكاثودي أي ان (التآكل يساوي معدل الترسيب) والتيار الانودي (i_a) يساوي التيار الكاثودي (i_c) والتيار (i_{net}) يساوي صفر وتسمى هذه بحالة الاتزان Equilibrium. ويكون هنالك جهد اتزان Equilibrium Potential (E) لكل من القطبين، ويسمى بجهد الاتزان القياسي (E_0) standard equilibrium potential عند الظروف القياسية. ولمعرفة قيمة فرق الجهد بين القطبين نربط بينهما فولتметр ذو مقاومة عالية لمنع مرور تيار بينهما.



في البداية نربط طرفي الفولتметр عشوئيا مع القطبين ، فاذا كانت قرائته ضمن المدى (موجبة) نستمر واما اذا كانت قرائته سالبة نقلب الربط. القراءة الموجبة للفولتметр تعني أن القطب المربوط بالطرف الموجب له هو ذو الجهد الاعلى اما القطب المربوط بالطرف السالب له يكون هو ذو الجهد الاوطأ، والفولتметр يقرأ فرق الجهد بينهما. حيث أن :

$$\text{Voltmeter Reading} = E_{(+ \text{ side})} - E_{(- \text{ side})}$$

وفي هذه الحالة يقرأ (1.1 volt). وبوجود الفولتметр ذو المقاومة العالية لن يمر اي تيار بين القطبين ولن يحدث أي تآكل في الانود أو ترسيب في الكاثود.

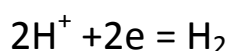
) ومن خلال هذا الربط سنعرف أن جهد النحاس ($E_{Cu/Cu^{+2}}$) أعلى من جهد الزنك ($E_{Zn/Zn^{+2}}$) وفرق الجهد بينهما موجب وعند التعويض في المعادلة ($G = -nFE$) ($G = -$) تأكل الزنك في محلول ايونات النحاس سيكون تلقائياً، تأكل النحاس في ايونات الزنك فغير تلقائي ولا يحدث الا يتسليط قوة خارجية.

) بالامكان بناء خلية كهروكيميائية لأي زوج معدني كما مر ولكن لوجود اعداد هائلة من الاحتمالات لكل الازواج تصبح العملية صعبة. ولتسهيل عملية قياس وتوثيق قيم جهود خلايا Equilibrium potential ظهر ما يسمى:

Half Cell Potential جهد نصف الخلية

) ويسخدم هنا نصف خلية قياسية كمرجع Reference electrode يفترض قيمة جهودها صفر، ويتم قياس جهود جميع انصاف الخلايا الاخرى نسبة لها.

) يمكن استخدام أي نصف خلية كمرجع لقياس قيمة جهود انصاف الخلايا الاخرى الاتفاق على نصف الخلية :



هولة بناء قطب الهيدروجين القياسي Standard Hydrogen Electrode.

) يتكون قطب الهيدروجين القياسي من سطح خامل inert من البلاتين لحدوث التفاعل الكهروكيميائي: $2H^+ + 2e = H_2$ ، اي تفاعلي الاكسدة والاختزال لذرات وايونات الهيدروجين والتبادل الالكتروني. ويكون تركيز ايونات الهيدروجين 1 unit activity ويتم اشباع المحلول بغاز الهيدروجين عند ضغط 1 .

لمعرفة جهد نصف الخلية $(E_{Zn/Zn^{2+}})$:
 يتم بناء نصف خلية الزنك وهي مكونة من معدن الزنك مغمورا في محلول ايوناته، ثم يتم ربطها مع قطب الهيدروجين القياسي عبر فولتметр وحاجز مسامي.

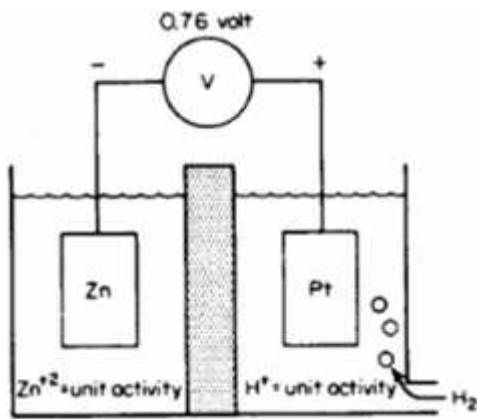


Figure 9-6 Cell containing reversible zinc and hydrogen electrodes.

قراءة الفولتметр في الخلية اعلاه هي (0.76 volt) ، وبما ان جهد قطب الهيدروجين صفر، فهذا يعني أن جهد نصف الخلية للزنك هو (-0.76 volt) .

حيث أن: $\text{Voltmeter Reading} = E_{(+ \text{ side})} - E_{(- \text{ side})}$

وبنفس الطريقة يمكن قياس جهود انصاف الخلايا الاخرى وكما في جدول (9-1).

Table 9-1 Standard oxidation-reduction (redox) potentials
25°C, volts vs. normal hydrogen electrode*

$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e$	+1.498
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2e$	+1.2
$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2e$	+0.987
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e$	+0.799
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2e$	+0.788
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0.401
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e$	+0.337
$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0.126
$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2e$	-0.136
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e$	-0.250
$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2e$	-0.277
$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2e$	-0.403
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0.440
$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3e$	-0.744
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e$	-0.763
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e$	-1.662
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2e$	-2.363
$\text{Na} = \text{Na}^+ + e$	-2.714
$\text{K} = \text{K}^+ + e$	-2.925

لهذا الجدول عدة مسميات منها:

- emf series
- Half cell potentials
- Oxidation-reduction potentials
- Redox potentials

ملاحظة : أن جميع الجهود في الجدول قيست

عند تركيز 1 unit activity

25 درجة مئوية.

ولإيجاد قيمة الجهود للخلايا عند تراكيز غير قياسية (not unit activity)

: Nernst equation

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}} \quad (9.9)$$

حيث أن E هي جهد نصف الخلية و E_0 هي جهد نصف الخلية القياسي و R هي ثابت حيث أن T هي درجة الحرارة المطلقة و n هي عدد الإلكترونات المنتقلة و F هو ثابت a_{red} و a_{oxi} هي تراكيز المؤكسدات والمختزلات.

_____:

ما هي قيمة جهد النحاس (E) في محلول ايوناته ذات تركيز $[Cu^{+2}] = 0.5$ unit activity

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad (9.9)$$

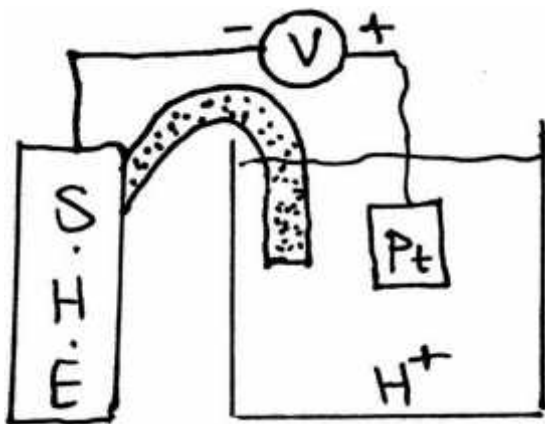
$$RT/F = 0.06, n = 2, a_{red} = 1$$

$$E = 0.34 + 2.3 * 0.5 * 0.06 * \log 0.5/1$$

$$E = 0.33 \text{ volt}$$

قياس ال PH)

لحساب قيمة ال PH من خلال معرفة جهد نصف الخلية (E).



$$PH = - \log [H^+]$$

ونعوضه في معادلة نرنست:

$$E = 0 + 0.06 * \log [H^+]$$

$$E = - 0.06 * PH$$

$$PH = - E / 0.06$$

Polarization الاستقطاب

- عند غمر أي معدن في محلول ايوناته فسيحدث تفاعل عكوسي Reversible متزن Equilibrium :

$$(M \leftrightarrow M^{+n} + ne^{-})$$
 أي أن معدل التفاعل الانودي يساوي معدل التفاعل الكاثودي ($ia=ic$)

- اما عند غمر معدن في محلول ايونات اخرى (ذات جهد قياسي اعلى منه) فسيحدث تآكل للمعدن (تفاعل انودي) و ترسيب (تفاعل كاثودي) على سطحه وسيرتفع مقدار الجهد الى قيمة (E_{corr}) والتي هي اعلى من قيمة جهد الاتزان (E_0) وتسمى الحالة بالاستقطاب polarization .



Equilibrium



$E_0(M/M^{+}), M$

$$ia = ic = i_0$$

$$i_{net} = (ia - ic) = 0$$

$i_0(M/M^{+}), M$: Exchange

Current Density



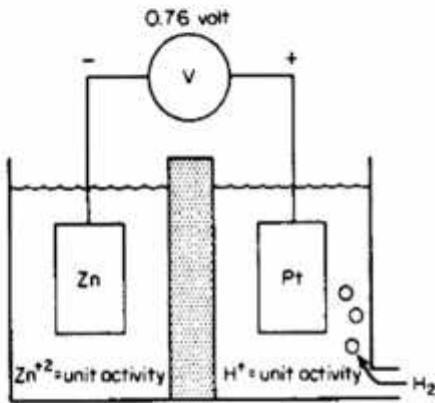
Polarization



E_{corr}

$$i_{corr}$$

$$i_{net} = i_{corr}$$



- في الخلية المقابلة ولوجود الفولتمتر لا يمر أي تيار، فتكون حالة اتزان Equilibrium لمعدن الزنك في محلول ايوناته كما في الشكل يسارا. والفولتمتر هنا يقرأ جهد الزنك القياسي ($E_0(Zn/Zn^{+2}) = -0.76 \text{ volt}$) والذي هو فرق الجهد بين قطب الزنك وقطب الهيدروجين القياسي ($= 0 \text{ volt}$).

- اما اذا احدثنا توصيلا كهربائيا بين القطبين وكما في الشكل (9-9) ادناه، فسيبدأ الزنك بالذوبان والتحلل الى ايوناته في المحلول حسب التفاعل الانودي: $(Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-})$ ، وتنتقل الالكترونات عبر السلك الخارجي الى قطب البلاطين وتسبب اختزال ايونات الهيدروجين على سطحه حسب التفاعل الكاثودي: $(2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2)$ الى غاز الهيدروجين والذي سيلاحظ تصاعد فقاعاته عليه.

ان هذه الحالة من الاستقطاب مشابهة تماما للحالة فيما لو غمرنا معدن الزنك في محلول الهيدروجين الحامضي كما في الشكل (9-10) :

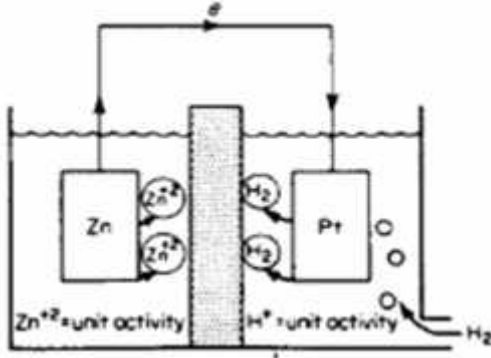


Figure 9-9

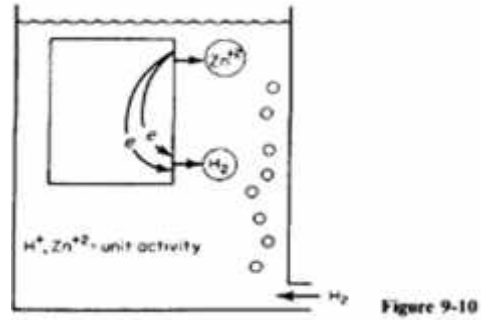


Figure 9-10

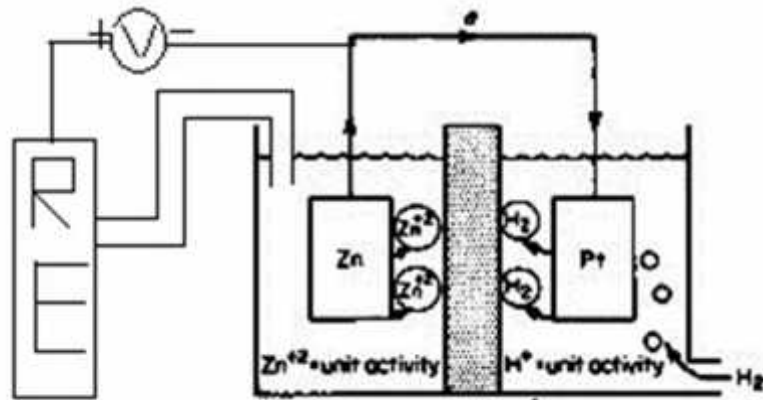
في كلتا الحالتين سيحدث ذوبان الزنك وتصاعد غاز الهيدروجين، لكن في الخلية المقسمة (9-9) فان التفاعلين يحدثان على قطبين منفصلين بين (9-10) فالتفاعل يحدثان

في كلا التفاعلين يكون التغير في الطاقة الحرة (G) متساويا، حيث أن سطح البلاتين لن يشترك

Polarization هو الانحراف عن قيمة جهد الاتزان Equilibrium

مرور محصلة تيار i_{net} . ويقاس الاستقطاب بمقدار فوق الجهد Overvoltage .

فوق الجهد Overvoltage () هو مقياس الاستقطاب عن قيمة جهد الاتزان للقطب.



وتوضيح معنى فوق الجهد **overvoltage** نأخذ خلية الزنك في الشكل (9-9) ونربطها مع

قطب الهيدروجين القياسي عبر فولتметр وجسر ملحي salt bridge () والفولتметр هنا سيقراً مقدار جهد التآكل (E_{corr}) يكون

مقدار فوق الجهد هو (0.1 volt).

Exchange Current Density كثافة التيار المتبادل

قطب الهيدروجين القياسي Standard Hydrogen Electrode

هنا ظروف الاتزان تجعل معدل التفاعل الانودي (التأكسد) (ra) يساوي معدل التفاعل الكاثودي



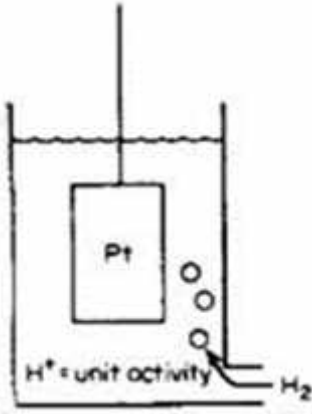
وبرسم العلاقة بين جهد القطب ($E_{\text{O(H/H+)}}=0 \text{ volt}$)

(9-11)، يمكن تحديد النقطة الخاصة بقطب الهيدروجين

القياسي، وهذه النقطة تمثل معدل التفاعل المتبادل للقطب ($i_{\text{O(H/H+)}}$)

معبرا عنها بوحدات ($\text{moles/cm}^2/\text{sec}$) ويجب ان نلاحظ انه

لا توجد محصلة تفاعل هنا حيث ان معدلات الاكسدة تساوي



وبالامكان التعبير عن معدل التفاعل المتبادل بكثافة التيار

Exchange current density حيث انه يتحرر الكترولان عند

عند اكسدة جزيئة الهيدروجين ويستهلك الكترولان عند اختزال أيونا الهيدروجين.

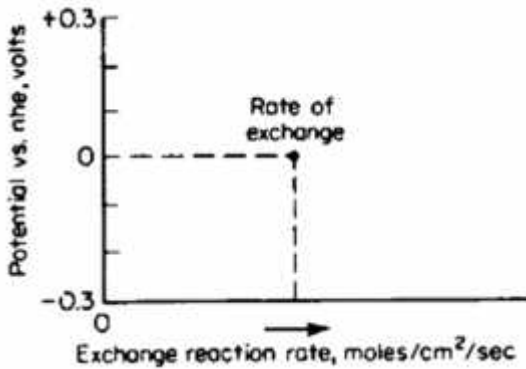


Figure 9-11 Hydrogen-hydrogen-ion exchange on platinum.

ويمكن اشتقاق العلاقة بين معدل التفاعل المتبادل وبين كثافة التيار المتبادل من قانون فاراداي:

$$r_{\text{oxid}} = r_{\text{red}} = \frac{i_0}{nF} \quad (9.10)$$

where r_{oxid} and r_{red} are the equilibrium oxidation and reduction rates and i_0 is the exchange current density; n and F have been defined previously.

وتتغير قيمة كثافة التيار المتبادل Exchange current density (i_0) بتغير معدن قطب،
وكما مبين في الشكل (9-12)

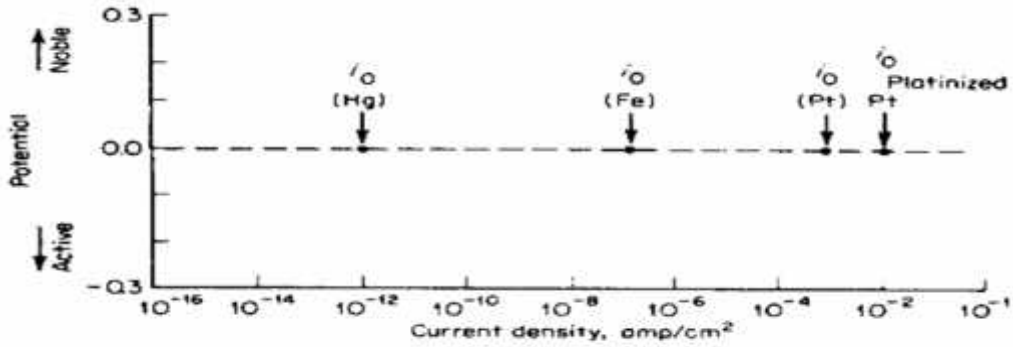


Figure 9-12 Hydrogen-hydrogen-ion exchange current densities.

(9-2) يظهر القيم العملية لبعض التفاعلات، ومنها يظهر ان قيمة التيار المتبادل على عدة عوامل أهمها نوع التفاعل وكذلك مادة القطب ودرجة الحرارة وخشونة السطح والشوائب. ولا توجد طريقة نظرية دقيقة لقياس كثافة التيار المتبادل وانما يجب أن تقاس عمليا

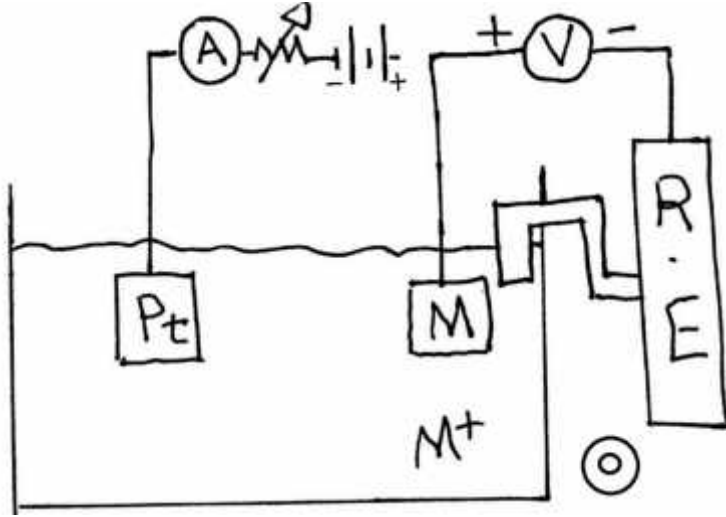
Table 9-2 Exchange current densities

Reaction	Electrode	Solution	i_0 , A/cm ²
$2H^+ + 2e = H_2$	Al	2N H ₂ SO ₄	10^{-10}
$2H^+ + 2e = H_2$	Au	1N HCl	10^{-6}
$2H^+ + 2e = H_2$	Cu	0.1N HCl	2×10^{-7}
$2H^+ + 2e = H_2$	Fe	2N H ₂ SO ₄	10^{-9}
$2H^+ + 2e = H_2$	Hg	1N HCl	2×10^{-12}
$2H^+ + 2e = H_2$	Hg	5N HCl	4×10^{-11}
$2H^+ + 2e = H_2$	Ni	1N HCl	4×10^{-6}
$2H^+ + 2e = H_2$	Pb	1N HCl	2×10^{-13}
$2H^+ + 2e = H_2$	Pt	1N HCl	10^{-5}
$2H^+ + 2e = H_2$	Pd	0.6N HCl	2×10^{-4}
$2H^+ + 2e = H_2$	Sn	1N HCl	10^{-8}
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	Au	0.1N NaOH	5×10^{-13}
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	Pt	0.1N NaOH	4×10^{-13}
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	Pt		2×10^{-1}
$Ni = Ni^{2+} + 2e$	Ni	0.5N NiSO ₄	10^{-6}

Activation Polarization الاستقطاب التنشيطي

اوسع نركب الخلية الكهروكيميائية التالية:

في الحالة \odot نصل نصف خلية المعدن (M) في محلول ايوناتها عن قطب البلاتين الثانوي (Auxiliary electrode) كهربائياً، ونربطها مع قطب قياسي (Reference Electrode)



وهنا يقرأ الفولتметр قيمة فرق الجهد

بين المعدن وبين القطب القياسي (R.E)

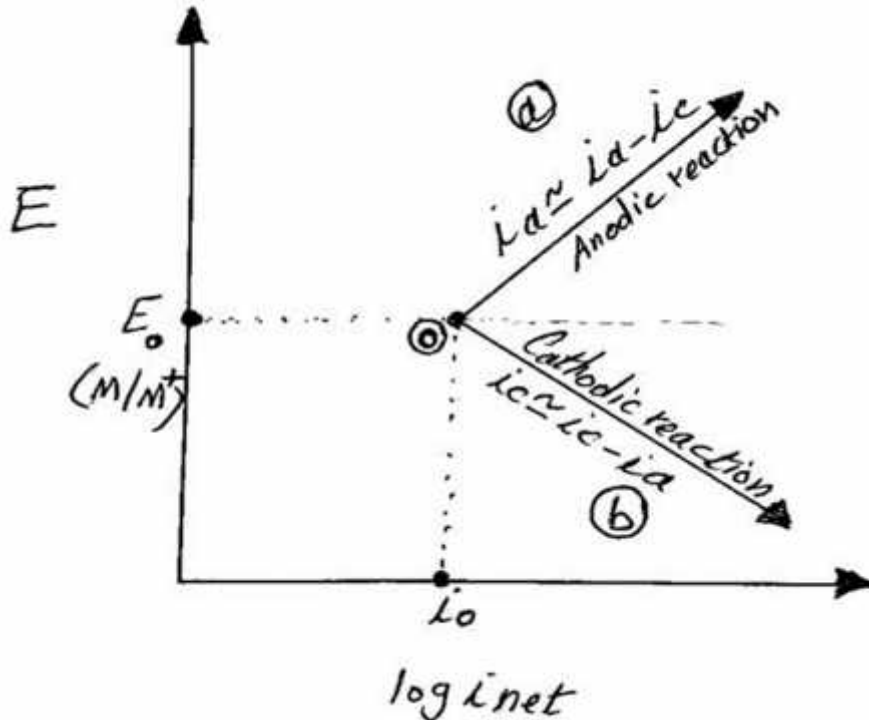
والذي يساوي بدوره قيمة جهد

المعدن القياسي $E_{O(M/M^+)}$

ويقابلها قيمة التيار المتبادل

. Exchange Current ($i_{O(M/M^+)}$)

ويمكن تمثيل هذه الحالة في العلاقة التالية بين الجهد E والتيار i



في الحالة (a) تُربط نصف خلية المعدن (M) في محلول ايوناتها مع قطب البلاتين الثانوي عبر مصدر قدرة لتيار مستمر D.C (مثل مجموعة بطاريات) ومقاومة متغيرة Rheostat للتحكم بشدة التيار واميتير على التوالي. ويتصل المعدن بالقطب الموجب للبطاريات. وجود مصدر القدرة بهذا الشكل يسبب سحب لالالكترونات من المعدن ونقلها لقطب البلاتين

المساعد مما يسبب خروج المعدن

Equilibrium

Anodic Polarization



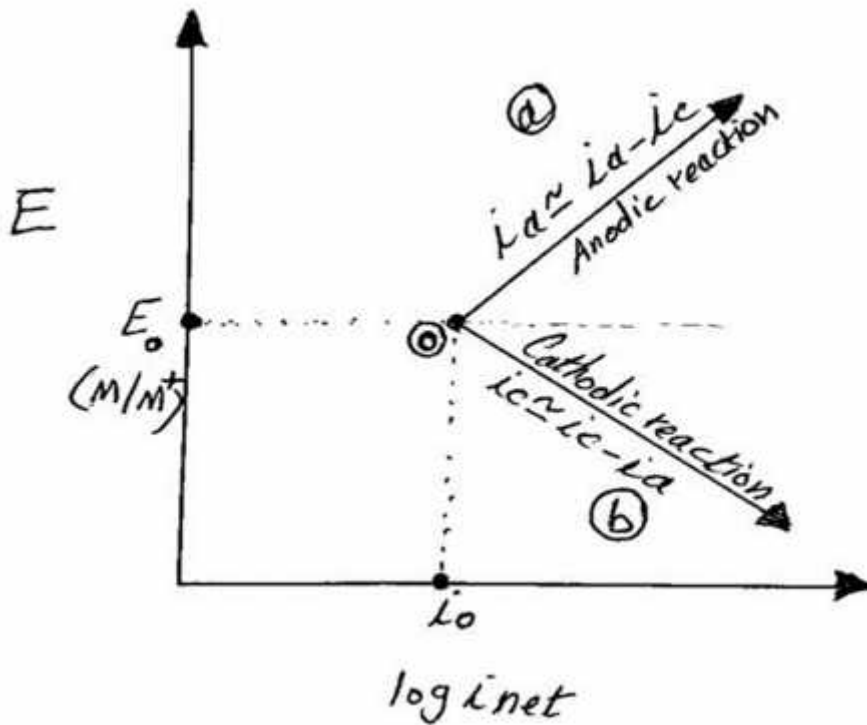
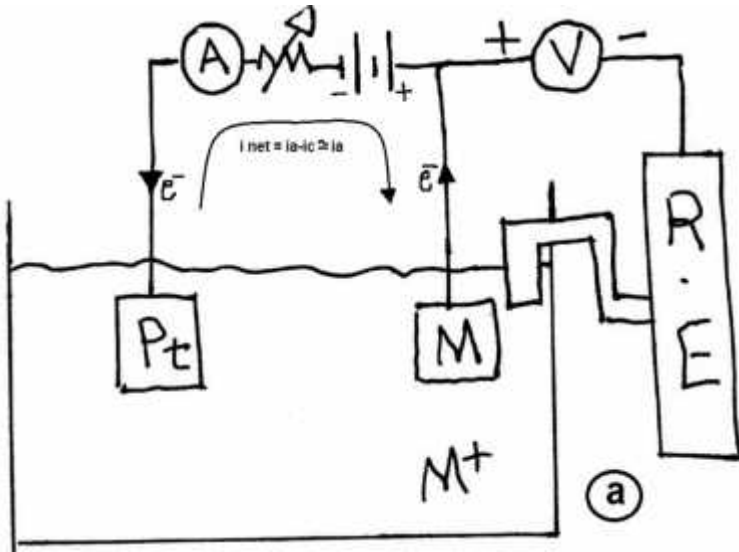
الكاثودي له $(M^+ + e^- \rightarrow M)$

قيمة محصلة التيار i_{net} انودية،

ويمر هنا التيار الانودي باتجاه معاكس

لحركة الالكترونات. ويتم التحكم بشدة

التيار الانودي بالتحكم بقيمة المقاومة المتغيرة.

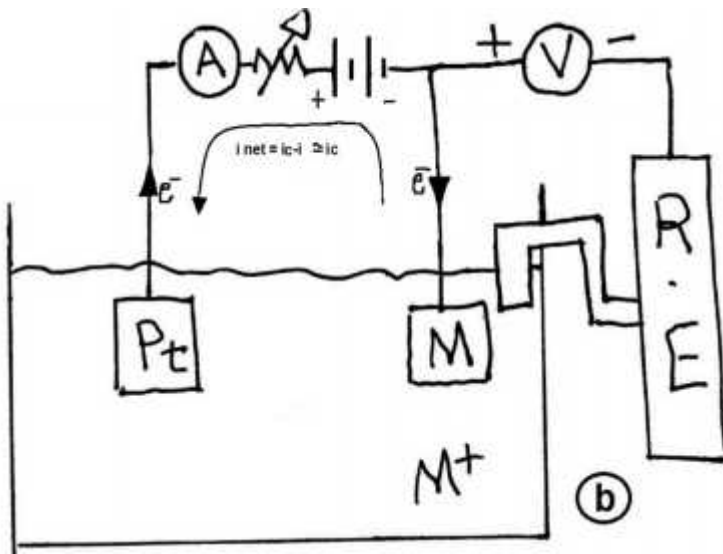


(b) نقلب قطبية مصدر القدرة بحيث يتصل المعدن بالقطب السالب للبطاريات. وجود مصدر القدرة بهذا الشكل يسبب سحب لالالكترونات من القطب المساعد (البلاتين) ونقلها

(M)، مما يسبب خروج المعدن

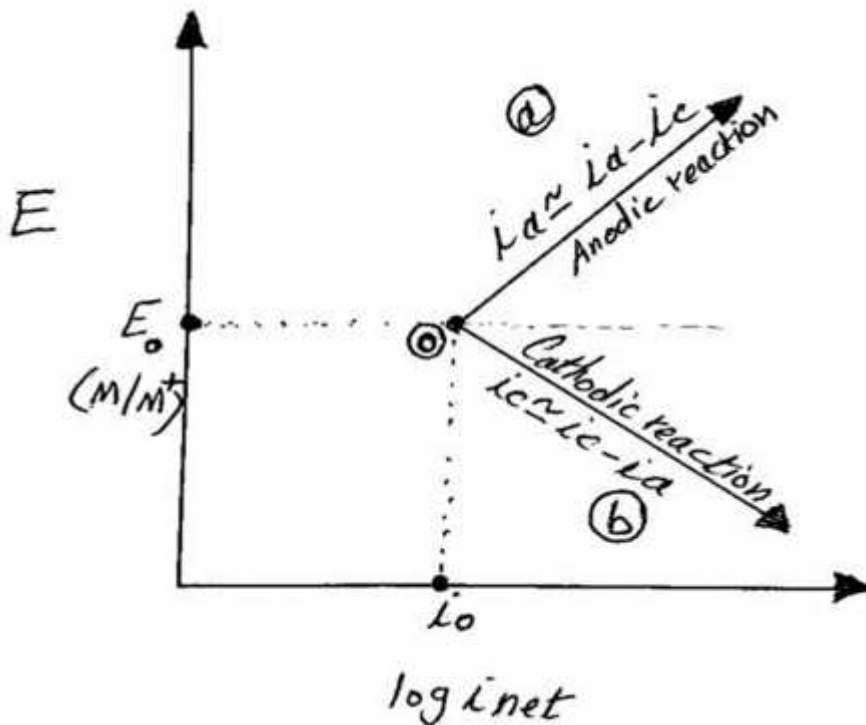
Equilibrium

Cathodic Polarization



الانودي له $(M^+ + e^- \rightleftharpoons M)$

قيمة محصلة التيار i_{net} كاثودية، ويمر هنا التيار الكاثودي باتجاه معاكس



$$\text{Anodic Polarization } (a) = E_a - E_0 = \alpha_a * \log (i_a / i_0)$$

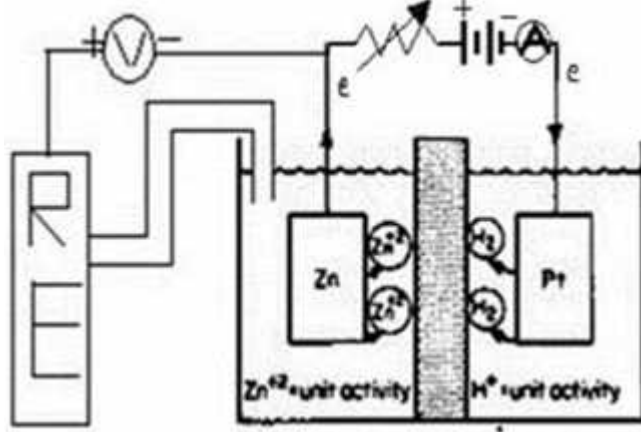
$$\text{Cathodic Polarization } (c) = E_c - E_0 = - \alpha_c * \log (i_c / i_0)$$

α_a and α_c are the slope and Their unit are volt

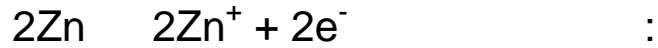
Concentration Polarization الاستقطاب التركيزي

وهو انخفاض تركيز الايونات القريبة من الكاثود نتيجة استهلاكها اثناء الاختزال بمعدل عالي عليه، وبحيث لا تستطيع الية الانتشار تعويضها. ويحدث الاستقطاب التركيزي على الكاثود فقط.

ولا يحدث الاستقطاب التركيزي على الانود لوجود تجهيز غير محدود لأيونات الانود

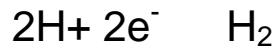


مثلا في الخلية اعلاه، عند التوصيل سيتأكسد الزنك الى أيوناته في المحلول، حسب التفاعل



الالكترونات عبر الدائرة الخارجية الى الكاثود (البلاتين) وستختزل ايونات الهيدروجين الى

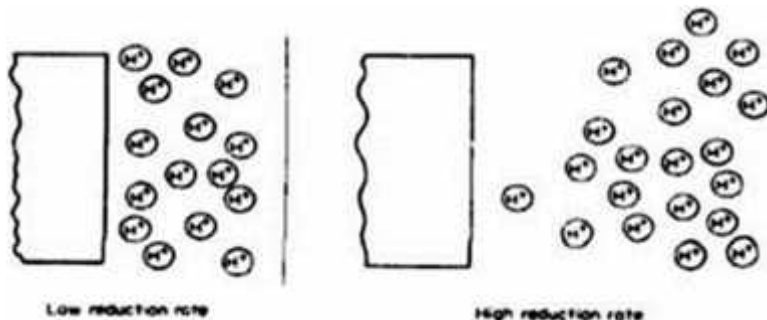
ذرات هيدروجين على سطحه حسب التفاعل الكاثودي:



اذا كان معدل الاختزال قليل فإن توزيع أيونات الهيدروجين في المحلول المجاور لسطح الكاثود سيبقى متجانسا نسبيا (كما في الجزء الايسر من الشكل).

عالية، فإن المحلول المجاور للكاثود سيكون فقيرا بأيونات الهيدروجين

نتيجة استهلاكها بسرعة اكبر من سرعة انتشار ايونات الهيدروجين من المناطق البعيدة لتعويضها (كما في الجزء الايمن).



Limiting Rate وهو:

كثافة التيار المحدد (i_L) Limiting Current Density وهو أعلى معدل اختزال ممكن للنظام. وهو يساوي:

$$i_L = \frac{DnFC_B}{x} \quad (9.12)$$

حيث أن D هي معامل انتشار الايونات و C_B هي تركيز الايونات في عموم المحلول و x هي سمك طبقة الانتشار (والتي تقل بزيادة سرعة حركة المحلول ودرجة حرارته).

إذا افترضنا عدم وجود الاستقطاب التنشيطي، فإن الاستقطاب التركيزي (c) يساوي:

$$\eta_c = 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

حيث أن ($c = E_c - E_0$).

من المعادلة اعلاه، إذا اقترب التيار الكاثودي i من قيمة i_L فإن المقدار بين القوسين سيكون صفرا ولو غار يتمه مالا نهاية، أي سيكون الاستقطاب التركيزي عالي جدا وكما في الشكل التالي:

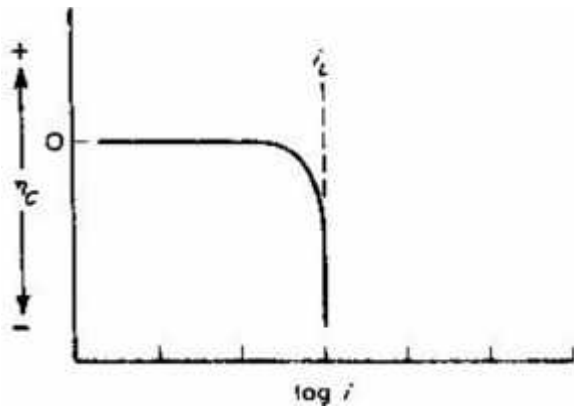


Figure 9-15 Concentration polarization curve (reduction process).

أما إذا كان التيار الكاثودي قليل، فإن المقدار بين القوسين سيكون واحدا ولو غار يتمه صفرا، أي سيكون الاستقطاب التركيزي صفرا.

- (x) كثافة التيار المحدد (i_L) بزيادة تركيز المحلول (C))
 (والتي بدورها تقل بزيادة سرعة حركة المحلول ودرجة حرارته) وحسب المعادلة (9.12)
 (9.16) ادناه يوضح ذلك.

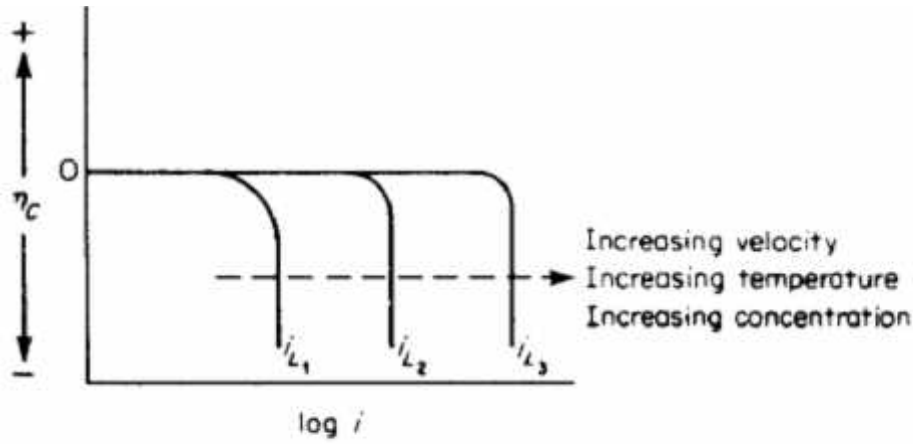


Figure 9-16 Effect of environmental variables on concentration polarization curve.

Combined Polarization

- ان الافتراض اعلاه هو مجرد افتراضا نظريا استخدم لفهم الموضوع، لأنه لا يمكن حدوث استقطابا تركيزيا بدون وجود استقطابا تنشيطيا. لانه في البداية (عند قيم تيار كاثودي قليلة يكون الاستقطاب الموجود هو من النوع التنشيطي فقط، لكن عند قيم تيار كاثودي عالية (قريبة من i_L) سيكون الاستقطاب المهيمن هو من النوع التركيزي (شكل 9-17).
 سيكون حاصل جمع الاستقطاب التنشيطي (a) مع الاستقطاب التركيزي (c) :

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c \quad (9.14)$$

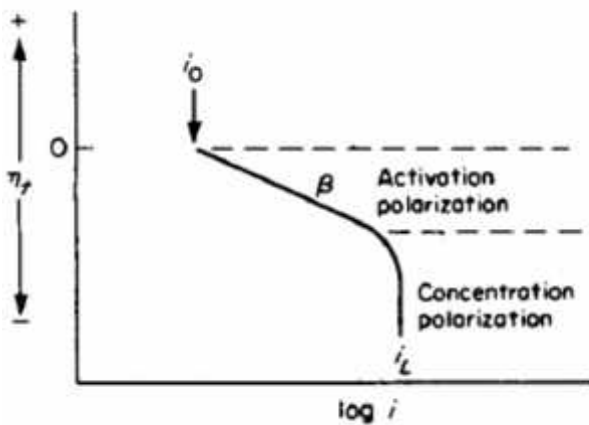


Figure 9-17 Combined polarization curve—activation and concentration polarization.

و كما ذكرنا سابقا، فإن الاستقطاب التركيبي (c) لا يحدث على قطب الانود، ولهذا فإن

$$T (\text{Anodic}) = a \quad \text{الاستقطاب الكلي عليه هو استقطابا تنشيطيا أي أن:}$$

بينما الاستقطاب الكلي على الكاثود هو مجموع الاستقطاب التنشيطي مع الاستقطاب التركيبي

$$T (\text{Cathodic}) = a + c \quad (9.14)$$

Mixed Potential Theory نظرية الجهد المختلط

تستند هذه النظرية على فرضيتين وهما:

- 1- أن أي تفاعل كهروكيميائي يمكن أن يقسم إلى تفاعلين أو أكثر من تفاعلات التأكسد والاختزال.
- 2- عدم وجود محصلة تراكم للشحنات الكهربائية خلال التفاعل الكهروكيميائي، لأن معدل التأكسد يساوي معدل الاختزال.

ومن أهم تطبيقاتها هي الاقطاب المختلطة Mixed Electrodes .

Mixed Electrode هو القطب (عينة) الذي هو بالتماس مع تفاعلي

للتوضيح نأخذ المغمور في حامض الهيدروكلوريك في هذا الـ سيتآكل

الزنك في حامض الهيدروكلوريك، ويمكن تمثيل التفاعلات الكهروكيميائية لهذا النظام بالشكل التالي

(9-18):

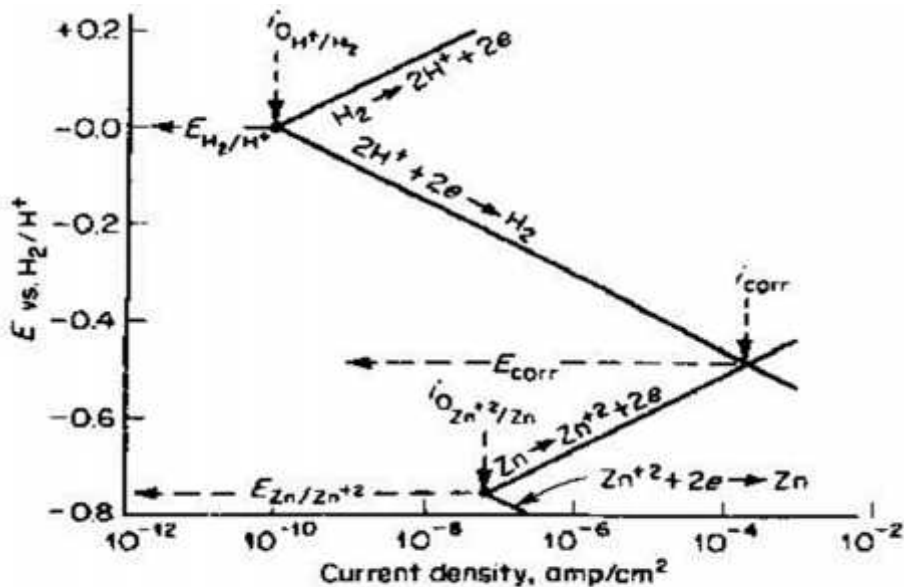


Figure 9-18 Electrode kinetic behavior of pure zinc in acid solution, shown schematically

هذا الشكل تم بناؤه بأعتماد تفاعلات معدن الزنك المغمور في محلول ايوناته والذي يمثله جهد $E (Zn/Zn^+)$ وكثافة التيار المتبادل للزنك $i_0(Zn/Zn^+)$ ، و تفاعلات قطب الهيدروجين على

والنقطة الوحيدة في هذا النظام التي يتساوى فيها معدل التأكسد الكلي مع معدل الاختزال الكلي هي Mixed وفيها الجهد والتيار هما E_{corr} ، i_{corr} ، وفي هذه النقطة يكون معدل تآكل الزنك يساوي معدل اختزال الهيدروجين معبر عنهما بكثافة التيار.

i_{corr} هو كثافة تيار التآكل ويمثل معدل تآكل الزنك كذلك يمثل معدل تحرر غاز الهيدروجين.

إذا كانت قيم ال i_0 وكثافة التيار المتبادل i_0 للنظام معلومة فيمكن تخمين معدل تآكل الزنك في حامض الهيدروكلوريك.

آخر وهو معدن الحديد في حامض الهيدروكلوريك المخفف، في الشكل (9-19).

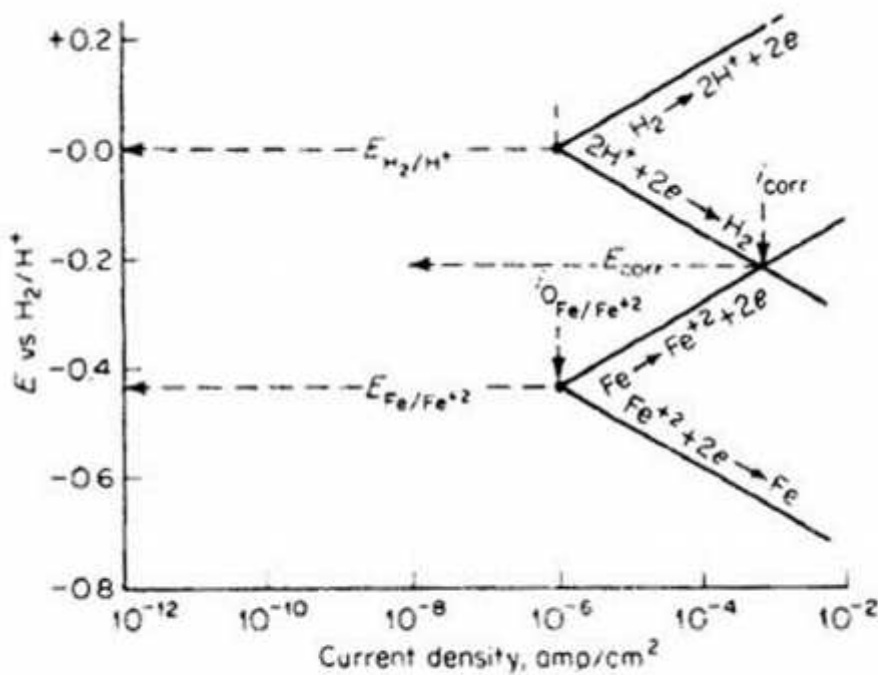


Figure 9-19 Schematic representation of electrode kinetic behavior of pure iron in acid solution.

على الرغم من أن الجهد الكهروكيميائي (E_0) للحديد (-0.44 volt) هو أعلى من الزنك (-0.76volt) ، لكن معدل التآكل للحديد هو أعلى من الزنك في نفس الوسط. وسبب ذلك هو تدني كثافة التيار المتبادل i_0 لتفاعل اختزال الهيدروجين على سطح الزنك بالمقارنة مع قيمته على سطح

الحديد. وهذا يثبت أنه لا يمكن استخدام الجهد الكهروكيميائي والطاقة الحرة كمؤشر وحيد لمعدل التآكل وإنما هنالك مؤشرات أخرى وأهمها طبيعة

الانظمة التآكلية في الشكلين السابقين (9-18 & 9-19) تمثل ابسط انواع انظمة التآكل، والتي هي عبارة عن عينة معدنية تكون بالتماس مع نظام منفرد من (-) .

الظروف الحقيقية للتآكل، فإن وسط environment التآكل يكون اكثر تعقيدا أي انظمة متعددة من (-) :

M في محلول حامضي يحتوي احد املاح الحديدك (Ferric Salt). هذا النظام م تمثيله بالشكل (9-20):

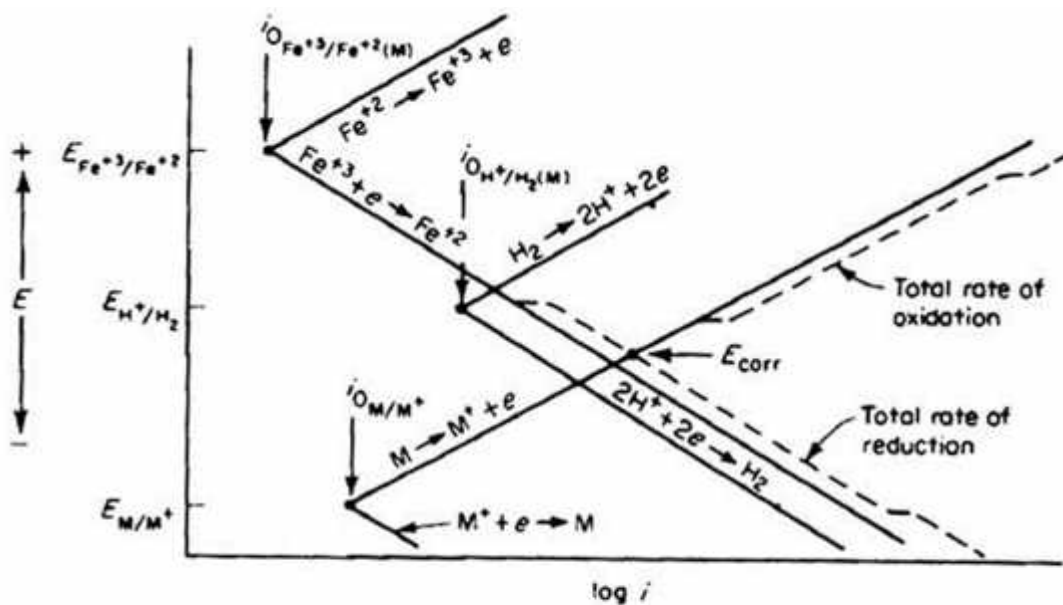


Figure 9-20 Behavior of metal M in acid solution containing ferric salts showing determination of E_{corr} .

لاحظ بأنه هنالك ثلاثة جهود ائزان (E) لثلاثة انظمة عكوسية وهي:

- 1- metal-metal ion.
- 2- Hydrogen gas – Hydrogen ion.
- 3- Ferric ion – Ferrous ion.

وهنا وحسب نظرية الجهود المختلطة فإن المعدل الكلي للتأكسد يجب أن يساوي المعدل

المعدل الكلي للتأكسد يستحصل من جمع تيارات التأكسد المنفردة لكل من (تآكل المعدن وتأين الهيدروجين وتأكسد أيونات الحديدوز) عند جهود ثابتة. وكما في الشكل نلاحظ ان معدل التأكسد

الكلية هو نفسه معدل تآكل المعدن قبل الوصول لجهد الاتزان للهيدروجين (E_{H^+/H_2}) الوصول له يضاف معدل تأكسد الهيدروجين اليه وعند الوصول الى ($E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}$) يضاف معدل تأكسد أيونات الحديدوز اليهما.

وينفس الطريقة يتم إيجاد المعدل الكلية للاختزال بجمع تيارات الاختزال المنفردة لكل من (اختزال أيونات الحديدية واختزال أيونات الهيدروجين واختزال أيونات المعدن).

النقطة التي يتساوى فيها معدل التآكل الكلية مع معدل الاختزال الكلية تمثل جهد التآكل E_{corr}

يمكن تطبيق مبدأ (الجهد المختلط) اعلاه نفسه على المعدن المغمور في محلول حامضي يحتوي على أكثر من عامل مؤكسد كأيونات الحديدية والنحاسيك والاكسجين. كما يمكن تطبيقه على معدنين مختلفين متصلين مغمورين في نفس المحلول.

جميع الامثلة السابقة تناولت أنظمة معرضة للاستقطاب التنشيطي Activation Polarization.

ويمكن تطبيق نفس المبدأ على الأنظمة التي واحد أو أكثر من تفاعلات اختزالها التركيزي Concentration Polarization. كما في المثال المبين في شكل (9-23)، والذي يتضمن

(M) وحيث أن تفاعل الاختزال مد

التركيزي).

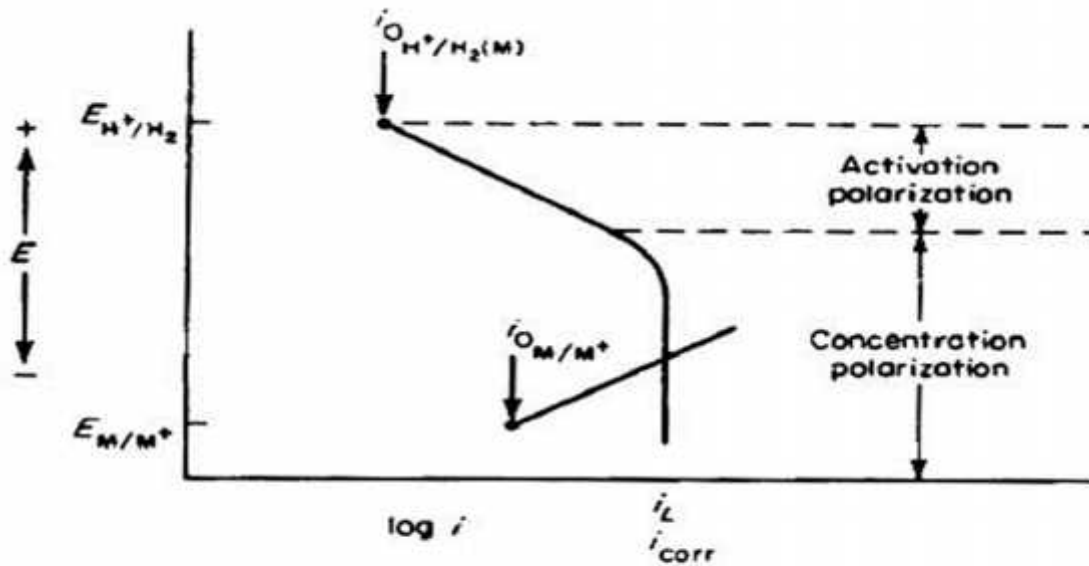


Figure 9-23 Corrosion of metal M under reduction-diffusion control.

في هذا المثال يتعرض المعدن لتفاعل انودي (تآكل)

$$\eta_{\text{diss}} = \beta \log \frac{i}{i_o} \quad (9.15)$$

بينما التفاعل الكاثودي (الاختزال) يحدث حسب المعادلة:

$$\eta_{\text{red}} = -\beta \log \frac{i}{i_o} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (9.16)$$

في البداية معدل اختزال ايونات الهيدروجين محكومة بالاستقطاب التنشيطي، اما عند تيارات اختزال اعلى فتكون محكومة بالاستقطاب التركيزي.

معدل التآكل لهذا النظام (i_{corr}) يساوي (i_L) ، وكما مر سابقا فيمكن ايجاده من تقاطع خطوط معدل

Passivity

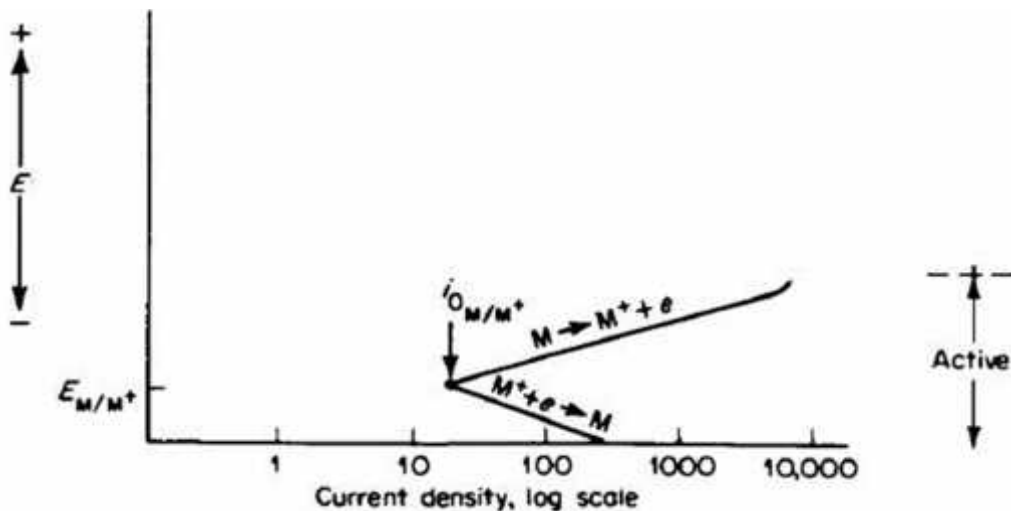
هو تحول بعض المعادن والسبائك من الحالة الفعالة Active الى Passive

لتغطيتها بغشاء رقيق وصلد وملتصق بالسطح ناتج عن التأكسد في ظروف معينة للوسط.

بموجب ذلك نستطيع أن نعبر عن المعادن والسبائك وحسب ظروف الوسط بالتعبيرين التاليين:

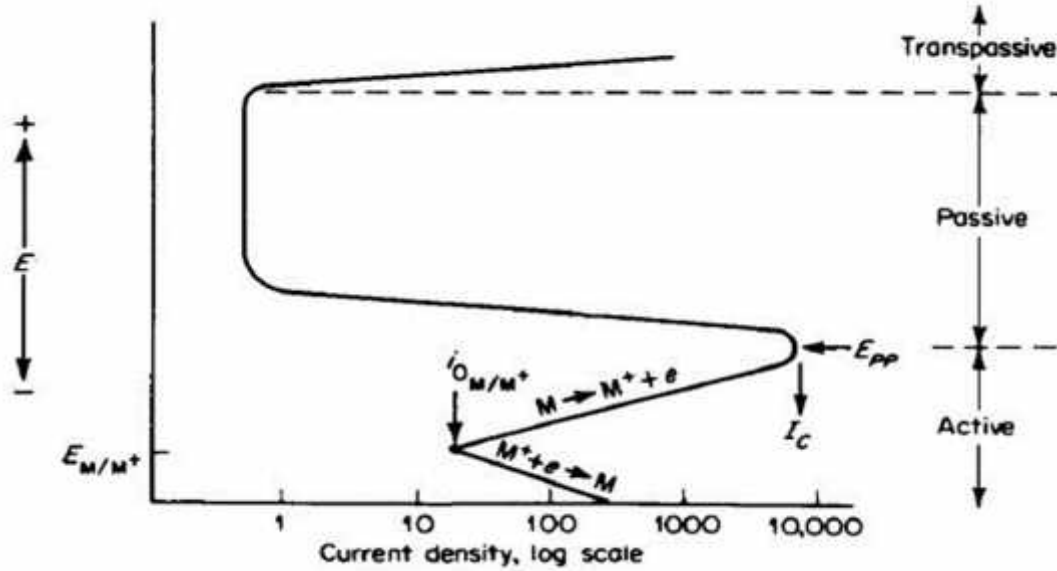
1- Active ، وهي التي لا تتعرض للخمول، ويحتوي منحنى استقطابها الانودي

: Active



Active-Passive وتسمى احيانا بالمعادن الخاملة Passive ، وهي التي

تعاني من التحول ما بين الفعالية والخمول مع تغير ظروف الوسط Environment. ويحتوي منحنى استقطابها الانودي على ثلاث مناطق كما في الشكل التالي:



ان اول من اجرى سلسلة تجارب عن ظاهرة الخمول Passivity هو فارادي سنة 1840 .

حيث لاحظ أنه عند غمر قطعة صغيرة من الحديد او الفولاذ في حامض النتريك

70%

فلن يحدث (9-24A).

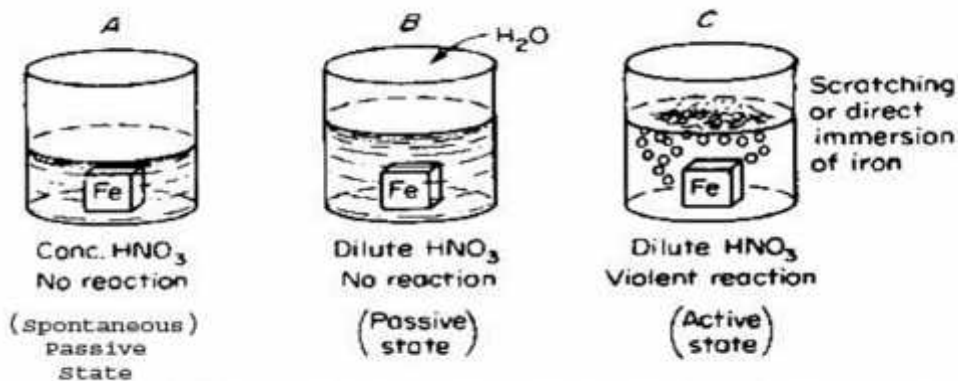


Figure 9-24 Schematic illustration of Faraday's passivity experiments with iron.

و عند تخفيف الحامض بأضافة الماء اليه الى نسبة 50% ، فلن يحدث تغيير (9-24B).

اما اذا خدشت قطعة الحديد فسيحدث تفاعل شديد بذوبان الحديد وتصادد غاز ثاني اوكسيد النيتروجين (9-24C). ونفس هذا التأثير يحدث اذا ادخلت قطعة الحديد مباشرة في حامض النتريك

(A) يمثل حالة الخمول التلقائي Spontaneous Passive وتعني ان الغشاء الاوكسيدي سيعاد بناءه حتى اذا ازيل بالخدش.

(B C) يمثلان ظاهرة التحول، حيث انه في (B) يكون سطح الحديد خاملا Passive (C) فإنه يتحول بشدة الى فعال Active نتيجة للخدش.

معادن الحديد والكروم والنيكل والتيتانيوم وسبائكهما تظهر سلوك التحول (فعال-).

وهناك العديد من المعادن والسبائك الاخرى التي تمتلك هذا السلوك ايضا.

(9-25) يبين السلوك المثالي لمعدن من نوع فعال- Active-Passive .

المعدن في البداية يظهر سلوك المعادن الفعالة Active، حيث انه بزيادة الجهد سوف يزداد معدل التآكل للمعدن لو غاريتميا ، وتسمى هذه المنطقة بالمنطقة الفعالة Active Region.

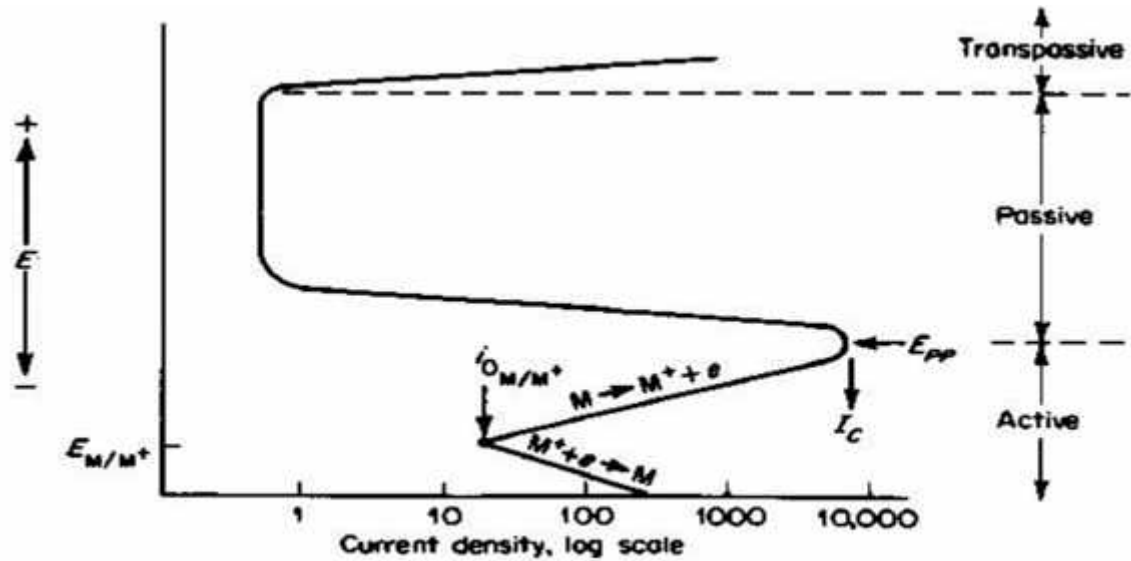


Figure 9-25 Typical anodic dissolution behavior of an active-passive metal.

عند زيادة الجهد لأكثر من ذلك سيقبل معدل التآكل لقيمة قليلة جدا ويبقى غير متأثرا بقيمة الجهد لمدى واسع منه. وهذه المنطقة تسمى بمنطقة الخمول Passive Region.

وأخيرا عند زيادة الجهد لقيم عالية جدا، سيزداد معدل التآكل ثانية مع زيادة الجهد في منطقة تسمى Transpassive Region.

من اهم خواص المعادن الفعالة- Active-Passive هو قيمة اعلى كثافة تيار انودية، والتي تسمى ب كثافة التيار الانودي الحرجة (I_c) Critical Anodic Current Density والتي تقابل جهد Primary Passive Potential E_{pp} .

أن انخفاض معدل التآكل الناتج عن التحول من فعال الى خامل، يحدث تماما فوق قيمة جهد E_{pp} ، وهو ناتج عن تكون الغشاء السطحي.

Transpassive Region والتي يزداد فيها معدل التآكل ثانية مع زيادة الجهد، هو نتيجة لتكسر غشاء الاوكسيدي عند جهد عالي.

(9-26) يبين تأثير زيادة درجة الحرارة وتركيز الحامض على سلوك المعادن الفعالة-Active-Passive.

نلاحظ أن كلا من زيادة درجة الحرارة وتركيز الحامض يزيدان من كثافة التيار الانودي الحرجة (I_c)، ولهما تأثير قليل على جهد الخمول الاول E_{pp} . ويظهر نفس هذا التأثير عند زيادة تركيز ايونات الكلور مع الفولاذ المقاوم للصدأ Stainless Steel.

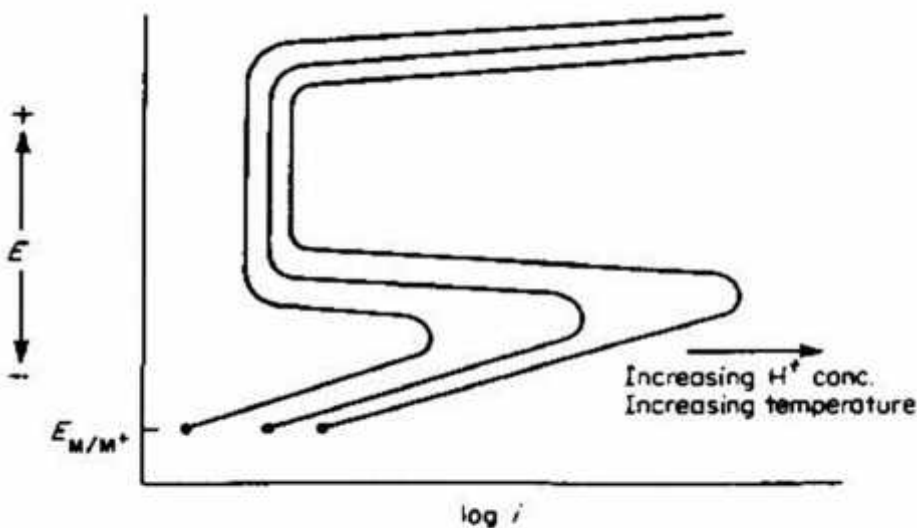


Figure 9-26 Effect of temperature and acid concentration on anodic dissolution behavior of an active-passive metal.

Passive-Active في وسط حامضي مع ثلاث قيم ل i_o .

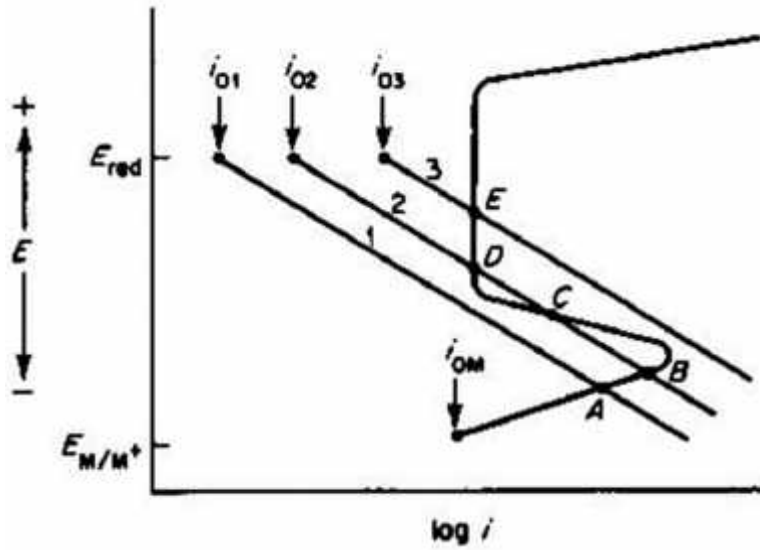


Figure 9-27 Behavior of an active-passive metal under corrosive conditions.

في الحالة الاولى، هنالك نقطة تقاطع مستقرة واحدة (A) وتقع في المنطقة الفعالة، ويلاحظ فيها أن معدل تآكل عالي. (مثل التيتانيوم المغمور في حامض الهيدروكلوريك او الكبريتيك المخففين والذي يتآكل بشدة فيهما ولن يتعرض للخمول).

في الحالة الثانية هنالك ثلاث نقاط تقاطع وهي (B, C & D).

(C) غير مستقرة ولذا فإن النظام لا يستطيع البقاء عندها.

(B & D) ففيهما الحالة مستقرة. النقطة (B)

عالي. بينما النقطة (D) تقع في منطقة الخمول مع معدل واطيء للتآكل. (من الامثلة على ذلك هو الحديد في حامض النتريك المخفف). والانتقال من الخمول الى الفعالية يحدث بسبب تكسر الغشاء.

في الحالة الثالثة هنالك نقطة مستقرة واحدة (E). في مثل هذه الانظمة فإن المعدن او السبيكة يخمل تلقائياً Spontaneous ويبقى خاملاً. وهذا النوع لا يمكن تحويله فعلاً بالخدش ويكون معدل التآكل عنده واطيء جداً. (من الامثلة عليه الفولاذ المقاوم للصدأ والتيتانيوم في محاليل حامضية تحتوي عوامل اكسدة وكذلك الحديد في حامض النتريك المركز). (الحالة A).

من وجهة النظر الهندسية، الحالة الثالثة هي الاكثر فائدة لأن المعدن يخمل تلقائياً ويتآكل بمعدل واطيء جداً. وعلى الرغم ان الخمول في الحالة الثانية ممكن لكنه غير امن بسبب التحولات غير المتوقعة الى فعال عند تضرر الغشاء السطحي وما يسببه من تآكل شديد.

Effect of Oxidizers

1- تأثير

Active فسيزيد معدل التآكل وكذلك

جهد التآكل له. وهذه الزيادة تعتمد على جهد الاتزان للمؤكسد وعلى كثافة التيار المتبادل له والميل () .

اما تأثير عوامل الاكسدة على سلوك التآكل لمعدن فعال-Active-Passive فبيينه الشكل (10-1). (عوامل الاكسدة متعددة فقد تكون ايونات الحديديك او النحاسيك او الكرومات).

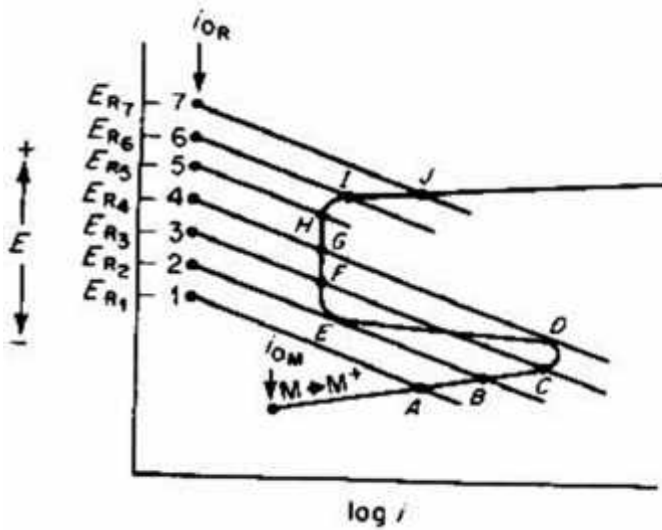


Figure 10-1 Effect of oxidizer concentration on the electrochemical behavior of an active-passive metal.

يظهر زيادة تركيز ايونات العامل المؤكسد على شكل زيادة لجهد الاتزان له. وتم تثبيت كثافة التيار المتبادل له للتسهيل.

بداية (تركيز 1)، يتآكل المعدن (M) في حالة الفعالية Active State بمعدل يساوي (A).

عند زيادة تركيز ايونات العامل المؤكسد من 1 3، يزداد معدل التآكل من (A) (C).

عند التركيز (4) سيحدث انتقال سريع لمعدل التآكل (D)

(G)

عند زيادة تركيز العامل المؤكسد من (4) (5) فسيبقى المعدن بالحالة الخاملة ويبقى معدل

تآكله واطيء وثابت.

اما عند زيادة تركيز العامل المؤكسد اكثر من ذلك فستكون نقطة التقاطع في منطقة ما بعد الخمول Transpassive Region وسيزداد معدل التآكل بسرعة مع زيادة تركيز العامل المؤكسد كما في (6 7).

هذا الشكل يفسر سلوك التحول (فعال-خامل) للحديد او الفولاذ عند غمرهما في حامض النتريك والذي درسه فاراداي.

فعندما يكون حامض النتريك مركزا فسيملك النظام جهدا للاتزان عاليا وستكون نقطة التقاطع كما (5) (H). وعند هذه الظروف فسيعرض الحديد للخمول تلقائيا وسيبقى خاملا (A 9-24).

خفف تركيز حامض النتريك بحيث تكون كلا الحالتين (فعال- خامل) موجودتين (تركيز العامل المؤكسد بين 2 4)، فاذا خدش السطح في هذه الحالة فسيحدث انتقال من الحالة الخاملة الى الحالة الفعالة. وهذا التحليل يقود الى استنتاج قاعدة مهمة وهي " أنه للمحافظة على خمول امن تركيز العامل المؤكسد يجب ان يساوي او اكبر من الحد الادنى الضروري لانتاج الخمول " .

فإن هذا التعريف ينطبق على التركيز (4) .

2- تأثير السرعة Velocity Effect

Active M مغمورا في محلولاً تآكلية، بحيث ان التفاعل

الكاثودي محدد بالانتشار (تحت الاستقطاب التركيزي) كما في الشكل (10-3).

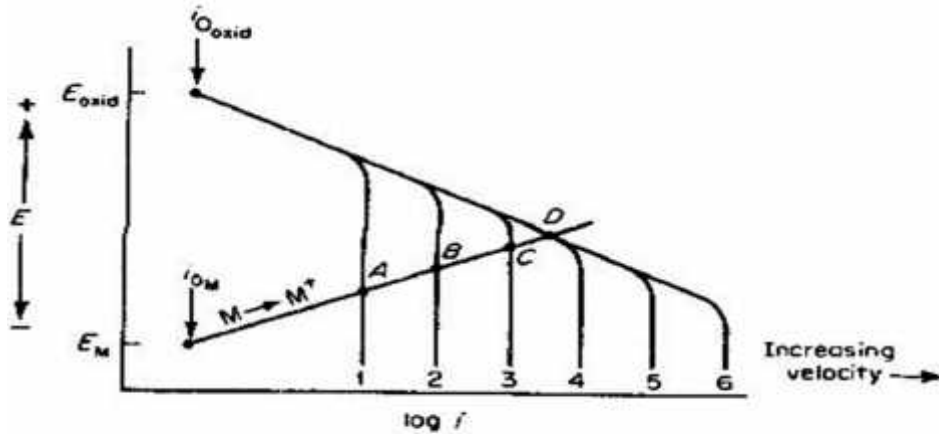


Figure 10-3 Effect of velocity on the electrochemical behavior of a normal metal corroding with a diffusion-controlled cathodic process.

(iL) المنحنيات (1 6) تمثل زيادة كثافة التيار المحدد مع زيادة سرعة حركة المحلول.

(10-4) يمثل العلاقة بين معدل التآكل وسرعة حركة المحلول المأخوذة من الشكل السابق.

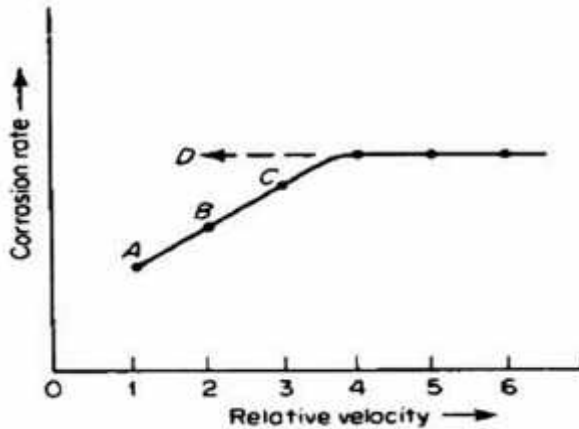


Figure 10-4 Effect of velocity on the corrosion rate of a normal metal corroding under diffusion control.

عند زيادة السرعة من 1 3 سيزداد معدل التآكل من A C . اما عند زيادة اكثر للسرعة فإن التفاعل الكاثودي سيصبح تحت السيطرة التنشيطية. وبالنتيجة فإن معدل التآكل سيصبح مستقلاً عند السرعة العالية.

طردياً على معدل التآكل في الانظمة تحت السيطرة الانتشارية :

ويختفي هذا التأثير عند السرعة العالية. ولا تؤثر على الانظمة تحت السيطرة التنشيطية.

اما تأثير السرعة على المعدن M - Active-Passive ، فهو موضح بالشكلين (10-5)

(10-6). وهنا المعدن (M) يتآكل تحت تأثير السيطرة الانتشارية. والمنحنيات (1 5)

تمثل زيادة كثافة التيار المحدد (i_L) مع زيادة سرعة المحلول.

نلاحظ أنه بزيادة سرعة المحلول يزداد معدل التآكل بالمسار (ABC) 3 فيحدث

سريع من النقطة (C) في المنطقة الخاملة، والذي يعني

انخفاضا شديدا لمعدل التآكل.

الخلاصة: يمكن تحقيق الخمول المطلوب عن طريق زيادة سرعة حركة المحلول في المعادن

-الخاملة في الانظمة تحت السيطرة الانتشارية.

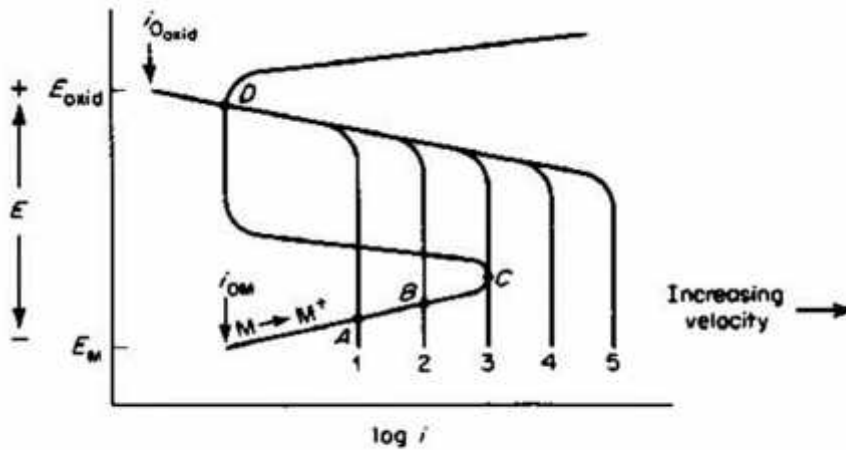


Figure 10-5 Effect of velocity on the electrochemical behavior of an active-passive metal corroding under diffusion control.

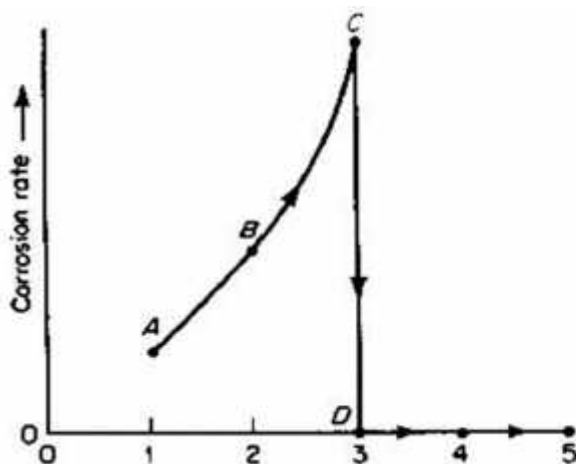


Figure 10-6 Effect of velocity on the corrosion rate of an active-passive metal corroding under diffusion control.

3- التأثير الكلفاني Galvanic Effect

يمكن دراسة التأثير الكلفاني بواسطة (نظرية الجهد المختلط Mixed Potential Theory). وللسهولة نأخذ كمثال زوج مكون من معدن فعال Active مثل الزنك وآخر نبيل Inert البلاتين في محلول حامضي خالي من الهواء.

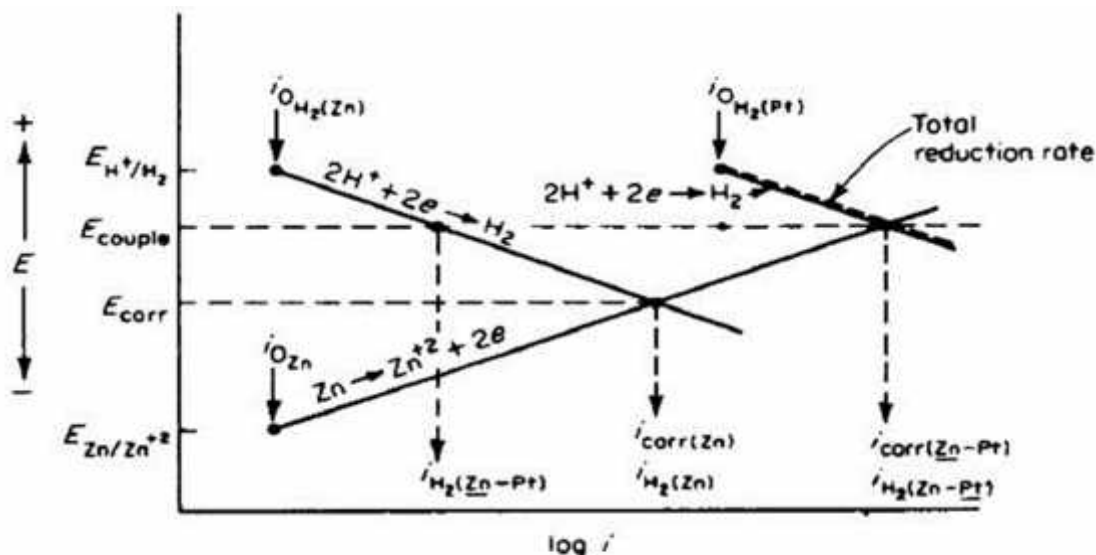


Figure 10-7 Effect of galvanically coupling zinc to platinum.

قبل الازدواج فإن معدل تآكل الزنك منفردا يتحدد بالتقاطع بين منحنيات الاستقطاب لاختزال الهيدروجين وتآكل الزنك وهو يساوي $i_{corr}(Zn)$ ، و يساوي معدل تصاعد الهيدروجين على سطح $i_{H_2}(Zn)$.

اما عند الازدواج (وعندما تكون مساحتي الزنك والبلاتين متساويتين)، سيكون ال لتصاعد الهيدروجين مساويا لمجموع معدلي هذا التفاعل على سطحي كلا الزنك والبلاتين. ولأن كثافة التيار المتبادل للوسط الحامضي على سطح البلاتين $i_{0H_2}(Pt)$ تكون اعلى بكثير منها $i_{0H_2}(Zn)$ ، فإن المعدل الكلي لتصاعد الهيدروجين سيكون مساويا تقريبا تصاعده من سطح البلاتين $i_{H_2}(Zn-P)$ فقط، كما يوضحه الشكل السابق.

وايضا يوضح الشكل السابق أن ازدواج الزنك مع البلاتين يدفع قيمة الجهد المختلط من E_{corr} E_{couple} ، وكذلك تزيد من معدل التآكل من $i_{corr}(Zn)$ $i_{corr}(Zn-Pt)$.

الهيدروجين على سطح الزنك من $i_{H_2}(Zn)$ $i_{H_2}(Zn-P)$.

لا يمكن استخدام سلسلة ال emf لتقدير طبيعة التآكل الكلفاني، لأنها تعتمد الجهود القياسية أي الطاقة الحرة، أي انها لاتأخذ مسار التفاعل او ظروف السطح بالاعتبار.

أن مسار التفاعل والذي تحدده ظروف السطح تمثله كثافة التيار المتبادل i_0 ، وهو ما رتبت به السلسلة الكلفانية.

لتوضيح ذلك لنقارن بين موقعي البلاتين والذهب في سلسلتي Galvanic emf. نلاحظ أن جهد الاتزان للذهب اعلى منه للبلاتين في سلسلة ال emf ، بينما في اغلب السلاسل الكلفانية يقع البلاتين اعلى من الذهب.

Table 3-2 Galvanic series of some commercial metals and alloys in seawater

↑ Noble or cathodic	
	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	[Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
	[Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
	[18-8 Mo stainless steel (passive)
	[18-8 stainless steel (passive)
	[Chromium stainless steel 11-30% Cr (passive)
	[Inconel (passive) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	[Nickel (passive)
	Silver solder
	[Monel (70 Ni, 30 Cu)
	[Cupronickels (60-90 Cu, 40-10 Ni)
	[Bronzes (Cu-Sn)
	[Copper
	[Brasses (Cu-Zn)
	[Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	[Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
	[Inconel (active)
	[Nickel (active)
	Tin
	Lead
	Lead-tin solders
	[18-8 Mo stainless steel (active)
	[18-8 stainless steel (active)
	Ni-Resist (high Ni cast iron)
	Chromium stainless steel, 13% Cr (active)
	[Cast iron
	[Steel or iron
	2024 aluminum (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
	Cadmium
	Commercially pure aluminum (1100)
	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys
↓ Active or anodic	

galvanic series listed in Table 3-2 yields a more accurate prediction of galvanic relationships than the emf series. Table 3-2 is based on potential measurements and galvanic corrosion tests in unpolluted seawater conducted by The International Nickel Company at Harbor Island, N.C.

Table 3-1 Standard emf series of metals

	Metal-metal ion equilibrium (unit activity)	Electrode potential vs. normal hydrogen electrode at 25°C, volts
↑ Noble or cathodic	Au-Au ⁺³	+1.498
	Pt-Pt ⁺²	+1.2
	Pd-Pd ⁺²	+0.987
	Ag-Ag ⁺	+0.799
	Hg-Hg ₂ ⁺²	+0.788
	Cu-Cu ⁺²	+0.337
	H ₂ -H ⁺	0.000
	Pb-Pb ⁺²	-0.126
	Sn-Sn ⁺²	-0.136
	Ni-Ni ⁺²	-0.250
	Co-Co ⁺²	-0.277
	Cd-Cd ⁺²	-0.403
	Fe-Fe ⁺²	-0.440
	Cr-Cr ⁺³	-0.744
	Zn-Zn ⁺²	-0.763
	Al-Al ⁺³	-1.662
	Mg-Mg ⁺²	-2.363
	Na-Na ⁺	-2.714
↓ Active or anodic	K-K ⁺	-2.925

(10-8) مقارنة بين زوجي (الزنك-ذهب) و (الزنك-بلاتين). كما ذكرنا سابقا ان كثافة التيار المتبادل للهيدروجين على سطح الزنك قليلة جدا وبالنتيجة فأن معدل تصاعد الهيدروجين في كلا الزوجين الكلفانيين سيكون اقله مساويا لمعدله من على سطح البلاتين والذهب.

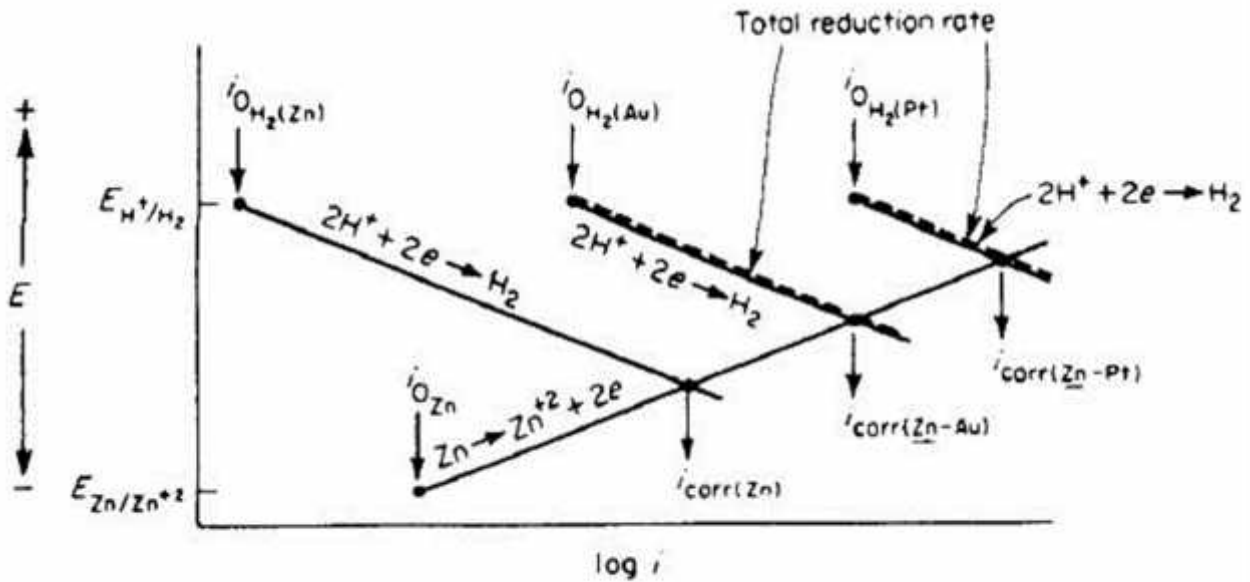


Figure 10-8 Comparison of zinc-platinum and zinc-gold galvanic couples.

من الشكل اعلاه فأن كثافة التيار المتبادل للهيدروجين على سطح البلاتين $i_{O(Pt)}$ اعلى منه على سطح الذهب $i_{O(Au)}$. فإذا اخذنا مساحات متساوية من (الذهب والزنك) و(البلاتين والزنك) فأن زيادة معدل التآكل للزوج الثاني اعلى منه للاول.

الزنك المنفرد يتآكل بمعدل يساوي $i_{corr(Zn)}$ وعند اتصاله بالذهب يزداد الى $i_{corr(Zn-Au)}$ اتصاله بالبلاتين يزداد الى $i_{corr(Zn-Pt)}$.

وسبب شدة التأثير الكلفاني للبلاتين مقارنة مع الذهب ليس له علاقة بجهد الاتزان لهما وانما بالفرق بكثافة التيار المتبادل بينهما.

التآكل في الزوج الكلفاني المكون من معدن فعال وآخر نبيل (في الامثلة السابقة) يمثل ابسط

هناك حالة اخرى وهي سلوك التآكل لمعدنين فعالين (M) (N) ، كما يوضحه شكل (9-10)

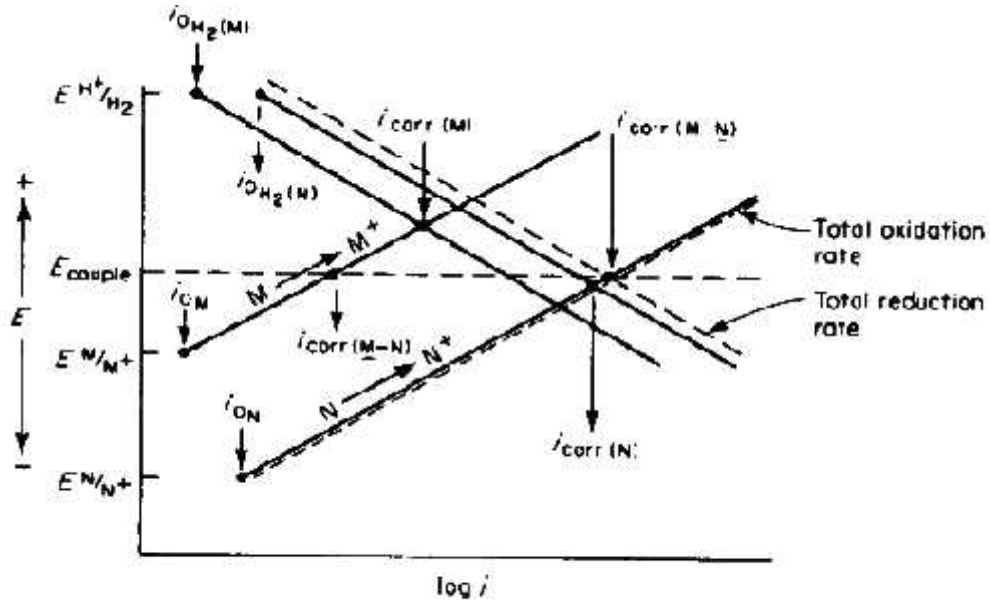


Figure 10-9 Galvanic couple between two corroding metals.

(M) له جهد اتران اعلى من (N)

اذا تم ازدواجهم بمساحة متساوية سينخفض معدل تآكل (M) ويزداد $i_{corr(M-N)}$

(N) $i_{corr(N)}$ $i_{corr(M-N)}$

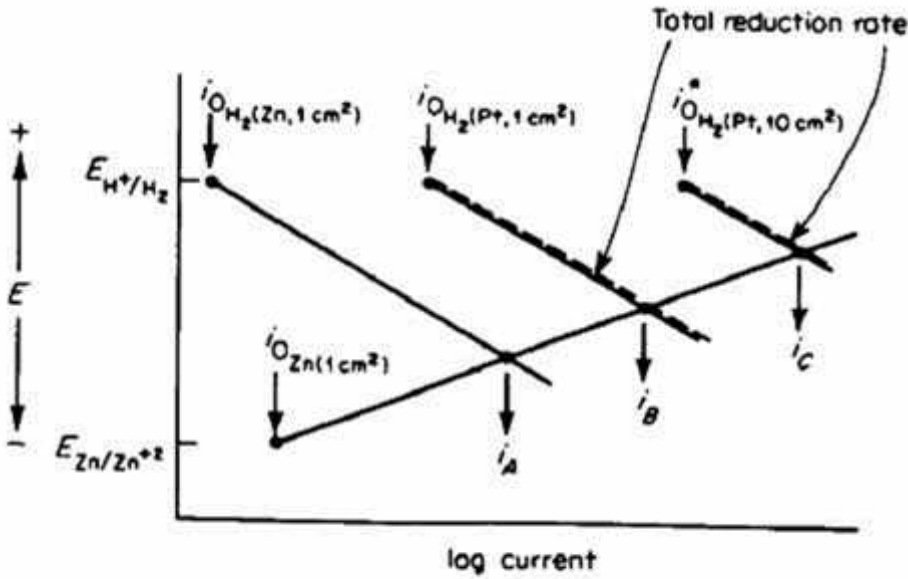


Figure 10-10 Effect of cathode-anode area ratio on galvanic corrosion of zinc-platinum couples.

(10-10) يوضح تأثير مساحة الكاثود على سلوك الزوج الكلفاني المكون من الزنك والبلاتين.

في هذه الحالة يستخدم التيار Current بدلا من كثافة التيار Current Density .
قبل الازدواج فإن قطعة من الزنك مساحتها (1 cm^2) يساوي (iA).

وهنا بما ان المساحة هي (1 cm^2) فإن التيار يساوي كثافة التيار.

اذا تم ازدواج قطعة الزنك مع قطعة بلاتين مساحتها (1 cm^2) ايضا، فإن معدل تآكل الزنك سيساوي (iB). وكذلك فإن التيار يساوي كثافة التيار.

اما اذا افترضنا ان مساحة قطعة البلاتين تساوي (10 cm^2) وتم رسم سلوكها بموجب التيار بعد ضرب كثافة التيار بالمساحة فيكون التيار التبادلي للكاثود (i^*_o) والذي يكون عشرة اضعاف قيمته (1 cm^2) .

اذن زيادة مساحة الكاثود تزيد من التيار التبادلي له. والتي تسبب زيادة معدل التآكل للزوج بزيادة (iC).

مما تقدم نستنتج ما يلي:

- 1- في اي زوج كلفاني فإن المعدن ذو جهد الاتزان الاقل سيتسرع معدل تأكله ليكون انود ، والاخر ذو جهد الاتزان الاعلى سيتباطء معدل تأكله ويكون كاثود.
- 2- سلوك التآكل للزوج الكلفاني يعتمد على جهد الاتزان للاقطاب (E) وعلى كثافة التيار المتبادل (i) وعلى الميل () وعلى المساحة النسبية للقطبين (A cathode/A anode).

هنالك حالتان:

_____ : اذا كان جهد الخمول الاولي E_{pp} للمعدن الخامل في الزوج اقل من جهد الاتزان $E_{(H^+/H)}$ ومثال على ذلك هو سلوك التآكل للتيتانيوم في وسط حامضي قبل وبعد ازدواجه للبلاتين وكما في الشكل (10-11).

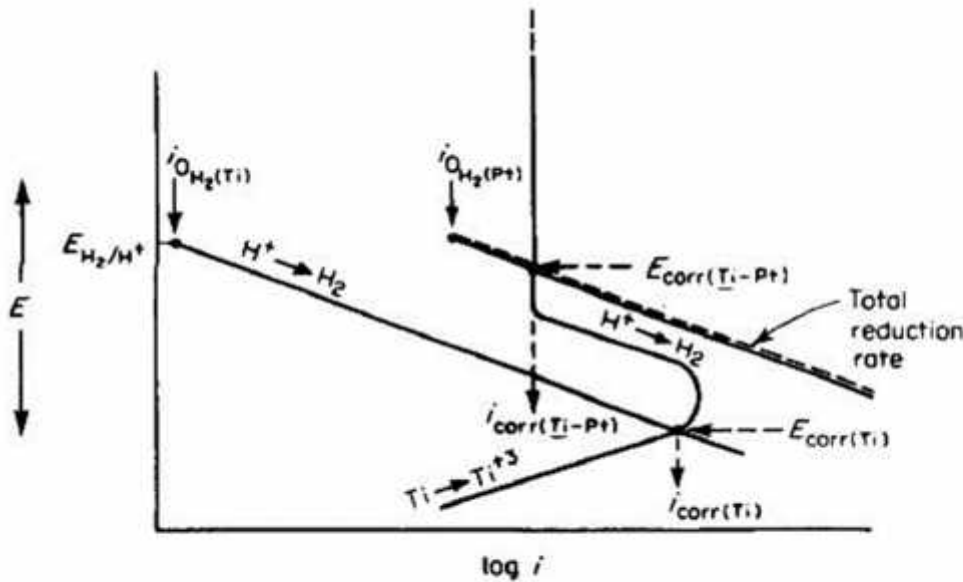


Figure 10-11 Spontaneous passivation of titanium by galvanically coupling to platinum.

التيتانيوم المنفرد يتآكل بصورة فعالة Active بمعدل يساوي $i_{corr(Ti)}$. وبعد ازدواجه للبلاتين وبمساحة متساوية سيخمل بصورة تلقائية ويقل معدل تأكله الى $i_{corr(Ti-Pt)}$. وهذه الحالة هي استثناء من القاعدة الاولى اعلاه وسبب ذلك هو ظاهرة الخمول، والكروم كذلك له هذا السلوك. تستخدم هذه الحالة كأحد طرق الحماية من

الحالة الثانية: اذا كان جهد الخمول الاولي E_{pp} للمعدن الخامل في الزوج اعلى من جهد الاتزان $E_{(H^+/H)}$ ومثال على ذلك هو سلوك التآكل للحديد في وسط حامضي قبل وبعد ازدواجه مع البلاتين وكما في الشكل (10-12) الذي يرمز للمعدن الخامل (الحديد) بال (M).

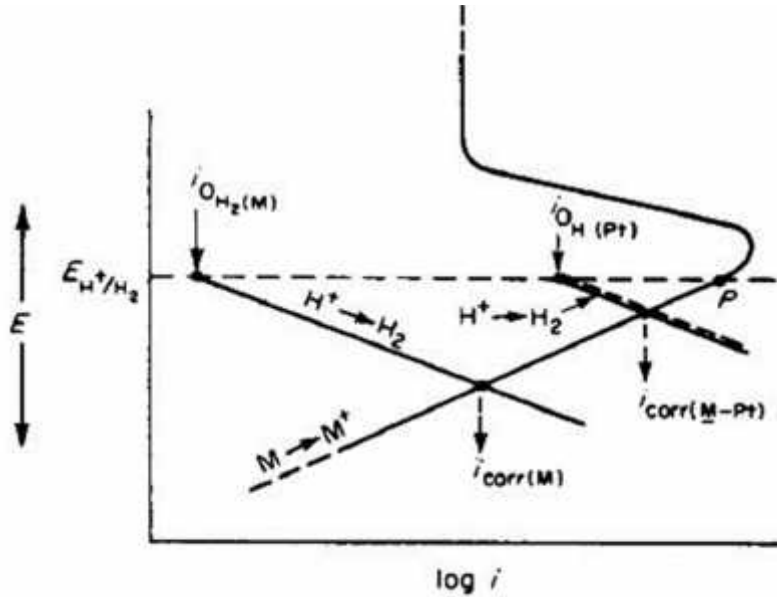


Figure 10-12 Galvanic couple between an active-passive metal and platinum in air-free acid solution.

(M) منفردا يساوي $i_{corr}(M)$ ، وعند ازدواجه بالبلاتين يزداد معدل

تآكله الى $i_{corr}(M-Pt)$.

4- الحماية الانودية Anodic Protection

الحماية الانودية بواسطة التيار المؤثر Impressed Current من التطبيقات الحديثة لمبادئ حركية الاقطاب. لدراسة مبادئ الحماية الانودية نفترض النظام في شكل (10-17).

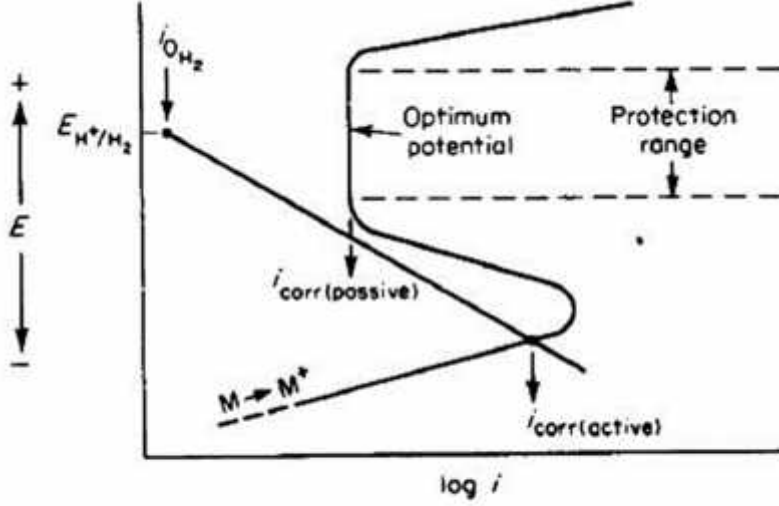


Figure 10-17 Schematic diagram showing protection range and optimum potential for anodically protecting an active-passive metal.

Active State يتآكل بالحالة الفعالة Active-Passive - (M)

يساوي $i_{corr(active)}$.

في هذا النظام الحالة الفعالة هي الحالة المستقرة الوحيدة ولا يستطيع المعدن (M) ان يتحول الى حامل تلقائيا بدون تسليط تيار خارجي.

(M) الى حامل فأن معدل تأكله سينخفض الى $i_{corr(passive)}$.

مدى الجهد Potential Range الذي يتم فيه الحماية الانودية يسمى ب مدى الحماية

Protection Range والذي يساوي منطقة الخمول Passive Region.

الجهد المثالي Optimum Potential للحماية الانودية يقع في وسط منطقة الخمول لتلافي ضرر تذبذب الجهد.

يمكن التحكم بقيمة الجهد للقطب ثابتة عند قيمة معينة بواسطة جهاز Potentiostat.

(10-18) يتضمن مراحل تغيير الجهد للوصول للحماية الانودية او الحماية الكاثودية.

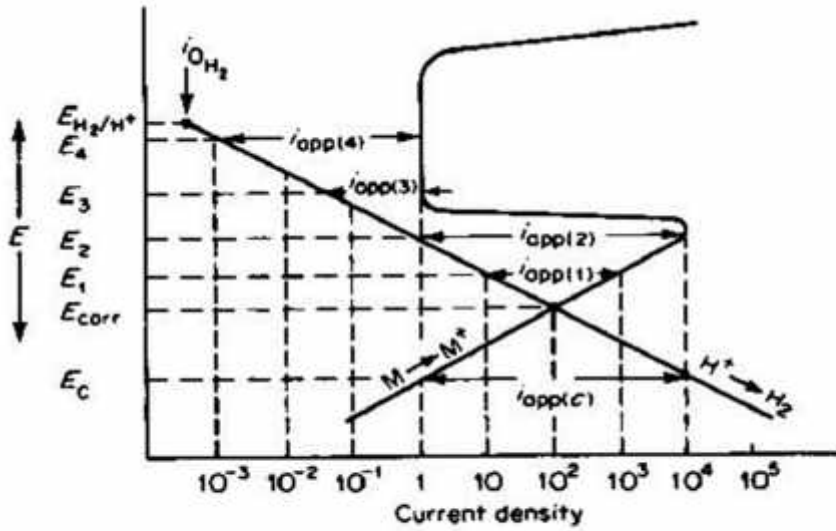


Figure 10-18 Effect of applied anodic and cathodic currents on the behavior of an active-passive system.

وحيث ان نظرية الجهد المختلط تتطلب قانون حفظ الشحنة (الشحنات السالبة=الشحنات الموجبة)، فإن كثافة التيار الانودي المسلط تساوي الفرق بين المعدل الكلي للتأكسد والمعدل الكلي للاختزال للنظام:

$$i_{app(anodic)} = i_{oxid} - i_{red}$$

(10-18) يتضمن تغيير قيم كثافات التيار المسلطة مع تغيير جهد النظام من جهد التآكل E_{corr} الى جهد التآكل المثالي E_4 .

عند قيمة جهد التآكل E_{corr} فإن كثافة التيار المسلط $i_{app(anodic)}$ هي صفر حيث أن $i_{oxid} = i_{red}$ ومعدل التآكل يساوي $100 \mu A/cm^2$.

إذا تم زيادة الجهد الى E_1 ، Potentiostat ، فإن كثافة التيار المسلط اللازم تساوي:

$$1000 - 10 = 990 \mu A/cm^2$$

E_2 فإن كثافة التيار المسلط اللازم يساوي تقريبا $10000 \mu A/cm^2$.

E_3 ، فإن كثافة التيار المسلط اللازم تنخفض الى $0.9 \mu A/cm^2$

عند الجهد المثالي E_4 ، فإن كثافة التيار الانودي المسلط يساوي تقريبا $1 \mu A/cm^2$

يساوي معدل التآكل عند هذا الجهد.

يمكن حماية هذا النظام كاثوديا بالتيار الكاثودي المسلط، حيث ان كثافة التيار الكاثودي المسلط $i_{app(cathodic)}$ تساوي الفرق بين المعدل الكلي للاختزال والمعدل الكلي للتأكسد:

$$i_{app(cathodic)} = i_{red} - i_{oxid}$$

لتحقيق الحماية الكاثودية بتخفيض الجهد الى E_c ، فإن كثافة التيار المسلط اللازم تساوي :

$$E_c \text{ هو } 1 \mu A/cm^2 \quad 10000 \mu A/cm^2 \quad (10000-1)$$

(10000 $\mu A/cm^2$) من التيار الكاثودي و (1 $\mu A/cm^2$) من التيار الانودي تنتجان نفس

هذا المثال يوضح أن الحماية الانودية اكثر كفاءة من الحماية الكاثودية في المحاليل الحامضية.