الفصل التاسع عشر

أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

19th Chapter

Types of Electrochemical Cells of Corrosion

الفصل التاسع عشر
أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

- خلايا التآكل هي خلايا جلفانية تتكون بمجرد ملامسة السطح الفلزي للإلكتروليت بحيث تكون هناك مناطق على السطح الفلزي تتصرف كمناطق آنودية يذوب عندها الفلز ويتآكل، ومناطق أخرى كاثودية يحدث عندها أحد تفاعلات الاختزال
- **وبعبارة موجزة فإن خلايا التآكل هي خلايا كهربية تتكون أثناء عملية التآكل.**

س) ما أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

توجد ثلاثة أنواع من خلايا التآكل التي تسبب التآكل :

١)	الخلايا الجلفانية Galvanic Cells
٢)	خلايا التركيز Concentration Cells
٣)	الخلايا الإلكتروليتية (خلايا التحليل الكهربي) Electrolytic Cells

أولاً : خلايا التآكل الجلفاني (Galvanic Cells)

تتكون خلايا التآكل الجلفاني من :

أ) اتصال معدنين مختلفين (dissimilar metals)

ب) أو معدن واحد يتكون من مقطعين مختلفين.

- **ويحدث التآكل الجلفاني عند تعريض فلزين غير متشابهين لمحلول إلكتروليتي** شريطة أن يكون الفلزان في وضع تلامس كهربي مع بعضهما البعض (يكون التلامس من خلال أسلاك التوصيل).
- فالفلز الأقل مهبطية (less noble) (الأكثر سالبية) مثل الخارصين (Zn)، سينحل ويكون مصعداً، بينما الفلز الأكثر مهبطية (الأكثر إيجابية) مثل النحاس (Cu)، يكون مهبطاً.
- ويمكن أن يشمل التفاعل المهبطي **انبعاث هيدروجين أو امتصاص أكسجين**، وهذا يعتمد على طبيعة محيط التآكل.
- ونتيجة للتفاعل المذكور يسري التيار الإلكتروني من المصعد (Zn) خلال الفلز الى المهبط (Cu)، لكن الإلكترونات تلتقط هناك نتيجة اعتراض الأيونات الموجبة لها.
- ويتضح أيضاً أن تيار التآكل يتدفق على حساب فلز المصعد المتآكل، بينما يحمى فلز المهبط من تأثير التآكل.
- ويمكن التعيين بطريقة وصفية أي فلز من الزوج الجلفاني المتآكل (سيصبح مصعداً) من السلسلة الكهروكيميائية، ففي هذه السلسلة نعين الجهود الكهربية القياسية لبعض التراكيز المعنية لأيونات الفلزات دون وجود غشاء أكسيدي على سطوحها على الإطلاق.
- **وفي المجال التجريبي تكون معظم الفلزات مغطاة بغشاء أكسيدي**، وهذا يعمل على إزاحة الجهد الكهربي لمحاليل الفلزات لتأخذ قيماً أكثر إيجابية.

وتظهر بعض الفلزات التي تشكل غشاءً أكسيدياً واقياً جداً على سطوحها جهداً كهربياً أكثر مهبطية من الجهد المبين من قاعدة السلسلة الكهروكيميائية.

مثال توضيحي

يكون الألومينيوم (Al) في الغالب أكثر مهبطية من الخارصين (Zn) رغم أن السلسلة الكهروكيميائية توضح أن الجهد الكهربي المعطى له هو أكثر سالبية بمقدار كبير من جهد الخارصين كما يتضح من القيم التالية لجهود الاختزال القياسية :

$$\left(E^{o}_{Zn} = -0.763\ V,\ E^{o}_{Al} = -1.69\ V\right)$$

والجدول التالي (جدول ١٩-١) يوضح تفاعل الأكسدة والإختزال للقطبين في وجود غشاء أكسيدي وفي عدمه.

جدول (١٣-١)

خلية جلفانية مؤلفة من قطبي الخارصين والألومنيوم	
خليه تتألف من قطب الخارصين والألومنيوم مع **وجود** غشاء أكسيدي على سطح الألومينيوم	خليه تتألف من قطب الخارصين والألومنيوم مع عدم وجود أغشية أكسيدية على السطوح
$2 \times \left[Al^{3+}(aq) + 3\bar{e} \longrightarrow Al(s)\right]$ $3 \times \left[Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e}\right]$ $2Al^{3+}(aq) + 3Zn(s) \longrightarrow 2Al(s) + 3Zn^{2+}(aq)$	$2 \times \left[Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\bar{e}\right]$ $3 \times \left[Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Zn(s)\right]$ $2Al(s) + 3Zn^{2+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Zn(s)$

- وجدير بالذكر أن الفلزات والسبائك التي **تقع تحت مجموعة** واحدة لا تختلف كثيراً في الجهود الكهربية لمحاليلها ولا يوجد خطر في استعمالها متماسة مع بعضها بعضاً.
- **وسيؤدي الوصل (coupling) لفلزين من مجموعتين مختلفتين إلى تآكل جلفاني،** فالفلز الأقل مهبطية (الأكثر سالبية) والواقع بالقرب من الطرف المصعدي للسلسلة سيتآكل **وكلما ابتعدت الفلزات عن بعضها في السلسلة كلما كان تأثير الهجوم للتآكل أكثر شدة.**
- ونرى مما تقدم أن السلسلة الجلفانية **(جدول ١٩-٢)** هي أكثر قيمة وفائدة من السلسلة الكهروكيميائية **وأن التغيرات الصغيرة في البيئة تعمل على إزاحة الجهد الكهربي في أي من الإتجاهين** ويمكن تعيين اتجاه سريان التيار الكهربي الجلفاني بواسطة فرق الجهد الكهربي بين منطقتي المصعد والمهبط للدائرة المفتوحة.
- **وتعين خصائص الاستقطاب للقطبين مقدار التيار الجلفاني**. وعلى كل حال تعمل القوة الدافعة للتآكل على إبقاء التغير في الطاقة الحرة للتفاعل العام للتآكل.

جدول (١٩-٢)

Magnesium	مغنسيوم
Magnesium alloys	سبائك الماغنسيوم
Zinc	خارصين
Aluminium 2S	ألومينيوم
Cadmium	كادميوم
Aluminium 24S-T	ألومينيوم
Steel or iron	فولاذ أو حديد
Cast iron	حديد مطاوع
13% Cr-iron (active)	حديد – كروميوم (فعال)
Ni-resist	نيكل – مقاوم
18% Cr – 8 % Ni steel (active)	كروميوم – فولاذ (فعال)
18%Cr – 8%Ni – 3% Mo Steel (active)	**كروميوم – نيكل – فولاذ (فعال) سبيكة هاستيلوي (فعال)**
Hastelloy (active) (62% Bi, 18%Cr, 15%Mo)	سبيكة هاستيلوي (فعال)
Lead –tin solders	لحام رصاص – قصدير
Lead	رصاص
Nickel (active)	نيكل (فعال)
Inconel (active) (80% Ni – 13% Cr – 7% Fe)	سبيكة إنكونيل (فعال)
Hastelloy A (60% Ni , 20% Mo, 20% Fe)	سبيكة هاستيلوي
Hastelloy B (65% Ni, 30% Mo, 5% Fe)	سبيكة هاستيلوي
Chorimet 2 (66% Ni, 32% Mo, 1% Fe)	كلوريميت
Brasses (Cu-Zn)	سبيكة النحاس الأصفر
Copper	نحاس
Bronzes (Cu-Sn)	سبيكة من النحاس والقصدير (البرونز)
Copper –Nickel alloys	سبيكة نحاس – نيكل
Monel	مونيل
Silver solder	لحام فضة
Nickel (passive)	نيكل (غير فعال)
Inconel (passive)	سبيكة إنكونيل (غير فعال)
13% Cr –iron (passive)	حديد – كروم (غير فعال)
18% Cr - % Ni, Steel (passive)	فولاذ – نيكل – كروم (غير فعال)
Hastelloy C (passive)	سبيكة هاستيلوي (غير فعال)
Chlorimet 3 (62% Ni, 18 % Cr, 18% Mo… (passive)	كلوريميت (غير فعال)
Silver	فضة
Titanium	تيتانيوم
Graphite	جرافيت
Gold	ذهب
Platinum	بلاتين

تزداد الرغبة في الأكسدة

تزداد الرغبة في الاختزال

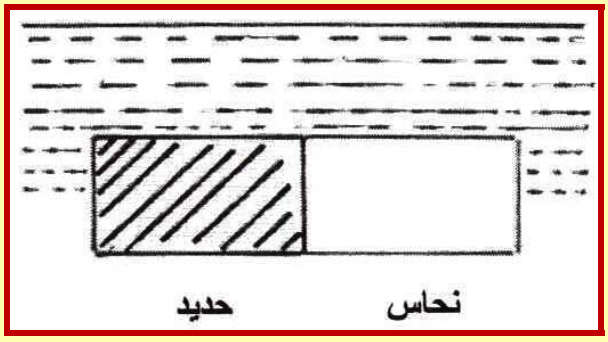
مزيد من القراءة

خلايا تآكل مكونة من فلزات غير متماثلة

- يتكون هذا النوع من الخلايا عندما يتواجد فلزان مختلفين في حالة تلامس ومغمورين في محلول إلكتروليتي.
- ويقصد بفلزين مختلفين أي فلزين مختلفي المواقع في السلسلة الكهروكيميائية، وعلى هذا الأساس يكون أحدهما سابق في السلسلة الكهروكيميائية والآخر لاحق له.
- **ويكون الفلز السابق أشد نشاطاً** وأكثر ميلاً للتأين ولذلك يتصرف كآنود **(على أساس أن السلسلة الكهروكيميائية رتبت فيها العناصر من الأكثر سالبية إلى الأكثر ايجابية)** ،
- بينما يكون الفلز اللاحق أقل نشاطاً وأقل ميلاً للتأين ولذلك يتصرف ككاثود ويحدث عنده أحد التفاعلين :

١) إما تصاعد للهيدروجين ٢) أو امتصاص للأكسجين

وذلك حسب طبيعة الوسط الآكل **أهو قاعدي أم متعادل أم حامضي**، ويمكن تمثيل هذا النوع من الخلايا بالرسم الموضح بالشكل (١٩-٣):



شكل (١٩-٣)

فعد الآنود يحدث ذوبان للحديد وفقاً للمعادلة التالية :

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$

أما عند الكاثود النحاسي فيحدث إما :

امتصاص للأكسجين :

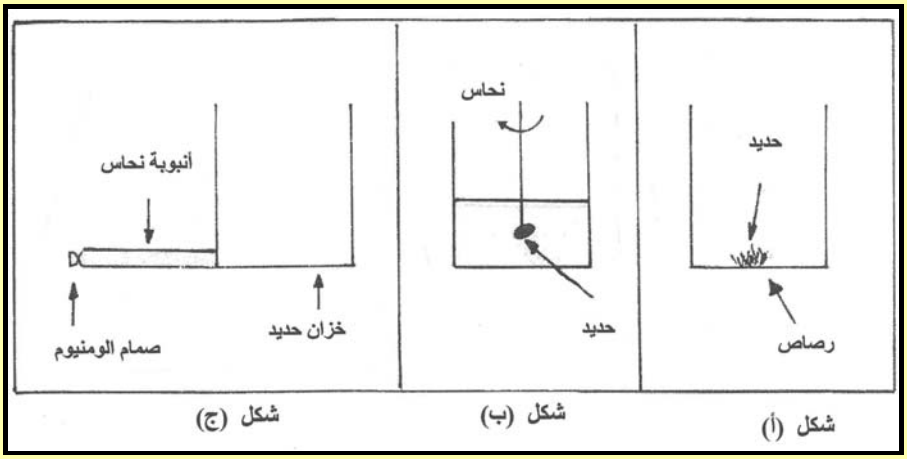
$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \longrightarrow 4OH^-$$

أو تصاعد للهيدروجين :

$$2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2$$

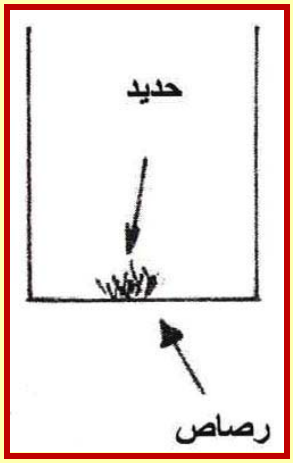
وذلك تبعاً للأس الهيدروجيني (pH) للإلكتروليت.

- ويحدث تآكل الفلزات الغير متماثلة في الحياة العملية وذلك عندما تتعرض فلزات متماثلات في حالة تلامس لفعل إلكتروليت
- ولذلك يراعى في تصميم الأجهزة والمعدات وجود فلزين غير متماثلين في حالة تلامس وخاصة إذا كان هناك احتمال تعرضها لفعل إلكتروليت كما في حالة الأمثلة التي توضحها الأشكال (أ، ب، ج) بالشكل (١٩-٤) التالية.



شكل (١٩-٤)

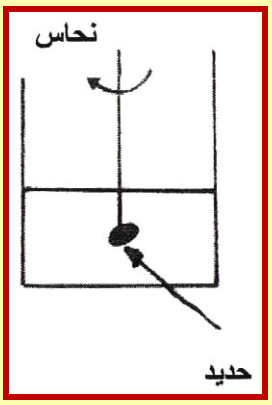
الشكل (١٩-٤ أ) :



شكل (١٩-٤أ)

يمثل خزاناً من الحديد به ثقب، **فمن الخطأ سد هذا الثقب بفلز مثل الرصاص** (Pb) أو القصدير(Sn)، فهذه الفلزات لاحقة بالحديد في السلسلة الكهروكيميائية ويتبع ذلك تكون خلية تآكل يكون الآنود فيها هو خزان الحديد الذي سوف يتآكل **مؤدياً إلى تداخل أيونات الحديد الناتجة من التآكل مع محتويات الخزان** مما قد يفقدها قيمتها على الإطلاق ولذلك يجب إجراء سد هذا الثقب عن طريق اللحام الكهربي بفلز الحديد.

الشكل (١٩-٤ ب) :

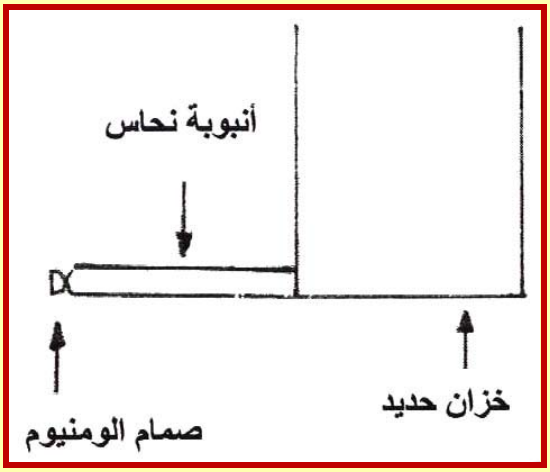


شكل (١٩-٤ ب)

يمثل مقلب محوره من النحاس ومروحته من الحديد وهذا التصميم أيضاً ليس بالتصميم

الجيد **إذ أن هذا المقلب بمجرد ملامسته لمحلول إلكتروليتي فإنه سوف تتكون خلية تآكل** يكون آنودها المروحة الحديدية التي تأخذ في التآكل مما يؤدي الى تناقص قوتها، **ويكون تصحيح هذا الوضع عن طريق صنع كل من المروحة والعمود من نفس الفلز.**

الشكل (١٩-٤ ج) :



شكل (١٩-٤ ج)

يمثل أنبوبة من النحاس مركب عليها صمام من الألومينيوم متصل بخزان من الحديد، **وهو تصميم سيء من حيث اختيار مواد الإنشاء والتشييد :**

- فعند تلامس الألومينيوم (Al) مع النحاس (Cu) تتكون خلية تآكل ينتج عنها تآكل الصمام "الألومينيوم"
- وعند ملتقى الأنبوبة النحاسية (Cu) مع الخزان الحديد (Fe) تتكون خلية تآكل أخرى ينشأ عنها تآكل الخزان نفسه، **ولتفادي هذا التآكل يجب أن تكون المجموعة كلها مصنوعة من فلز واحد إن أمكن أو مصنوعة من فلزات متقاربة إلى حد كبير في السلسلة الكهروكيميائية.**

ويمكن لخلايا التآكل المتكونة من فلزات غير متماثلة أن تتكون موضعياً إذا كان الجسم الفلزي **عبارة عن سبيكة مكونة من فلزين أو أكثر فإننا نجد أن السطح يتحول الى عدد لانهائي من خلايا التآكل بمجرد غمره في محلول إلكتروليتي.**

مثال توضيحي

- عند غمر سبيكة من النحاس الأصفر **(سبيكة مؤلفة من النحاس والخارصين)** في محلول إلكتروليتي يتحول السطح إلى عدد لانهائي من خلايا التآكل تمثل ذرات الخارصين الآنود وتذوب بينما تمثل ذرات النحاس الكاثود وتحدث عندها تفاعلات الاختزال.
- **ومن ناحية أخرى نجد أن الحراريات** مقاومة للتآكل وتملك أيضاً خواص جيدة في درجات الحرارة المرتفعة، ويمكن كذلك أن تكون عالية المتانة والصلادة ولكنها بصفة عامة هشة ولها قيمة منخفضة لمتانة الشد، وهي شديدة الهشاشة في مجابهة الصدمات.
- على ضوء ما تقدم فإن المواد غير الفلزية تستخدم أساساً للتحكم في التآكل فقط على صورة تغطيات وتبطينات.
- وكثيراً ما يفهم أن الفولاذ الغير قابل للصدأ (stainless steel) مقاوم تماماً للتآكل ولعل ذلك بسبب تسميته – وعليه يمكن استخدامه في جميع الأحوال ولكافة الأغراض والتطبيقات، ولكن يجب أن يكون معلوماً أن **الفولاذ الغير قابل للصدأ هو اسم عريض لقطاع ضخم من عدة سبائك للحديد والتى تتضمن فى تركيبها فلز الكروم.**

- ويساعد تواجد فلز الكروم في الفولاذ على مقاومة هذه السبائك لفعل الأحماض المؤكسدة مثل حامض النيتريك (HNO_3).
- **إن هذا الفولاذ يكون أقل مقاومة للوسط** الذي يحتوي على أيونات الكلوريدات (Cl^- ions) **وأكثر استعداداً للتآكل التشققي في المناطق المجهدة عند الفولاذ الخالي** – أي الخالي من الكروم – والمحتوي على نسبة منخفضة من الكربون.
- مقاومة الفولاذ الغير قابل للصدأ لعملية التآكل تعتمد أساساً على قابليته لاكتساب صفة السلبية، وبالتالي يكون أيضاً أكثر استعداداً لتآكل الفجوات، وتآكل الثقوب والنقر على الفولاذ الخالي.
- مما سبق يتضح أن **استخدام الفولاذ الغير قابل للصدأ** - اعتمادا فقط على تسميته - دون دراية بخواصه التآكلية الفعلية قد يقودنا الى العديد من الأخطاء الجسيمة.
- ومن سوء الفهم للفولاذ الذي لا يصدأ أنه من المعتقد والشائع أنه طالما أن الفولاذ الغير قابل للصدأ غير مغناطيسي فلا بد أن يكون والحالة هذه ذا مقاومة عالية للتآكل عن السبائك المغناطيسية.
- وعموماً فإن بعض الفلزات تؤدي عملها بصورة أفضل تحت ظروف معينة عن الفلزات الأخرى، **وهذا يعني أنه يجب اختبار الفلز أو السبيكة وفقاً لظروف التشغيل وأيضاً خواصها التآكلية.**
- ومما سبق فإن الفولاذ الغير قابل للصدأ يقاوم تأثير محاليل الأحماض المؤكسدة مثل حامض النيتريك
- بينما نجد أن النيكل (Ni) وسبائكه جيدة التحمل لتأثير المحاليل القلوية مثل محاليل الصودا الكاوية (NaOH).

- أما سبيكة المونيل فإنها تقاوم التآكل بفعل حامض الهيدروكلوريك(HCl) **والمعروف بشدة مهاجمته للكثير من المواد المعروفة بمقاومتها للتآكل مثل الزجاج.**
- **ويعتبر الرصاص (Pb) من الفلزات المقاومة لتأثير حامض الكبريتيك (H_2SO_4)** المخفف إذا كان الحامض راكداً أو ساكناً، ولكنه سرعان ما يتأثر بفعل الحامض إذا كانت هناك حركة لمحلول الحامض أو الفلز نفسه داخل الحامض أو في ملامسته.
- **ويمتاز الألومينيوم (Al) بمقاومته الجيدة للأحوال والتأثيرات الجوية المختلفة.**
- ويستخدم القصدير (Sn) كأوعية أو أنابيب لحفظ الماء المقطر النقي جداً والمستخدم في قياسات التوصل الكهربي – ذلك أنه في هذه الظروف يكون خاملاً تماماً.
- ويمكن استعمال الفولاذ العادي في حفظ حامض الكبريتيك المركز إلا أن المخفف منه والمشبع بالهواء يتفاعل مع الفولاذ بسهولة.
- ويمكن الاستفادة من فلز التيتانيوم (Ti) في مقاومة المحاليل المؤكسدة القوية الساخنة.
- **وربما كان فلز التيتانيوم من أحسن الفلزات مقاومة لمعظم الأحماض في جميع التراكيز وجميع درجات الحرارة وبما أن خاصيته هذه توازي إلى حد ما خاصية الزجاج في مقاومته للتآكل فإن التيتانيوم يستخدم كمادة مبطنة للأوعية بدل الزجاج**، إلا أن فلز التيتانيوم يتأثر بحامض الهيدروكلوريك (HCl) والمحاليل القلوية المركزة.

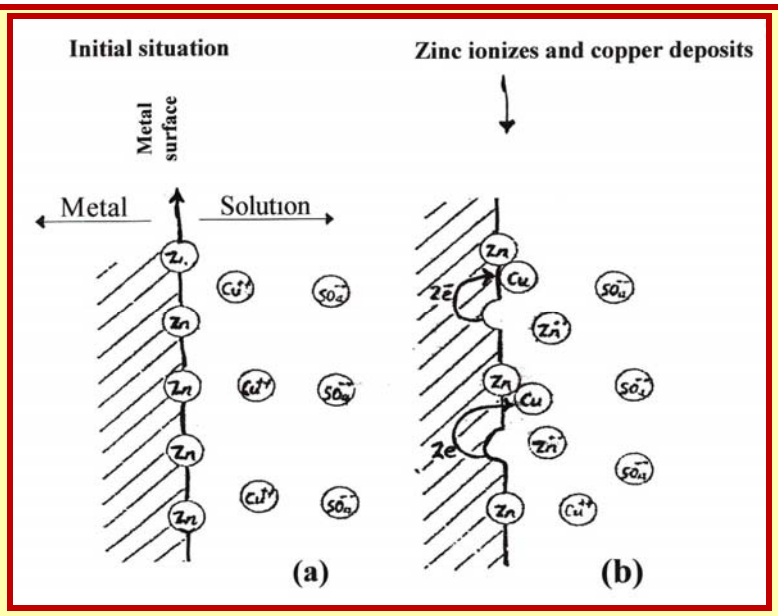
أمثلة توضيحية للتآكل الجلفاني الناتج من معدنين مختلفين
Dissimilar Metal Corrosion

مثال توضيحي (١)

إذا وجدت عينة تتكون من معدنين مختلفين مثل الخارصين والنحاس (النحاس يمكن أن يتواجد على هيئة شوائب في فلز الخارصين) ومغمورين في محلول حامضي (acid solution)، ونتيجة للاختلاف في الجهد الكهربي لكل من النحاس والخارصين تتكون خلية جلفانية (galvanic cell)، وينتج تيار كهربي بين الخارصين (آنود) والنحاس (كاثود) وتحدث التفاعلات التالية عند كل من الآنود والكاثود :

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad \text{(oxidation)}$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \xrightarrow{\text{deposition}} Cu(s) \qquad \text{(reduction)}$$



شكل (١٩-٥) : تكوين خلية تآكل جلفاني من معدنين مختلفين

وفي مثل هذه الخلية الجلفانية نجد أن سرعة التآكل وقوة التيار المار في الخلية تعتمد على العوامل التالية :

١)	**فوق جهد الهيدروجين للكاثود (النحاس)** Hydrogen Overvoltage إن فوق جهد الهيدروجين (hydrogen overvoltage) للكاثود كلما كان منخفضاً يقابله زيادة في سرعة التآكل لأن اختزال أيون الهيدروجين على أي فلز تعتمد على العلاقة التالية : $E_H = -0.0591 \log \left[H^+\right] + \eta_{H_2}$ حيث η_{H_2} : فوق جهد الهيدروجين.
٢)	كلما كان جهد المصعد (الآنود) أكثر سالبية كلما ازدادت سرعة التآكل.
٣)	كلما كانت المقاومة بين الآنود والكاثود صغيرة كلما ازدادت سرعة التآكل.

مثال توضيحي (٢)

يمكن توضيح التآكل الناتج من معدنين مختلفين بالمثال التالي :

خلية تتكون من معدن وعليه طلاء زنك (zinc plate) ومغمور في زيادة من محلول كبريتات النحاس. وطبقاً للسلسلة الكهروكيميائية نجد أن جهد الخارصين $\left(E^{\circ}_{Zn} = -0.763\ V\right)$ أكثر سالبية بالمقارنة بالنحاس $\left(E^{\circ}_{Cu} = +0.337\ V\right)$. ولذلك نجد أن الخارصين يبدأ في التأين (التآكل) ويتحول إلى أيونات في محلول كبريتات النحاس، ونتيجة لذلك نجد أن أيونات النحاس تختزل $\left(Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \xrightarrow{\text{deposition}} Cu(s)\right)$ وتتحول الى فلز

النحاس على سطح الخارصين المتوفر، وتستمر عملية ذوبان ذرات الخارصين $\left(Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e}\right)$ وتحولها الى أيونات، وأيونات النحاس تختزل وتترسب $\left(Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \xrightarrow{\text{deposition}} Cu(s)\right)$ بجوار ذرات الخارصين، وعلى هذا تتكون خلايا تآكل على سطح الخارصين ويتآكل الخارصين ويتحول الى كبريتات خارصين ويترسب النحاس. ويقال إن الخارصين أصبح آنوداً للنحاس في محلول كبريتات النحاس.

وعلى هذا النوع من التآكل يمكن القول :

(ليس من الحكمة أن يسمح بتلامس بين معدن ومحلول لمعدن آخر يكون جهده القطبي أكثر إيجابية بالمقارنة بالمعدن الملامس للمحلول).

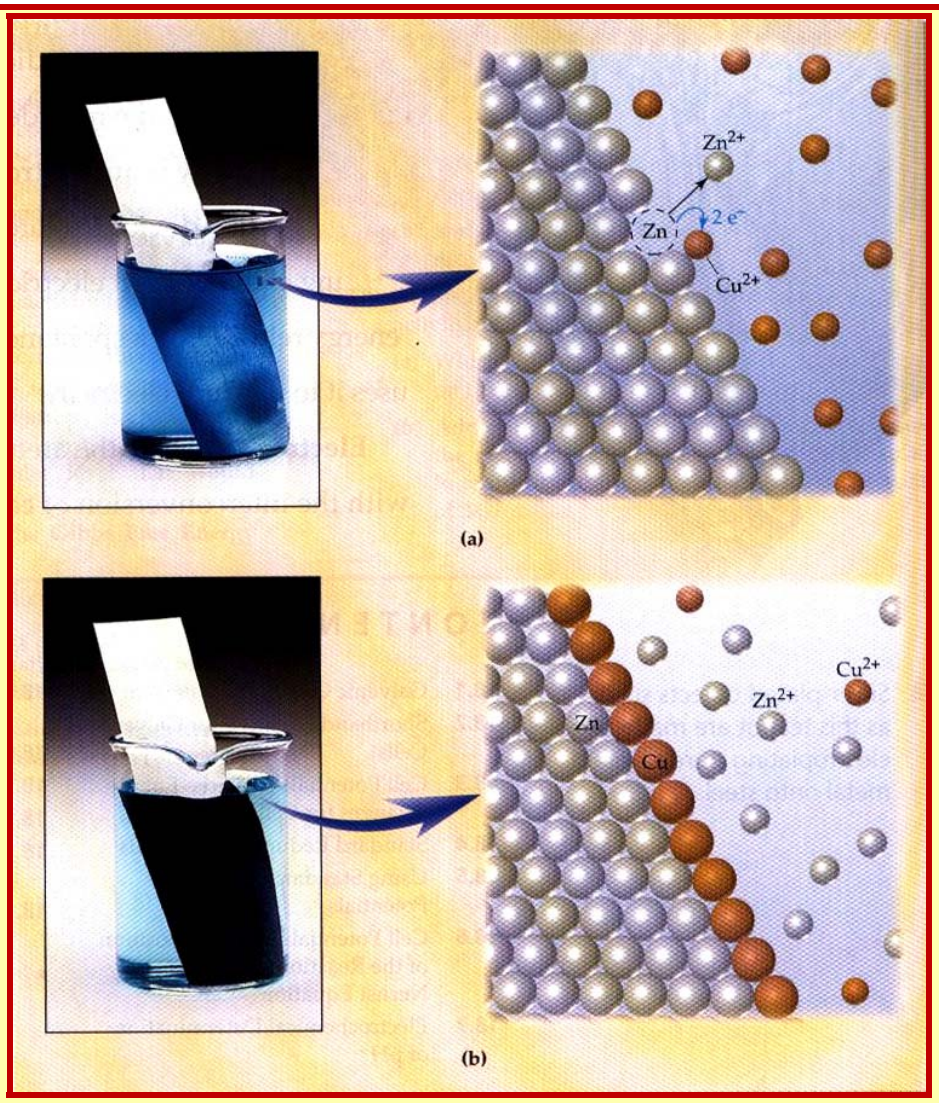
وعلى هذه القاعدة نجد أنه :

- **لا يصلح حفظ كبريتات النحاس في إناء مصنوع من الخارصين** أو الصلب **(لماذا؟)** ولكن يمكن حفظهما في إناء مصنوع من النحاس.

ولبيان السبب في ذلك دعنا نلقي نظرة على جهود الإختزال القياسية :

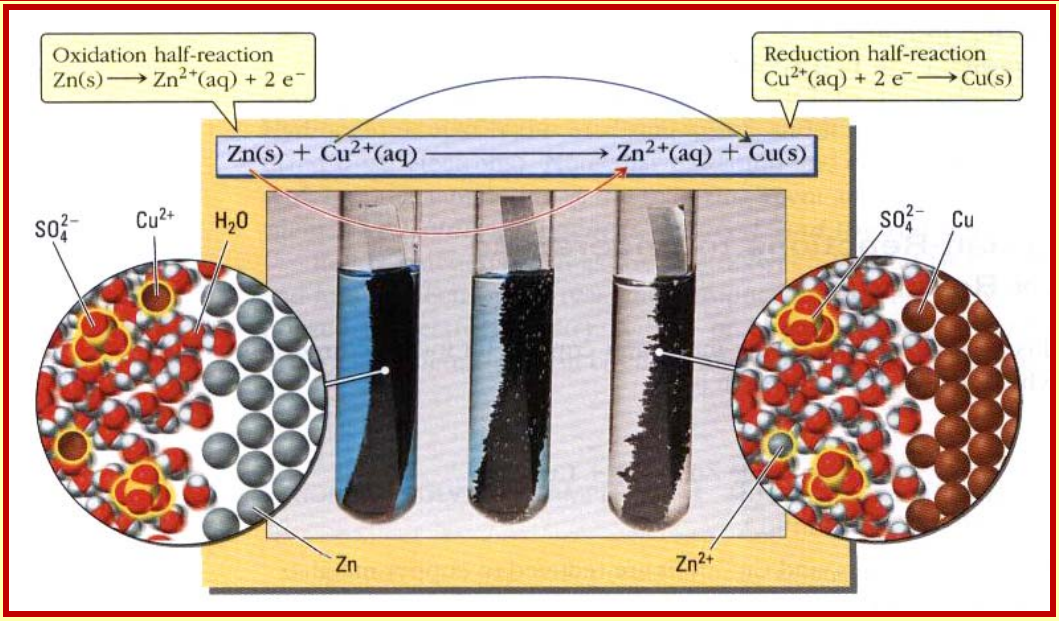
$$\left(E^{o}_{Zn} = -0.763\ V\ ,\ E^{o}_{Cu} = +0.337\ V\right)$$

(أنظر الأشكال (١٩-٦، ١٩-٧) : أثر محلول النحاس على قضيب الخارصين الصلب.



شكل (١٩-٦) :
أ) غمر قضيب من الخارصين في محلول كبريتات النحاس المائي. تحدث تفاعلات الريدوكس على السطح الفاصل بين المعدن والمحلول ومباشرة تنتقل الالكترونات من ذرات الخارصين إلى أيونات النحاس (إلكترونان من كل ذرة خارصين تنتقل إلى أيون من النحاس).
ب) بمرور الوقت فإن راسباً داكن اللون من معدن النحاس سيظهر على الخارصين، واللون الأزرق لمحلول النحاس (الناشيء بسبب ايونات النحاس) سيتلاشى.

Fig. (19-6) :
a) A strip of zinc metal is immersed in an aqueous copper sulfate solution. The redox reaction takes place at the metal-solution interface and directly transfers two electrons from Zn atoms to Cu^{2+} ions.
b) As time passes, a dark colored deposit of copper metal appears on the zinc, and the blue color due to $Cu^{2+}(aq)$ fades from the solution.



شكل (١٩-٧) : أكسدة واختزال.
قضيب من الزنك يوضع في محلول كبريتات النحاس (يسار). عندها يتفاعل الزنك مع أيونات النحاس لينتج معدن النحاس (الراسب ذو اللون البني على قضيب الزنك) ولينتج أيضاً أيونات زنك في المحلول.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

وكلما تراكم معدن النحاس على قضيب الزنك فإن اللون الأزرق بسبب وجود أيونات النحاس يتلاشى تدريجيا (وسط ويسار) كلما اختزل النحاس إلى معدن النحاس. ومحاليل أيونات الزنك عديمة اللون.

Fig. (19-7) : An oxidation-reduction. A strip of zinc is placed in a solution of copper (II) sulfate (left). The zinc reacts with the copper (II) ions to produce copper metal (the brown-colored deposit on the zinc strip) and zinc ions in solution. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

As copper metal accumulates on the zinc strip, the blue color due to the aqueous copper ions gradually fades (middle and right) as Cu^{2+} ions are reduced to metallic copper. The zinc ions I aqueous solution are colorless.

- من الجهود السابقة، وبسبب أن جهد الخارصين (الوعاء الحاوي) أكثر سالبية من أيونات المعدن (Cu^{2+}) فإن الخارصين سيتآكل ويقابله اختزال لأيونات النحاس. وهذا يعني تلوث المحلول بأيونات الخارصين.

- **وكذلك لا يمكن حفظ نترات الفضة ($AgNO_3$) في إناء مصنوع من النحاس (لماذا؟).**

وللإجابة على هذا السؤال سنستعرض جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^{o}_{Cu} = +0.337\ V, E^{o}_{Ag} = +0.799\ V\right)$$

ومنه فإن أيونات الفضة سوف تختزل وتترسب الفضة على سطح النحاس $\left(Ag^{+}(aq) + \bar{e} \xrightarrow{\text{deposition}} Ag(s)\right)$، ومن الناحية الأخرى يذوب فلز النحاس ويتحول الى أيونات نحاس (Cu^{2+}) $\left(Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e}\right)$ ويصبح محلول نترات الفضة ملوثاً بأيونات النحاس.

٢) وجود الشوائب (presence of impurities)

وجود شوائب مثل الأكاسيد (oxides) والكبريتيدات (sulphides) تؤدي إلى تكوين خلية جلفانية محلية (local galvanic cell).

مثال توضيحي

إذا كان لديك قطعة من الحديد، وقد تم تكوين أكسيد على سطحها بتسخينها في الهواء. فإذا حدث لهذا الأكسيد كسر (crack) تحت أي

ظروف في أي منطقة وكانت العينة معرضة لمحلول من كلوريد الصوديوم (NaCl) المحتوي على (O_2)، فتكون النتيجة تكوين خلية جلفانية محلية وينتج تيار بين الأكسيد (كاثود) ومعدن الحديد (آنود) كما هو موضح بالمعادلات التالية:

at anode :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}$$

at cathode :

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \longrightarrow 4OH^-$$

ثم يتكون راسب من هيدروكسيد الحديدوز في منطقة الآنود ويتحول الى الأكسيد في وجود وفرة من الأكسجين كما هو موضح بالمعادلات التالية :

$$Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Fe(OH)_2 \qquad \text{(white or green ppt)}$$

$$4Fe(OH)_2 \xrightarrow[H2O]{O_2} 2Fe_2O_3.H_2O \qquad \text{(usually red-brownrust)}$$

٣) التأثير الحراري على المعدن

إذا تمت معالجة أي معدن أو **سبيكة حرارياً عند نقط مختلفة من المعدن** فيمكن أن يؤدي هذا إلى فرق في الجهد بين أي نقطتين على المعدن ومن ثم تكوين خلايا جلفانية محلية عند تعرض المعدن لأي إلكتروليت أو للهواء الجوي.

مثال توضيحي :

الصلب المحتوي على (18 % Cr) و (8 % Ni) والمعروف بأن الصلب لا يصدأ، ولكن إذا تم تسخين هذه السبيكة إلى درجة حرارة (700 ºC) كما يحدث غالباً في عمليات اللحام **فإن الكروم الموجود على الحدود البلورية يميل إلى الانفصال على صورة كربيد، تاركاً تكون شبكي ضعيف** لذلك تصبح السبيكة معرضة للتآكل، ووجد أن السبب الرئيسي لهذا هو أن جزيئات كربيد الكروم (Cr_3C_2 or Cr_7C_3) تعمل كمناطق مهبطية (كاثود) ذات كفاءة عالية.

٤) التأثير الكيميائي على المعدن

إذا تم وضع قطعة من الحديد في حمض كبريتيك مخفف (H_2SO_4) فإن الإختلاف الموضعي للخواص الكيميائية والفيزيائية لقطعة الحديد وما حولها يؤدي الى تكوين مساحات مصعدية (آنودية) وأخرى مهبطية (كاثودية) على نفس قطعة الحديد، وفي النهاية تتآكل قطعة الحديد وتتلاشى من المحلول وتكون التفاعلات على سطح المعدن كما يلي :

at anodes :

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$

at cathodes :

$$2H^{+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow H_2(g)\uparrow$$

ومعنى هذا، أن الحديد يتآكل ويتحول الى أيونات حديدوز (Fe^{2+}) ويتصاعد غاز الهيدروجين.

وإذا تم تبخير المحلول الناتج نجد ترسيب بلورات من كبريتات الحديدوز ($FeSO_4$).

ثانياً : التآكل التركيزي للخلية (خلايا التركيز)

يحدث التآكل التركيزي للخلية بسبب التأثير الإلكتروكيميائي على سطح الفلز حينما يتعرض لمحلول إليكتروليتي :

- ذي تراكيز مختلفة

- أو ذي تهوية متباينة.

وتنتج الإختلافات المحلية في تركيز أيونات الفلز عن الإختلافات المحلية في :

- درجة الحرارة.
- التهوية (المزج بالهواء) غير الكافية.
- الإنتشار البطيء لأيونات الفلز الناتجة عن عملية التآكل.

ويتواجد الإختلاف في جهود المحلول عندما تتعرض منطقتان أو أكثر من سطح الفلز لبيئة تآكل ذات تراكيز مختلفة لأيونات الفلز.

أ) خلايا التآكل الناتج من الاختلاف في تركيز الأكسجين (خلايا التهوية التفاضلية) : Differential Oxygen Concentration

تعتبر التهوية التفاضلية من أهم أنواع التآكل التركيزي للخلية.

س) متى تحدث التهوية التفاضلية؟

تحدث التهوية التفاضلية عندما يتعرض جزء ما من الفلز لهواء متباين (متفاوت) التركيز عن الأجزاء الأخرى (إمداد غير منتظم للأكسجين

على سطح المعدن الواحد). وهذا يسبب اختلافاً في الجهود الكهربية بين المناطق المهواة.

وقد أصبحت هناك حقيقة تجريبية تقول :

(إن المناطق الواقعة على سطح الفلز حيث يكون تركيز الأكسجين منخفضاً هي مناطق مصعدية (تتآكل)، والمناطق ذات التركيز العالي للأكسجين هي مناطق مهبطية (يحصل على سطحها اختزال أكسجين).

ومن هنا نجد أن التهوية التفاضلية لسطح الفلز تسبب تياراً كهربياً يسمى **تيار التهوية التفاضلية** (current of differential aeration) .

مزيد من القراءة

إذا اختلف تركيز الأكسجين في منطقة على سطح المعدن عن منطقة أخرى نجد اختلاف الجهد بين هاتين المنطقتين، وهذا يؤدي الى تكوين خلايا تركيز (concentration cells) **ويكون الكاثود هو القطب الموجود في المنطقة الغنية بالأكسجين ويكون الآنود هو القطب الموجود في المنطقة الأقل تركيزاً في الأكسجين.**

ويتكون قطب أكسجين (oxygen electrode) على سطح المعدن وتفاعل اختزاله يعطى من المعادلة التالية :

$$O_2(g) + 2H_2O(L) + 4\bar{e} \longrightarrow 4OH^-(aq)$$

$$E_O = E_O^o - \frac{0.0591}{4}\log\frac{[OH^-]^4}{P_{O_2}}$$

$$E_O = E_O^o - \frac{0.0591}{4}\log[OH^-]^4 - \frac{0.0591}{4}\log\frac{1}{P_{O_2}}$$

$$E_O = 0.401 - \frac{0.0591}{4}\log[OH^-]^4 + \frac{0.0591}{4}\log P_{O_2}$$

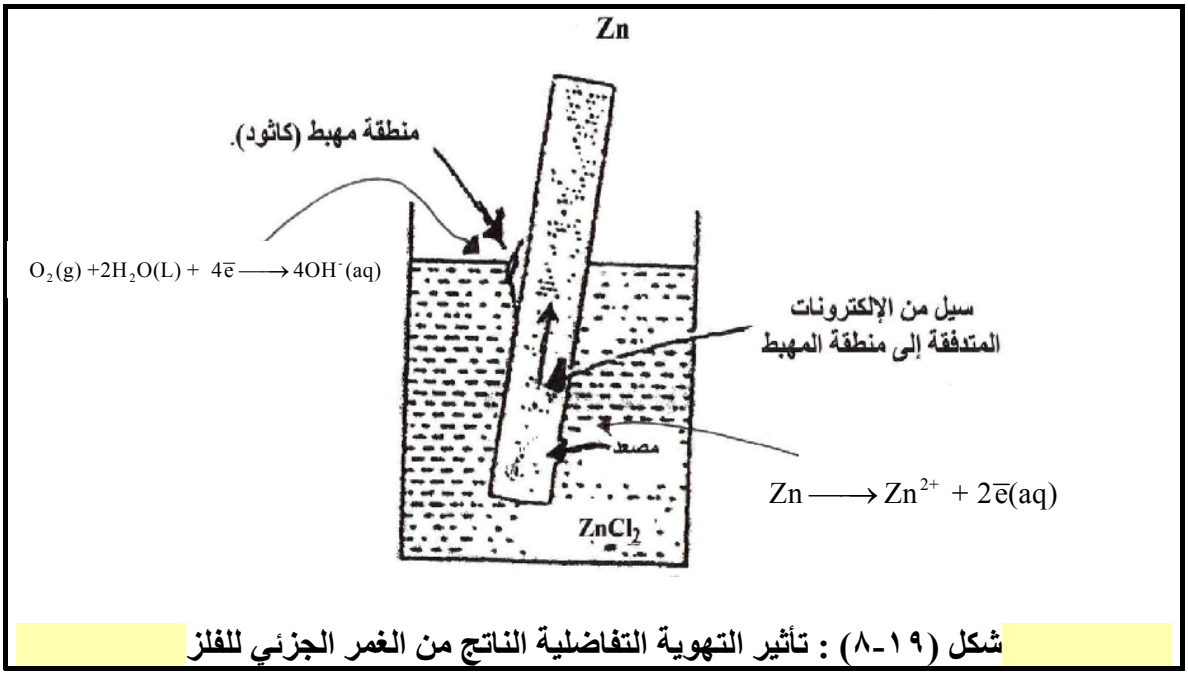
حيث (P_{O_2}) الضغط الجزئي للأكسجين المتزن مع الأكسجين الذائب في المحلول الإليكتروليتي.

وتعلل التهوية التفاضلية عملية التآكل للفلزات المغمورة جزئياً في محلول ينخفض فقط عن خط الماء.

مثال توضيحي (١)

إذا غمرت قطعة من فلز ما (مثل الخارصين) جزئياً في محلول مخفف من ملح كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$) ولم يهوى المحلول (شكل ١٩-٨) :

- فإن الأجزاء الواقعة فوق (وبالقرب من) خط الماء تتهوى بشدة بسبب التركيز الزائد للأكسجين في هذه المنطقة، **وهكذا تصبح هذه الأجزاء مهبطية،**
- أما الأجزاء المغمورة لأعماق أكبر فإنها بالطبع تقع تحت فعل تركيز أقل من الأكسجين وعندئذ **تصبح مصعدية.**



شكل (١٩-٨) : تأثير التهوية التفاضلية الناتج من الغمر الجزئي للفلز

من هنا نجد أن اختلافاً في الجهود الكهربية قد نتج مما يسبب سريان **تيار كهربي بين منطقتين مختلفتين في التهوية** :

- فينحل الخارصين على المناطق المصعدية
- ويعمل الأكسجين على شد الإلكترونات نحو المناطق المهبطية من أجل تكوين أيونات هيدروكسيد.
- وهكذا تغلق الدائرة الكهربية عن طريق هجرة الأيونات خلال الإلكتروليت وتتدفق الإلكترونات خلال الفلز من المصعد الى المهبط.
- ويعتمد مقدار التيار الكهربي الناتج عن هذا النوع من التآكل على كمية الأكسجين الموجودة التي لا تنفذ تماماً.

مثال توضيحي (٢)

بوضع قطبين من الحديد في محلول كلوريد بوتاسيوم ثم توصيل القطبين بأميتر بواسطة سلك (wire) (شكل ١٩-٩) وتقسيم الحوض بين القطبين بواسطة حاجز مسامي ووضع أنبوبتين متصلتين بمصدر واحد من الأكسجين، ووضع مفتاح ثلاثي عند نقطة اتصالهما يسمح بمرور الأكسجين في إحدى الأنبوبتين بجهة واحدة من الحوض وجد الآتي :

١) عند إمرار تيارات من الأكسجين في كلا الجزئين فإن الأميتر لا يتأثر ولا يوجد دليل على مرور تيار.

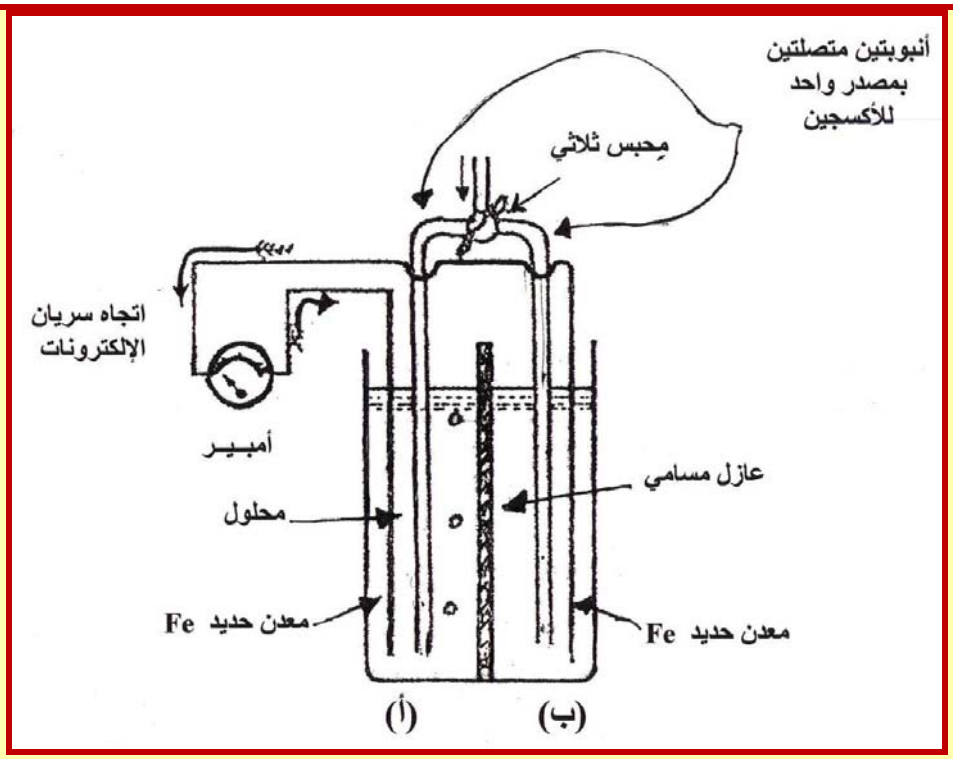
٢) عند مرور الأكسجين في الجزء (أ) يتحول الحديد الى مهبط ويتم اختزال الأكسجين على قطب الحديد الموجود في هذا الجزء وهو تيار التآكل (corrosion current) :

$$O_2(g) + 2H_2O(L) + 4\bar{e} \longrightarrow 4OH^-(aq)$$

ويتحول قطب الحديد في الجزء (ب) إلى آنود ويذوب المعدن :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$

ج) عند مرور التيار في الجزء (ب) يتحول قطب الحديد في هذا الجزء إلى مهبط ، وبإيقاف مرور الأكسجين في الجزء (أ) يتحول الحديد فيه إلى آنود. وعند إعادة التجربة باستعمال الخارصين بدلاً من الحديد نحصل على نفس النتائج.

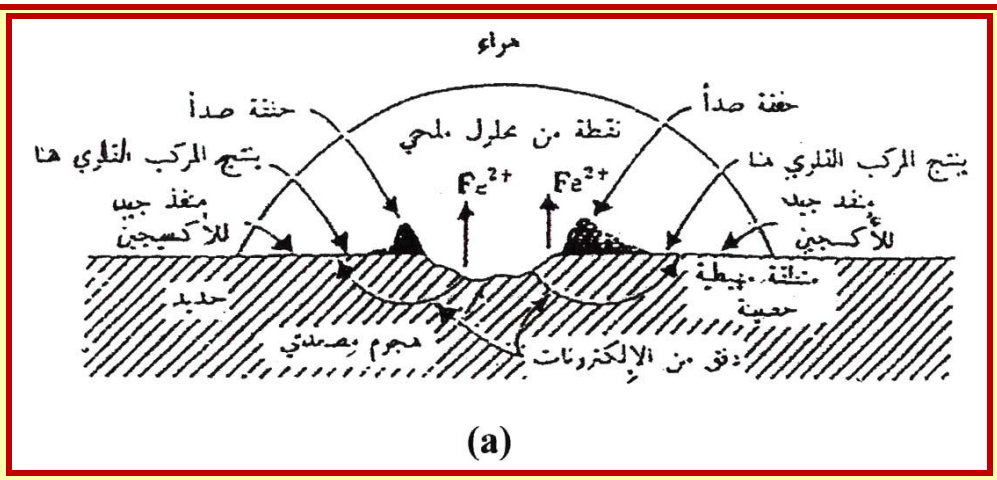


شكل (١٩-٩) : تأثير التهوية التفاضلية

مثال توضيحي (٣) :

تآكل القطرة Corrosion by Drops

يتعرض الحديد للتآكل بفعل قطرات من الماء أو قطرات من محلول ملحي (شكل ١٩-١٠)، فالمناطق المغطاة بالقطرات تنحصر عن منفذ الأكسجين وتصبح مصعدية بالنسبة للمناطق المعرضة بحرية للهواء.



شكل (١٩-١٠) : تأثير التهوية التفاضلية الناتج عن وجود قطرة ملحية على سطح الفلز

- ينتج هذا النوع من التآكل نتيجة للاختلاف في تركيز الأكسجين في المناطق المختلفة لقطرة من كلوريد البوتاسيوم (KCl) على سطح شريحة من الحديد الصلب
- **ونجد أن التآكل يحدث عند مركز القطرة**، وهذا يحدث نتيجة اختلاف تركيز الأكسجين في المناطق المختلفة للقطرة.

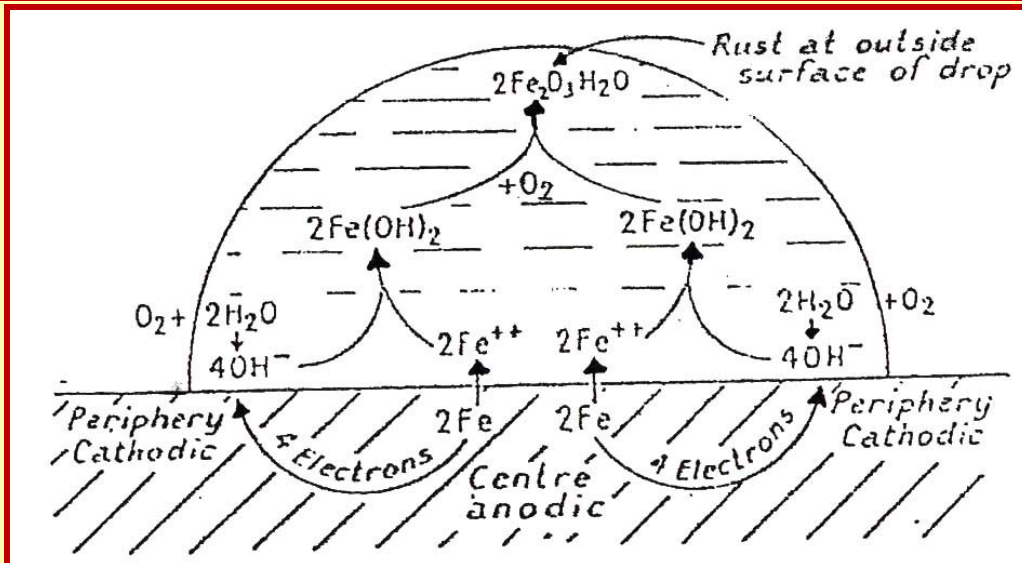
- **فنجد في الأجزاء الخارجية للقطرة يكون تركيز الأكسجين أكثر وتصبح هذه المناطق مهبطاً (كاثوداً) ويتم اختزال الأكسجين كما يلي :**

$$O_2(g) + 2H_2O(L) + 4\bar{e} \longrightarrow 4OH^-(aq)$$

- وفي مركز القطرة يكون تركيز الأكسجين أقل وعلى هذا تكون هذه المنطقة دائماً مصعداً (آنوداً) ويذوب المعدن ويتآكل :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$

- ونتيجة لهذا الإختلاف في تركيز الأكسجين في المناطق الخارجية (كاثود) ووسط القطرة (آنود) ينشأ تيار كهربي بين مركز القطرة (آنود) والأجزاء الخارجية (كاثود) كما في الشكل (١٩-١١).



(b)

شكل (١٩-١١) : تأثير التهوية التفاضلية الناتج عن وجود قطرة ملحية على سطح الفلز

وتتفاعل نواتج الآنود والكاثود ويتكون هيدروكسيد الحديدوز :

$$2Fe^{2+}(aq) + 4OH^{-}(aq) \longrightarrow 2Fe(OH)_2(s)$$

وفي وجود زيادة من الأكسجين يتحول الهيدروكسيد إلى أكسيد الحديد (rust) :

$$Fe(OH)_2 \xrightarrow[H_2O]{O_2} Fe_2O_3.xH_2O$$

مثال توضيحي (٤) :

تآكل ألواح المعادن الرأسية Corrosion of Vertical Sheets

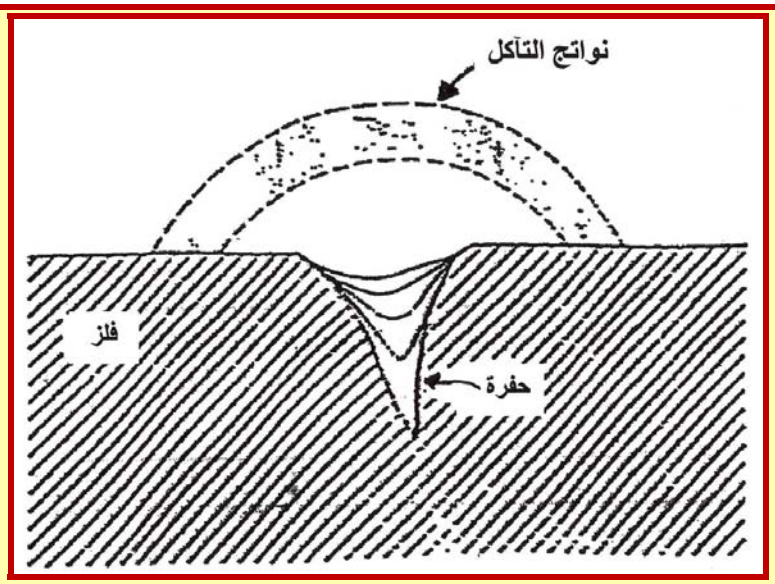
تتعرض ألواح الصلب الرأسية المغموسة جزئياً في محلول كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم أو الكبريتات لنفس ظاهرة القطرة تقريباً :

- فنجد المنطقة الواقعة عند خط الماء (على السطح) **حيث أن الأكسجين متجدد ومتوفر تصبح كاثوداً** وتبقى محصنة ولديها المناعة من التآكل ويتم اختزال (O_2) على سطح المعدن في هذه المنطقة :

$$O_2(g) + 2H_2O(L) + 4\bar{e} \longrightarrow 4OH^{-}(aq)$$

- ونجد أن المنطقة السفلى تصبح مصعداً (آنوداً) لأن تركيز (O_2) فيها أقل ويذوب المعدن ويتآكل لوجود تيار من الإلكترونات بين هذه المنطقة ومنطقة السطح.
- وفي كثير من الأحيان تتآكل الفلزات تحت قشرة الراسب، فالشبكة السلكية عادة تتآكل أو تصدأ عند نقاط التماس بين الأسلاك.

- والفلزات المعرضة لأوساط مائية تتآكل في مناطق تقع تحت ألواح من الخشب أو قطع الزجاج التي **تقوم بحصر هذه المناطق عن وصول الهواء.**
- وكذلك يعمل وجود **الشقوق على إنشاء خلايا تركيز من الأكسجين**، مما يؤدي الى تآكل الفلز عند المناطق التي لا يصلها الهواء.
- ولقد لوحظت تأثيرات مماثلة تقع على مناطق العيوب السطحية مثل الفجوات والحفر التي لا يستطيع الأكسجين التسرب إليها.
- والتآكل بالتهوية التفاضلية عبارة عن هجمات محلية تقع على بعض المناطق المحصورة وتؤدي الى حفر مميز لها. ويزداد تأثير هذه الهجمات وتشتد مع مرور الزمن بسبب تراكم النواتج التآكلية حول منطقة مصعدية صغيرة، مما يجعل الحفر أكثر فعالية (أنظر الشكل ١٩-١٢).



شكل (١٩-١٢) : حفر الفولاذ في الماء المروي

وغالباً ما يكون لحالة سطح الفلز تأثير كبير على عملية التآكل فالسطح الخشن عادة يتآكل بسرعة أكبر من السطح المصقول (الناعم).

س) علل : السطح الخشن عادة يتآكل بسرعة أكبر من السطح المصقول (الناعم).

لأن عملية الصقل :

١)	تجعل السطح أملساً
٢)	تزيل كثيراً من العيوب السطحية
٣)	تقلل من فرص وقوع التهوية التفاضلية التي تكون ضارة وواسعة الانتشار.

- وحينما تترك أغشية راكدة من السوائل في فجوة ما على السطوح الفلزية، **فإن إمكانية وقوع الهجمة التفاضلية تظل موجودة دائماً.**

وبهذه الطريقة غالباً ما يقع تآكل شديد للأجهزة والمعدات العاطلة عن العمل، خصوصاً عندما لا تصان المعدة بطريقة جيدة.

وفي كثير من الحالات، تعتبر خلايا تركيز الأكسجين المسبب الرئيسي لعملية تآكل الفلز الواقعة تحت حالات مختلفة من الإستعمال.

مثال توضيحي (٥) :

تآكل أنبوب مدفون

من أمثلة التآكل التركيزي للخلية هو التآكل الحاصل لأنبوب مدفون عند مروره خلال الحد الفاصل بين طبقتين أفقيتين لكل منهما تركيز ملحي مختلف. ويعتمد التآكل الحاصل بامتصاص الأكسجين على كمية

الأكسجين الموجودة في منطقة الكاثود، ونتيجة لذلك، **فإن استبعاد الأكسجين من المحاليل المائية يعمل على تخفيض أو منع التآكل للفلز**.

س) ما طرق استبعاد الأكسجين عملياً ؟

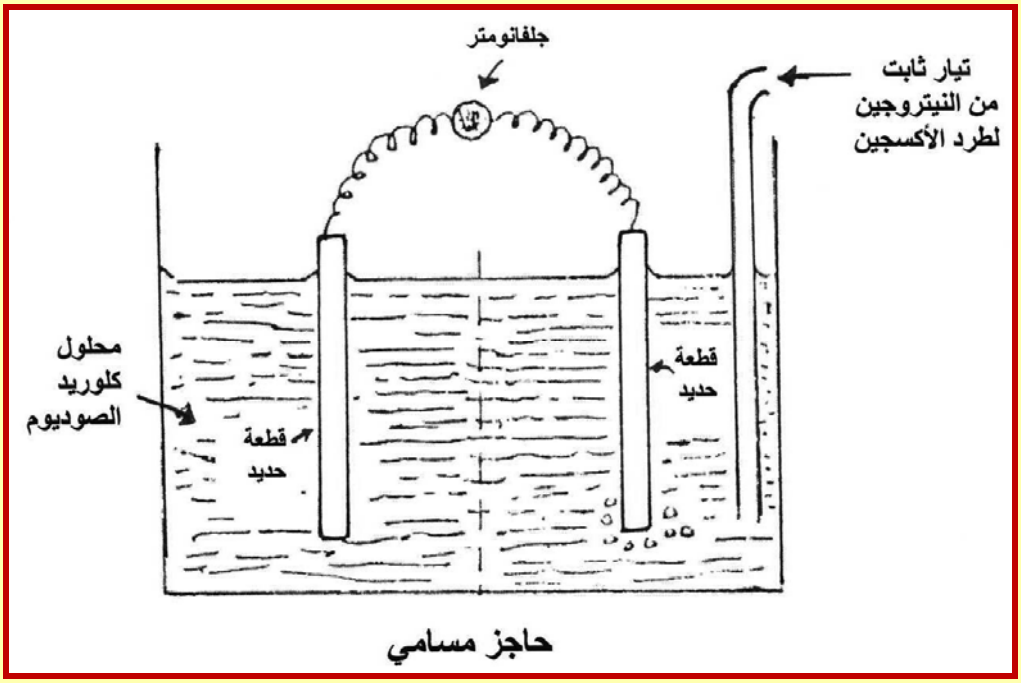
١)	**بنزع الهواء (المذاب في الماء)** وتعتمد طرق نزع الهواء، والتي تسمى أيضاً بالطرق الميكانيكية على **تعديل درجة الحرارة والضغط** مع إجراء تهيج ميكانيكي حتى يتم طرد الغازات الذائبة من المحلول.
٢)	**بإحدى طرق التخميد.** وترتكز طرق التخميد على إزالة الغازات التآكلية من الماء بواسطة الوسائل الكيميائية، وربما يشمل هذا : **أ) استعمال سطح واسع من حديد الخردة.** **ب) إضافة مواد كيميائية قادرة على الاتحاد بسرعة مع الأكسجين الموجود في الماء.** **س) ما أهم المواد الكيميائية المستعملة في التخميد؟** **ومن بين المواد الكيميائية المستعملة في التخميد :** ١) **كبريتيت الصوديوم (Na_2SO_3)** الشائع الاستعمال ويكون ناتج التفاعل هو ملح كبريتات الصوديوم القابلة للذوبان : $2Na_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2Na_2SO_4(aq) \longrightarrow 4Na^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$

٢) **واقترح حديثاً استعمال الهيدرازين** على هيئة هيدرات الهيدرازين ($N_2H_4.H_2O$). **وتتميز طريقة استعمال الهيدرازين ببعض المحاسن عن طريقة استعمال كبريتيت الصوديوم، لأن نواتج التفاعل هي النيتروجين والماء حسب التفاعل :**

$$N_2H_4.H_2O + O_2 \longrightarrow N_2 + 3H_2O$$

مزيد من القراءة

خلايا فرق التركيز في الأكسجين



شكل (١٩-١٣)

الشكل (١٩-١٣) أعلاه عبارة عن إناء منقسم الى قسمين بواسطة حاجز مسامي، والإناء مملوء بإلكتروليت ما، وليكن ملح الطعام NaCl، ويوضع بكل قسم قطعة من فلز الحديد، وتوصل القطعتان عبر جلفانوميتر بأسلاك توصيل اعتيادية، **فنلاحظ أن الجلفانومتر ثابت لا يتحرك دلالة على عدم مرور تيار كهربي بين قطعتي الحديد.**

- أما إذا دفع تيار من غاز (N_2) لطرد الأكسجين الذائب في المحلول الإليكتروليتي (شكل ١٩-١٣) فإننا نجد أن مؤشر الجلفانوميتر يأخذ في الإنحراف دلالة على مرور تيار كهربي.

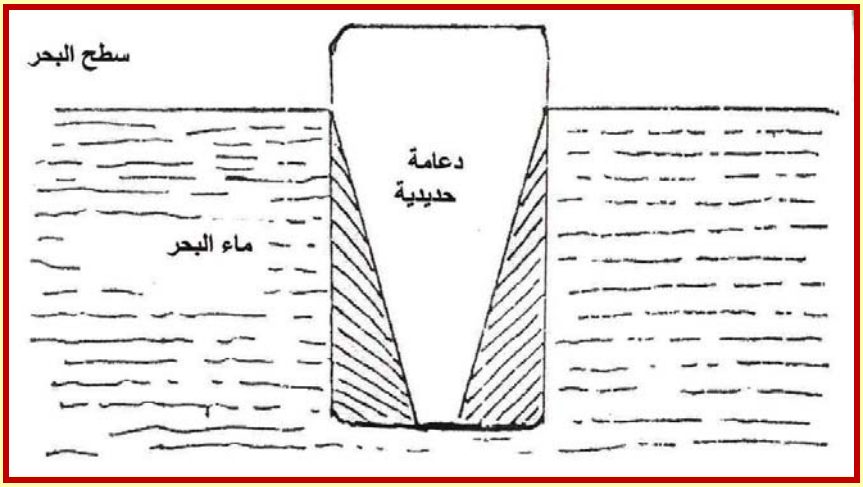
وبتحليل المحلول في القسمين **نجد أن القسم الفقير في الأكسجين هو الآنود** ويحدث عنده تآكل للحديد، **أما القسم الغني بالأكسجين فيكون الكاثود**، ويكون التفاعل الكاثودي على سطح الحديد هو امتصاص للأكسجين حسب المعادلات التالية :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \longrightarrow 4OH^-$$

ومن التجربة السابقة يمكن استنتاج أنه عندما يتواجد فرق في تركيز الأكسجين على نفس القطعة الفلزية يمكن أن تتكون خلية تآكل **تكون المناطق الفقيرة في الأكسجين هي الآنود حيث تتآكل بينما تتصرف المساحات الغنية بالأكسجين ككاثود**، ويحدث عندها اختزال.

والشكل (١٩-١٤) التالي :



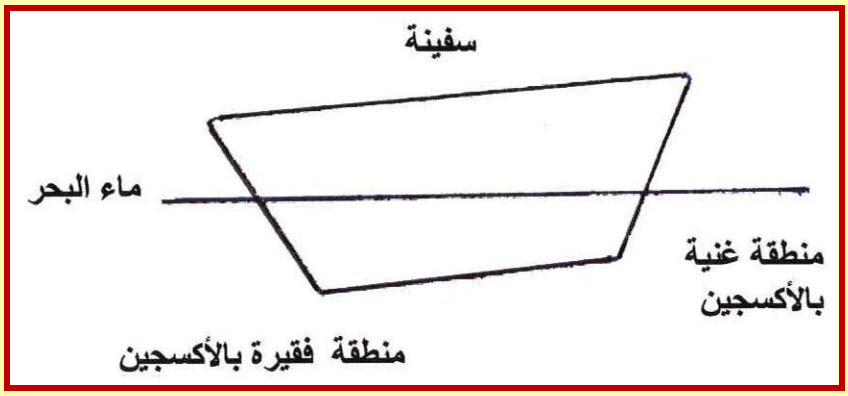
شكل (١٩-١٤)

يوضح منشأ حديداً مغموراً في ماء البحر، فعند سطح البحر يكون تركيز الأكسجين كبيراً، **أما في العمق فيكون تركيزه قليلاً**، وعلى هذا الأساس **تتصرف المناطق المتواجدة عند السطح ككاثود بينما تتصرف المناطق السفلى من المنشأ كآنود وتتآكل.**

الشكل (١٩-١٥)

يوضح سفينة في البحر حيث يكون قاع السفينة منطقة فقيرة بالأكسجين نتيجة لبعدها عن سطح السفينة ونتيجة لنمو الحشف البحري الذي ينمو على قاع السفينة وهذه تستهلك الأكسجين الذائب **وبذلك يكون قاع السفينة منطقة فقيرة في الأكسجين** إذا ما قورنت بجسم السفينة القريب

من سطح البحر وهذا الوضع يهيئ الفرص لتكون خلية تآكل بين القاع والجزء الملامس لسطح البحر، وتكون النتيجة تآكل القاع.



شكل (١٩-١٥)

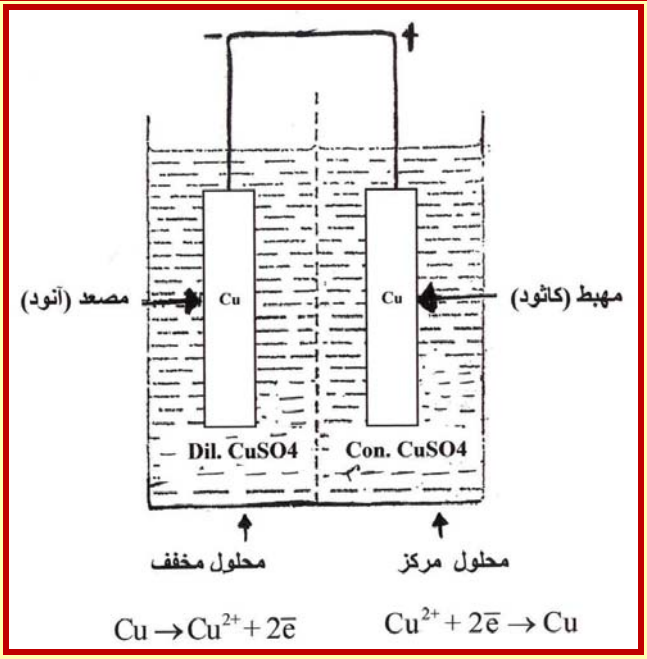
ب) التآكل الناتج من الإختلاف في تركيز الإلكتروليت
Differential Concentration of Electrolyte

هذا النوع عبارة عن قطبين متشابهين لمعدن واحد، تم وضعهما في محلول ذي تركيزات مختلفة لإلكتروليت واحد، **فنجد أن :**

- **المعدن المعرض للمحلول المخفف يصبح مصعداً (آنوداً) ويتآكل**
- **والمعدن المعرض للمحلول المركز يصبح مهبطاً (كاثوداً)** ومعنى هذا تكوين خلية جلفانية.

مثال توضيحي

لدينا قطبا نحاس أحدهما معرض لتركيز مركز من كبريتات النحاس ($CuSO_4$) والآخر معرض لتركيز مخفف من نفس الإلكتروليت (شكل ١٩-١٦).



شكل (١٩-١٦) : خلية تركيز

فإذا تم غلق الدائرة بسلك خارجي **نجد أن القطب الملامس للمحلول المخفف أصبح كاثوداً وتآكل :**

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$

وعلى الجانب الآخر فإن القطب الملامس للمحلول المركز يصبح كاثوداً ويترسب النحاس عليه ويزداد وزنه :

$$Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cu(s)$$

والتفاعلات الآنودية والكاثودية تعمل على أن تتساوى تركيزات المحلول في المنطقتين شكل (١٩-١٧، ١٩-١٨).

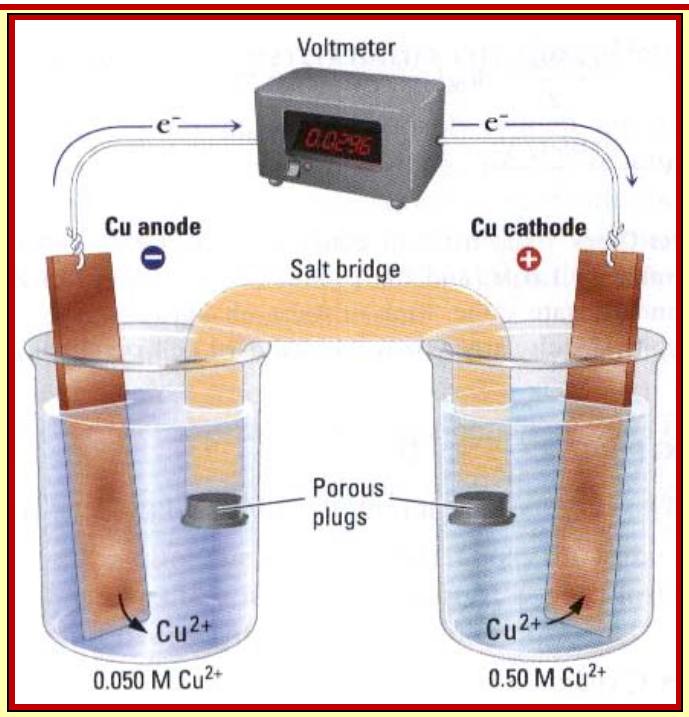


Fig. (19-17) : Concentration cell based on Cu/Cu^{2+} half-reactions. The cell has a positive net cell voltage and operates because the concentrations of Cu^{2+} ion are different in the two half –reaction compartments.

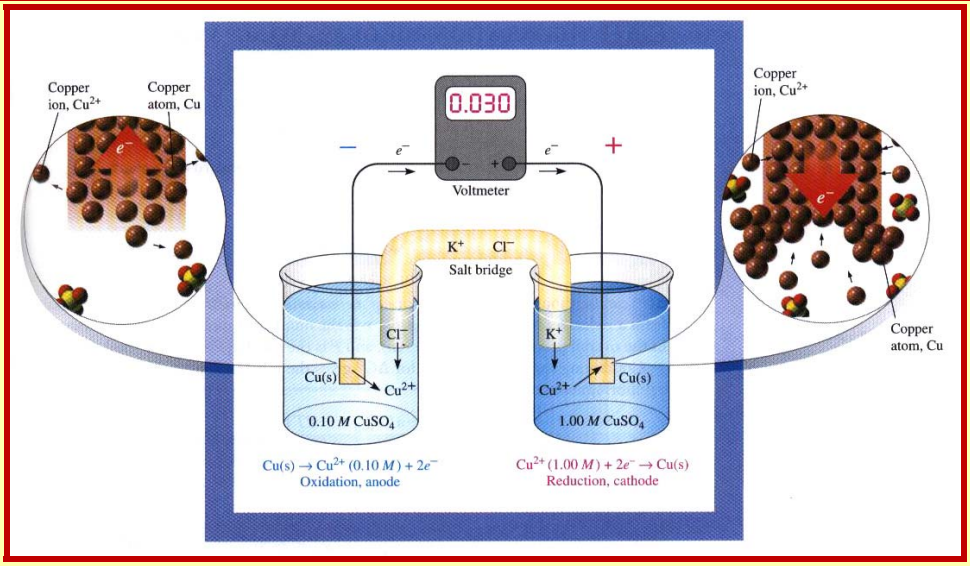


Fig. (19-18) : The concentration cell :

$Cu(s)\left|Cu^{2+}(aq, 0.10\ M)\right\|Cu^{2+}(aq, 1.00\ M)\left|Cu(s)\right.$.

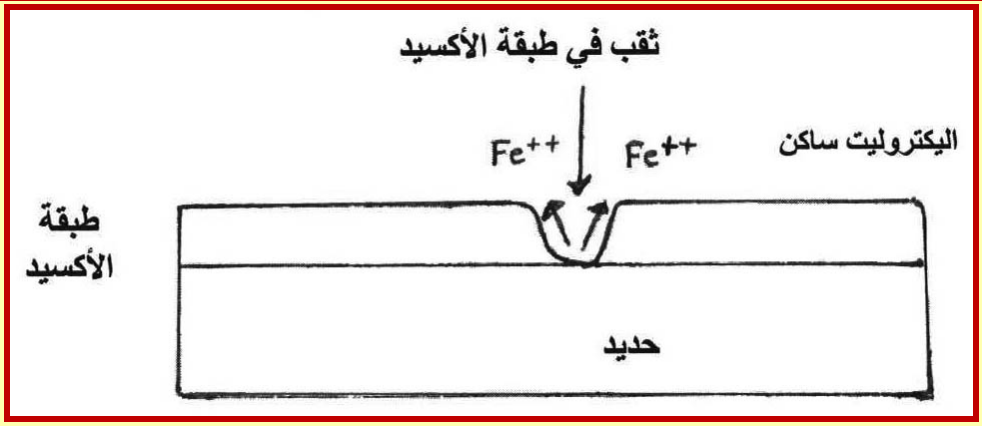
The overall reaction lowers the $[Cu^{2+}]$ concentration in the more concentrated solution and increases it in the more dilute solution.

ج) خلايا الفلز مع الأكسيد

- يحدث هذا النوع من خلايا التآكل كما في حالة الفولاذ المشكل بواسطة السحب أو الدرفلة على الساخن حيث تتكون طبقة من الأكسيد على سطح الفلز.
- هذا الطبقة تمتاز بأنها موصل جيد للكهرباء، كما أنها أكثر نبلاً (أقل نشاطاً) من الحديد، **فإذا حدث لسبب من الأسباب أن تعرضت هذه الطبقة من الأكسيد للخدش عند موضع معين وتعرض هذا الموضع لفعل إلكتروليت ما فإنه على الفور تتكون خلية تآكل يكون فيها الآنود هو الجزء الظاهر من الحديد، أما الكاثود فهو طبقة الأكسيد الموجودة حول الحديد الظاهر**، ويذوب الحديد العادي وقد ينتهي الأمر إلى حدوث حفر أو تكون ثقب.

وعندما يكون الإلكتروليت ساكناً (شكل ١٩-١٩) فإن الصدأ المتكون :

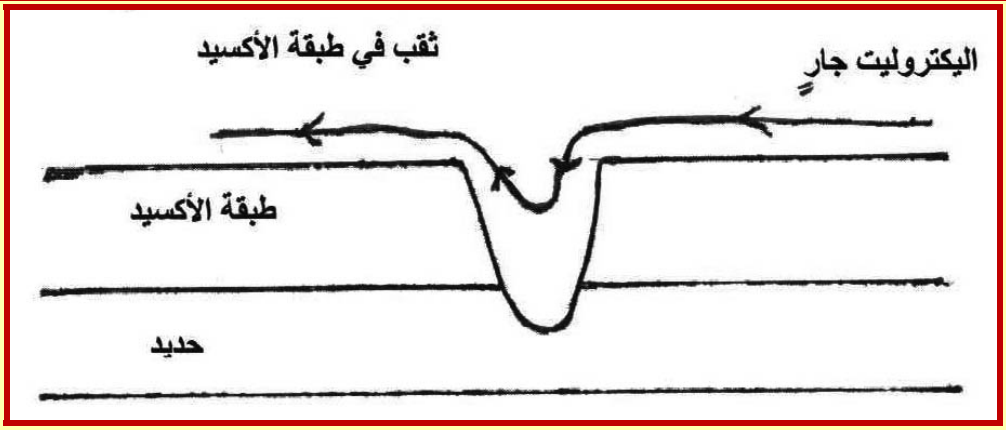
- يسد الثقب في النهاية
- قد يوقف التآكل وذلك إذا كان قد ترسب بطريقة تعوق وصول الأكسجين أي بطريقة غير مسامية.
- كما أنه قد يؤدي إلى استمرار التآكل إذا كانت طبقة الأكسيد قد ترسبت بطريقة مسامية.



شكل (١٩-١٩)

أما إذا كان الإلكتروليت جارياً :

فإنه في هذه الحالة سوف يحمل معه هيدروكسيد الحديد المتكون ويعرض مزيداً من الفلز لفعل الإلكتروليت مما يؤدي الى تكون ثغرة أو حفرة في جسم الفلز تقلل من صفاته الميكانيكية وتضر بخواصه الهندسية كما في الشكل (١٩-٢٠).



شكل (١٩-٢٠)

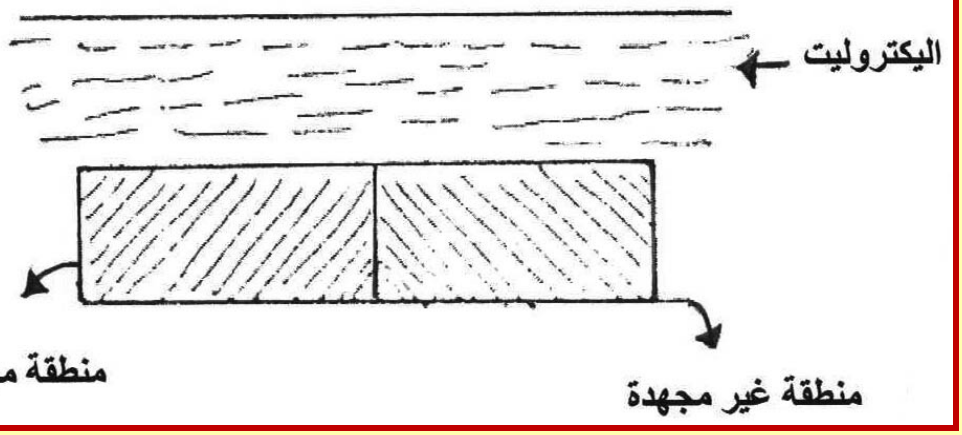
٤) خلايا فرق الإجهاد

يحدث هذا النوع من الخلايا **عندما تكون قطعة من الفلز مجهدة في مكان ما بدرجة أعلى من مكان آخر على نفس القطعة، فإذا تعرضت هذه القطعة لفعل إلكتروليت ما فإنه تنشأ على الفور خلية تآكل يكون فيها الآنود هو الجزء الأكثر إجهاداً**

س) لماذا كان الجزء الأكثر إجهاداً يمثل منطقة الآنود؟

سبب ذلك أن الجزء **الأكبر إجهاداً يكون أعلى في محتوى الطاقة من الجزء الأقل إجهاداً ويكون كنتيجة لذلك أكثر نشاطاً ومن ثم يكون أكثر استعداداً للذوبان** والتآكل عند الجزء الأقل إجهاداً وكنتيجة لذلك **نجد أن المنطقة الأقل إجهاداً تتصرف كمهبط بينما تتصرف المنطقة الأكثر إجهاداً كمصعد.**

ويمكن توضيح ذلك بالشكل (١٩-٢١).



شكل (١٩-٢١)

ومن الضروري عند تنفيذ أي منشأ فلزي قد يتعرض لفعل إلكتروليت أن يتم تخليص هذا الفلز من الإجهادات الكامنة فيه.

س) كيف يتم التخلص من الإجهادات الكامنة في أي فلز يتعرض لإلكتروليت؟

ذلك عن طريق إجراء عملية تخمير له، **وذلك بتسخين الفلز عند درجات حرارية عالية لمدة طويلة من الزمن تسمح له بالتخلص من الإجهادات الداخلية وتعطيه الفرصة لتصليح العيوب والتي قد تكون موجودة في بنائه الشبكي البلوري.**

٥) خلايا فرق التركيز في الأملاح

يحدث هذا النوع من الخلايا في المنشآت الفلزية في الأرض مثل الأنابيب الخاصة بتغذية المياه وأنابيب المجاري، ونجد أن هذه الأنابيب تنتقل من أراض تختلف في طبيعتها **فمنها ما يحتوي على نسبة عالية من الأملاح ومنها ما يحتوي على نسب منخفضة من الأملاح، ونتيجة لاختلاف التركيز في الملح تنشأ خلية تآكل يعمل فيها الجزء المتواجد في المناطق ذات التركيز المنخفض للملح كآنود ويتآكل، بينما يعمل الجزء المتواجد في المناطق ذات التركيز المرتفع ككاثود يحدث عنده تفاعل استهلاك الإلكترونات أو تفاعل اختزال.**

ثالثاً : الخلايا الإلكتروليتية ٠ خلايا التحليل الكهربي)
Electrolytic Cells

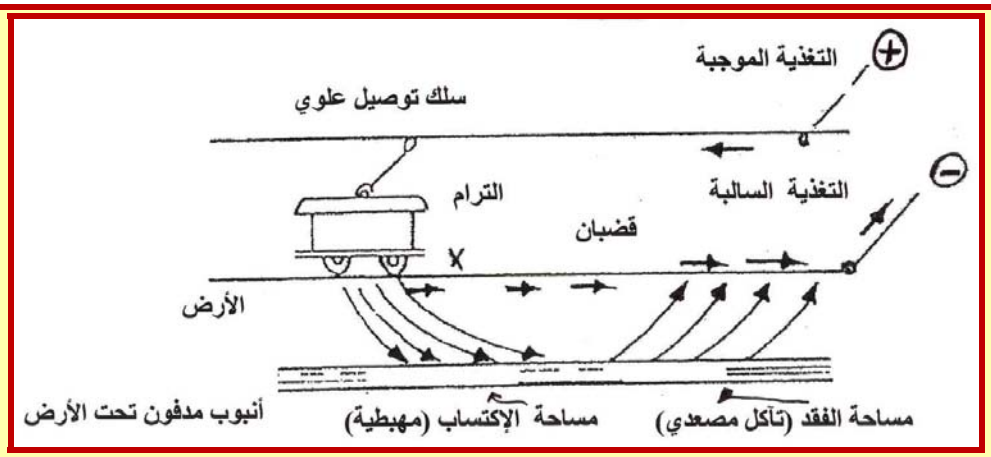
عندما يصبح سطح المعدن والمحلول متجانسين في كل المناطق، وهذا معناه **لا توجد مناطق آنود ومناطق كاثود، وفي وجود تيار من مصدر خارجي، سوف تنشأ مناطق آنودية (anodic areas) ومناطق كاثودية (cathodic areas).**

مثال توضيحي

إذا دخل تيار لمعدن معين في منطقة محددة وخرج من منطقة أخرى، فإننا نجد أن **المنطقة التي خرج منها التيار تصبح آنوداً وتتآكل، والمنطقة التي دخل منها تصبح مهبطاً (كاثوداً).** والمثال العملي لهذه الظاهرة التيار الهارب للأنابيب المدفونة

(stray-current corrosion buried pipe line).

كما هو موضح بالشكل (١٩-٢٢).



شكل (١٩-٢٢) : التآكل بواسطة الكهرباء الشاردة لأنبوب مدفون تحت الأرض