

آلية تآكل المشغولات النحاسية المكفنة بالذهب والفضة وسلوكها الكهروكيميائي في بيئات
التآكل المختلفة**The Corrosion Mechanism of Copper Artifacts Inlaid With Silver, Gold
and Its Electrochemical Behavior in different corrosive media**

أ.د/ السيد محمود البنا

أستاذ ترميم وصيانة المدن التاريخية والمباني الأثرية- قسم ترميم الآثار- كلية الآثار - جامعة القاهرة

Prof. Elsayed M. El-Banna**Prof. in Restoration and conservation of Historical cities and monumental buildings.**

faculty of Archaeology Cairo University

أ.د/ عماد أبو السعود عبد المجيد عرب

أستاذ الكيمياء الفيزيائية - المركز القومي للبحوث

Prof. EmadAbulSeoudAbd El MeguidArab**Prof. of Physical Chemistry Inorganic Chemical Industries and Mineral Resources**

Division National Researches Center

الباحثة/ سماح السيد سعد جعفر

أخصائي ترميم آثار- المتحف الإسلامي - كلية الآثار - جامعة القاهرة

Researcher. Samah El SayedSaadGaafar**Conservation Specialist of antiquities Islamic Museum - faculty of Archaeology Cairo**

University

esamah2020@gmail.com**ملخص:**

تعتبر المشغولات المعدنية المكفنة من التحف الأثرية الرائعة والتي بذل الفنانون قصارى جهدهم لجعلها أكثر ثراءً وإعطائها قيمة جميلة عالية، ويجب علينا بذل المزيد من الجهد من أجل الحفاظ عليها، ويعتبر تكفيت النحاس هو تقنية فنية لإثراء المشغولات النحاسية باستخدام أسلاك الفضة والذهب .

وقد تتعرض هذه السبائك للعديد من عمليات الصناعة سواء كانت للاستخراج أو التشكيل وكذلك طرق الزخرفة وقد يكون لهذه العمليات تأثير ميكانيكي فقط أو تأثير ميكانيكي مصحوب بالتأثير الكيميائي مثل التآكل الشرحي الإجهادي والتآكل الكلاسي والهباشة نتيجة امتصاص الهيدروجين وكذلك التأثير الحراري .

وكثيراً ما تتعرض التحف النحاسية المكفنة للتآكل تحت تأثير الوسط المحيط ونسبة وجود الرطوبة به ويعتمد هذا التأثير على تركيز أيونات الأملاح المتوفرة في هذا الوسط ، كما تؤثر التفاعلات التي تحدث بين المشغولات الأثرية والبيئات المتواجدة بها على سطح المشغولات أو في داخل الجسم المعدني، لذا فإن معرفة هذه التفاعلات في أوساط التآكل المختلفة ونواتج التآكل المتكونة وطبيعتها شيء هام وضروري من أجل اختيار أفضل الطرق لعلاجها وصيانتها وعرضها وتخزينها، ويتم معرفة هذه التفاعلات من خلال دراسة السلوك الكهروكيميائي لسبائك النحاس والفضة والذهب الأثرية في المحاليل المختلفة كوسائط للتآكل، وقد تم عمل هذه الدراسة تجريبياً باستخدام طريقة فقد في الوزن مصحوبة بالفحص الميكروسكوبي للأسطح النحاسية والفضية المعالجة وكذلك تم عمل التجارب الكهروكيميائية باستخدام تجارب لدراسة التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لبعض سبائك النحاس والفضة والذهب في المحاليل المائية وتجارب الإسقاط البوتنشيوديناميكي الأنودي والأنودي الدائري للسبائك النحاسية والفضية وأخيراً تم دراسة التآكل الجلفاني لزوجات من سبائك النحاس

والفضة والذهب في المحاليل المختلفة ، وفي النهاية تم الحصول على نتائج عديدة تؤكد اعتماد عمليات التآكل على نوع بيئة التآكل وايونات الأملاح المتوفرة بها ومدة تعريض الأثر لها

الكلمات المفتاحية

التكفيت، السلوك الكهروكيميائي، فقدان الوزن، الفحص الميكروسكوبي، التآكل الجلفاني

Abstract:

The archaeological inlaid metal artifacts are wonderful fine art objects , the artists made their all efforts to make this art more rich and has a high beautiful value. More great effort must be made in order to conserve these antiquities.

Inlaying : this process was carried out to enrich the copper artifact by silver, gold wires.

The inlaid artifacts are exposed to many processes such as extraction operations, forming and decorating processes. All these processes may cause a harmful effect such as corrosion caused by mechanical stress, corrosion occurs by mechanical stresses with chemical reactions such as (stress corrosion cracking – corrosion fatigue – hydrogen imbrittlement), corrosion occurs by thermal effect .

The corrosion may occur to the inlaid archeological artifacts by the effect of the surrounding environments and the percentage of humidity which depends on salt concentration .The reactions between inlaid archaeological artifacts and their media may effect on metal surface or its core ,therefore the study of these reactions in defferent corrosive media and the corrosion products formed on it is very important to select the best methods for its treatment, conservation, exhibition and storage.The experimental study was carried out to identify of the electrochemical behaviour of some Cu, Ag and Au alloys in some aqueous solutions and the formed corrosion products and its nature and ,compostion by using the weight loss technique, Inspection of the surface morphology of the treated samples by using Scanning Electron Microscope. Electrochemical methods, Open circuit–potential technique,Potentiodynamic anodic, cyclic polarization,Galvanic corrosion measurements for Cu,Ag,Au alloys. Finally, according to these experiments many results were obtained, insured that the corrosion process depends on the kind of the corrosion environment, the concentration of salt ions and the time of the artifact being subjected to this environment.

Keywords

Inlaying , Electrochemical behavior ,Weigh Loss Tecnique, Microscopic Examination ,Galvanic corrosion

مقدمة

إن التحف النحاسية وخاصة المكفنة منها كثيرا ما تتعرض للتآكل تحت تأثير الوسط المحيط ونسبة وجود الرطوبة به ويعتمد هذا التأثير على تركيز أيونات الأملاح المتوفرة في هذا الوسط خاصة إذا كانت هذه التحف بها عيوب داخلية تشكل نقاط ضعف بجسم الأثر، ويعتمد هذا التأثير كذلك على خواص الفلز أو الفلزات المكونة للسبيكة حيث أن عملية التآكل هي عملية تحليل كهربى أو كهروكيميائى ينتج عنها تكوين خلايا كهربية بسيطة وبالتالي فإن الخواص الكهربية للفلزات يمكن أن تفسر العديد من

التفاعلات الكهروكيميائية التي تحدث للأثر كما يلعب التركيب الكيميائي للفلز أو السبيكة دورا هاما في عملية التآكل خاصة في السبائك القديمة وبذلك تصبح لخواص الفلزات المكونة للسبائك دورا مهما في مدى تأثرها بعمليات التشكيل والزخرفة ومدى مقاومتها لعوامل التلف في الوسط الخارجي .

مشكلة البحث

تتمثل مشكلة البحث في طبيعة الأثار النحاسية المكفنة بالذهب والفضة وآلية تآكلها وسلوكها الكهروكيميائي في البيئات المختلفة وكذلك التركيب الكيميائي لنواتج التآكل وطبيعة الطبقات المتكونة وتحديد مدى التصاقها بالسطح ومعرفة مدى قابليتها للذوبان في الماء أو في بعض المحاليل أو المذيبات العضوية .

أهمية البحث

نظرا لأهمية المشغولات النحاسية المكفنة بالذهب والفضة وذلك لقيمتها التاريخية والفنية والجمالية العالية فإن أهمية البحث تكمن في الحفاظ عليها وإظهار السطح والزخارف والعمل على إطالة مدة بقائها متماسكة في مواجهة قوى التلف المختلفة

أهداف البحث

معرفة تأثير الظروف البيئية المحيطة بالمشغولات النحاسية المكفنة بالذهب والفضة حيث يساعد ذلك في
 ➤ اختيار طرق ومواد التنظيف المناسبة لعلاجها وصيانتها وعزلها.
 ➤ تحديد طرق العرض المناسبة لهذه المشغولات سواء في الفترين أو العرض الحر أو العرض الخارجي المكشوف وفقا لحالتها والظروف البيئية المحيطة بها ونوع المعروضات الأخرى المعروضة معها سواء عضوية أو غير عضوية.
 ➤ تهيئة ظروف الملائمة للحفاظ والتخزين من حرارة ورطوبة وضوء وتهوية .

منهج البحث

يتبع البحث المنهج التجريبي التحليلي حيث يقوم على دراسة السلوك الكهروكيميائي لسبائك من النحاس والفضة والذهب تشبه في تركيبها الكيميائي السبائك الأثرية في بعض المحاليل المائية المختلفة والمنتشرة في أوساط التآكل وتتم هذه الدراسة باستخدام عدة طرق .

1. الطرق المستخدمة

- طريقة الفقد في الوزن عن طريق وزن العينات قبل و بعد الغمر في المحاليل المختلفة ثم قياس الفرق في الوزن وتعيين معدل التآكل.
- فحص تضاريس ومعالم الأسطح المعالجة بالمحاليل الكيميائية المختلفة باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح.
- الطرق الكهروكيميائية ، والتي تمت باستخدام جهاز Potentiostat Galvanostat EG&G Model 263 A وذلك لعمل التجارب الكهروكيميائية مثل تجارب لدراسة التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن ، تجارب الإستقطاب فقد تم عمل كل من تجارب الاستقطاب الجهد حركي المصعدى والدائرى ، وكذلك دراسة التآكل الجلفانى لسبائك من النحاس والفضة والذهب في المحاليل المختلفة .

2. المواد المستخدمة**١,٢ الأقطاب**

تم استخدام أقطاب مستطيلة الشكل بطول ١٥ سم وعرض ١ سم وسمك ١ مم من سبيكة البراس وسبيكة الفضة والنحاس وسبيكة الذهب والنحاس والفضة وتم تغطية جميع الأوجه بمادة الارالديت وترك مساحة ١ سم^٢ بدون تغطية وذلك لغمرها في المحلول أثناء إجراء التجارب الكهروكيميائية عليها ، وترك جزء من أعلى المستطيل وذلك للتوصيل الكهربائي ، وبالنسبة لتجارب فقد في الوزن والفحص المجهرى تم استخدام كوبونات صغيرة على شكل مربع ٢x٢ سم من نفس السبائك.

تجهيز السطح

تم تنظيف ومعالجة أسطح الأقطاب المستخدمة بدرجات مختلفة من الصنفرة متدرجة حتى درجة ١٢٠٠ لضمان إزالة أي أكاسيد أو رواسب وزيادة نعومة وتمائل كل أجزاء السطح ثم غسل الأقطاب بالماء المقطر والأسيتون لإزالة أي نواتج لعملية الصنفرة وذلك قبل إجراء القياسات الكهروكيميائية والكيميائية عليها .
والأقطاب التي تمت الدراسة عليها هي سبيكة البراس (نحاس - زنك) ، وسبيكة الفضة والنحاس ، وسبيكة الذهب والفضة والنحاس والجدول رقم (١) يوضح التركيب الكيميائي لهذه السبائك باستخدام جهاز تفلور الاشعة السينية.
جدول رقم (١) التركيب الكيميائي للسبائك المستخدمة

Cu -Zn alloy	61.30 %Cu	33 .55 % Zn	4.2 % Se	0.74 % Bi
Ag-Cu alloy	88. 16%Ag	11.4 % Cu		
Au-Cu -Ag alloy	86.66% Au	9.32 % Cu	%Ag 2.49	

٢,٢ المحاليل المستخدمة

تم تحضير تركيزات مختلفة تبدأ من ٠,١ مولار حتى ٠,٤ مولار من محاليل كلوريد الصوديوم وكبريتات الصوديوم وكبريتيد الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم باستخدام كيمواويات فائقة النقاوة وذلك بإذابتها في ماء مقطر منزوع الأيونات .

3. الأجهزة المستخدمة :-

(1) جهاز Potentiostat Galvanostat EG&G Model 263 A وذلك لعمل التجارب الكهروكيميائية صورة (١).

(2) جهاز الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) وذلك لدراسة تضاريس ومعالم السطح صورة (٢) .

JEOL-JSM-T20 Scanning Electron Microscope

(3) جهاز X-RayFlouresence ويستخدم لتحديد التركيب الكيميائي لعينات من الأقطاب المستخدمة صورة (٣)

X - Ray Flouresence by portable Niton XLT 700 Series version 4



صورة رقم (٢)

Scanning Electron Microscope

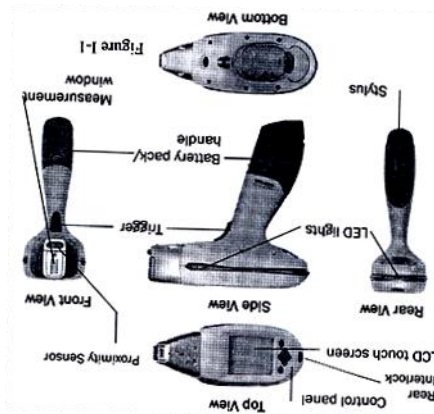
الجهاز المستخدم لدراسة طبوغرافية السطح



صورة رقم (١)

Potentiostat Galvanostat

الجهاز المستخدم لعمل التجارب الكهروكيميائية



صورة رقم (٣)

X- Ray Fluorescence by portable Niton XLT 700 Series version 4

جهاز تفلور الأشعة السينية

4. النتائج والمناقشة

٤,١ طريقة الفقد في الوزن

- تم تجهيز عينات من سبيكة (النحاس - الزنك) وسبيكة (الفضة والنحاس) التركيب الكيميائي كما في الجدول رقم (١) على شكل كويونات صغيرة ٢x٢ سم، ثم تنظيف العينات جيدا باستخدام درجات مختلفة من ورق الصنفرة ، وتم غسلها بالماء المقطر وتجفيفها جيدا باستخدام تيار هواء ساخن .

- تم وزن العينات قبل الغمر باستخدام الميزان الحساس FZ-FX ..

- غمرت العينات في حاويات زجاجية بها محاليل كلوريد الصوديوم و كبريتات الصوديوم و كبريتيد الصوديوم بتركيز ٠,١ مولار و غمرت عينة من كل سبيكة في كل محلول على حدة ولمدة ١٥ يوما.

- تم نزع العينات وتجفيفها ووزنها بعد الغمر.

- تم تعيين الفقد في الوزن حسب المعادلة الآتية :-

$$\Delta W = w_2 - w_1$$

حيث w_1 , w_2 هما وزن العينة قبل الغمر وبعدها على الترتيب ، و ΔW تمثل مقدار الفقد في الوزن.

معدل التآكل :- يتم حساب معدل التآكل من المعادلة الآتية :-

$$\text{corrosion rate} = \text{constant} (\Delta W / D A t)$$

$$D = \text{كثافة الفلز}$$

$$A = \text{مساحة سطح العينة}$$

$$t = \text{زمن الغمر}$$

وحدات قياس معدل التآكل إما أن ($\mu\text{m / yr}$) أو أن تكون (mils / yr) ، وفي الحالة الأولى يحسب معدل التآكل من

$$\text{Corrosion rate} = 87.6 (\Delta W / D A t) \quad \text{المعادلة الآتية :-}$$

أما في الحالة الثانية تصبح المعادلة كما يلي :-

$$\text{Corrosion rate} = 534 (\Delta W / D A t)$$

يوضح الجدول رقم (٢) نتائج الفقد في الوزن لسبيكة النحاس - زنك في تركيز ٠,١ مولار من محلول كلوريد الصوديوم ومحلول كبريتات الصوديوم ومحلول كبريتيد الصوديوم لمدة ١٥ يوما.

الجدول رقم (٢) السبيكة النحاسية

Solution	W ₁	W ₂	Δ w	Corrosion rate , $\mu\text{m/yr}$
0.1NaCl	8434	8433	-1	$\times 10^{-3} 3.8$
0.1Na ₂ SO ₄	9142	9142	0	0
0.1Na ₂ S	8101	8099.5	-1.5	$\times 10^{-3} 5.7$

ومن الجدول رقم (٢) نستنتج حدوث فقد في الوزن عند غمر سبيكة نحاس- زنك في محلول كلوريد الصوديوم ومحلول كبريتيد الصوديوم وذلك نتيجة لذوبان نواتج التآكل في المحلول ، وقد تم الحصول على أعلى معدل تآكل في محلول كبريتيد الصوديوم وذلك لتكون كبريتيدات النحاس والزنك ، بينما لا يحدث تغير في الوزن عند غمر السبيكة في محلول كبريتات الصوديوم وذلك لتكون طبقة خاملة من أكاسيد النحاس و الزنك على سطح السبيكة.

أما الجدول رقم (٣) فيوضح الفقد في الوزن لسبيكة الفضة والنحاس في تركيز ٠,١ مولار من محلول كلوريد الصوديوم ومحلول كبريتات الصوديوم ومحلول كبريتيد الصوديوم لمدة ١٥ يوما

الجدول رقم (٣) سبيكة الفضة والنحاس

Solution	W ₁	W ₂	Δ w	Corrosion rate , $\mu\text{m/yr}$
0.1NaCl	11418	11451.5	+33.5	—
0.1Na ₂ SO ₄	2706	2703.5	-2.5	0.0108
0.1Na ₂ S	11646	11687	+41	—

ومن الجدول رقم (٣) نلاحظ حدوث تآكل للسبيكة في محلول كبريتات الصوديوم وذلك لذوبان مكونات السبيكة ، بينما يؤدي النمو المتزايد لأكاسيد الفضة على سطح السبيكة إلى حدوث زيادة في الوزن فيما يسمى وزن مكتسب (weight gain) وذلك في حالة غمرها في محاليل كلوريد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم

٢,٤ دراسة تضاريس ومعالم السطح باستخدام الميكروسكوب الالكتروني الماسح

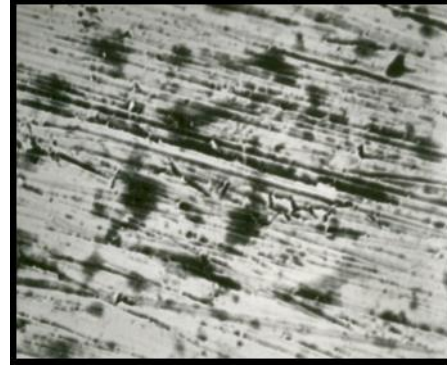
توضح صور الميكروسكوب الالكتروني الماسح الآتية مدى تأثير المحاليل الكيميائية المختلفة على تضاريس ومعالم السطح لكل من سبائك نحاس- زنك وسبيكة الفضة والنحاس، وبالنظر إلى صور الميكروسكوب الالكتروني الماسح نلاحظ حدوث تآكل واضح في عينات سبيكة نحاس-زنك في حالة غمرها في كل من كلوريد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم صورة رقم (٤) و(٦) على الترتيب ، بينما لا يتأثر سطح السبيكة بعد غمرها في محلول كبريتات الصوديوم صورة رقم (٥) تفسر وتؤكد النتائج المشار إليها في الجدول رقم (٢) .



500 X

صورة رقم (٥)

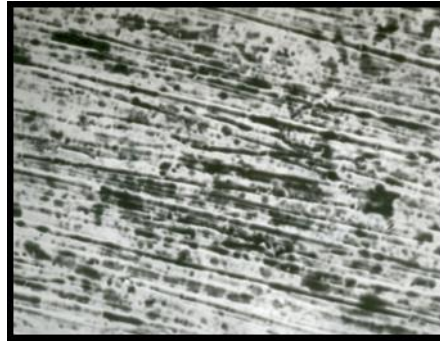
عينة من سبيكة نحاس - زنك بعد غمرها في ٠,١ مولار من كبريتات الصوديوم لمدة ١٥ يوما



500 X

صورة رقم (٤)

بعد غمرها في ٠,١ نحاس - زنك عينة من سبيكة من كلوريد الصوديوم لمدة ١٥ يوم مولار



500x

صورة رقم (٦)

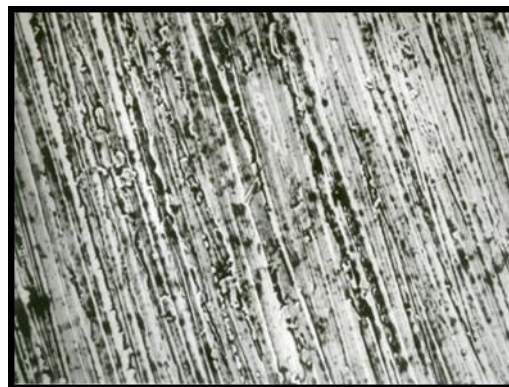
عينة من سبيكة نحاس - زنك بعد غمرها في ٠,١ مولار من كبريتيد الصوديوم لمدة ١٥ يوما

لقد أظهر فحص عينات سبيكة الفضة (الفضة والنحاس) باستخدام الميكروسكوب الالكتروني الماسح وجود التآكل على السطح بعد غمرها في محلول كبريتات الصوديوم صورة رقم (٧) ووجود نواتج التآكل العالقة على سطح السبيكة أدى إلى زيادة وزن السبيكة بعد الغمر في محلول كلوريد الصوديوم (٨) ، كما هو واضح من الجدول رقم (٣)



500 X

صورة رقم (٨)
عينة من سبيكة (الفضة والنحاس) بعد غمرها في
٠,١ مولار من كلوريد الصوديوم
لمدة ١٥ يوما



500 X

صورة رقم (٧)
عينة من سبيكة (الفضة والنحاس) بعد غمرها في
٠,١ مولار من كبريتات الصوديوم
لمدة ١٥ يوما

٣,٤ دراسة التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لسبائك من النحاس والفضة والذهب

١,٣,٤ التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لسبيكة نحاس - زنك في المحاليل المائية :-

تمت دراسة التغير في جهد الدائرة المفتوحة لسبيكة النحاس - زنك مع الزمن عند غمرها في محاليل ٠,١ مولار كبريتات الصوديوم و ٠,١ مولار كلوريد الصوديوم و ٠,١ مولار هيدروكسيد الصوديوم و ٠,١ مولار كبريتيد الصوديوم كما هو مبين بالشكل رقم (١).

والجدير بالذكر أن الشكل يدل على أن الجهد الكهربى لقطب سبيكة النحاس- زنك المغمور في محلول ٠,١ مولار كبريتات الصوديوم يزداد في الاتجاه الموجب مع زيادة زمن الغمر في المحلول حتى يصل إلى قيمة جهد كهربى ثابتة (-٥٠ مللي فولت) بالنسبة إلى الجهد الكهربى لقطب الكالوميل ، وهذا التغير في الجهد يدل على نمو طبقة من بعض أكاسيد النحاس والزنك على سطح السبيكة ويزداد معدل نمو هذه الطبقة بزيادة زمن الغمر في المحلول.

ويشير الشكل الى أن التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن للسبيكة في محلول ٠,١ مولار من كلوريد الصوديوم له نفس السلوك المشابه لسلوك نفس السبيكة في محلول ٠,١ مولار كبريتات الصوديوم ما عدا أن القيمة التى يثبت عندها الجهد مع الزمن تكون أقل من تلك المسجلة فى محلول كبريتات الصوديوم ، وهذا يدل على أن السبيكة تتعرض أكثر للتآكل في محلول كلوريد الصوديوم عنه في محلول كبريتات الصوديوم.

وعلى الجانب الآخر نجد أن التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لسبيكة النحاس- زنك في محلول هيدروكسيد الصوديوم لا يتغير في الفترة الزمنية الأولى من (١٠ - ١٥ دقيقة) من الغمر، ثم يزداد ازديادا مفاجئا بعد ذلك في الاتجاه الموجب ويثبت عند قيمة (-٢٢٠ مللي فولت) بالنسبة إلى الجهد الكهربى لقطب الكالوميل وهذا يدل على أن طبقة الأكاسيد الخاملة المتكونة على سطح السبيكة في الهواء تستمر ثابتة عند غمرها في المحلول ثم يزداد نمو طبقة من الأكاسيد الأكثر مقاومة للتآكل على سطح السبيكة مما يؤدي إلى الزيادة المفاجئة للجهد الكهربى للسبيكة في الإتجاه الموجب وتستمر هذه الطبقة واقية خلال زمن الغمر، وهذا يدل على ثبات التركيب الكيميائى لطبقة الأكاسيد المتكونة .

وفي حالة غمر السبيكة في محلول ٠,١ مولار من كبريتيد الصوديوم فإننا نجد أن سلوك جهد الدائرة المفتوحة لسبيكة النحاس- زنك في المحلول كما هو موضح بالشكل يشبه إلى حد كبير سلوك السبيكة في محلول هيدروكسيد الصوديوم ، ولكنه يقل عنه بمقدار ٢٠٠ مللي فولت في الإتجاه السالب ومن الشكل رقم (١) يتبين لنا أن السبيكة تكون أكثر

عرضة للتآكل في المحاليل كبريتيد الصوديوم <هيدروكسيد الصوديوم < كلوريد الصوديوم> كبريتات الصوديوم على الترتيب.

٢,٣,٤ دراسة التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لسبيكة الفضة في المحاليل المائية

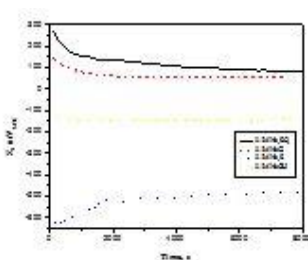
تم دراسة التغير في جهد الدائرة المفتوحة لسبيكة (الفضة والنحاس) مع الزمن وذلك بغمرها في تركيز ٠,١ مولار من محاليل كبريتات الصوديوم وكلوريد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم كما هو مبين بالشكل رقم (٢)، ومن المعروف أن جميع الفلزات يتكون على سطحها أكاسيد عند تعرضها للهواء الجوي، وهو ما يسمى *formed air oxid film* ويعتمد معدل نمو هذه الأكاسيد على نوع الفلز حيث نجد أن الفلزات النشطة كهروكيميائياً يتكون عليها أكاسيد بمعدلات نمو سريعة والعكس صحيح، لذا فإنه يتم تنظيف سطح سبيكة الفضة قبل غمرها في المحاليل المختلفة للتأكد من إزالة الأكاسيد المتكون في الهواء الجوي ثم تنظيف بالماء ثم الأستون ثم يتم غمرها في المحلول وتسجل قيم الجهد الكهربائي للدائرة المفتوحة مع الزمن منذ لحظة غمرها في المحلول كما هو واضح بالشكل.

كما نلاحظ أن التغير في الجهد الكهربائي مع الزمن للسبيكة عند غمرها في ٠,١ مولار من كبريتات الصوديوم يكون ثابتاً منذ بداية الغمر حتى نهايته عند قيمة ٤٠ مللي فولت بالنسبة لجهد قطب الكالوميل، بينما عند غمرها في محلول ٠,١ مولار من كلوريد الصوديوم يكون الجهد الكهربائي للسبيكة ثابتاً منذ البداية عند قيمة -١٢٥ وفي حالة الغمر في محلول هيدروكسيد الصوديوم يكون الجهد الكهربائي ثابتاً عند قيمة -١٥٠ مللي فولت، ومن هذه المنحنيات الثلاثة يتضح لنا أن طبقة الأكاسيد المتكونة على سطح السبيكة تنمو لحظياً عند غمرها في هذه المحاليل مع عدم تغير قيمة الجهد الكهربائي للسبيكة تقريباً مع التغير في الزمن، وهذا يدل على ثبات أكسيد الفضة المتكون وأن معدل ذوبان كمية من هذا الأكاسيد في المحلول يتم تعويضه بنمو طبقة جديدة من هذا الأكاسيد وأن العلاقة بين معدل ذوبان طبقة الأكاسيد ومعدل نمو طبقة جديدة من الأكاسيد يحكمها قانون الاتزان الكهروكيميائي *electrochemical equilibrium* وعلى الجانب الآخر نجد أن التغير في جهد الدائرة المفتوحة لقطب سبيكة الفضة والنحاس مع الزمن في محلول ٠,١ مولار من كبريتيد الصوديوم يكون ثابتاً منذ البداية تقريباً عند جهد - ٨٠٠ مللي فولت ، وتدل هذه القيمة السالبة للجهد الكهربائي على أن معدل ذوبان الفضة في محلول كبريتيد الصوديوم يكون أكثر نشاطاً عن بقية المحاليل حسب الترتيب الآتي كبريتيد الصوديوم < هيدروكسيد الصوديوم < كلوريد الصوديوم < كبريتات الصوديوم ، ويمكن أن نعزي التغير في جهد الدائرة المفتوحة في سبيكة الفضة في محلول كبريتيد الصوديوم إلى نمو طبقة سوداء من كبريتيد الفضة، على سطح سبيكة الفضة تؤدي إلى حدوث ما يسمى بظاهرة الإعتام (tarnishing).

٣,٣,٤ دراسة التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لسبيكة (الذهب والفضة والنحاس) في المحاليل المائية

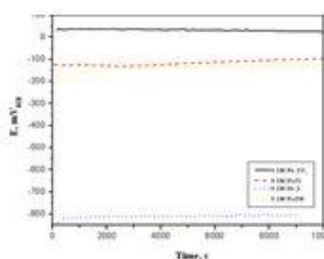
يوضح الشكل رقم (٣) التغير في جهد الدائرة المفتوحة لسبيكة في محاليل مختلفة من هيدروكسيد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم وكبريتات الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية، ويتضح من الشكل أن التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن للسبيكة في كل من محلول كبريتات الصوديوم ومحلول كلوريد الصوديوم يبدأ عند قيمة جهد كهربائي أكثر إيجابية ثم تنحدر قيمة الجهد الكهربائي نحو قيم أقل إيجابية وتثبت عند قيم ١٢٠ و ٦٠ مللي فولت بالنسبة لجهد قطب الكالوميل في محلول كبريتات الصوديوم ومحلول كلوريد الصوديوم على الترتيب ، وهذا يدل على أن طبقة الأكاسيد المتكونة على سطح السبيكة في الهواء الجوي تكون مسامية التركيب الكيميائي ويحدث من خلال هذه المسام ذوبان

لبعض كاثيونات النحاس والفضة وسرعان ما تنمو طبقة الأكاسيد على سطح السبيكة وتغلّق هذه المسام ويصبح هناك طبقة واقية على سطح السبيكة، مما يؤدي إلى ثبات قيمة الجهد مع التغير في الزمن عند القيم المذكورة سابقاً، أما في حالة غمر السبيكة في محلول هيدروكسيد الصوديوم فإننا نلاحظ عدم تغير الجهد الكهربي للسبيكة مع الزمن منذ البداية ويظل ثابتاً عند قيمة (-١٣٠ مللي فولت) بالنسبة لجهد قطب الكالوميل، وهذا يدل على أن طبقة الأكاسيد المتكونة تكون حامية وتظل هناك حالة من الاتزان الكهروكيميائي بين تكوين الأكاسيد وذوبان جزء منها في المحلول، وفي حالة كبريتيد الصوديوم نجد أن منحنى التغير في الجهد الكهربي للسبيكة مع الزمن والموضح بالشكل يشير إلى زيادة الجهد الكهربي للسبيكة في الاتجاه الأقل سالبية مع الزمن إلى أن يثبت الجهد الكهربي بعد حوالي نصف ساعة عند (-٥٠٠ مللي فولت) بالنسبة لجهد قطب الكالوميل، وهذا يدل على تكوين بعض كبريتيدات الفلزات المكونة للسبيكة في هذه الفترة الزمنية ثم يحدث اتزان كهروكيميائي بين ذوبان تلك المكونات ونمو طبقات جديدة منها.



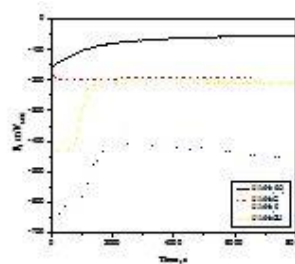
شكل رقم (٣)

التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لسبيكة الذهب في المحاليل المائية



شكل رقم (٢)

التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لسبيكة الفضة في المحاليل المائية



شكل رقم (١)

التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لسبيكة نحاس - ٣٠ زنك في المحاليل المائية

٤,٤ دراسة السلوك الكهروكيميائي لسبائك النحاس والفضة بطريقة الاستقطاب الجهد حركي المصعدى

١,٤,٤ الأستقطاب الجهد حركي المصعدى لسبيكة النحاس- زنك في محلول كبريتات الصوديوم

تمت دراسة السلوك الكهروكيميائي لسبيكة النحاس- ٣٠ زنك في محاليل مختلفة التركيز من كبريتات الصوديوم باستخدام طريقة الأستقطاب المصعدى ويوضح الشكل رقم (٤) تأثير الزيادة في تركيز محلول كبريتات الصوديوم علي منحنيات الاستقطاب المصعدى عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية ومعدل التغير في الجهد ٥ مللي فولت/ثانية.

ومن الشكل تبين لنا أن كثافة التيار المصعدى تبدأ في الزيادة بعد جهد التآكل (E_{corr}) مباشرة وتزداد كلما إزداد الجهد الكهربي للسبيكة في الاتجاه الموجب وأن الزيادة في تركيز محلول كبريتات الصوديوم من $١٠^{-٣}$ مولار إلى $١٠^{-١}$ مولار تؤدي أيضاً إلي الزيادة في كثافة التيار الأنودي وهذا يدل علي أن معدل ذوبان مكونات السبيكة يزداد بزيادة جهد السبيكة في الاتجاه الموجب وكذلك بزيادة تركيز محلول كبريتات الصوديوم المعرضة له السبيكة وهذا يدل علي أن السلوك الكهروكيميائي للسبيكة يعتمد علي ذوبان كل من مكونات السبيكة (النحاس والزنك) الذين يتفاعلان مع الوسط ليكونا أيونات ذائبة من أيون الزنك وأيون النحاس، وتشير المنحنيات إلي أن عملية الذوبان تزداد نشاطاً بزيادة كل من الجهد الكهربي في الاتجاه الموجب وزيادة تركيز محلول كبريتات الصوديوم، وقد أثبتت الدراسات أن السبيكة تعاني من تآكل اختياري (Selective Corrosion) أو ما يسمى بفقد الزنك (dezincification) وهذا النوع من التآكل يحدث للسبيكة من خلال فقدانها أحد مكوناتها وهو المكون الأكثر سالبية (الزنك) ويترك وراءه طبقة مسامية علي سطح السبيكة تعاني من نقص في كمية الزنك مقارنة بمكونات السبيكة الأصلية ويتم التآكل الاختياري من خلال أليتين .

الآلية الأولى : ذوبان الزنك أولاً بإعتباره الفلز الأكثر سالبية مقارنة بفلز النحاس وفي هذه الحالة يتبقى فلز النحاس على سطح السبيكة ويصبح سطح السبيكة مسامي وغنياً بفلز النحاس مقارنة بنسبته في السبيكة الأصلية وهذا يؤدي إلى تغير الخواص الميكانيكية ويقلل من مقاومة السبيكة للتآكل .

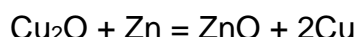
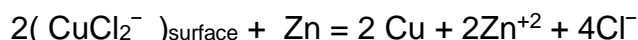
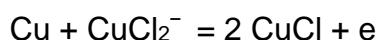
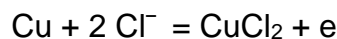
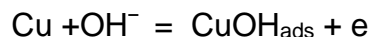
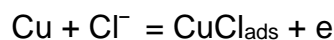
الآلية الثانية : وفيها يفترض أن فلزي النحاس والزنك يذوبان معاً في المحلول المائي لكبريتات الصوديوم ليكونا أيونات النحاس والزنك ثم يحدث اختزال لأيون النحاس بواسطة أيون الزنك ليتسبب فلز النحاس على سطح السبيكة مرة أخرى وبذلك يصبح سطح السبيكة غنياً بفلز النحاس وفقير بفلز الزنك مما يجعل سطح السبيكة مسامي. وفي كلتا الآليتين نجد أن التآكل الاختياري يتم من خلال ذوبان أحد مكونات السبيكة مما ينتج عنه تكون طبقة مسامية على سطح السبيكة مما يؤدي إلى تغير الخواص الكيميائية و الميكانيكية للسبيكة.

٢,٤,٤ دراسة الاستقطاب الجهد حركي المصعدى لسبيكة نحاس-زنك في محلول ٠,١ مولار كبريتات الصوديوم في وجود تركيزات مختلفة من كلوريد الصوديوم

تمت دراسة الاستقطاب المصعدى لسبيكة نحاس-٣٠ زنك في محلول ٠,١ مولار من كبريتات الصوديوم في وجود تركيزات مختلفة من كلوريد الصوديوم كما هو موضح بالشكل رقم (٥).

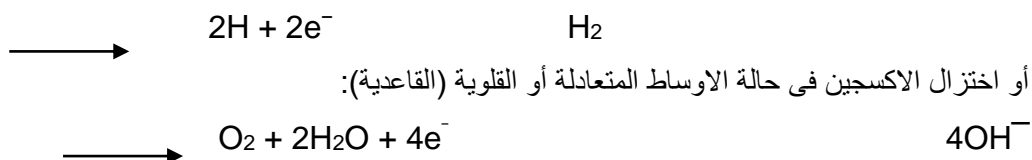
ويشير منحني الإستقطاب للسبيكة في ٠,١ مولار من كبريتات الصوديوم إلى وجود ثبات في قيمة كثافة التيار الأنودي عند 10^{-5} أمبير/سم^٢ ، وقد أعزي ثبات كثافة التيار طبقاً للدراسات السابقة إلى تكوين طبقة خاملة من ZnO. H₂O/ Cu₂ – CuO على سطح السبيكة.

وعند إضافة محلول كلوريد الصوديوم إلى محلول كبريتات الصوديوم فإننا نجد (كما هو موضح بالشكل) أن كثافة التيار الأنودي تزداد بعد جهد تآكل السبيكة وذلك يرجع إلى تكون مركب كلوريد النحاسيك (CuCl₂) الذي يؤدي إلى ذوبان النحاس الموجود بالسبيكة إلى جانب ذوبان الزنك أيضاً ، ومع زيادة الجهد الكهربي للسبيكة في الإتجاه الموجب فإننا نلاحظ ارتفاعاً مفاجئاً لكثافة التيار الكهربي نتيجة لزيادة ذوبان المركب، ومع زيادة الجهد الكهربي في الإتجاه الموجب نلاحظ تكون قمتين من خلال كثافة التيار الأنودي (anodic peaks) ، تعزي القمة الأولى (first peak) إلى تكون كلوريد النحاسوز (CuCl) على سطح السبيكة، أما القمة الثانية (second peak) فهي نتيجة لتكون أيون النحاس ثنائي التكافؤ، ثم يتبع ذلك تكون طبقة خاملة معقدة التركيب الكيميائي والمحتوية على أكاسيد النحاس والزنك .



وفي وجود أيون الكلوريد يهاجم الأيون هذه الطبقة الخاملة كيميائياً ويؤدي إلى حدوث التآكل النقري Pitting Corrosion.

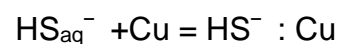
٤, ٤, ٣ الإستقطاب الجهد حركى المصعدى الدائري لسبيكة النحاس - ٣٠ زنك في تركيزات مختلفة من كلوريد الصوديوم استخدمت تقنية الإستقطاب المصعدى الدائري لدراسة قابلية سبيكة النحاس - ٣٠ زنك للتآكل النقري تحت تأثير تركيزات مختلفة من محلول كلوريد الصوديوم كما هو واضح في الشكل رقم (٦) ، وقد وجد أن هناك فرق في كثافة التيار الكهربى بين منحنى الذهاب و منحنى الرجوع للإستقطاب المصعدى فى محاليل الكلوريد ، وهذا الفرق يمثل عقدة Loop وهذا يعني أن كثافة التيار الأنودي في إتجاه الرجوع تكون أعلى من قيمة كثافة التيار في إتجاه الذهاب ، وقد أشارت العديد من الدراسات إلى أن حدوث هذه الظاهرة في الإستقطاب الأنودي تظهر عند حدوث تآكل ثقبى (Pitting Corrosion) وقد وجد أن حدوث التآكل الثقبى يتم على سطح السبيكة من خلال حدوث نقر أو ثقوب صغيرة يتجمع خلالها أيون الكلوريد وتكون هذه الثقوب بمثابة الموضع الأنودي (يحدث تآكل السبيكة من خلال ذوبان مكوناتها)، بينما يكون غالبية سطح السبيكة المعرض للمحلول في حالة خمول ويحدث عليه تفاعل كاثودي وهو إما أن يكون إختزال الهيدروجين في حالة الأوساط الحامضية:



وبالنظر الى المنحنيات الموجودة بالشكل رقم (٦) نلاحظ وجود عقد فى كثافة التيار الكهربى فى كل تركيزات كلوريدالصوديوم وأن كل من قيمة كثافة التيار ومساحة Loop تزداد بزيادة تركيز كلوريد الصوديوم وهذا يدل على أن التآكل الثقبى تزداد كثافته بزيادة تركيز محلول كلوريد الصوديوم.

٤, ٤, ٤ الإستقطاب الجهد حركى المصعدى لسبيكة النحاس-زنك في تركيزات مختلفة من كبريتيد الصوديوم

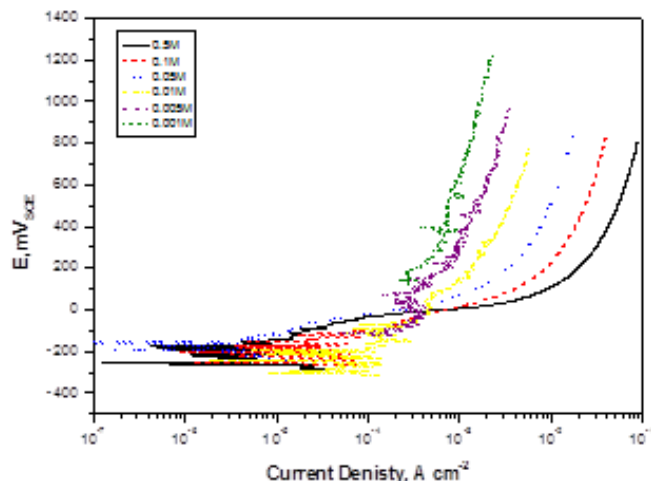
يمثل الشكل رقم (٧) الإستقطاب المصعدى لسبيكة نحاس - ٣٠ زنك فى تركيزات مختلفة من محلول كبريتيد الصوديوم ويبين الشكل منحنيات الاستقطاب الأنودى بدءاً من ١٠٠ مللى فولت (أقل سالبية من جهد التآكل) و حتى جهد ١٠٠٠ مللى فولت أعلى من جهد التآكل بإستخدام معدل تغير فى الجهد الكهربى يساوى ٥ مللى فولت / ثانية ، والشكل يبين لنا تغير واضح فى منحنيات الإستقطاب الأنودى بتغير تركيز المحلول وظهور عدة قمم لكثافة التيار المصعدى تعتمد فى ارتفاعها على تركيز كبريتيد الصوديوم ، فمن المعلوم أن سبائك النحاس تتأثر بوجود أيونات الكبريتيد التى تكون موجودة فى الأوساط القريبة من الاعتدال (near neutral) فى صورة HS⁻ وهذه الأيونات تساعد على حدوث التآكل لسبائك النحاس من خلال امتزاز هذه الايونات على سطح السبيكة حسب المعادلة الآتية:



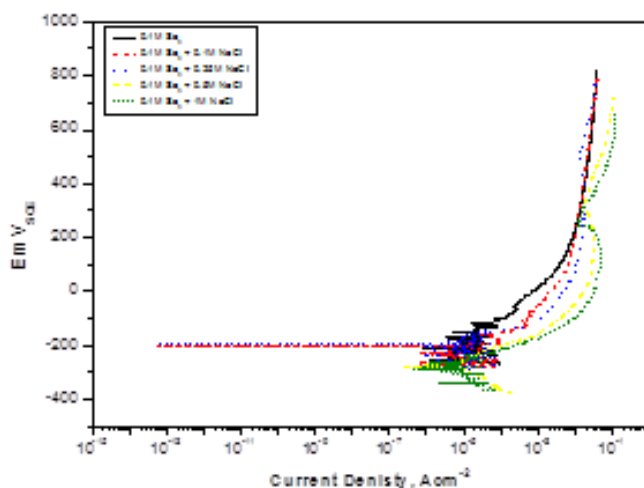
حيث أن HS⁻ : Cu يمثل امتزاز أيون الكبريتيد على سطح السبيكة (١:ص٢١٦) (١)، و درجة تغطية الأيون لسطح السبيكة تعتمد على تركيزه فى المحلول وهذا الأيون الممتز على سطح السبيكة يساعد على حدوث تفاعل الذوبان الأنودى طبقاً للمعادلة الآتية :



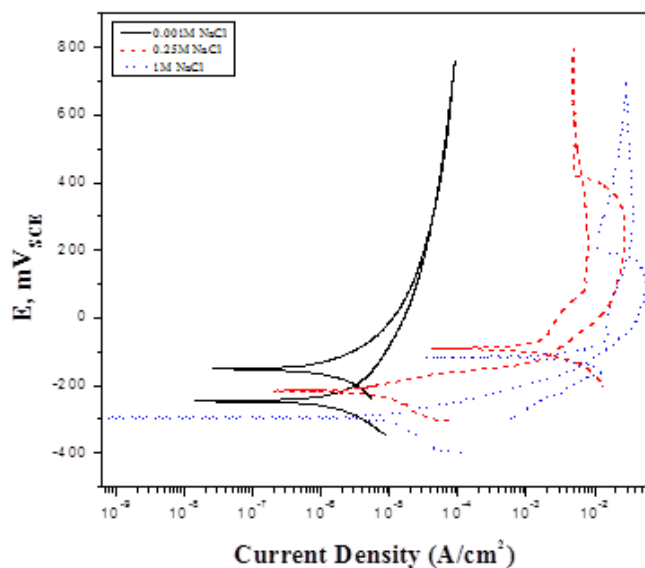
وينتج عن هذا التفاعل تكون بعض رواسب الكبريتيدات مع وجود جزء ذائب فى المحلول من الكبريتيد ، وبذهاب منحنيات الاستقطاب فى الاتجاه الموجب نلاحظ أن ظهور هذه القمم فى كثافة التيار يمكن أن تعزى إلى تكون مركبات مختلفة من كبريتيد النحاس وأكاسيد النحاس (٨:٨١٣). (٢)



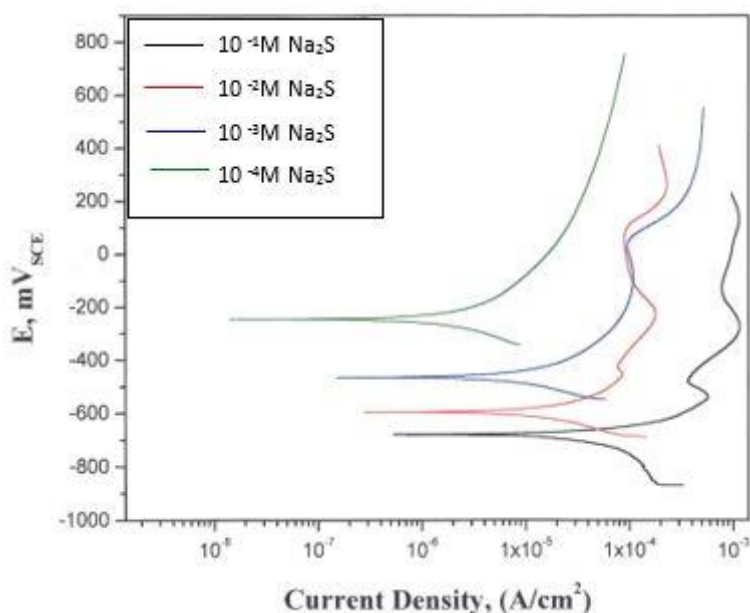
شكل رقم (٤) الإستقطاب المصعدى لسبيكة نحاس - ٣٠ زنك في تركيزات مختلفة من محلول كبريتات الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ ° درجة مئوية



شكل رقم (٥) الإستقطاب المصعدى لسبيكة نحاس - زنك في محلول ٠,١ من كبريتات الصوديوم مع إضافة تركيزات مختلفة من محلول كلوريد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ ° درجة مئوية



شكل رقم (٦) الإستقطاب المصعدى الدائري لسبيكة نحاس - زنك في تركيزات مختلفة من محلول كلوريد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ ° درجة مئوية



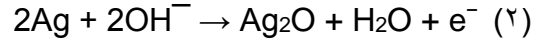
شكل رقم (٧) الاستقطاب المصعدى لسبيكة نحاس- زنك في تراكيزات مختلفة من محلول كبريتيدالصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ ° درجة مئوية

٥,٤,٤ الإستقطاب الجهد حركى المصعدى لسبيكة الفضة والنحاس في تراكيزات مختلفة من كبريتيد الصوديوم
يبين الشكل رقم (٨) منحنيات الإستقطاب المصعدى لسبيكة الفضة والنحاس في تراكيزات مختلفة من كبريتيد الصوديوم، وكما هو واضح من المنحنيات فان زيادة تركيز كبريتيد الصوديوم يؤدي الى ازاحة جهد التآكل E_{corr} , ازاحه ملحوظة في الاتجاه السالب ، حيث أن جهد التآكل في سبيكة الفضة والنحاس في محلول ١٠^{-٤} منه تساوى تقريبا ~ ١٧٠ مللي فولت، وفي محلول ١٠^{-٣} ~ ٤٥٠ مللي فولت، وفي محلول ١٠^{-٢} تساوي تقريبا ~ ٧٥٠ مللي فولت، في حين أنه في محلول ١٠^{-١} يكون جهد التآكل - ٨٢٠ مللي فولت، وهذا يدل على أن زيادة تركيز محلول كبريتيد الصوديوم تؤدي إلى زيادة قابلية سبيكة الفضة للتآكل وغالبا ما يكون ناتج التآكل هو تكوين كبريتيد الفضة Ag_2S ، وبزيادة جهد الإستقطاب الأنودي في الإتجاه الموجب فإن كثافة التيار الأنودي تزداد زيادة ملحوظة بزيادة تركيز محلول كبريتيد الصوديوم، وهذا يدل على أن نواتج التآكل لسبيكة الفضة تذوب في الوسط ولا تكون طبقة حماية كافية خاصة في المراحل الأولى للإستقطاب الموجب بعد جهد التآكل، ثم تصل كثافة التيار الكهربى الأنودي في كل التركيزات إلى قيم ثابتة و تزداد أيضا هذه القيم بزيادة تركيز محلول كبريتيد الصوديوم، وهذا يدل على أن معدل ذوبان نواتج التآكل يزداد ويقابله زيادة مماثلة في سرعة تكون هذه النواتج مما يدل على زيادة حدوث تآكل لهذه السبيكة في المحاليل عالية التركيز.

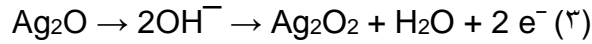
٦,٤,٤ الإستقطاب الجهد حركى المصعدى لسبيكة الفضة والنحاس في تراكيزات مختلفة من هيدروكسيد الصوديوم
ويوضح الشكل رقم(٩) الاستقطاب المصعدى لسبيكة الفضة والنحاس في تراكيزات مختلفه من هيدروكسيد الصوديوم ما بين جهد بداية يساوى - ٣٠٠ مللى فولت، وجهد نهاية يساوى ١٠٠٠ مللى فولت بالنسبة لجهد التآكل، وباستخدام معدل تغير في الجهد يساوى ٥ مللى فولت/ثانية عند درجة حراره ٢٥ درجة مئوية، وبفحص منحنيات الاستقطاب تبين لنا أن بذهاب الجهد الكهربى في الأتجاه الموجب يتكون منحنى معقد يتصف بوجود ثلاث قمم أنودية قبل تفاعل تصاعد الأكسجين ويمكن تفسير القمة الأولى إلى تكون AgO على سطح السبيكة من خلال التفاعل الآتى:



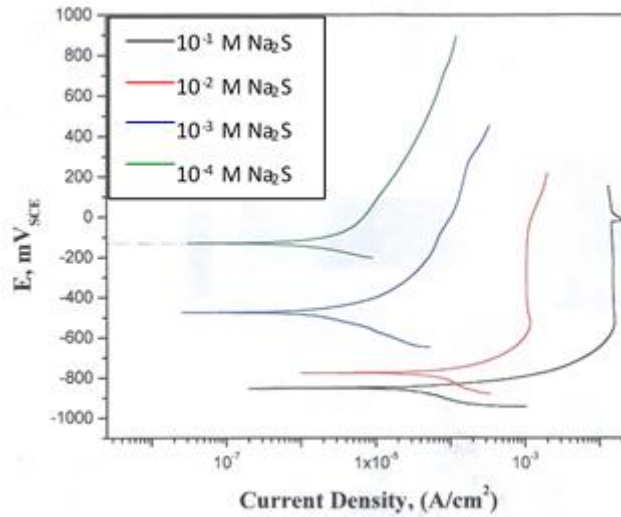
وعندما يزداد تركيز هذا المترابك (AgO^-) عن قيمة تكون Ag_2O ترسب طبقة أحادية من هذا الأكسيد على سطح القطب، وهذا يعنى أن القمة الثانية تحدث نتيجة تكون Ag_2O من خلال التفاعل الآتى:



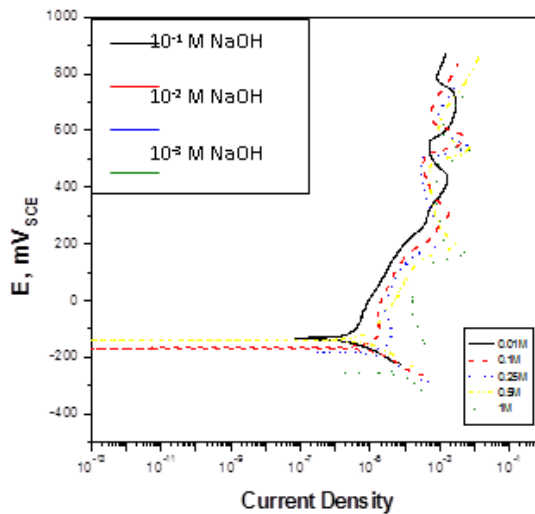
وعندما يزداد سمك هذه الطبقة عن قيمة معينة، فإن قيمة كثافة التيار المصعدى تقل ، وهذا يشير إلى حدوث خمول على سطح السبيكة ، وعندما يزداد الجهد الكهربى عن قيمة ٥٧٠ مللى فولت تظهر قمة فى التيار المصعدى ناتجة عن أكسدة Ag_2O إلى Ag_2O_2 طبقا للمعادلة الآتية:



ومن هذا يتضح لنا أن تآكل هذه السبيكة يتم من خلال أكسدة السطح إلى أنواع مختلفة من الأكاسيد يعتمد فى تكوينها على الجهد الكهربى الواقع عليها ، وتعتمد كمية هذه الأكاسيد فى تكوينها على تركيز هيدروكسيد الصوديوم ، ومن هذا يتضح لنا أن كثافة التيار المصعدى تزداد بزيادة تركيزات محلول هيدروكسيد الصوديوم.



شكل رقم (٨) الاستقطاب المصعدى لسبيكة الفضة والنحاس فى تركيبات مختلفة من محلول كبريتيد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ ° درجة مئوية



شكل رقم (٩) الإستقطاب المصعدى لسبيكة الفضة والنحاس فى تركيبات مختلفة من محلول هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ ° درجة مئوية

٤, ٥ قياس التآكل الجلفاني لإزدواجات من سبائك النحاس والفضة والذهب في المحاليل المختلفة

يعتبر التآكل الجلفاني أحد أنواع التآكل الناتج عن توصيل فلزين غير متشابهين (dissimilar Metals) في محلول موصل للتيار الكهربى ويحتوى على عامل مختزل، وفي هذه الحالة يكون الفلز الأقل فى الجهد الكهربى هو القطب الأنودى فى الخلية الجلفانية ، ويتآكل بمعدل أعلى من معدل تأكله فى غياب الإتصال الكهربى بالفلز الآخر (٣:ص١١٤) ، أما القطب الآخر فيكون الأعلى فى الجهد الكهربى ، أو الأكثر إيجابية فى الجهد الكهربى ، ويعمل ككاثود فى الخلية الجلفانية ، ومعدل تأكله يكون أقل من القطب الأنودى وعليه فانه يمكن القول أن مادة هذا القطب تكون محمية كاثوديا من التآكل عن طريق اتصاله الكهربى بالقطب الأنودى.

وقد بدأ الإهتمام بالتآكل الجلفانى مبكرا ، حيث قام مجموعة من العلماء بقياس تآكل الحديد عند اتصاله بفلز آخر فى محلول من كلوريد الصوديوم ، وقد وجد أن الحديد يحدث له تآكل عند توصيله جلفانيا بفلزات النحاس والنيكل والقصدير والنتجستين ، ولكنه يكون محميا عند اتصاله مع الفلزات القاعدية مثل الألومنيوم والكاميوم والزنك والماغنسيوم (٤كص١٨٨) .

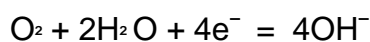
ويزداد معدل التآكل على القطب الأنودى حسب ترتيب وجوده فى جدول الجهد القياسى للأقطاب (Table of Standard Electrode Potential) ومن هذا الجدول فإنه يمكن التنبؤ بإحتمالية التآكل الجلفانى عند ازدواج الأقطاب غير المتشابهة فى الجهد الكهروكيميائى. ومن الناحية النظرية والعملية فإن قياسات Standard Potentials للفلزات قد تمت فى غياب الطبقة المتكونة من أكسيد الفلز فى محاليل أحادية النشاط الكيميائى ، وهذه الظروف تعد نادرة الحدوث عمليا (٥:ص١٦٨) ، وعلى سبيل المثال فإننا نجد فى جدول Standard electrode Potential أن المتوقع حدوث تآكل للألومنيوم عند ازدواجه مع الزنك .

$$Al(E^\circ = -1.6 \text{ V.})$$

$$Zn(E^\circ = -0.75 \text{ V.})$$

ولكننا نجد عمليا أن العكس هو الحادث ، بمعنى أن فلز الزنك يحمى فلز الألومنيوم عند ازدواجهما ، وذلك يرجع إلى أن تكون طبقة الأكاسيد على سطح الفلزات يغير من قيمة الجهد الكهربى لهذه الفلزات ، و لهذا فان التآكل الحادث عند ازدواج الفلزات يعتمد على الجهد الكهربى لهذه الفلزات فى وجود طبقة من أكاسيدها على السطح وحيث أن معظم حالات التآكل الجلفانى تحدث فى الظروف البحرية ، فانه قد تم اقتراح جدول للجهد الكهربى للفلزات والسبائك فى مياه البحر يمكن إحصائه مكان Standard Potential electrode ، وقد تم فى هذا الجدول قياس الجهد الكهربى للسبائك الفلزية فى مياه البحر ، وتم ترتيبها ترتيبا تنازليا ، والإزدواج الجلفانى يعتبر خطير من ناحية التآكل عندما يكون الفرق فى الجهد بين مكونات هذا الازدواج يزيد عن قيمة محددة (عادة ٠,٢٥ فولت) (٢:ص٨٤) .

وهناك مادتان منتشرتان كعوامل مختزلة فى تفاعلات الخلية الجلفانية تؤديان الى تآكل القطب الأنودى فى الخلية الجلفانية ، المادة الأولى وهى الاكسجين الذائب فى المحلول الكتروليتى وغالبا يتم اختزال الاكسجين عند القطب الكاثودى فى الازدواج الجلفانى طبقا للمعادلة :



وأقصى معدل لإختزال الاكسجين يعتمد على معدل انتقال غاز الاكسجين من عمق المحلول الى سطح الكاثود وفى حالة المحاليل الساكنة يعتمد هذا الانتقال على تركيز كمية الاكسجين الذائب فى المحلول ودرجة الحرارة وبالتالي فإن معدل التآكل الجلفانى يكون تحت تأثير Cathodic Diffusion Control وفى هذه الحالة تكون كثافة التيار الكاثودى لا تعتمد على طبيعة القطب الكاثودى فى الازدواج (٦:ص٢٦٩) ، وقد وجد ان الفلزات النبيلة Noble Metals مثل البلاتين والذهب

والفضة والنحاس أكثر كفاءة عند استخدامها كأقطاب كاثودية عن الفلزات التي تحمل طبقات من الأكاسيد وعندما يكون المحلول الالكتروليتي متحرك فإن معدل وصول الأكسجين الى الكاثود يزداد مع زيادة حركة المحلول وهذا يؤدي الى زيادة معدل التآكل الجلفاني وتعتبر المادة الثانية الرئيسية في تفاعلات الاختزال في الخلية الجلفانية هي إختزال ايون الهيدروجين في المحاليل الحامضية والتي تؤدي الى حدوث التآكل الجلفاني ، وعلى النقيض لما يحدث في حالة اختزال غاز الاكسجين فإن انتقال الشحنة Charge Transfer يعتبر العامل المحفز لمعدل التآكل في حالة اختزال ايون الهيدروجين (٧:ص١٩٧).

والفلزات المختلفة لها نشاط حفزي مختلف بالنسبة لتساعد غاز الهيدروجين وطبقا لهذا فإن الفلزات ذات Higher hydrogen Low hydrogen overpotential تكون اكثر خطورة عن تلك التي تملك Higher hydrogen overpotential ومن العوامل المهمة في تحديد معدل التآكل الجلفاني هي نسبة مساحة الانود الى مساحة الكاثود ratio of cathodic to anodic area لذا فإننا نجد ان معدل التآكل الجلفاني يتناسب طرديا مع مساحة سطح القطب الكاثودي ولا يعتمد على مساحة سطح القطب الانودي .

ويعتبر التركيب الكيميائي للمحلول الالكتروليتي الموجود في الخلية الجلفانية العامل الرئيسي المؤثر على قيمة التيار الجلفاني وهذا التأثير ناتج عن تأثير الالكتروليت على جهد التآكل وخاصة على ميل منحنيات الاستقطاب الكاثودي والانودي للمحلول الالكتروليتي تأثير هام على توزيع التآكل الجلفاني على سطح القطب الموجب او الانود فعندما يكون التوصيل الكهربى للمحلول عاليا مثل مياة البحر فإن التآكل الجلفاني يكون منتظم التوزيع على سطح القطب الموجب وهذا يؤدي الى تآكل عام وعند نقص التوصيل الكهربى في المحلول يتمركز التآكل الجلفاني حول نقاط اتصال القطب الموجب مع السالب في الخلية الجلفاني (٩:ص٣٤) .

١,٥,٤ قياس التآكل الجلفاني

يوضح الشكل رقم (١٠) التغيير في كثافة تيار التآكل الجلفاني مع الزمن عند ازدواج كل من سبيكة الذهب مع سبيكة البراس وسبيكة الذهب مع سبيكة الفضة وسبيكة البراس مع سبيكة الفضة في محلول ٠,١ مولارى كلوريد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية ، فعند ازدواج مساحات متساوية من أقطاب الذهب والبراس في المحلول فإن قيمة كثافة التيار تكون أعلى ما يمكن و تستمر هذه القيمة ثابتة مع الزمن ثم تأتي بعدها قيمة كثافة تيار التآكل الجلفاني لإزدواج الذهب مع الفضة و لكن في حالة ازدواج البراس مع الفضة فإن قيمة كثافة التيار الجلفاني تزداد مع الزمن حتى الوصول إلى قيمة ثابتة لا تعتمد على التغيير في الزمن ، ومن هذا يتضح لنا أن كثافة التيار لهذه الإزدواجات من السبائك أو الفلزات غير المتشابهة تعتمد على نوعية هذه السبائك فعندما يكون القطب الكاثودي في الإزدواج هو سبيكة الذهب نحصل على أعلى قيمة لكثافة التيار الجلفاني ، وذلك نظراً لسهولة اختزال الأكسجين على سطح الكاثود ، ويمثل الشكل رقم (١١) ازدواج الذهب مع البراس و الذهب مع الفضة والفضة مع البراس في محلول ٠,١ مولارى كبريتات الصوديوم وأظهرت المنحنيات تطابق و ثبات قيمة كثافة تيار التآكل الجلفاني لإزدواج الذهب مع البراس و الذهب مع الفضة أثناء فترة الإزدواج في محلول ٠,١ كبريتات الصوديوم بينما وجد أن ازدواج الفضة مع البراس يؤدي إلى زيادة في قيمة كثافة التيار مع الزمن حتى ثباتها عند قيمة تكاد تقترب من قيم كثافة التيار التي تم الحصول عليها في حالة ازدواج كل من الذهب مع البراس والفضة مع البراس. ويوضح الشكل رقم (١٢) التغيير في قيمة كثافة تيار التآكل الجلفاني مع الزمن لإزدواج الذهب مع الفضة و الفضة مع البراس والذهب مع البراس في محلول ٠,١ مولارى هيدروكسيد الصوديوم ويلاحظ ثبات قيم كثافة التيار الناتج عند

ازدواج الذهب مع الفضة والبراس مع الفضة مع الزمن في المحلول بينما في حالة ازدواج الذهب مع البراس تكون قيم كثافة التيار ثابتة في البداية تقريباً ثم يبدأ في الإزدياد مع الزمن حتى يصل إلى قيم تقترب من قيم كثافة تيار التآكل الجلفاني للإزدواج السابقة بعد فترة زمنية حوالى ١٠٠ دقيقة .

أما الشكل رقم (١٣) فيوضح التغير في كثافة تيار التآكل الجلفاني مع الزمن لإزدواج الذهب - البراس والفضة مع البراس والذهب مع الفضة مع الزمن في محلول كبريتيد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية، ويلاحظ من الشكل وجود اختلافاً كبيراً بين قيم كثافة تيار التآكل الجلفاني ويعتمد هذا الاختلاف على نوع سبائك الازدواج وهذا ناتج عن تأثير المحلول الالكتروليتي .

وبوجه عام فإنه بالنظر إلى الأشكال أرقام (١٠) و(١١) و(١٢) و(١٣) فإنه يتضح أن كثافة التيار الجلفاني تعتمد على كل من نوع سبائك الازدواج ، ونوع المحلول الالكتروليتي وهذان العاملان يؤثران بدرجة كبيرة على آلية حدوث التآكل الجلفاني .

ومن النتائج السابقة يتضح أن حدوث التآكل لهذه السبائك يعتمد على نوع الوسط المسبب للتآكل من حيث نوع الأيونات الملحية الموجودة به وتركيزها ومدة تعرض الأثر له، كما يعتمد على نوع الفلزات المكونة للسبائك من حيث جهدها الكهربي وترتيبها في السلسلة الكهروكيميائية .

٥ نتائج الدراسة

➤ أوضحت النتائج حدوث التآكل الإختياري أو ظاهرة فقد الزنك ، وهذا النوع من التآكل يحدث للسبيكة من خلال فقدانها أحد مكوناتها وهو المكون الأكثر سالبية (الزنك) ويترك وراءه طبقة مسامية علي سطح السبيكة تعاني من نقص في كمية الزنك مقارنة بمكونات السبيكة الأصلية مما يؤدي إلى تغير الخواص الكيميائية و الميكانيكية للسبيكة.

➤ كما أوضحت الدراسة تأثير تركيز محلول كلوريد الصوديوم على حدوث التآكل النقبي من خلال تجارب الإستقطاب البوتنشيوديناميكي الأنودي الدائري .

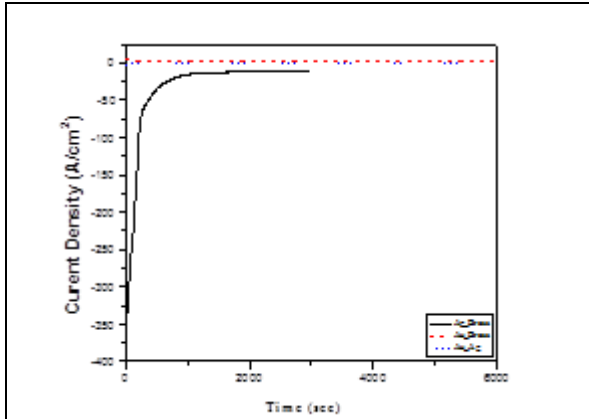
➤ كذلك فسرت النتائج كيفية حدوث ظاهرة الإعتماد للفضة بقياس التغير في جهد الدائرة المفتوحة مع الزمن لسبيكة الفضة في محلول كبريتيد الصوديوم حيث تتكون طبقة سوداء من كبريتيد الفضة، وتزداد قابلية سبيكة الفضة للتآكل بزيادة تركيز محلول كبريتيد الصوديوم كما اتضح من تجارب الإستقطاب البوتنشيوديناميكي الأنودي.

➤ وقد أظهرت التجارب أيضاً حدوث تآكل لسبيكة الفضة تحت تأثير محلول هيدروكسيد الصوديوم حيث يحدث التآكل من خلال أكسدة السطح إلى أنواع مختلفة من الأكاسيد تعتمد في تكوينها على الجهد الكهربي الواقع عليها ، وعلى تركيز أيون هيدروكسيد الصوديوم .

➤ كما اكدت تجارب قياس التآكل الجلفاني أن التركيب الكيميائي للمحلول الموصل يعتبر العامل الرئيسي المؤثر على قيمة التيار الجلفاني ، وأن هذا التأثير ناتج عن تأثير المحلول على جهد التآكل، كذلك فإن للمحلول الموصل تأثير هام على توزيع التآكل الجلفاني على سطح القطب الموجب أو الأنود فعندما يكون التوصيل الكهربي للمحلول عالياً مثل مياه البحر فإن التآكل الجلفاني يكون منتظم التوزيع على سطح القطب الموجب وهذا يؤدي الى تآكل عام وعند نقص التوصيل الكهربي في المحلول يتمركز التآكل الجلفاني حول نقاط اتصال القطب الموجب مع السالب في الخلية الجلفانية.

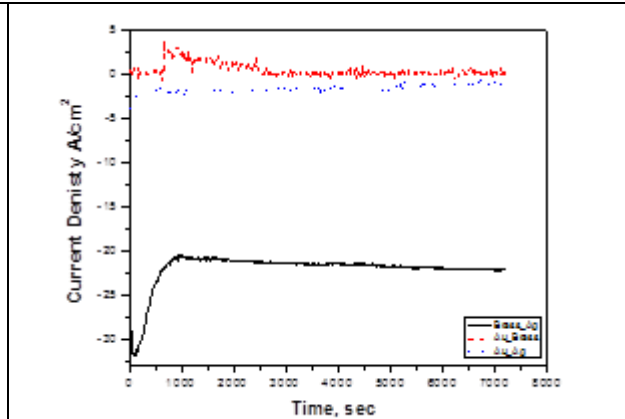
➤ كما أكدت التجارب الجلفانية أن كثافة التيار الجلفاني تعتمد على نوع السبائك ، فمثلا عندما يكون القطب الكاثودي في الإزدواج هو سبيكة الذهب نحصل على أعلى قيمة لكثافة التيار الجلفاني ، وذلك نظراً لسهولة اختزال الأكسجين على سطح الكاثود.

➤ كما أظهرت التجارب المعملية أيضا التركيب الكيميائي لبعض نواتج التآكل التي تتكون على سطح الأثر مما يسهم في تحديد طرق العلاج والصيانة ، كما يتضح مما سبق أنه من الضروري تقليل مدة تعريض التحف النحاسية المكفنة لهذه المحاليل السابق ذكرها حتى في صورتها المخففة كما يراعى عزلها جيدا سواء بالطلاءات الواقية أو بطرق الحماية الكهربائية المختلفة .



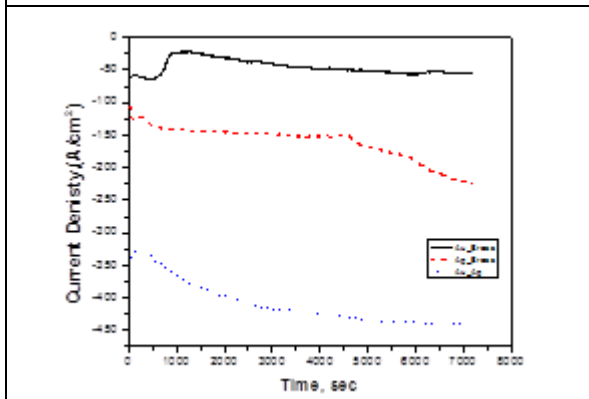
شكل رقم (١١)

التغير في كثافة تيار التآكل الجلفاني مع الزمن لازدواجات مختلفة من البراس والفضة والذهب في محلول ٠,١ مولارى كبريتات الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية



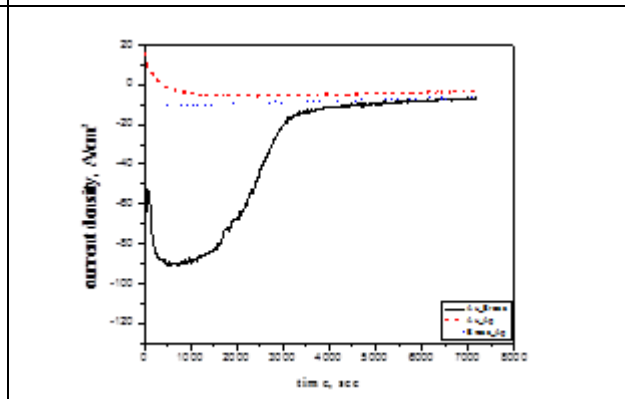
شكل رقم (١٠)

التغير في كثافة تيار التآكل الجلفاني مع الزمن لازدواجات مختلفة من البراس والفضة والذهب في محلول ٠,١ مولارى كلوريد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية



شكل رقم (١٣)

التغير في كثافة تيار التآكل الجلفاني مع الزمن لازدواجات مختلفة من البراس والفضة والذهب في محلول ٠,١ مولارى كبريتيد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية



شكل رقم (١٢)

التغير في كثافة تيار التآكل الجلفاني مع الزمن لازدواجات مختلفة من البراس والفضة والذهب في محلول ٠,١ مولارى هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية

المراجع

1. Ashour E.A .& Abd EL Meguid E. A. and Ateya ,Corrosion 53 P. 612 -1997
2. Akimov G.W.,Korros. Metallsch. ,1930 vol. 6 P.84
3. Bauer O.Vogel O ,Mitt. Mat . Pruf Amt - Berlin -1918- vol 36 p . 114
4. Evans U . R ; The Corrosion and Oxidation Of Metals ; Arnold London - 1960 P .188
5. Latimen W.M;Oxidation Potentials , Prentice Hall , Pub . Co ., 1953 , PP.168
6. Pryor . M.J.& Keir D .S ; J .Electrochem .Society , 1957 vol .104 P . 269 .
7. ShreirL.L;Corrosion Metal/ Environment Reactions- Newness – Butterworths , London ,1977 - vol .1 , P197
8. Torchi S. ,Mazza F.; Corros. Sci . 26 - 1984 - P.813
9. Wranglen G .; An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, Butter & Tanner LTD, London,1972 . P 34 .

1- ASHOUR E . A . & ABD EL – MEGUID E .A . and ATEYA , Corrosion 53 P . 612 -1997

2- TORCHI S . and MAZZA F . ; Corros. Sci . 26 - 1984 - P.813 .