الباب الثامن
تآكـــل المعـــادن

البـــاب الثامن

تآكـــــــل المعـــــــادن

يعرف التآكل بصورة عامة بأنه تلف أو تحطـيم المعـدن بـصورة تدريجية نتيجة تفاعل كيميائي ولا يـشمل هـذا المـصطلح تلـف المـواد اللافلزية بسبب تأثير الجو أو عوامل أخرى حيث يشار إلى ذلك بـضرر أو تلف هذه المواد .

وبالرغم من أن التآكل كان معروفاً منذ عدة قـرون إلا أن مـسبباته ظلت غير معروفة وقد اهتمت به الأوساط العلمية مؤخراً فتوفرت الكثير من المعلومات العلمية من حيث أسباب التآكل وطرق تعيينه فـي كتـب عديـدة ومجلات شهرية بالإضافة إلى وجود فرع هندسي خاص به .

وقد يحدث التآكل بسبب التفاعل المباشر بين المعدن ومادة كيميائية ، مثلاً تفاعل غاز الكلور مع القصدير والمغنيسيوم ، وكذلك التأكـسد الـسريع لمعدن الكالسيوم والمغنيسيوم بواسطة غاز الأوكسجين في درجات الحـرارة الاعتيادية .

والمعادن الأخرى عند درجات الحرارة العالية ويسمي هـذا النـوع بالتآكل الجاف . وتحدث معظم حالات التآكل بفعل التفاعلات الكهروكيميائية مثلما تحدث في الخلية الكهربائية ويسمي هذا النوع بالتآكل الرطب .

العـوامل المسببـة للتآكـل :

يعتمد التآكل في مداه علي ما يلي :

1- خواص المعدن . 2- طبيعة المحيط المسبب للتآكل .

من الملاحظ بصورة عامة أن الخارصين والحديد يتآكلان بمعدلان اكبر مقارنة بمعدن النحاس . فتآكل الفولاذ وصفيحة الكروم بسبب الملح والوحل ظاهرة واضحة يعرفها مالك السيارة . إن معالجة التآكل والحد منه لا يمكن أن يحدث إلا بعد معرفة المباديء الأساسية لطبيعة التآكل وميكانيكية تفاعلاته **(Mechanism)** .

ومن العوامل المهمة المؤثرة علي التآكل والتي لها علاقة بالمعدن هي :

1- الجهد الكهروكيميائي **(Electrochemical Porenital)** لتأكسد المعادن .

2- وجود معدن أو مادة أخرى تعمل كقطب سالب .

3- فرط الجهد الكهروكيميائي **(Overpotential)** للمعدن .

4- نقاوة المعدن .

5- الحالة الفيزيائية للمعدن .

6- المساحة النسبية لسطح المعدن الذي يعمل كقطب موجب وكقطب سالب

7- الحجم النسبي لذرات المعدن واوكسيده أو نتاج آخر لتفاعل التآكل .

8- قابلية ذوبان المواد الناتجة من عمليات التآكل .

أما خواص المحيط المسبب للتآكل بصورة كبيرة فهي :

1- وجود الرطوبة .

2- الرقم الهيدروجيني للمحيط **(pH)** .

3- الأوكسجين .

4- تركيز ايونات المعدن .

5- قابلية المحيط للتوصيل الكهربائي .

6- نوعية الايونات السالبة والوجبة الموجودة في المحيط .

7- درجة الحرارة .

8- وجود مانع التآكل أو عدمه **(Corrosion Inhibitor)** .

الجهد الكهروكيميائي لتأكسد المعدن :

لقد تبينت أهمية السببين الأولين لتآكل المعدن من خلال مناقشة الخلايا الكهروكيميائية في الموضوع الخاص بالبطاريات ، حيث يحدث التآكل عند القطب الموجب وذلك بذوبانه علي هيئة ايونات . وعليه فقيمة جهد الإتزان **(Equilibrium Potential)** تعتبر مقياساً لفعالية القطب الموجب .

والجدول التالي يبين جهد التأكسد لبعض السبائك المعدنية المغموسة في ماء البحر نسبة إلى قطب كلوريد الزئبقوز المشبع **(Saturated Calomel Electrode)** حسب انخفاض فعاليتها .

ويلاحظ أن موقع كل سبيكة حسب ميلها للتآكل إلا انه يتأثر بعوامل آخري . ولكن بصورة عامة فغن سرعة ودرجة التآكل تعتمد علي الفرق في الجهد بين المعدن كقطب موجب والمعدن كقطب سالب .

الجهود الكهروكيميائية النسبية لتأكسد
السبائك المعدنية في ماء البحر

الطرف ذي الفعالية الأكثر أو ذي طبيعة موجبة
سبائك المغنيسيوم
سبيكة **Alcad 35** (سبائك مغطاة بمعدن الألمنيوم)
سبائك الألمنيوم
الفولاذ ذي نسبة منخفضة من الكاربون
حديد الصلب **(Cast Iron)** .

أنواع الفولاذ الذي لا يصدأ (النشط) :
رقم 410 (12.5% كروم ، 0.35% نيكل ، 0.5% مولبديوم)
رقم 430 (16.6% كروم ،0.31% نيكل) .
رقم 404 (18.7% كروم ، 8.8% نيكل ، 1.1% منغنيز) .
رقم 416 (17.8% كروم ، 12.5% نيكل ، 1.8% منغنيز)
سبيكة الـ **Hastelley A** (20% حديد ، 60% نيكل ، 20% مولبديوم)
سبائك الرصاص مع القصدير .
النحاس الأصفر **(Brass)** .
النحاس
البرونز (سبيكة من النحاس والقصدير) .
10/90 نحاس / نيكل .
30/70 نحاس / نيكل .
سبيكة **Inconel** .
الفضة .
سبائك الفولاذ الذي لا يصدأ (غير الفعال) .
سبيكة مونل **(Monel)** سبيكة أساسها النيكل) .
سبيكة الـ **Hastelley C** (**58**% نيكل ، **11**% مولبديوم ، 6 % كروم ، 5% حديد)
معدن تيتانيوم .
الطرف غير الفعال أو ذي الطبيعة السالبة

ولغرض فهم عمليات التآكل وكيفية السيطرة عليها يكون من الضروري فهم واستيعاب المباديء الأساسية لموضوع الكيمياء الكهربائية . فقد عرفت سبيكة المونل وهي سبيكة أساسها النيكل بأنها تتميز بمقاومة جيدة للتآكل .

وعلي هذا الأساس فقد صنعت هياكل السفن من هيكل فولاذي مغطي بصفائح من هذه السبيكة ذدت للهيكل بواسطة مسامير حديدية وكانت النتيجة تآكل هذه المسامير بشدة .

وفي حالات عديدة يستعمل معدنين مختلفين لصنع أجهزة متنوعة . وهذا خطأ شائع حيث انه يؤدي إلى حالة تآكل يتضرر فيها احد المعدنين . فقد وصفت حالة تكونت فيها دائرة كهربائية بين معدن الألمنيوم والفولاذ المستخدم في خرسانة مسلحة صبت في وقت الشتاء .

وتحوي علي كلوريد الكالسيوم الذي وفر فيما بعد توصيلاً كهربائياً بين المعدنين أدي إلى تآكل جلفاني (**Galvanic Corrosion**) كلف تصليحه مبلغاً يقدر بربع مليون دولار . يلاحظ في أحيان عديدة أن مصلح الأنابيب يستبدل بعض أنابيب الحديد بأنابيب من معدن النحاس .

وفي هذه الحالة يكون فرق الجهد الكهروكيميائي المسبب للتآكل بحدود 0.5 فولت . وفي أحيان أخرى يستعمل السمكري أنبوباً من النحاس للتهوية مع معدن الألمنيوم بدون وجود ما يعزل المعدنين عن بعضهما .

وكثير من الأجزاء الصغيرة المصنعة حديثاً تباع وهي مصنوعة من ثلاث أو أربع أنواع من المعادن أو السبائك المختلفة في طبيعة جهودها الكهروكيميائية .

كما إن درجة التآكل الناتجة بسبب تماس بين معدنين في محلول كيميائي يمكن توضيحها وتحديد القطب الموجب والقطب السالب باستخدام كاشف فروكسيل (**Ferexyl**) والذي هو خليط من محاليل فيري سيانيد البوتاسيوم (**$K_3Fe(CN)_6$ potassium ferricyanide**) والفينولفثالين (**Phenolphthalein**) .

وتوضع أسلاك من هذين المعدنين واحدة فوق الأخرى علي شكل علامة (+) في وعاء وتغطي بمحلول آجار **(Agar)** بتركيز 3% يحتوي علي كلوريد الصوديوم وكاشف التآكل .

فعندما يحدث التآكل فإن ايونات المعدن التي تترك موقعها الموجب سوف تتفاعل مع الفيري سايانيد البوتاسيوم لتكوين راسب ابيض في حالة كونها ايونات المغنيسيوم أو الخارصين أو الألمنيوم ، وراسب ازرق عميق في حالة ايونات الحديد واحمر غامق في حالة ايونات النحاس الثنائية .

أما عند منطقة القطب السالب فإن ايونات الهيدروجين **(H^+)** أو **(O_3H^+)** فإنها تستلم الالكترونات وتتحول إلى غاز الهيدروجين تاركة خلفها زيادة في ايونات الهيدروكسيل **(OH^-)** .

وفي حالة وجود الأوكسجين تتولد هذه الزيادة عند القطب السالب نتيجة للتفاعل : $4H^+ + O_2 + 4e \longrightarrow 2H_2O$ ففي كلتا الحالتين أن الزيادة في كمية **(OH^-)** تجعل مادة الفينولفثالين تتلون بلون بنفسجي مبينة أن المعدن كان سالباً .

<u>تأثير فرق الجهد الكهروكيميائي (Overvoltage) :</u>

عندما يوضع معدن الخارصين في حامض الكبريتيك ذي تركيز قياسي فإنه يتآكل ونتيجة لذلك تتولد طبقة من فقاعات غاز الهيدروجين علي سطح المعدن . كما إن سرعة التآكل هذه بطيئة بالرغم من فعالية معدن الخارصين وموقعه في الجدول الكهروكيميائي .

إن السبب في ذلك يعود إلى فرط الجهد العالي (حوالي 0.7 فولت لتوليد غاز الهيدروجين علي سطح الخارصين) حيث يؤدي إلى تقليل الجهد أو القوة الدافعة لحدوث التآكل

من ناحية أخرى لو أضيفت قطرة من محلول كبريتات النحاس إلى الحامض فان التفاعل يصبح أسرع بكثير ، ويعود ذلك إلى أن النحاس يترسب علي سطح الخارصين مكوناً نقاط سالبة تتميز بفرق الجهد لتوليد غاز الهيدروجين عليها بحدود 0.33 فولت .

كذلك الأمر لو أضيفت قطرة من محلول كلوريد البلاتينيك حيث أن النقاط السالبة المتكونة علي سطح الخارصين تتميز بفرق للجهد اقل وبحدود 0.2 فولت . يستنتج من كل ذلك أن النقصان في فرق الجهد يؤدي إلى إسراع عملية التآكل .

التآكل ونقاوة المعدن :

يلاحظ مما سبق أن دقائق النحاس والبلاتين المترسبة علي سطح الخارصين أدت إلى زيادة التآكل حيث إنها أصبحت النواة لقطب سالب مكونة ما يسمي بالخلايا الجالفانية (**Galvanic Cells**) الدقيقة .

كذلك الأمر عند احتواء الخارصين علي شوائب من معدن الرصاص والحديد أو الكاربون . إن هذه الشوائب تؤدي إلى ظهور الخلايا الكهروكيميائية في المناطق المجاورة لها مسببة ما يسمي بالفعل الموضعي (**Local action**) الذي يسبب تآكل الخارصين في هذه المناطق .

ونجد إن سرعة التآكل هذه تزداد كلما ازدادت كمية هذه الشوائب وان ذوبان المعدن يؤدي إلى ظاهرة التآكل التنقري (**Pitting Corosion**). ويتضح تأثير النسب القليلة لتراكيز الشوائب في الجدول التالي . إن المعادن النقية جداً يمكن اعتبارها قليلة التآكل إلى حد كبير .

نقاوة المعدن وسرعة التفاعل

المعدن	النقاوة (%)	سرعة
خارصين نقي جداً	99.999	1
خارصين	99.99	2650
خارصين	99.95	5000
ألمنيوم	99.998	1
ألمنيوم	99.97	1000
ألمنيوم	99.2	3000

إن تأثير الشوائب يعتمد علي عوامل أخرى إضافة إلى الجهود الكهروكيميائية النسبية فالشوائب التي تتواجد في السبائك بشكل محلول صلب متجانس لا تؤدي إلى خلايا الفعل الموضعي .

مثال علي ذلك قطعة من الخارصين مملغمة بطبقة من الزئبق تتآكل أبطأ بكثير من النموذج أصلاً وذلك لان فرق الجهد عال بالنسبة لتوليد غاز الهيدروجين علي سطح الزئبق ولكن أيضاً بسبب الرصاص الذي تحول أيضاً إلى ملغم يغطي بقية الشوائب .

وتتكون السبائك من بنية حبيبية **(Grain Structure)** تحتوي علي بلورات **(Crystals)** ذات جهود كهروكيميائية مختلفة عن القالب الام مما يؤدي إلى التآكل .

فمثلاً سبيكة النحاس الأصفر التي تحتوي علي 20% أو أكثر من الخارصين تفقد قسماً من الخارصين نتيجة لاختلاف الجهود الكهروكيميائية للبلورات فيها .

كذلك الأمر بخصوص اللحام من مادة الفولاذ الذي لا يصدا حيث انه نتيجة التسخين الموضعي يتغير تركيب الفولاذ فيتكون كاربيد الكروم وفولاذ اوستينتي (**Austenitic Steel**) فقيرة بمادة الكروم مما يؤدي ذلك إلى أضعاف قوة الربط باللحام بسبب تآكل الفولاذ الاوستينتي بين الحبيبات .

الحالة الفيزيائية للمعدن :

تؤثر حالة المعدن الفيزيائية علي سرعة التآكل حيث أن قابلية ذوبان الحبيبات الصغيرة تزيد علي قريناتها الكبيرة . وفي حالة تكون بلورات المعدن ذات أبعاد غروانية **(Colloidal)** فإن قابلية ذوبانها تزيد بعدة مرات .

أيضاً أن تكييف البلورات علي سطح المعدن له تأثير علي التآكل فقد وجد أن سرعة تآكل معدن النحاس تتغير عند السطوح المختلفة لبلورة المعدن النقي .

المعادن تحت الإجهاد الميكانيكي : (Metals Under Stress) :

إن المناطق المجهدة ميكانيكياً ، حتى في المعدن النقي ، تصبح قطباً موجباً في عملية التآكل حيث أن الإجهاد الميكانيكي يسبب التآكل والانشطار في عدد من السبائك ، وبصورة خاصة النحاس الأصفر من نوع ألفا والحديد وسبائك الألمنيوم في محاليل معينة .

وفي دراسة حديثة على الفولاذ الذي لا يصدأ استخدم فيها الميكروسكوب الالكتروني لوحظ تكون لويحات (**Platelets**) لأوكسيد الكروم عند المنطقة المجهدة ميكانيكياً بينما لم يحدث التآكل في المناطق التي خلت من الإجهاد .

كما أن الجهد الميكانيكي الدوري كالذي يحدث عند الاهتزازات (**Shaking**) والنقر (**Tapping**) ولوي المعدن (**Flexing**) تؤدي جميعها إلى ذلك النوع من التآكل الذي يسمى تآكل الإجهاد (**Corrosion Fatigue**) فالضربات المتكررة والمتتالية على ترس التعشق (**Meshing Gear**) يؤدي إلى جهود كهربائية مختلفة .

وإذا حدث إن احتوى الدهن على كميات قليلة من الالكتروليت ، فإن ذلك يؤدي إلى تآكل ملموسٍ وقد لوحظ أن مادة أوكسيد الخارصين عند إضافتها إلى الدهن تمنع هذا النوع من التآكل وذلك نتيجة ترسيب معدن الخارصين على سطوح الترس .

كما إن تأثير الإجهاد الفيزيائي يتبين غالباً عند استخدام قطعة معدنية مصنوعة حديثاً في ماكنة أو جهاز فيه قطع قديمة من نفس المعدن ولكنها استخدمت في الجهاز أو الماكنة لفترة كافية من الزمن تمكنت خلالها القطعة القديمة من الاسترخاء و التخلص من بعض الجهود الفيزيائية .

ولقد لاحظ هذا النوع من التآكل في زمن قديم . وكذلك الأمر بالنسبة للسلاسل المستخدمة لتعليق جسر على أحد الأنهار حيث لوحظ أن السلاسل الجديدة تآكلت بصورة أسرع من السلاسل القديمة . إن هذه الظاهرة لا تعني بالضرورة إن المعدن الجديد مصنوع بشكل أسوأ من صنعه في الماضي .

إن تأثير الإجهاد الميكانيكي على التآكل يمكن توضيحه بوضع مسمار في كاشف فيروكسل ونجد أن رأس ونهاية المسمار صنعت بحيث بقيت فيها جهود ميكانيكية مما أدى إلى ظهور بقع أو ترسبات زرقاء معززة كون رأس ونهاية المسمار فيها جهد ميكانيكي وعليه أصبحت القطب الموجب .

وعلى بقية المسمار ظهر اللون الأحمر مبيناً أن هذه المناطق أصبحت القطب السالب . مثال آخر هو طرق سلك حديدي عند وسطه أدى إلى إجهاده ونتيجة ذلك تآكل عند هذه المنطقة المجهدة .

ونجد أن حساسية المعدن المجهد للتآكل تساعد على التعرف على مكائن السيارات المسروقة والتعرف أيضاً على الأسلحة المسروقة التي حذفت أرقامها بسبب بردها أو حكها .

إن الفولاذ عند الخطوط التي حذفت أرقامها بالبرد أو الحك بقى مجهداً مما جعله قطب موجب مقارنة مع بقية سطح المعدن والتآكل عند الحديد المجهد يساعد في كشف الأرقام وذلك عن طريق تلامسها مع ورقة نشاف مشبعة بمحلول الكتروليتي وكاشف الفروكسل .

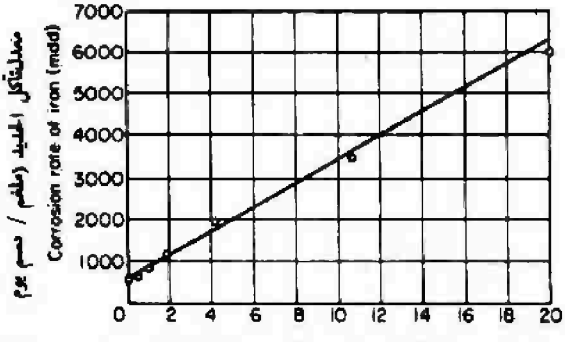
وبطريقة مماثلة يمكن مقارنة نوعية نماذج لصفيحة القصدير حيث يمكن معرفة الثقوب الصغيرة في غطاء القصدير لوحدة سطحية وذلك عن طريق النقاط الزرقاء التي تظهر على ورقة الكاشف المضغوطة على هذا الغطاء القصديري .

إن الجهود الميكانيكية المتبقية في المعدن يمكن التخلص منها بتلدين (**Annealing**) المعدن عند درجات حرارية مناسبة لفترة زمنية من 30 إلى 60 دقيقة . إن هذه الدرجات الحرارية يمكن أن تكون حوالي 204° م بالنسبة لسبائك المغنيسيوم والنحاس الأصفر وحوالي 732° م إلى 871° م للفولاذ الذي لا يصدأ .

تأثير المساحة النسبية للأقطاب :

إذا أخذت قطعتين من صفائح الفولاذ لهما نفس المساحة السطحية وربطنا بشكل منفصل إحداهما إلى صفيحة من النحاس لها نفس المساحة السطحية والأخرى إلى صفيحة من النحاس ذات مساحة سطحية اكبر بكثير من صفيحة الفولاذ فإن الزوج الأخير سوف ينتج تياراً كهربائياً أكبر وبالتالي فإن سرعة تآكل القطب الموجب للفولاذ تكون أكبر .

وإذا كان الاستقطاب للقطب الموجب (الفولاذ) قليل جداً ويمكن إهماله وإن قابلية توصيل المحلول تبقى ثابتة فإن تآكل القطب الموجب يتناسب تناسباً طردياً مع المساحة السطحية للقطب السالب كما موضح في الشكل التالي .



نسبة مساحة النحاس الى مساحة الحديد لزوج غلفاني.

إن القيمة الأولية لسرعة تآكل الحديد وحده في محلول ملح مشبع بالهواء هي 600 ملجرام / دسم^2 في اليوم الواحد .

إن تأثير المساحة النسبية يمكن توضيحه بالتآكل السريع عندما تتكشف مساحة صغيرة من معدن الحديد المغطى بالقصدير . وتآكل مسامير الحديد التي تستخدم لربط الأجزاء المصنوعة من النحاس يكون شديداً

وبتعجيل عالٍ نتيجة المساحة الكبيرة للأقطاب السالبة مقارنة مع الأقطاب الموجبة للحديد .

إن تيار التآكل الكهربائي هو نفسه عند القطب الموجب والقطب السالب إلا أن كثافة التيار عند الأقطاب الموجبة الصغيرة هي اكبر بكثير .

وبتعبير آخر فإن الطلب الكبير على الالكترونات من قبل المساحات الكبيرة للقطب السالب المصنوع من النحاس أو سبيكة المونل يجب مقابلتها بتكوين متزايد لأيونات الحديد والتي يجب أن تأتي من الأقطاب الموجبة الصغيرة .

فإذا أخذنا صفائح من الفولاذ وربطناها باستخدام مسامير من معدن النحاس في محيط يشجع التآكل فإن المسامير سوف تبقى غير متآكلة أو غير متضررة . على أية حال أن تآكل الحديد هو أكبر بقليل فيما لو كان معدن النحاس غير موجود .

ولكون نسبة مساحة القطب السالب إلى مساحة القطب الموجب هي أقل بكثير من واحد وهي في الواقع جزء صغير فسوف لا تسبب زيادة كبيرة في التآكل .

<u>تأثير الحجم النسبي لذرة المعدن وجزيئة أوكسيده :</u>

من الناحية العملية تكتسب المعادن عند تعرضها للهواء طبقة من أكاسيدها لا يتعدى سمكها عدة وحدات من انجستروم ($\mathbf{A^\circ = 10^{-8}}$ سم) . يعتمد سمك هذه الطبقة على طبيعة المعدن ودرجة الحرارة ويتكون من أكسيد أو أكثر للمعدن .

فإذا كان الفراغ المشغول بذرة المعدن المتأكسدة أصغر من الفراغ المشغول بالذرات في بلورة المعدن فإن الطبقة سوف تكون مسامية تسمح بمرور الأوكسجين وبالتالي فإنها لا توفر حماية ضد التآكل .

ونجد معدن المنجنيز بشكل خاص وكذلك معادن الأتربة القلوية (**Athaline Earth Metals**) والمعادن القلوية مثل (**Ba, Li, Na, K, Ca**) تكوّن أكاسيد ذات حجم أقل . وفي معظم الحالات يكون الحجم النوعي للأكسيد أكبر من الحجم النوعي لذرات المعدن ، بالنسبة لمعدن الألمنيوم نسبة حجم جزيئة أكسيده إلى حجم ذرة المعدن هي 1.24 .

وبما أن أكسيد الألمنيوم ينمو في سمكه من طبقة أحادية الجزيئة فإن هذه الطبقة متماسكة وإن أيونات المعدن والأوكسجين يجب أن تخترق هذه الطبقة لكي تستمر عملية الأكسدة .

إذاً فإن هذه الطبقة تكون واقية . إن طبقات الأكاسيد السميكة جداً تحتوي على بعض الشقوق . إن هذه الطبقات يمكن جعلها ذات سمك أكبر إما بتسخينها لفترات طويلة أو بواسطة عوامل كيميائية مؤكسدة أو معالجتها بالطريقة الانودية (**Anodizing**) .

وفي هذه العملية يكون معدن الألمنيوم القطب الموجب في خلية الكتروليتية وإن المحيط المؤكسد يحول أيونات المعدن إلى أكسيده . إن السمك النسبي لهذه الطبقة الواقية المتكونة تحت ظروف مختلفة موضحة في الجدول التالي .

سمك طبقة أوكسيد الألمنيوم على معدن الألمنيوم

طريقة تكوين الأوكسيد	سمك الطبقة بوحدات ميكرون (جزء من مليون من المتر)
طبيعي (بواسطة الهواء)	**0.01**
تسخين لفترة طويلة	**0.20**
كيميائية باستخدام الكرومات الثنائية (Dichromate)	1,- **إلى** 3,-
الطريقة الاندودية	4,- **إلى** 30,-

إن الطبقات التي لا توصل الكهربائية والتي لا تحوي على ثقوب يمكن الحصول عليها باستخدام أملاح البورت (**Borate**) وإنها أقل سمك من الطبقات التي يتم الحصول عليها في حامض الكبريتيك .

وهناك معادن كثيرة تتميز بأن نسبة حجم جزيئة الأكسيد إلى حجم ذرة المعدن اكبر من تلك لمعدن الألمنيوم ، فنسبة الحجم النوعي 1.60 في حالة معدن النيكل و2 بالنسبة لمعدن الكروم و3.6 بالنسبة لمعدن التنكستن .

لذا فإنه يتوقع عند الدرجات الحرارية العالية إن سرعة التأكسد تكون في حدها الأدنى بالنسبة لمعدن التنجستن وإنها أكبر بالنسبة لمعدن النيكل مقارنة بمعدن الكروم .

ونجد إن التفاعل بين الحديد والأوكسجين ذي طبيعة معقدة حيث أنواع مختلفة من الأكاسيد تتكون ويعتمد ذلك على درجة الحرارة ، فبعض الأكاسيد تكون محاليل صلبة ، مثال على ذلك Fe_3O_4 وFe_2O_3 بينما α- Fe_2O_3 و **FeO** هي أنواع أخرى من أكاسيد الحديد .

هذه الأكاسيد في معظم الأحيان تحوي عدد أكبر من أيونات المعدن الذي يجعلها نصف موصلة للكهربائية وبالتالي يؤدي ذلك إلى تقليل القدرة الوقائية لهذه الطبقات .

إن الطبقات السميكة التي تتكون عند درجات حرارية بحدود 550° م تعمل كقطب سالب وتؤدي إلى زيادة تآكل الحديد الذي يتعرض لمحيطه الخارجي نتيجة الشقوق وإزاحة بعض هذه الطبقات .

كما أن الأغطية الواقية أو غير الفعالة (**Passive Films**) يمكن تكوينها على سطح معدن الحديد باستخدام عوامل مؤكسدة قوية مثل حامض النتريك . إن مثل هذا الغطاء غير السميك يمكن أن يمنع حتى ترسب طبقة من معدن النحاس عندما يوضع الحديد في محلول كبريتات النحاس .

إن الطبقات الواقية على كل حال تتميز بسهولة كسرها أو تشققها وعند ذلك تفقد خواصها الواقية . فالطبقات الواقية على سطح الفولاذ الذي لا يصدأ بالرغم من إنها غير سميكة إلا إنها تتميز بثباتها مقارنة مع الطبقات الواقية على سطح معدن الحديد .

إن هذه الطبقات تتكون من الأكاسيد وعليه يمكن إزالتها بعملية اختزال فيستعيد المعدن نشاطه أو جهده الكهربائي السابق .

ولقد بينت التجارب إن الطبقات الواقية على سطوح ثلاثة أنواع من الفولاذ الأوستنيتي الذي لا يصدأ تكون غنية بأكاسيد الكروم أو السليكون وإنها تحتوي على كمية من أكسيد الحديد أقل مما يمكن الحصول عليه من الناحية النظرية على أساس تركيب السبيكة .

ومن الطبيعي إن تركيب هذه الطبقات على سطوح السبائك ذو طبيعة معقدة وإن التآكل يتوقف على نسب الحجوم النوعية للأكاسيد والمعدن وعلى سمك وقابلية هذه الطبقات للإيصال الكهربائي وكذلك على مدى تفاعلها مع المحيط الخارجي .

قابلية ذوبان نتاج التآكل : (Corrosion Product)

فيما سبق كان الحديث عن الأكسدة المباشرة وتكوين طبقات الأكاسيد الواقية في الهواء . وإن قابلية ذوبان هذه الطبقات أو أية نتاج للتآكل هو عامل مهم في التآكل الالكتروليتي . وهناك عدة أكاسيد غير قابلة للذوبان في الماء . وفي حالات أخرى فإن التفاعل الكيميائي مع المحيط أو المحلول الالكتروليتي قد يؤدي إلى تكوين غير قابل للذوبان والذي يصبح غطاء واقياً .

مثال على ذلك هو تكوين كبريتات الرصاص غير القابلة للذوبان والتي تحمي معدن الرصاص من التآكل بواسطة حامض الكبريتيك في سبيكة **Durichlor** التي تحتوي على الحديد و14.5% سليكون 3% مولبديوم حيث يتفاعل المولبديوم مع الكلوريد ويكوّن نتاجاً خاملاً .

وإذا كان نتاج التفاعل قابلاً للذوبان فإن تآكل المعدن سوف يستمر . مثلاً حامض اللاكتيك (**Lactic Acid**) وهو حامض ضعيف جداً ويتكون من الحليب الحامض وحليب الزبدة ولكن مع ذلك فهو يسبب التآكل .

ونظراً لأن أملاح الحديد المتكونة ذات قابلية عالية للذوبان فيه . فالثقوب الصغيرة والشقوق المتكونة في طبقة القصدير التي تغطي معدن الحديد في قناتي الحليب تكون معرضة للتآكل نتيجة هذا العامل الإضافي .

دور المحيط الخارجي في عملية التآكل :

أصبح واضحاً من الأمثلة السابقة إن طبيعة المحيط الخارجي يجب أن تأخذ بعين الاعتبار في مسألة التآكل ، وفيما يلي ملاحظات مختصرة حول بعض العوامل التي تخص المحيط .

وجـــود الرطوبـــة :

أصبح من الملاحظات العامة إن التآكل الجوي لمعدن الحديد يحدث بشكل بطئ في الهواء الجاف ولكن يكون أسرع عند وجود الرطوبة ، بينما أصبح حقيقة أن التآكل الذي نلاحظه هو بسبب التفاعل بين المعدن أو أوكسيده مع الرطوبة نفسها .

إلا إنه في معظم الحالات أن الرطوبة تعمل كمذيب للأوكسجين من الهواء أو الغازات الأخرى والأملاح لتكوين المحيط الالكتروليتي لخلايا التآكل . كما أن عناصر المغنيسيوم والخارصين والمنغنيز والألمنيوم والكروم والحديد تتآكل بتفاعلها مع الماء النقي حتى عند وجود الأوكسجين . مثال على ذلك :

$$Mg^{\circ} \rightarrow Mg^{++} + 2e$$

$$\frac{2H_2O + 2e \rightarrow 2(OH)^- + H_2}{Mg^{\circ} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2}$$

إن جهد هذه الخلية هو 1.85 فولت وفي الماء المشبع بالهواء يكون الجهد 3.06 فولت .

$$2Mg + 4(OH)^- \rightarrow 2Mg(OH)_2 + 4e$$

$$\frac{O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4(OH)^-}{2Mg + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2}$$

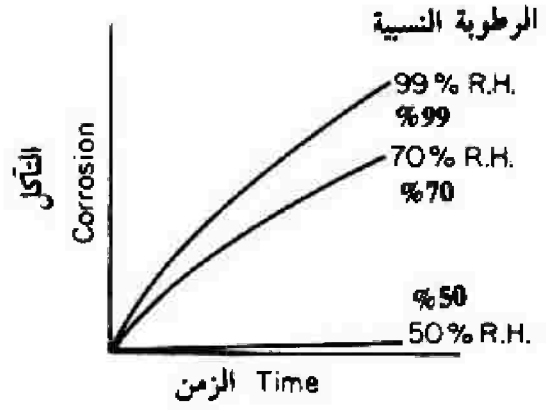
ولقد وجد أن معدن الحديد النقي عند تسخينه إلى 400° في محيط من الأوكسجين الجاف أن سطحه يصبح مغطى بشعيرات دقيقة جداً من مادة Fe_2O_3 بقطر 10 إلى 15 ملي ميكرون أي $(10)^{-6}$ ملم .

إن هذه الشعيرات من الأوكسيد تنمو إلى 50 ميكرون أي 10^{-3} ملم . عندما يتفاعل الحديد مع بخار الماء فإن الأوكسيد يكوّن طبقات رقيقة بحدود 10×10^{-6} ملم في السمك و3 ميكرون في الطول ويتراوح عرضها من 0.03 إلى 0.8 ميكرون .

إن تآكل الحديد في الهواء الجاف وعند درجات الحرارة الاعتيادية يكون بطيئاً . عند رطوبة نسبية بين 60 إلى 90% يبدأ الصدأ بالتكوين وإن بقعه تعمل كمراكز للتآكل . إن الصدأ ذو تركيب غروائي هلامي القوام وهو كتلة متشابكة من خيوط الأكسيد المائي (**Hydrated Oxide**) .

وعندما يكون الضغط النسبي عالياً $\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$ فإن الماء يتكثف ويملأ الفراغات الشعرية . فإذا حدث وجود غازات تسبب التآكل امتصت من قبل الماء المتكثف تحت هذه الظروف يصبح من الواضح إنها تؤدي إلى زيادة التآكل .

إن تأثير الرطوبة النسبية على تآكل الحديد في الهواء الذي يحوي على مائة جزء في المليون من ثاني أكسيد الكبريت مبينة في الشكل التالي :



كما إن غاز ثاني أوكسيد الكبريت من الغازات الحامضية التي تسبب التآكل . أما النيكل فعند وجود جزء في المليون من ثاني أوكسيد الكبريت فإنه يبدأ في التآكل عند رطوبة نسبية تساوي 70% .

وعند وجود الرطوبة فإن جزيئات صغيرة من الشوائب والرماد المتطاير وبعض أنواع التراب تعمل كمراكز للتآكل . بعض هذه الجسيمات تتميز بسطوح نوعية عالية تؤدي إلى التصاق الغازات عليها أو إنها قد تكون خلايا تركيزية صغيرة جداً (**Concentration Cells**) .

فالرطوبة العالية ووجود القطيرات لماء البحر والأملاح نؤدي إلى تآكل جوي أكثر في المناطق البحرية . إن ميل عدد من المعادن لتكوين املاحها القاعدية ، مثال على ذلك :

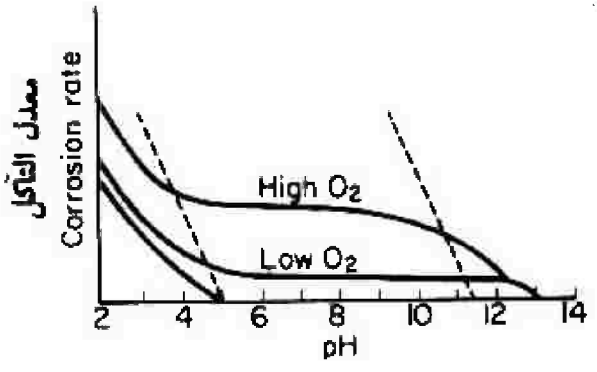
$$Pb(OH)_2 , PbCO_3 , Cu(OH)_2 . CuCI_2 , 3Cu(OH)_2 . CuSO_4$$

والأكاسيد المليئة التي تسمى بالهيدروكسيدات توضح أهمية الرطوبة في عملية التآكل .

تأثير الرقم الهيدروجيني للمحيط :

إن تركيز أيون الهيدروجين في الوسط للتآكل هو عامل مهم في عملية التآكل . فتآكل المعادن النشطة بواسطة الأحماض القوية معروف لدى الجميع إلا أن القيمة الحقيقية للرقم الهيدروجيني للمياه أو السوائل التي تكون في تماس مع الهياكل المعدنية أو الأنابيب أو الأجهزة لا تأخذ بعين الاعتبار بشكل ملموس .

إن تآكل الحديد في المياه الخالية من الأوكسجين يكون قليلاً حتى ينخفض الرقم الهيدروجيني للماء إلى أقل من خمسة كما موضح في الشكل



إن سرعة التآكل عند وجود الأوكسجين تكون أكبر بكثير مقارنة مع عدم وجوده . يتميز التآكل بسرعة ثابتة عملياً عند رقم هيدروجيني يتراوح من 4 أو 5 إلى 10 أو 12 وإن القيمة الحقيقية تعتمد على تركيز الأوكسجين .

وعند الرقم الهيدروجيني الذي يساوي 4 يتزايد معدل التآكل نتيجة تحول أيونات الحديدوز إلى الحديديك ($Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++}$) بواسطة الأوكسجين المذاب ثم الاختزال لأيونات الحديديك عند القطب السالب .

وفي المحاليل التي تتميز برقم هيدروجيني أعلى فإن الزيادة في مجموعة الهيدروكسيل $(OH)^-$ المتواجدة مع أيونات الحديدوز (Fe^{++}) تكون هيدروكسيد الحديدوز $Fe(OH)_2$ والذي هو راسب جلاتيني يتأكسد ببطء إلى **FeO(OH)** أو الصدأ .

وعند الأرقام الهيدروجينية العالية يتكون هيدروكسيد الحديدوز حال ظهور أيونات الحديدوز عند القطب الموجب مما يعيق الوصول إلى القطب الموجب فيؤدي إلى تقليل سرعة التآكل .

ويتآكل الخارصين بصورة سريعة حتى في الأحماض الضعيفة ، مثل حامض الكاربونيك . والمواد العضوية المخمرة تؤدي إلى نزع الخارصين من الأوعية المجلفنة (**Galvanized**) .

وإن الحد الأدنى لتآكل الخارصين يحدث عند رقم هيدروجيني يساوي 1. ففي المحاليل الأكثر قلوية يذوب المعدن . والقصدير يتآكل بسرعة عند رقم هيدروجيني اكبر من 8.5 . الألمنيوم والرصاص يذوبان في المحيطات القلوية . والألمنيوم يتميز بحد أدنى للتآكل عند رقم هيدروجيني يساوي تقريباً 5.5 .

ولقد شوهد تآكل أنابيب الألمنيوم المستخدمة لتهوية مجففات الغسيل الاتوماتيكية المثبتة في حوائط من السمنت . وإن أنابيب الرصاص أو الأسلاك المغطاة بالرصاص يجب عدم وضعها في مناطق يكثر فيها الرماد لأن رقمها الهيدروجيني أعلى من الأرض المجاورة وإن الرصاص يذوب أو يتآكل في المحيط القلوي .

كما أن المياه الآتية من المناجم ومعظم الفضلات الصناعية هي حامضية . فالمجاري في مناجم الفحم المتروكة تحوي على كبريت وحامض

الكبريتيك وهي مواد تعجل في تآكل الجسور والقوارب والسدود والأنابيب . كما إن الحامض يتكون من الأكسدة الرطبة لكبريتيد الحديد الأبيض (**Marcasite**) وهذا التفاعل يحدث كما مبين في المعادلة التالية :

$$3FeS_2 + 11O_2 + 4H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)SO_4 + FeSO_4 + 3H_2SO_4$$

وعليه يجب استخدام المضخات والأنابيب التي تقاوم التآكل الحامضي في معظم المناجم .

تأثير الأوكسجين والخلايا التركيزية :

إن تأثير تركيز الأوكسجين على سرعة تآكل الحديد في محاليل ذات أرقام هيدروجينية مختلفة حيث أن سرعة التآكل تزداد بزيادة كمية الأوكسجين .

وبما أن طبقة الاوكسيد تعتبر ذات طبيعة سالبة مقارنة مع سطح المعدن فإن زيادة كمية الأوكسجين يمكن اعتبارها زيادة في مساحة القطب السالب . أيضاً فإن الاستقطاب بسبب اختزال أيونات الهيدروجين سوف يكون اقل عند وجود تراكيز عالية من الأوكسجين .

ولقد وضح سابقاً إن القوة الدافعة الكهربائية (**Electromotive Force**) تتكون عندما تكون نفس المادة في تماس مع محاليل ذات تراكيز مختلفة من أيونات المادة . إن الاختلاف في تركيز الأوكسجين (**Differential Aeration**) يؤدي إلى التآكل بتكوين هذا النوع من الخلايا التركيزية .

وإذا أخذنا طبقاً من الفولاذ وغطينا منتصفه بكمية من الرمل وعرض إلى الهواء فسوف نجد أن معظم التآكل يحدث في المنطقة المغطاة بالرمل .

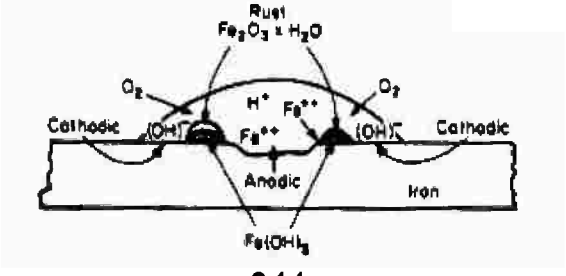
فالتآكل يحدث في معظم الأحيان أسفل الفلكة (Washer) المعدنية وفي مناطق تماس الأسلاك في المشبك المعدني .

إن تأثيراً مشابهاً يحدث عندما توضع قطرة كبيرة من محلول ملحي على سطح الحديد حيث أن التآكل يؤدي إلى تكوين دائرة من الصدأ في وسط المنطقة المغطاة بالمحلول .

وفي مثل هذه الحالات يكون تركيز الأوكسجين أقل من منتصف المنطقة المغطاة مقارنة مع تركيزه في المناطق المحيطة . وإن ذلك يعود إلى بطء انتشار الأوكسجين في قطرة المحلول من محيطها الخارجي إلى مركزها .

وعلى هذا الأساس فإن المعدن يكون سالباً عند حافة القطرة حيث وجود كميات كبيرة من الأوكسجين ويكون موجباً في المنطقة الوسطية التي قل فيها مقدار الأوكسجين .

فأيونات الحديدوز المنبعثة من القطب الموجب المتآكل تلتقي بأيونات الهيدروكسيل المنتشرة في المناطق السالبة لتكون هيدروكسيد الحديدوز الراسب وإن هذا الراسب يتحول تدريجياً إلى صدأ **FeO(OH)** أو **$Fe_2O_3.xH_2O$** وذلك بامتصاص الأوكسجين الذائب في المحلول وإنه سوف يعيق انتشار الأوكسجين إلى الأجزاء الموجبة فيعجل من تآكلها . إن تآكل الحديد أسفل قطرة من الماء موضح في الشكل التالي :



ففي هذا الشكل وضع حزام مطاطي حول قطعة من الفولاذ الـذي لا يصدأ وغطس في محلول مخفف من كلوريد الصوديوم وكلوريـد الحديـديك ويلاحظ في الشكل أن التآكل أسفل الحزام المطاطي كان شديد إلى درجة أدى بالحزام إلى قطع المعدن .

والأنابيب المدفونة والأسلاك التي تمر في ترب وتواجـه اختلافـات في تهويتها مما يؤدي إلى التآكل . فقد وجد فرقاً في الجهد الكهروكيميائي بين مناطق أنبوب من الرصاص يمـر خـلال نوعـاً مـن الطـين (**Clay**) ثم يمر خلال مخلفات الفحم المحتـرق (رمـاد **Ciders**) حيـث أن هـذا الأخير أكثر تهوية . ففي هذه الحالة الخاصة نجد أن الاختلاف فـي الـرقم الهيدروجيني والمقاومة الكهربائية لهذين النوعين من التربة وكـذلك وجـود كاربون غير محترق في الرماد عوامل تؤدي أيضاً إلى التآكل .

وإذا وضع معدن في تماس مع تراكيز مختلفـة مـن أيوناتـه فـإن هذا سوف يؤدي إلى تآكله عند منـاطق التركيـز المـنخفض . لـذا فـإن نضوجاً صغير من الممكن أن يـؤدي إلـى تآكـل شـديد وذلـك نتيجـة تخفيف الالكتروليت ونقله إلى منـاطق مـن الأنبـوب بعيـدة مـن نقطـة النضوج الأصلية .

قابلية التوصيل الكهربائي لوسط التآكل :

يعتمد تيار التآكل الكهربائي على قابلية توصيل الوسط أو المحلـول حيث يعتبر ذلك عاملاً مهماً في عملية تآكل الهياكل المدفونة . فالتربة الرملية الجافة لها مقاومة كهربائية عالية بينما الطين الرطب وفي منـاطق المنـاجم تكون المقومة أقل بكثير .

إن التيارات الشاردة (**Stray Currents**) بسبب النضوجات للطاقة الكهربائية ذات ضرر أكبر على الهياكل المعدنية في مثل هذه التربة ، أي التي لها قابلية عالية للتوصيل الكهربائي .

ويتميز ماء البحر بقابليته للتوصيل الكهربائي ويعتبر هذا عامل مهم في تسبيب التآكل . مثلاً يستخدم مصفى للنفط في هولندا أكثر من 200 مليون غالون من ماء البحر في اليوم الواحد لأغراض التبريد وأغراضاً أخرى .

إن كلفة التآكل بسبب ماء البحر تفوق كلفة النفط الخام ومشتقاته الأربعين . إن هذه النقطة توضح السبب التالي للتآكل .

<u>طبيعة الأيونات في وسط التآكل :</u>

إن كلوريدات المعادن القلوية ومعادن الأتربة القلوية هي بشكل خاص مضرة بمعادن وسبائك عديدة حيث أن أيون الكلوريد يحطم طبقة الاوكسيد الواقية أو الغير فعالة على سطح المعدن .

بينما من ناحية أخرى نجد أن بعض الأيونات السالبة تكون نتاجاً غير ذائب بتفاعلها مع المعدن مما يؤدي إلى حمايته وهي بذلك تكون مانعة للتآكل (**Corrosion Inhibiter**) .

ويتوضح فعل المانع هذا عند إضافة سليكات الصوديوم لمنع الماء الأحمر (**Red Water**) لتقليل الصدأ . إن السليكات تكون جل السليكا (**Silica Gel**) ومركبات كيميائية قابلة للالتصاق بالإضافة إلى نتاج التآكل تمنع أو تقلل من التآكل .

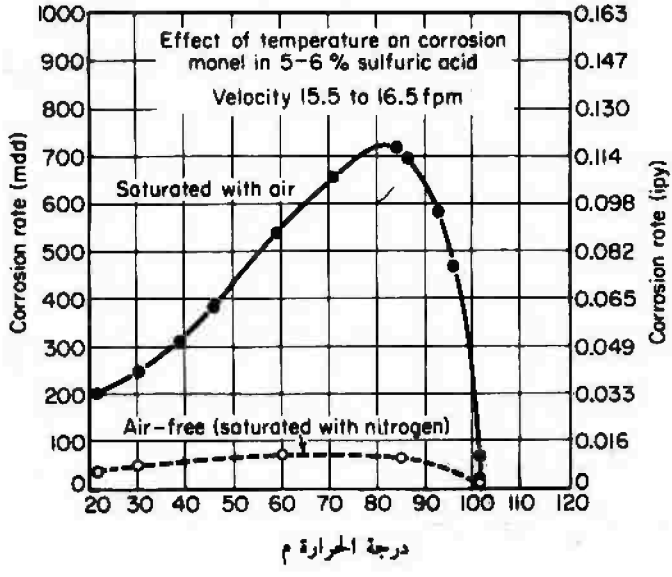
كما أن طبيعة الأيونات الموجبة تؤثر أيضاً على عملية التآكل . فوجود كميات أثر من أملاح النحاس أو أي

معدن ثمين آخر في ماء المنجم يؤدي إلى تعجيل تآكل أنبوب الحديد .

فالحديد ومعادن عديدة أخرى تتآكل في أملاح الامونيوم بسرعة أكبر مما في أملاح الصوديوم ذات تركيز مشابه . فبعض أنواع مانعات التآكل تعطي حماية لمعدن الحديد وفي نفس الوقت تزيد من تآكل الخارصين والنحاس والنيكل لأنها تكون أيونات موجبة معقدة مع هذه المعادن ، أي تكون مركبات ذائبة مع هذه المعادن .

درجة حرارة وسط التآكل :

بصورة عامة يزداد التآكل بزيادة درجة الحرارة حيث يصبح الاستقطاب أقل بينما معدل انتشار المواد يكون أكبر . إن تأثير الحرارة على الجهود الكهروكيميائية للأقطاب كان قد وضح في الجزء الخاص بالبطاريات. فالتغير الحادث في سرعة تآكل معدن المونل (وهي سبيكة أساسها النيكل) في حامض الكبريتيك مع درجة الحرارة موضح في الشكل التالي :



إن تقصف (انشطار) المعادن بواسطة الصودا الكاوية (Caustic Embrittlement) والذي هو نوع من التآكل بين حبيبات المعدن (Intergranular Corrosion) ويحدث مثلاً فقط عند الدرجات الحرارية العالية للمراجل البخارية ذات الضغط العالي .

فالمعدن الذي يتميز بالحماية الطبيعية نتيجة طبقة من الأوكسيد غير الفعال يفقد هذه الحماية عند الدرجات الحرارة العالية . فالانتفاخات (Blistering) أو التقصف بواسطة الهيدروجين (Hydrogen Embrittement) تزداد مع درجة الحرارة .

إن العمليات الحرارية المستخدمة في تصفية النفط تؤدي إلى إنتاج حامض الهيدروليك من الكلوريدات المتبقية من عملية إزالة الأملاح (Desalting) والتي تسبب تآكلاً أكثر .

موانع التآكل : (Corrosion Inhibitors)

يمكن اعتبار مانع التآكل بأنه يعمل بشكل معاكس لفعل العامل المساعد الكيميائي . فهو يعرقل أو يوقف تفاعل التآكل . إن استخدام موانع التآكل هي إحدى الطرق لمعالجة عدد من مشاكل التآكل المختلفة .

إن هذه الموانع هي مركبات كيميائية عضوية ولا عضوية . فمعظم الموانع اللاعضوية مثل السليكات والكرومات والفوسفات والبورات تحد من عملية التآكل وذلك بتأثيرها على القطب الموجب وإن استعمال بعضها لا ينصح به في ظروف معينة .

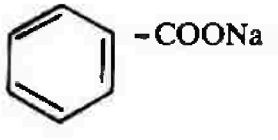
فمثلاً الاستخدام غير الصحيح للكرومات قد يؤدي إلى تعجيل التآكل بدلاً من إيقافه . فبوجود استقطاب الهيدروجين تؤدي إضافة

الكرومات أو أية مؤكسد آخر إلى قلة الاستقطاب وبالتالي زيادة تيار التآكل الكهربائي .

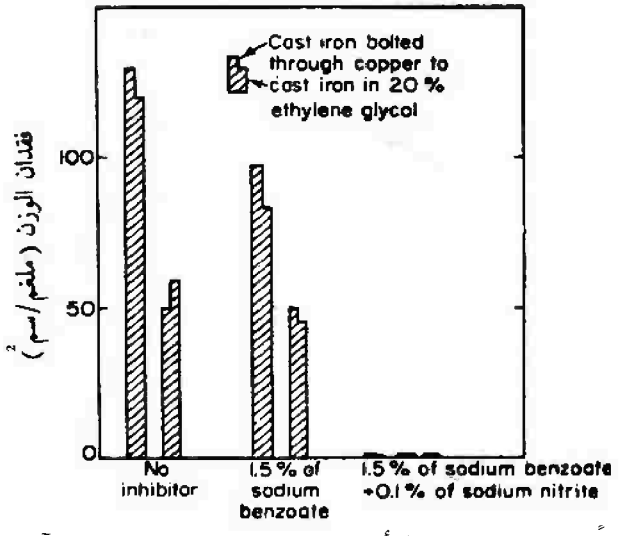
أيضاً إذا كان المانع بكميات غير كافية لتكوين غطاء واقٍ متكامل فوق القطب الموجب فإن المناطق الصغيرة المتبقية سوف تتآكل بسرعة متزايدة مؤيدة بذلك إلى تنقر المعدن .

إن استخدام سليكات الصوديوم يقدم أمثلة عديدة للسيطرة على التآكل بواسطة الموانع ، فمثلاً تستخدم شركة للنفط أنبوباً طوله عشرة أميال لتصريف المياه المالحة وقد ظهر في هذا الأنبوب نضوجات صغيرة متعددة مما أدى إلى تبديله . إلا إنه عند إضافة سليكات الصوديوم بتراكيز منخفضة إلى هذا الماء المالح أدى إلى تقليل التآكل إلى درجة بحيث استمر الأنبوب لمدة سنتين ونصف بالعمل وبعدد من النضوجات اقل مما كلن عليه .

وتستخدم نترات الصوديوم القاعدية لوحدها أو مع موانع لا عضوية أخرى كالفوسفات لحماية خطوط الأنابيب وناقلات المشتقات النفطية والكيميائية . كذلك مادة بنزوات الصوديوم .



ومادة بنزوات الصوديوم تستخدم لحماية الفولاذ الطري . إن منع التآكل بـ 1.5% من بنزويت الصوديوم مع 0.1% من نتريت الصوديوم في المحلول الذي يقاوم الانجماد (**Anti Freeze Solution**) موضح في الشكل التالي :



وأيضاً فإن الجير المطفأ $Ca(OH)_2$ يعمل كمانع للتآكل بتأثيره على القطب السالب بواسطة ترسيب كاربونات الصوديوم من المياه التي تحتوي على العسرة المؤقتة أو ثاني اوكسيد الكربون الذائب . فالدقائق الغروانية لكاربونات الصوديوم تكون فيها شحنة موجبة تؤدي إلى انجذابها إلى مناطق القطب السالب حيث ترسبها يوقف أو يقلل التآكل .

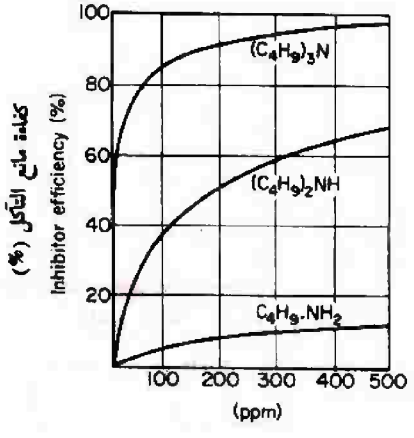
وإن موانع التآكل العضوية تعمل بطرق عديدة ومختلفة ، فالمواد الغروانية العضوية تكون طبقات واقية نتيجة التصاقها بسطح المعدن . المواد الكيميائية ذات الفعالية السطحية (**Surface- Active Chemicals**) التي تحتوي على مجاميع قطبية تعزز الانتشار والالتصاق المناسب بالسطح المعدني (وهي غير متأينة) ولكنها تكون غطاء على سطح المعدن .

القواعد العضوية مثل الأمينات (**Amines**) والبريدين **(Pyridine)** والكوالينين (**Quinoline**) ومشتقاتها تكون أيونات موجبة تحتوي على مجاميع وجذور ذات طبيعة طاردة للماء (**Hydrophobic**) وإن هذه

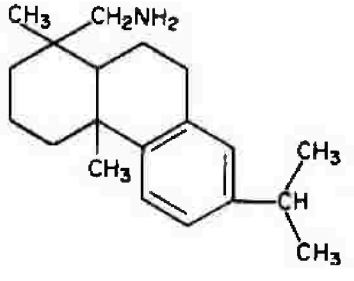
الأيونات الموجبة تربط نفسها من خلال ذرة النتروجين إلى المناطق السالبة لسطح المعدن .

إن كفاءة هذه الموانع يعتمد على عدد ومعيار الجذور الهيدروكاربونية . فالأمينات الإميلي الأولية ($C_5H_{11}NH_2$) هي أفضل كمانعات للتآكل من الأمينات الإثيلي الأولية ($C_2H_5NH_2$) .

فالزيادة في حماية المعدن التي يمكن الحصول عليها بسبب زيادة عدد جذور الالكيل (**Alkyl Radicals**) موضحة في الشكل التالي ، حيث أن أجزاء قليلة في المليون من الأمينات الثلاثية تكفي للحصول على حماية تامة .



والأمينات ذات الأوزان الجزيئية العالية والمشتقة من الراتينج القلفونية (**Rosin**) كما موضح في الشكل التالي هي موانع جيدة للتآكل .

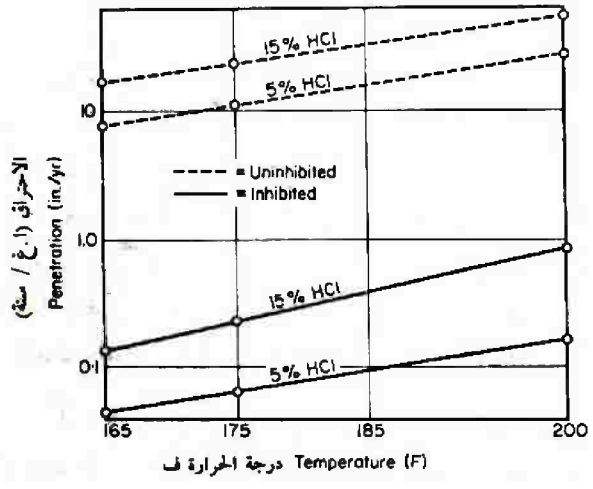


فالأملاح التي تذوب في الزيوت النفطية مثل السترات ، والنافثينات والمشتقات الأخرى تستخدم كموانع للتآكل في عملية تنظيف المعدن بمغطس حامضي (**Acid Pickling**) . الجدول التالي يوضح هذه الحماية .

تأثير مشتقات الأمين الراتنجيةعلي تآكل الفولاذ المطاوع في حامض الهيدروكلوريك

تركيز مانع التآكل (%)	سرعة التآكل (متر / سنة)
0.00	**0.408**
0.02	**0.0146**
0.04	**0.00607**
0.10	**0.00305**
0.20	**0.0033**

بينما يبين الشكل التالي تأثير تركيز الحامض ودرجة الحرارة علـى تآكل الفولاذ بواسطة الحامض المستخدم لإزالة القشور (**Descaling**) عنـد وجود المانع وعدمه .



تأثير 0.2 % من مانع التآكل علي تآكل الفولاذ المطاوع في حامض HCl عند درجات حرارية مختلفة .

والملح المتكون نتيجة تفاعل أمين راتينج القلفونية **(Rosin Amine)** مع خامس كلور الفينول **(Pentachlorphenol)** عندما يدخل في تركيب الغطاء المستخدم للأنابيب المدفونة يقاوم أو يمنع التآكل الحادث بسبب البكتريا في التربة .

والمشتقات الامينية الأخرى يمكن أن تفيد في استعمالات معينة ، فمركب **(2- hudroxypropyl Amine Nitrite)** هو مركب غير متأين يوصي باستخدامه لمنع تآكل أواني القصدير بواسطة أنواع الصابون السائل والمعقمات الفينولية ومعقمات زيت الصنوبر **(Pine)** والمحاليل المركزة للعوامل التبليلية أو الترطيبية للأمونيوم الرباعية **(Quaternary Ammonium)** .

وبعض الموانع العضوية هي عوامل ذات فعالية سطحية وطبيعة أيونية سالبة تحتوي على مجاميع قطبية مثل الكبريتيد وهيدروكبريتيد والكحول وبعض الأحماض فهي في بعض الأحوال تعمل كمانع للأكسدة فتمنع تكوين البروكسيدات والـ **(Peracids)** المسببة للتآكل .

مانعات التآكل للطور البخاري : **(Vapour Phase Inhibitors)**

وموانع التآكل للطور البخاري هي مواد تتبخر بسرعة وتكون طبقة واقية أو مانعة للتآكل . فهذه الموانع تستعمل لحماية خطوط بخار الماء عند وجود ثاني أوكسيد الكاربون أو حماية الفولاذ والحديد من التآكل نتيجة وجود الرطوبة وثاني أوكسيد الكبريت .

بعض الأجزاء المعدنية يمكن حمايتها من التآكل الجوي وذلك بلفها بنوع من الورق المشبع بمانع التآكل للطور البخاري ، فبدلاً من

تغطية المواد المعدنية بطبقة من الزيت أو الدهن الشحمي **(Grease)** تلف بغطاء مشبع بالمانع .

فعند خزن مكائن الطائرات الاحتياطية يوضع في كل اسطوانية من المكينة بعض البلورات لمانع التآكل للطور البخاري وذلك عن طريق فتحة الإشعال بالشرر **(Spacking Plug)** فيها .

أما الأقسام الخارجية للمكائن فتلف بورقة مغطاة بنوع من اللدائن ذات المسامية المنخفضة وتحتوي على مانع من موانع التآكل للطور البخاري التي استعملت وبنجاح وهي :

وإن هذه المواد يجب عدم استخدامها عند وجود رطوبة شديدة لحماية النحاس والمعادن الأخرى التي تكون أيونات مركبة للأمونيا .

اختبار التآكل :

يوجد عدد من الطرق لاختبار تآكل المعادن . فهناك الاختبارات المعجلة أو المسرعة المختلفة ، فمثلاً اختبار رش الملح ، والتي لا تؤدي في معظم الأحيان إلى التنبؤ بتصرف المعادن عند تعرضها إلى أجواء أخرى مسببة للتآكل .

وكذلك تجارب التآكل العملية إذا ما ربطت بشكل صحيح بالاختبارات الحلقية أو الميدانية فإنها تزودنا بطريقة تقريبية لتقييم المواد واختيار الطرق المناسبة لحمايتها .

إن معدل التآكل في معظم الأحيان تعين بواسطة فقدان الوزن لنماذج معدنية نظيفة أو قطع قياسية لفترة زمنية معينة . إن النتائج هذه يعبر عنها بالوحدات ملجرام / دسم^2 . يوم .

إن المقارنة بين النتائج العددية المبينة في أعلاه يجب إسنادها بفحص النماذج المعدنية بواسطة المايكروسكوب للتأكد من طبيعة

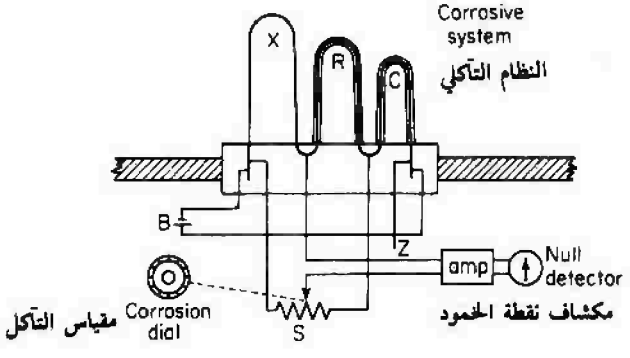
السطح المتآكل وعدد وعمق التنقر ووجود التآكل بين حبيبات المعدن (**Intergranular Corrosion**) . ففي نزع الخارصين (**Dezincification**) من سبيكة النحاس الأصفر يعود فيترسب الخارصين بشكل أسفنجي وهنا لا يفيد فقدان الوزن في تقييم ضرر التآكل .

إن قياس الجهد الكهروكيميائي للتآكل بواسطة ربط النموذج المعدني إلى نصف خلية قياسية معزز بقياس التيار الكهروكيميائي للتآكل ذي قيمة بالغة في تحديد ميل المواد المعدنية للتآكل .

فالأجهزة الكهربائية لقياس التآكل تقوم بقياس التغير في مقاومة نموذج معدني قياسي نتيجة تآكله وتحوله إلى مركبات كيميائية . في نفس الوقت يوجد نموذج معدني كمرجع مغطى بمادة ذات مقاومة عالية للتآكل مربوط إلى ترتيبات جسرية .

فنسبة مقاومة المعدن المتآكل إلى مقاومة قرينه الغير متآكل مرتبطة بشكل مباشر بمدى التآكل . فمن زاوية ميل خط اختراق التآكل مع الزمن يمكن تحويل النتائج إلى مل (= 10^{-3} انج = 2.5×10^{-5} متر) أو مايكرونج / سنة = 2.5 × متر / سنة .

والشكل التالي يبين رسماً مبسط للدائرة الكهربائية المستخدمة لقياس التآكل بواسطة التغير في المقاومة .



مخطط لجهاز لتحديد التآكل نتيجة تغير المقاومة × – السبيكة أو الجزء المعرض **R** – قطب مرجع محمي ، **C** – جزء مغطى قياسي لتدقيق ثبوت المرجع . التغيّر في المقاومة المتبين بموقع المتدحرج **S** مرتبط بوحدات التآكل ، مثلاً ملم / سنة أو انج / سنة .

إن النموذج المعرض للتآكل مبين على شكل عروة (**Loop X**) والنموذج المرجع المغطى على شكل عروة (**Loop R**) ، أما **(C)** فهو نموذج مغطى إضافي لغرض تدقيق النموذج المرجع **(R)** حيث أن النسبة $\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{C}}$ يجب أن تبقى ثابتة خلال حياة النموذج **(X)** أو خلال فترة التجربة .

ونموذج الاختبار **(X)** والنموذج المرجع **(R)** مربوطان عبر سلك متزلق **(S)** عندما نقوم بقياس التآكل . إن موقع **(S)** عند اتزان القنطرة موضح بواسطة القرص المدرج عند لوحة السيطرة . ويمكن الحصول على حساسية عالية لقياس التآكل وذلك باستخدام مكشاف نقطة الخمود (**Null Point Detector**) .

إن ملامح طريقة المقاومة هي :

(1) يمكن تعيين سرع التآكل بدون إزالة نماذج المعدن لغرض الاختبار .

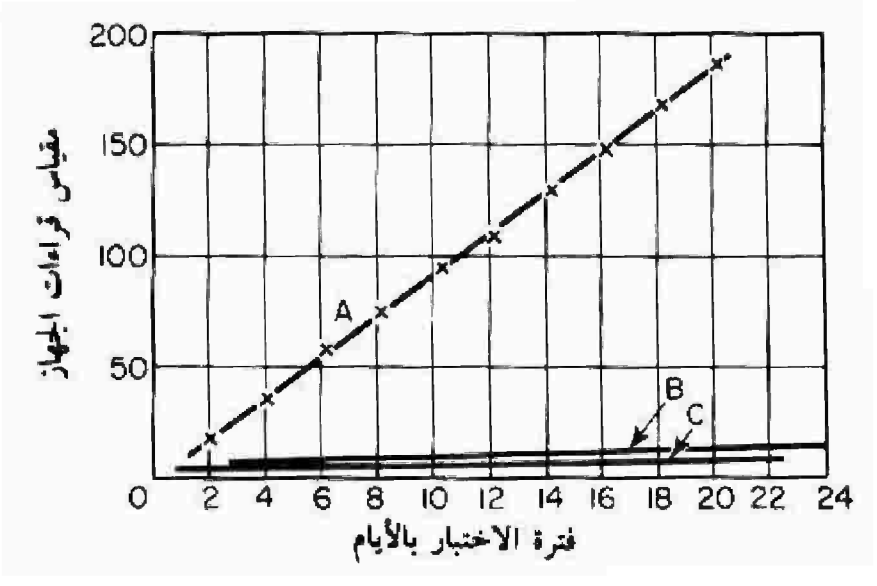
(2) إن الطريقة ذات حساسية عالية ، أي 5.1 إلى 5.4 مايكروانج ($\mathbf{2.5 \times 10^{-9}}$ إلى $\mathbf{10^{-4}}$ متر) لنماذج مسطحة ذات سمك من 1 إلى 4 مل (2.5×10^{-5} إلى 10^{-4} متر) .

(3) من الممكن استخدام سلسلة من النماذج في مواقع مختلفة وذلك لغرض تدقيق التآكل في مراحل إنتاجية مختلفة ، مثلاً في عمليات تصفية النقط .

(4) يمكن التحسس بتغيرات سرع التآكل في وقت مبكر مما يساعد على تقييم وتحديد العلاج المناسب .

(5) يمكن إجراء هذه الاختبارات بدون توقيف العملية الإنتاجية .

والشكل التالي يوضح سرع التآكل لثلاث سبائك مختلفة مستخدمة لعجينة الورق وطين سائل مائي عند رقم هيدروجيني يساوي 3.4 إلى 4.1 استعملت فيها طريقة قياس التآكل المذكورة في أعلاه .



السيطرة على التآكل :

فيما يلي ملخص لبعض المبادئ العامة للسيطرة على التآكل استخلصت من البنود المذكورة سلفاً :

(1) إن اختيار المعدن يجب أن لا يعتمد فقط على كلفته وتركيبه وإنما أيضاً على خواصه الكيميائية والوسط الذي يستعمل فيه . فلغرض تقليل التآكل إلى الحد الأدنى يجب تخليص المعدن من الجهود الميكانيكية الموجودة فيه .

وإذا كان المعدن نشطاً فيجب عزله من المعادن ذات الطبيعة السالبة . فعندما يتوجب تماس معدنين فإنه من الضروري أن يكون جهود أكسدتهم متقاربة أو متساوية قدر الإمكان .

إن المساحة السطحية للمعدن الثمين الغير نشط يجب أن تكون أصغر من تلك للمعدن الموجب النشط . يمكن تقليل فرصة تنقر المعدن وذلك بوضع واقية على كلا المعدنين .

(2) يجب عزل أو منع الرطوبة ، فالأجزاء المعدنية المخزونة والمحفوظة في لدائن منحفضة المسامية ومعها جل الألومينا أو السليكا تبقى محمية من التآكل لسنين عديدة . وفي حالة وجود رطوبة أو محلول الكتروليتي فيجب استخدام مانع للتآكل .

(3) يجب السيطرة على حموضة أو قاعدية وسط التآكل حيث أن كل معدن يتميز بحد أدنى للتآكل عند رقم هيدروجيني معين . فالحموضة الكلية يمكن تقليلها بكلفة قليلة جداً وذلك بإضافة كاربونات الكالسيوم (**Limestone**) أو الجير المطفأ $Ca(OH)_2$.

إلا إنه في المياه الحامضية التي تحوي على حامض الكبريتيك تكون عملية التعادل بطيئة بسبب الذوبان البطئ لكبريتات الكالسيوم .

إن رماد الصودا (Na_2CO_3) الأكثر غلاء يستخدم بشكل واسع ، إذا لم تكن السيطرة على الرقم الهيدروجيني ذا نفعٍ فيمكن تقليل التآكل باستخدام أغطية واقية أو خاملة ومعادن غير نشيطة .

(4) عند تصميم الأجهزة المعدنية يجب تجنب التجميدات الحادة أو الانحناءات أو صلات تراكب (**Lap Joint**) أو عوارض التي يمكن أن تؤدي إلى مناطق خاملة يتجمع فيها راسب (**Sediment**) أو قشور (**Scale**) . كما أن مثل هذه المناطق تتأثر بشكل أكبر بذلك النوع من التآكل التي تسببه الخلايا التركيزية .

<u>الانود الذواب والحماية الكاثودية :</u>

عندما يكون غير عمليّ أو غير ممكن تغير طبيعة الوسط المسبب للتآكل فتوجد طريقتين يمكن استخدامها للسيطرة على التآكل . الطريقة الأولى هي استخدام الانود الذواب (الأقطاب الموجبة الذائبة) أي **Sacrificial Anodes** .

والطريقة الثانية الحماية الكاثودية أي **Cathodic Protection** حيث يجبر على خلية التآكل تيارٌ كهربائيٌ معاكسٌ . كما أن أقطاب طريقة الانود الذواب مصنوعة من المعادن النشطة . فأعمدة المغنيسيوم تسمر على طول جوانب البواخر بالقرب من رافدة الجهة على جانبي السفينة (**Bilge Keel**) لحماية أبدانها .

بينما تستخدم قضبان المغنيسيوم في مراجل الماء المنزلية والخزانات لمنع الصدأ . إن كتل من معدن الكالسيوم تستعمل لتقليل تآكل الماكنة حيث أن المعدن يربط إلى مجرى طاوة زيت السيارة أو الشاحنة .

لقد أجريت تجارب من قبل مختبرات البحوث الوطنية الكندية وشركات السيارات والشاحنات بينت أن الزيت يبقى نظيفاً لفترة تطول من ثلاثة ونصف إلى عشر مرات .

فبالإضافة إلى الحماية من التآكل فقد وجد أن مركبات الكالسيوم المتكونة من تفاعلها مع نواتج التحليل أو أكسدة الزيت تعمل كمادة منظفة إضافية .

الحماية الكاثودية تطلق على تلك التطبيقات التي يستخدم فيها تياراً كهربائياً سالباً يجبر المعدن المتآكل أن يتحول من كونه قطباً موجباً إلى قطب سالب .

ففي هذه العملية يستخدم تياراً كهربائياً مباشراً على القطب الموجب المصنوع من الجرافيت أو الحديد ذي السليكون العالي ويكون مدفوناً في التربة أو مغموساً في وسط التآكل ومربوطاً كهربائياً إلى الهياكل المراد حمايتها .

إن هذا النوع من الحماية ذي قيمة خاصة بالنسبة للهياكل المدفونة كخطوط الأنابيب والخزانات وأبراج نقل الكهربائية (**Transmission Line tower**) والأرصفة البحرية والسفن المحملة .

وفي معظم الأحيان تستخدم الحماية الكاثودية بوجود نوع من الطلاء حيث لا يوجد طلاء يعطي حماية دائمية . فبالرغم من استعمال أنواع عديدة من الطلاء فإن الكلفة السنوية لتبديل الأنابيب المدفونة في بريطانيا يقدر بأكثر من خمسة مليون جنيه إسترليني .

إن الاحتياجات الحالية لأنبوب ذي قطر يساوي 7.5 سم ومطلي بالمينا الحارة (**Hot Enamel**) تصل 0.021 إلى 10.113 أمبير للميل الواحد . فحتى الكابلات المطلاة بالرصاص تحتاج إلى حماية كاثودية .

ففي إحدى التجارب ظهر وجود فرق في الجهد الكهروكيميائي يساوي 0.2 فولت بين منطقة لماعة ومنطقة مغطاة بالأكسيد (أو طبقة أخرى) على سطح الرصاص في نوع ما من التربة .

وفي تقرير حديث عن الحماية الكاثودية لابد أن السفن تبين أن حماية تامة يمكن الحصول عليها إذا كان فوق الجهد بين الفولاذ وماء البحر وقطب الكالوميل (كلوريد الزئبقوز) المشبع هو 0.78 فولت .

عند المقارنة بين مضار ومنافع الحماية الكاثودية نسبة إلى الانود الذواب فإن منافع الحماية الكاثودية هي : يمكن استخدامها بشكل يتناسب والمتطلبات المتغيرة حيث أن متطلبات نصب الحماية الكاثودية أقل وزناً ، وعندما تنصب مرة فإن كلفتها أقل .

أما فوائد الانود الذواب فهي : إنها أسهل من ناحية النصب ولا تحتاج إلى متطلبات ولا إلى إشراف ، وهي غير معرضة كالحماية الكاثودية إلى أضرار ميكانيكية أو كهربائية .

وعند وجود بكتريا في التربة لها القابلية على اختزال الكبريتات في التربة فإن ذلك يؤدي إلى ظروف مسببة للتآكل مما يتطلب جهد كهروكيميائي بين المعدن والالكتروليت أكبر مما يتوفر في أقطاب المغنيسيوم .

إن التيار المستخدم في الحماية الكاثودية لهيكل قد يؤدي إلى ضرر أنبوب مجاور أو معدن آخر مدفون نتيجة النضوج أو التيارات الشاردة . كما تستخدم أقطاب النحاس أو الفضة المغطاة بالبلاتين (**Trailing Platimum – Clad Silver**) في الحماية الكاثودية للغواصات .

" الأسئلـــــة "

(1) عرف فرط الجهد الكهروكيميائي .

(2) من الجدول في هذا الفصل بين أيهما يتآكل باستعداد أكبر معدن النيكل أو معدن الكادميوم عندما يكونان في تماس في وسط مسبب للتآكل ؟

(3) أعط خمسة عوامل مهمة لوسط مسبب للتآكل .

(4) تحدث عن تأثير الأوكسجين وثاني أوكسيد الكاربون في تآكل الحديد .

(5) هل المحلول المتعادل أقل سبباً للتآكل من محلول رقمه الهيدروجيني يساوي 8 في حالة معدن الخارصين ، وفي حالة معدن الحديد ؟

(6) ما هو المقصود بالفعل الموضعي ؟

(7) ما هي المركبات الكيميائية المستخدمة للكشف عن تآكل الحديد ؟

(8) صف ثلاثة أنواع من التآكل .

(9) وضح تأثير بخار الماء ، الغازات ، الدخان ، والأملاح على التآكل الجوي .

(10) أعطِ أسماء ثلاثة أنواع من موانع التآكل اللاعضوية وبين أسلوب عملها .

(11) وضح مبادئ الحماية الكاثودية .

(12) كيف يمكن جعل المعدن غير فعال **(Passive)** ؟

(13) إن سرعة تآكل الفولاذ تساوي 300 ملجم / دسم^2 يوم وإن وزنه النوعي يساوي 7.86 ما هي قيمة سرعة التآكل بوحدات أنج / السنة ؟

(14) اشرح الفرق في طبيعة حماية الحديد بواسطة الغلونة أو الطلاء الكهربائي بمادة القصدير .

(15) أعطى الخواص المهمة لمعدن الكروميوم والكادميوم والنيكل من ناحية علاقتها بالطبقات الواقية .