المحاضرة الثامنة

تآكل المعادن
Metals Corrosion

1-8 مقدمة

يعرف التآكل بأنه فشل يصيب سطح المعدن ينتج بسبب عوامل كيميائية أو بسبب عوامل كيميائية تساعدها عوامل ميكانيكية متوفرة في الوسط الذي يعمل فيه المعدن. وهناك نوع آخر في الفشل السطحي سببه ميكانيكي بحت يدعى البلى Wear والذي ينتج بسبب الاحتكاك بين سطح المعدن تحت تأثير الجهود الخارجية.

وحيث أن استخدام المعادن أصبح كبيراً جداً في العصر الراهن فالتآكل أصبح حولنا ويؤثر في حياتنا بشتى الطرق، إنه يسبب الإهتراء للمعادن في الأثاث المنزلي وهياكل السيارات مسبباً مظهراً غير مرغوب فيه مما يستدعي الاستبدال إذا لم يعالج، ويشكل بقعاً خاصة لبعض المعادن والصدأ لأدوات الطبخ المعدنية.

كما يعتبر التآكل إحدى المشاكل التي تتعرض لها وتعاني منها الكثير من المنشآت البترولية كخطوط البترول والغاز والخزانات وتآكل الأنابيب المدفونة في التربة وأبراج التقطير وعلب المواد الغذائية والصفائح والمقاطع الفولاذية. كما يحدث التآكل في الكثير من القطاعات الأخرى الهامة كقطاعات الصناعة والنقل البحري والمعدات والمنشآت العسكرية مما ينتج عنه تلف شديد في المنشآت وتكاليف ضخمة تتمثل في فقد الإنتاج وتكاليف الاستبدال وتطبيق أساليب مقاومة التآكل. هذه التكاليف تشمل تكاليف مباشرة وتكاليف غير مباشرة كالتالي:

1-1-8 التكاليف المباشرة

1- انتهاء العمر الافتراضي للمعدة (تلف كلي).
2- تكاليف عملية الحماية من التآكل وتنقسم إلى:

- زيادة التصميم: عملية الزيادة في التصميم تكون متمثلة في زيادة السمك عن الحد العادي وذلك لإطالة عمر المعدة للحماية من التآكل كما أن عملية الزيادة في التصميم تؤدى إلى زيادة المكان المطلوب للمعدة وهذا في حد ذاته يعتبر زيادة في التكاليف.
- تعديل مواد التصنيع باستخدام مواد أكثر مقاومة للتآكل وأعلى تكلفة.
- تكاليف المواد المانعة للتآكل.
- تكاليف الحماية الكاثودية.

8-1-2 تكاليف غير مباشرة

1- **نقص الإنتاج**: عمليات الإصـــلاح والتجديد التي تجرى للأجزاء المتآكلة من المعدات تحتاج إلى إيقاف المصـــنع أو الوحدة لمدة معينة حتى إذا كان ثمن تلك الأجزاء صـــغيراً. كما أن زيادة معدل التآكل يؤدى في كثير من الأحيان إلى حدوث إيقافات اضـــطرارية مما يؤدى إلى زيادة عمليات الصـــيانة للمعدات ووقف عمليات الإنتاج لمدة أطول من اللازم وهذا التوقف يؤدى إلى زيادة التكاليف ونقص الإنتاج.

2- **تقليل الكفاءة**: تؤدى عمليات التآكل إلى تقليل كفاءة المعدات أو الخطوط وذلك نتيجة تراكم نواتج التآكل حيث يؤدى ذلك في بعض الأحيان إلى زيادة القوة المطلوبة لدفع الســـائل داخل الخطوط وكذلك تقليل الحيز اللازم لمرور الســـائل ويمكن أن يؤدى تراكم التآكل إلى تقليل الانتقال الحراري من خلالها أو إنتاج منتجات معيبة.

3- **التلوث بنواتج التآكل**: إن نواتج التآكل تؤدي إلى تغيير الطبيعة الكيميائية للوســـط، أي تلوثه وفي الغالب يكون ذلك غير مرغوب فيه حيث أن المتطلبات التجارية هي الحصـول على منتج نقي ذي مواصـفات محددة وخالي من التلوث. والأمثلة على ذلك عديدة منها تلوث المنتجات الغذائية المعلبة بسبب حصول درجة بسيطة في التآكل في العلبة التي تحفظ فيها تلك المادة الغذائية.

4- فقدان الســـلامة: يؤدي التآكل أحياناً أو في كثير من الأحيان إلى حصـــول كوارث إذا لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بإيقافه أو الحد منه. فمثلاً التعامل مع المواد الخطرة مثل الغازات الســـامة والأحماض المركزة مثل حامض الكبريت والنتريت والمواد القابلة للإشتعال والمواد المشعة والمواد الكيميائية في درجات حرارة عالية وعند ضـــغط عالي يتطلب اســـتعمال مواد معدنية معينة لا تتآكل بدرجة كبيرة في مثل هذه الظروف. فمثلاً قد يؤدي حصـــول تآكل إجهادي (Corrosion Stress) في الجدار المعدني الذي يفصـــل الوقود عن المؤكسدات في الصاروخ إلى الخلط المبكر بين هذين الوسطين وبالتالي إلى خسارة إقتصادية وبشرية. وفي كثير من الأحيان يؤدي حصـول تآكل في جزء معدني صـغير إلى انهيار أو سـقوط منشـأة بشـكل كامل، وقد تسبب نواتج التآكل أحياناً إلى تحول بعض المواد غير مضرة إلى مواد متفجرة.

وفي هذا المجال هناك العديد من اعتبارات السـلامة الصـحية مثل تلوث ماء الشـرب بسـبب تآكل الأنابيب أو خزانات المياه. وكذلك يلعب التآكل دوراً مهماً ورئيســـياً في اختيار نوع المواد المعدنية التي تصـــنع منها الأجزاء المعدنية التي تسـتخدم داخل جسـم الإنسـان مثل مفاصـل الورك (Hip Joints) والصـفائح الطبية وصمامات القلب.

5-المظهر: يتأثر مظهر المعدن بدرجة كبيرة عند إصـابته بالتآكل حيث يظهر المعدن دائماً بمظهر سـيئ. لذا يجب اسـتخدام معادن مقاومة للتآكل الجوي مثل الألمنيوم أو الفولاذ المقاوم للصـدأ بدلاً من الفولاذ الكربوني، كمواد بناء ظاهرية مثل مقاطع الشـبابيك وواجهات الأبنية الخارجية ويعزى المظهر الحسـن لهذه المواد إلى مقاومتها للتآكل الجوي. أما المعدن ذات المقاومة الضـعيفة للتآكل فإنها تطلى بأنواع الطلاء المختلفة لتحسـين مظهرها من خلال الحد من تآكلها.

2-8 ما المقصود بالتآكل؟ وما هي العوامل المسبّبة له؟

يعرّف التآكل بأنّه اضمحلال (المعدن) وتغير خواصه نتيجة تفاعله مع الوسط المحيط. إن القوة الدافعة التي تجعل المعدن يتآكل هي عبارة عن عملية طبيعية تعيد المعدن إلى الحالة التي يوجد عليها في الطبيعة أي الحالة الخام. مثال على ذلك إن الحديد يوجد في الطبيعة كمادة خام هي أوكسيد الحديد **(Fe_2O_3)** وان ناتج تآكل الحديد هو في معظم الأوقات هذا الأكسيد نفسه. والشكل (1-8) يظهر رسم تخطيطي لمستويات الطاقة للمركبات الأيونية والفلزات والسبائك، إذ يكون مستوى طاقة المركبات الأيونية أقل بكثير من مستوى طاقة الفلزات أو السبائك، ولهذا تميل الفلزات إلى العودة للحالة الأيونية (مركبات أيونية) خلال عملية التآكل. كما يمثل شكل (2-8) التغير في الطاقة أثناء الاختزال (الإرجاع) الكيميائي لأكسيد الحديد (الهيماتيت) إلى فلز الحديد وتآكل الحديد في وجود الأكسجين وبخار الماء وتحوله إلى الصدأ، والذي يمثل المعدن الأول قبل استخلاص فلز الحديد.

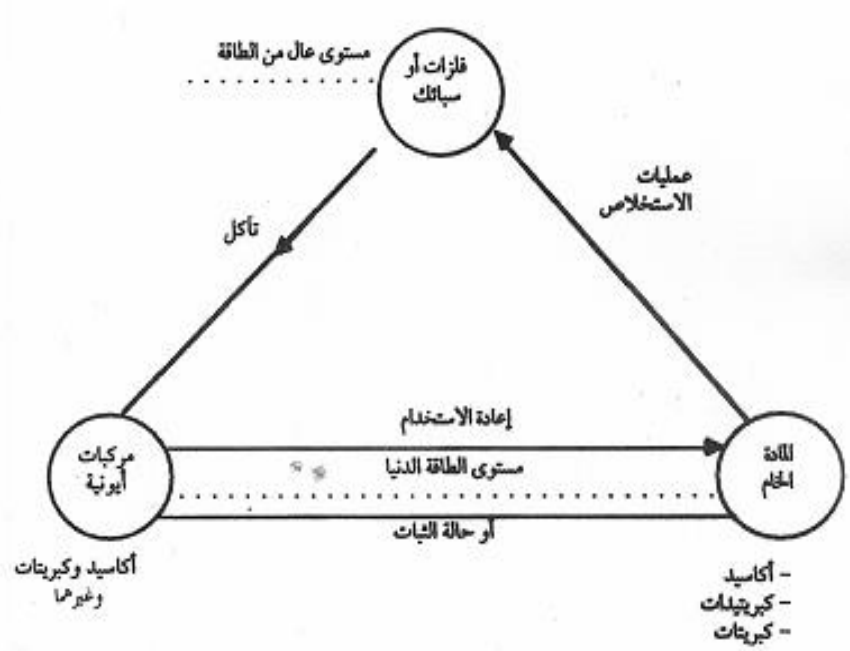
وعليه يتمّ تقسيم التآكل، نسبةً إلى العوامل المسبّبة له، على النحو الآتي:

أ- تآكل فيزيائيّ، ينتج عن تأثّر سطح المادّة بالعوامل الفيزيائيّة، مثل الحرارة والرطوبة والضغوط المرتفعة والإجهادات الميكانيكيّة، وغير ذلك.

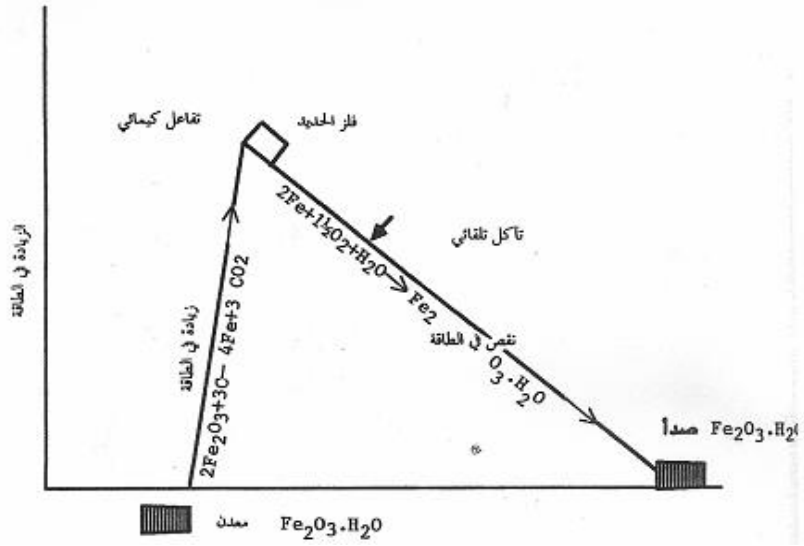
ب- تآكل كيميائيّ، ينتج عن تأثير الأوساط الكيميائيّة الفعّالة، السائلة أو الغازية، المخرّشة لسطح المادّة، مثل الهواء الجويّ والحموض والأسس، وغيرها.

ج- تآكل بيولوجيّ، ينجم عن تأثير الكائنات الدقيقة، مثل البكتريا والفطور، على سطح المادّة.

وبما أنّ التآكل المعدنيّ هو تفاعل بين المعدن والوسط التآكليّ)الوسط المحيط)؛ لذا لا بدّ من الوقوف على نوعيّة المعدن وطبيعته، من حيث قابليته للتآكل، من دون إغفال الدور المناط بالوسط التآكليّ المحيط بالمعدن.



شكل (1-8) رسم تخطيطي يمثل مستويات الطاقة للمركبات الأيونية والفلزات والسبائك، ويبين أن مستوى طاقة المركبات الأيونية أقل بكثير من مستوى طاقة الفلزات أو السبائك.



شكل (2-8) رسم بياني يمثل التغير في الطاقة أثناء الاختزال الكيميائي لأكسيد الحديد (الهيماتيت) إلى فلز الحديد وتآكل الحديد في وجود الأكسجين وبخار الماء وتحوله إلى الصدأ.

8-2-1 اختلاف المعادن من حيث قابليتها للتآكل، يعود اختلاف المعادن من حيث قابليتها للتآكل إلى عاملين أساسيّين، هما:

1- النشاط الكيميائيّ للمعدن:

تزداد قابلية المعدن للتآكل) أو الصّدأ (بزيادة نشاطه الكيميائيّ، وتزداد مقاومته للتآكل كلّما قل نشاطه. وبالعودة إلى السّلسلة الكهركيميائيّة والجدول (1-8) نجد:

ازدياد النشاط الكيمائي لسهولة فقد الالكترونات وزيادة قابلية المعدن للتآكل

Li, K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, N i, Sn, Pb, H2, Cu, Hg, Ag, Au,

تناقص النشاط الكيمائي لصعوبة فقد الالكترونات وزيادة مقاومة المعدن للتآكل

يمكن تحديد نشاط المعدن حسب موقعه أو ترتيبه في السّلسلة. فالليثيوم هو أكثر المعادن نشاطاً، يليه البوتاسيوم فالصوديوم... وهكذا، وصولاً إلى معدن الذهب في أخر السّلسلة، وهو أقلّ المعادن من حيث النشاط الكيميائيّ. وتكمن أهمية السّلسلة الكهركيميائيّة، في تحديد ما إذا كان ذرّات المعدن ستلعب دور المصعد أم المهبط في الخلايا (الغلفانيّة)، التي قد تنشأ بفعل ميكانيكيّة التآكل الكهركيميائيّ، فكلما كان الجهد التأكلي (الأكسدة) أكثر ايجابية كلما لعب المعدن دور المصعد (الانود) والمعدن الاقل ايجابية دور المهبط (الكاثود).

جدول (1-8): كمون (جهد) الأكسدة للمعادن في السّلسلة الكهركيميائيّة

المعدن	الشاردة	جهد الأكسدة (فولت)	المعدن	الشاردة	جهد الأكسدة (فولت)
K	K^{+}	2.92	Ni	Ni^{++}	0.23
Ca	Ca^{++}	2.84	Sn	Sn^{++}	0.14
Na	Na^{+}	2.713	Pb	Pb^{++}	0.126
Mg	Mg^{++}	2.38	H2	H^{+}	0.00
Al	Al^{+++}	1.66	Cu	Cu^{++}	0.34 -
Mn	Mn^{++}	1.05	Hg	Hg^{++}	0.798 -
Zn	Zn^{++}	0.763	Ag	Ag^{+}	0.799 -
Fe	Fe^{++}	0.44	Au	Au^{+++}	1.42 -

هذه الجهود مفيدة جداً لأنها تســـاعدنا على معرفة مدى تعرض المعدن للتآكل من قبل محلول معين. فإذا كان جهد الأكسدة سالباً فهذا يعني أن المعدن لن يتأكسد بالأحماض. أما إذا كان الجهد موجباً فأن المعدن يتأكسد بالأحماض. إذا نظرنا إلى الجدول نجد أن الحديد الذي جهده موجب يتأكســد بالأحماض محرراً الهيدروجين. أما الذهب الذي جهد الاكسدة له سالب فإنه كما هو معروف يقاوم التآكل بالأحماض.

2- طبيعة خامات المعدن

حيث يلاحظ أنّ المعادن التي يسهل رجوعها إلى حالتها الطبيعيّة (حالة الخام)، بعد أنّ تمّ تصنيعها وتشكيلها على الصورة التي استخدمت عليها، هي المعادن ذات الميول الواضحة إلى حدوث التآكل، ومثال ذلك الحديد، فهو يوجد في الطبيعة على شكل أكاسيد)خامات الليمونيت $Fe_2O_3.2H_2O$، والهيمانيت Fe_2O_3، والمغناتيت Fe_3O_4)، ولكي يعود إلى وضعه الطبيعي يحتاج إلى عنصر الأكسجين الموجود في كافة الأوساط المحيطة. بناء على ذلك نرى أنّ الحديد من أسرع المعادن للصدأ. وبشكل مخالف، فإن معدني النيكل والكروم يتواجدان في الطبيعة في صورة أملاح، يصعب الرجوع إليها عند تركها في الهواء الجويّ؛ لذلك فهذان المعدنان يمتلكان القدرة على مقاومة التآكل.

وتأكيداً على أهمّية أثر طبيعة الخامات في حدوث عملية التآكل من عدم حدوثها نذكر معدن الذهب، وهو من المعادن غير القابلة للتآكل أو الصّدأ، وبالرجوع إلى طبيعة هذا المعدن نجد أنّه يوجد في الطبيعة على صورته المعدنيّة (عنصر حرّ).

8-2-2 الأوساط التآكليّة المحيطة بالمعدن وأهمّها

1- الهواء: وهو ما يعرف بالتآكل الجويّ، ويختلف تأثيره على سطح المعدن باختلاف مواصفاته، فالهواء الرطب أكثر تخريباً من الهواء الجافّ، والهواء الساخن أكثر تأثيراً من الهواء البارد. كما أنّ الغازات الملوّثة للهواء، مثل SO_2 وH_2S وNO_2 وNH_3...إلخ، تجعله أشدّ فتكاً في سطح المعدن من الهواء النقيّ.

2- الماء: وهو أحد أهمّ الأوساط التآكليّة، ويختلف مدى تأثيره في عملية التآكل باختلاف أنواعه ومواصفاته، فالماء المالح أكثر تخريباً لسطح المعدن من الماء العذب؛ نظراً لأنّ الماء المالح يوفّر الوسط الكهرليتيّ الذي يساعد على تسريع عملية التآكل. ومن هنا يمكننا أن نتفهّم مدى تأثير مياه البحار والمحيطات على المنشآت المعدنيّة. والماء الساخن أكثر تأثيراً في المعادن من الماء البارد، كما أنّ الماء الملوّث بالأحماض والقلويات يفعل فعلته في سطوح المعادن ويتسبّب في اهترائها، ويفوق في ذلك الماء النقيّ.

3- الأحماض: وتعتبر أشدّ الأوساط التآكليّة حدّة على المعادن والسبائك المعدنيّة. وتجدر الإشارة إلى أنّه يمكن تصنيف الأحماض، تبعا لمدى تأثيرها التآكليّ، إلى ثلاثة أنواع؛ فهناك الحموض المعدنيّة، مثل حمض كلور الماء وحمض الكبريت، تليها الحموض العضوية، مثل حمض الخلّ وحمض الليمون، ومن ثمّ الحموض الدسمة، كالزيوت النباتيّة والشحوم الحيوانيّة. فالمعادن تتآكل بالأحماض وينتج عن التفاعل أملاح وهيدروجين:

$$Zn + 2HCL \rightarrow ZnCL_2 + H_2\uparrow$$
$$Zn + H_2SO4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$
$$Fe + 2HCl \rightarrow Fe\ Cl_2 + H_2\uparrow$$
$$2Al + 6HCl \rightarrow 2Al\ Cl_3 + 3H_2\uparrow$$

4- التآكل في المحاليل القاعدية والمتعادلة

تتآكل المعادن أيضاً في الماء الاعتيادي، ماء البحر، المحاليل الملحية، والمحاليل القاعدية. وفي معظم الأحوال لا يمكن حدوث التآكل إلا بوجود الأكسجين المذاب، إن المحاليل المائية تذيب بسرعة الأكسجين الموجود في الهواء ويكون المصدر المطلوب للتآكل. إن المثال الشائع لهذا النوع من التآكل هو صدأ الحديد في الماء أو في الهواء الرطب.

$$4\ Fe + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4\ Fe(OH)_3$$

هذا التفاعل ينتج هيدروكسيد الحديد كمادة صلبة لونها يميل إلى الاحمرار أو البني. عند حدوث الصدأ في الهواء الطلق تجف مادة هيدروكسيد الحديد لتكون أكسيد الحديد.

$$2\ Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\ H_2O$$

تحدث تفاعلات متشابهة عند تعرض التوتياء للماء أو الهواء الرطب:

$$2\ Zn\ H_2O + 2 + O_2 \rightarrow 2Zn(OH)_2\downarrow$$
$$Zn(OH)_2 \rightarrow Zn\ O + H_2O$$

ويحدث من هذا التفاعل تشكل أكسيد التوتياء الأبيض اللون الذي يشاهد في بعض الأوقات على حنفيات الماء غير المطلية بالكروم طلاء جيد.

5- التآكل في المحاليل الأخرى:

يحدث التآكل أيضاً في محاليل لا تحتوي على الأكسجين والأحماض مثال ذلك المحاليل الحاوية على الأملاح المؤكسدة مثل أملاح الحديد أو النحاس كما مبين أدناه:

$$Zn + 2FeCl_3 \rightarrow Zn\ Cl_2 + 2Fe\ Cl_2$$
$$CuSO_4\ Zn + \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

لاحظ أن كلور الحديد قد تحول إلى كلور الحديدي في المعادلة الأولى وأن التوتياء قد أخذ محل النحاس في الملح وهذا النوع من التفاعل يسمى بتفاعل الإزاحة.

3-8 أنواع التآكل المعدنيّ

يتمثّل التآكل المعدنيّ بثلاثة أنواع رئيسة، هي: التآكل الكيميائيّ (أو المباشر)، التآكل الكهركيميائيّ (أو غير المباشر) والتآكل الطبيعيّ. وكلّ من هذه الأنواع الثلاثة يظهر بصور مختلفة للتآكل. وسنورد في هذه الفقرة أهمّ صور التآكل المعدنيّ، الكيميائيّ والكهركيميائيّ، في مجالات الصناعة.

1-3-8 التآكل الكيميائيّ

تحدث عملية التآكل الكيميائيّ بفعل الغازات والأبخرة (في درجة حرارة مرتفعة)، أو بتأثير السوائل الفعّالة المخرّشة لسطح المعدن، من دون أن تترافق هذه العملية بحدوث أيّ انتقال محسوس للشّحنات الكهربائيّة خلال المعدن. بمعنى، أنّ الآليّة المميّزة لهذا النوع من التآكل تتلخّص بأنّه ليس هناك مرور ملحوظ للتيار الكهربائيّ بفعل التأثير المتبادل بين المعدن والوسط التآكليّ المحيط به. والتآكل الغازي، الناتج عن امتزاز (Adsorption) الغازات على سطح المعدن، هو أحد أهمّ الأمثلة على التآكل الكيميائيّ.

معلومٌ، منذ زمن بعيد، أنّ بعض المعادن، كالألمنيوم والمغنزيوم والرصاص، يتأكسد سطحها من جرّاء تفاعلها مع أكسجين الهواء، ويتغطّى بطبقة رقيقة من الأكسيد، الذي يعزل بتراصّه القويّ طبقات المعدن الداخليّة عن تماسّها مع الهواء، وبذلك يعمل على حماية المعدن من استمرار عملية التأكسد والتآكل.

إنّ تشكّل الطبقة الأكسيديّة على السطح صفة عامّة، تتصّف بها جميع المعادن تقريباً، بما فيها الزّنك والنحاس والنيكل والكروم وغيرها، تلك التي كان يُعتقد لفترة طويلة أنّها تصمد أمام هذه التأثيرات، مقاومةً التخريب والتآكل، بصفتها عناصر حرّة وليست أكاسيد.

والشيء المؤكد، هو أن تشكّل مثل هذه الطبقات الأكسيديّة يلعب أيضاً دوراً ملموساً في خمول (Passivation) المعادن. وتتلخّص ظاهرة الخمول بأنها فقدان قابلية التفاعل لبعض المعادن والسبائك في محاليل وظروف خاصة. فمثلاً المعادن والسبائك الحاوية على الكروم والنيكل والتيتانيوم تصبح خاملة وتكون مواصفاتها مشابهة للمعادن الثمينة كالذهب والبلاتين.

لم يستطع العلماء إلى حد الآن معرفة سبب هذه الظاهرة ولكن يعتقد بأن السبب الرئيسي هو تكون فلم مقاوم للتآكل على سطح المعدن أو السبيكة. كذلك من الممكن الوصول إلى ظاهرة الخمول في بعض المعادن بإضافة معادن أخرى لإنتاج سبائك مقاومة للتآكل خاملة في معظم الظروف التشغيلية. مثال على ذلك إضافة مادة الكروم إلى الحديد التي تكسبه مقاومة ومتانة ضد التآكل.

2-3-8 التآكل الكهركيمياوي

تتآكل السطوح الحديدية للهياكل المعدنية والأنابيب والمعدات الحديدية عموما عند تماس سطوحها بالتربة أو الماء نتيجة لحدوث تفاعلات كيميائية مصحوبة بسريان الالكترونات (أي سريان للتيار الكهربائي) لذا يمكن القول بأن عملية التآكل هي عملية كهروكيمياوية تؤدي بالنتيجة إلى فقدان أجزاء من المعدن وبالتالي تآكل السطح المعرض للتربة أو الماء أو للجو الرطب نتيجة لتكون خلية غلفانية.

ومن هنا نعرّف التآكل الكهركيميائيّ للمعادن بأنّه عملية تأكسد المعدن وتخريبه بفعل المحاليل الكهرليتيّة، خاصةً المحاليل الكهرليتيّة المائيّة. والتآكل الكهركيميائيّ أكثر انتشاراً من التآكل الكيميائيّ.

تتوفّر الأرضيّة المشتركة بين المعدن (الآيل للتآكل) وبين المحلول الكهرليتيّ (كوسط تآكليّ) لحدوث عملية التآكل الكهركيميائيّ في حالتين، هما:

أ- عند غمس المعدن في محلول كهرليتيّ. مثال ذلك عملية تكوّن صدأ الحديد الذي يحدث عند تعرض الحديد لجو رطب، حيث يظهر على سطحه طبقة رقيقة من الماء، ينحلّ فيها أكسجين الهواء، ويصبح سطح المعدن عرضةً للتآكل.

ب- عند اتصال معدنين مختلفين في كمون أو (جهد) الأكسدة في محلول كهرليتيّ. مثال ذلك تآكل قضيب من الألمنيوم عند تماسه بقضيب حديد في محلول كهرليتي. أو قد تتم عملية التآكل ضمن نفس المعدن الواحد بسبب عدم تجانس البنية، فسطح أي معدن يتكون من عدد لا نهائي من الذرات بعضها يكون جهد كهربائي اقل من جيرانها وبذلك يتكون عدد هائل من الخلايا الكهربائية الموجبة والسالبة وتحدث عملية التاكل.

8-3-2-1 ماهي آليّة التآكل الكهركيميائيّ للمعادن

لقد تبين أنّ التآكل الكهركيميائيّ هو تآكل غلفانيّ (Galvanic Corrosion)؛ بمعنى أنّ آليّة هذا النوع من التآكل تشبه تماماً آليّة عمل الخلايا الغلفانيّة. فالمعادن، كما هو معلوم، تحتوي عمليّاً على بعض الشوائب من معادن أخرى، وبالتالي ما إن يتوفر الوسط التآكليّ (المحلول الكهرليتيّ) حتّى تتشكّل كميّة هائلة من الخلايا الغلفانيّة الموضعيّة. وداخل كلّ خليّة مجهريّة يكون المعدن بمثابة مصعد، تحدث عنده عملية الأكسدة، والوسط التآكليّ بمثابة مهبط، تحدث عنده عملية الإرجاع.

وبناءً عليه، يمكن تفسير الآليّة الكهركيميائيّة، المؤدّية إلى عملية التآكل والتخريب الكليّ للمعدن، على أنّها تفاعل أكسدة – إرجاع، يتمّ إنجازه على مرحلتين:

أ- المرحلة الأولى: وتتمثّل بعملية التأكسد المصعديّ (**Anode Process**)، التي تتمّ بصورة تلقائيّة، وتفقد خلالها ذرّات المعدن المكوّنة للمصعد إلكترونات التكافؤ، متحوّلة إلى شوارد موجبة.

ب- المرحلة الثانية: وتتمثّل بعملية الإرجاع المهبطيّ (**Cathode Process**)، التي تتمّ بصورة تلقائيّة، ويتمّ خلالها التقاط الإلكترونات المتحرّرة على سطح المعدن من قبل شوارد الهيدروجين إذا كان الوسط حمضياً، ومن قبل الأكسجين المنحلّ في الماء إذا كان الوسط معتدلاً.

وبناء على ذلك فان انتقال الإلكترونات من سطح المعدن المكوّن للمصعد (الانود) إلى منطقة المهبط (الكاثود)، هو الذي يتسبّب بنشوء التيار الكهربائيّ، ويمنح الفرصة للشّوارد الموجبة بمغادرة سطح المعدن إلى الوسط الكهرليتيّ أو المائيّ المحيط به، تاركةً مكانها فارغاً، ممّا يتسبّب بإحداث فجوات في السطح المعدنيّ، وهو ما نعبّر عنه بالتآكل.

ويمكن التعبير، بصورة مختصرة، عن المرحلتين السابقتين بتفاعلي الأكسدة والإرجاع النصفيّين، الحاصلين على المصعد والمهبط، على النحو الآتي:

تفاعل التأكسد المصعديّ: **ويسمى قطب الانود** $M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$

شاردة معدنيّة معدن

تفاعل الإرجاع المهبطيّ: **ويسمى قطب الكاثود**

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

(إذا كان الوسط حمضياً)

$$H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$$

(إذا كان الوسط معتدلاً)

8-3-2-2 ما هي شروط حدوث التآكل ؟

لكي يحدث التآكل فهناك شروط يجب توافرها لتكوين خلية التآكل هذه الشروط هي،

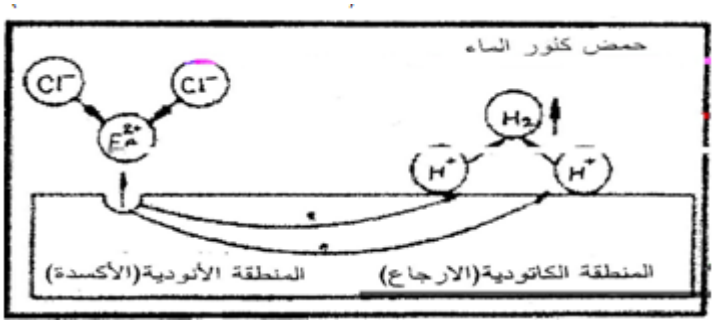
1- لابد من وجود قطبي التفاعل (المصعد - المهبط).
2- لابد من وجود فرق جهد كهربائي بين المهبط والمصـــعد لا يقل عن 50 ميلي فولت (هذا الفرق يتولد نتيجة لعدة أسباب مثل اختلاف التركيز أو عدم تجانس المواد أو اختلاف نسب الأكسجين ... الخ).
3- لابد من وجود اتصال معدني أو مادي بين الآنود والكاثود يساعد على مرور التيار الكهربائي من خلاله.
4- لابد من وجود وســـط ينغمس به كلاً من الآنود والكاثود ويجب أن تتوفر في هذا الوســـط الموصـــلية الكهربائية.

في حالة توافر تلك الشـــروط مجتمعة تتكون خلية التآكل ويبدأ المعدن في التآكل وبذلك تبنى نظريات منع التآكل على إحداث خلل في أحد الشروط السابقة بغرض منع حدوث التآكل.

8-3-2-3 - أمثلة توضح ميكانيزم التآكل الكهركيميائي

مثال (1) تآكل الحديد في وسط حامضي مثل HCL وفيه يتم:

1. تتأكسد ذرات المعدن لتشكل أيونات موجبة
2. تتناقص المركبات الكيميائية الأخرى مثل (O_2،H_2O، H^+ وأيونات أخرى).



الشكل (3-8) مخطط عمليات الأكسدة والإرجاع في وسط حامضي / خلية تآكل الحديد

التفاعل المعبر عما سبق يوصف بالمعادلة:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \uparrow \quad (1$$

وبكتابة أنصاف التفاعلات الجارية على سطح المعدن

$$(Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^{-}\ (oxidation)\ (2$$

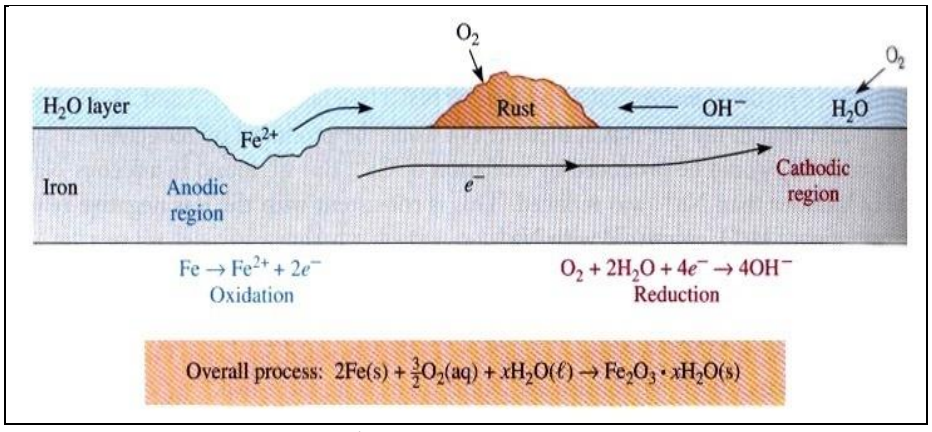
$$(2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \uparrow\ (reduction)\ (3$$

الجانب الذي يحدث عنده الأكسدة يعرف بالأنود (المصعد) والآخر الذي يحدث عنده الإرجاع يعرف بالكاثود (المهبط)، إن تشـــكل المنطقتان الأنودية الكاثودية هو ما يســـمى (خلية التآكل) والتفاعل عند كل جانب هو نصـف خلية. حيث تمثل شـوارد الهيدروجين في هذا التفاعل الألكتروليت ويعرف بأنه سـائل يحوي الأيونات التي تهاجر بوجود حقل كهربائي.

ويشار إلى التيار الذي يجري في خلية التآكل عبر وحدة المساحة بمفهوم شدة تيار التآكل (icorr) ومن الشكل (8-3) نلاحظ تحرر أيونات الحديد إلى الألكتروليت **HCl** (تآكل المعدن) بوجود اثنان من الإلكترونات التي تجري في خلية التآكل، حيث أن (icorr) هو قياس للتيار (الألكترونات) الجارية خلال واحدة المســـاحة عبر واحدة الزمن، لهذا فإن(icorr) يعد طريقة قياس جيدة لمعدل التآكل في الخلية، ويكون لكل من تفاعلي نصـف خلية التآكل جهد كهربائي خاص مقارنة باللألكترود المرجعي القياسي.

مثال(2) تآكل الحديد في جو رطب

تحتاج عملية تصدّؤ (Rusting) الحديد (تآكله بالصّدأ) إلى توفّر الهواء الرطب؛ أي إلى وجود كلّ من الماء والأكسجين في الوسط المحيط بالمعدن. ويرجّح أن تكون آليّة تكوين الصّدأ هي آليّة كهركيميائيّة، تحدث عبر خليّة غلفانيّة موضعيّة، كما في الشكل (8-4) على هيئة قطرة ماء ملامسة لسطح الحديد. فالجزء الأكثر تعرّضاً للهواء يعمل بمثابة مهبط، والجزء المغطّى بالماء يعمل بمثابة مصعد.

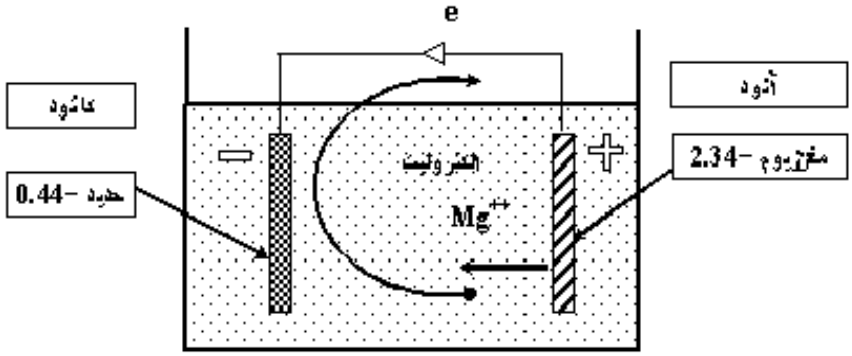


شكل (8-4) خليّة تكوّن صدأ الحديد.

وتفسير ذلك، أنّه نتيجة اختلاف كميّة الأكسجين (أو الهواء) على منطقة من سطح المعدن أكثر من منطقة أخرى يتولّد فرق كمون كهربائيّ بين المنطقتين، ينتج عنه تآكل كهركيميائيّ، بحيث تُعدّ المنطقة الغنيّة بالأكسجين مهبطاً، والمنطقة الفقيرة بالأكسجين مصعداً. وفي هذه الخليّة يقوم الماء بدور الكهرليت (راجع فقرة التآكل في المحاليل المتعادلة).

مثال (3) تآكل قضيب من المغنزيوم عند تماسه مع قضيب من الحديد في محلول كهرليتي

عند غمس قضيبين من المغنزيوم والحديد فى محلول كهرليتي. وعند توصيل القضيبين خارجياً بسلك يصبح قضيب المغنزيوم آنود **ANODE** بينما قضيب الحديد يصبح كاثود **CATHODE**. يحدث التآكل بانسياب إلكترون **e**⁻ سالب الشحنة خلال سلك التوصيل من قضيب المغنزيوم إلى قضيب الحديد وللاحتفاظ بحالة التوازن ينساب أيون موجب الشحنة Mg^{++} فى الوسط الإلكتروليتي من قضيب المغنزيوم متجه إلى قضيب الحديد وهكذا يحدث تآكل في قضيب المغنزيوم ولا يحدث تآكل في قضيب الحديد. يعتمد هذا المبدأ في وصل صفائح من المغنزيوم إلى خزانات الحديد للمحافظة عليها والشكل التالي يوضح ذلك.



شكل (5-8) تشكل خلية تآكل مغنزيوم /حديد في محلول كهرليتي.

4-8 ماهي العوامل التي تؤثر على سرعة تفاعلات التآكل

1-4-8 عوامل تخص المعدن وهي

1- طبيعة المعدن (موقعه في السلسلة الكهروكيميائية).
2- تشطيب السطح.
3- درجة حرارة المعدن.

2-4-8 عوامل تعود إلى المحلول وهي

1- درجة تركيز المحلول.
2- درجة حرارة المحلول.
3- اختلاف التهوية.

في الحقيقة توجد عدة عوامل فيزيائية وكيميائية تؤدي إلى استقطاب أو تقليل سرعة التفاعلات الكهركيمياوية. وبشكل عام يوجد طريقتان لاستقطاب التفاعلات الكهركيمياوية.

أ- طريقة الاستقطاب التفاعلي
ب- طريقة الاستقطاب التركيزي

إذا كان الاستقطاب تفاعلياً فهذا يدل على أن العوامل المقللة لسرعة التآكل هي عوامل من طبيعة التفاعل نفسه. إذا نظرنا إلى المثال الأول أي تآكل الحديد نجد أن سرعة تحرير الهيدروجين تعتمد على عدة عوامل من ضمنها سرعة انتقال الالكترونات إلى أيون الهيدروجين على سطح المعدن وهذه السرعة تعتمد على نوعية المعدن، تركيز أيون الهيدروجين ودرجة الحرارة.

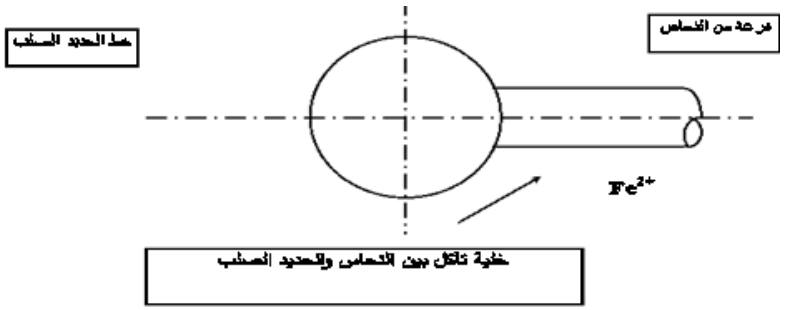
أما الاستقطاب التركيزي فهذا يدل على أن العوامل المقللة لسرعة التآكل هي عوامل ناتجة عن تغييرات في تركيز المحلول الملاصق لسطح المعدن. إذا رجعنا إلى المثال الأول ولنفرض أن تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول منخفض فإن هذا سيساعد في زيادة التآكل لأن تحرير الهيدروجين سيكون مستمراً لقلة تركيزه في المحلول. إن معرفة نوع الاستقطاب مهم جداً في التآكل حيث يمكننا معالجة التآكل آنذاك.
وبالنتيجة إذا كان التآكل مرتبط باستقطاب تركيزي فإن أي تحريك أو تهيج للسائل سيحرر هيدروجين أكثر ويزيد في سرعة التآكل. أما إذا كان التآكل مرتبط باستقطاب تفاعلي فإن تحريك السائل لن يؤثر على سرعة التآكل. فمثلاً زيادة سرعة الضخ في أنبوب ما لن يؤثر على سرعة التآكل في الأنبوب. وبشكل عام يكون الاستقطاب التفاعلي العامل المسيطر للتآكل في الأحماض المركزة.

8-4-3 تكوين خلية التآكل فى المواسير المدفونة

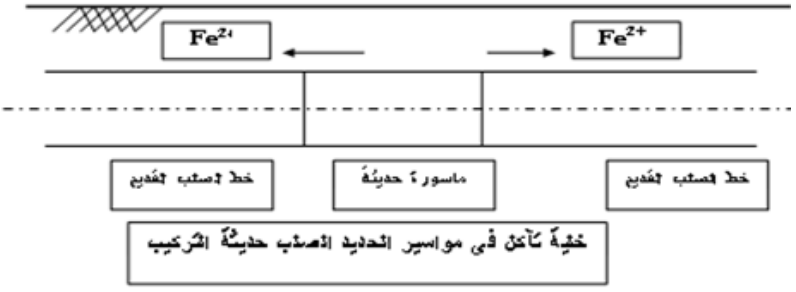
يتم دفن خطوط الحديد الصلب على أعماق قد تصل إلى 2 متر حيث يرتفع مستوى المياه الجوفية ليصبح الردم وسطاً الكتروليتياً جيد الموصلية الكهربائية وتتكون خلية التآكل عند تعرض خط الحديد الصلب إلى الظروف التالية:

أ- تنوع مواد مكونات خط الحديد الصلب:

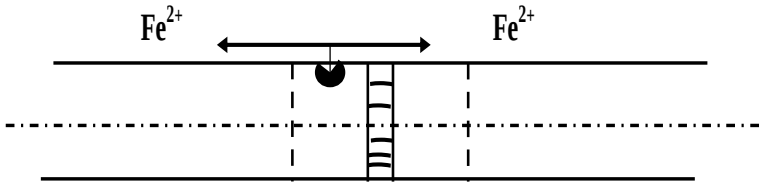
1- عند اتصال خط الحديد الصلب بمعدن يسبقه فى السلسلة الكهروكيميائية (نحاس) فإن خط الحديد الصلب يصبح آنود بينما وصلة النحاس تصبح مهبطاً.



2- قد تحدث خلية التآكل بين ماسورة الصلب الجديدة المتصلة مع خط عامل قديم أثر عملية استبدال أو إصلاح فتكون الماسورة الجديدة " آنود "بينما باقى الخط "كاثود".

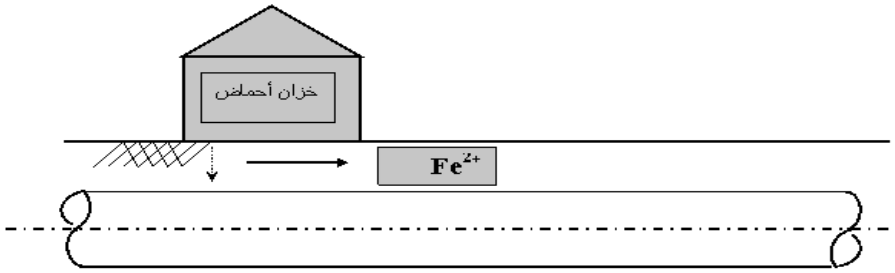


3- تحدث خلية التآكل في مناطق رؤوس اللحامات نتيجة اختلاف المنطقة المتأثرة باللحام **H.A.Z** ميتالورجياً عن مناطق الماسورة الأخرى فتصبح تلك المنطقة " آنوداً " بينما باقي جسم الماسورة " كاثوداً.



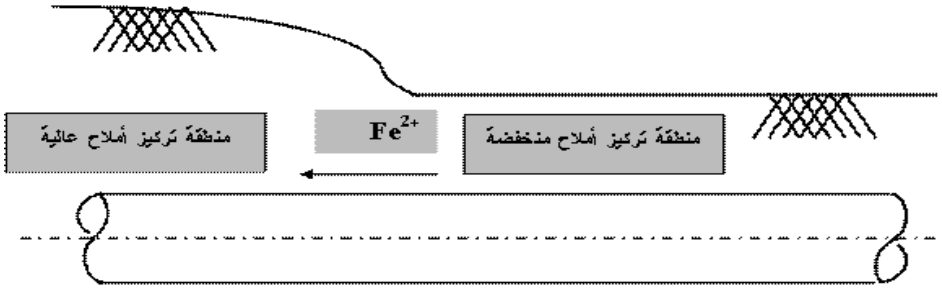
خلية تآكل في مناطق رؤوس اللحامات

ب ـ تنوع مكونات مواد الردم: جزء من الخط الصلب المدفون في الردم تعرض لتسرب أحماض من وعاء خارجيا فتصبح المنطقة المعرضة للحمض آنوداً بينما باقي الخط مهبطاً.



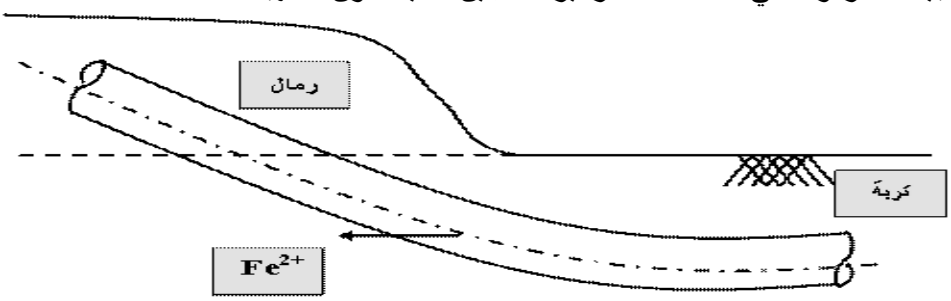
خلية تآكل في الوسط المشبع بالأحماض

جـــ اختلاف نسبة تركيز الأملاح في مواد الردم: يؤدى إلى تكوين الردم يؤدى إلى تكوين خلية التآكل. فنجد أن جزية الخط المار في منطقة ذات تركيز ملحي منخفض تكون " مصـــعداً " بينما جزية الخط المار في المنطقة ذات تركيز ملحي عالي تكون " مهبطاً ".



خلية تآكل في وسط ملحي مختلف التركيز

د- تغير نسبة المحتوى الأكسجين في ردم الخط: اختلاف درجة التهوية في ردم خطوط الصلب يؤدى إلى تكوين خلية التآكل. فنجد أن جزية خط الصلب المردومة في منطقة ذات تركيز أكسجين منخفض تكون " مصعداً " بينما المردومة في منطقة ذات تركيز أكسجين عالية تكون " مهبطاً.



خلية تآكل في وسط مشبع بالأكسجين

5-8 أشكال التآكل

يمكن للتآكل ان يصيب المعادن والسبائك والمواد الإنشائية، بأشكال مختلفة من الاهتراء وذلك حسب طبيعة المعدن أو السبيكة وحسب مكونات الوسط المحيط والشروط السائدة اما اهم اشكال التاكل فهي التالية:

1-5-8 التآكل المنتظم: وهذا النوع هو الأكثر شيوعاً لحدوثه على جميع سطح المعدن بصورة متساوية بحيث يتآكل المعدن بصورة منتظمة لذلك فإنه من السهل دراسة هذا النوع من التآكل لأن سمك المعدن يقل في جميع سطحه ومن الممكن توقع فشل المعدن بعد فترة معروفة بعد حساب سرعة التآكل المنتظم. وهذا ممكن عن طريق قياس السمك بين فترة وأخرى وملاحظة النقص الحاصل في السماكة.

2-5-8 التآكل النقطي (التنقري): يعد هذا النوع من التآكل خطراً أيضاً ولا يمكن توقعه بسهولة. ومن الصعوبة جداً حساب العمر المتبقي للمعدن الذي يصيبه هذا النوع من التآكل. يحدث هذا التآكل في مناطق معينة من المعدن بشكل سريع وعلى شكل حفر على سطح المعدن عمقها يساوي أو يزيد على قطرها.بالإمكان قياس عمق هذه الحفر بواسطة أجهزة خاصة وذلك لحساب ما تبقى من جدار المعدن. إن ظهور التآكل على شكل حفر يعزى إلى أحد الأسباب التالية:

أ- عدم تساوي سطح المعدن بتركيبه في جميع المناطق مما يولد مناطق ضعيفة تقوم بدور القطب الموجب " آنوداً " والجزء الآخر من المعدن القطب السالب "كاثوداً " فيتولد بذلك تيار كهربائي خلال المادة التي يحويها الوعاء من القطب الموجب إلى القطب السالب ناقلاً قسم من جزيئات المعدن في المنطقة الموجبة مسبباً تآكلها.

ب- وجود شوائب وتخدشات على سطح المعدن مما يولد تياراً كهربائياً.

ج- تغير تركيز المادة التي يحتويها الوعاء في بعض مناطق المعدن مما يولد التيار الكهربائي أيضاً مثل تغير تركيز الأكسجين في المحلول حول نقطة ما Differentiate Aeration Cell.

د- تتكون الحفر أيضاً تحت الترسبات وفي المناطق الضيقة التي تنعدم حركة المادة.

هـ - عند انكسار طبقة الأكسيد على سطح المعدن في نقطة ما تتكون حفرة في هذه المنطقة. أيضاً إذا كان سطح المعدن مطلياً بمادة واقية وحدث تشقق لهذه المادة في منطقة معينة فإن هذه المنطقة ستتآكل بسرعة أيضاً.

عند ابتداء التنقير تزداد سـرعة التآكل تدريجياً إلى أن يحدث ثقباً في المعدن خلال أعمق حفرة. وبصـورة عامة فأن محاليل الكلوريد والهالوجينات الأخرى هي العوامل الرئيسية في تكوين الحفر وتظهر بشكل واضح في الفولاذ StainlessStell والسـبائك المقاومة (Superalloys). وتجدر الإشـارة إلى أن زيادة سـماكة المعدن لن يعطي المقاومة المطلوبة والأخذ بالقاعدة "اختيار المعدن اللائق للمحيط الملائم".

3-5-8 التآكل التماسي أو الغلفاني: يحدث هذا التآكل عند اتصال معدنين موصلين مختلفين كلاهما معرضان لمحلول موصل للكهربائية أو عند اتصال معدنين متشابهين بوجود محلولين موصلين مختلفين.

الحالة الأولى:

وجود فرق جهد بين المعدنين المختلفين يؤدي إلى مرور تيار من المعدن الأقل قيمة. وهذا التيار يسبب تآكل القطب الموجب لذلك عند تصميم الأجهزة يجب علينا أن نتجنب توصيل معدنين مختلفين معرضين لمحلول واحد بينهما فرق جهد كبير. فمثلا إيصـال الذهب بالألمنيوم يسـبب تآكل الألمنيوم بسـرعة كبيرة لأن فرق الجهد بينهما كبير جدا. لكن يمكننا أن نوصـل بين الحديد العادي والفولاذ الفعال لكون فرق الجهد بينهما قليل لذلك تكون سرعة التآكل في هذه الحالة بطيئة.

ولمسـاحة كلا المعدنين تأثير كبير على سـرعة التآكل. فإذا كانت مسـاحة القطب السـالب أكبر من مسـاحة القطب الموجب فإن عملية التآكل تتم بصورة أسرع. لذلك لمنع حدوث هذه الظاهرة يجب الأخذ بعين الاعتبار ما يلي:

أ- تجنب إيصال معادن مختلفة بعضها بالآخر بوجود محلول موصل.

ب- تجنب استعمال قطب سالب ذو مساحة كبيرة وقطب موجب ذو مساحة صغيرة.

ج- عزل القطب الموجب عن القطب السالب بمادة عازلة مناسبة لمنع مرور التيار الكهربائي.

د- استعمال قدر المستطاع معادن متقاربة مع بعضها في الجهد "كمون الاكسدة".

ه- إذا كان من الضروري إيصال معدن في اسفل "السلسلة الكهروكيميائية" مع معدن في أعلى السلسلة فمن الضروري تصميم الجزء المتآكل بحيث يسهل تبديله.

و- استعمال مواد مانعة التآكل لتقليل سرعة التآكل.

الحالة الثانية:

عندما يتعرض نفس السـطح المعدن لتراكيز مختلفة من المحلول، يؤدي ذلك إلى تشـكيل خلية غلفانية قطب موجب وقطب سالب ويمر التيار من القطب الموجب إلى القطب السالب مسبباً تآكل القطب الموجب. يتركز المحلول في المناطق الضيقة التي تقل فيها حركة المحلول كمنطقة الحشوات والمواصلات (البراغي) وتحت الأوسـاخ أو تحت قطرات الماء. يحدث التآكل الغلفاني إما بسـبب تغير تركيز ايونات المعدن في المحلول أو تغير تركيز الهواء المذاب في المحلول من منطقة إلى أخرى.

إن السبب الرئيسي لتآكل قعر الخزانات النفطية هو التآكل تحت الأوساخ التي تقع في الخزان (وجود رواسب على أجزاء المعدن) والتي تحجب جزء من المعدن عن الأكسـجين مما يؤدى إلى تكوين خلية التركيز بالأكسجين ويحدث التآكل في الأماكن التي يوجد عليها الرواسب (ذات تركيز الأكسجين المنخفض).

إذا كان تركيز ايونات المعدن في منطقة من سـطح المعدن أكثر من منطقة أخرى يتكون تيار كهربائي نتيجة فرق الجهد بين المنطقتين. يتوقف التيار عند تسـاوي تركيز الايونات في المنطقتين. ولكن حدوث اضـطراب في حركة السائل يزيل الايونات من السطح ويعرض المنطقة للتآكل مرة أخرى.

توجد حالة أخرى مشـابهة وهي التآكل نتيجة تغير درجة الحرارة للمحلول. إذا كان قسم من سطح المعدن ذو درجة حرارة مختلفة عن بقية السطح، فإن هذا أيضـاً يولد تيار كهربائي يمر من القطب الموجب (التي درجة حرارته عالية) إلى القطب السالب الذي درجة حرارته منخفضة.

4-5-8 التآكل الاجهادي: هنا يجتمع عاملان، عامل التآكل و عامل الإجهاد، والإجهاد إما أن يكون إجهاداً متبقياً من عمليات اللحام والصنع أو جهداً مسلطاً أثناء التشغيل. في جميع الأحوال يظهر هذا النوع من التآكل تشققات في المعدن. والتشققات إما أن تكون في حدود مجاميع البلورات أو خلال البلورات نفسها.

لا توجد نظرية مثبتة تحلل كيفية حدوث هذا النوع من التآكل ولكن المتفق عليه حالياً هو أن التآكل يسـبب تشققات سطحية على المعدن وهذه التشققات تتوسع وتتعمق لوجود جهد مسلط أو متبقي في المعدن في تلك المنطقة. توجد عدة عوامل تؤثر على تكون هذا التآكل منها مقدار الجهد ونوعية المحلول، درجة الحرارة، الوقت المستغرق إلى حين حدوث الفشل وغيرها. يحدث التآكل الجهدي في معظم المعادن في محيطات معينة ندرج أدناه بعضها:

المعدن	المحيط الذي يسبب التآكل الاجهادي
سبائك الألمنيوم	المحاليل الملحية، ماء البحر، **القلويات**
سبائك النحاس	محاليل الامونيا، محاليل أملاح الزئبق
سبائك المغنزيوم	الجو الاعتيادي، الماء العذب، المحاليل الملحية، الأحماض
سبائك النيكل	محاليل حمض الازوت والامونيا المركزة، الغازات الكبريتية
الحديد العادي	محاليل هيدروكسيد الصوديوم ونترات الامونيا والصوديوم والكالسيوم، خليط حمض النتريك وحمض الكبريتيك، محاليل كلوريد الكالسيوم.
الفولاذ	محاليل الكلور، ماء البحر، المحاليل القاعدية، كبريتيد الهيدروجين.

من الحالات المعروفة الأخرى التشقق الذي يحدث في قاعدة المراجل الحديدية وعادة يتم في المناطق الضيقة التي تتركز فيها القاعدة المتأتية من البخار مثل مناطق النضـوحات ومناطق اللحام أو حول مناطق الدعائم. أيضـاً نجد إن الفولاذ معرض للتآكل الجهدي في بيئة معينة مثل محاليل الكلوريد الحارة حيث يحدث التشـقق خلال البلورات. كما إن اسـتعمال ماء التبريد المالح يؤدي إلى هذه الحالات في المبادلات الحرارية أو في الأنابيب.

طرق تجنب وعلاج التآكل الاجهادي

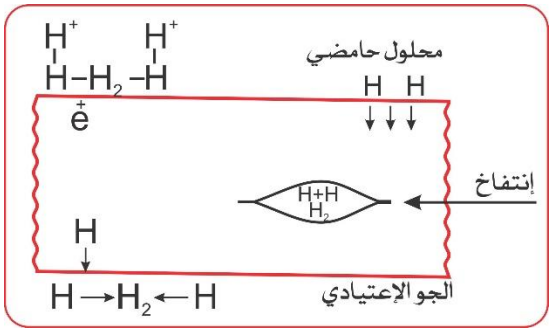
أ- تقليل الجهد المتبقي في المعدن بواسـطة عملية إزالة الجهد. تختلف درجة حرارة الجهد من معدن إلى آخر.

ب- تجنب تعرض المعدن لمحاليل تؤدي إلى تآكل إجهادي.

ج- تبديل السبيكة أو المعدن إلى آخر مقاوم للتآكل الاجهادي.
د- استعمال الحماية الكاثودية.
ه- استعمال مانع التآكل
و- تصميم جيد لمنع تسليط جهود كبيرة أثناء التشغيل.

8-5-5 التآكل والتعرية: عند تعرية المعدن من الفلم الواقي في بعض المناطق بواسطة تأثيرات ميكانيكية كسرعة الجريان في المنحنيات يكون المعدن معرضاً للتآكل في هذه المناطق ويسمى هذا النوع التآكل والتعرية. تحدث التعرية أيضاً في الأنابيب الخارجة من المضخات وفي مناطق الجريان المضطرب على شكل أخاديد، خطوط، ثقوب مدورة. وبشكل عام يكون السطح لامعاً غير مكسو بمواد ناتجة عن التآكل.
معظم المعادن والسبائك يتكون على سطحها طبقات من الأكسيد تجعلها خاملة في التفاعل مع محيطها وتعطيها مقاومة ضد التآكل. عند انقشاط أو نزع طبقة الأكسيد نتيجة التعرية الميكانيكية ينكشف المعدن مرة أخرى للتآكل.
توجد خمسة طرق لتجنب حدوث هذا التآكل:
أ- تبديل المعدن أو السبيكة بأخرى مقاومة للظروف المسلطة.
ب- تصميم المنظومة أو الجهاز بحيث يقلل من الحركة السريعة والاضطراب.
ج- استعمال مواد مانعة التآكل.
د- تغطية المنطقة المعرضة بطبقة من المعدن الصلب أو بمعدن مقاوم للتآكل.
ه- الحماية الكاثودية.

8-5-6 التآكل بالهيدروجين: ينقسم التآكل بالهيدروجين إلى ثلاثة أقسام:
أ – **حدوث الانتفاخات:** إن طريقة حدوث الانتفاخات موضحة بالشكل (8-6) الذي يبين حدوث الانتفاخ في جدار خزان يحوي محلولاً حامضياً والسطح الخارجي للمعدن معرض للجو العادي. يتفاعل المعدن مع المحلول مكوناً ذرات الهيدروجين التي بدورها ولصغر حجمها تنفذ خلال المعدن وإما أن تغادر المعدن على شكل ذرات أو تتحد داخل المعدن مكونة جزيئات الهيدروجين. هذه الجزيئات تنحصر داخل المعدن وتولد ضغطاً وانتفاخات ظاهرة فيه. وهذه الانتفاخات تضعف المعدن وفي بعض الأوقات تسبب انفلاعه.



الشكل (8-6) مخطط حدوث الانتفاخ في جدار خزان يحوي محلول حمضي

ب– تقليل مرونة المعدن: يؤثر الهيدروجين على مرونة المعادن ويجعلها سهلة التهشم والسبب هو يعود الى نفاذ ذرات الهيدروجين خلال المعدن. ومن المحتمل أن الهيدروجين يتفاعل مع المعدن مكوناً مركبات جديدة

سهلة التهشم. والدليل على ذلك هو تقليل مرونة التيتانيوم بالهيدروجين وذلك لتكون هدريد التيتانيوم الذي درجة مرونته منخفضة.

جـ-تقليل الكربون في المعدن والتشقق: في درجات الحرارة المرتفعة يمتص الهيدروجين الكربون الموجود في السبيكة أو المعدن مكوناً غاز الميتان:

$$C + 2\,H_2 \rightarrow C\,H_4$$

وهذا التفاعل يقلل من تركيز الكربون في المعدن ويزيد في مرونته وسرعة تمدده كذلك لأن ذرات الهيدروجين تنفذ خلال المعدن فإن تكون الميتان داخل المعدن يولد ضغطاً عالياً ويؤدي إلى تشققات لأن جزيئة الميتان كبيرة ولا يمكن خروجها من المعدن. إن إضافة مادة الكروم والموليبديوم إلى السبيكة تزيد في مقاومة السبيكة ضد ظاهرة تقليل الكربون والتشقق بالهيدروجين.

8-5-7 التآكل الانتقائي: يحدث هذا النوع من التآكل فقط بالنسبة للسبائك التي تتكون من معدنين أو أكثر ويبدأ التآكل بسبب اختلاف موضعي في التركيب ونتيجة لذلك يبقى المعدن الأكثر مهبطياً بينما يتآكل المعدن الأكثر مصعدية. ومقاومة السبيكة تعتمد على تركيبها وتزداد المقاومة للتآكل بزيادة تركيز المعدن الأكثر مهبطية فى السبيكة.

المثال المعروف هو انفصال عنصر التوتياء عن النحاس في سبيكة البراص (70% نحاس و30% توتياء). يمكن مشاهدة الانفصال بالعين المجردة لأن السبيكة يصبح لونها أحمر أو نحاسياً مقارنة بلونها الأصلي وهو الأصفر. يمكن حدوث الانفصال في مناطق معينة على سطح السبيكة أو بصورة منتظمة على جميع السطح. والسبيكة المتبقية المتكونة من نحاس فقط تكون سهلة التهشم وضعيفة. إن سبب انفصال التوتياء عن السبيكة يعود إلى حدوث تفاعل كهروكيميائي يؤدي إلى ذوبان التوتياء "الأكثر نشاطا" في المحلول تاركاً النحاس كما إن وجود الأكسيجين في المحلول يساعد على زيادة سرعة التآكل.

من الممكن تجنب ظاهرة انفصال التوتياء باتباع مايلي:

1. تقليل فعالية المحلول بتقليل تركيز الأكسيجين أو العوامل المساعدة للتآكل.
2. استعمال سبيكة مقاومة مثل البراص الأحمر (15 % توتياء)، أو في حالات التآكل الشديدة سبيكة النحاس والنيكل.
3. إضافة عناصر جديدة إلى السبيكة لزيادة المقاومة منها القصدير الموجود بنسبة (1%) في البراص أو إضافة الفسفور أو الألمنيوم بنسبة قليلة.

توجد هذه الظاهرة أيضاً في الحديد الصلب الرمادي حيث تعلو سطح الحديد طبقة من الفحم ويمكن قطع الحديد بسهولة بعد هذا الانفصال.

إن ما يحدث هو تكون خلية غلفانية بين الحديد والكربون الموجود في الحديد الصب. لأن الكربون يقع في الجهة غير المتآكلة بالنسبة للحديد في الجدول الغلفاني فإن الحديد يذوب في المحلول تاركاً الكربون على شكل فحم. يحدث أيضاً انفصال للألمنيوم بوجود حامض الهايدروفلوريك أو الحوامض الأخرى.

8-5-8 التآكل بين حدود الحبيبات: يحدث عندما يكون المعدن في حالة ميتالورجية معينة تؤدي إلى جعل منطقة حدود الحبيبات أكثر نشاطاً من مناطق الحبيبات نفسها. هذا النوع من التآكل تعاني منه معظم السبائك مثل سبائك الصلب المقاوم الأوستنايتي (Austenitic Stainless Steel 8/18) المحتوى على نسبة

كربون بين (0.08 - 0.1 %) حيث تؤدي المعالجات الحرارية في مدى 425 - 815°م إلى حدوث تفاعل ميتالورجي ينشـــأ عنه راســـب من كربيدات الكروم (Cr23C6) في منطقة حدود الحبيبات مؤدية بذلك إلى اضمحلال أو زوال الكروم من منطقة حدود الحبيبات والمناطق المجاورة لها، وعندما تصل نسبة الكروم إلى أقل من 10 ٪ تفقد تلك المناطق مقاومتها وتكون موقعاً مفضـــلاً للتآكل لاختلاف نســـبة تركيز الكروم في السبيكة نفسها.إذا هذه المعالجة الحرارية تقود إلى ازدياد تركيز الكروم داخل الحبيبة وانخفاض تركيز الكروم في المناطق المجاورة لحدود الحبيبات وبالتالي فان هذه المناطق ستكون أكثر نشـاطاً أي تعمل كمصـعد بينما الحبيبة نفسها تعمل كمهبط.

لتجنب حدوث هذا التآكل:

1- إزالة الكربيدات بواسطة المعالجة الحرارية.
2- إضافة مواد مثبتة مثل التيتانيوم والفانديوم.
3- تقليل نسبة الكربون.

نهاية المحاضرة الثامنة

إضافات مدرس المقرر