مقدمة عن التاكل

Lecture 1

تعريف علم التاكل Corrosion

علم من العلوم التكنلوجيه الذي يهتم بدراسه الماده ومحيطها الخارجي (المحيط الاكال) والعلاقه المتبادله بينهما من تاثيرات فيزيائيه وكيميائيه والتي تسبب التغيرات الحاصله للمعدن او التركيب وتؤدي لتلفه وتغير مواصفاته من حيث مقاومته الكيميائيه والميكانيكيه وحتى الجماليه

ويتسبب التاكل في خسائر ماديه عاليه وقد يؤدي لحوادث غير متوقعه وقد توسعت دراسات علم التاكل لتشمل :

- تاكلات المعادن النقيه
- تاكلات السبائك الفلزيه واللافلزيه
- تاكلات السيراميك والخراسانات
- تاكلات البلاستيك والاصباغ

وقد غطت دراسات هذا العلم جميع الاوساط الهوائيه والمائيه _ تحت الارض وحتى في الهواء الخارجي

تعريف التاكل

تفاعل السبائك والبوليمرات مع المحيط الخارجي سواء كان غاز او سائل محلول اليكتروليتي او غير اليكتروليتي ويؤدي هذا التفاعل الى تغير في الصفات الفيزيائيه والكيميائيه للتراكيب التي تصنع من تلك السبائك

تعريف فيرمليه للتاكل

على انه جميع العمليات الفيزيائه والكيميائيه التي تزال بها ذرات او جزيئات من سطح التركيب او السبيكه بصوره تدريجيه الى المحيط الخارجي وبذلك أدخل مفهوم التعرية(erosion)

تعريف ايفانز (Evans)

عمليه ثيرموديناميكيه متولده من فعاليه الالكترونات و قابليه الفلزات واللا فلزات على تكوين خلايا كهروكيميائيه (Electrochemical cells) تؤدي وتسبب في انتقال الالكترونات والايونات بين الانود والكاثود من خلال المعدن والمحيط الخارجي مما يتسبب في تحطيم التركيب البلوري للسبائك وذوبانها في محيطها

إن الصدأ يعني التآكل للغالبية العظمى من الناس بالرغم من أنه اسم لنوع من التآكل خاص بالحديد فقط

تعريف التاكل

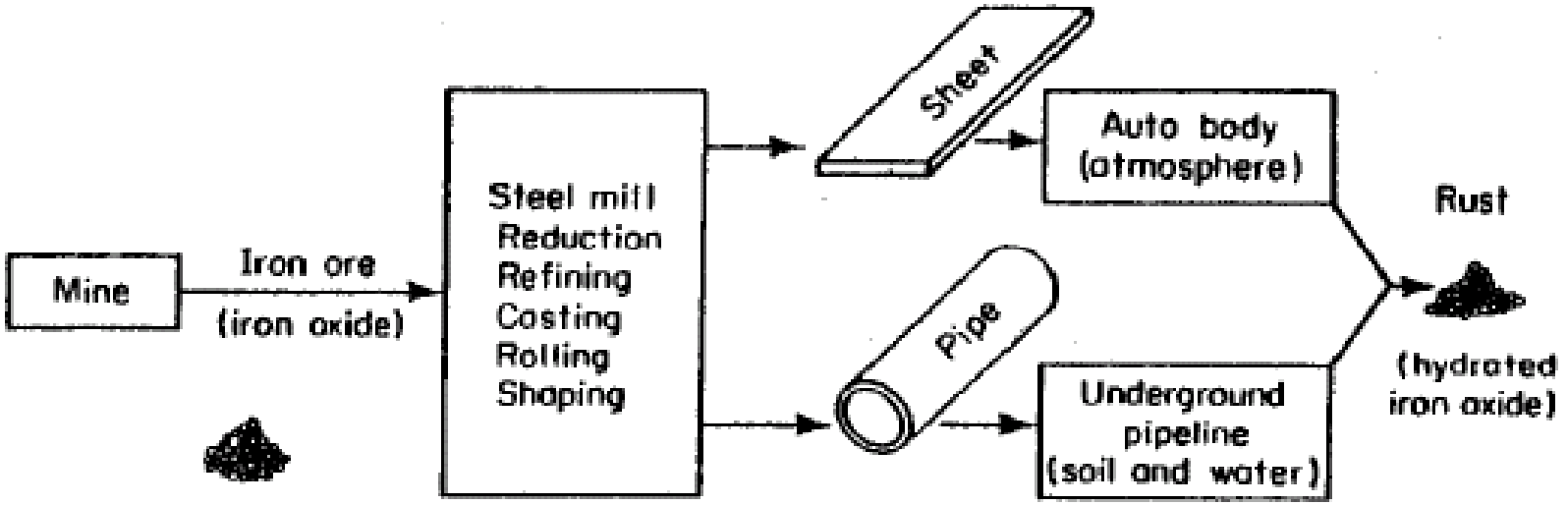
- هو تدمير المعدن أو السبيكة بسبب تفاعلها كيميائيا أو كهروكيميائيا مع الوسط أو البيئة المحيطة به
- بالنسبة للمعادن جميع التداخلات بين المعدن أو السبيكة مع المحيط بصرف النظر عن كون هذا التغير متعمداً ومفيداً أو كان التغير طارئا وضارا

وقد يعرف التآكل بأنه

جميع التحولات التي يمر بها المعدن أو السبيكة من الحالة العنصرية إلى الحالة المتحدة وتشمل تفاعلات المعدن مع الغازات و السوائل أو معهما في المحيط وقد ينتج عن هذه التفاعلات نواتج متبخرة أو سائلة أو صلبة حسب درجة الحرارة

التاكل: عكس عملية التعدين[1]

يعتبر التاكل عمليه كيميائيه تلقائيه (spontaneous process) يتم بها تخليص المعدن من الطاقات المضافه له اثناء عمليه التصنيع من عمليات تعدين وتشكيل وتركيب وتحويله من معدن خام الى سبائك مناسبه (كما يتضح من الرسم)



[1]Fontana, M.G., *Corrosion Engineering*. 3rd ed. 1986, New York: McGraw-Hill.

ان عمليه تحويل المعادن من معدن خام بشكلها الطبيعي الى معادن حره يتطلب تعريض السبيكه الى معالجات حراريه او ميكانيكيه تؤدي الى اضافه طاقات للمعدن تتجمع داخل المعدن بشكل طاقات كامنه داخل التركيب الجزيئيئ للسبيكه مما يدل على ان مستوى الطاقه للسبائك أعلى منها للمعادن التي تتكون منها اصلا . لذلك فان جميع المعادن تميل للحصول على اقل مستوى من الطاقه والمعروف بطاقه الحاله الارضيه (ground state-g.s) وهي الاكثر استقرارا من الناحيه الثيرموديناميكيه لذلك فان السبائك التي تحمل طاقه كامنه اثناء عمليه التصنيع تميل لفقدها للوصول الى مستوى مستقر من الطاقه

مثال : الحديد

موجود في الطبيعه على شكل اكسيد الحديد او كبريتيت الحديد وبحالة الطاقه الارضيه (gr. St.) حيث وصل الى هذا التركيب خلال الاف السنين وفقد اكبر ما يمكن من الطاقه الكامنه وتحول الى حاله (gr.st) ولكن المعدن بهذه الحاله لايصلح للاستفاده منه في تصنيع المعدات لانه هش وخواصه الكيميائيه والفيزيائيه لا تصلح للاستخدام المباشر،وأثناء التصنيع لتحويل الحديد الى معدن يمكن الاستفادة منه فانه يضاف اليه طاقات كامنه وعند تحويله الى سبيكة فانه تضاف اليه طاقات أخرى .

اذا تواجد الحديد في وسط مؤكسد او مشبع بالأكسجين فاننا نتوقع أن يكون التحول الى أكسيد الحديديك Fe_2O_3 أما اذا كان الوسط الخارجي مائي ولا يحتوي على الأكسجين فانه يتحول الى أكسيد الحديدوز FeO

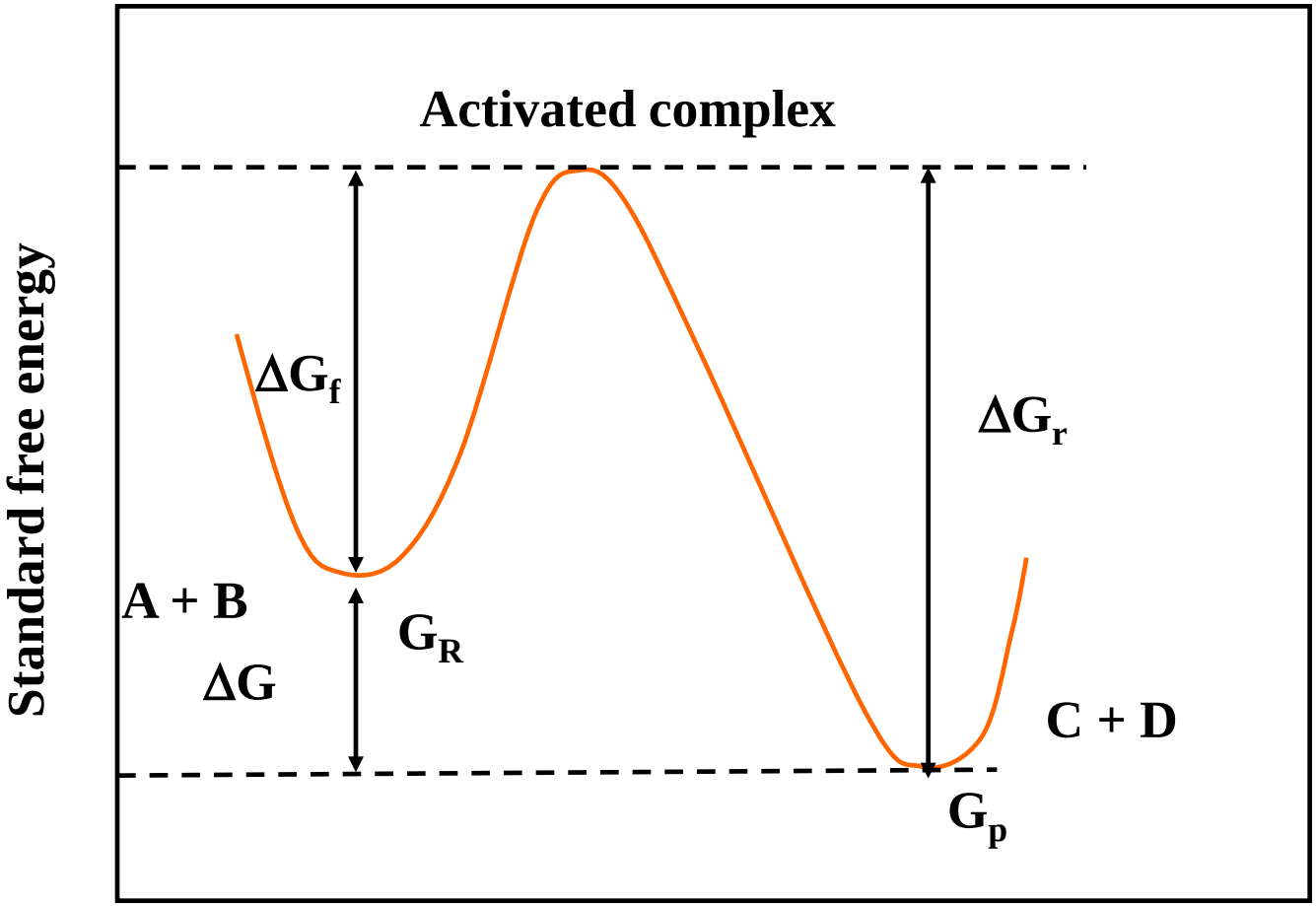
وقد يتحول Fe_2O_3 أو FeO الى طبقة من اكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 أي الماجناتايت وهو اكسيد جيد الالتصاق على السطح ولا يذوب في الماء مما يؤدي الى ايقاف التآكل حيث تحدث حالة الخمول (Passive State) أما عندما يحتوي الوسط الخارجي على أيونات الكلوريد فان الناتج يكون كلوريد الحديديك أوكلوريد الحديدوز الذي يذوب في الماء ولا تتكون طبقة عازلة وبهذا لا تحصل حماية ذاتية

تعتبر نواتج التآكل مشابهة في تركيبها للصخور المعدنية التي في القشرة الأرضية بمعنى آخر إن تفاعلات التآكل تجعل المعادن تعود إلى خامتها الطبيعية وتوجد المعادن في الطبيعة على هيئة مركبات كيميائية معدنية وتحتاج إلى كمية معينة من الطاقة لاستخلاصها من مركباتها و نفس هذه الكمية من الطاقة تنبعث أثناء التفاعل الكيميائي الذي ينتج عنه تآكل المعدن و لذلك فان علم التآكل يسمى أحيانا علم المعادن الاستخلاصي العكسي (Extractive Metallurgy in Reverse)

**القوة الدافعة لعمليات التآكل تأتي من الطاقة الكيميائية المشتقة من الطاقة المخزونة في الروابط الكيميائية في المواد والتي تدعى الطاقة الداخلية للنظام ويستخدم جزء من الطاقة الداخلية (U) المتاحة كطاقة مفيدة تحرك آلاتنا او العوامل الهدامة التي تسبب عمليات مثل التآكل .

**هناك قاعدة هامة هي أن جميع التغيرات التلقائية تحدث مع انطلاق في الطاقة الحرة في النظام الى المحيط عن درجة وحرارة ما .

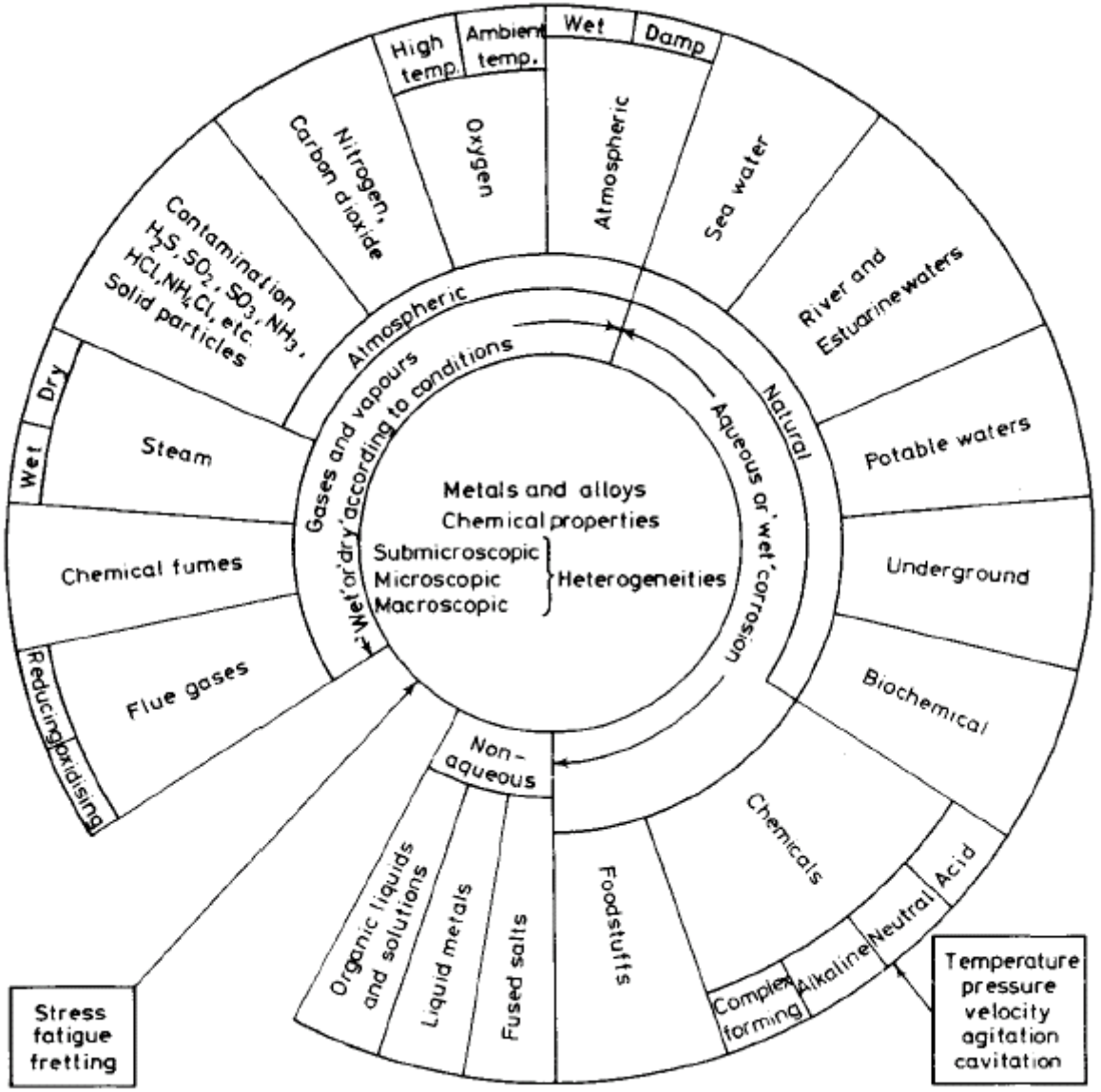
كما يتضح من المنحنى التالي :



العملية التلقائية من A+B لتكوين C+D أما العملية الأخرى فلا يمكن أن تكون تلقائية لأن حاجز الطاقة من C+D أكبر من A+B

ان هذا الرسم يوضح قابلية المعدن للتآكل ولكنه لا يوضح شيئا عن سرعة تآكل المعدن وذلك بسبب وجود حاجز طاقة يجب على المعدن عبوره للوصول الى نواتج التآكل وهذا الحاجز يسمى الطاقة الحرة للتنشيط ΔG^* وحجم هذا الحاجز هو الذي يحدد سرعة التفاعل التي سيتم التطرق اليها لاحقا . ولكي يكون التفاعل تلقائيا يجب أن تكون ΔG سالبة ($\Delta G = G_P - G_r$) أي أن التفاعل التلقائي يجب أن يصاحبه خروج طاقة وهذا يفسر عدم تآكل الذهب والبلاتين وبعض المعادن النفيسة لأن ΔG لها موجبة

بيئات التاكل[1]



[1]Sheir, L.L., R.A. Jarman, and G.T. Burstein, eds. Corrosion. 3rd ed. Vol. 1. 2000, Butterworth-Heinemann: Oxford.

المعادن

تشكل المعادن 80% من العناصر المعروفة ويوجد الذهب والنحاس في الطبيعه بصورة غير متحدة مع المعادن الأخرى ولم يتم استخدام الذهب للأدوات والأسلحة لعدم صلابته أما النحاس فقد تم طرقه لاستخدامة منذ حوالي 10,000 سنة وقد اكتشف قدماء المصريون أنه عند خلط النحاس مع القصدير يمكن تصنيع أسلحة أكثر تحملا من كلا المعدنين . وتوجد المعادن في الطبيعة في حالتها المتحدة كمركبات في الصخور (ore) والمركبات الشائعة هي الأكاسيد والكربونات والكبريتيدات ولكي يتم استخلاص المعادن فانه يجب توفير عامل مختزل

السبائك (alloys)

تعتبر السبائك محاليل صلبه (solid solution) لانها تحتوي على عده مكونات مختلفه وتحضر بصهر نسب معينة من المعادن المكونة للسبيكة عند درجة حرارة عالية بحيث تتكون محاليل صلبه ثم يتم تبريد المحلول المنصر بسرعة وببطء للحصول على الشكل البللوري المطلوب وعند التبريد تتجمع البللورات بشكل طبقات ويسمى اصغر تركيب للبلوره وحده الخليه (unit cell) وعند تجمع هذه الوحدات تكون حبيبه (grain) وتسمى المسافات بين الحبيبات بالحدود الحبيبيه (grain boundary) وتترسب اغلب المواد غير البلوريه في هذه الحدود الحبيبيه مما يجعلها مختلفه كيميائيا و فيزيائيا عن باقي البلوره وفي معظم الاحيان يبدأ التاكل في هذه المسافات البينيه وتتحرك الذرات والدقائق المكونه للسبائك حركه بسيطه عند تسليط اجهادات عليها وهذه الحركه هي السبب في الخلل والعيوب (defects) في جسم السبيكه حيث عند زيادتها في منطقه ما تسبب ضعف ميكانيكي للمعدن وبالتالي تعتبر بؤره تاكل

أهمية التحكم فى التآكل

يلعب التآكل دوراً هاماً في كثير من مجالات الحياة ، و هناك العديد من الأسباب التي تدفعنا لدراسة التآكل ومحاولة التحكم فيه والحد من آثاره الضارة ومن هذه الأسباب :

1-أسباب اقتصادية

2-أسباب أمنية

3-أسباب صحية

4-المحافظة على الموارد الطبيعية

1 - أسباب اقتصادية

إن التآكل مكلف جدا ففي عام 1980م قدرت تكاليف التآكل في الولايات المتحدة الأمريكية بحوالي 70 بليون دولار ، حالياً تقدر بـ 276 بليون دولار سنوياً . أما في بريطانيا فقد قدرت تكاليف التآكل بحوالي 1.4 بليون جنيه إسترليني عام 1971م أي حوالي 3%من الناتج الوطني وبسبب التآكل فان هناك دائما الحاجة إلى الدهان وإعادة الدهان للحديد الصلب) (Steel بالإضافة إلى مئات الآلاف من الدولارات التي تنفقها الشركات لتصنيع مواد جديدة أكثر مقاومة للتآكل و قد قدرت كمية الحديد التي أتلفها التآكل بربع أو ثلث الإنتاج السنوي في بلجيكا . كما ان هناك تكاليف إغلاق المصانع للصيانة الدورية للأجهزة إضافة إلى تكاليف الأجهزة التي تتعطل بسبب التآكل.

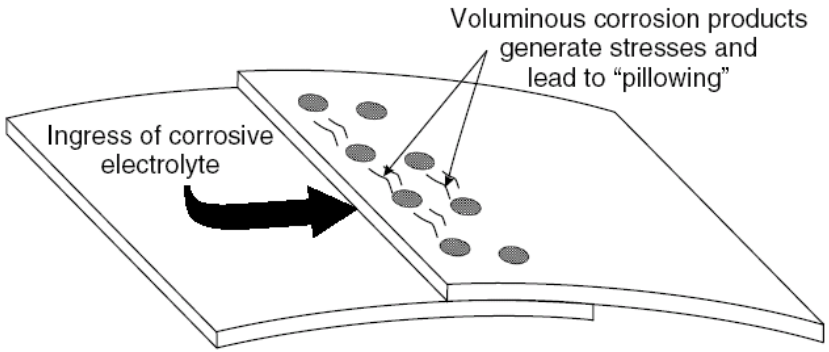
2 - أسباب أمنية

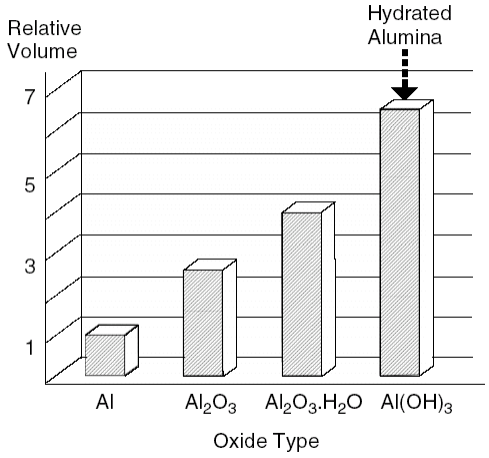
إن التآكل يسبب مضايقات عديدة للناس وقد يفقدهم الحياة فهناك العديد من الحوادث التي تسبب فيها التآكل من سقوط طائرات إلى غرق سفن ولعل اشهر حادث هو انفجار المفاعل النووي في ثري مايل أيلاند الذي كان سببه الرئيسي التآكل ولا ننسى حادث الطائرة المشهور الذي حدث في هاواي بسبب التأثير المزدوج للإجهاد الميكانيكي والتآكل الجوي في بيئة مدارية . وفي حرب فوكلاند عانى بعض طائرات السلاح الجوي البريطاني من فشل أجهزتها عام 1982م بسبب التآكل-

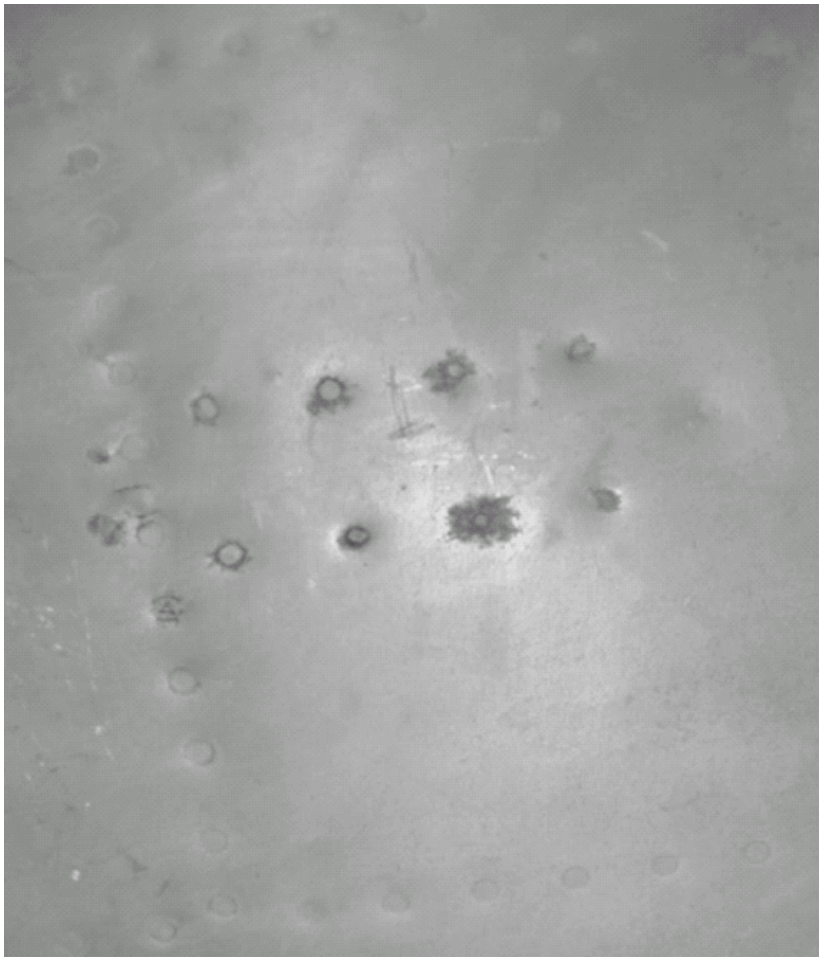
**وكذلك انفجار مصنع كيميائي في ولاية بوبال في التسعينات الميلادية حيث أدى الحادث الى قتل المئات من الناس واصابة المئات بالعمى

** انفجار سخانات المياه بسبب تراكم نواتج التآكل على الأنابيب

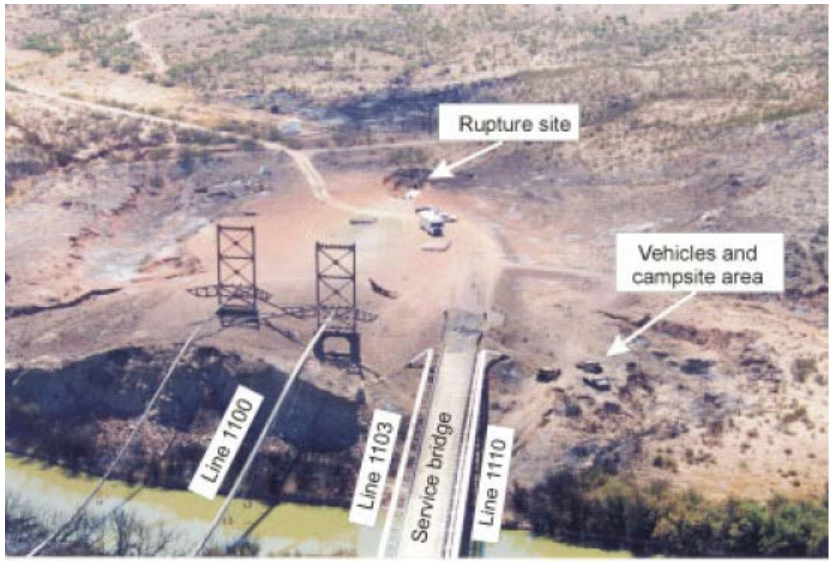
Aloha Incident حادثة ألوها







Carlsbad Pipeline Explosion



Flow Accelerated Corrosion التاكل بسبب التدفق المتسارع

3- أسباب صحية

عند تآكل الأنابيب النفطية المدفونة في الأرض فان هذا يؤدي الى تلويث للبيئة وتسرب مواد سامة الى النباتات والمياه وبالتالي الى الانسان مما يعرضه لمشاكل صحية خطيرة

4- المحافظة على الموارد الطبيعية

إن التآكل يسبب فقدا للموارد الطبيعية فمثلا في بريطانيا يتحول طن من الحديد الصلب تماما إلى صدا كل تسعين ثانية وبالإضافة لفقدانه فقد حصل فقدان للطاقة التي استهلكت في إنتاجه ، و يسبب التآكل تدهور الخارصين وأسطح الرصاص كما يؤدي تآكل أنابيب المياه وتشققها إلى فقد للمياه الطبيعية.

و تعاني صناعة البترول أيضا من مشاكل التآكل حيث تحتوي بعض الآبار على غاز H_2S الذي يساهم في انخفاض الأس الهيدروجيني كما توجد أيونات S^{-2} وكلاهما يسرع عملية التآكل للأنابيب في ظروف الحرارة العالية للآبار بالإضافة إلى أن تشققات أنابيب نقل البترول يؤدي إلى فقد هذه الثروة بالإضافة لتلويثها للبيئة

التكاليف غير المباشرة الناتجة عن التآكل الفعلي أو الممكن حدوثه منها :

- إضاعة الوقت في المصانع نتيجة التوقف لاصلاح الأجزاء المتآكلة للأجهزة وهو جزء بسيط من التكلفة الفعلية فهناك تكاليف الصيانة الدورية المرتفعه فقد يكلف إيقاف مفاعل نووي ملايين الدولارات كل يوم
- تكاليف الدعاوى القضائية التي يرفعها المستهلكون بسبب تلف الأجهزة بسبب التآكل
- انخفاض كفاءة الأجهزة بسبب تراكم نواتج التآكل

وبالإضافة لكل ما سبق فانه يجب الانتباه إلى اختيار العمر الافتراضي الصحيح للأجهزة والالتزام به .

إن اختيار المواد ونظام الحماية الذي يحسن من مقاومة التآكل لجهاز ما في عمره الافتراضي يقلل من تكلفة الصيانة وبالرغم من أن التكاليف الابتدائية قد تكون أعلى فان التكلفة الكلية على المدى البعيد تكون أقل

تكلفة التاكل

- من يكلف أكثر؟
  - التاكل
  - الحرائق
  - الفيضانات
  - الزلازل

تكلفة التاكل (2004) بالبليون دولار

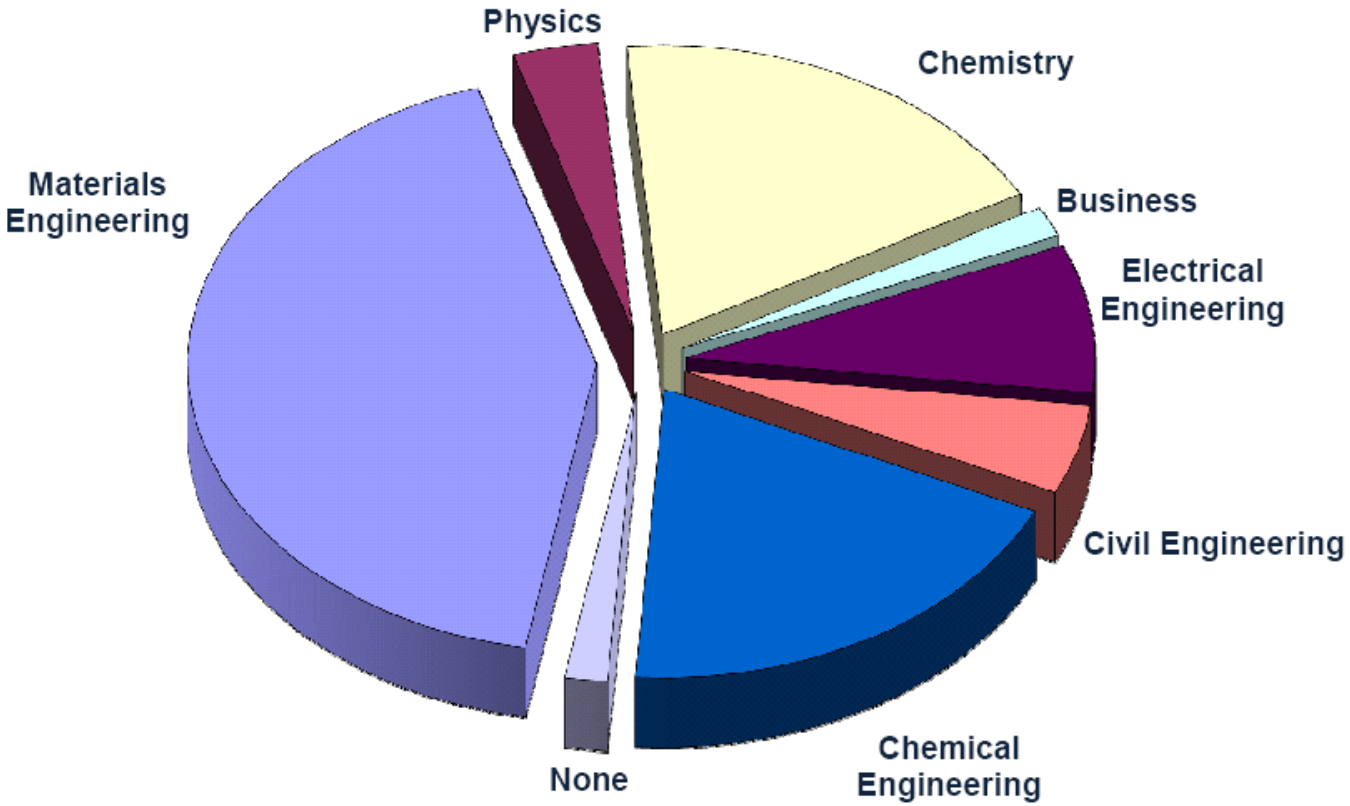
البلد		التكلفة المباشرة	التكلفة الغير مباشرة
USA	الولايات المتحدة الامريكية	303.76	200 (approximately)
Japan	اليابان	59.02	
Former USSR	الاتحاد السوفيتى سابق	55.01	
Germany	ألمانيا	49.26	
Uk	المملكة المتحدة البريطانية	8.51	
Australia	استراليا	7.32	
Belgium	بلجيكا	6.75	
India	الهند	3.78	
Poland	بولاندا	3.53	
Canada	كندا	3.38	
.....			
.....			
.....			
Global	عالميا	510.14	940 (approximately)

Bhaskaran, R., N. Palaniswamy, and N.S. Rengaswamy, Global Cost of Corrosion—A Historical Review, in Corrosion: Materials, Vol 13B, ASM Handbook. 2005, ASM International.

لذلك لماذا ندرس التاكل؟

- المواد والموارد ثمينة
- التصميم الهندسي يكون غير مكتملة من دون معرفة كافية عن التآكل
- عن طريق تطبيق المعلومات عن التاكل يمكن الحماية منه وتقليل الكوارث
- التاكل يؤدى الى تلوث المنتجات مثل الادوية والغذاء ومنتجات الالبان .....الخ
- نواتج التاكل تكون خطرا على البيئة
- زرع بعض المعادن داخل جسم الانسان مثلا فى حالة الكسور المضاعفة

توزيع لاعداد الطلاب المتخرجون من مجالات تهتم بدراسة التاكل



آلية التآكل Mechanism of Corrosion

يعتبر التآكل تفاعل أكسدة و اختزال كيميائي غير متجانس (Heterogeneous) يحدث على السطح البيني بين المعدن واللامعدن حيث يتأكسد المعدن ويختزل اللامعدن ومن المبادئ الأساسية في التآكل ان معدل الأكسدة يساوي معدل الاختزال ، ويمكن أن يمثل التآكل بالتفاعل الكيميائي التالي :

$$a\,A + bB \rightarrow cC + dD \qquad (1.1)$$

حيث A هو المعدن و B اللامعدن ، C الشكل المؤكسد للمعدن أي ناتج التآكل و Dالشكل المختزل للا معدن ، ومن المهم الإشارة إلى أنه عندما يكون المحيط معقدا جدا فان المكونات الثانوية قد تلعب دورا هاما فمثلا غاز النيتروجين الذي يكون 75% من الهواء الجوي وزنا ليس له أي أهمية في التآكل الجوي للحديد الصلب مقارنة بأهمية البخار والأكسجين.

يمكن توضيح المعادلة (1.1) بالتفاعل التالي :

$$4Fe\ (s) + 3O_2\ (g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3\ (s) \qquad (1.2)$$

حيث Fe_2O_3 (s) تمثل كلا من D وC وهذه التفاعلات التي لا تحتوي على الماء تسمى تفاعلات جافة أما التفاعل الرطب للتفاعل السابق فنستطيع تمثيله بالتالي:

$$4Fe\ (s) + 3O_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3.\ H_2O\ (s) \qquad (1.3)$$

والأمثلة التالية توضح بعض حالات تأكسد المعدن :

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e \qquad (1.4)$$

$$Al(s) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3e \qquad (1.5)$$

أما الأمثلة التالية فتوضح بعض أنواع تفاعلات الإختزال وأشهرها إختزال أيونات الهيدروجين:

$$2H^{+}(aq) + 2e \rightarrow H_2 \ (g) \qquad (1.6)$$

وقد يحدث اختزال للماء مع تصاعد الهيدروجين:

$$(aq)\ 2H_2O(l) + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^{-} \qquad (1.7)$$

أو اختزال للمعادن :

$$Fe^{+3}(aq) + e \rightarrow Fe^{+2}(aq) \qquad (1.8)$$

أما اختزال الأكسجين الذائب فيلاحظ في المحاليل المتعادلة والقلوية :

$$O_2 + 2H_2O(l) + 4e \rightarrow 4OH^{-}\ (aq) \qquad (1.9)$$

أما في المحاليل الحمضية فقد يحصل التفاعل التالي :

$$O_2 + 4H^{+} + 4e \rightarrow 2H_2O(l) \qquad (1.10)$$

وباختصار فان معنى الميكانيكية الكهروكيميائية للتآكل أن التآكل تفاعل كهروكيميائي يتفاعل المعدن فيه ويتأكسد بينما تختزل مادة أخرى في المحلول . ولفهم ظاهرة التآكل يجب الأخذ في الاعتبار العوامل الثلاثة التالية:

أ- المعدن وتركيبه الذري الدقيق ، عدم التجانس العام والدقيق (Microscopic and Macroscopic Heterogeneity) ، الإجهاد (Stress) ، وخلافه

ب- المحيط (Environment) تركيز المكونات المتفاعلة والشوائب الضارة ، الضغط ، درجة الحرارة ، سرعة تدفق السوائل وخلافه

ج- السطح البيني (Interface) بين المعدن والمحيط ، حركية ذوبان المعدن وتأكسده ، حركية اختزال المكونات في المحلول ، طبيعة نواتج التآكل ، نمو الغشاء (Film Growth) وذوبانه إلى غير ذلك

بالإضافة إلى ما سبق فانه يجب الأخذ في الاعتبار عوامل حركية أخرى مثل الانتشار الكلي(Bulk Diffusion) و تفاعلات انتقال الشحنة (Charge Transfer)ومما سبق يتضح أن ميكانيكية التآكل المعدني معقدة جدا ويحتاج فهم ظواهرها المختلفة إلى فهم العديد من العلوم البحتة والتطبيقية .