

## الباب التاسع :

# التآكل Corrosion

مقدمة :

العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن

التآكل الكيميائي المباشر

المجموعة الأولى

المجموعة الثانية

التآكل الكيميائي غير المباشر

التآكل المصحوب بتحرير غاز الهيدروجين

أ- محلول صلب

ب- مزيج غير متجانس

ج- تكون الشوائب

التآكل بفعل تنافذ الأوكسجين

تآكل القطب الموجب

تكوين جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب

التآكل في الوسط المتعادل

التآكل والإجهاد الميكانيكي

التآكل الكلاسي

التآكل بفعل التصادم

وقاية المعادن من التآكل

مانعات التآكل

- 1- مانعات القطب الموجب
  - 2- مانعات القطب السالب
- وقاية القطب السالب والموجب
- 1- القطب الجلفاني
  - 2- التيار الخارجي
- مانعات التآكل الشائعة
- 1- القواعد
  - 2- الكرومات
- المواد العضوية  
الأغشية الواقية
- أ- المعالجات الفيزيائية
  - ب- المعالجات الكيميائية
- أنواع الأغشية الواقية من التآكل
- أ- الأغشية الأوكسيدية
  - ب- الأغشية الفوسفاتية
  - ج- الأغشية الصباغية
- المواد الصباغية لمنع التآكل
- النوع الأول
  - النوع الثاني
- د- الأغشية المعدنية
- 1- طريقة الجلفنة
  - 2- طريقة التغطية بالقصدير
  - 3- طريقة الطلاء الكهربائي
- مانعات التآكل المؤقتة
- " الأسئلة "

## الباب التاسع :

# التآكل Corrosion

### مقدمة :

تتواجد غالبية المعادن في الطبيعة على هيئة الأكاسيد أو الكبريتيدات في حين تتواجد قلة منها في حالة حرة. ويرجع ذلك إلى ميل المعادن للاتحاد مع عناصر أخرى مكونة مركبات أكثر ثباتية. ويمكن تفسير التآكل على أساس هذه الظاهرة .

وتعتبر ظاهرة التآكل في مجال الصناعات الكيميائية من أخطر المشاكل وهي تنجم عن جملة من التفاعلات الكيميائية وتسمى التآكل الكيميائي أو تنجم عن جملة من التأثيرات الفيزيائية وتسمى التآكل الفيزيائي Erosion ففي التآكل الكيميائي تتحول المعادن عند سطوحها الداخلية والخارجية تدريجيًا إلى مركبات هشة مما يسبب نخرًا مستمرًا .

وفي التآكل الفيزيائي تفقد المعادن تدريجيًا جزءًا منها عند سطوحها نتيجة الاحتكاك المباشر مع الجسيمات الصلبة المتحركة الملامسة لها. ويحدث التآكل الكيميائي تحت جميع الظروف الصناعية ولكن بدرجات متفاوتة ويعتمد على نوع المعدن وطبيعة المواد الداخلة في التصنيع ودرجة الحرارة والضغط وغيرها .

ومن أهم المعادن التي تستعمل في بناء معدات المفاعلات والخزانات والأنابيب وغيرها في الحديد والألنيوم والنحاس والنيكل أو سبائكها. وتعاني هذه المعادن ظاهرة التآكل الكيميائي بفعل الماء أو الأحماض أو القواعد أو محاليل الأملاح أو الأوكسجين أو الهالوجينات ونتيجة حدوث تشققات أو ثقوب فيها تسبب تلفها .

وتحدث عمليات التآكل الكيميائي بالاتحاد المباشر بين المعدن وبعض العناصر مثل الأوكسجين والهالوجينات والكبريت وتسمى أحياناً بالتآكل الجاف للمعادن أو تحدث عمليات التآكل الكيميائي بصورة غير مباشرة وذلك بتحويل المعدن تدريجياً إلى أيوناته بفعل تأثير التيار الكهربائي المتولد من تلامس سطح المعدن مع الوسط السائل ويسمى هذا النوع بالتآكل غير المباشر أو التآكل الرطب .

وللأهمية البالغة لموضوع التآكل في الصناعات الكيميائية فستطرق إلى بعض النظريات العامة لتوضيح مفاهيم التآكل ومسبباته ومن ثم محاولة التغلب عليه أو الحد من انتشاره .

### العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن :

ومن أهم العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن هي :

- 1- الجهد الكهروكيميائي **Electrochemical Potential** لتأكسد المعدن .
  - 2- وجود معدن أو مادة أخرى تعمل كقطب سالب .
  - 3- الفرق في الجهد الكهربائي **Over Potential** للمعدن .
  - 4- نقاوة المعدن .
  - 5- المساحة النسبية لسطح المعدن .
  - 6- الظروف الفيزيائية للمعدن .
  - 7- الحجم النسبي لذرات المعدن وأوكسيده .
  - 8- قابلية ذوبان المواد الناتجة من عمليات التآكل .
- ومن أهم الظروف الفيزيائية والكيميائية المسببة للتآكل هي :

- 1- وجود الرطوبة .
- 2- الدالة الهيدروجينية **pH** ( طبيعة وسط التفاعل ) .
- 3- وجود الغازات المسببة للتآكل كالأوكسجين والهالوجينات .
- 4- تركيز أيونات المعدن .
- 5- نوعية الأيونات السالبة والموجبة الموجودة في المحيط .

- 6- درجة حرارة المحيط .
- 7- قابلية المحيط للتوصيل الكهربائي .
- 8- وجود مانعاً للتآكل أو عدم وجوده .

### التآكل الكيميائي المباشر :

ويسمى التآكل في الجو الجاف Carrosion In Dry Atmosphere حيث تظهر بعض المعادن عند درجات الحرارة العادية مقاومة للتآكل في الجو الجاف. فالكروم والنيكل وحتى الحديد والفولاذ تبقى سطوحها محافظة على لمعانها في غياب الرطوبة. غير أنه في أغلب الأحيان عند إجراء اختبار دقيق لسطوحها تبين وجود غشاء رقيق جداً من الأوكسيد سمكه عدة ذرات فقط. ( حوالي 100 وحدة انجستروم ) وبالرغم من كون هذا الغشاء غير مرئي إلا أنه يمكن تعيين وزنه معملياً .

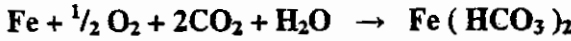
وبهذا فإن التآكل الجاف يحدث نتيجة تعرض المعدن لتفاعلات كيميائية مباشرة ويتحول عندها المعدن تحت ظروف خاصة تدريجياً إلى مركبات قد تكون صلبة وعلى شكل طبقة رقيقة تغطي سطح المعدن وتحميه من استمرار التفاعل .

وقد تكون هذه المركبات على شكل سائل متطاير يزال بمجرد تكوينه ويستمر التفاعل. مثلاً يتفاعل الكلور أو اليود مع الفضة مكوناً طبقة رقيقة من كلوريد الفضة أو يوريد الفضة تحمي معدن الفضة من استمرار التآكل. ويتفاعل غاز الكلور الجاف مع الحديد مكوناً كلوريد الحديد الصلب على شكل طبقة رقيقة تحمي الحديد من التآكل .

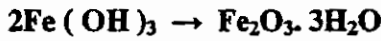
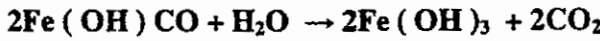
بينما يتفاعل القصدير مع غاز الكلور الجاف مكوناً كلوريد القصدير وهو مادة سائلة يسهل إزالتها مع استمرار التفاعل ليتحول القصدير بالكامل إلى كلوريدده. ويعتبر تأكسد المعادن من أهم أنواع التآكل الكيميائي المباشر حيث يتحد المعدن مع الأوكسجين مكوناً أوكسيد المعدن .

وتحدث الأكسدة في الظروف الجوية العادية ببطء شديد غير أن عملية الأكسدة وسرعتها تزداد بازدياد درجة الحرارة. وتعتبر جميع المعادن عدا الفضة والذهب والبلاتين عند درجات الحرارة العالية قابلة للتآكل .

ومن الأمثلة الشائعة للأكسدة المباشرة هي تكوين صدأ الحديد. أن صدأ الحديد عبارة عن أكسيد الحديد المائي  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  وقد ثبت أن تكوين الصدأ ناتج عن الفعل المستمر للأوكسجين في وجود بخار الماء وغاز ثنائي أوكسيد الكربون حسب المعادلات الكيميائية التالية :



وتتأكسد بيكرويونات الحديدوز بعد ذلك إلى ملح الحديد القاعدي ومن ثم إلى أوكسيد الحديد المائي وغاز ثنائي أوكسيد الكربون حسب المعادلات التالية :

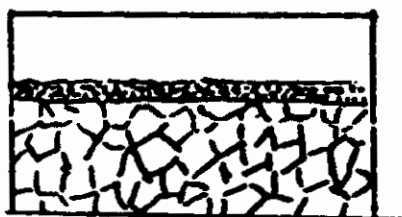


والدليل على صحة سير التفاعل الكيميائي بهذا الشكل هو احتواء صدأ الحديد دائماً على نسبة من بيكرويونات الحديدوز والحديدك إضافة إلى أوكسيد الحديدك ولتفسير ميكانيكية الأكسدة في هذا المجال توجد نظريات متعددة ومنها كيف يتحد الأوكسجين مع المعدن .

ويمكن اعتبار تركيب المعدن على أنه ترتيب من أيونات مشحونة بشحنات موجبة ومغمورة في سحابة من الالكترونات. تشارك ذرة المعدن في تكوين السحابة الالكترونية بالكترون واحد أو أكثر من الكترونات التكافؤ الواقعة في المدار الخارجي أي الالكترونات الحرة . وتنفصل هذه الالكترونات عن ذراتها حيث تتحرك بحرية ضمن بلورة المعدن. ولوجودها تأثير على بعض خواص المعدن كالتوصيل الجيد للحرارة والكهرباء .

وقد يمتز غاز الأوكسجين بسرعة على سطح المعدن بفعل التجاذب الموجود بين جزيئات الأوكسجين وذرات المعدن وتتكون طبقة من الغاز بسبك ذرات أو أيونات نشطة تنتشر خلال الشبكية البلورية للمعدن مكونة شبكيات بلورية من الأوكسيد في نقاط مبعثرة ومتباعدة على سطح المعدن أولاً وتستمر عملية الأكسدة لتشمل سطح المعدن كلياً مكونة طبقة رقيقة من الأوكسيد .

وقد يعمل الامتزاز على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي وهو يساعد على تقارب جزيئات الغاز على سطح المعدن. والتصاق الجزيئات الممتزة على السطح وفي مواقع تحددها الطبيعة التركيبية والشكل الهندسي للمعدن. وبما أن التفاعل يحدث على السطح فإن سرعة التفاعل تزداد بزيادة المساحة السطحية للمعدن المعرض للجو .  
ويبين في الشكل التالي طبقة الأوكسيد المتكونة وتغلغلها خلال بلورات المعدن .



الطبقة الأوكسيدية وتغلغلها بين بلورات المعدن

وتكون هذه العملية عند الدرجات الحرارية العادية بطيئة جدًا وتزداد بارتفاع درجة الحرارة. وهي تؤثر على سمك الطبقة الأوكسيدية وتنفذ أيونات المعدن من الداخل خلال طبقة الأوكسيد إلى السطح واتحادهما مع الأوكسجين وذلك طبقاً للنظرية الأيونية للأوكسدة .

ويعتمد نمو الأوكسيد على العيوب الموجودة في غشاء الأوكسيد. فعند تسخين النحاس فإن غشاء الأوكسيد المتكون أولاً ينمو بسبب انتقال أيون النحاسوز من المعدن إلى السطح خلال طبقة الأوكسيد مستغلاً الأماكن الخالية. وعند السطح تجذب أيونات الأوكسيد وبواسطة الالكترونات المتواجدة عند السطح والناجمة من التبادل بين أيونات النحاسوز والنحاسيك .

وينمو غشاء أوكسيد الحديد من انتقال أيونات الأوكسيد خلال طبقة الأوكسيد من السطح إلى المعدن مستغلاً الفراغات الناجمة عن النقص في الأيونات السالبة. لذلك فإن سرعة تآكل الجوف الجاف تعتمد اعتماداً مباشراً على خاصية التوصيل الأيوني الالكتروني للأوكسيد .

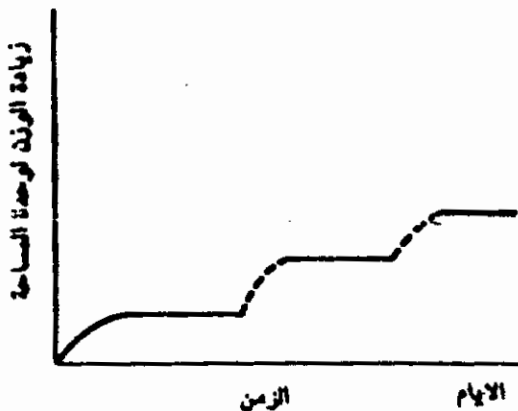
وغالباً ما تكون التراكيب الأيونية غير منتظمة وكما في أيونات النحاسوز فنسبة أيونات النحاسوز إلى أيونات الأوكسيد ( "O") في أوكسيد النحاسوز في الصيغة  $Cu_2O$  هي 2 : 1

وأن بعض المواضيع في التركيب والتي يجب أن تشغلها أيونات النحاسوز هي في الحقيقة خالية ويقال عن الأوكسيد أنه غير متوازن في الصيغة النسبية Non - Stoichiometric وللحفاظ على التعادل الكهربائي الكلي يجب أن تتحول بعض أيونات النحاسوز  $Cu^+$  إلى أيونات النحاسيك  $Cu^{++}$  ثنائية الشحنة بحيث يتواجد أيون النحاسيك في موضعه كأينون خالٍ .

وتلعب درجة الحرارة دورًا بارزًا في تكوين طبقة الأوكسيد وسمكها. فإذا كان سمك طبقة الأوكسيد أقل من 50 انجستروم. فإن فعل جهد التلامس بين المعدن والأوكسجين الممتاز يؤدي إلى تكوين مجال كهربائي قوي ويؤدي بدوره إلى زيادة سرعة تنافذ أيونات المعدن إلى سطحه وأكسدته مما يزيد من سمك طبقة الأوكسيد .

أما في حالة سمك طبقة الأوكسيد أكثر من 50 انجسترون. فإن تنافذ أيونات المعدن يعتمد اعتمادًا كليًا على درجة الحرارة ويزداد سمك الطبقة الأوكسيدية بارتفاع درجة الحرارة ويستمر التفاعل إلى أن يتحول المعدن بكامله إلى أوكسيد .

وتعتمد سرعة التأكسد اعتمادًا مباشرًا على خاصيته التوصيل الأيوني والالكتروني. مثلًا يعتبر أوكسيد الكروميك مقاومًا جيدًا للتآكل. إذ يكون غشاءً واقياً له ثبوته عالية. ويكون أوكسيد الألمنيوم غشاءً واقياً يحمي المعدن من التآكل ولا توجد احتمالات حدوث عيوب في الغشاء الواقية. ويوضح الشكل التالي العلاقة بين زيادة وزن الغشاء الواقية ( الأوكسيد ) لوحدة المساحة وحدة تعرض المعدن للجو .





فعند تعرض المعدن للجو تحدث زيادة سريعة في وزن الأوكسيد عند وحدة السطح. وتستمر هذه الزيادة إلى أن يغطي السطح بالأوكسيد بصورة عامة. ويتخذ الخط البياني بعد ذلك وضعًا أفقيًا ولا تحدث زيادة في الوزن لفترة طويلة. كما تشير الخطوط المتقطعة في الخط البياني إلى حدوث تشققات في غشاء الأوكسيد مما يؤدي إلى زيادة قليلة في لوزن.

وفي بعض المناطق الصناعية التي يتواجد فيها غاز  $SO_2$  في الهواء بنسبة أكثر من النسبة العادية يصبح تكوين الطبقة السطحية أكثر تعقيدًا وهي تحتوي على العديد من العناصر. ويستعمل الألمنيوم والنحاس والرصاص كمواد إنشائية خاصة للتسقيف. إذ يتكون غشاء من الأوكسيد على سطح المعدن يقيه من التآكل.

وتختلف الطبيعة التركيبية باختلاف المعدن. مثلاً يتكون غشاء الألمنيوم من الأوكسيد النقي. بينما يتكون غشاء الرصاص من الكربونات القاعدية. أما غشاء النحاس الأخضر فيتكون من كبريتات النحاس القاعدية أو كلوريد النحاس القاعدية في المناطق القريبة من البحر.

### المجموعة الأولى :

تشمل المعادن القاعدية والترابية القاعدية أي مجموعة المعادن الخفيفة ما عدا الألمنيوم مثل الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم. يتصف ويتميز أوكسيد هذه المجموعة بأن حجمه أقل من حجم المعدن الذي تكون منه. لذلك تكون طبقة الأوكسيد المتكونة هشة ومسامية تسمح بانتشار وتخلخل غاز الأوكسجين من خلالها وتلامسه مع المعدن بحيث تستمر عملية الأكسدة وبسرعة ثابتة.

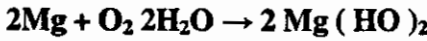
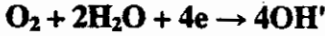
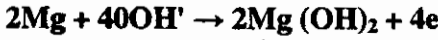
### المجموعة الثانية :

تشمل المعادن الثقيلة والألمنيوم وتتصف أكاسيدها بكونها أكبر حجمًا من حجم المعدن الذي تكونت معه. وتكون طبقة الأوكسيد المتكونة صلدة وغير متساوية تمنع تسرب غاز الأوكسجين خلالها إلا بصورة. وإن وجود هذه الطبقة الصلدة يؤدي إلى انخفاض مستمر في سرعة أكسدة المعدن.

أي أن طبقة الأوكسيد المتكونة عند السطح تحمي المعدن من استمرار عملية التآكل. غير أنه بمرور الوقت كما ذكرنا يزداد سمك الطبقة الأوكسيدية وتصبح بفعل قوي الضغط الجانبي وارتفاع درجة الحرارة أكثر للتشقق. ويؤدي التشقق إلى زيادة تلامس الأوكسجين والمعدن واستمرار عملية التآكل .

### التآكل الكيميائي غير المباشر :

تبين أن بعض المعادن المقاومة للتآكل في الجو الجاف تفقد مقاومتها وتتآكل بسرعة في وجود الماء. وبصورة عامة تكون ميكانيكية التآكل في كل من الجو الجاف والرطب متشابهة. إلا أن بعض ظواهر التآكل الرطب مثل سرعة التآكل وتركيزه في مناطق معينة قد تدل على اختلاف ميكانيكية التآكل في الجو الجاف .



ويمكن تآكل الحديد في الهواء الجاف وعند درجات الحرارة العادية ببطء . ويبدأ التآكل بصورة عامة عندما تكون الرطوبة النسبية بين 60 - 90 % وتظهر بقع على سطح الحديد وتكون بمثابة مركز التآكل. ويؤدي وجود بعض الغازات كغاز ثاني أوكسيد الكبريت إلى زيادة تآكل الحديد في الهواء .

وفي حالة وجود الرطوبة، تعمل الجزيئات الصغيرة من الشوائب كغاز العادم أي الحام والرماد والغبار كمراكز للتآكل أيضاً. تتميز هذه الدقائق الصغيرة بسطوح نوعية عالية وتلتصق عليها الغازات وتكون خلايا تركيزية عالية وتكون هذه الظاهرة في المناطق البحرية واضحة وتميل فيها المعادن إلى تكوين أملاحها القاعدية: هيدروكسيد الرصاص وكربوناته أو هيدروكسيد النحاسيك وكلوريد أو هيدروكسيد النحاسيك وكبريتاته .

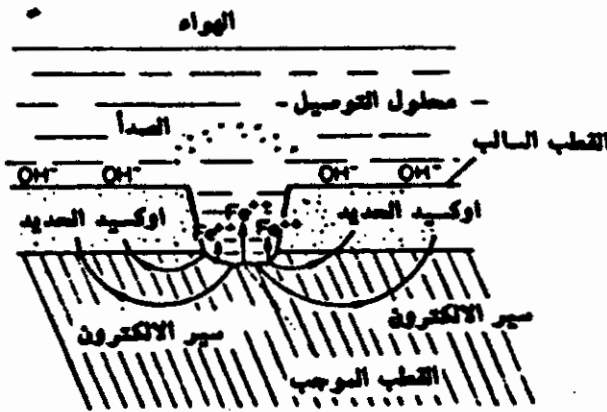
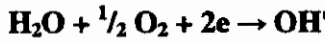
ويلعب تركيز أيون الهيدروجين في الوسط الرطب دوره البارز في علمية التآكل. ويكون تآكل الحديد على سبيل المثال في المياه الخالية من الأوكسجين قليلاً وحتى تصل الدالة الحامضية

إلى أقل من 5 . وتكون سرعة التآكل عند وجود الأوكسجين المذاب وعند نفس الدالة الحامضية أكثر بكثير .

ويرتفع معدل التآكل في الوسط الحامضي القوي نتيجة تحول أيونات الحديدوز إلى الحديدك وكذلك في الوسط القاعدي حيث يتأكسد هيدروكسيد الحديدوز إلى الأوكسيد المائي .

ويمثل الشكل التالي خلية تآكل وهي تتكون من قطعة من الحديد مغطاة بطبقة غير متكاملة من الأوكسيد في وجود الرطوبة. يقوم الأوكسيد بفعل القطب السالب. وعند تعرض الحديد إلى غشاء الرطوبة في موقع أحد التشققات الموجودة في طبقة الأوكسيد فإنه يتآكل. ويحدث التآكل بالرغم من أن الفرق في جهد الأقطاب ليس كبيراً وإن خاصية التوصيل الالكتروني لطبقة الأوكسيد منخفضة .

وعند تآكل الحديد المعرض للجو عند أحد التشققات تذهب أيونات الهيدروكسيل إلى المحصول كي تضمن تفاعلات القطب السالب في تكوين أيونات الهيدروكسيل من الأوكسجين المذاب .



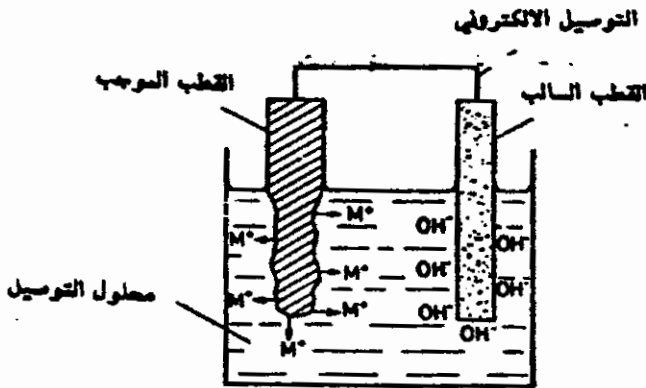
وقد لوحظ أنه عندما تكون المساحة السطحية للقطب كبيرة جدًا كما هو الحال في السطح الداخلي لخط طويل من الأنابيب يكون مدى التآكل في القطب الموجب الصغير نسبيًا

هائلاً. ويحدث أحياناً ظهور ثقب في الأنابيب خاصة في الأماكن التي يكون فيها غشاء الأوكسيد غير متكامل .

وكتيجة لاستمرار التآكل يزداد تجمع أيونات الحديدوز والهيدروكسيل في المحلول ويتكون هيدروكسيد الحديدوز العديم الذوبان خاصة في المياه الراكدة. ويتأكسد هذا الراسب الجيلاتيني ببطء إلى صدأ الحديد المائي  $Fe_2O_3 \times H_2O$ .

وبصورة عامة يتكون الصدأ في المحاليل على مسافات بعيدة من المعدن المتآكل. ومما تجدر الإشارة إليه أن هيدروكسيد المعدن العديم الذوبان المتكون بهذه الطريقة يعمل على ملء الشقوق في طبقة الأوكسيد ويمنع التآكل. ويستند تفسير التآكل الرطب بصورة عامة على مبادئ النظرية الكهروكيميائية .

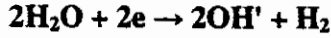
وثبت معملياً أن التآكل في الجو الرطب يسلك سلوك التفاعلات التي تحدث في الخلية الجلفانية وتتكون خلايا التآكل من أقطاب مغمورة في سائل موصل للتيار الكهربائي ومتصلة بموصل الالكترونات. وفي هذه الخلية تعمل المعدة الأكثر كهروموجيية عمل القطب الموجب كهربائياً والذي يتآكل. وتبين من الشكل التالي الظواهر الرئيسية في خلية التآكل :



حيث نجد أنه عند القطب الموجب تترك الأيونات الموجبة المعدن إلى المحلول. وتستمر هذه العملية طالما أن الالكترونات الزائدة تسرى خلال السلك من القطب الموجب إلى القطب السالب. ويؤدي ذلك إلى تآكل معدن القطب الموجب. ويعتمد مدى التآكل على

طبيعة التفاعلات عند القطب السالب والتي تستلم وتستهلك الالكترونات القادمة من القطب الموجب .

وقد تتآكل فلزات المغنيسيوم والحارصين والمنجنيز والألمنيوم والكروم بتفاعلها مع الماء النقي وحتى عند وجود الأوكسجين .



ويمثل الهيكل الفولاذي للسفينة قطبًا موجبًا مغمورًا في محلول الكتروليتي ذي خاصية توصيل كهربائي عالية وهو ماء البحر. مثلاً يوجد توصيل الكتروني جيد بين المسار اللولبي المصنوع من البرونز الفوسفوري القطب السالب وهيكل السفينة الفولاذي. لذلك يحدث تآكل كبير في هيكل السفينة .

ومن الأمثلة الشائعة التي تساق للتدليل على هذه الظاهرة وتفسيرها على أساس خلية كهروكيميائية هي تخطيم هيكل أحد البحوث أي السفينة المصنوع من سبيكة من النحاس والنيكل ( سبيكة المونيل ) . والمعروف عن هذه السبيكة أنها تقاوم التآكل إلى حد كبير مما كان يوحي بعدم الحاجة إلى طلاؤها بل كانت تعتبر كغشاء واقفي . ولكن ما حدث أنه نتيجة استعمال مسامير فولاذية في بناء هيكل السفينة .

وقد تكون خلية تآكل: القطب الموجب فيها هو الفولاذ ( المسار ) والقطب السالب هو المونيل . وعند إنزال اليخت إلى البحر قام القطب السالب ( المونيل ) باستهلاك الالكترونات القادمة من القطب الموجب ( المسامير الفولاذية ) .

ويقوم ماء البحر بعمل المحلول الالكتروليسي الموصل للتيار الكهربائي . وقد أدى تكوين خلايا التآكل إلى حدوث تآكل مركز من المسامير وتزحزحها من مواقعها في هيكل اليخت فتحطم وتغرق بعد إنزاله إلى البحر بوقت قصير . والتآكل الذي يحدث في مواقع اتصال الأنابيب النحاسية والبرنزية مع المحركات والمعدات والمضخات المتصلة بأحواض من الألمنيوم يشكل موضوعًا هامًا في مجال الهندسة البحرية .

وقد يحدث التآكل عندما يتكون غشاء من الرطوبة غالبًا يحتوي غالبًا على تركيز عالٍ من الأملاح. وتتكون خلية التآكل الناتجة من سبيكة الألمنيوم (القطب الموجب) والأنابيب البرونزية (القطب السالب) وغشاء الرطوبة والوسط الكتروليتي والموصل الكهربائي .

وهناك عدة أمثلة أخرى منها زيادة تآكل السطح الخارجي لجسم السفينة بعد معالجته بأصباغ واقية من العفن البحرية. إذ يحتوي العديد من هذه الأصباغ على مركبات النحاس وهناك دلائل على أن مركبات النحاس تشارك في تكوين خلية تآكل يقوم جسم السفينة فيها مقام القطب الموجب .

### التآكل المصحوب بتحرير غاز الهيدروجين :

عند غمس معدنين مختلفين من حيث الزائد الهيدروجيني في محلول الكتروليت متعادل أو حامضي وتوصيل المعدنين خارجيًا يلاحظ مرور تيار كهربائي خلال المحلول عن طريق أيونات المعدن الأكثر تفاعلاً. وفي حالة غياب أيونات المعادن يتصاعد غاز الهيدروجين عند القطب السالب أي الكاثود ويستمر مرور التيار لفترة قصيرة يتجمع خلالها الهيدروجين حول المعدن النبيل أو القطب الموجب مما يؤدي إلى انخفاض جهد الخلية إلى أن يتساوى جهد القطب الموجب مع جهد القطب السالب الذي يمثل المعدن الأكثر تفاعلاً مما يؤدي إلى توقف التيار ومن ثم توقف عملية التآكل .

وبصورة عامة يعتمد تصاعد غاز الهيدروجين قبل وصول فرق الجهد إلى الصفر على تركيز أيون الهيدروجين للمحلول وجهد المعدن والجهد الزائد الهيدروجيني للمعدن. ويحدث التآكل على المعدن الذي هو بمثابة القطب السالب . ولا يحدث هذا النوع من التآكل فقط عند اتصال معدنين أو تلامسهما في وسط الكتروليتي. بل يحدث أيضًا عند سطوح كتل المعادن التي تحتوي على شوائب من معدن نبيل .

وفي حالة كون الجهد الزائد الهيدروجيني للمعدن النبيل عاليًا يحدث استقطاب بين كتلة المعدن والشوائب الموجودة فيه. ففي هذه الحالة يكون التآكل غير ملحوظ . أما في حالة كون الجهد الزائد الهيدروجيني للمعدن النبيل منخفضًا يتصاعد غاز الهيدروجين ويمنع حدوث

الاستقطاب مما يؤدي إلى تآكل كتلة المعدن . ومن خواص هذا النوع من التآكل أن سرعة ذوبان المعدن عند البداية بطيئة تكون بروزات ونخر على سطحه .

ويعتبر معدن الخارصين جيدًا لهذا النوع من التآكل . حيث يذوب الخارصين النقي في محلول حامضي مخفف ببطء شديد . ويعتبر المعدن في هذه الحالة فعالاً كهربائياً ويكون الجهد الكهربائي الزائد كبيراً . أما معدن الخارصين غير النقي يذوب في محلول الحامض بسرعة ويغطي تدريجياً بطبقة من راسب أسود عديم الذوبان .

ويمكن الإسراع في ذوبان الخارصين . بالضغط بين الراسب ومعدن الخارصين فيتصاعد الهيدروجين عند سطح الشوائب . والشوائب الرئيسية الموجودة من الخارصين الخام هي القصدير أو الكربون . وكما هو معروف أن عنصر القصدير الإسفنجي يكون أقل فعالية من الخارصين ويكون الجهد الزائد الهيدروجيني له عاليًا . ويعتمد تآكل المعدن غير النقي على كيفية انتشار الشوائب في المعدن والتي يمكن تصنيفها إلى :

#### (أ) محلول صلب :

تتمتزج الشوائب في هذه الحالة بالمعدن امتزاجاً متجانساً مكونة طورًا واحدًا كالسبائك . وإذا كانت الشوائب من المعادن النبيلة ( الحاملة ) والموجودة على شكل صلب فإنها تقلل من تآكل المعدن .

#### (ب) مزيج غير متجانس :

تتواجد الشوائب في هذه الحالة على شكل دقائق متناثرة أو كتل معزولة في المعدن وتسبب زيادة تآكل المعدن .

#### (ج) تكون الشوائب :

في هذه الحالة يتكون طورًا جديدًا على شكل مركب جديد . ويؤدي هذا النوع من الشوائب إلى زيادة تآكل المعدن أيضًا .

وأخيرًا نستنتج أن المعادن النبيلة ذات الجهد الزائد الهيدروجيني المنخفض . هي أخطر الشوائب من حيث تآكل المعادن . أما المعادن النبيلة ذات الجهد الهيدروجيني العالي فهي تقلل

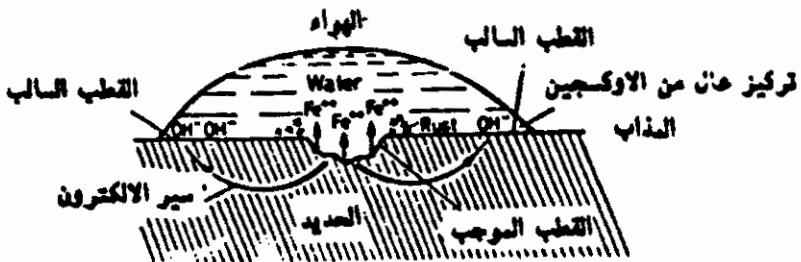
من تأكل المعادن. مثلاً الخارصين الفعال يتآكل بسهولة في حالة تواجد شوائب من النحاس أو الحديد أو القصدير أو الكربون في حين أن الزئبق يكون مع الخارصين مملغماً يقلل من سرعة تأكل الخارصين .

### التآكل بفعل تنافذ الأوكسجين :

في الخلايا التي لا يتصاعد فيها غاز الهيدروجين يكون التيار الناتج عن قطبي التآكل ضئيلاً لكنه مستمر. ففي هذه الحالة يستمر تأكل القطب الموجب فقط. وإذا توفرت في المحلول مادة مؤكسدة أو أكسجين مذاب. حيث يزيل الأوكسجين استقطاب الخلية .

واستناداً إلى ذلك فإن قوة التيار المتولد وسرعة تأكل القطب الموجب تعتمد على سرعة نفاذية الأوكسجين إلى القطب السالب إذ يؤكسد الهيدروجين المتجمع عليه. وفي الحالات العديدة تكون كمية الأوكسجين المذاب في الماء قليلة حيث معدل الإذابة حوالي 6 مليلتر / لتر عند درجة 18° م مما يجعل سرعة تأكل القطب الموجب ضئيلة. ويمكن زيادة سرعة التآكل بإمرار تيار من الهواء في الماء أو بإضافة مادة مؤكسدة .

ومن الثابت علمياً أن جهد القطب يعتمد على طبيعة وتركيز المحلول المحيط بالقطب. مثلاً ثبت علمياً أن جهد الحديد يعتمد على تركيز الأوكسجين الذائب في المحلول المحيط به. وأن الحديد المغموس في الماء الخالي من الأوكسجين يكون أكبر كهروموجية من الحديد المغموس في الماء المحتوي على الأوكسجين. ويمثل الشكل التالي قطرة ماء مرتكزة على سطح قطعة من الحديد .





ووجد أن تركيز الأوكسجين المذاب في قطرة الماء المذاب يختلف كثيرًا من مكان إلى آخر ويكون تركيزه في طبقة الماء الرقيقة عند محيط القطرة أكبر منه عند مركز القطرة الملامس للمعدن. إذ يكون المركز بعيدًا عن الجو الخارجي الذي يمد الماء بالأوكسجين .

لهذا السبب يصبح المعدن قطبًا موجبًا عند نقطة تلامسه مع مركز القطرة. فيذوب أيون الحديدوز في المحلول وتتكون أيونات الهيدروكسيل في قطرة الماء نتيجة تفاعل القطب السالب عند محيط القطرة. ويتكون هيدروكسيد الحديدوز أيضًا فيتحول إلى الصدأ في المحلول . وإن هذه العملية تفسر تكوين دوائر أو مواقع من المركبات الناتجة عن التآكل والتي تتركز حول الثقوب في الحديد .

وعلى هذا الأساس فالماء الذي يمر خلال خزانات مفتوحة ومعرضة للجو يحتوي على الأوكسجين المذاب وبتركيز ثابت. وفي حالة تواجد مسامير مثبتة في الخزانات تتكون عندها مناطق يكون فيها الماء راكدًا مما يؤدي إلى انخفاض تركيز الأوكسجين فيها تدريجيًا وبذلك يصبح المعدن موجبًا .

وإن عدم التجانس في انتشار الهواء يؤثر تأثيرًا خطيرًا على تآكل خطوط الأنابيب المدفونة في التربة. وقد تمر هذه الأنابيب في مناطق رملية بعيدة جيدة التهوية ومناطق طينية رديئة التهوية. وحيث أن التمر خلالها الأنابيب رطبة وملحية فتتكون خلايا التآكل. ويكون أجزاء الأنابيب المارة بالتربة الطينية الخالية من الأوكسجين القطب الموجب ويحدث فيه التآكل .

والمعروف أن خطوط أنابيب البترول الممتدة في منطقة الشرق الأوسط يمر الجزء الأكبر منها في تربة رملية جافة غير أن جزءًا منها يمر في مناطق تحتوي على ترسبات معدنية. فتصبح هذه المناطق في مواسم الأمطار موصلة للكهرباء وعند مرور الأنابيب في مناطق يقل فيها تركيز الأوكسجين يحدث التآكل بصورة كبيرة .

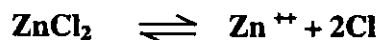
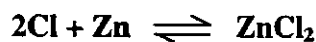
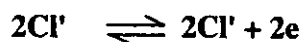
وقد تتعرض الأنابيب المارة في تربة طينية للتآكل بسبب وجود بعض البكتريا التي تقوم باختزال أيون الكبريتات إلى الكبريتيد فتصبح المنطقة قطبًا سالبًا نتيجة التفاعل :



## تآكل القطب الموجب :

كما ذكرنا يتآكل القطب الموجب الملامس لمحلول متعادل في الخلية الكهربية مع احتمال عدم تحرر غاز الهيدروجين أو في حالة عدم وجود عوامل مانعة للاستقطاب. وعلى سبيل المثال عند غمس صفيحتين من الخارصين في محلول كلوريد الخارصين وباستعمال جهد خارجي ولا يحدث التحلل الكهربائي إلا عندما يزيد جهد القطب الموجب قليلاً وينخفض في الوقت نفسه جهد القطب السالب قليلاً أيضاً عن جهد التوازن .

وفي هذه الحالة تنتقل أيونات الخارصين إلى القطب السالب وترسب عليه. ويمكن تمثيل تفاعلات القطب الموجب بالمعادلات التالية :



وبما أن ناتج التآكل قابل للذوبان في المحلول فيظل التعامل مستمراً. ولكن بسرعة قليلة نسبياً بسبب حدوث الاستقطاب الناجم عن الزيادة في تركيز كلوريد الخارصين عند القطب الموجب .

أما في الحالات التي يكون فيها ناتج التآكل عديم الذوبان فتكون طبقة على سطح القطب الموجب تعوق استمرار التفاعل الكيميائي مما يؤدي إلى تقليل التآكل .

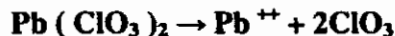
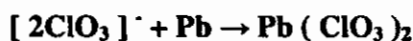
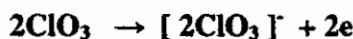
وجدير بالذكر أن طبيعة الطبقة المترسبة على سطح القطب الموجب تلعب دوراً بارزاً في مدى التآكل. فإذا كانت الطبقة متماسكة وغير مسامية فإنها تسبب عزل القطب الموجب عن المحلول ويتوقف التفاعل ومن ثم التآكل تقريباً. أما إذا كانت الطبقة إسفنجية أي مسامية فيستمر التآكل .

فمثلاً عندما يقوم الرصاص بعمل القطب الموجب في محلول كرومات الصوديوم تتكون طبقة مرئية متماسكة من كرومات القصدير على سطح صفيحة القصدير وهي تعيق عملية التآكل .

وتحدث نفس الظاهرة في حالة استعمال محلول مخفف من كربونات الصوديوم أو تتكون طبقة متماسكة من كربونات الصوديوم أو تتكون طبقة متماسكة من كربونات الرصاص على صفيحة الرصاص. ونجد أن تآكل القطب الموجب له تطبيقات واسعة خاصة في بعض

المجالات الصناعية. لذلك تستدعي الضرورة في بعض الحالات تفادي تكوين طبقات متماسكة على سطح القطب الموجب ومن أهم التطبيقات الصناعية في هذا المجال هو تحضير كربونات الرصاص القاعدية والمعروفة بالرصاص الأبيض .

يحضر هذا المركب يحضر على شكل دقائق متناهية في الصغر بواسطة عملية التحلل الكهربائي لمحلول مركز. من كلورات الصوديوم وقليل من كربونات الصوديوم. ويتآكل القطب الموجب في هذه الحالة مكوناً كلورات الرصاص التي تنفذ في المحلول مبتعدة عن قطب الرصاص حيث تتفاعل مع كربونات الصوديوم مكونة كربونات الرصاص القاعدية. وللحفاظ على تركيز الكربونات واستمرار التفاعل تضاف باستمرار كربونات الصوديوم إلى المحلول . ويمكن تفسير وتوضيح تفاعلات القطب الموجب بالمعادلات التالية :



وتحلل كربونات الرصاص الناتجة مائياً مكونة الكربونات القاعدية :



وتحضير كرومات الرصاص بنفس الطريقة باستعمال كرومات الصوديوم بدلاً من الكربونات. ويستعمل تآكل القطب الموجب في عمليات الطلاء الكهربائي وتنقية المعادن بطرق كهربائية إذ يؤثر القطب الموجب على مستوى تركيز الألكتروليت في المحلول .

### تكوين جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب :

يتكون جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب خاصة في المحاليل القاعدية وقد يؤدي ظهور هذا الجذر إلى تكوين بعض الأكاسيد أو الهيدروكسيدات التي تترسب على سطح القطب الموجب على هيئة طبقة رقيقة جداً لا يتعدى سمكها في كثير من الحالات سمك جزيئة واحدة أو جزييتين .

وبسبب هذه الطبقة يصبح القطب الموجب خاملاً نتيجة عزله عن المحلول. وقد تتكون هذه الطبقة من الأوكسيد في وسط حامضي. مثلاً في حالة وجود الألمنيوم كقطب موجب في محلول حامض الكبريتيك. تتولد في هذه الحالة جذور الكبريتات والهيدروكسيل بكميات تعتمد على قوة التيار الكهربائي. وتكون العلاقة بالنسبة للكبريتات عكسية وبالنسبة إلى الهيدروكسيل طردية.

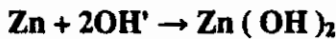
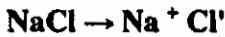
وبصورة عامة عند غمس معدن ما في مادة مؤكسدة تتكون على سطحه طبقة غير ذائبة من أوكسيده تؤدي إلى عزل المعدن عن الوسط. ولهذا الطبقة العازلة أهمية خاصة في بعض المجالات الصناعية حيث تؤدي إلى تقليل التآكل المباشر وغير المباشر.

### التآكل في الوسط المتعادل :

يحدث التآكل في الوسط المتعادل عند توفر شرطين أساسيين :

- 1- وجود الأوكسجين أو مادة مؤكسدة .
- 2- كون المعدن غير متجانس. ويعتبر المعدن غير نقي في الحالات التالية :
  - أ- أن يكون ملامساً لمعدن آخر .
  - ب- أن يكون متصلاً بعنصر نبيل متصل الكربون اتصالاً كهربائياً .
  - ج- أن يتواجد المعدن في سبيكة مزدوجة .

مثلاً عند ملامسة الخارصين للنحاس في محلول كلوريد الصوديوم وفي غياب الأوكسجين المذاب أو مادة مؤكسدة تذوب أيونات الخارصين في البداية ويلتصق الهيدروجين الناتج على سطح النحاس. ويؤدي ذلك إلى توقف سريع للتفاعل نتيجة استقطاب الخلية كما هو موضح في المعادلات التالية :



أما في حالة وجود الأوكسجين أو مادة مؤكسدة. فإن الأوكسجين يزيل أي يؤكسد الهيدروجين من سطح النحاس ويستمر تآكل الخارصين ويتكون هيدروكسيد الصوديوم على

القطب الموجب أي الخارصين الذي يؤدي إلى تكوين هيدروكسيد الخارصين الذي يترسب في المحلول .

يلاحظ أن ترسيب هيدروكسيد الخارصين بعيدًا عن القطب الموجب لا يؤثر على سرعة التفاعل واستمرارية التآكل التي تعتمد على نفاذية الأوكسجين إلى القطب السالب فقط يحدث هذا النوع من التآكل بكثرة عند تلامس معدني بصورة مباشرة أو غير مباشرة في حالة كونها مغمورين في سائل أو معرضين للتبلل بين وقت وآخر .

وأن احتمال التآكل يكون أكبر كلما كان الفرق في قيمة جهد المعدن كبيرًا. فمثلاً يتآكل سطح الألمنيوم الملامس للمسامير النحاسية وتتآكل خزانات وأنياب الحديد المطلية بالخارصين عند ملامستها لسطوح نحاسية. ويعزي ذلك إلى فعل الكلفنة بين المعدن من الحديد والنحاس .

### التآكل والإجهاد الميكانيكي : Stress Corrosion :

تتكون غالبية السبائك من وحدات تركيبية غير منتظمة وتنفصل كل بلورة صغيرة أو حبة من السبيكة عن جاراتها بمناطق بينية لها تراكيب كيميائية مختلفة. وتقوم هذه المناطق بدور القطب الموجب نسبة إلى جسم السبيكة .

ويحدث التآكل بصورة عامة عند تعرض السبيكة لجو رطب وتوزع مناطق التآكل على الحدود الفاصلة للحبات. غير أن التآكل يتركز في عدد محدود من المناطق البينية التي عليها لإجهاد فيزيائي .

وقد تتعرض سبائك الخارصين والألمنيوم لمثل هذا النوع من التآكل خاصة في وجود قليل من الرصاص أو القصدير في السبيكة. لذلك تستدعي الضرورة عند تحضير سبيكة الخارصين - الألمنيوم التخلص من الرصاص والقصدير. ولحد الآن لا يوجد تفسير مقنع عن دور هذين العنصرين في زيادة سرعة التآكل .

ومثال آخر عن التآكل بفعل الإجهاد الفيزيائي هو التشقق في المراحل البخارية. فوجود قليل من كربونات الصوديوم في ماء تغذية المراحل يعمل على تكوين هيدروكسيد الصوديوم خاصة في المراحل التي تعمل عند درجات الحرارة والضغط العاليين .

وبالرغم من أن الحديد لا يتأثر بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف. إلا أن المناطق السطحية للحبات تتآكل بفعل هيدروكسيد الصوديوم المركز. ويتزايد تأثير المحلول في المناطق المعرضة للإجهاد الفيزيائي .

### التآكل الكلاسيكي Corrosion Fatigue :

تتعرض بعض المعادن أو السبائك أثناء الاستعمال إلى قوي الشد والانضغاط المتعاقبة مثل محور المحرك المروحي ومحور عربة القطار ومراحل العجلات وغيرها التي تتكسر عند وقوع إجهاد قليل عليها. وقد تفتت كلياً عند توفر مسببات التآكل بفعل إجهاد أقل بكثير من الإجهاد العادي اللازم لكسرها. وتعرض السبائك الفولاذية لهذا النوع من التآكل أيضاً .

ويعمل الإجهاد على تصلب مواقع صغيرة محيطة بفجوات في المعدن أو سقف سطحية أي أن تركيب المعدن قد تشوه وأصبح أقل مرونة. وتصبح هذه المادة المتصلبة قطباً موجباً نسبة إلى بقية المعدن في الجو الرطب. فيتآكل القطب الموجب وتنتشر فيه شقوق داخلية أو تكسرات سطحية خلال المعدن .

### التآكل بفعل التصادم :

يعمل غشاء الأوكسيد بصورة عامة على وقاية سطح المعدن من التآكل. وقد يتعرض هذا الغشاء إلى التفتت بفعل تصادمات فيزيائية. مثل تصادمه بتيار من الماء السريع أو بتأثير الحركات الميكانيكية كالحركات الاهتزازية أو انفجار الفقاعات المفرغة والتي تتكون بكثرة بالقرب من الأجسام المعدنية المتحركة. ويتج عن التصادم تكوين خلايا التآكل الناجمة من تفتت غشاء الأوكسيد الواقعي .

### وقاية المعادن من التآكل :

لكل نوع من أنواع التآكل معالجة خاصة للوقاية منه اعتماداً على طبيعة التآكل ومسبباته. إلا أن هناك طرق تقليدية عامة للوقاية منها. وقد تطرقنا وتم التأكيد على خطورة تطبيق جهود الأقطاب القياسية دون تمييز. وأن ظروف خلايا التآكل تختلف دائماً عن ظروف قياس الجهود القياسية .

والصعوبة الأخرى التي تواجه بحوث التآكل تأتي من بطء تفاعلات التآكل وفي الوقت نفسه تجري الدراسات المعملية تحت ظروف تسريع التفاعل. وقد يكون التفاعل تحت الظروف المعملية القصيرة ليس مقياساً دقيقاً للتآكل الحقيقي. وحتى لو عرفت طريقة ملائمة لمنع التآكل فقد يكون استعمالها على نطاق واسع مكلفاً جداً. وقد تتحكم العوامل الاقتصادية في تطبيق الطريقة المقترحة .

ولمنع التآكل لابد من عزل المعدن عن وسط التآكل. ويمكن تحقيق ذلك بتغطية سطح المعدن بطبقة من مادة عازلة من الأصباغ أو أكاسيد وهيدروكسيدات وكربونات بعض الفلزات أو الطلاء بالمعادن غير القابلة للتآكل. وقد تتكون نتيجة التآكل المباشر طبقة رقيقة غير مسامية وعازلة تمنع استمرارية التآكل إلى درجة كبيرة وتدعى هذه الطبقات بامانعات الواقية للتآكل .

ويعتبر التآكل غير المباشر وهو تآكل كهروكيميائي من أخطر أنواع التآكل. لأن النواتج الأولية غالباً ما تكون مواد ذائبة. وحتى في الحالات التي تتكون فيها مواد غير قابلة للذوبان فأنها ترسب على شكل طبقات متماسكة لذلك فهي لا تمنع التآكل .

### مانعات التآكل :

عبارة عن مواد كيميائية تضاف إلى مزيج التآكل بحيث تؤدي إلى تكوين طبقة عازلة تعيق سير التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب أو السالب. ويتوقف تأثير مانعات التآكل على الطبيعة التركيبية للمواد وتصميمها وطبيعة التفاعلات الكيميائية المسببة للتآكل. ويمكن تصنيف مانعات التآكل بصورة عامة إلى صنفين رئيسين :

#### (1) مانعات القطب الموجب :

وهي مانعات تؤثر على نشاط القطب الموجب في عملية التآكل وهي على نوعين .

(أ) مانعات مباشرة : وهي تقلل أو تمنع حدوث التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب بصورة مباشرة وغير مباشرة وذلك عن طريق تكوين غشاء واقٍ يعزل القطب الموجب عن وسط التفاعل .

(ب) مانعات غير مباشرة : وهي مواد كيميائية تقلل أو تمنع حدوث التفاعلات الكيميائية عند القطب السالب وتؤثر هذه التفاعلات بدورها على نشاط القطب الموجب بصورة غير مباشرة تكون فعالية هذه المانعات منخفضة لذلك تكون استعمالاتها على نطاق ضيق .

### (2) مانعات القطب السالب :

تشمل مانعات تؤثر على نشاط القطب السالب وهي أيضًا على نوعين :

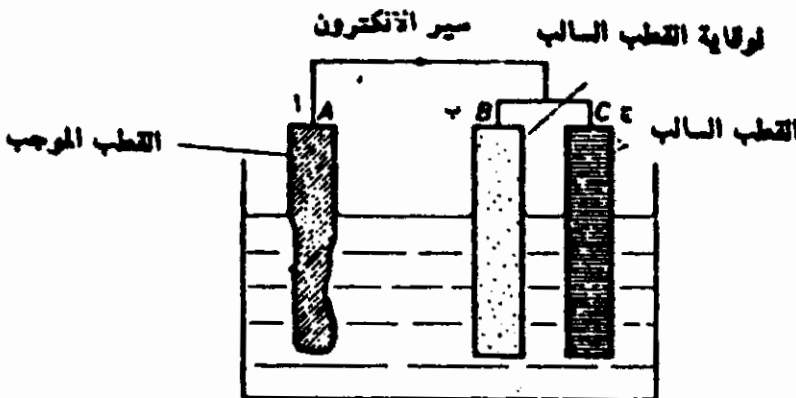
أ- مانعات تؤثر على نشاط القطب السالب بصورة مباشرة وذلك عن طريق تكوين راسب معين على سطح القطب السالب. مثلاً يمكن التحكم في تآكل الحديد في الماء بإضافة أحد أملاح المغنيسيوم والقصدير إلى وسط التآكل حيث يتكون راسب من هيدروكسيد المغنيسيوم أو القصدير والذي يترسب على سطح الحديد ويحميه من التآكل .

ب- مانعات غير مباشرة وهي تقلل أو تمنع التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب والتي بدورها تؤثر على نشاط القطب السالب. وتعتبر هذه المانعات فعالة إذا استعملت بكميات كافية .

### وقاية القطب السالب والموجب :

قد تطرقنا إلى وقاية النظم التي فيها التآكل بفعل الخلايا الجلفانية. إذ توصل هذه النظم بمعدن فعال كيميائيًا يعمل كقطب موجب للنظام ومن ثم يتركز فيه التآكل .

وقد تطورت هذه الطريقة. وأول من استعمل هذه الطريقة كان همفري وافي واقترح وقاية هياكل السفن المجلفنة بالنحاس بربطها بكتل من الخارصين وكما يبين في الشكل التالي :





حيث أن ( ب ) و ( ج ) عبارة عن قطبين في خلية التآكل. تسرى الالكترونات من القطب الموجب ( ب ) إلى القطب السالب ( ج ) فيتآكل القطب ( ب ) .

وعند إدخال تيار من الالكترونات إلى القطب ( ب ) من قطب آخر مثل ( أ ) حيث يتصل به. فيتحول التآكل من القطب ( ب ) إلى القطب ( أ ) .

وهناك طريقتان أساسيتان لإدخال الالكترونات إلى القطب ( ب ) .

### (1) القطب الجلفاني :

يُحضر القطب ( أ ) من أكثر كهروموجبية من القطب ( ب ) . فيعمل ( أ ) في خلية التآكل كقطب موجب ويصبح فيها ب ، ج قطبين سالبين. ومن التطبيقات في هذا المجال هي حماية هياكل السفن من التآكل. وقد استعمل الخارصين لهذا الغرض لفترة طويلة. لكن اثبتت البحوث أن الخارصين ليس بأفضل المعادن، إذ يتغذى سطحه بمركبات تؤثر على جهده ومن ثم تقلل من فعاليته .

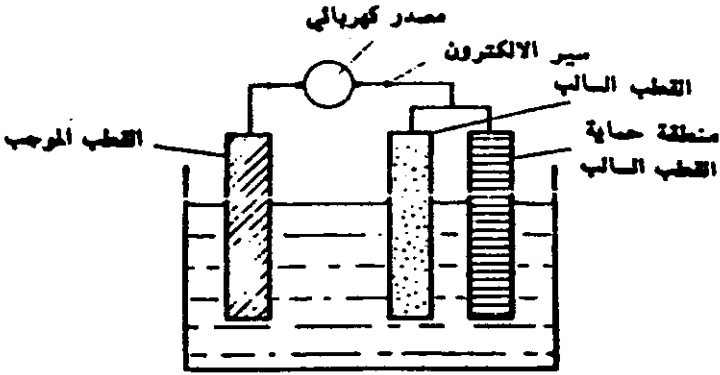
ومن السبائك التي أثبتت كفاءتها هي سبيكة المغنيسيوم حيث أن القوة الدافعة الكهربائية لخلية المغنيسيوم والفولاذ في ماء البحر ليست عالية. لكن شدة التيار الناتجة قد تصل إلى حوالي 20 أمبير. ومن عيوب هذه السبيكة أنها لا تصلح للاستعمال الداخلي. فقد يتسبب الهيدروجين الناتج في حدوث انفجارات .

لقد أثبتت الدراسات الحديثة أن الخارصين النقي جدًا أفضل من العادي . لأن نواتج التفاعل لا تلتصق بشدة بسطح المعدن، حيث تسقط بعيدًا من المعدن. ويفضل هذا النوع من المعادن لوقاية الأماكن المحصورة في السفينة، لأن التفاعل يؤدي إلى تحرير الهيدروجين .

### (2) التيار الخارجي :

يمكن تزويد المعدن بالالكترونات عند توصيله بمولد كهربائي خارجي وكما في الشكل

التالي :



حيث يستعمل المعدن كقطب موجب، وغالبًا ما يستعمل الحديد المقاوم الذي يذوب ويتبدل من وقت لآخر. ويمكن استعمال معدن التيتانيوم المغطى بغشاء من البلاتين. وبالرغم من كون التيتانيوم مقاومًا للتآكل في ماء البحر إلا أن استعماله كقطب موجب يؤدي إلى تفتت الغشاء الواقعي. فيتآكل القطب الموجب.

وبالرغم من ارتفاع كلفة هذه الأقطاب إلا أن استعمالها يدوم لأوقات كثيرة. ويلاحظ أن القطب الموجب المستعمل في نظام التيار الخارجي يكون من المعادن غير القابلة للذوبان. تستعمل طريقة التيار الخارجي بكثرة لوقاية السفن الراسبة في الموانئ، والأنهار وأرصفة الموانئ وخطوط الأنابيب الطويلة.

### مانعات التآكل الشائعة :

#### (1) القواعد :

عند إضافة القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم إلى الماء العذب أو محاليل الأملاح فتتحول أيونات معادن هذه الأملاح الذائبة إلى هيدروكسيات غير ذائبة تسك سلوك مانعات القطب الموجب. فمثلًا عند إضافة مادة قاعدية إلى الماء العسر فإنها تؤدي إلى تعادل غاز ثنائي أكسيد الكربون المذاب وترسيب أملاح الكالسيوم على شكل كربونات الكالسيوم.

وأن وجود القاعدة يؤدي أيضًا إلى زيادة تركيز أيون الهيدروكسيل عند القطب السالب وتؤدي هذه الزيادة بدورها إلى ترسيب كربونات الكالسيوم الضروري الذي يحمل شحنة موجب وتنجذب نحو القطب السالب وترسب.

**(2) الكرومات :**

المعروف أن المواد المؤكسدة تعمل على زيادة تفاعلات القطب السالب وذلك عن طريق إزالة الهيدروجين المتكون عليه بالأكسدة. لكن تستعمل المواد المؤكسدة كمانعات القطب الموجب بتكوين غشاء من الأوكسجين عليه بعزلة عن وسط التآكل. لذلك فإن تأثير المواد المؤكسدة كمانعات التآكل يعتمد على طبيعة وظروف التفاعل .

ففي حالة استعمال المواد المؤكسدة بتركيز مخفف وفي وسط حامض فإنها تزيد من عملية التآكل بإزالتها الهيدروجين من سطح القطب السالب. أما في وجود وسط متعادل أو قاعدي فإنها تعمل على تكوين غشاء من الأوكسجين على سطح المعدن أي القطب الموجب الذي يمنع التآكل . تعتبر الكرومات تحت الظروف الأخيرة من أقوى المواد المانعة للتآكل خاصة الحديد وبصورة عامة يمكن اعتبار الكرومات في الوسط المتعادل كمانعات التآكل للقطب الموجب أو السالب. ويمكن تلخيص مجموعة من التفاعلات التي تحدث في القطب الموجب أو السالب في وجود الكرومات بالشكل التالي:

**تفاعلات القطب السالب :**

- 1- يتحرر غاز الهيدروجين ويتجمع على سطح القطب السالب مكوناً غشاءً واقياً .
- 2- يتأكسد الهيدروجين بواسطة الكرومات مما قد يزيد من التآكل .
- 3- تختزل الكرومات بواسطة الهيدروجين فيتكون هيدروكسيد الكروم الذي يترسب على القطب السالب ويكون طبقة واقية .

**تفاعلات القطب الموجب :**

- 1- يذوب الحديد تدريجياً على شكل أيونات الحديدوز .
- 2- تتأكسد أيونات الحديدوز بفعل الكرومات إلى أيونات الحديدك وترسب على شكل هيدروكسيد الحديدك. وبالإضافة إلى ذلك تتكون مادة كرومات الحديدك .
- 3- تختزل الكرومات إلى هيدروكسيد الكروم غير الذائب والذي يترسب على سطح القطب الموجب .

## المواد العضوية :

وتشمل المركبات العضوية ذات الفعالية العالية مجموعة المركبات التي تحتوي على عناصر المجموعة الخامسة والسادسة في الجدول الدوري ومن أهمها النتروجين والأكسجين والكبريت وكذلك مشتقات المركبات العضوية لعناصر الفوسفور والزرنيخ والانتيمون وغيرها. ويتم الحصول على هذه المواد غالبًا من مصادر طبيعية حيوانية أو نباتية مثل مشتقات النتروجين الأليفانية والأروماتية وهي أكثر المركبات العضوية المستعملة في هذا المجال . حيث تتأين أملاح النتروجين بحيث تتركز الشحنة الموجبة على ذرة النتروجين. ويؤدي ذلك إلى ارتباط الأيونات النتروجينية بسطح القطب السالب عن طريق ذرة النتروجين .

ويتوقف مدى مفعول هذه المركبات النتروجينية في منع التآكل على :

- 1- قوة التجاذب التي تتكون بين أيونات النتروجين الموجبة و سطح القطب السالب .
  - 2- عدد الأيونات النتروجينية التي تلتصق بسطح المعدن ويعتمد ذلك على طول سلسلة الجذر الأليفاني من المركب العضوي الأميني والتركيب الفراغي للجذور الأليفانية والأروماتية الحلقية غير المتجانسة وعلى كون ارتباطها أفقيًا أو رأسيًا على سطح المعدن .
- وتستعمل المركبات الأمينية على نطاق واسع في حماية المعدات الحديدية والفولاذية من التآكل في الوسط الحمضي. ففي هذه الحالة تضاف المركبات الأمينية ذات الأوزان الجزيئية العالية نسبيًا مثلاً إلى مياه التغذية المراحل البخارية لحمايتها من التآكل . وتستعمل بنزوات الصوديوم  $C_6H_5CO_2Na$  بكثرة كمادة مانعة للتآكل في أجهزة التبريد التي تستعمل فيها الكليرين أو الكلايكول وكذلك ضمن مادة تغليف المعادن .

## الأغشية الواقية :

عبارة عن طبقات زيتية أو صباغية أو معدنية تغطي سطح المعدن لحماية من التآكل الكيميائي الذي يحدث عند تعرض المعدن للهواء الجوي وفيه يتحول المعدن إلى أحد مركباته بفعل الأكسجين وبخار الماء. ويعتبر تنظيف سطح المعدن وإزالة القشور العالقة به عملية ضرورية قبل الطلاء. وتنجز عملية التنظيف بطرق فيزيائية أو كيميائية .

## (أ) المعالجات الفيزيائية :

يعتبر الحك بالأسلاك المعدنية عملية فيزيائية شائعة الاستعمال وكلفتها قليلة إلا أن كفاءتها منخفضة نسبيًا . والطريقة الأكثر كفاءة هي طريقة القذف بالحبيبات الكاشطة حيث يعرض سطح المعدن للقذف بحبيبات حادة مثل منصهر البوكسيت أو حبيبات الفولاذ بواسطة تيار من الهواء المضغوط .

ولهذه الطريقة عيوب منها صعوبة إعادة تجميع الحبيبات لاستعمالها مرة أخرى وصعوبة حماية العاملين إضافة إلى الكلفة العالية. وقد يستعمل اللهب لإزالة القشور العالقة بالفولاذ إذ يعرض سطح المعدن للهب الأستيلين - الأوكسجين .

## (ب) المعالجات الكيميائية :

وتسمى بعمليات تنظيف السطح حيث . يغمس المعدن في حمام من حامض الهيدروكلوريك أو الفوسفوريك. وعند معالجة الفولاذ بهذه الطريقة يلاحظ أن القشور الأوكسيدية تزول بسرعة فائقة. ويذوب أوكسيد الحديد في الحوامض ببطء شديد .

ويفسر ذلك على أساس أن الطبقة الأوكسيدية معقدة التركيب وإن سطح المعدن مغطي مباشرة من أوكسيد الحديدوز الذي يذوب في الحامض بسرعة. وعند تسرب الحامض إلى طبقة أوكسيد الحديدوز الداخلية خلال الشقوق في الطبقة الخارجية والمكونة من أوكسيد الحديد والأكسيد المغناطيسي تذوب الطبقة الداخلية بسرعة وتؤدي إلى تفتت الطبقة الخارجية تلقائيًا .

ويستعمل في هذا المجال أيضًا حمام من منصهر هيدروكسيد الصوديوم وهيدريد الصوديوم لإزالة القشور من سطح الفولاذ. يتكون الهيدريد خلال هذه العملية من إضافة الصوديوم إلى منصهر الصودا الكاوية وإمرار غاز الهيدروجين على شكل فقاعات خلال المنصهر. وتستعمل هذه الطريقة بكثرة في إزالة القشور العالقة بهياكل السيارات .

ومن عيوب المعالجات الكيميائية أنه قد يصبح المعدن عند اتحاده بالهيدروجين قابلاً للتهشم. وتصبح قابلية سطح الفولاذ المنظف حديثًا على الأكسدة حرة أخرى عالية. لذلك

من الضروري غسل سطح المعدن بمحلول حامض الفوسفوريك الذي يتفاعل مع المعدن مكونًا غشاءً واقياً ذا ثبوتية عالية .

تعالج الأدوات الحديدية الفولاذية الصغيرة بغمسها في صمام يحتوي على حامض الفوسفوريك وفوسفات الحارصين والمنجنيز وتسمى طريقة البركرة أي معالجة الفولاذ بطريقة باركر . تستعمل هذه المعالجة لحماية آلات التصوير والطباعة والمسامير اللولبية وغيرها من التآكل . وحتى يصبح السطح صالحاً للطلاء بالأصباغ تضاف بعض المركبات العضوية إلى صمام الفوسفات وتسمى العملية بطريقة الطلاء بالفوسفات .

ويمكن وقاية الألمنيوم من التآكل بجعل المعدن قطباً موجباً من خلية الكتروليتية تحتوي على حامض الكروميك بتركيز 3% في درجة 40° م ويستعمل الفولاذ كقطب سالب . تتكون في الخلية طبقة من الأوكسيد على القطب الموجب ويزداد سمكها باستمرار عملية التحليل الكهربائي . ويمكن إضافة بعض الأصباغ إلى الحمام فيكتسب الألمنيوم ألواناً جذابة . تجري حماية سبائك المغنيسيوم بغمسها في محاليل حوامض الكروميك والهيدروفلوريك وغالباً ما تعالج أيضاً بكميات الحارصين لزيادة كفاءة المعالجة .

ويمكن حماية سبائك الفولاذ والكروم أو الفولاذ والموليبيد بتغطيتها بطبقة من نتريد المعدن . ويسخن الفولاذ في وجود غاز الأمونيا اللامائي وتسمى المعالجة بعملية النتردة . وهي عملية فعالة جداً تقلل من تأثير الإجهاد ويرجع فعلها إلى حالة الانضغاط في طبقة النتردة . لكن تفاضل الميكانيكية لا يزال مجهولاً .

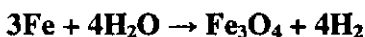
### أنواع الأغشية الواقية من التآكل :

وتتكون الأغشية الواقية بصورة عامة من الأنواع التالية :

#### (أ) الأغشية الأوكسيدية :

عند تعرض الحديد للجو تتكون على سطحه طبقة رقيقة من أوكسيد الحديد تعمل كغشاء واقٍ ضد التآكل . لكن لفترة محدودة . ولتغطية الحديد بطبقة سميكة من الأوكسيد يعالج تقنياً بغمس الحديد في محلول من الكرومات أو في منصهر نترات الصوديوم .

وتتلخص الطريقة في إمرار بخار الماء على سطح الحديد الساخن حيث تتكون طبقة سميكة من أوكسيد الحديد المغناطيسي حسب المعادلة :



ويمكن حماية الخارصين أو الألمنيوم أو سبائكهما من التآكل بتغطية سطوح هذين المعدنين أو سبائكهما بغشاء من الأوكسيد. قد تتكون هذه الطبقة بصورة طبيعية عند تعرض المعدن للجو. حيث تتكون طبقة رقيقة من الأوكسيد لها مفعول كبير في حماية المعدن ضد التآكل .

وللحصول على طبقة سميكة من الأوكسيد لابد من معالجة صناعية. ومن الطرق الشائعة في هذا المجال هذه الطريقة . وهي طريقة أنودية تتضمن غمس المعدن في حمام من محلول الكروميك. حيث يعمل المعدن في الخلية الكهربائية في الخلية تدريجيًا من الصفر إلى 50 فولت في خلال ساعة واحدة. بحيث تتكون خلال هذه الفترة طبقة سميكة من الأوكسيد على سطح المعدن .

ويمكن استعمال حامض الكبريتيك أو محلول البورات أو الأوكسالات بدلاً من حامض الكروميك. ولا يصلح هذا النوع من الغشاء الواقي في حماية الألمنيوم في الأجواء البحرية. لأن الأملاح الذائبة في مياه البحار تؤثر على الطبقة الأوكسيدية وتؤدي إلى أتلافها وبعثرتها . والحماية تأكل معدن المغنسيوم في السبائك تغطي السبيكة بغشاء من الأوكسيد وذلك بغمسها في محلول ثنائي كرومات الصوديوم بتركيز 10 - 20 % وعند درجة 60 - 90° م .

### (ب) الأغشية الفوسفاتية :

من أهم وأحدث طرق حماية المغنسيوم ضد التآكل هي تغطيته بغشاء من مزيج الأوكسيد والفوسفات. وتتخلص الطريقة في غمس المعدن في حمام الكتروليتي من كربونات الصوديوم وفوسفاته. ويعالج المعدن بعد ذلك بالطريقة الأنودية المعروفة في محلول ثنائي كرومات الصوديوم بتركيز 10 % وفوسفات الصوديوم ثنائي الهيدروجين (  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ) بتركيز 2.5 % .

وتستعمل الأغشية الفوسفاتية أيضًا في حماية الحديد بطريقة (باركر) التي تتلخص من تسخين الحديد أو الفولاذ في محلول فوسفات الحديدوز أحادي الهيدروجين ( $\text{FeHPO}_4$ ) مع كمية من حامض الفوسفوريك. ويمكن استعمال محلول من فوسفات المنغنيز أحادي الهيدروجين أيضًا.

### (ج) الأغشية الصباغية :

أستخدم الطلاء بالأصباغ لحماية المعادن لفترة طويلة من الزمن وحتى في الوقت الحاضر بالرغم من وجود طرق حديثة لوقاية المعادن من التآكل. وقد يستخدم الطلاء بالأصباغ أيضًا كوقاية إضافية. ويتكون الطلاء التقليدي من مساحيق أصباغ عالقة في زيت التجفيف الذي يحتوي على مجفف ومخفف.

ومن أهم الزيوت الطبيعية الشائعة المعروفة هي زيت بذور الكتان وغيرها وهي مركبات عضوية غير مشبعة تتفاعل مع الأوكسجين الجوي مكونة بيروكسيدات عضوية. وتعمل البيروكسيدات كعوامل مساعدة في تفاعلات البلمرة إلى اتخاذ الجزيئات لتكوين غشاء صلب مرن. ويمكن الإسراع في عمليتي الأكسدة والتجفيف بإضافة مجففات وهي أملاح أحماض عضوية مثل نفشالات الكوبالت والمنجنيز التي يحصل عليها من البترول.

والمجففات المخففة المستخدمة مثل التريتين عبارة عن مذيبات عضوية لتخفيف مزيج الأصباغ وزيت التجفيف والمخفف حتى يمكن الحصول على غشاء رقيق متجانس من الطلاء. والتريتين متوج طبيعي تفرزه بعض أشجار الصنوبر. بينما المذيب المتطاير الأبيض عبارة عن مزيج من الهيدروكربونات المتطايرة ذات درجات الغليان المنخفضة الناتجة من التقطير التجزيئي للبترول.

### المواد الصباغية لمنع التآكل :

تنقسم المواد الصباغية من حيث مفعولها لمنع التآكل إلى نوعين :



**النوع الأول :**

يقتصر مفعوله على الحماية الفيزيائية وذلك باستعمال غشاء واقٍ ضد نفاذية الرطوبة، مثل غاز البيوتين ويفضل إضافة الجير الحي بنسبة 2% إلى الغاز ويدعي المزيج بمحلول (سميث) .

**النوع الثاني :**

يعمل على تكوين غشاء رقيق من الأوكسيد بالإضافة إلى مفعوله الفيزيائي ويحتوي هذا النوع على مواد مانعة للتآكل . وتحتوي المواد الصباغية غالبًا على مخضبات أي مواد ملونة للحصول على لون معين أو لزيادة مثانة الأغشية الصباغية. أو لكليهما. ويمكن استعمال مركب النترو سليلوز الذي يكون غشاءً صلبًا يعد تطاير المذيب العضوي .

ولبعض المخضبات مفعول المانع. ومن أهم المواد الصباغية المستعملة لحماية الفولاذ هي الأوكسيد الأحمر الذي يحتوي على أوكسيد الحديد. ويستعمل أيضًا الرصاص الأحمر الذي يحتوي على أوكسيد الرصاص. ويعتبر الرصاص الأحمر مع زيت بذر الكتان أفضل أنواع طلاء الزينة غير أن دوره لمنع التآكل غير معروف. وقد يتكون هيدروكسيد الرصاص في منطقة القطب السالب على سطح الفولاذ. وقد يتفاعل هذا المركب مع أيونات الحديدوز لتكوين هيدروكسيد الحديدوز ثم الحديدك الذي يمنع تفاعل القطب الموجب .

ولغرض الحماية بشكل أفضل يغطي المعدن أولاً بغشاء من الرصاص الأحمر ومن ثم بطبقة من الأوكسيد الأحمر وذلك لحماية الرصاص الأحمر من تأثير الكبريت ولزيادة الحماية الميكانيكية للفولاذ. ولا يستعمل الرصاص الأحمر في طلاء الألمنيوم بل يستعمل بدلاً منه طلاء يحتوي على أكاسيد الحديد أو الألمنيوم والخارصين .

وتحتوي بعض المواد الصباغية على مادة الكرومات على شكل كرومات القصدير أو كرومات الخارصين أو الباريوم وهي تستعمل كمانعات التآكل في تغطية الحديد. وقد تستعمل مستحضرات الزينة على شكل محلول مزدوج. يحتوي أحدهما على حامض الفوسفوريك وعمله هو خدش المعدن وتحسين خاصية التصاق الطلاء بسطح المعدن .

ويحتوي المحلول الآخر على محضبات من كرومات الخارصين مع راتنجات صناعية مثل بوليمير بيتورول الفينيل Polyvinyl butyrol إذ يتحول الراتنج السائل إلى غشاء صلب عند

مزجه بمحلول الحامض. وتطلي خطوط الأنابيب الفولاذية المدفونة في التربة بطلاء من قار الفحم أو بيتومين البترول ممزوجًا مع مسحوق التلك (Talc) أو مسحوق البوميس (Pumice) بنسبة قد تصل إلى 30 % .

يتميز طلاء البيتومين بقلته قابليته للتهشم. بينما يتميز غطاء القار بقوة التصاقه بسطح الفولاذ. وغالبًا ما تستعمل لفائف من الصوف الزجاجي لتغطية سطوح الأنابيب بعد طلائها. ويزيد هذا الطلاء من حماية القطب السالب إذ يقل استهلاك القطب الموجب الخارجي في حالة طلاء الأنابيب .

وتحلل الطلاءات عند درجات الحرارة المرتفعة. غير أن طلاء راتنجات السليكون تقاوم الدرجات الحرارية العالية التي قد تصل إلى 550°م. ومن الطلاءات السليكونية المثالية. الطلاء المكون من 16 % راتنج السليكون و 40 % صداً الحارصين و 20 % أوكسيد الحارصين مع كمية قليلة من الجرافيت والسليكا .

كما تستعمل الطلاءات السليكونية في تغطية السطوح الساخنة مثل أنابيب المداخن المعدنية وطلاء الأسطح الفولاذية عند درجات الحرارة الاعتيادية. وهي تتميز بأنها طاردة للرطوبة .

### (د) الأغشية المعدنية :

إن تغطية المعدن بغشاء من معدن نبيل تعتبر من أفضل الطرق ضد التآكل. وبما أن التغطية النبيلة باهضة التكاليف لذلك تستخدم معادن شبه نبيلة مثل النحاس والحارصين والنيكل والكادميوم والقصدير والرصاص والكروم. وتوجد ثلاث طرق تقنية رئيسية للتغطية المعدنية وهي :

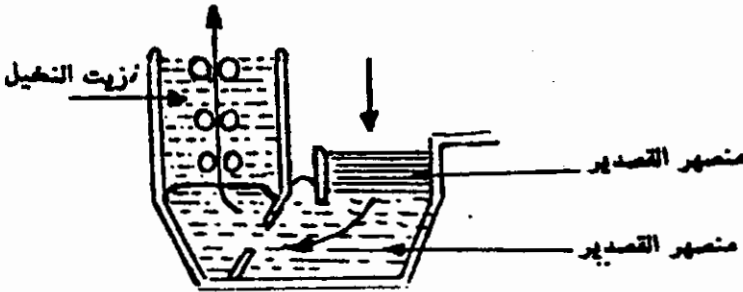
### (1) طريقة الجلفنة :

لتغطية الحديد مثلاً بغشاء من الحارصين. ينظف سطح الحديد جيداً ومن ثم يمرر الحديد التنظيف خلال حمام من منصهر الحارصين. تؤدي هذه المعالجة إلى تكوين طبقة رقيقة من سبيكة الحديد والحارصين على سطح الحديد وتتكون فوق هذه الطبقة أيضاً طبقة من الحارصين النقي التي تلتصق التصاقاً وثيقاً بالحديد من خلال طبقة السبيكة .

وتتوقف صلاحية الغشاء المعدني من الخارصين لمنع التآكل على سمك طبقة الخارصين وكذلك على طبيعة الجو الذي تتعرض له. مثلاً تستمر صلاحية هذه الطبقة إلى حوالي 25 سنة في المناطق الريفية و 10 - 15 سنة في ضواحي المدن والمناطق الصناعية و 5 - 15 سنة في المناطق البحرية .

## (2) طريقة التغطية بالقصدير :

يتصف القصدير بمقاومة عالية للتآكل لذلك يستعمل الرصاص على نطاق واسع في تغطية العلب المعدنية المستخدمة لحفظ المواد الغذائية ويمثل الشكل التالي حمامًا لتغطية المعدن بالقصدير .



تشبه طريقة التغطية بالقصدير إلى حد كبير طريقة الجلفنة حيث يستعمل القصدير المنصهر بدلاً من الخارصين. وتتضمن العملية تنظيف صفائح الحديد بغمسها في محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف أو في محلول حامض الكبريتيك المخفف عند درجة 75° م. تمرر صفائح الحديد بعد ذلك خلال منصهر كلوريد القصدير أو مزيج من كلوريد القصدير والألمنيوم .

ومن ثم نمرر في منصهر القصدير وبعده في ضاغطات اسطوانية دوارة لتوزيع القصدير المنصهر على سطح الحديد بشكل متجانس. وتكون الضاغطات مغمورة في زيت النخيل الذي يمنع أكسدة القصدير المنصهر. ويبلغ سمك طبقة القصدير حوالي مايكرونين .

## (3) طريقة الطلاء الكهربائي :

تتضمن تغطية المعدن بغشاء واقٍ من معدن نبيل بعملية التحلل الكهربائي. ويعتبر معدن الفضة من أقدم المعادن المستخدمة في عمليات الطلاء الكهربائي خاصة لطلاء الأدوات المنزلية وأدوات الزينة .

ومن عيوب الطلاء بالفضة في هذا المجال هو أن الغشاء يفقد لمعانه بسرعة ضد وجود أبخرة الكبريت حيث تتكون طبقة سوداء من كبريتيد الفضة. ولمنع هذه الظاهرة ترسب على طبقة الفضة غشاءً رقيقاً جداً من معدن الروديوم أو البليديوم فوق طبقة الفضة .

وكان النحاس من المعادن التي كانت شائعة الاستعمال في الطلاء الكهربائي. لكن في الوقت الحاضر يستعمل على نطاق ضيق وتغطي بطبقة ثانية من معدن آخر أكثر مقاومة للتآكل مثل النيكل .

ويعتبر النيكل من أهم المعادن المستخدمة في عمليات الطلاء. ويمكن ترسيبه كهربائياً على الحديد والنحاس من محلول كبريتات النيكل أو كبريتات النيكل الأمونية . تحتوي المحاليل الحديثة للطلاء بالنيكل على كبريتات وكلوريد النيكل بحيث تثبت الدالة الحامضية لها في حدود 6.3 ( pH ) بواسطة حامض البوريك كمادة منظمة. ولزيادة كفاءة الطلاء بالنيكل في منع التآكل يجب أن تكون طبقة الطلاء سميكة ومتناسكة لا تتخللها مسامات .

ومن أحدث الطرق للطلاء بالنيكل هو الترسيب الآلي لمزدوج النيكل والكوبالت في محاليل تحتوي على كبريتات النيكل والكوبالت في وجود حامض الفورميك أو الفورمالدهايد. ويكون الغشاء الناتج ذا بريق ولمعان وقد أدخل حديثاً معدن الكروم في عمليات الطلاء الكهربائي وأصبح من أهم المعادن المستعملة لهذا الغرض. لأنه معدن صلب ذو مقامة عالية للتآكل .

يرسب الكروم في عملية الطلاء في محلول حامضي الكروميك وفي وجود حامض الكبريتيك لكن طلاء الفولاذ قد يؤدي إلى تفتت المعدن بسبب تصاعد غاز الهيدروجين. ويمكن استعمال النيكل في الطلاء. إلا أن الطلاء بالنيكل له بعض العيوب منها فقدان لمعان السطح وظهور بقع من الصدأ بالقرب من المسامات الموجودة في طبقة الطلاء. فالنيكل يعمل

كقطب سالب نسبة إلى الفولاذ الذي يتآكل من تعرضه لجو رطب وقد جرت المادة أن يغطي الفولاذ بطبقة من النحاس ثم بطبقة من النيكل قبل تغطيته بالكروم. ويمكن إجراء عملية الطلاء بالمعدن بطريقة الرش. ففي هذه الطريقة يدخل سلك المعدن إلى أنبوب النفخ ويتعرض إلى هب الأستيلين - الأوكسجين حتى ينصهر ثم ينفخ بالهواء المضغوط فيخرج المعدن على شكل رذاذ .

إن الأغشية الناتجة عن الرش تكون مسامية ولا توفر الوقاية اللازمة من التآكل لذلك تغطي سطح الغشاء بطبقة من الصمغ لسد المسامات. ومن مميزات طريقة الرش أن إعادة الطلاء بالصيغ يكون بعد مدة أطول بكثير من الصباغة التقليدية .

ويصبح الطلاء بالرش أكثر كفاءة في حالة تنظيف سطح المعدن أما بطريقة القذف أو اللهب. وتجري عملية الرش مباشرة بعد عملية التنظيف كما تجري عملية الطلاء بالصيغ بعد الرش مباشرة أيضًا .

كما تطلي أدوات المصانع الفولاذية برشها بالألنيوم وترش الأدوات الفولاذية المستعملة في بناء الجسور بالخارصين. وبالرغم من الاتفاق على طبيعة دور الخارصين الذي يعمل كقطب موجب نسبة إلى الفولاذ في خلية التآكل غير أن دور الألنيوم لا يزال موضع جدال. إذ أن غشاء الألنيوم يغطي بطبقة من الأوكسيد. فيقوم المعدن بدور القطب السالب نسبة إلى الفولاذ .

وقد ثبت بالتجارب أن الطلاء بالألنيوم يحمي الفولاذ من التآكل خاصة في وجود أيون الكلوريد. ويجب الملاحظة أن الوقاية بطريقة حماية القطب السالب باستخدام قطب موجب خارجي تتطلب أن تسري كمية كبيرة من التيار خلال خلية التآكل. فتسري الالكترونات بسهولة كبيرة من الألنيوم إلى الفولاذ حتى في حالة كون الألنيوم مغطي بطبقة من الأوكسيد .

ولكن انتقال التيار خلال المحلول يعتمد على تركيز الملح المذاب. لذلك فإن الألنيوم يحمي الفولاذ في البحر بشكل فعال. بينما تكون الحماية غير فعالة إذا كان الفولاذ مغموسًا في ماء عسر ذي قابلية توصيل منخفضة .

وتطلي الأدوات الفولاذية الصغيرة بالخارصين أو الألمنيوم وذلك بتسخينها بعد تنظيفها في مزيج من مسحوق المعدن والأوكسيد مثل طلاء الفولاذ بطبقة من الخارصين بتسخينه عند حوالي 380° م في مزيج من غبار الزنك وأوكسيده .

### مانعات التآكل المؤقتة :

قد تخزن بعض الأدوات المعدنية لفترة طويلة أو تنقل وهي معبأة لمسامات بعيدة. تعتمد وقاية هذه الأدوات من التآكل على مبدئين أساسيين هما التخلص من غشاء الرطوبة المسبب للتآكل ومنع تكوين خلايا التآكل بالفعل الجلفاني . ويعتبر الماء العدو الرئيسي للتآكل. إذ أن أي انخفاض ولو كان بسيطاً في درجة حرارة الجو الرطب يؤدي إلى تكوين غشاء من الماء على سطح المعدن البارد نسبياً. ومن أنسب طرق الحماية من التآكل تحت هذه الظروف هو تخزين المعدن في أماكن مغلقة فيها مواد مجففة مثل جيل السليكا. وهو نوع خاص من السليكا يحضر بتسخين الراسب الناتج عن إضافة حامض الهيدروكلوريك إلى محلول الزجاج المائي  $Na_2SiO_3$ . وأن السليكا المحضرة بهذه الطريقة تمتص بخار الماء بقوة .

وقد توضع المادة المجففة في أكياس من قماش قطني وتعلق قرب الأدوات والأجهزة المعدنية مثل البنادق التي يمكن وقيتها عند نقلها بالسفن بالكوكون COCON في عبوات بلاستيكية. يستعمل الطلاء بالزيوت المعدنية للوقاية المؤقتة من التآكل حتى في الجو الرطب. لكن يجب تنظيف هذه الأدوات المعدنية قبل طلائها تنظيفاً جيداً بغمسها في بخار ثلاثي كلوريد الأثيلين المغلي. ويستعمل الزيت على شكل محلول في مذيب عضوي مثل اللانولين المذاب في الكحول. إذ يتبخر المذيب تاركاً غشاءً بلاستيكيًا من الهيدروكربون فوق سطح المعدن. ولإنجاح هذه الطريقة يجب الحفاظ على نظافة المعدن قبل الطلاء .

وتتوفر في الوقت الحاضر مواد متطايرة تستعمل كمانعات للتآكل في الأدوات المعدنية المغلفة. وتسمى هذه المواد بالمانعات الغازية أو مانعات التآكل المتطايرة. وأن معظم هذه المركبات عبارة عن مركبات أمينية مع أحماض ضعيفة مثل نترت الهيكسامين ثنائي الحلقة وكربونات الهيكسامين الحلقي .

وتعتبر بنزوات الصوديوم إحدى مانعات التلامس الفعالة جدًا. وتتميز هذه المادة بضغط بخاري منخفض وبقائها صالحة للاستعمال لمدة طويلة جدًا وهي تستعمل في معالجات الورق المستعملة في لف الأدوات المعدنية كما تستعمل هذه المانعات لوقاية أسطوانات المحركات ذات الاحتراق الداخلي وذلك بمزجها مع مذيب عضوي . حيث يتكون طبقة واقية بعد تبخير المذيب العضوي. وبما أن هذه المانعات تتبخر بالتسخين بسهولة فلا تصاب جدران الأسطوانات بأذى عند تشغيل المحرك في وقت لاحق. وتحديث الوقاية نتيجة اتحاد أيونات النتريت والبنزوات مع أيونات المعادن المتكونة عن التآكل وبما أن النتريت مادة مؤكسدة فإنها تكون طبقة واقية من الأوكسيد .

## الأسئلة

- 1- أذكر أهم العوامل التي تؤثر على تآكل المعادن ؟
- 2- وضع بالشرح والمعادلات عملية التآكل الكيميائي المباشر ؟
- 3- اكتب بالتفصيل عملية التآكل الكيميائي غير المباشر ؟
- 4- اكتب مذكرات علمية واضحة عن كل من :-  
 أ- التآكل المصحوب بتحرير غاز الهيدروجين .  
 ب- التآكل بفعل تنافذ الأوكسجين .  
 ج- تكوين جزء الهيدروكسيل عند القطب الموجب .
- 5- بين بالشرح والمعادلات التآكل في الوسط المتعادل ؟
- 6- اشرح أنواع التآكل وطرق وقاية المعادن من التآكل ؟ ثم أذكر أهم مانعات التآكل ؟
- 7- وضع بالشرح والتحليل مانعات التآكل الشائعة وكذا الأغشية الواقية ؟