الفصل الرابع

الصدأ (التآكل) Corrosion

الصدأ ظاهرة كيمائية من شأنها تآكل المعادن أو اتلافها . وبذلك يتميز عن نوع آخر من التآكل errosion الذى يدل على الاستهلاك بالعوامل الميكانيكيه.

ويحدث الصدأ إما فى شكل اتحاد مباشر مع الاكسجين وإما بالطرق الكهر كيمائية .

وقد وضعت لتفسير الصدأ نظريات مختلفة يمكن إجمالها فيما يلى .

١ - نظرية تقول أن الصدأ أو تآكل المعدن هو عبارة عن اتحاد مباشر مع الاكسجين وهذا صحيح ويحدث أحيانا وخاصة عند تسخين المعادن . غير أن هذه النظرية لا يدخل فى حسابها الدور الذى كثيرا ما يلعبه الماء وثانى أكسيد الكربون وغير ذلك من العوامل .

٢ - نظريه الغشاء (الفيلم) : Film Theory وتقول أن قابلية معدن ما إلى الصدأ إنما يرجع إلى طبيعة الغاء المتكون من أكسيد أو مركبات أخرى للمعدن فوق سطحه . فاذا تكون غشاء واق متماسك فان المعدن يكون غير قابل للصدأ .

فمثلا الالمونيوم والكروميوم تحافظ على لمعانها فى الهواء نتيجة لتكون أكسيد غير منظور يحول دون المزيد من التفاعل . وتساعد هذه النظرية على تفسير الاختلاف فى القابلية للصدأ ولكنها لا تبين الطريقة التى يتم بها .

٣ ـ نظرية الحامض Acid Theory و هى تقوم على ثلاثة فروض تتناول العوامل اللازمة لأحداث و تكون الصدأ . هذه العوامل هى :

١ ـ الماء ٢ ـ الاكسجين ٣ ـ الحامض

و يعزى التآكل إلى ذوبان المعدن فى الحامض وهو طبعا حامض الكربونيك الذى نتج من ذوبان ثانى اكسيد الكربون الموجود فى الجو فى الماء وثمة تغييرات أخرى كالأكسدة فى الملح الذى يتكون على هذا النحو ـ لها اثرها فى الرواسب الناتجة . هذا و كثيرا ما يساعد ـ الأكسجين على اكسدة الإيدروجين الذى نتج من الحامض إلى ماء .

مثال ذلك : يحدث الصدأ في الهواء الرطب دون الهواء الجاف او الخالى من الأكسجين فعند ما تتعرض المعادن للجو تخضع لتفاعل حامض ضعيف تكون من ثانى اكسيد الكربون والرطوبة ويخرج غاز الايدروجين حسب المعادلات الآتية :

$$Fe + 2H_2O + 2CO_2 = Fe(HCO_3)_2 + H_2$$

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$$

ولما كان الصدأ قد يحدث فى غير وجود الاحماض كان ذلك يهدم النظرية . أى ان الحامض ليس أساسيا ولو انه يعجل بحدوث الصدأ . إذ ان الصدأ يحدث احيانا في محلول قلوى بحت .

٤ ـ النظرية الكهروكيميائية : Electro Chemical Theory

هذه النظرية هى المقبولة تماما فهى تقول أن الصدأ مرده إلى وجود أيون الايدروجين في وجود المعدن .

والتفاعل الذى يحدث هو اساسا من النوع الذى يحدث عندما يذوب الخارصين فى الحامض .

$$Zn + 2Hcl = ZeI_2 + 2H$$

$$Zn + 2H + = Z ++ + 2H$$

فاذا وضعت قطعة من الخارصين النقى فى الحامض فهى لا تذوب ولكن إذا وضعت قطعة من البلاتين او معدن آخر بجانب الخارصين فان معدن الخارصين يذوب إذ يكون المعدن الثانى مع الخارصين والحامض بطاريه كهربائية. ويحتوى الخارصين التجارى على شوائب معادن اخرى . ومن ثم تكون الظروف اللازمة للذوبان في الحامض متوافرة او تكون قد تكونت محليا بطارية كهربائية صغيرة فيحدث الذوبان سريعا عندما تترك المعادن وهو ما يفسر السبب فى ان المخلوطات المعدنية (السبائك) كثيرا ما تصدا باسرع مما يصدأ المعدن نفسه النقى .

وفى الماء الطبيعى يوجد حامض الكربونيك الذى يعطي ايون الايدروجين ولو ان الايدروجين قد ينطلق فى شكل غازوحينئذ يكون هناك إحتمال حدوث إستقطاب وهنا تظهر اهمية الاكسجين إذ يعمل كمانع لهذا الاستقطاب باتحاده مع الايدروجين متيحا ذوبان المعدن وهو ما يفسر الحقيقة المشاهدة هى ان للاوكسجين الذائب فى الماء اهمية فى تنشط الصدا .

$$Fe \longrightarrow Fe^{++} + 2\,[E]$$

عند ذوبان الحديد (تحوله إلى محلول) كايونات . فان الالكترونات تنطلق خلال جسم المعدن إلى المواضع التى بها شوائب اى التى تعمل كقطبا سالبا. وتتحول ايونات الايدروجين السابق ذكرها إلى ايدروجين متعادل حيث تلتصق

على سطح المعدن بقوة . وتنتج أيونات الحديد على القطب الموجب وتتاكسد بسرعة متحولة إلى حالة الحديديك عند القطب الموجب بفعل الأكسجين وتكون النتيجة رسوب خليط من إيدروكسيد الحديدوز وإيدروكسيد الحديديك التى تتحول بفعل ثانى أكسيد الكربون الموجود في الجو إلى بيكربونات الحديد . وهذا الخليط عبارة عن بقعة من الصدأ يتحول ماتحتها من حديد إلى قطب موجب ويستمز الذوبان كأيون الحديد ح$^{++}$

$$4\ Fe^{++} + O_2 + 2H_2O = 4\ Fe^{+++} + 4\ oH$$

أى أن أيون المعدن يرسب مرة اخرى فوقه كمركب غير قابل للذوبان .

العوامل المؤثرة على الصدأ :

١ ـ الشوائب غير الذائبة فى المعدن :

أن اية شائبة يمكن ان تعمل كقطب سالب من شأنها ان تعجل الصدأ فى جزء من محيط المعدن الذى تحول إلى قطب موجب ومن امثلة هذه الشوائب الجرافت — الكبريتور — الخبث في الحديد والصلب .

٢ – المركبات التى تتأين مثل كلوريد الصوديوم : [Na Cl]

ويوجد محلول كلوريد الصوديوم في ماء البحر ووجوده يجعل المحلول موصلا جيدا للكهرباء . ووجود اية شائبة فى الحديد او معدن ثمين يؤدى إلى تكوين بطارية يكون الحديد فيها هو القطب الموجب .

القطب الموجب : تتجه إيونات الكلور إلى القطب الموجب حيث تفقد شحنتها ثم تتفاعل مع الحديد مكونة كلوريد الحديدوز ($FeCl_2$) .

القطب السالب : تنطلق أيونات الصوديوم وتفاعل مع الماء مكونة ايدركسيد الصوديوم والايدروجين . ويتحد الايدروجين مع الأكسجين ، ويتحد ايدروكسيد الصوديوم المتكون مع محلول كلوريد الحديدوز فوق المعدن مكونا ايدركسيد الحديدوز الذى يتأكسد بدوره إلى ايدركسيد الحديديك .

٣ ـ الشد Strains (نقطه الضعف) أو الشقوق الدقيقة minute cracks التى تنشأ عند تشكيل المعدن (كدمغة أو تدويره) تنتج أجزاء موجبه وسالبة . أما المعدن جيد الصقل الخال من هذه العيوب فانه بطىء الصدأ .

٤ ـ أن حركة الماء تحمل الأكسجين إلى أسطح الأقطاب السالبة ويساعد هذا على إزالة نتائج التفاعل .

٥ ـ الجفاف والتبلل على التوالى .

منع الصدأ:

١ ـ طبيعيا ٢ ـ صناعيا

١ ـ منع الصدأ طبيعيا :

أن المعادن كالألومنيوم والخارصين ذات مقاومة شديدة الصدأ لأنها كما قدمنا تكون غشاء من الاكسيد غير منظور وهـذه تكون طبقة متماسكة من شأنها أن تحول دون أى تآكل جديد أما صدأ الحديد فهو مادة مسامية لاقدرة لها البتة على حماية ماتحتها من معدن .

٢ ـ منع الصدأ صناعيا :

١ ـ التغطية بالمعادن وبعض وسائلها هى :

الترسيب الكهربائى (الطلاء بالكهرباء) Electro depositions

والطلاء المثالى هو الذى يكون أملسا متجانساً ومحكما أى ملتصقاً تماما . ومن الأهمية بمكان تنظيف وتلميع مايراد طلاؤه للحصول على نعومة وتماسك الطلاء .

أ ـ فازالة قشرة الأكسيد من الحديد والصلب اللذين تكونت عليها أثناء التسخين أوالتدوير أوالتشكيل ممكنة بغمسها فى محلول حامض الأيدروكلوريد أو الكبريتيك .

ب ـ إزالة الشحم ذات أهمية قصوى وتتم هذه الازالة بالقلويات أو بفعل البنزين والبترول ولنبحث الآن طلاء المعادن على إختلافها بالكهرباء .

١ ـ النيكل : Nickel

يرسب النيكل من محلول محتوى على كبريتات النيكل أو أحيانا على كبريتات النيكل النوشادرية أما المعادن التى يغلب أن تكون مطلية بالنيكل فهى النحاس والحديد والقصدير والرصاص والخارصين .

٢ ـ النحاس Copper

يمكن ترسيبه من محلول حامضى لكبريتات النحاس وهو قاصر على الترسيب المباشر للنحاس والرصاص والنحاس الأصفر Brass وغير ذلك من السبايك . أما فى حالة الحديد والصلب والخارصين والقصدير فان النحاس يرسب من محلول مختلف هو (سيانيد النحاس الذائب فى محلول من سيانور البوتاسيوم) .

٣ ـ الكروم Chromium

عندما تكون الحاجة ماسة إلى الاحتياط الكلى ضد تآكل الحديد والصلب

أو صداء فيبطن المعدن بالنيكل ثم بنحاس يليه النيكل ثم الكروم ويرسب الكروم أما مباشرة أو بالطرق العاديه . وعندما يكون المطلوب لمعان السطح إلى جانب الوقايه من التاكل فيتعين عمل بطانة من النيكل أولا . أما المحلول المناسب لذلك هو الذى يحتوى على حامض الكروميك كرام مع ٪ حامض كبريتيك يدم كب أ ـ الذائبة فى أربعة أمثال وزنها ماء فى درجة حرارة ٤٥° م .

طريقة الغمس الساخنة : Hot dip Process

تستعمل هذه الطريقة لتغطية ـ الحديد والصلب بالقصدير والخارصين . وأكثر أمثلة هذه الطريقة شيوعا هى جلفنة الحديد و Galvanizing وفيها يغمس المعدن بعد تنظيفه فى خارصين منصهر فى درجة ٤٦٠°م ويغطى سطح المعدن المنصهر بطبقة من كلوريد الأمونيوم لمنع التأكسد وهذه الطريقة غير قاصرة على إحداث طبقة من الخارصين منفصلة تماما من الحديد ولكن يحدث إتحاد بين المعدنين إلى حد مايساعد على التماسك والالتصاق . هذا وتتكون تحت السطح بلورات تركيبها يعبر عنه $Fe\ Zn_8$ ح خم ويوجد فوقها Fe Zn7 ح خ٧ كما يوجد الخارصين النقى على القمة أما التغطية بالقصدير فهى طريقة أخرى مشابهة ، ومع أن طبقة القصدير المنتجة أكثر لمعانا من طبقة الخارصين إلا أن قدرته الواقية أقل شأنا .

٤ طريقة الرش : Spraying

كثيرا مايتطلب إستعمال الخارصين فى المصنوعات الكبيرة الالتجاء إلى الرش وذلك بسحب مسحوق معدن سهل الانصهار من ماسورة الرشاش فى هواجهتها مع تغذيه الخارصين فى منطقة الحرارة العليا للهب الاكسيدروجين أو القوس

الكهربائى حيث يحدث التبخر والتكاثف فى شكل جزئيات صغيرة وعنـــدئذ يتعين آساسا العمل فى جو مختزل والأحدث الاحتراق .

٤ ـ الطرق الأخرى : تغطية الحديد أو الصلب بالخارصين .

أ ـ طريقة شيرارد sherardizing ويتطلب فى هذه التغطية التسخين لدرجة ٣٥٠ °م فى بوادق مغلقة محكمة التغليف بتراب الخارصين . فتتكون طبقـــة تغطى سطح المعدن مثل النوع الذى تم بطريقة الجلفنة السابقة ويتكون الخارصين النقى فى الخارج مع التدرج فى تركيب الطبقات السفلية .

ب ـ Colourizing ويتضمن تغطية الحديد بالألمنيوم . وهذا يتطلب التسخين إلى ١٠٠٠ °م فى مخلوط من الألومنيوم وأكسيده بنسب متساوية مـع إضافة كلوريد الامونيوم .

جـ ـ التغطية بالكروم Chromising يستعمل مخلوط من الكروم وأكسيـــد الألومنيوم ويسخن إلى درجة ١٣٠٠ °م تقريبا فى جو من الايدروجين فتكون طبقة من مخلوط الحديد والكروم .

د ـ التغطية غير المعدنية Nom – metallic

الطويات Paint وهى تتكون أساســا من زيت يجف بسهولة ومادة ملونة ويتحول الزيت المستعمل ببطء إلى طبقة راتنجية متينة ويرجـع هـــذا إلى الأكسـدة لا إلى التجفيف وأفضل مثل على ذلك زيت بذر الكتـان وفائدة المواد الملونة هو إعطاء الدهانات اللون المطلوب مع جعلها معتمة . وهى تعطى الغطاء صلابة وقوة وتمنع حدوث التشققات الصغيرة والفتحات .

ومواد التلوين هى فى العادة مركبات من معادن مختلفة :

أ ـ السلقون الأحمر ر$_{٣}$أ$_{٤}$ Pb_3O_4 Lead

ب ـ أبيض الرصاص وهى كربونات الرصاص القاعدية رك أ$_{٤}$ ٢٠ر (أيد)$_{٢}$ $Pb\ Co_3 . 2P\ (OH)_2$

جـ ـ أصفر الكروم وهى كرومات الرصاص ر كر أ$_{٤}$ $Pb\ CrO_4$

د ـ أبيض الزنك أكسيد الزنك (Zno) (خأ) وتمتاز مركبات الزنك عن مركبات الرصاص بأنها لاتسود بمركبات الكبريت وبكونها غير سامة مثل أبيض الرصاص .

هـ ـ أحمر الكروم كرومات الرصاص القاعدية ر كر أ$_{٤}$. ر (أيد)$_{٢}$ $Pb\ Cr\ O_4\ Pb\ (OH)_2$

وـ اكسيد الحديدالطبيعى ح$_{٢}$أ$_{٣}$والامبر ويتكون أساسا من أكسيدالحديد

ز ـ ازرق النحاس وهو كربونات النحاس القاعدية $Cu\ Co_3 . Cu\ [oH]_2$.ح ك أ$_{٣}$ نح (أيد)$_{٢}$

ح ـ أخضر النحاس وهو خلات النحاس القاعدية

$Cu\ [CH_3Co\ O]_2 . Cu\ [OH]_2$

فح (ك يد$_{٣}$ ك أأ)$_{٢}$ نح (أيد)$_{٢}$

ومن أهم أنواع مواد التلوين غيرالمعدنية هى الكربون والجرافيت لأعطاء اللون الأسود .

الورنيش : Varnishes ويستعمل كغطاء شفاف فوق البويات للوقاية من تغير لون السطح المصقول على النحاس والفضة وسبائكها مثال ذلك الراتنج الطبيعى الذى يكون على فروع الاشجار .

انواع الورنيش الكحولية : Spirit Varnishes الكحول المثيلى مذيب لبعض الراتنجات ـ وينتج نوعا آخر من الورنيش . والورنيش الحديث الذى يستعمل لطلاء أجسام السيارات يصنع من النتروسليلوز nitrocellulose أو خلات السليلوز Cellulose acetate المذابة في مخلوط من المحاليل المشتملة على خلات الأميل Amyl acetate .

ثالثا : السبائك المعدنية غير القابلة للصدأ :

أ ـ السبائك الغنية بالنحاس Copper rich alloys

هنـاك أمثلة عديدة على اضافة معادن أخرى إلى النحاس للحد أو تقليل التآكل أو الصدأ ولتحسين الخواص الميكانيكية .

١ ـ النحاس الأصفر Brasses وهى سبائك النحاس والخارصين .

٢ ـ البرونز bronze وهى سبائك النحاس والقصدير وكذلك الفوسفور برونز .

٣ ـ سبائك النحاس والألومنيوم aluminium bronze

٤ ـ سبائك النحاس والنيكل Nickel bronze

ب ـ السبائك الغنية بالحديد Iron rich alloys

يجعل الصلب أشد مقاومة للصدأ بخلطه بالكروم .

١ — صلب الكروم Chromium steel ويحتوى على ١٢–٢٥ ٪ كروم .

٢ — صلب الكروم والنيكل Nickel chromc steel ويحتوى على ٢٨ ٪ كروم ، ٨ ٪ نيكل .

وهذه لها خواص ميكانيكية أفضل من السابقة .

جـ – السبائك الغنية بالنيكل Nickel rich alloys

مثل معدن النقود Money metal ويحتوى على نحو ٦٨ ٪ نيكل ، ٢٨ ٪ نحاس ويستعمل فى رفاصات التربينات نظرا لمقاومته للبخار وكذلك يقاوم الصدأ الناشىء من الجو وتأثير الكثير من الأحماض .