

الفصل الرابع

الصدأ (التآكل) Corrosion

الصدأ ظاهرة كيميائية من شأنها تآكل المعادن أو اتلافها . وبذلك يتميز عن نوع آخر من التآكل erosion الذي يدل على الاستهلاك بالعوامل الميكانيكية . ويحدث الصدأ إما في شكل اتحاد مباشر مع الاكسجين وإما بالطرق الكهر كيميائية .

وقد وضعت لتفسير الصدأ نظريات مختلفة يمكن إجمالها فيما يلي .

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 في حسابها الدور الذي كثيرا ما يلعبه الماء وثاني أكسيد الكربون وغير ذلك من العوامل .

٢ - نظريته 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 . فإذا تكون غشاء واق متماسك فإن المعدن يكون غير قابل للصدأ .

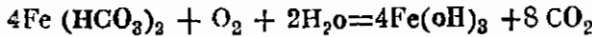
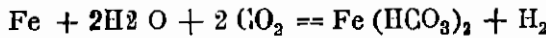
فمثلا الالمونيوم والكر وميوم تحافظ على لها نها في الهواء نتيجة لتكون أكسيد غير منظور يحول دون المزيد من التفاعل . وتساعد هذه النظرية على تفسير الاختلاف في القابلية للصدأ ولكنها لا تبين الطريقة التي يتم بها .

٣ - نظرية الحامض Acid Theory وهي تقوم على ثلاثة فروض تتناول العوامل اللازمة لأحداث وتكون الصدأ . هذه العوامل هي :

١ - الماء ٢ - الأكسجين ٣ - الحامض

ويعزى التآكل إلى ذوبان المعدن في الحامض وهو طبعاً حامض الكربونيك الذي نتج من ذوبان ثاني أكسيد الكربون الموجود في الجوفى الماء وثمة تغييرات أخرى كالأكسدة في الملح الذي يتكون على هذا النحو - لها اثرها في الرواسب الناتجة . هذا وكثيراً ما يساعد - الأكسجين على أكسدة الإيدروجين الذي 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 ثاني أكسيد الكربون والرطوبة ويخرج غاز الايدروجين حسب المعادلات الآتية :

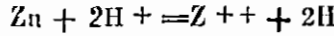
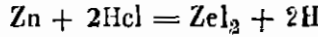


ولما كان الصدأ قد يحدث في غير وجود الاحماض كان ذلك يهدم النظرية . أى ان الحامض ليس أساسياً ولو انه يعجل بحدوث الصدأ . إذ ان الصدأ يحدث احياناً في محلول قلوئى بحت .

٤ - النظرية الكهروكيميائية : Electro Chemical Theory

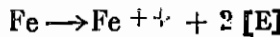
هذه النظرية هي المقبولة تماماً فهي تقول أن الصدأ مرده إلى وجود أيون الايدروجين في وجود المعدن .

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



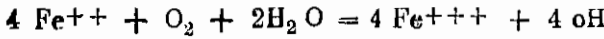
فاذا وذهبت قطعة من الخارصين النقي فى الحامض فهى لا تذوب ولكن إذا وضعت قطعة من البلاتين او معدن آخر بجانب الخارصين فان معدن الخارصين يذوب إذ يكون المعدن الثانى مع الخارصين والحامض بطاربه كهربائية. ويحتوى الخارصين التجارى على شوائب معادن اخرى . ومن ثم تكون الظروف اللازمة للذوبان فى الحامض متوافرة او تكون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

وفى الماء الطبيعى يوجد حامض الكربونيك الذى يعطى ايون الايدروجين ولو ان الايدروجين قد ينطلق فى شكل غاز وحينئذ يكون هناك احتمال حدوث إستقطاب وهنا تظهر اهمية الاكسجين إذ يعمل كمانع لهذا الاستقطاب بتجاوده مع الايدروجين متيحاذوبان المعدن وهو ما يفسر الحقيقة المشاهدة هى ان اللاوكسجين الذائب فى الماء اهمية فى تنشيط الصدا .



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

على سطح المعدن بقوة . وتنتج أيونات الحديد على القطب الموجب وتناقص بسرعة متحوّلة إلى حالة الحديد عند القطب الموجب بهل الأوكسجين وتكون النتيجة رسوب خليط من إيدروكسيد الحديدوز وإيدروكسيد الحديد التي تتحول بفعل ثاني أكسيد الكربون الموجود في الجو إلى بيكرينات الحديد . وهذا الخليط عبارة عن بقعة من الصدأ يتحول ماتحتها من حديد إلى قطب موجب ويستمر الذوبان كأيون الحديد ح⁺⁺



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

العوامل المؤثرة على الصدأ :

١ - الشوائب غير الذائبة في المعدن :

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

٢ - المركبات التي تتأين مثل كلوريد الصوديوم : [Na Cl]

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

القطب الموجب : تتجه أيونات الكلور إلى القطب الموجب حيث تفقد

شحنتها ثم تتفاعل مع الحديد مكونة كلوريد الحديدوز (FeCl₂) .

القطب السالب : تنطلق أيونات الصوديوم وتفاعل مع الماء مكونة ايدر كسيد الصوديوم والايديروجين . ويتحد الايديروجين مع الأوكسجين ، ويتحد ايدروكسيد الصوديوم المتكون مع محلول كلوريد الحديدوز فوق المعدن مكونا ايدر كسيد الحديدوز الذى يتأكسد بدوره إلى ايدر كسيد الحديدك .

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

٤ - أن حر كة الماء تحمل الأوكسجين إلى أسطح الأقطاب السالبة ويساعد هذا على إزالة نتائج التفاعل .

٥ - الجفاف والتبلل على التوالى .

منع الصدأ:

٢ - طبيعياً ٢ - صناعياً

١ - منع للصدأ طبيعياً :

أن المعادن كالألومنيوم والخرصين ذات مقاومة شديدة الصدأ لأنها كما قدمنا تكون غشاء من الاكسيد غير منظور وهذه 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 - منع الصدأ صناعياً :

١ - التغطية بالمعادن وبعض وسائلها هي :

الترسيب الكهربي (الطلاء بالكهرباء) Electro depositions

والطلاء المثالي هو الذي يكون أملساً متجانساً ومحكماً أي ملتصقاً تماماً .
ومن الأهمية بمكان تنظيف وتلميع ما يراد طلاؤه للحصول على نعومة وتماسك
الطلاء .

أ - إزالة قشرة الأكسيد من الحديد والصلب اللذين تكونت عليها أثناء
التسخين أو التدوير أو التشكيل ممكنة بغمسها في محلول حامض الأيديروكلوريد
أو الكبريتيك .

ب - إزالة الشحم ذات أهمية قصوى وتم هذه الإزالة بالقلويات أو بفعل
البنزين والبتروول ولنبحث الآن طلاء المعادن على اختلافها بالكهرباء .

١ - النيكل : Nickel

يرسب النيكل من محلول محتوي على كبريتات النيكل أو أحيانا على
كبريتات النيكل النوساديرية أما المعادن التي يغلب أن تكون مطلية بالنيكل فهي
النحاس والحديد والقصدير والرصاص والخارصين .

٢ - النحاس Copper

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

٣ - الكروم Chromium

عندما تكون الحاجة ماسة إلى الاحتياط الكلي ضد تآكل الحديد والصلب

أو صداء فيبطن المعدن بالنيكل ثم بنحاس يليه النيكل ثم الكروم ويرسب الكروم أما مباشرة أو بالطرق العادية . وعندما يكون المطلوب لعان السطح إلى جانب الوقاية من التآكل فيتعين عمل بطانة من النيكل أولا . أما المحلول المناسب لذلك هو الذى يحتوى على حامض الكروميك كرام مع $\frac{1}{2}$ حامض كبريتيك يذم كـ أ - الذائبة فى أربعة أمثال وزنها ماء فى درجة حرارة 40° م .

طريقة الغمس الساخنة : Hot dip Process

تستعمل هذه الطريقة لتغطية - الحديد والصلب بالقصدير والخارصين . وأكثر أمثلة هذه الطريقة شيوعا هى جلفنة الحديد و Galvanizing وفيها يغمس المعدن بعد تنظيفه فى خارصين منصهر فى درجة 460° م ويغطى سطح المعدن المنصهر بطبقة من كلوريد الأمونيوم لمنع التآكسد وهذه الطريقة غير قاصرة على إحداث طبقة من الخارصين منفصلة تماما من الحديد ولكن يحدث إتحاد بين المعدنين إلى حد ما يساعد على التماسك والالتصاق . هذا وتتكون تحت السطح بلورات تركيبها يعبر عنه $Fe Zn_8$ ح خ_٦ ويوجد فوقها $Fe Zn_7$ ح خ_٧ 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 ما يتطلب إستعمال الخارصين فى المصنوعات الكبيرة الالتجاء إلى الرش وذلك بسحب مسحوق معدن سهل الانصهار من ماسورة الرشاش فى هواجتهم مع تغذية الخارصين فى منطقة الحرارة العليا للهب الاكسيدروجين أو القوس

الكهربائي حيث يحدث التبخر والتكاثف في شكل جزئيات صغيرة وعندئذ يتعين أساسا العمل في جو مختزل والأحدث الاحتراق .

١ - الطرق الأخرى : تغطية الحديد أو الصاب بالخارصين .

أ - طريقة شيرارد Sherardizing ويتطلب في هذه التغطية التسخين لدرجة ٣٥٠ م° في بواشق مغلقة محكمة التغليف بتراب الخارصين . فتتكون طبقة تغطي سطح المعدن مثل النوع الذي تم بطريقتة الجلفنة السابقة ويتكون الخارصين النقي في الخارج مع التدرج في تركيب الطبقات السفلية .

ب - Colourizing ويتضمن تغطية الحديد بالالمنيوم . وهذا يتطلب التسخين إلى ١٠٠٠ م° في مخلوط من الألومنيوم وأكسيده بنسب متساوية مع إضافة كلوريد الامونيوم .

ج - التغطية بالكروم Chromising يستعمل مخلوط من الكروم وأكسيد الألومنيوم ويسخن إلى درجة ١٣٠٠ م° تقريبا في جو من الايدروجين فتتكون طبقة من مخلوط الحديد والكروم .

د - التغطية غير المعدنية Non - metallic

الدهانات Paint وهي تتكون أساسا من زيت يجف بسهولة ومادة ملونة ويتحول الزيت المستعمل ببطء إلى طبقة راتنجية متينة ويرجع هذا إلى الأكسدة لا إلى التجفيف وأفضل مثل على ذلك زيت بذر الكتان وفائدة المواد الملونة هو إعطاء الدهانات اللون المطلوب مع جعلها معتمة . وهي تعطي الغطاء صلابة وقوة وتمنع حدوث التشققات الصغيرة والفتحات .

ومواد التلوين هي في العادة مركبات من معادن مختلفة :

أ - السلقون الأحمر $Pb_3 O_4$ Lead

ب - أبيض الرصاص وهي كربونات الرصاص القاعدية $PbCO_3$ ر ٢٠

(أيد) $PbCO_3 \cdot 2P(OH)_2$ ر

ج - أصفر الكروم وهي كرومات الرصاص $PbCrO_4$ ر كر أ

د - أبيض الزنك أكسيد الزنك (Zno) (خأ) وتمتاز مركبات الزنك عن

مركبات الرصاص بأنها لاتسود بمركبات الكبريت وبكونها غير سامة مثل أبيض الرصاص .

هـ - أحمر الكروم كرومات الرصاص القاعدية $PbCrO_4$ ر (أيد) ر

$PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$

و - أكسيد الحديد الطبيعي ح أ_٢ والامبر ويتكون أساسا من أكسيد الحديد

ز - أزرق النحاس وهو كربونات النحاس القاعدية $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

بج ك أ_٢ فح (أيد) ر

ح - أخضر النحاس وهو خلات النحاس القاعدية

$Cu[CH_3COO]_2 \cdot Cu(OH)_2$

فح (ك يد) ك أ_٢ فح (أيد) ر

ومن أهم أنواع مواد التلوين غير المعدنية هي 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 الطبيعي الذي يكون على فروع الاشجار .

انواع الورنيش الكحولية : Spirit Varnishes الكحول المثيلي مذيب لبعض الراتنجات - وينتج نوعا آخر من الورنيش . والورنيش الحديث الذي يستعمل لطلاء أجسام السيارات يصنع من النيتروسيليلوز nitrocellulose أو خللات السيليلوز Cellulose acetate المذابة في مخلوط من المحاليل المشتملة على خللات الأميل Anyl acetate .

ثالثا : السبائك المعدنية غير القابلة للصدأ :

أ - السبائك الغنية بالنحاس Copper rich alloys

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

١ - النحاس الأصفر Brasses وهي سبائك النحاس والخارصين .

٢ - البرونز bronze وهي سبائك النحاس والقصدير وكذلك الفوسفورونز-

٣ - سبائك النحاس والألومنيوم aluminium bronze

٤ - سبائك النحاس والنيكل Nickel bronze

ب - 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 chrome steel ويحتوى على ٢٨ ٪ كروم ، ٨ ٪ نيكل .

وهذه لها خواص ميكانيكية أفضل من السابقة .

ج - السبائك الفنية بالنيكل Nickel rich alloys

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