التآكـــــــــــــــــل في الصناعات الكيميائيه

يعرف التأكل (Corrosion) بانه إنحلال المعدن بسبب تفاعله مع الوسط المحيط له (عوامل كيميائية) او تاكله نتيجة الاحتكاك او غيره (عوامل ميكانيكيه).

إن التآكل من العوامل بالغة الأهمية في الصناعات الكيميائيه ، حيث أنه السبب الرئيسي للكثير من المتاعب التي تجابه عمليات التشغيل في خطوط الأنتاج لتلك الصناعات وهو غالبا المسؤول عن الأعطال وتوقف الأنتاج ، ولعل من الواجب الآن إعادة التأكيد مرة أخرى على أن كافة الفلزات والسبائك معرضة لعملية التآكل ولا توجد مادة بعينها تكون مناسبة لكافة التطبيقات والأستخدامات وفي منأى عن التآكل ، فعلى سبيل المثال فلز الذهب والمعروف بمقاومته المتميزة للتآكل الجوي نجد أنه سريع التآكل والذوبان إذا ما تلامس مع الزئبق عند درجات الحرارة الأعتيادية ، وعلى العكس من ذالك نجد أن فلز الحديد لا يتأثر بفعل الزئبق ولكنه سرعان ما يصدأ في الهواء الجوي .

إن الأضرار التي يسببها التأكل عديدة وجميعها ذات مردود إقتصادي سيء ، ومن هذه الاضرار.

a) تغير الابعاد وفقدان الخواص الميكانيكية : يؤدي التأكل إلى فقدان الوزن بسبب انحلال المعدن وبالتالي إلى تغير أبعاده ، لذلك تعطى في الغالب بعض السماحات للتأكل (Corrosion Allowance) عند وجوده وعند التصميم وتكون هذه السماحات أكبر سمكاً في الأوساط التي يكون فيها معدلات التآكل عالية منها في الأوساط التي يكون فيها معدلات التآكل منخفضة . ولتغير أبعاد القطعة المعدنية بسبب التآكل تأثير في الخواص الميكانيكية ، حيث تقل قابليتها لتحمل الأحمال الخارجية ، أي تزداد قابليتهاا للتشويه اللـــــــــدن (Plastic Deformation) والتشويه المرن Elastic Deformation .إن إستخدام المعدن في أوساط مساعدة على التآكل يؤدي إلى انخفاض قيم العديد من الخواص الميكانيكية وخصوصاً مقاومة المعدن للكلال (Fatigue Strength) ونشوء التشققات (Cracks) التي تؤدي إلى حصول الكسر الهش السريع. (Fast Fracture)

b) .المظهر : يتأثر مظهر المعدن بدرجة كبيرة عند إصابته بالتآكل حيث يظهر المعدن دائماً بمظهر سيىء .

c) الأضرار الإقتصادية بسبب الإجراءات الوقائية : إن الأضرار الإقتصادية الناتجة عن التأكل عديدة ومهمة , ومنها توقف المصانع عن العمل توقف غير مبرمج . كذلك فإن حصول التآكل يؤدي إلى ارتفاع كلف الصيانة الدورية حيث يتطلب في كثير من الحالات تبديل الجزء المعدني التالف بجزء جديد آخر .

d) تلوث المنتجات : إن نواتج التأكل تؤدي إلى تغيير الطبيعة الكيميائية للوسط ، أي تلوثه وفي الغالب يكون ذلك غير مرغوب فيه , حيث أن المتطلبات التجارية هي الحصول على منتج نقي ذي مواصفات محددة وخالي من التلوث .

e) فقدان السلامة : يؤدي التآكل أحياناً أو في كثير من الأحيان إلى حصول كوارث إذا لم تتخذ الإجراءات الواقائية الكفيلة بإيقافه أو الحد منه فمثلاً التعامل مع المواد الخطرة مثل الغازات السامة والحوامض المركزة والمواد القابلة للإشتعال والمواد المشعة والمواد الكيميائية أضافة الى اعتبارات السلامة الصحية مثل تلوث ماء الشرب بسبب تآكل الأنابيب أو خزانات المياه .

لماذا يحدث التآكل

تتآكل السطوح الحديدية للهياكل المعدنية والانابيب والمعدات الحديدية عموما عند تماس سطوحها بالتربة او الماء نتيجة لحدوث تفاعلات كيمياوية مصحوبة بسريان الالكترونات (اي سريان للتيار الكهربائي).
يحدث تآكل عند وجود الرطوبة .على سبيل المثال عندما يتعرض الحديد إلى الهواء الرطب ، فإنه يتفاعل مع الأكسجين لتكوين الصدأ.

$$Fe_2O_3.XH_2O$$

كمية الماء التي تكون مع الحديد Fe^{+++}(Ferric oxide) معقدا" يختلف كما مشار اليه بالحرف (X) أعلاه . حيث أن كمية الماء الموجوده تحدد لون الصدأ , والتي قد تختلف من الأسود الى الأصفر الى البرتقالي البني . تكوين الصدأ هو عمليه معقده جدا" , والتي يعتقد بأنها تبدأ مع أكســـــدة أيونات الحديد (Fe^{+2})

$$Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2e^-$$

وأن كل من الماء والأوكسجين هما اللذان يحددان تسلسل التفاعل المقبل . أيونات الحديد (+2) تتأكسد على شكل أيونات الحديد (+3) .

$$Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + 1e^-$$

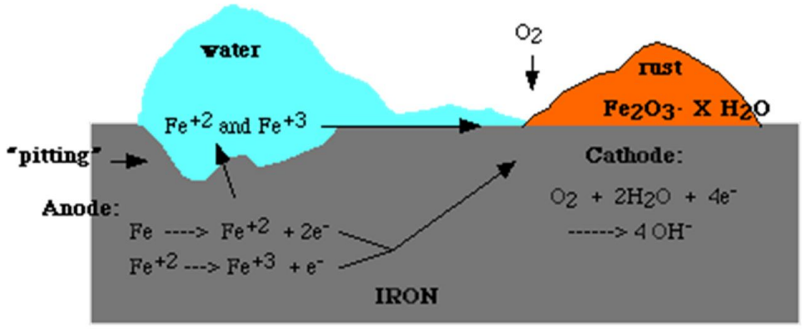
الالكترونات التي يتم الحصول عليهم من خطوات الأكسده تستخدم لاختزال الأوكسجين كما موضح :

$$O_{2\,(g)} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

أيونات الحديد (+3) تتحد مع الأوكسجين لتكوين الأوكسيد الرطب على شـــكل صدأ أوكسيد الحديد (III) وبكميات مختلفه من الماء . المعادله العامه لتكوين الصدأ على النحو التالي :-

$$4Fe^{+2}_{(aq)} + O_{2\,(g)} + [4+2X\ H_2O_{(l)}] \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot XH_2O_{(s)} + 8H^{+}_{(aq)}$$

تكون الصدا يمكن أن يحدث ويمتد بعيدا" عن المكان الفعلي للتأكل كما موضح في الشكل أدناه , هذا ممكن بسبب الالكترونات الناتجه من الأكسده الأوليه للحديد وأيوناته من جهه وأنتشاره من خلال طبقة الماء من جهة أخرى وبالتالي التمدد الى أبعد نقطه من سطح المعدن وبوجود الأوكسجين المتاح . نتائج هذه العمليه هي بمثابة خلية كهروكيميائيه يكون فيها الحديد أنودا" وغاز الأوكسيجن كاثودا" والمحلول المائي للايونات هو جسر ملحي



هنا يتم أشراك حسابات جزئيات الماء لكون الصدأ يحصل بسرعه كبيره وفي ظروف رطبه مقارنة بالبيئه الجافه مثل الصحراء مثلا" . هنالك عدة عوامل تؤثر على سرعة التأكـــل , على سبيل المثال وجود الملح على سطح الحديد يعزز من الصدأ , ويرجع ذلك الى حقيقه أن الأملاح الذائبه تزيد من التوصيل للمحلول المائي المتكون على سطح المعدن ويعزز كذلك من سرعة التأكل الكهروكيميائي , وهذا هو أحد الأسباب التي تجعل الحديد أو الصلب يميل إلى التآكل بسرعة أكبر بكثير عندما يتعرض للأملاح .

1. أنواع ونظريات التآكـــــــــــــــــــــــل

واحده من نظريات التآكـل الكهروكيميائي

التآكل الكهروكيميائي يشمل تفاعلات نصفي الخليه : تفاعلات الأكسده على الانود وتفاعلات الأختزال على الكاثود . عند تأكل الحديد في الماء يحصل قريبا من الرقم الهيدروجيني المتعادل (≈ 7) . يمكن تمثيل تفاعلات نصف الخليه على النحو التالي :-

Anode reaction: $2Fe => 2Fe^{2+} + 4e^-$

Cathode reaction: $O_2 + 2H_2O + 4e^- => 4OH^-$

من الواضح هناك تفاعلات أنوديه وكاثوديه لسبائك مختلفه تتعرض لمختلف البيئات ، وهذه تفاعلات نصف الخليه تحدث ابتداءا بالانودات والكاثودات المجهريه التي تغطي سطوح التأكل . الانودات والكاثودات المجهريه تؤدي الى التأكل المضر مع مرور الوقت .

هنالك احد عشر أليــه للتأكــل وهي :-

a) التأكل العام أو المنتظم (General or uniform corrosion)

اختلافات في الجهد الكهربائي يحدث على سطح قطعه من المعدن بسبب الاختلاف بالتراكيب الكيميائيه ، اختلاف الاطوار ، البروده وبالتالي تكون خلايا تأكليه واحده مع الانود والاخرى مع الكاثود ، ويستمر التأكل الى ان يستهلك المعدن وتتكون طبقة الصدأ على السطح .

b) تأكـل تنقــري (pitting corrosion)

في هذا النوع من التآكل تتكون نُقَر (Pits) على أجزاء من سطح المعدن دون غيرها. هذه النقر ربما تكون صغيرة- وهو الغالب- أو كبيرة، وربما تكون عميقة أو سطحية. كما أن هذه النقر قد تكون متباعدة الواحدة منها مفصولة عن الأخرى أو تكون ذات كثافة عالية ومتقاربة جداً بحيث يظهر سطح المعدن خشناً جداً. وهذا النوع يعد من أكثر أنواع التآكل خطورة، وذلك لكونه يؤدي إلى حصول الفشل في الأجزاء المعدنية بثقبها دون فقدان شيء يذكر من وزنها وكذلك لكونه يصعب قياس درجة حدته كمياً. كما أنه يصعب توقعه بالقياسات المخبرية لاختلاف عمق وعدد النقر التي تتكون في كل مرة تحت ظروف متشابهة، ومثال هذا النوع من التآكل: هو تآكل المعادن من النوع (النشط- الخامد) مثل: الألمنيوم والصلب المقاوم (Stainless Steel) في محاليل الهالوجينات. وهذا النوع يحدث عادة باتجاه الجاذبية ونادراً ما يحدث في الاتجاه المعاكس لها.

c) تآكل الشقوق الأجهادي (Stress- corrosion cracking)

ينشأ هذا التأكل نتيجة لبعض التأثيرات الناتجه جراء اللحام أو المعالجه الحراريه . وهذا التأكل محدد لمعدن معين ، وابسط مثال على هذا النوع من التأكل هو الفولاذ 316 المقاوم للصدأ في البيئات البحريه الذي يفشل في مقاومته لتأثيرات التأكـــل ، نتيجة الشده التي يتعرض اليها بسبب هذه التأثيرات .

d) التأكل المجهد (corrosion fatigue)