

دراسة تأثير الملوحة ودرجة الحرارة على معدل تآكل الحديد الصلب

*أبو بكر الشريف، فاطمة التوهامي، مريم يوسف، منال اوحيدة

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة سبها، ليبيا

البريد الإلكتروني: abu160@hotmail.com

ملخص البحث

يعتبر التآكل من أبرز المشاكل التي تعاني منها الكثير من المنشآت والقطاعات مما ينجم عنه تكاليف اقتصادية ضخمة تتمثل بالإنخفاض في الكفاءة والأداء وبالتالي إنخفاض في الإنتاج وخسائر أخرى يصعب تحديدها في المنازل، وسائل النقل، الجسور، المباني ووسائل إنتاج الطاقة ومنشآت النفط والغاز. في هذه الدراسة استخدمت طريقة الفقد في الوزن لحساب معدلات تآكل الحديد المغمور في أوساط مائية طبيعية مختلفة الملوحة (ماء الشرب، ماء البحر، خليط من ماء الشرب وماء البحر) لفترات زمنية مختلفة (60- 240 دقيقة) وتحت تأثير درجات حرارة (20, 30, 40 °C). كما تمت دراسة تأثير إضافة مركب بنزوات الصوديوم بتركيز مختلفة ليعمل كمثبط لتآكل الحديد الصلب في الأوساط المائية المستخدمة. أظهرت النتائج المتحصل عليها إن جميع الأوساط أدت إلى لتآكل الحديد بنسب متفاوتة وكان معدل التآكل في ماء البحر هو الأعلى ($12-22 \text{ mg.cm}^2.\text{min}^{-1}$). وتشير النتائج أيضاً إلى أن سرعة التآكل لجميع نماذج الحديد تزداد عند درجة الحرارة 30 °C، ووجد أن حركيات التآكل لسلوك نماذج الحديد يخضع بصورة عامة لمعادلة أرهينيوس. كما أظهرت النتائج فعالية مركب بنزوات الصوديوم كمثبط لتآكل الحديد بنسب متفاوتة وصلت إلى 100% للوسط المائي العذب عند استخدام تراكيز منخفضة ($0.004-0.008 \text{ mol/L}$). بينما تراوحت باقي النسب للأوساط المائية الأخرى من 65 إلى 94%.

الكلمات المفتاحية: معدل التآكل، الحديد الصلب، بنزوات الصوديوم

1. المقدمة

يُعتبر التآكل من أهم المشاكل الرئيسية التي تواجه الصناعة، وهو الفشل الذي يصيب سطح الأجزاء المعدنية بفعل الوسط الذي يعمل فيه وفعل الوسط هذا يؤدي إلى حصول التآكل سواء من حيث حجم الأضرار التي يسببها نتيجة تلف الأجزاء المعدنية وفشلها وما ينجم عنه من توقفات وتكاليف إصلاح وصيانة، أو من حيث حجم التكاليف المصروفة على الحماية من التآكل والحد منه بأساليب ووسائل متنوعة مثل تغيير التصميم أو استعمال معادن وسبائك عالية التكاليف أو الطلاء بمواد عضوية وغيرعضوية مختلفة أو استخدام أسلوب الحماية الانودية أو الكاثودية. ظاهرة التآكل ظاهرة مألوفة حيث نشاهد بكثرة أجزاء فولاذية وقد أصابها الصدأ وخصوصاً تلك التي تتعرض إلى عوامل مساعدة على التآكل مثل الجو الرطب وجو المناطق الصناعية وأمثلة ذلك عديدة منها تآكل الأنابيب المدفونة في التربة مثل أنابيب المياه المنزلية وأنابيب نقل الزيت والغاز. ويُعرف التآكل بأنه جميع العمليات التي تزال بها ذرات أو جزيئات سطح المعدن بسبب تفاعله تفاعلاً كيميائياً أو كهروكيميائياً مع الوسط الذي يتعرض له. هناك عدة أنواع للتآكل منها التآكل المنتظم [1]، التآكل الفيزيائي، التآكل بالتنقيط، التآكل الجلفاني، التآكل الإجهادي، التآكل الكهروكيميائي وهذا الأخير يحصل في المحاليل الألكتروليتية حيث تتضمن تفاعلات كهروكيميائية يحدث بها إنتقال إلكترونات من منطقة على سطح المعدن تتحرر منها هذه الألكترونات تسمى الأنود إلى منطقة أخرى تستهلك فيها هذه الألكترونات تسمى الكاثود. بما إن انتقال الكهربية على سطح المعدن يتم عن طريق سريان الألكترونات فأن سريان هاذين التيارين في الوقت ذاته تصاحبه عملية تآكل [2].

الصدأ عملية كهروكيميائية تحدث عندما يتعرض الحديد للهواء الرطب حيث يتفاعل مع اكسجين الهواء لتشكل أكسيد الحديد الثلاثي في وسط مائي توفره الرطوبة مما يؤدي الى تشكل خلية كهروكيميائية يمثل فيها معدن الحديد (الانود) وغاز الأكسجين (الكاثود). يعتمد معدل تآكل معدن معين في وسط ما على عوامل عديدة غالباً ما تكون غير ثابتة منها: موقع المعدن في سلسلة قوة الدفع الكهربائي، الحالة الميتالورجية، حالة السطح، تأثير الزمن، مكونات وسط التآكل، درجة الحرارة. لارتفاع درجة الحرارة تأثير مباشر على زيادة سرعة التفاعلات المؤدية الى حصول التآكل، اي ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة معدل التآكل في حالات عديدة، ويمكن ان يكون لارتفاع درجة الحرارة تأثيرات أخرى غير مباشرة تؤثر بشكل مختلف على معدل التآكل (تزيده أو تقلله) [3]. كما ان للأملاح دوراً مهماً للتأثير على معدل تآكل المعادن، حيث يؤدي وجود الأملاح إلى زيادة معدل التآكل وتقليله أحياناً أخرى. إن أهم الأملاح التي يمكن أن يحتويها الماء هي الكلوريدات بالإضافة لوجود أملاح الكالسيوم التي يزداد ترسيب طبقاتها على سطح المعدن عند زيادة درجة الحرارة. كما أن الأكسجين المذاب وثاني أكسيد الكربون المذاب في الماء وبعض الشوائب الأخرى لها تأثير واضح على معدل التآكل [4]. وبشكل عام فإن معدل تآكل الحديد في المحاليل المائية عند درجات الحرارة الاعتيادية يعتمد بشكل كبير على كمية الأكسجين المذاب [5]. يُعد ماء البحر في كثير من الأحيان من الأوساط القاسية المؤدية الى تآكل العديد من المعادن وهذا يعود الى النسبة العالية من الكلوريدات، حيث أن احتواء الماء على أيونات الكلور يمكن أن يؤدي الى تحطيم طبقة الخمد الواقية التي تتكون على سطوح بعض المعادن وفي منطقة معينة على هذا السطح مما يؤدي الى حصول تآكل موضعي في هذه المناطق. المياه الطبيعية قد تكون ذات طبيعة متوازنة أو مستقرة أو ذات طبيعة ترسيبية أو عدوانية ويمكن تشخيص طبيعتها بعدة طرق منها طريقة رينار وطريقة تيلمان وطريقة فرانكلين وطريقة لانجلير وجميع هؤلاء العلماء اعتمد في تقييم خواص الماء على حساب تركيز أيونات الكالسيوم والبيكربونات وكمية الاملاح الكلية الذائبة ودرجة الحرارة. تُعتبر طريقة رينار وطريقة لانجلير من أكثر الطرق المستخدمة في تقييم مواصفات المياه [6]. من الطرق المفيدة للحماية أو التقليل من عملية تآكل المعدن هي اضافة مادة الى الوسط المائي الملامس لسطح المعدن لتعمل على تثبيط تفاعلات التآكل وبالتالي تقليل معدل التآكل [7]. تناولت العديد من البحوث دراسة الخواص البنائية لانواع عديدة من المثبطات العضوية وتأثيرها على كفاءة التثبيط [8-12] وبذلك اصبح استخدام المركبات الطبيعية الغير سامة و الصديقة للبيئة مرغوبة بشكل كبير في الصناعة. في هذه الدراسة تم تقدير بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأوساط مائية طبيعية مختلفة الملوحة استخدمت في غمر نماذج من الحديد الصلب (مصنع مصراتة-ليبيا). استخدمت طريقة الفقد في الوزن لحساب معدلات تآكل الحديد تحت تأثير درجات حرارة و أزمنة مختلفة. كما تمت دراسة تأثير إضافة مركب بنزوات الصوديوم بتركيز مختلفة ليعمل كمثبط لتآكل الحديد الصلب في الأوساط المائية المستخدمة.

2. المواد والطرق

الكيمائيات والأجهزة المستخدمة

جميع الكيمائيات المستخدمة في هذه الدراسة من إنتاج شركة MERCK الألمانية وشركة BDH البريطانية ومن أهم المواد والأجهزة المستخدمة هي أسيتون، بنزوات الصوديوم، جهاز حمام مائي شركة (Clifton)، جهاز قياس الأس الهيدروجيني (p^H meter) شركة Orion4star الأمريكية، جهاز الموجات فوق صوتية (Branson, 2510)، ميزان حساس (Mettler Toledo).

جمع وتجهيز العينات

استخدمت في هذا البحث نماذج من سبائك الحديد الصلب تم الحصول عليها من مصنع الحديد والصلب . مصراتة . ليبيا. تم جمع 10 لتر من مياه البحر الساحلية، تاجوراء . طرابلس . ليبيا بتاريخ 25.1.2016، كما تم جمع 10 لتر من مياه الشرب من منطقة الناصرية طريق المطار. ليبيا بتاريخ 14.2.2016

قطعت نماذج الحديد على شكل اسطوانات ذات أبعاد (40mm طول × 10 mm قطر)، تم تنعيمها باستخدام ورق صنفرة متدرج الخشونة. غُسلت جميعها بالماء المقطر وتم تنظيفها بالاسيتون باستخدام جهاز الموجات فوق الصوتية. بعد عملية التجفيف تم حساب أقطار نماذج الحديد باستخدام القدمة ذات الورنية (رقمية) وتم حساب المساحة السطحية باستخدام العلاقة التالية:

$$A = 2\pi^2 + 2\pi r l$$

حيث: A المساحة السطحية للنموذج (cm²)، r نصف قطر نموذج الحديد cm، l طول عينة الحديد cm
وُزنت النماذج باستخدام ميزان حساس وبعد تسجيل أوزان النماذج تم وضعها بمجفف لحمايتها من الظروف الجوية.

تحضير الأوساط المائية المستخدمة في الغمر

استخدمت في هذه الدراسة أربعة أوساط مائية مختلفة الملوحة حيث تم خلط عينة من ماء البحر بماء الشرب للحصول على ملوحة 15 و25.

جدول رقم (1): رموز الأوساط المائية المستخدمة في الدراسة ومقدار ملوحتها.

الوسط المائي	رمزه	قيمة الملوحة
الماء العذب	WN	0.1
ماء البحر	SW1	35
ماء عذب+ماء البحر	SW2	25
ماء عذب+ماء البحر	SW3	15

حساب معدل التآكل

استخدمت طريقة الفقد في الوزن [13] لقياس معدل تآكل الحديد حيث تم غمر نماذج الحديد في 50mL من مياه الغمر مختلفة الملوحة عند درجات حرارة (20°C، 30، 40) وتم أخذ أوزان نماذج الحديد بواسطة ميزان حساس قبل وبعد غمرها في تلك المحاليل لفترات زمنية محددة (60، 120، 180، 240 دقيقة). تم إخراج نماذج الحديد من المحاليل وتنظيفها بالماء والأسيتون وجففت ثم وُزنت. تم حساب التغير في الوزن لوحدة المساحة وتم حساب معدل التآكل من القانون التالي: [14]

$$CR = \frac{\Delta W}{A \cdot t}$$

حيث: CR معدل تآكل الحديد (mg.cm⁻².min⁻¹)، ΔW الفرق في الوزن (mg)، A المساحة السطحية (cm²)، t زمن التعرض (الغمر) بالدقيقة.

حساب كفاءة التثبيط

استخدمت بنزوات الصوديوم (C₆H₅COONa) بتركيزات مختلفة (0.008 M, 0.004, 0.02, 0.017, 0.013) لتعمل كمادة مثبطة عند درجة حرارة 30°C ولمدة 180 دقيقة. تم حساب كفاءة التثبيط IE من العلاقة التالية [15]

$$IE \% = \frac{(CR_0 - CR_i)}{CR_0} \times 100$$

IE كفاءة التثبيط، CR₀ معدل التآكل في غياب المثبط، CR_i معدل التآكل في وجود المثبط

3. النتائج والمناقشة

1.3. معدل تآكل الحديد المغمور في الأوساط المائية مع تغير درجة الحرارة والزمن

تم دراسة معدلات التآكل لنماذج الحديد الصلب في أوساط مائية مختلفة الملوحة خلال زمن تعرض من 60-240 دقيقة عند

درجات الحرارة 20°C، 30، 40 فكانت معدلات التآكل بالترتيب التالي WN>SW2>SW3>SW1

من الشكل 1 (A,B,C) نلاحظ ان معدلات تآكل نماذج الحديد في ماء البحر كانت الأعلى مقارنةً بمعدلات التآكل في الماء العذب، ويُعزى ذلك إلى أن الماء المالح يعد وسطاً نشيطاً في التفاعل الكهروكيميائي، إذ تعمل الأملاح المذابة فيه ولاسيما الكلوريدات منها على نشر التفاعل في معظم المساحات السطحية من خلال التوصيل الكهربائي لهذه الأملاح، كما أن تركيز أيونات الكلوريد (Cl⁻) في ماء

البحر أكثر مما هي عليه في الماء العذب والمياه المخلوطة لاحتواء ماء البحر على الملح المتمثل بكلوريد الصوديوم الذي يزيد من تركيز ايونات الكلوريد، إذ تعمل أيونات الكلوريد على تقليل المقاومة النوعية لوسط التآكل من خلال زيادة التوصيل الكهربائي فيه ليصبح وسط التآكل أشد تأثيراً في نماذج الحديد الصلب المستخدم مما يؤدي إلى زيادة معدلات التآكل، ومن ثم تقليل مقاومة التآكل بسبب الانتشار الكبير للتفاعل الكهروكيميائي على المساحات السطحية المعرضة لوسط التآكل. نستنتج من خلال النتائج أن معدلات التآكل تختلف من وسط إلى آخر حسب طبيعة وسط التآكل وشدة تأثيره [16].

2.3. تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

الجدول رقم (2) يبين قيم طاقة التنشيط المحسوبة والتي قادت تفاعل التآكل إلى مواقع تكون فيها قيم طاقة التنشيط عالية مسببة بذلك خفض سرعة تفاعل التآكل خاصة للنموذج المغمور في الوسط المائي WN و SW2. بينما نلاحظ انخفاض قيم طاقة التنشيط للنموذج المغمور في الأوساط SW1, SW3 والذي أدى إلى ارتفاع معدلات التآكل.

جدول رقم (2): يوضح قيم طاقة التنشيط لأوساط مائية مختلفة الملوحة

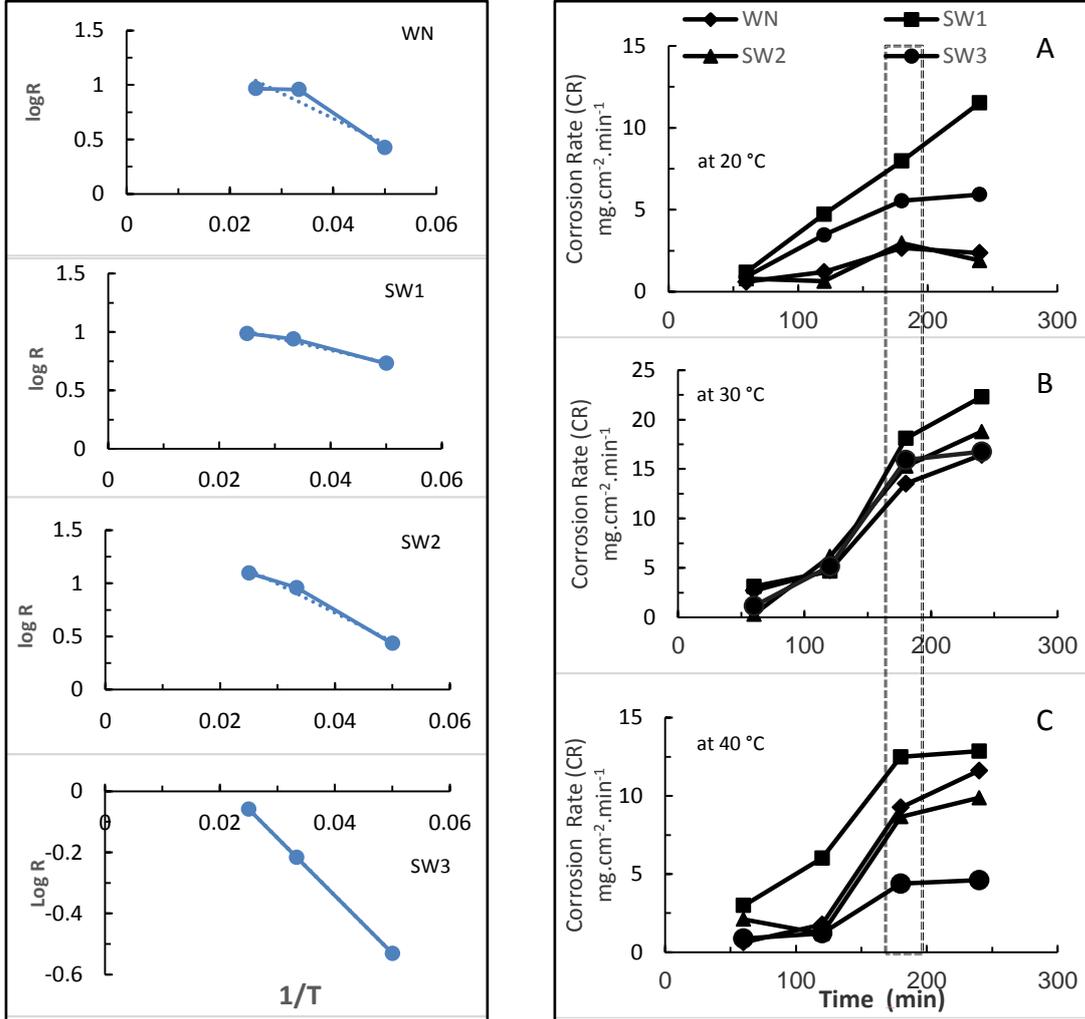
SW3	SW2	SW1	WN	الأوساط المائية
157.1	176.2	87.5	192.2	طاقة التنشيط Ea (KJ/mol.K)

3.3. كفاءة تثبيط لمركب بنزوات الصوديوم

أظهرت النتائج فعالية بنزوات الصوديوم كمثبط لتآكل الحديد الصلب في الأوساط المائية المختلفة. أعلى كفاءة تثبيط عند التراكيز 0.004 و 0.009 لوسط الماء العذب WN و 0.017 لوسط الماء الخليط SW2 (جدول 3).

جدول رقم (3) كفاءة تثبيط بنزوات الصوديوم لعملية التآكل في أوساط مائية مختلفة الملوحة

IE%SW3	IE%SW2	IE%SW1	IE% WN	Con.(mol/L)
94.47	82.58	75.15	100	0.0043
94.20	75.63	90.23	100	0.0087
82.29	65.52	94.9	82.14	0.0130
71.67	100	90.04	88.68	0.0173
94.58	70.47	75.11	84.84	0.0217



شكل رقم (1): معدلات التآكل في أوساط مائية مختلفة عند درجات حرارة وازمنة مختلفة. شكل رقم (2): أرهينيوس $\log R$ مقابل $1/T$ لتآكل عينة الحديد في اوساط مائية مختلفة الملوحة.

4. الخاتمة والتوصيات

في نهاية هذا العمل يمكن ان نختم بالنقاط التالية:

- معدلات تآكل الحديد الصلب تختلف باختلاف وسط التآكل، وقد بينت النتائج أن معدلات التآكل في ماء البحر كانت الأعلى مقارنةً بمعدلات التآكل في بقية الأوساط.
- يزداد معدل التآكل بزيادة زمن التعرض ودرجات الحرارة 20°C و 30°C وينخفض عند درجة الحرارة 40°C .
- أقل طاقة تنشيط كانت لماء البحر حيث كان هناك إرتفاع ملحوظ لمعدل التآكل بينما أعلى طاقة تنشيط كانت لماء الشرب حيث كان معدل التآكل منخفض.
- أعلى معدل للتآكل كان عند زمن التعرض 180 دقيقة.
- أظهرت النتائج فعالية بنزوات الصوديوم كمثبط لتآكل الحديد الصلب في الأوساط المائية المختلفة. أعلى كفاءة تثبيط عند التراكيز 0.004 و 0.009 لوسط الماء العذب WN و 0.017 لوسط الماء الخليط SW2

كما نوصي بالاتي:

- حماية الحديد من التآكل وذلك باستخدام مواد عازلة للحرارة والرطوبة وكذلك استخدام مواد مثبطة للتآكل خاصة عند استخدام الحديد في اوساط مائية عالية الملوحة.
- استكمال هذه الدراسة باستخدام مثبطات اخرى مثل الامينات أو مثبطات غيرعضوية وكذلك اختبار تأثير درجات حرارة أعلى من 40 °C على تآكل الحديد.

المراجع

- [1] الموسوي، ك.ع. Cameras. منشورات ENGA، مالطا (2000)
- [2] رحمة الله، ح. ب. التاكل. مطبعة الجامعة الاردنية، عمان: عمادة البحث العلمي (1996) ص 192
- [3] الطائي، زط. دراسة تأثير درجة الحرارة على السلوك التاكلي. المجلة العراقية لهندسة الميكانيكا والمواد (2011)
- [4] Serhan, T. and Sabtan, A. Geotechnical and Geochemical Properties of Al-Nekhaila Sabkha. *South of Jeddah*, 1999
- [5] Gossel, W., A.; Sefelnasr et al. Modelling of paleo-saltwater intrusion in the northern part of the Nubian quifer System. *Northeast Africa, Hydrogeology journal*. 2010, 18, 1447-1463.
- [6] Pisigan, Jr. and Singley. Effects of water quality parameters on the corrosion of galvanized steel. *Journal American water works Association*. 1985, 76-82
- [7] Dariva, G. and Galio A., Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. Developments in Corrosion Protection. 2014
- [8] Salasi, M.; Sharabi, T.; Roayaei, E.; Aliofkhaezrai, M. "The electrochemical behavior of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media," *Materials Chemistry and physics*, vol. 104, Issue 1, 2007. pp. 183-190.
- [9] Blustein, G.R. Romagnoli, J.A. J. "Zinc basic benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 290, Issue 13, 2006. pp. 7-18.
- [10] Alwan, H. H., Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Sodium Benzoate in 3% by Weight NaCl Solution. *Journal of Babylon University Pure and Applied Sciences* (2010). 18(4): 23-29.
- [11] El-Haddad, M. N., A. Fouda, et al "Corrosion inhibition of carbon steel by new thiophene azo dye derivatives in acidic solution." *Journal of Materials Engineering and Performance*. (2013). 22(8): 2277-2287.
- [12] Bommersbach, P.C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand. "Formation and behavior study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods," *Electrochimica Acta*, vol. 51, Issue 6, 2005. pp. 1076-1084.
- [13] Shrier, L.L. "Corrosion Metal/Environment reactions" *printed and bound in Great Britain*, Butterworth Hejne Mann, (2000), Third edition.
- [14] Fontana, M. and N. Green Corrosion Engineering, 1978, 7, McGraw-Hill, New York.
- [15] Colditz, G. A. (2007). *Encyclopedia of cancer and society*, Sage Publications.
- [16] Corvo, F.J.; and Minotas et al. (2007). *Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime*, *Corrosion Science*, 47(4)M 883-892.