قياس معدلات التاكل في المعادن المختلفة وفي بيئات مختلفة للاستخدامات في الصناعات البحرية

سعد متي بطرس

فزل طحوي؟ / تي بك عكل

جـ لع بك ا شب

الارسال 2004/11/8 ,القبول 2004/12/19

خلاصة

استخدمت ثلاثة انواع من القطع الحديدية كنماذج لقياسات معدلات التأكل في بيئة نهرية واخرى بحرية حيث تدخل هذه القطع في الصناعات البحرية. اجريت التجارب على ثلاثة انواع من سبائك الفولاذ هي:
Corten Steel (SPA – H) , Carbon Steel (SA 516) , Carbon Steel (SA 283)
غمرت النماذج للانواع الثلاثة في مياه النهر ماخوذة من شط العرب (منطقة العشار) ونماذج اخرى غمرت في مياه البحر (منطقة ام قصر) ولفترة ثمانية اسابيع.
بينت نتائج قياسات معدلات التأكل لكل اسبوع من هذه الفترة بان اقصى قيمة للانواع الثلاثة تصل ذروتها في الاسبوع الخامس من الغمر في البيئتين النهرية والبحريةحيث تصل الى قيمة تتراوح ما بين MPY (0.0027 – 0.0047)
كذلك بينت النتائج ان معدل التأكل للانواع الثلاثة تزداد في البيئة البحرية عن البيئة النهرية وان النوع الثاني SA 516 يتاكل اعظم قيمة وياتي بعده النوع الاول SPA - H واقل نموذج يتأكل بمعدل قليل هو النوع الثالث SA 283 وبدلالة معنوية عالية عند مستوى $P<0.05$.
كذلك اكدت الفحوصات المجهرية لسطوح النماذج للانواع الثلاثة عن زيادة في درجة تأكل النوع الثاني عن بقية الانواع الاحرى وان الزيادة في تأكل النماذج المغمورة في البيئة البحرية وبسبب خواصها التأكلية تكون اكبر عن البيئة النهرية.

Key words: Solid State Physics - Corrosion Rates

1- بك ل خ ل ب:

التآكل عبارة عن تلف المعدن نتيجة تفاعله مع الوسط المحيط به. والتفاعل الذي يحدث اما كيميا ئي او كهروكيميائي وبدرجات مختلفة معتمداً على عوامل مختلفة كنوع الوسط الاقل ودرجة الحرارة وتركيب المعدن وعوامل اخرى. اما ميكانيكية حدوث التآكل فتكون في الاوساط الجافة بفعل ملامسة المعدن للغازات والابخرة او بالاوساط الرطبة بفعل غمر المعدن بالماء والمحاليل الكيمياوية. ان تقييم عملية التاكل يأتي من خلال قياس معدل تـأكل المعدن حيث يؤدي الى تقويم اداءهبوجود المؤثرات البيئية عليه والاستفادة من هذا القياس في الاستخدامات المستقبلية للمعدن في التطبيقات الصناعية (1) .

في هذا البحث.اجريت عملية قياس معدلات التاكل لثلاثة انواع من الفولاذ المستخدم في التطبيقات الصناعية البحرية مغمورة في بيئة نهرية واخرى بحرية لتقييم هذه المعادن من حيث ت أثير العوامل البيئية عليها مما يزيد من فرص انتقاء افضل نوع من الانواع الثلاثة وذلك من خلال المقارنة بين معدلات التأكل المحسوبة.

2- بك ج ي ك ط ن ي

تعد طريقة النقص في الوزن اختبار لقياس او لتحديد معدل الت أكل لاكثر الطرق شيوعاً وتتلخص الطريقة في تنظيف شريحة من المادة (النموذج) المراد اجراء الاختبار عليها، ثم وزنها قبل تعريضها للوسط الاقل ووزنها ثانية بعد تعريضها للوسط الاقل لفترة زمنية معينة. الفرق في الوزن يعبر عن مقدار المادة المتآكلة عبر المسا حة السطحية للعينة وخلال الفترة الزمنية المحددة (3,2).
من هذه البيانات يمكن تحديد معدل التآكل من المعادلة الاتية (4):

$$R(MPY) = \frac{W_L \times 22.273}{D \times A \times T}$$

$R(MPY)$: معدل التآكل ملل بوصة لكل سنة

W_L : الفقدان بالوزن بالغرام

D : الكثافة (غم لكل سنتمتر مكعب)

T : الزمن (باليوم)

A : المساحة (الملمتر المربع)

3-طريقة العمل:

استخدمت ثلاثة انواع من سبائك الفولاذ كنماذج لاجراء قياس معدلات التآكل حيث عُمرت في مياه مأخوذة من بيئة نهرية (شط العرب/ منطقة العشار) واخرى غمرت في بيئة بحرية (منطقة ميناء ام قصر) ولفترة ثمانية اسابيع متتالية. اعتمدت الانواع الثلاثة على نماذج تجارية من سبائك الفولاذ والمستخدمة في الصناعات البحرية وكما هي مثبته في الجدول (1) .

جدول (1)

سبائك الفولاذ المستخدمة في الصناعات البحرية

النموذج	نوع السبيكة
1	Corten steel (SPA-H)
2	Carbon steel (SA-516)
3	Carbon steel (SA-283)

اجريت عمليات التنظيف على هذه الانواع الثلاثة قبل غمرها في نماذج المياه النهرية والبحرية وكما يلي:

1 – ازالة طبقات الاكاسيد والدهون من سطح المعدن باستخدام الطرق الميكانيكية وورق الصقل الخشن والناعم.
2 – الغسل بواسطة الماء والمنظفات.
3 – الغسل بالماء المقطر.
4 – الغسل بالمحاليل العضوية (الايثانول ومن ثم الاسيتون).
5 – التجفيف بالهواء الساخن.

بعدها تم قياس وزن النموذج (بالغرام) باستخدام ميزان حساس نوع Starterns لغاية اربعة مراتب بعد الفاصلة. تغمر النماذج للانواع الثلاثة للسبائك في مياه نهرية وبحرية ولفترة تراوح ما بين اسبوع وثمانية اسابيع.

يتم استخراج النموذج للفترة المحددة له حيث يغسل بالم حاليل العضوية (الايثانول ثم الاسيتون) وباستخدام القماش القطني لازالة طبقة الاكاسيد وتجفف وبعدها يتم وزن النموذج.

الفرق بين وزني النموذج قبل الغمر وبعد الغمر في الماء ويعوض المقدار النقص بالوزن (W_L) في المعادلة المشار اليها. تتكرر هذه العملية للانواع الثلاثة من سبائك الفولاذ وفي البيئتين النهرية والبحرية ولفترات غمر ما بين الاسبوع الى ثمانية اسابيع.

صنفت النماذج حسب نوع البيئة لمغمورة بها:

بيئة بحرية	بيئة نهرية
B	A

رتب تصنيف النماذج حسب نوع السبيكة والبيئة وعدد الاسابيع التي غمرت بها النماذج وكما يلي Axy و Bxy حيث (x) تعني نوع السبيكة(1,2,3) و (y) تعني عد د الاسابيع (1,2,3,4,5,6,7,8) وعلى سبيل المثال A11 يعني نموذج مغمور في بيئة نهرية وذات النوع الاول من سبيكة الفولاذ (SPA-H) وغمرت لفترة اسبوع واحد و B22 يعني نموذج مغمور في بيئة بحرية ذات النوع الثاني من سبيكة الفولاذ (SA-516) ولفترة اسبوعين..وهكذا.

4-مناقشة النتائج:

لحساب معدلات التآكل للانواع الثلاثة من سبائك الفولاذ يستوجب تطبيق المعادلة المشار اليها سابقاً مع الاخذ بنظر الاعتبار حساب المساحة السطحية الكلية لكل نموذج مغمور في الماء واقع تحت الاختيار. اما كثافة النماذج للانواع الثلاثة فلقد تم حسابها بدقة حسب نسب العناصر الداخلة في سبيكة الفولاذ وكما يلي:

1- Corten steel (SPA-H)

C	Si	Mu	P	S	Cu	Cr	Ni
0.12	0.25	0.20	0.070	0.04	0.25	0.30	0.65

* كثافة السبيكة = 7.8388 g/cm^3

2- Carbon steel (SA-516)

C	Mu	P	S	Si
0.27	0.85	0.035	0.04	0.15

* كثافة السبيكة = 7.8275 g/cm^3

3- Carbon steel (SA-283)

C	P	S	Cu

0.27 0.04 0.05 0.20

* كثافة السبيكة = $7.8416\ g/cm^3$

رتبت القراءات في الجداول من (1) ولغاية (6) للانواع الثلاثة وفي لبيئتين النهرية والبحرية حيث تم ادراج الوقت (بالايام) لتطبيق المعادلة لحساب معدلات التآكل ، وكما هي في الملحق (1) .
اجريت الفحوصات المجهرية لسطوح النماذج للانواع الثلاثة بعد غمرها في مياه البيئتين النهرية والبحرية لدراسة التركيب السطحي حول تأثير عم لهة التآكل على النماذج. الشكل (1) يبين صورة مجهرية لسطح نموذج النوع الاول (SPA-H) بعد غمره في البيئة النهرية واخر في البيئة البحرية حيث يلاحظ درجة التآكل لسطح النموذج في البيئة البحرية اكبر من النموذج المغمور في البيئة النهرية وذلك عند استخدام المجهر الضوئي نوع OLYMPUS وبتكبير X 200. اما النوع الثاني (SA-516) فيلاحظ الاختلاف اكثر وضوحاً عن النوع الاول، فالشكل (2) يبين التآكل للنوع الثاني بعد غمره في البيئة البحرية حيث يلاحظ سطح النموذج يتعرض الى المزيد من التآكل ولمعدل تآكل اكبر من بقية الانواع الاخرى وهذا ما يوضحه الشكل (3) للنوع الثالث (SA-283) حيث يبين التآكل بشكل قليل لسطح النموذج لهذا النوع عند مقارنته بعد غمر النموذج في البيئتين النهرية والبحرية ومقارنته ايضاً مع بقية الانواع الاخرى من سبائك الفولاذ ، كما هو في ملحق (2) .

ملحق (1)

Sample	Time (DAY)	Corrosion Rate (MPY)
A11	6	0.001354
A12	14	0.00163
A13	21	0.00153
A14	28	0.001622
A15	35	0.003252
A16	42	0.002896
A17	50	0.002975
A18	56	0.002529

جدول (1): معدل التاكل للنوع الاول (Corten - Steel SPA – H) في البيئة النهرية

Sample	Time (DAY)	Corrosion Rate (MPY)
B11	6	0.001797
B12	12	0.001415
B13	21	0.002216
B14	28	0.001732
B15	35	0.003449
B16	42	0.002905
B17	50	0.002763
B18	56	0.002896

جدول (2): معدل التاكل للنوع الاول (Corten - Steel SPA – H) في البيئة البحرية

Sample	Time (DAY)	Corrosion Rate (MPY)
A21	6	0.001722
A22	14	0.001864
A23	21	0.001735
A24	28	0.001527
A25	35	0.003646
A26	42	0.003211
A27	50	0.002896
A28	56	0.002898

جدول (3) : معدل التاكل للنوع الثاني (Carbon Steel - SA 516) في البيئة النهرية

Sample	Time (DAY)	Corrosion Rate (MPY)
B21	6	0.002492
B22	14	0.002032
B23	21	0.001929
B24	28	0.001767
B25	35	0.004691
B26	42	0.003512
B27	50	0.003233
B28	56	0.002891

جدول (4) : معدل التاكل للنوع الثاني (Carbon Steel - SA 516)
في البيئة البحرية

Sample	Time (DAY)	Corrosion Rate (MPY)
A31	6	0.00117
A32	14	0.001378
A33	21	0.001532
A34	28	0.0001233
A35	35	0.002839
A36	42	0.002417
A37	50	0.0011883
A38	56	0.002101

جدول (5) : معدل التاكل للنوع الثالث (Carbon – Steel SA 283)
في البيئة النهرية

Sample	Time (DAY)	Corrosion Rate (MPY)
B31	6	0.001979
B32	14	0.0016
B33	21	0.001318
B34	28	0.001318
B35	35	0.002736
B36	42	0.002311
B37	50	0.002324
B38	56	0.002122

جدول (6) : معدل التاكل للنوع الثالث(Carbon – Steel SA 283)
في البيئة البحرية

5ة حيكيطيئة ه لمئفسة ئ:

5-1- تحليل البيانات .

يتضح من خلال مراجعة نتائج تحليل التباين الثلاثي ، انموذج التأثيرات الثابتة للعوامل الرئيسة المتمثلة بـ(انواع المياه / انواع السبائك / الفترات الزمنية) الى وجود تأثيرات عالية المعنوية لتلك العوامل وعند مستويات الدلالة (P≤.000 , P≤.000 , p≤.002) على التوالي من جانب آخر ، فقد بينت نتائج تحليل التباين ايضاً الى تحقيق الدرجة العالية لجودة توفيق الانموذج الخطي المتعدد المتضمن على القيمة الثابتة الـ(Intercept) والتي حققت هي الاخرى مستواً عال من المعنوية ، حيث بلغت القيمة الاحتمالية عندها (P≤.000) والجدول (2) يبين تلك النتائج .

جدول (2)

تحليل التباين الثلاثي لأنموذج التاثيرات الثابتة

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	2.927E-05[a]	10	2.927E-06	28.146	.000
Intercept	2.406E-04	1	2.406E-04	2313.421	.000
FACTOR1	1.138E-06	1	1.138E-06	10.943	.002
FACTOR2	5.894E-06	2	2.947E-06	28.339	.000
TIME	2.224E-05	7	3.177E-06	30.548	.000
Error	3.848E-06	37	1.040E-07		
Total	2.737E-04	48			
Corrected Total	3.312E-05	47			

a. R Squared = .884 (Adjusted R Squared = .852)

كذلك فقد بينت نتائج التحليل عن أرتفاع قيمة معامل التمديد (R-square) R^2 وهو ما يؤكد بأن العوامل الرئيسة الثلاث قد اشتملت على معظم مصادر تفسير التغيرات التي طرأت على قياسات معدلات التأكل .وبسبب طبيعة التجربة المبحوثة والتي تتطلب فترة زمنية مناسبة لحدوث حالة التآكل والتي قد تختلف درجة تحققها اعتماداً على عوامل مباشرة كاختلاف مكونات السبائك المختلفة ومكونات المياه المعرضة اليها تلك السبائك او غير مباشرة تتعلق بالتقلبات المناخية المتمثلة بدرجات الحرارة والرطوبة ... الخ . فقد تم اختيار الفترات الزمنية الثمان وعلى مدى سنة كاملة لغرض دراسة درجة معنوية التغييرات التي تطرأ على السبائك المختلفة نتيجة للصدأ او حدوث حالات التآكل والجدول (3) يبين بعض الاحصاءات الخاصة بقراءات قياس درجات التآكل الحاصلة لتحليل الانحدار الذاتي(Autoregressive Analysis) موزعة على الاصناف الثلاثة المختلفة للسبائك والمعاملة بنوعي المياه (النهرية/ البحرية) .

جدول (3)

بعض الاحصاءات الخاصة بتحليل السلسلة الزمنية AR(1) للمعاملات المختلفة

المياه	نوع السبيكة	معامل الارتباط R	معامل التمديد R^2	جودة توفيق الانموذج		معامل التأثير بالارتداد الزمني Lag(1)	
				احصاءة الاختبار F	درجة معنويته	احصاءة التاثير β	درجة معنويته
النهرية	SA-283	0.78605	0.61787	9.70153	0.0207	0.000246(*)	0.0207
	SA-516	0.71381	0.50953	6.23306	0.0467	0.000237(*)	0.0467
	SPA-H	0.37585	0.14127	0.98703	0.2388	0.000130	0.3588
البحرية	SA-283	0.74626	0.55690	7.54104	0.0335	0.000217(*)	0.0335
	SA-516	0.48781	0.23796	1.87356	0.2201	0.000196(*)	0.2201
	SPA-H	0.51286	0.26302	2.14137	0.1937	0.000107	0.1937

(*) معنوي عند مستوى دلالة 0.05 .

حيث يتضح الى ان الارتداد الزمني Lag(1) باستخدام انموذج الانحدار الذاتي AR(1) الى تحقق التأثير المعنوي بنتيجة تقادم الزمن حسب الفترات الزمنية المعتمد لاجراء قياسات حالات التآكل بالسبائك قيد البحث واعتماداً على مستوى الدلالة المعتمد 0.05 فقد بينت نتائج التحليل الى وجود تأثير معنوي بتقادم الزمن مع السبيكة (SA-283) والسبيكة (SA-516) بالتعامل مع المياه النهرية والى تحقق التأثير المعنوي مع السبيكة (SA-283) بالتعامل مع المياه البحرية ، في حين ان المعاملات الخاصة بالسبائك (SPA-H) بالتعامل مع المياه النهرية والسبيكة (SA-516) والسبيكة (SPA-H) بالتعامل مع المياه البحرية قد بينت ان حالات حدوث التآكل فيها هي على درجة عالية من التذبذب وباتجاه ارتفاع تلك الدرجة بشكل كبير بالتعامل مع المياه البحرية مقارنة بما هو متحقق بالتعامل مع المياه النهرية والشكل (1) يبين نتائج الاتجاه العام (Long term - trend) لحالات حدوث التآكل بالسبائك الثلاثة وبنوعي المعاملة بالمياه النهرية والمياه البحرية . والشكل البياني (2) يبين نتائج معدلات التآكل المسجلة للسبائك الثلاثة بالتتابع الزمني (بالايام) والمعاملة بالمياه النهرية والمياه البحرية كل على حدة .

5- الاستنتاجات :

بينت نتائج قياسات معدلات التآكل لانواع السبائك الثلاثة للفولاذ المستخدمة في الصناعات البحرية بان معدل التأكل يزداد للنوع الثاني (SA-516) عن النوعين الاخرين (SPA-H) و (SA-283) عند غمر النماذج في مياه البحر يزداد عن مياه النهر ويعزى السبب بان الخواص التآكلية للمعدن تزداد بزيادة درجة الملوحة حيث مجموع الاملاح المذابة في مياه البحر المأخوذة من منطقة ام قصر تصل الى 18676 ppm في حين مجموع الاملاح المذابة في مياه النهر لشط العرب في منطقة العشار تصل الى 1716 ppm.

وبالمقارنة بين نتائج قياسات معدلات التاكل للانواع الثلاثة من سبائك الفولاذ بتبين ان النوع الثاني يتاكل بشدة عن باقي الانواع الاخرى . ورجوعاً للجداول والاشكال التي تبين التغير بين معدل الت أكل والزمن فان اعظم قيمة لمعدل التأكل للنوع الثاني (SA S16) كانت 0.003646 MPY عند غمر النموذج في مياه النهر وتتراوح الى 0.004691 MPY عند غمر النموذج في مياه البحر لفترة 35 يوم اما اقل قيمة لمعدل التأكل فكانت لنماذج النوع الثالث حيث بلغ معدل التأكل 0.002839 MPY عند غمر النموذج في مياه النهر بقى على نفس المقدار تقريباً 0.002736 MPY عند غمر نموذج النوع الثالث في مياه البحر ولفترة 35 يوم.لقد اكدت الفحوصات المجهرية هذه الحقائق حيث تبين الصور المجهرية عن تأكل النوع الثاني (SA-516) بدرجة اكبر من بقية الانواع وتآكله في مياه البحر اكبر من مياه النهر اما النوع الثالث (SA-283) فهو افضل الانواع للاستخدام في الصناعات البحرية من حيث قياس معدلات التأكل ومقارنتها مع بقية الانواع الاخرى ، وكما هي في الملحق (2) .اما سبب زيادة معدل التأكل في الفترة (35) يوم او الاسبوع الخامس الى اعظم قيمة ربمايعزى الى ان الحديد الموجود في القطع الفولاذية وبعد تنظيفها ومن ثم غمرها في المياه النهرية او البحرية يبدا بالذوبان عند تلامسه مع المحلول الالكتروليتي (الماء) ويميل الى الذوبان في المحلول على هيئة ايونات موجبة عند السطح الفاصل بين المعدن والماء وحسب العلاقة

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e$$

اما الالكترونات فسوف تبقى على سطح المعدن وتستمر عملية الاذابة ويزداد معدل التآكل حتى يصل ذروته الى فترة (35) يوم ويميل الحديد الى تكوين طبقة من الاوكسي (Fe_2O_3) لحماية المعدن او ما يسمى (الصدأ) (5) . ان ترسيب طبقة الاوكسيد او الصدأ تكون بالطريقة المسامية وان هذه الطبقة تعوق استمرار الت أكل. ومن ناحية اخرى فان حركة الماء يؤثر على الخواص الميكانيكية لهذه الطبقة اضافة الى عدم تماسك هذه الطبقة يؤدي الى تكوين الثغرات او الحفر او التشققات بها من يجعل المعدن يميل الى ا لذوبان والتأكل لسد العيوب في طبقة الاوكسيد. وهذا يعني الزيادة التدريجية لمعدل تاكل المعدن عند حدوث العيوب في طبقة الاوكسيد.ان الاستمرار في هذه العملية يؤدي الى الوصول الى معدل تآكل ثابت تقريباً بوجود طبقة الاوكسيد وللسيطرة على ذلك يستوجب تطبيق الحماية على القطع المعدنية المغمورة في المياه حيث تعتبر اوساط آكلة اليكتروليتية.وبالنسبة للنوع الثالث (SA-283) الذي يمتاز بمعدل تآكل واطيء جداً قياساً مع بقية الانواع والسبب يعود الى ان تركيب هذه السبيكة تحتوي على النحاس بنسبة 0.20 حيث لا توجد هذه النسبة في النوع الثاني (SA-516) مما يزيد من مقاومة النوع الثالث للتآكل في حين النوع الاول (SPA-H) يحتوي على النحاس اضافة الى المنغنيز والكروم والنيكل مما يقلل من درجة تآكل السبيكة بالمقارنة مع النوع الثالث.

المصادر

(1) " هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له" ، د. ابراهيم سالم منصور، دار الراتب الجامعية (1984).

(2) Shreir L. L., " Corrosion", Metal / Environment Reactance, Tien wah press Ltd. (1979).

(3) Schweitzer P. A., " Corrosion and Corrosion Protection Handbook", Marcel Dekker Inc, (1989).

(4) Fontana M. G., and Green N. D. " Corrosion Engineering", Mc-Graw-Hill, New York (1967).

(5) Shreir L. L., " Corrosion", Corrosion Control, Tien wah press Ltd., (1979).

(6) جميع العمليات الاحصائية انجزت على الحاسبة الشخصية باستخدام الحزمة الاحضائية (SPSS) اصدار (10) .

Corrosion Rates Measurments for Different Metals At Different Environments for Naval Applications

Saad M. Potrous

Dept. of Physics , College of Science , University of Basrah

Abstract

Corrosion rates have been measured for three types of steel (Corten steel SPA-H, Carbon steel SA-516 and Carbon steel SA-283). The experiments carried out by immersion of the three samples in river and sea waters for eight weeks.

Results obtained that the type SA- 516 corrosive with high degree and more than other types and the lowest one is the SA- 283 , also these samples are more corrosive in the sea water than river water due to corrosion properties of the environments with highly significant at $P<0.05$. The microscopical examination for the surfaces of these samples have shown the best type for corrosive resistance is the SA-283.