

دراسة مقاومة تآكل المواد الحديدية في تربة تحتوي على الكبريت<sup>+</sup>  
STUDY OF THE IRON MATERIALS CORROSION RESISTANCE  
IN SOIL CONTAIN SULFUR

هيثم محمد وعدالله العبيدي \*

المستخلص:

تم في هذا البحث دراسة مقاومة تآكل المواد الحديدية في تربة تحتوي على الكبريت. إذ تم تحضير نماذج من الصلب الكربوني ذات نسب كربون مختلفة وهي 0.2%C , 0.45%C , 0.65% مع نماذج من حديد الصب الأخضر (Gray Cast Iron) بنسبة كربون 3%. تم إجراء الاختبار في حاويات خشبية صممت وفق قياسات مناسبة، حيث ملئت هذه الحاويات بالتربة الجافة والتربة الرطبة كوسط للتآكل. جرى الاختبار في فترة تعرض للتآكل دامت 40 يوم (960 ساعة)، وتم استخدام تقنية الفقدان في الوزن لوحدة المساحة كدالة لقياس معدل التآكل. تبين بعد انتهاء فترة الاختبار إن معدلات التآكل تتسارع في التربة الرطبة أكثر مما هي عليه في التربة الجافة، كما إن مقاومة التآكل تضعف بزيادة نسبة الكربون في الصلب الكربوني، بينما لوحظ تقارب معدل تآكل حديد الصب المستخدم في هذه الدراسة مع معدل تآكل الصلب الكربوني الحاوي على نسبة كربون 0.2% و 0.45% في نفس وسط التآكل.

الكلمات الدالة: تآكل المواد الحديدية، تربة تحتوي على الكبريت

:  
Abstract

The corrosion resistance of gray cast iron 3 %C and plain carbon steels (with different carbon contents such as low carbon steel 0.2%C , medium carbon steel 0.45%C , and high carbon steel 0.65%C ) have been studied in soil contain sulfur for 960 hours exposure time . The weight loss technique is used as a function of the corrosion resistance.

The results show, that the corrosion rate in a wet soil is larger than that in a dry soil, and the corrosion resistance decreases with the increase of carbon content in the carbon steels. The corrosion rate of gray cast iron resembles to the corrosion rate of 0.2% and 0.45% carbon steels in the same corrosion media.

Key words: Iron Corrosion, Soil Contain Sulfur.

المقدمة:

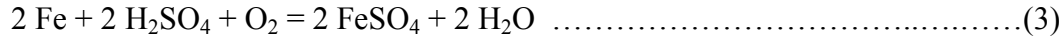
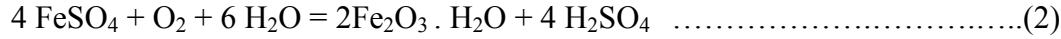
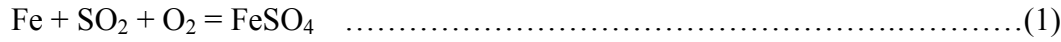
التآكل هو فشل يصيب المعدن بسبب عوامل كيميائية أو عوامل كيميائية تساعد على عوامل ميكانيكية متوفرة في الوسط المحيط بالمعدن. إن جميع دول العالم ولاسيما الصناعية منها تعاني من مشكلة التآكل ، لذلك فهي تحاول جاهدة التخلص من هذه المشكلة بوسائل شتى [1]. ويكمن خطر التآكل في تنوعه وتنوع أسبابه ولهذا تنوعت وتعددت أساليب

<sup>+</sup> تاريخ استلام البحث ٢٠٠٩/٣/١٨ ، تاريخ قبول النشر ٢٠١٠/٨/٢٤ .

\* مدرس مساعد / الكلية التقنية / الموصل

الحماية منه ، علما إن أكثر أنواع التآكل خطورة هو التآكل الذي يحدث في الأنابيب الفولاذية المدفونة في التربة ، إذ يحدث التآكل بواسطة التربة الأرضية في شبكات أنابيب نقل المواد الغازية والسائلة [2].

إن التفاعل الذي يحدث عنده التآكل هو من النوع الكهروكيميائي سواء كان التفاعل قد تم في جو رطب أو في جو جاف ، وطبقا للنظرية الكهروكيميائية ينقسم تفاعل التآكل بالكامل إلى قطب أنود وقطب كاثود . إن تدفق التيار الكهربائي من مساحة الأنود إلى مساحة الكاثود قد يولد خلايا تآكل موقعيه تبدأ إما على سطح معدني واحد بسبب اختلاف فرق الجهد بين نقطتين في المعدن وتسمى خلية التآكل الغلفاني ألمجهري (Micro-Galvanic Corrosion Cells) أو بين سطحين معدنيين فتسمى خلية التآكل الغلفاني غير ألمجهري او العيني (Macro-Galvanic Corrosion Cells) بشرط وجود الالكتروليت في كلتا الحالتين [3] ، علما إن الالكتروليت هو أي وسط ناقل يمكن إن ينقل الالكترونات بين موقعين [4] . أن العوامل التي تعزز عملية التآكل في التربة هي تركيز الكبريتات (SO<sub>4</sub>) وتركيز أملاح الكلوريدات (Cl) المتواجدة في التربة وقيمة الأس الهيدروجيني (pH) والموصلية الكهربائية للتربة التي تعتمد على كمية الرطوبة والأملاح الموجودة في التربة والتي تمتاز بتأثيرها الكبير على سير وانتشار التفاعل الكهروكيميائي [5] . تتطلب عملية التآكل وجود الرطوبة والأوكسجين معا، والمعروف إن التربة الجافة تفتقر إلى الرطوبة والتربة المشبعة بالماء تفتقر إلى الهواء. وفي هذه الدراسة تم استخدام تربة مأخوذة من موقع صناعي وهو منشأة كبريت المشراق/محافظة نينوى لغرض دراسة تأثير التربة الملوثة بالكبريت على المعدن من خلال معدلات التآكل التي سوف نحصل عليها بعد أنتها فترة الاختبار. إذ يزداد تآكل الحديد في الوسط الملوث بالكبريت وخاصة بازدياد اوكسيد الكبريت فيه ويبدو ذلك غريبا للوهلة الأولى حيث إن هذا الأوكسيد هو عامل مختزل إلا إن حامض الكبريتيك الذي يتكون من تفاعل ثاني اوكسيد الكبريت مع الحديد عند وجود الأوكسجين والماء هو السبب في تآكل الحديد ، كما توضح التفاعلات التالية [3]:



من خلال التفاعل رقم (1) يتكون كبريتات الحديد (FeSO<sub>4</sub>) من تفاعل الحديد مع اوكسيد الكبريت بوجود الأوكسجين . وعند تفاعل كبريتات الحديد مع الأوكسجين بوجود الماء يتكون اوكسيد الحديد المائي (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . H<sub>2</sub>O) وحامض الكبريتيك (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)، كما في التفاعل رقم (2). يهاجم حامض الكبريتيك الحديد بوجود الأوكسجين مكوناً كبريتات الحديد وهكذا يستمر التفاعل رقم (2) والتفاعل رقم (3) على حساب الحديد إلى إن يصبح حامض الكبريتيك غير فعال لأسباب عدة كزيادة التركيز الأيوني وقلّة تركيز الأوكسجين.

أجرى الباحث [6] دراسته على أنابيب الصلب المدفونة في التربة والمستخدمه لنقل الماء، وتم تقدير مدى تعرضها للتآكل من خلال حساب معدل التآكل مقاس بوحدة (mm / y) وهي ملم لكل سنة. وقد توصل من خلال دراسته إلى معادلة رياضية لبيان تأثير عامل التعرض للتآكل (زمن الاختبار أو زمن الخدمة) وهي (Y= 0.2446 e<sup>(-0.0746X)</sup>) ، حيث يمثل (X) عامل الزمن بينما تمثل (Y) معدل التآكل.

درس الباحث [3] تأثير المعاملة الحرارية على مقاومة التآكل في الصلب الكربوني في أوساط تآكل متعددة ، وتبين إن أكثرها تأثيرا على المعدن ظهرت في التربة الرملية الرطبة المستخدمة . وأرجع سبب ذلك الى كون التربة

المستخدمة من النوع الهش الرطب، وتمتاز بالتوصيل الكهربائي العالي بسبب احتوائها على نسبة من الأملاح إضافة إلى الرطوبة.

### الجزء العملي:

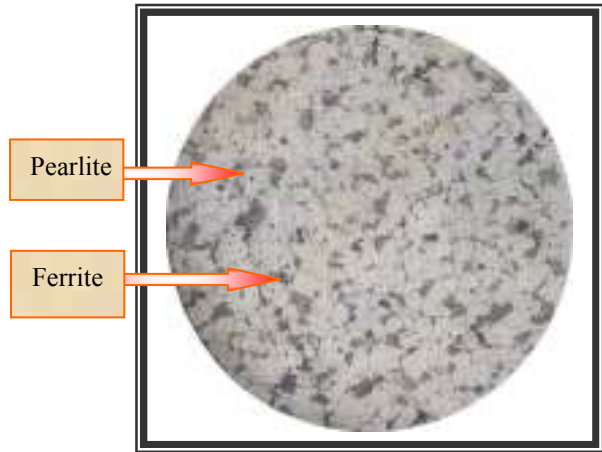
تم اختيار نماذج من صلب كاربوني بنسبة كاربون مختلفة وهي 0.2%C ، 0.45%C ، 0.65%C مع نماذج من حديد الصب الأخضر (G.C.I) بنسبة كاربون ٣% ، لاحظ الجدول (1-2) والجدول (2-2) . الشكل (1-2) يوضح البنية المجهرية (Microstructure) لنماذج الصلب الكاربوني وحديد الصب المستخدمة في الدراسة . إذ تم تقطيع ثمانية نماذج بمساحات سطحية متساوية تقريباً كما موضح في الشكل ( 2-2 ) . وتم تهيئة أسطح هذه النماذج من خلال إزالة الخشونة السطحية والزوائد الحادة غير المرغوب فيها بواسطة عملية التجليخ والتنعيم وبمساعدة الماء كوسيلة للتزبييت من أجل تلافي تأثير الإجهاد السطحي . ولتسهيل التعرف على النماذج تم ترقيمها باستخدام قوالب خاصة ثم غسلها جيداً بالماء والصابون لجعلها نظيفة ثم تجفيفها بشكل جيد باستخدام مجفف هوائي . وفي نهاية المرحلة الأولى والمتمثلة بإعداد النماذج تم وزن النماذج الوزن الأولي باستخدام ميزان كهربائي حساس بدقة أربع وحدات بعد الفارزة ثم وضعها بعد ذلك في معزل عن الهواء والرطوبة في وعاء مفرغ من الهواء لضمان عدم حدوث أي تفاعل بين سطح المعدن المستخدم والجو المحيط من أجل الحصول على الدقة المطلوبة في التجربة.

جدول (1-2) : التركيب الكيميائي للصلب الكاربوني المستخدم في اختبار التآكل .

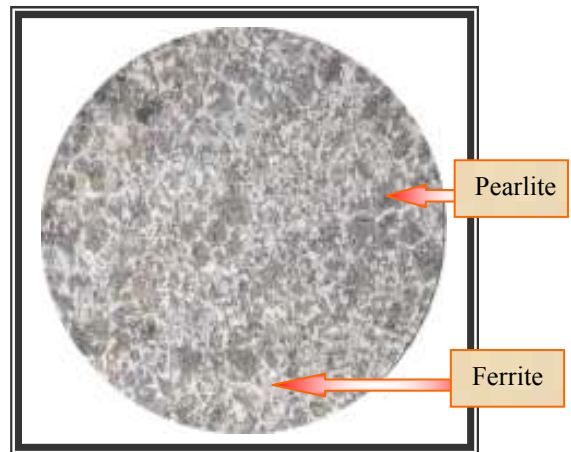
TYPE	Composition (%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V	Fe
Steel 1	0.2	0.19	0.39	0.03	0.022	0.07	0.0	0.096	0.06	0.0	Bal.
Steel 2	0.45	0.21	0.49	0.027	0.02	0.09	0.0	0.09	0.07	0.0	Bal.
Steel 3	0.65	0.28	0.67	0.01	0.008	0.159	0.013	0.07	0.37	0.003	Bal.

جدول (2-2) : التركيب الكيميائي لحديد الصب الأخضر (G. C. I) المستخدم في اختبار التآكل .

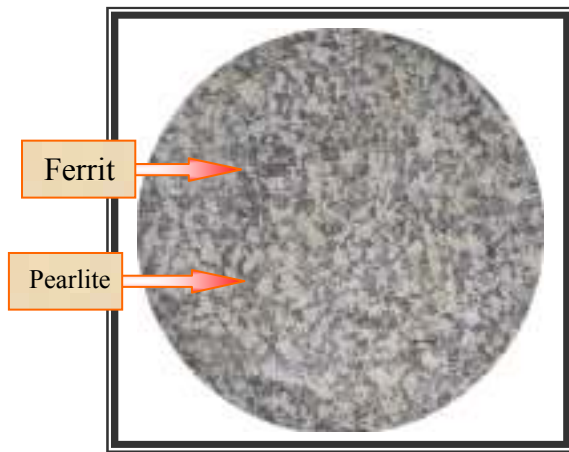
TYPE	Composition (%)				
	C	Si	Mn	P	S
Gray Cast Iron	3	2.25	0.65	0.15	0.1



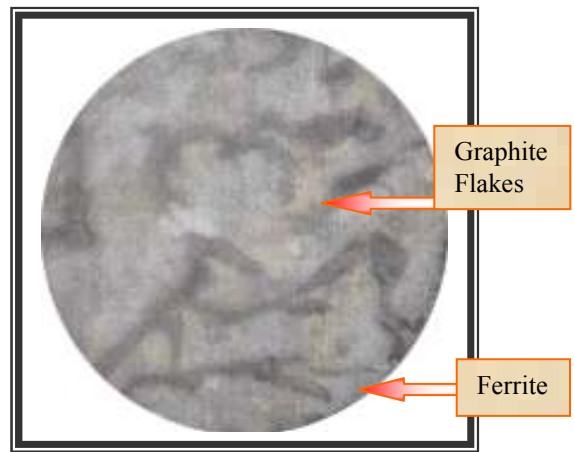
a) 0.2 % C



b) 0.45 % C

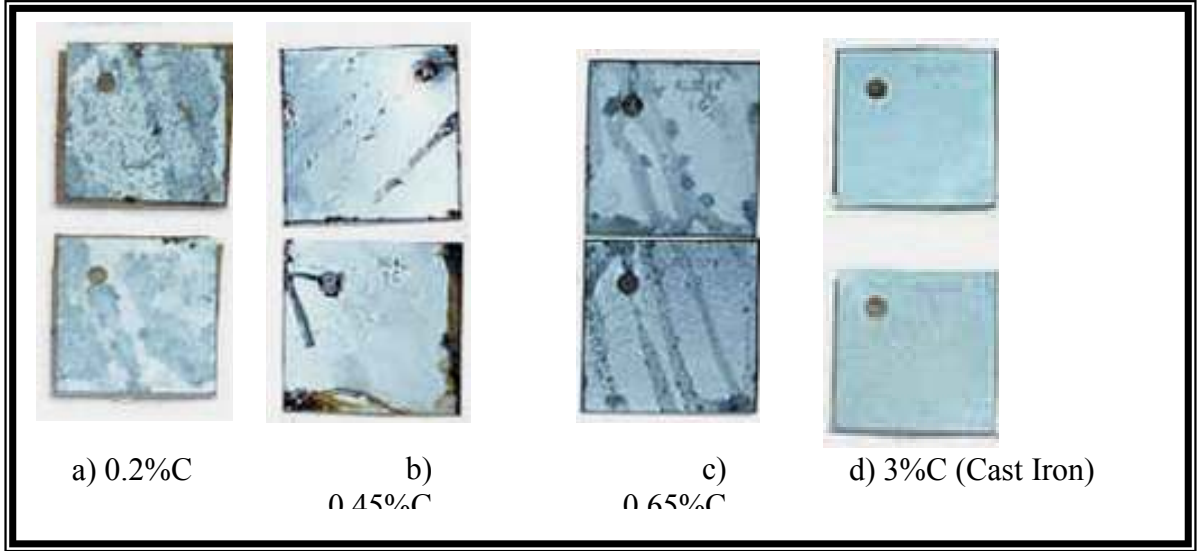


c) 0.65 % C



d) 3%C ( Gray Cast Iron)

الشكل (1-2): البنية المجهرية لنماذج الصلب الكربوني (a, b, c) وحديد الصب (d) المستخدمة في اختبار التآكل.



الشكل (2-2): نماذج الصلب الكربوني وحديد الصب المستخدمة في اختبار التآكل .

تركزت المرحلة الثانية على تصميم حاوية مناسبة من الخشب، صنعت هذه الحاوية وفق قياسات مناسبة (40\*20\*10 cm) لغرض دفن النماذج في التربة المستخدمة في هذه الدراسة كوسط للتآكل والاختبار. إذ تم عمل واستخدام حاويتين للاختبار ، ففي الحاوية الأولى جرى غمر وتوزيع نماذج الصلب الكربوني ونماذج حديد الصب بمسافات وعمق متساويين في تربة جافة بينما وضعت نماذج مماثلة لما ذكر أعلاه في تربة رطبة ، ليبدأ زمن الاختبار بالعد التنازلي بدءاً من 960 ساعة (أربعين يوم) . ومن أجل الحفاظ على رطوبة التربة تم إضافة ماء مقطر على التربة في الحاوية الثانية بواقع 0.25 لتر/ 48 ساعة ، وعلى طول فترة الاختبار. وبهذا قد تم إكمال المرحلة الثالثة والمتمثلة بدفن النماذج في وسط الاختبار وبدء زمن الاختبار أي زمن التعرض للتآكل.

المرحلة الرابعة شملت استخراج النماذج من وسط التآكل المتمثل بالتربة بنوعها الجاف والرطب بعد انتهاء فترة التعرض للتآكل المحددة في هذه الدراسة ، ثم غسل النماذج جيداً بالماء وباستخدام فرشاة صغيرة لينة لإزالة آثار التربة المترسبة. كما تم وضع هذه النماذج في محلول إذابة يتكون من حامض الهيدروكلوريك (HCL) الدافئ ( 20 to 25<sup>0</sup>C) والمخفف بنسبة 15% ولمدة محدودة (1-25 min) حسب ASTM G1 ، مع تحريك مستمر للنماذج داخل المحلول لضمان إزالة طبقات التآكل الناتجة وعدم بقاء أي آثار لها . رفعة النماذج بعد ذلك من محلول الإذابة وتم غسلها بالماء جيداً لإيقاف أي تفاعل محتمل بين بقايا المحلول السطحية مع المعدن. وفي نهاية المرحلة الرابعة وبعد التأكد من غسل النماذج جيداً بالماء يتم رشها بالكحول مباشرة بشكل تام ثم يتم تجفيفها لتوضع في وعاء التفريغ استعداداً لوزنها وزناً نهائياً وحساب الخسارة في الوزن الناتج من تأثير عملية التآكل .

أما المرحلة الخامسة من الجزء العملي فقد اقتصر على حساب معدل التآكل (Corrosion Rate) المقاس بوحدة (  $\mu\text{mpy}$  ) مايكروميتر لكل سنة ( Micrometers Per Year ) ، الذي تم الحصول عليه من خلال ASTM G1 للعام 1999 ، وكما موضح في المعادلة التالية :

$$\text{Corrosion Rate ( } \mu\text{mpy)} = \left[ \frac{8.7 \times 10^7 W}{DAT} \right]$$

حيث إن: -

( $\mu\text{m}$ ) : مايكرومتر ويعادل  $10^{-6}$  m .

(W) : الفقدان في الوزن ( g ) ، وتمثل الفرق بين الوزن قبل الاختبار ( $W_1$ ) والوزن بعد الاختبار ( $W_2$ ).

(D) : كثافة الحديد ( $\text{g/cm}^3$ ) .

(A) : المساحة السطحية ( $\text{cm}^2$ ) .

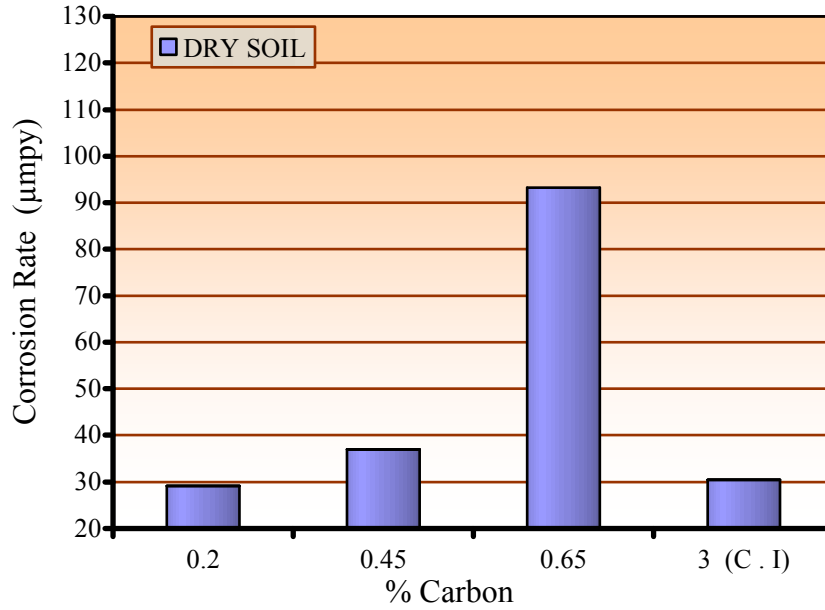
(T) : فترت الاختبار أي زمن التعرض للتآكل (Hours) .

تستخدم هذا العلاقة في حساب معدل التآكل وقد ورد ذكرها في كثير من كتب التآكل ومنها [7] ، [8] ، [9]

وفي البحوث العلمية ومنها [4] ، [10] .

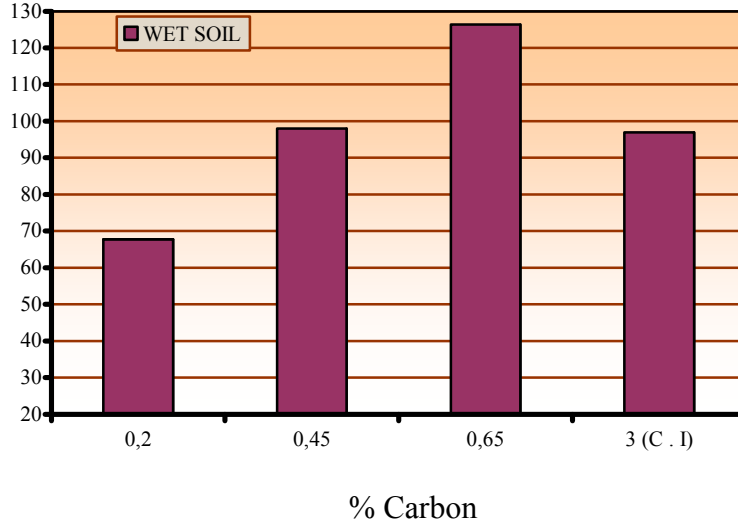
### النتائج والمناقشة:

الأشكال (1-3)، (2-3)، (3-3) تبين النتائج التي تم الحصول عليها بعد انتهاء فترة اختبار التآكل وهي 960 ساعة في التربة بنوعها الجاف والرطب المستخدمة في هذه الدراسة كوسط لتآكل نماذج من الصلب الكربوني ذات نسبة كربون مختلفة وهي 0.2%C ، 0.45%C ، 0.65 %C ونماذج من حديد الصب (C . I) بنسبة كربون 3% .



شكل (1-3) : معدل تآكل الصلب الكربوني وحديد الصب في تربة جافة .

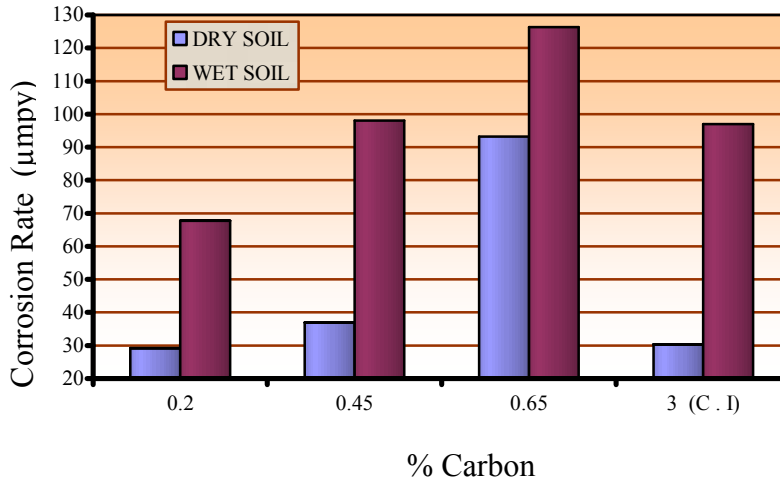
من خلال الشكل (1-3) والذي يمثل معدل تآكل الصلب الكربوني وحديد الصب في تربة جافة ، يُلاحظ إن أعلى معدل تآكل ظهر لنماذج الصلب الكربوني ذات نسبة كربون 0.65% ، بينما كان معدل التآكل الأقل عند نسبة كربون 0.2% ، وأن سلوك معدل التآكل يزداد بزيادة نسبة الكربون. كما ظهر ذلك السلوك واضحا أيضا عند استخدام التربة الرطبة وسطاً للتآكل والمتمثلة في الشكل (2-3).



شكل (٣-٢) : معدل تآكل الصلب الكربوني وحديد الصب في تربة رطبة .

يعزى سبب ذلك إلى انه بزيادة نسبة الكربون في الصلب الكربوني تزداد نسبة البرلايت الذي يعرف على انه خلية التآكل الغلفاني ألمجهري بسبب احتوائه في بنيته المجهرية على الفرايت الذي يسلك سلوك الكاثود والسمنتايت الذي يسلك سلوك الانود، أي زيادة عدد خلايا التآكل الغلفاني، لاحظ الفرق بين الأشكال (1 a - 2) ، (1 b - 2) ، (1 c - 2) وكنتيجة لذلك يزداد معدل التآكل وكما موضح في الشكل (1-3) والشكل (2-3). وقد جاء ذلك مطابقا لكل من [3] ، [11] ، [12] ، [13] .

يُلاحظ إن نتائج معدل تآكل حديد الصب كانت مقارنة لمعدل تآكل الصلب الكربوني بنسبة كاربون 0.2% ونسبة كاربون 0.45% عند استخدام التربة الجافة وسطاً للتآكل. أما عند استخدام التربة الرطبة وسطاً للتآكل يُلاحظ إن معدل تآكل حديد الصب كان اقرب لمعدل تآكل الصلب الكربوني بنسبة كاربون 0.45% . كما وان معدل تآكل الصلب الكربوني بنسبة كاربون 0.65% في التربة الجافة والرطوبة أعلى بكثير من معدل تآكل حديد الصب C 3% . يدل ذلك على انه لا يوجد تفاعل كبير بين حديد الصب والوسط المسبب للتآكل رغم نسبة الكاربون المرتفعة للأخير والبالغة 3%C ، أي إن تفاعل التآكل اقل تأثيراً على حديد الصب مقارنة بالصلب الكربوني.



شكل (٣-٣) : مقارنة بين معدل تآكل الصلب الكربوني وحديد الصب في التربة الرطبة والتربة الجافة .

الشكل (3-3) يقارن بين معدل تآكل النماذج المستخدمة في التربة الرطبة والتربة الجافة، ويتبين من خلال الشكل إن معدلات التآكل في التربة الرطبة كانت أعلى بكثير من معدلات التآكل في التربة الجافة. تتطلب عملية التآكل في التربة وجود الرطوبة والأكسجين معاً ، وان الموصلية الكهربائية للتربة التي تؤثر على التفاعل الكهروكيميائي تكون ضعيفة في التربة الجافة وبذلك فان انتشار التفاعل الكهروكيميائي الذي يحدث بين الانود والكاثود (عملية التآكل) يكون بطيئاً [14]. في الحقيقة يمكن إن نستثمر هذه الخاصية في حماية التطبيقات الهندسية والصناعية الموجودة في/أو على سطح التربة من التآكل بمنع وصول الماء أو الرطوبة إلى التربة لكي تبقى التربة جافة أو بعزل هذه التطبيقات عن محيطها الخارجي مما يقلل من معدل التآكل وكنتيجة ايجابية تقل الخسارة الاقتصادية.

ومن الأسباب الأخرى التي تعزز عملية التآكل في التربة الرطبة تركيز الكبريتات، إذ تعمل ايونات الكبريتات ( $SO_4^{2-}$ ) على زيادة الموصلية الكهربائية للكلوروليت (التربة) وبذلك يزداد انتشار التفاعل الكهروكيميائي على مساحات اكبر [15] . وقد تم قياس ايونات الكبريتات ( $SO_4^{2-}$ ) للتربة المستخدمة في كلية الهندسة /قسم المدني وتبين إن نسبتها 0.41 % إي ما يعادل 41.02 PPM (جزء لكل مليون جزء) وهي نسبة كبيرة ، وفي أعمال الهندسة المدنية يجب إن لا تتجاوز النسبة عن 5000 PPM .

كما ويعد تركيز أملاح الكلوريدات (Cl) احد العوامل التي تعزز عملية التآكل في التربة ويزداد تأثيرها في التربة الرطبة لان ايونات هذه الأملاح بمساعدة الرطوبة تعمل على زيادة الموصلية الكهربائية وبذلك يزداد انتشار التفاعل الكهروكيميائي على مساحات اكبر من سطح المعدن وكنتيجة لذلك يزداد معدل التآكل، ولا يقتصر تأثير ايونات الكبريتات ( $SO_4^{2-}$ ) وايونات الكلوريدات (Cl) على زيادة الموصلية بل إن هذه الايونات تعمل على زيادة معدل اختراق (Penetration rate) السطح المعدني في التآكل الموقعي [8].

### الاستنتاجات:

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة مقاومة تآكل المواد الحديد في تربة تحتوي على الكبريت يمكن استنتاج التالي:

1. تغير معدلات التآكل بتغير طبيعة و وسط التآكل، حيث تتفاوت مقاومة الحديد للتآكل في التربة بالاعتماد على ما يعزز عملية التآكل كالرطوبة عند استخدام ظروف الاختبار ذاتها، إضافة إلى تأثير ايونات الكبريتات ( $SO_4^{2-}$ ) والكلوريدات (Cl) التي تعمل على زيادة الموصلية الكهربائية وزيادة معدل اختراق السطح المعدني .
2. يتميز الصلب منخفض الكربون (0.2% C) والصلب متوسط الكربون (0.45% C) بمقاومة للتآكل أعلى من مقاومة الصلب عالي الكربون (0.65% C) للتآكل ، أي إن زيادة نسبة الكربون أدت إلى زيادة المساحة الانودية للأخير والتمثلة بالبيرلايت(خلية التآكل الغلفاني) .
3. حديد الصلب أكثر مقاومه للتآكل من الصلب الكربوني ، حيث يتقارب معدل تآكل حديد الصلب (3% C) مع معدل تآكل الصلب منخفض الكربون والصلب متوسط الكربون عند استخدام ظروف الاختبار ذاتها رغم التفاوت الكبير في نسبة الكربون بين حديد الصلب والصلب الكربوني.

### المصادر:

1.Frankel G. S., "Corrosion Science in The 21st Century", *Journal of Corrosion Science and Engineering*, Vol. 6 , pp. 1-15, 2003.

2. Al-Abdullatif Mohammed O. M. "Design And Optimization Of Cathodic Protection Systems Used In Prevention Of Pipelines Corrosion", PhD. Dissertation. College Of Engineering , Chemical Engineering Department, King Saud University, Kingdom Of Saudi Arabia , 2007
3. Wadullah H. Mohamed., " Influence Of Heat Treatments On The Corrosion Resistance Of Plain-Carbon Steels", Msc. Dissertation. College Of Engineering. Department Of Mechanical Engineering , University Of Mosul , Iraq. (2006)
4. Yunping X., and Zhaohui X., "Corrosion Effect of Magnesium Chloride and Sodium Chloride on Automobile Components", *University of Colorado*, U. S. A., Report No. CDOT – DTD – R – 2004 – 4, (2002).
5. John F.K., "Corrosion Control and Treatment Manual", *Kennedy Space Center*, Revision C-TM-584C / Florida, U.S.A, 1994.
6. Louis F., Jack T., and Henry L., "Prediction of Corrosion Defect Growth on Operating Pipelines", *Trans. Canada Pipelines Ltd.*, Canada,( 2004) .
7. William D., and Callister Jr., "Fundamentals of Materials Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., U.S.A, (2001).
8. Winston R., "Uhlig's Corrosion Handbook", John Wiley & Sons, Inc., Canada (2000).
9. Fontana G. and Green, D., "Corrosion Engineering", 3rd Edition, McGraw-Hill International, U.S.A (1986) .
10. Jeffrey T. B., "The Effect of Microstructure on Near-Neutral-pH SCC", M.Sc. Thesis of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Canada, 2000.
11. Batis G., and Rakanta E., "Corrosion of Steel Reinforcement Due to Atmospheric Pollution", *Journal of Cement and Concrete Composite*, Vol. 27, pp. 269 – 275, (2005).
12. Raja V. S. Baligidad R. G. , and Shankar Rao V., "Effect of Carbon on Corrosion Behaviour of Fe<sub>3</sub> Al Intermetallics in 0.5 N Sulphuric Acid", *Journal of Corrosion Science*, Vol. 33, pp. 521 – 533, (2002).
13. Tomlinsion W. J., and Giles K., " The Microstructures and Corrosion of 0.79C Steel Tempered in the Range 100-700 °C", *Journal of Corrosion Science*, Vol. 23, pp. 1353-1359, 1983.
14. Nakkuntod R., and Chotimongkol L., "Atmospheric Corrosion of Metallic Building Materials in Thailand" *University of Thailand*, Thailand, 1999.
15. Wang J., and Zhang Q.C., and Chen J.G., "Corrosion Behavior of Weathering Steel in Marine Atmosphere" *Journal of Material Chemistry and Physics*, Vol.77, pp603-608, 2002