

تأثير رواشح بكتريا (*T.Thiooxidans*) على احداث التآكل في فلزات الالمنيوم والنحاس والزنك

م.م. براق طالب شلش
كلية التربية - جامعة ميسان

تم تحضير الرواشح البكتيرية من اوساط زرعية محضرة مسبقا وتحتوي على البكتريا التي نمّيت فيها لمدة ستة اسابيع ثم تم دراسة تأثير الرواشح البكتيرية في احداث التآكل للفلزات الثلاثة (الالمنيوم والنحاس والزنك) وذلك بغمرها في تلك الرواشح في درجة حرارة ٢٨ درجة مئوية ولمدة (٦٠ ، ٣٠ ، ١٥) دقيقة على التوالي وتم حساب سرعة التآكل بالطرق التقليدية وكان سرعة التآكل لفلز الزنك اكبر من سرعة تآكل فلز النحاس والالمنيوم وسرعة تآكل النحاس اكبر من سرعة تآكل الالمنيوم .

الخلاصة : تم في هذا البحث اخذ عينات مختلفة من المياه والتربة العراقية وبالاخص المناطق التي يتواجد فيها الكبريت بمختلف مركباته ، وتم عزل البكتريا المؤكسدة للكبريت ودرست صفاتها الوظيفية والمظهرية حيث بين التشخيص انها من الانواع التالية (*Thiobacillus thiooxidans* , *T.Thioparus* , *T.Thionovellus* , *T.ferrooxidans*) . حيث تم اخذ عزلة من نوع (*Thiobacillus thiooxidans*) وتم اختيار وتحديد الظروف الملائمة لنموها من حيث درجة الحرارة والاس الهيدروجيني (PH).

المقدمة : التآكل هو علم من العلوم التكنولوجية الذي يهتم بدراسة المادة ومحيطها الخارجي (الوسط الأكل) والعلاقة المتبادلة بينهما من تأثيرات فيزياوية وكيميائية والتي تسبب في التغيرات الحاصلة للمعدن او التركيب وتؤدي الى تلفها وتغير مواصفاته من حيث مقاومتها الميكانيكية والكيميائية وحتى الجمالية.[1]

لقد حاول العلماء ايجاد تعريف واضح وشامل للتآكل حيث عرفه بعضهم : على انه عملية كهروكيميائية تعتمد اساسا على الاختلاف في الجهد الذي يسبب مرور تيار كهربائي في المحلول بين مناطق مختلفة من سطح المعدن فيؤثر عليها.[٢] وعرفه آخرون على انه التفاعل بين السبائك والمتعددات البوليمرات مع المحيط الخارجي غازا كان او سائلا، محاليل الكتروليتيه او غير الكتروليتيه، و يؤدي هذا التفاعل الى تغيرالصفات الفيزيائية والكيميائية للتركيب التي تصنع من تلك السبائك وتسبب اضعافها ميكانيكيا وكيميائيا.[٣] وعرف فرمليه[٤] التآكل على انه جميع العمليات الكيميائية والفيزيائية التي تزال بها ذرات المعدن اوجزيئاته من سطح التراكيب او السبيكة بصورة تدريجية الى المحيط الخارجي وبهذا فقد ادخل مفهوم التعرية (Erosion) وتبخر الفلزات والسبائك في ظروف خاصة ضمن هذا التعريف. اما العالم ايفان (Evans) فقد ركز على التآكلات الكيميائية وعرف التآكل على انه : عملية ثرموداينميكية متولدة من فعالية الالكترونات وقابلية الفلزات واللافلزات على تكوين خلايا كهروكيميائية (Electrochemical cells) تؤدي الى انتقال الالكترونات والايونات بين الانود والكاثود من خلال المعدن والمحيط الخارجي مما يتسبب في تحطيم التركيب البلوري للسبائك وذوبانها في محيطها.[٢] واجمالا من وجهة نظر الكيمياء الفيزيائية فان التآكل هو عملية كهروكيميائية تلقائية الحصول (Spontaneous Process) يتم بها تخلص المعدن من الطاقات المضافة له خلال عمليات التصنيع من عمليات التعدين والتركيب والتشكيل وتحويل المعدن او المادة من معدن او مادة خام (لا فائدة من خواصها الكيميائية والفيزيائية في صناعة

المعدات) الى سبائك ومواد محددة الصفات ومناسبة لكافة العمليات الصناعية الخاصة بصناعة المعدات.[٥]

اما في بحثنا هذا فسوف نتناول التأثير التآكلي للأحياء المجهرية ودورها في عمليات التآكل المختلفة حيث من وجهة نظر الكيمياء الفيزيائية يتأين المعدن في مواقع مرور التيار من المعدن الى المحلول (Anode) ويدخل للمحلول اما في مواقع مرور التيار من المحلول الى المعدن (Cathode) فيحصل تفاعل اختزالي كما في حالة تحرر غاز الهيدروجين الذي يحيط بسطح المعدن مما يؤدي الى توقف عملية التآكل ، ضمن هذه الخطوات تدخل الاحياء المجهرية مسببة استمرار او تسريع عملية التآكل اعتمادا على سلوك الكائن المجهرى وطبيعة الظروف التي يحدثها.[٥] وهنا وجد لدينا نوع آخر من التآكل على تصنيف بعض العلماء الذين اسموه بالتآكل الحيوي او البكتيري او الميكروبيولوجي او التآكل بفعل الاحياء المجهرية وكل تلك المصطلحات تشير الى تشوه المعدن او المادة بفعل الاحياء المجهرية مثل البكتريا (Bacteria) او الطحالب (Algae) او الفطريات (Fungi) بصورة مباشرة او غير مباشرة مجتمعة او منفردة.[٦]

يمكن ايجاز تاثير الاحياء المجهرية على التفاعلات الكاثودية والانودية وتوليد ظروف تآكلية بإحدى الطرق التالية[٧] :

1. Chemical attach.
2. Depassivation.
3. Depolarization.
4. Oxygen potential concentration changing.
5. Removing of corrosion inhibitors.
6. Providing appropriate conditions that accelerate the corrosion.

حيث يحصل التآكل بفعل الاحياء المجهرية في الظروف الهوائية بتأثير البكتريا المؤكسدة للكبريت (Sulfur oxidizing bacteria). اما اكسدة الكبريت والثايوسلفات والكبريتيد و(Polythionates) الى الكبريتات ومنها الى

حامض قوي هو الكبريتيك بواسطة مجموعة من البكتريا من جنس الثيوباسلس (*Thiobacillus*) وبشكل خاص الانواع الثلاثة التالية :

Thiobacillus thiooxidans , *T.Thioparus* , *T.Thionovellus* ,
(*T.ferrooxidans*) .

قسم التآكل بفعل الاحياء المجهرية الى نوعين هما التآكل الهوائي الذي تسببه البكتريا المؤكسدة للكبريت والتآكل اللاهوائي الذي تسببه البكتريا المختزلة للكبريت وتشترك في كلتا الحالتين احياء مجهرية اخرى.[٦] لكن اعداد البحوث المتعلقة بالتآكل اللاهوائي يكاد يطغي على النوع الثاني على الرغم من كون التآكل الهوائي يمثل مشكلة كبيرة في الصناعة ويكون مرافقا للتآكل اللاهوائي حيث يلعب الاوكسجين دورا كبيرا في تحديد انواع الاحياء المجهرية المتواجدة في البيئة وبالتالي نوع التآكل الحاصل. اما التآكل الحامضي[٦] بفعل البكتريا المؤكسدة للكبريت (*Thiobacillus thiooxidans*) التي تلعب دورا رئيسيا فيه فلم يدرس بشكل عام ومكثف لذ عزمنا الرأي على دراسة تآكل الفلزات الثلاثة الالمنيوم والنحاس والزنك بفعل تلك الانواع من البكتريا.

المواد وطرق العمل :

الايوساط الزرعية : وتمثل في اختيار الاوساط الزرعية التالية :

١. الوسط العام [٦] لعزل بكتريا (*Thiobacillus thiooxidans*) :

المادة	الوزن g/L
MgSO ₄	0.2
Ca(NO ₃) ₂	0.5
KCl	0.5
FeSO ₄	0.01
CaCl ₂	0.5
KH ₂ PO ₄	0.25
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.3
الكبريت الحر	10

٢. وسط الاملاح المعدنية [٦] ويتكون من :

المادة	الوزن g/L
Agar	20
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.1
NH ₄ Cl	0.1
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0.2
NaHCO ₃	1
Na ₂ S ₂ O ₂ .H ₂ O	5

٣. وسط

الثايوسلفات الصلب المستخدم من قبل (Waksman) [٦] ويتكون من :

المادة	الوزن g/L
Agar	20
MgCl ₂	0.1
CaCl ₂	0.25
KH ₂ PO ₄	3
NH ₄ Cl	0.1
Na ₂ S ₂ O ₂ .H ₂ O	5

٤. الوسط المغذي الصلب (Nutrient agar) المستخدم لمعرفة البكتريا عضوية التغذية التابعة لجنس الثيوسلسس.[٦]

٥. وسط الاملاح المعدنية السائل المستخدم من قبل (Waksman) [٦] ويتكون من :

المادة	(NH ₄) ₂ SO ₄	الكبريت الحر	KH ₂ PO ₄	CaCl ₂	MgSO ₄ .7H ₂ O
الوزن g/L	0.2	10.0	3.0	0.25	0.1

وهناك اوساط اخرى لتنمية الاجناس الاخرى من البكتريا.[٦] ويتم تحضير كل وسط من الاوساط السابقة بطرق متشابهة عدا بعض الاختلافات مثل حدود الرقم الهيدروجيني (PH) المناسبة لنمو البكتريا والمادة المستخدمة لمعادلة الرقم الهيدروجيني. حيث تذاب المكونات اعلاه لكل وسط في لتر من الماء المقطر عدا الكبريت الحر حيث يوضع في قناني معقمة (Screw bottles) ويعقم في حمام مائي لمدة ساعة لثلاثة ايام متتالية ثم يخلط مع باقي المكونات في ظروف معقمة، اما بقية المكونات فتعقم بالبخار في الاوتوكليف في درجة حرارة ١٢١م لمدة ١٥ دقيقة الى ٣٠ دقيقة . بعدها تصب المواد في اطباق نظيفة ومعقمة وتحت ظروف معقمة.[٦]

يوضع وسط الاملاح المعدنية السائل المعقم في قناني زجاجية نظيفة ومعقمة سعة ٥٠٠ مل بمقدار ٢٠٠ مل لكل واحدة وتلقح بـ ٢ مل من عينات المياه الكبريتية او ١ غم من التربة المتوقع تواجد البكتريا فيها. تترك القناني ساكنة لمدة ثلاثة ايام بدرجة حرارة ٢٨ م ثم تحضن في الحاضن الهزاز بسرعة ١٧٠ دورة ١ دقيقة بدرجة

٢٨ م . يقاس الاس الهيدروجيني (PH) كل ٤ الى ٧ ايام ويدل الانخفاض الشديد في الاس الهيدروجيني على نمو البكتريا وانتاج حامض الكبريتيك. بعد اسبوعين الى ثلاثة اسابيع يمكن عزل بكتريا (*Thiobacillus thiooxidans*) من المزرعة على وسط الثاوسلفات الصلب بصورة نقيه.

بعد مرور ٨ اسابيع من الحضانه في الحاضن الهزاز يتم اخذ ٣٠ مل من كل مزرعة وترشح في اوراق الترشيح لازالة الكبريت ثم تزال الخلايا بالطرد المركزي بسرعة ٧٠٠٠ دورة ١ دقيقة لمدة ١٥ دقيقة وبعدها يحفظ الراشح لحين استعماله وفي نفس الوقت تم تحضير نماذج السيطرة ايضا وهي عبارة عن وسط الاملاح المعدنية السائل المعقم فقط.

ومن جهة اخرى نقوم بتحضير الفلزات الثلاثة الالمنيوم والنحاس والزنك حيث تحضر رقائق من الفلزات الثلاثة بأستخدام طريقة الترسيب الكيمياوي الحراري (CVD). [٢٠] حيث تبخر الفلزات الثلاثة بدرجة حرارة ١٠٠٠ م ثم ترسيبها على شريح زجاجية نظيفة ومحضرة مسبقا لعملية الترسيب وفي اجواء مفرغة من الهواء (Under vacuum) حيث نحصل على شرائح زجاجية مرسب عليها طبقة رقيقة من المعدن .

بعدها توضع الرقائق المعدنية في اطباق نظيفة ومعقمة ويتم تغطيتها بـ ٢٠ سم^٣ من الرواشح المستخلصة بفارق اسبوع وآخر لغاية الاسبوع السادس، حيث تركت رقائق الالمنيوم لمدة ساعة ورقائق النحاس لمدة نصف ساعة ورقائق الزنك لمدة ربع ساعة بفارق يوم واحد بين راشح وآخر، اجريت العملية بعشر مكررات وبدرجة ٣٠ م وتم فحص نماذج السيطرة ايضا. ويسبب الكتلة القليلة جدا لهذه الرقائق المعدنية وعدم امكانية حساب مقدار فقدان بالوزن فقد تم اعتماد الطريقة التقليدية [٧] وهي حساب ما فقد من المعدن مع الزمن كدالة لسرعة التآكل وتم على اساسها تقدير النسب المئوية لفقدان الشرائح عن طريق وضع الشريحة بعد تأكلها على شريحة اخرى مقسمة الى مربعات مساحة كل مربع فيها ١ ملم^٢ حيث تحسب عدد المناطق التي

يختفي فيها المعدن (المناطق المتأكلة)، كما تجرى نفس التجربة على نماذج السيطرة.

النتائج والمناقشة:

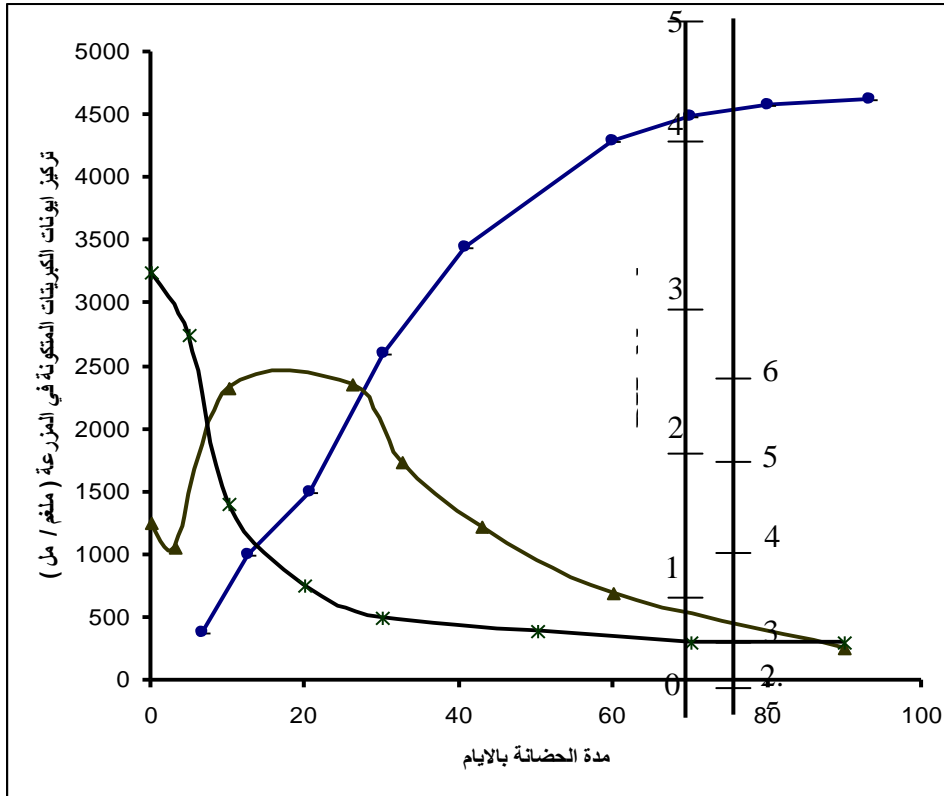
تم عزل البكتريا من المياه الكبريتية المأخوذة من الينابيع البكتيرية في منطقة حمام العليل في محافظة نينوى وباستخدام وسط الاملاح المعدنية السائل المعقم.[6] وتركت المزارع ساكنة ولمدة ثلاثة ايام بدرجة حرارة ٢٨ م قبل نقلها الى الحاضن الهزاز بنفس الدرجة الحرارية. وكانت هذه الطريقة كفوة في عزل البكتريا وتميها حيث ان مرحلة الحضانة الاولية الساكنة توفر فرصا لالتصاق الخلايا البكتيرية ببلورات الكبريت وتسبب عملية الرج اللاحقة في زيادة التهوية وبالتالي يؤدي ذلك الى سرعة ظهور النمو في المزرعة.[٧]

تم دراسة الصفات الشكلية للمستعمرات وكذلك اشكال الخلايا وقابليتها على الاصطباغ بصبغة كرام ثم اخضعت العزلات للاختبارات الوظيفية والكيميائية وشخصت على انها انواع من البكتريا المطلوبة في هذه الدراسة وهي (*Thiobacillus thiooxidans* , *T.Thioparus* , *T.Thionovellus* ,) (*T.ferrooxidans*) ، والجدول (١) ادناه يبين الصفات الوظيفية والبايوكيميائية التشخيصية لتلك الاجناس من البكتريا.

كما تمت دراسة منحنى النمو للبكتريا ومقدار الانخفاض الحاصل في الرقم الهيدروجيني للوسط وكمية الكبريتات المتكون فيه كما يلاحظ في الشكل (١) حيث تتميز بكتريا *T. thiooxidans* بتحملها لارقام هيدروجينية واطنة ويتبين من الشكل (١) ان هنالك نمواً بطيئاً نسبياً حدث في البداية عندما كانت قيمة الـ (PH= 4.5) على الرغم من ان البكتريا يمكن ان تنمو في ارقام هيدروجينية اعلى، الا ان هنالك نمواً سريعاً قد حدث بعد حوالي ٦ ايام عندما انخفض الرقم الهيدروجيني الى حوالي (2.9) بفعل انتاج حامض الكبريتيك في الوسط واستمر حتى حوالي اليوم التاسع حيث اصبح الرقم الهيدروجيني فيها بحدود (1.8).

جدول (١) بعض الصفات الوظيفية والبايوكيميائية لبعض اجناس (*Thiobacillus*) (المعزولة من المياه.

نوع البكتريا	الحركة	صبغة كرام	العكزة	تكوين الغشاء	الاكاد المغنيسيوم	الهيدروجيني التموغلي وسط	انتاج الحامض	العديمية	أخضدة الخلاب	تراكم الكبريت	Polythionat
<i>T. thiooxidans</i>	+	-	متجا نسبة	-	-	-	PH~ 0.6	-	-	-	-
<i>T.Thioparus</i>	+	-	متجا نسبة	+	-	+	PH~ 4.5	+	+	+	+
<i>T.ferrooxidans</i>	+	-	متجا نسبة	+	-	-	PH~ 1.4	-	-	-	-
<i>T.Thionovellus</i>	-	-	عكزة ضعيفة	-	+	+	PH~ 5.0	+	-	-	-



الشكل (١) منحنى النمو لبكتريا *T.thiooxidans* في وسط الاملاح المعدنية السائل المعقم الحاوي على 0.1 % كبريت كمزارع هزازة بسرعة ١٧٠ دورة \ دقيقة بدرجة حرارة ٢٨ م° لفترة ٩٠ يوم من الحضانة

تمثل SO_4^{-2} con. * وتمثل Log no. ● وتمثل PH ▲

صاحب النمو السريع زيادة في الفعاليات الحيوية الخاصة بأكسدة الكبريت فقد كانت اكبر أكسدة للكبريت واقعة ضمن هذه الفترة تقريبا ، حيث تضاعفت كمية

ايونات الكبريتات في الوسط خلال الفترة من اليوم الخامس الى اليوم العاشر بحدود خمسة مرات وهي الفترة التي كان فيها الرقم الهيدروجيني بين (3.1 - 1.7) بينما تضاعفت كمية الكبريتات المنتجة بفعل البكتريا في الوسط الزرعي من اليوم العاشر الى اليوم السادس بحدود (2.8) مرة وانخفض الرقم الهيدروجيني من (1.7) الى 1.1). وكانت كمية الكبريتات قد ازدادت من اليوم الاول الى اليوم الخامس بمقدار (1.4) مرة وكانت الانخفاض في الرقم الهيدروجيني من (4.5 الى 3.1) .

يلاحظ من الشكل(١) اعلاه ان الانخفاض الحاصل في الرقم الهيدروجيني يعني استمرارية انتاج حامض الكبريتيك للوسط وان هذا الانخفاض هو بسبب البكتريا. الا ان احد الباحثين [٦][٩] يرى غير ذلك ، فقد درس منحى النمو لتلك البكتريا لفترة ١٢٠ يوم في مزارع مختبرية واستنتج ان البكتريا تخفض الرقم الهيدروجيني للمزرعة من 3 الى 0.9 في غضون 2 - 3 اسبوع وان الاستمرار في انخفاض الاس الهيدروجيني بعد ذلك ليس بسبب انتاج حامض الكبريتيك بل عزاه الى تبخر الماء من المزارع و بالتالي تركز الحامض فيها، وان المزارع التي تعوض بماء مقطر مساوي الى ما تفقده بالتبخر خلال فترة الحضانه الطويلة بقي الرقم الهيدروجيني فيها ثابتا بحدود (1-0.9) اما المزارع التي لم تعوض بماء مقطر فقد استمر انخفاض الرقم الهيدروجيني فيها الى الصفر بعد حوالي ١٢٠ يوما.

بعدها تمت دراسة تآكل رقائق معادن الالمنيوم والنحاس والزنك النقية في المحاليل الحامضية الناتجة من نمو البكتريا في الاوساط الزرعية، تم استخدام فترات تعريض مختلفة وكذلك محاليل مختلفة لتنمية البكتريا لفترات محدودة. حيث تصاعدت سرعة التآكل للمعادن الثلاثة بشكل مستمر بزيادة الرقم الهيدروجيني لرواشح النمو، وكان ترتيب المعادن حسب تناقصها كما يلي : الزنك ، النحاس ، الالمنيوم.

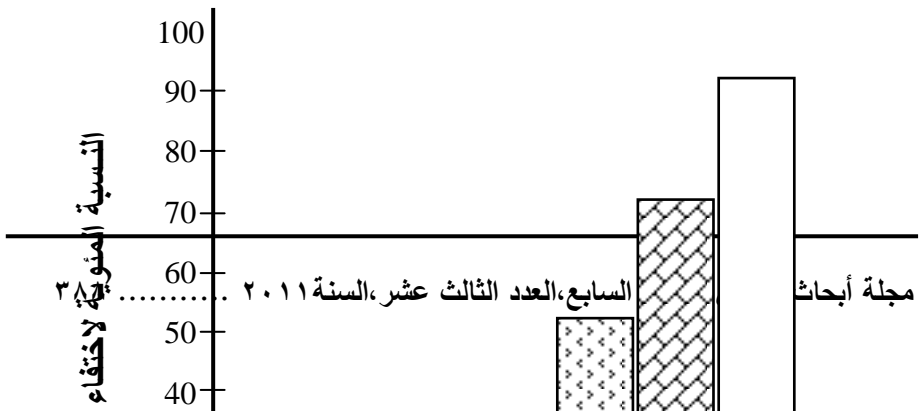
ان تآكل الالمنيوم لم يتأثر بتغير الخواص المؤكسدة لرواشح النمو المستخدمة من الاسبوع الاول حتى الاسبوع السادس وانما استمرت عملية التآكل بشكل متصاعد وهذا يوافق ما ذكره (Uling- 1988) [٨] من ان سرعة تآكل الالمنيوم وسبائكها لا

تتأثر عادة بتركيز الاوكسجين الموجود في الوسط ، وان العامل الرئيسي المؤثر في سرعة التآكل هنا هو حامضية الوسط المتعلقة بكمية حامض الكبريتيك المنتج في المحلول.

تؤثر الظروف المحيطة بالمعدن كثيرا على سرعة التآكل وذلك بسبب الطبقة الواقية المتكونة على سطح المعدن ، فالالمنيوم يقاوم الاوساط التي تسمح بتكوين طبقة واقية عليه ولا يقاوم الاوساط التي تمنع او تحطم هذه الطبقة. حيث تكون هذه الطبقة ذات ثبوتية عالية وملصقة بقوة وغير مرئية ويصل سمكها لحدود 100 \AA [٣].

يستخدم الالمنيوم كطبقة خارجية رقيقة تعمل كغطاء للفولاذ او لسبائك الالمنيوم او المعادن الاخرى الاقل مقاومة ، ويرتبط سمك الالمنيوم بالطريقة المستخدمة في الطلاء ، وان خواص الالتصاق تتأثر ايضا بالسمك الا انه غالبا ما يكون السمك بحدود $0.1 - 0.2 \text{ mm}$ عندما نستخدم طريقة الرش بالرذاذ (spray coating) حيث تكون لها قدرة التصاق جيدة على السطوح المجهزة للعملية لكن اذا ازداد سمك طبقة الالمنيوم الى 0.3 mm فانها تصبح ضعيفة الارتباط جدا وقد تتفصل. [١٥]

التي يخنفي فيها المعدن من على سطح الشريحة الزجاجية بعد غمرها لمدة ساعة واحدة في مزارع الرواشح البكتيرية لبكتريا *T.Thiooxidans* بدرجة حرارة $28 \text{ }^\circ\text{C}$ حيث نلاحظ الفرق الكبير للنسب المئوية لاختفاء المعدن بين العينات المعرضة لرواشح البكتريا بأعمار مختلفة من ١-٦ اسبوع مقارنة مع نموذج السيطرة رقم ١.



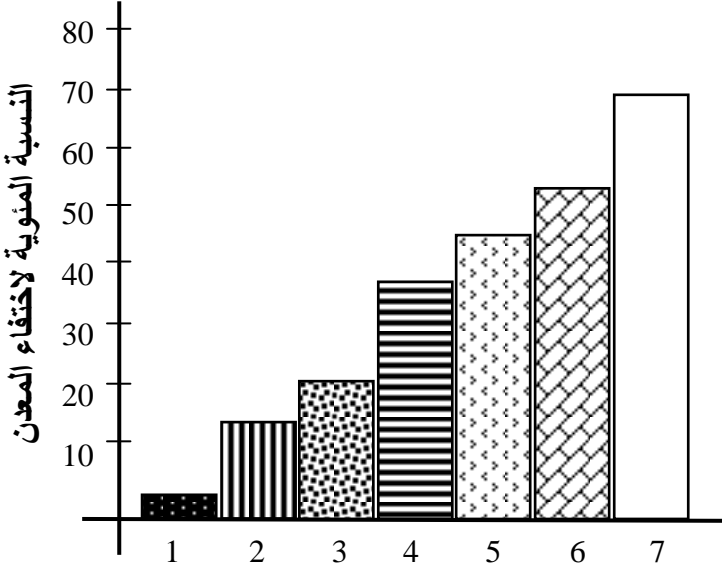
الشكل (٢) النسبة المئوية التي يختفي فيها معدن الالمنيوم عن سطح الشريحة الزجاجية بعد غمرها لمدة ساعة بدرجة ٢٨ م في المزارع البكتيرية التي نميت فيها بكتريا *T.thiooxidans* . حيث تمثل العينة رقم ١ نموذج السيطرة بينما من العينات المرقمة من ٢ الى ٧ تمثل النماذج التي عرضت للبكتريا بعمر ١-٦ اسبوع على التوالي.

كذلك درس تأكل عينات النحاس في رواشح النمو ، واوضحت النتائج التي تم الحصول عليها ان التآكل كان سريعا وبلغت اعلى قيمة لاختفاء المعدن عن سطح الشريحة الزجاجية بحدود 70 % من المساحة الكلية بعد تعريضها لمدة نصف ساعة مع رواشح النمو للاسبوع السادس ، ان سرعة ذوبان النحاس في المحلول كانت تتصاعد بشكل ملحوظ ، وحتى عينات السيطرة اظهرت تآكلا محسوسا.

يستخدم النحاس او سبائكه بكثرة وهو من اوائل ما استخدم الانسان في التاريخ من معادن واهميه تكمن في مقاومته الجيدة في بيئات مختلفة ، القابلية الميكانيكية العملية والتوصيل الكهربائي ويستخدم بكثرة عندما تكون هناك حاجة لمقاومة جيدة للتآكل الجوي، ومقاومته هذه تكون اساسا بسبب قدرته على تكوين طبقات واقية لاصقة من نواتج التآكل ، كما انه يستخدم في صناعة الانابيب الخاصة بالمياه العذبة والتي يكون مقاوما جدا بالنسبة لها، حيث لا يظهر النحاس ميلا للتآكل في الماء او في الحوامض غير المؤكسدة الخالية من الاوكسجين ، الا انه في الحوامض المؤكسدة او عند وجود ايونات ذات قدرة على تكوين مركبات معقدة معه مثل ايونات NO^- و NH_4^+ فان التآكل يكون شديدا. لوحظ عند تآكل النحاس في رواشح النمو البكتيري ان عملية التآكل لم تكن مصاحبة بتحررغاز الهيدروجين وهو لذلك يبقى مقاوما للتآكل الكيماوي للعديد من المحاليل الحامضية غير الحاوية على قليل من الاوكسجين او الخالية منه دون ان يكون لتركيز الحامض اي تأثير [Wilking & Jenks 1950][١٤]، الا ان معظم المحاليل التي يتعامل معها تحتوي على الاوكسجين المذاب ، وهذا يسبب ازالة الاستقطاب عن الكاثود وحدث بعض التآكل، لذا فإنه من الصعب تحديد العلاقة العامة حول استخدام النحاس مع محاليل الحوامض بسبب ان شدة الاصابة تعتمد على ظروف كل حالة. [Gilbert 1978][١٥]

ان الحوامض المؤكسدة مثل حامض النتريك والكبريتوز والكبريتيك المركز والحوامض التي تحتوي على املاح معدنية ذات قابلية على الاختزال الكيماوي مثل ايونات الحديد التي تذيب النحاس بسرعة الا ان النحاس يتآكل في حامض الكبريتيك او الهيدروكلوريك فقط بوجود الاوكسجين نتيجة عمله كمزيل للاستقطاب.[٨] ولما كان الاوكسجين المذاب موجود في معظم المحاليل عموما، لذا فأن وجود ايونات الكبريتيد مثلا في المحلول قد يؤدي الى حدوث تفاعلات بينهما منتجة (H_2S_n , HS_n^- , S_n^- , where $n \geq 2$) او عنصر الكبريت او مركبات

اخرى ذات حالة تأكسدية أعلى مثل حامض الكبريتوز ، وانتاج هذه المركبات في المحلول يؤدي الى نقصان في الرقم الهيدروجيني ،وان هذه النواتج فعالة لتآكل النحاس .



الشكل (٣) النسبة المئوية التي يختفي فيها معدن النحاس عن سطح الشريحة الزجاجية بعد غمرها لمدة نصف ساعة بدرجة ٢٨ م في المزارع البكتيرية التي نميت فيها بكتريا *T.thiooxidans* . يمثل ١ نموذج السيطرة بينما من ٢ الى ٧ يمثل النماذج التي عرضت للبكتريا بعمر ١-٦ اسبوع على التوالي.

ان الخواص الحامضية الضعيفة يمكن ان تمنع تكوين طبقة Cu_2O ، وان نواتج تفاعل الانود قد تكون ايونات النحاسوز Cu^{++} ، التي تتفاعل عند اتصالها مع ايونات الكبريتيد قرب سطح المعدن، وتكوين طبقة واقية من CuS و Cu_2S والتي ترتبط بضعف على سطح المعدن.[Syrett 1977] ان الاستمرار المتصاعد في تآكل

النحاس مع رواشح النمو البكتيري ، يشير الى ان الطبقات الواقية التي يمكن ان تتكون على سطح النحاس قد ذابت في هذه المحاليل الحامضية وانها غير مستقرة بمثل هذه الدرجات الواطئة من الرقم الهيدروجيني، ورغم تأثير تركيز الاوكسجين المذاب في المحاليل على تآكل النحاس وسبائكه ، الا ان سرعة التآكل تزداد بزيادة الانخفاض الحاصل في الرقم الهيدروجيني.[Uling- 1971]

يستخدم النحاس في حالات معينة كأغطية داخلية (Under coating) لمعادن اخرى وان استخدامها الرئيسي هو كغطاء داخلي للفولاذ قبل طلائه بالكروم- نيكل ، على ان مقاومته تختلف حسب الظروف المحيطة وكذلك تتأثر بترسب مواد اخرى معه [Pinner 1978] حيث يمكن ان يشترك النحاس مع كثير من المعادن في تكوين سبائك مختلفة، وبصيب حامض الكبريتيك سبائك Cu - Zn ويحدث فيها تآكلا كما ان وجود العوامل المؤكسدة مثل كبريتات الحديدك وثاني كرومات الصوديوم تزيد من سرعة التآكل ويغياب الاوكسجين فأن سرعة تآكل سبائك Cu-Zn في محاليل حامض الكبريتيك المخففة تكون صفرا تقريبا [Willing & Jenkes 1950]

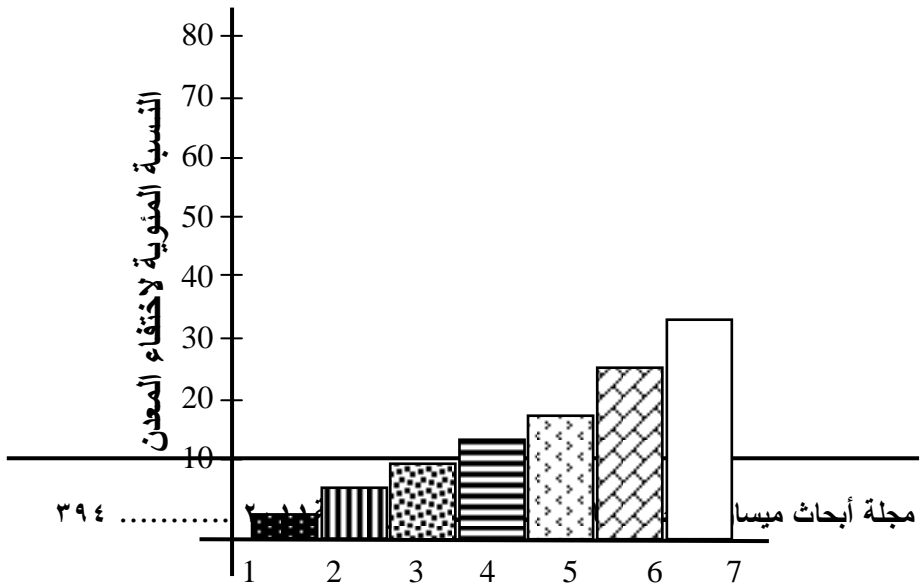
كذلك تم دراسة تآكل رقائق الزنك مع رواشح نمو المزارع من اليوم حتى اليوم العاشر ، وقد استخدم رواشح النمو للأيام بدلا من الاسابيع بسبب عدم مقاومة الزنك للمحاليل الحامضية، حيث ان الرقم الهيدروجيني لراشح النمو للاسبوع الثاني المستخدم مع رقائق الالمنيوم والنحاس هو (1.3) وان الزنك لا يمكن ان يقاوم محولا بهذه الدرجة، وهو بطبيعة الحال سيتآكل فورا عند غمره براشح النمو للاسبوع السادس (PH = 0.69).

أظهرت النتائج عينات بعض التآكل ، الا ان التآكل كان واضحا مع راشح النمو لليوم الخامس (PH= 3.1) وبدأ بالزيادة التدريجية مع رواشح النمو للأيام اللاحقة التي تراوحت قيمة الرقم الهيدروجيني فيها(2.9 , 2.4 , 2 , 1.8) للأيام (6 , 7 , 8 , 9) على التوالي ، وبلغت اعلى قيمة لتآكل الزنك مع راشح النمو لليوم العاشر

(PH= 1.7) وكانت اختفاء حوالي 30 % من المساحة السطحية الكلية للفلز عن الشريحة الزجاجية بعد (15) دقيقة (لاحظ الشكل (٦) والشكل (٧)).

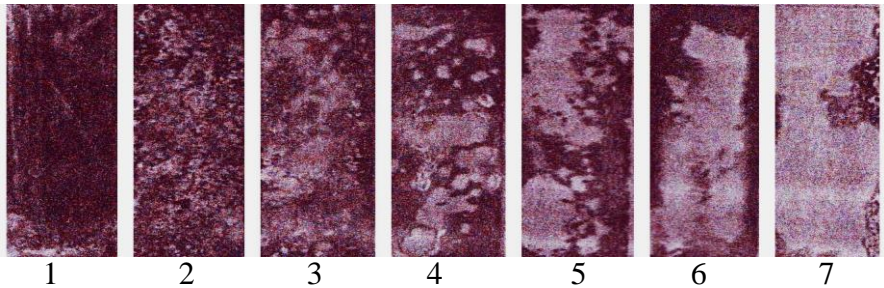
ان السرعة العالية التي اظهرها الزنك في تآكله مع الرواشح البكتيرية للنمو، مرتبطة اساسا بالرغم الهيدروجيني للمطول وكذلك طبيعة الطبقات الواقية المتكونة على سطحه، فالزنك يقاوم التآكل في البيئات المتعادلة والحامضية الضعيف ومقاومته الممتازة هذه هي المسؤولة عن استخداماته بكثرة، إضافة الى سعره الواطئ وخواصه العملية الاخرى وفي الحقيقة فأن نصف انتاج العالم من الزنك يستخدم بشكل اغذية للفلواذ المتعرض للجو او المياه. [porter 1987 , Chiverers 1987 , Ross 1977 , 1973]. حيث ان قدرة الزنك وسبائكه على مقاومة التآكل في الجو او المياه المتعادلة تعتمد على تكوين طبقات واقية خارجية تتكون من اوكسيد وهيدروكسيد الزنك او املاح قاعدية مختلفة اعتمادا على طبيعة البيئة المحيطة، ففي الهواء الجاف تتكون طبقة من اوكسيد الزنك على سطح المعدن تحت تأثير الاوكسجين الجوي، لكن هذه الطبقة تغطي لاحقا بهيدروكسيد الزنك، كاربونات الزنك القاعدية، واملاح زنك قاعدية اخرى في الماء، وعندما يغطي سطح المعدن بطبقات من نواتج التآكل فأن سرعة التآكل تقل بدرجة كبيرة. ان تكون الطبقات الواقية يتأثر بشكل كبير بالرغم الهيدروجيني للوسط، فالزنك يكون اوكسيد امفوتيري (Amphoteric oxide) وان الاختلاف في الحالات الحامضية والقاعدية يغير سلوك التآكل نتيجة تداخله مع تكوين الطبقات الواقية، ففي الظروف الحامضية تذوب طبقة الاوكسيد ZnO في الحامض مع تكوين املاح، لكنها مع المحاليل القاعدية تذوب مع تكوين مركبات معقدة مثل Na_2ZnO ، فالزنك يفقد الطبقات الواقية المتكونة في الحالتين الا انه يتآكل بشكل اسرع في الوسط الحامضي [Akimove 1988] ويكون تأثيره شديدا عندما تكون $PH < 12$ او $PH > 6$ بينما يكون التآكل بطيء جدا ضمن هذا المدى وتسبب معظم محاليل الحوامض التي لها رقم هيدروجيني اقل من 5 تآكلا في الزنك. [Ross 1977].

ان النتائج التي تم الحصول عليها والتي تشير الى التآكل السريع للزنك في رواشح النمو البكتيري والتي تجاوزت سرعة التآكل لمعدني النحاس والالمنيوم مع ملاحظة طول فترة التعريض والرقم الهيدروجيني للمحاليل المستخدمة في كل حالة، وهذا يوافق ما ذكره Hronsky في 1988 الى ان سرعة تآكل المعادن تترتب حسب نقصانها كما يلي : الزنك ثم الحديد ثم الفولاذ نيكل-كروم ثم الالمنيوم ، وأشار ايضا الى تآكل الزنك في المحلول الحامضي المستخدم يبدأ فورا او بعد فترة قصيرة جدا من الحاضنة لا يمكن التحري عنها وان سرعة تآكل الزنك كانت الاسرع لكل التراكيز المستعملة من حامض الهيدروكلوريك على الرغم من ان تركيزه ما كان ليصل الى اكثر من 0.05 mol/L .

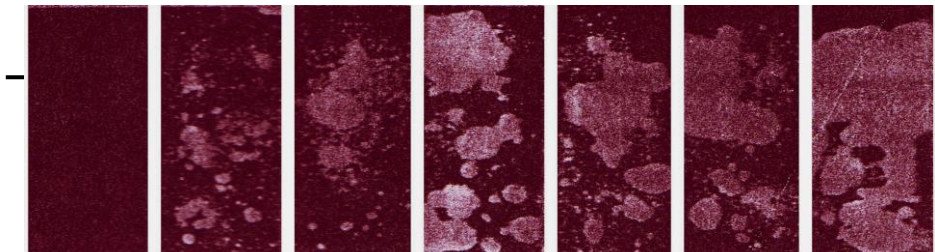


ان الالستخدام الواسع للزنك كأغطية واقية للحديد والفلولاذ يعول الى سببين رئيسيين : الالول هو المقاومة الطبيعية للزنك على الأاكل اأنا معظم الظروف الجوية، الا انه يأنر بشكل محسوس في الجو الملوأنا انا، وفي البيئة الصناعية أن أكثر الملوأنا التي تزيد من سرعة الأاكل هو غاز أناي اوكسيد الكبريت وكذاك يقاوم الزنك المياه النقية لكن مقاومته تقل بالنسبة لمياه البحر ، وان سرعة أاكله في الماء بدرجات حرارة مختلفة تكون مصاحبة بتغيرات في طبيعة نواأنا الأاكل وبدرجات الحرارة العالية والواأنا أن الزنك يغطى بطبقة من نواأنا الأاكل المرتبطة بشدة لكن في مءى معين تكون نواأنا الأاكل مرتبطة بضعف وتتفصل عن سطح المعدن بسهولة والسبب الأناي هو ان الزنك له جهد كهربائي سالب (Electronegative potential) بالنسبة للحديد ولذاك يمكن ان يحميه بطريقة الانود المضحي (Sacrificial protection). ان طبيعة الزنك المقاومة للأاكل هي الالاساس في استعماله كأغطية ، فعنءما يأنا اي أنا في الغطاء فان الأاكل سيأنا للغطاء ويمنع أاكل الفلولاذ أنا، وان نواأنا الأاكل المتكونة ستملاً مكان الأنا وتمنع أناوث الأاكل اللاحق [Chivers & Porter 1978] ، ان طول فترة بقاء طبقة الزنك هي دالة لسلكه وليس لطريقة استعماله علاقة في ذلك [Bakhvaloy & Turkovskaya 1988] .

ان الطريقة التي استخدمت في حساب سرعة التآكل للمعادن الثلاثة السابقة ، فعلى الرغم مما تتمتع به من نقاط ايجابية كالسرعة في معرفة مقاومة معادن الالمنيوم والنحاس والزنك للتآكل وسهولة تقدير سرعة تآكلها بصريا وأختصار الوقت الا انها لا تخلو من بعض المساوئ فهي غير فعالة بالنسبة للمعادن سريعة التآكل في الاوساط الحامضية جدا كما في حالة معدن الزنك الا انها قد تكون مناسبة عند استخدامها في اوساط اقل حامضية او قريبة من المتعادلة ، كما انه لا يمكن اعتماد الفقدان بوزن المعدن مع الزمن كدالة لسرعة التآكل بسبب ان وزن المعدن الكلي على الشريحة وقبل حصول عملية التآكل قليل جدا وانه بعد غمره بالمحلول وحدثت عملية التآكل يزداد وزن الشريحة بسبب ترسب بعض الاملاح عليها من رواشح النمو، ومن سلبيات الطريقة ايضا انها لا يمكن ان تستخدم مع السبائك لان السبيكة هي خليط من عدة معادن وان تحضير طبقة رقيقة منها بطريقة التبخير بالفراغ امر صعب للغاية، لان مكونات السبيكة ستذوب وتتبخر وتترسب على سطح الشريحة بشكل طبقات متتالية وان كل طبقة ستتكون عندما تصل درجة الحرارة لاسلاك التبخير الى الدرجة التي ينصهر بها المعدن المكون لتلك الطبقة.



الشكل (٥) صورة تمثل تآكل رقائق معدن الالمنيوم على سطح الشريحة الزجاجية بعد غمرها لمدة ساعة بدرجة ٢٨ م في المزارع البكتيرية التي سبق ان نميت فيها بكتريا *T.Thiooxidans* لفترات مختلفة . رقم (١) يمثل نموذج السيطرة والبقية تمثل النماذج المعرضة للمزارع بعمر ١- ٦ اسه ٦ علم . الته الم .



لمصادر (References) :

- ١- د.قحطان الخزرجي ، ١٩٧٨ ، " التآكل : اسبابه ، طرق الحماية منه " ، مطبعة جامعة الموصل ، ص ٤-٥٣ .
- ٢- د. حسين باقر رحمة الله ، ١٩٨٩ ، " هندسة التآكل وحماية سطوح المعادن" ، الجامعة التكنولوجية ، بغداد ، ص ٣٢.
- ٣- د.احمد رشيد محمد ، ١٩٨٦ ، "وقاية المعدن من التآكل" ، الندوة الاولى للتآكل ومنع التآكل في الصناعة، ص ٣٢-٤٠ .

٤- كاظم عباس الموسوي، ٢٠٠٠، "التآكل"، منشورات (ELGA)، ص ١٠-١٠٠.

٥- الموسوي، براق طالب، ٢٠٠٤، اطروحة ماجستير، "تآكل الفولاذ الواطئ الكاربون بفعل البكتريا"، الجامعة التكنولوجية، قسم العلوم التطبيقية، ص ٢١-٦٠.

6. Kulman, 1974, chapter 19, "Bergeeys manual of determinative bacteriology", 8th edition, William & Willkins company Baltimore, p.(2511-2530)
7. Mars, G. Fontana, 1986 "Corrosion Engineering", 3rd edition, Mc.Graw Hill book company, P.(265-282).
8. Uhling, H.H. 1948, "The corrosion hand book", John Willey & Sons, inc, New York, P.(556-580)
9. Balaji Ganesh A., Radhakrishnan T.K., "Estimation of Microbiologically Influenced Corrosion of Aluminum alloy in Natural Aqueous Environment", Nature of Science 4(3), 2006.
10. Bryan R. Swistock, William E. Sharpe, Paul D. Robillard, "Corrosive Water Problems", PennState, College of Agricultural Sciences, F 137.
11. Iwona B. Beech, Jan A. Sunner, Kenzo Hiraoka, "Microb-Surface interactions in biofouling and biocorrosion Process", Journal of International Microbiology, 2005, 8:157-168.
12. Gupta D.V.S. 1981 "Corrosion behavior of 1040 Carbon steel, effect of PH and Sulfide ion concentration in aqueous and alkaline at room temp. " Corrosion journal, vol(37), p(611-616).
13. Guangming Liu, T. Schulmeyer, j. Brotz, A. Klein, W. Jaegermann, "Thin Solid Films Technology", 2003, pp(477-482).
14. K.L. Chopra "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Companies 1969.

15. Syrett,B.C. 1977, "Accelerated Corrosion of Copper in Flowing Pure Water Contaminated With Oxygen and Sulfide" Corrosion ,Int . No(33),P(256-262).
15.

Impact Roaah bacteria (*T. Thiooxidans*) the events of corrosion in metals, aluminum, copper and zinc

Borak .T.shalash
College of Education
University of Misan

Abstract:

In this study we isolate some species of sulfur oxidizing bacteria from Iraqi soil and water that riches with sulfur compounds , these microorganisms were identified as strains of (*Thiobacillus thiooxidans* , *T.Thioparus* , *T.Thionovellus* , *T.ferrooxidans*) . An isolated strain of *Thiobacillus thiooxidans* was grown at certain conditions that optimum for the growing such as temperature and PH-Nomber, as a liquid shaken culture.

The bacterial filtrate was isolated from the culture media that contain the growing bacteria for 6 weeks and then study the curve of bacterial growing in liquid metal salt media , and also study the effect of these filtrates of bacteria in activation the corrosion in the metals thin film of (aluminum , cupper and Zinc) when we immersed these metals in the bacterial filtrate at temperature 28C⁰ , for times (60 , 30 and 15) min. respectively also we calculate the corrosion rate for all metal in conventional methods , and we found that the corrosion rate of Zinc meta larger than copper and aluminum and for copper larger than aluminum.