

## تآكل بعض خلاط الفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية الأوستنيتية في حمض الفوسفور الصناعي\*

م. هائل جاسم الابراهيم\*\*

أ.م.د. حسان حامد\*\*\*\*

أ.د. محمد علي سلامة\*\*\*

### الملخص

ينتج حمض الفوسفور في الشركة العامة للأسمدة بحمص من تفاعل الفوسفات مع حمض الكبريت  $H_2SO_4$  مشكلاً الطين السائل الذي يتعرض إلى عمليات التصفية والفلترية للحصول على حمض الفوسفور. جرى البحث في سلوك التآكل الكهروكيميائي لبعض أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ بعد غمرها، مدداً زمنية محددة، في حمض الفوسفور المشوب  $37.7\% H_3PO_4$ ، المنتج في هذه الشركة، باستخدام إحدى تقانات السلوك الكهروكيميائي وهي منحنيات استقطاب تافل، وحُسِبَت معدلات التآكل لهذه الخلاط في حمض الفوسفور المشوب. بيّنت القياسات والاختبارات اختلاف تأثير حمض الفوسفور الملوث (المشوب) في سلوك خلاط الفولاذ المقاوم للصدأ، وتختلف معدلات التآكل في الحمض المذكور بحسب نوع العناصر السبائكية الموجودة في هذه الخلاط الفولاذية ونسبها. أظهر البحث الأهمية الكبيرة لمتابعة دراسة تأثير حمض الفوسفور المشوب المنتج في الشركة العامة للأسمدة في الخلاط المعدنية ذات المقاومة العالية للتآكل، وذلك للتوصل إلى خلاط مناسبة للتجهيزات والآلات المعدة لإنتاجه نظراً إلى تعرض هذه الأخيرة لمعدلات التآكل العالية التي تقود إلى مشكلات تآكلية كبيرة وخروج جزء من هذه التجهيزات والآلات من الخدمة.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ المقاوم للصدأ، حمض الفوسفور، السلوك الكهروكيميائي .

\* أعد هذا البحث في سياق رسالة الدكتوراه للمهندس هائل جاسم الابراهيم وإشراف الأستاذ الدكتور محمد علي سلامة ومشاركة الدكتور حسان حامد.

\*\* قسم هندسة التصميم الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة دمشق .

\*\*\* قسم هندسة التصميم الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة دمشق.

\*\*\*\* قسم الهندسة الكيميائية - كلية الهندسة الكيميائية والبترولية - جامعة البعث.

## 1) مقدمة (Introduction)

تعدُّ مشكلة التآكل من أكثر المشكلات تكراراً في صناعات عدة: كيميائية وبتروكيميائية وصناعات التتقيب واستخراج المعادن والمناجم فضلاً عن صناعات إعادة تجديد الطاقة، وذلك لوجود مركبات وعناصر كيميائية تتفاعل مع المعدات والأجهزة الموجودة في المنشآت الصناعية، ويتمتع حمض الفوسفور والشوائب الموجودة فيه بميزات تآكلية غاية في الشدة [1]، وتختلف الميزات التآكلية لحمض الفوسفور المصنع في مناطق مختلفة من العالم نتيجة اختلاف نسب الشوائب الموجودة في الصخور الفوسفاتية من منطقة إلى أخرى في القشرة الأرضية، إذ أكدت البحوث العلمية أن تغيير تركيز شوائب الفلور أو الكلور في الفوسفات بنسب بسيطة يؤدي إلى اختلاف كبير في خواص التآكل لحمض الفوسفور [1, 2, 3].

ينتج حمض الفوسفور من تفاعل صخر الفوسفات كمادة أولية مع حمض الكبريت لتشكيل عجينة حمضية ثخينة. تنتج معظم مشكلات التآكل في حمض الفوسفور الرطب عن الشوائب الأكلية الموجودة مثل حمض الهيدروفلوريك HF وأكسيد السيلكون وأكسيد الألمنيوم وحمض الكبريت فضلاً عن الكلور و الفلور [4].

وتعدُّ عملية تصنيع حمض الفوسفور الرطب من أهم المراحل في صناعة حمض الفوسفور، إذ تكمن هذه العملية في التعامل مع شوائب خطرة هي الفوسفات وحمض الكبريت المركز (98%)، ويجب أن ينتج عنها تصفية الحمض وتركيزه. لهذا يتولد عن هذه العملية مشكلات تآكل شديدة في المعدات المصنعة من الفولاذ الكربوني (المبادلات الحرارية) والفولاذ المقاوم للصدأ نتيجة المواد الشديدة الأكلية الناتجة عن هذه العملية. أثبت الفولاذ المقاوم للصدأ مقاومة جيدة للتآكل في كثير من المحاليل الحمضية [1, 5, 6]، ولكن تكرار الإخفاق في

استثمار هذه الخلائط في أوساط حمض الفوسفور، أدى إلى اهتمام الباحثين في دراسة السلوك الكهروكيميائي لهذه الخلائط، ولاسيما تلك ذات المقاومة العالية للتآكل.

- اهتم ميشيل تشور وبينجامين فالديز ورومين زلانييف ومارغاريتا ستويتشيفا في دراسة التآكل الحثي في صناعة حمض الفوسفور، وأكدوا حدوث التآكل الحثي بمعدلات عالية في المعدات المصنعة من الفولاذ المقاوم للصدأ 316 في حال وجود صخور فوسفاتية بنسب عالية من الكلور، وأظهرت اختباراتهم معدلات تآكل منخفضة لإحدى خلائط النيكل (N10276) [7].

- قارن ادوارد وأرايز مع زملائهم سلوك خلائط الفولاذ المقاوم للصدأ في حمض الفوسفور الملوث بأيونات الكبريت، وأكدوا ازدياد معدلات التآكل الخلائط المعدنية في حال تلوث الحمض بشوائب مثل الكلوريدات والفلوريدات والكبريتات، كما لاحظوا سلوكاً أفضل للفولاذ المقاوم للصدأ الفريتي في حال وجود الكبريتات [8].

- اختبر محمد عديل حجي وزملاؤه (المختصون في مجال التآكل وحماية المواد) مجموعة من الخلائط في حمض الفوسفور الصناعي.  $30\% \text{P}_2\text{O}_5$  وأعطت نتائج بحوثهم أفضلية للخلائط ذات نسبة الكروم العالية بوجود عناصر خلائطية أخرى مثل النيكل والمولبدنيوم [9].

- استنتج كوانباري وسالاري وحسيني اختلاف معدلات تآكل خلائط التيتانيوم، المستخدمة في صناعة حمض الفوسفور وصناعات أخرى، مع تغيير درجة الحرارة وتغيير تركيز مانع التآكل؛ وذلك عند اختبارها في  $\text{H}_3\text{PO}_4$  وحمض الفورميك المحتوي تراكيز مختلفة من مانع التآكل [10].

- من الاستنتاجات المهمة لبورنيبا وجاغاناس نياك ونييتياناندا شيتي في دراسة سلوك الفولاذ الملدن والمصلد

النترينك، ولاحظوا تأثير طبقة الحماية السطحية لبعض أنواع الفولاذ عند تبدل شروط الوسط، وفي حال وجود المؤكسدات أو الأيونات المعدنية حيث يحدث تبدل في كمون التآكل وحدوث التآكل بين الحبيبي intergranular corrosion [16].

اختلفت نتائج الباحثين في هذا المجال؛ وذلك تبعاً لكل من التركيب الكيميائي للخليطة المعدنية المستثمرة وبنيتها البلورية ونوع حمض الفوسفور المنتج ونسب الشوائب الموجودة فيه.

لهذا، ركز في هذا البحث على إجراء مجموعة كبيرة من القياسات والاختبارات بهدف إظهار تباين تأثير حمض الفوسفور الملوّث (المشوب)، المنتج في الشركة العامة للأسمدة بخص، في السلوك الكهروكيميائي لعدد من أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ؛ وذلك تبعاً لتباين نوع العناصر السبائكية الموجودة في هذه الأنواع من الفولاذ ونسبها.

## 2- الإجراءات العملية

(Experimental procedure)

2-1 المواد المختبرة: أجريت الاختبارات على بعض عينات من الفولاذ المقاوم للصدأ الموضحة في الشكل (1) والمبين التحليل الكيميائي لها في الجدول (1) باستخدام جهاز التحليل الطيفي من النوع (Spectro MAXx) الموضح في الشكل (2). واختيرت هذه الأنواع نظراً إلى مقاومتها العالية للتآكل بعد الاطلاع على بعض مراجع ASM Metals Handbook فضلاً عن توصيات الشركات الصانعة المختصة في الصناعات الحمضية، فمثلاً استُبدِلَ بالفولاذ المقاوم للصدأ 316 المستخدم في قسم حمض الكبريت في الشركة العامة للأسمدة الفولاذ المقاوم للصدأ 316Ti .

18Ni250 في حمض الفوسفور، ازدياد معدلات تآكل الفولاذ الملدن بالنسبة إلى الفولاذ المصلد فضلاً عن ازدياد معدلات تآكل الفولاذ 18Ni250 الملدن أو المصلد بازدياد تركيز حمض الفوسفور وبازدياد درجات الحرارة [11].

- تناول ابن بشير وغوين بور وباسيغواي وآيكن تأثير الشوائب في معدلات تآكل الخلائط في حمض الفوسفور، إذ بيّنت أحد البحوث التأثير الكبير لأيونات الكلور والكبريت في معدلات تآكل الغرافيت وخلائط الفولاذ المقاوم للصدأ فضلاً عن اختلاف معدلات التآكل لهذه الخلائط في حمض الفوسفور [12].

- أثبت سيد رفاعي وعبد الملك فعالية مانع التآكل (2-Mercaptobenzimidazole) في زيادة مقاومة الفولاذ المقاوم للصدأ 316 للتآكل النقري في محاليل كلور الصوديوم، وتزداد فعالية مانع التآكل النقري بازدياد تركيز المانع، ولكنها تتناقص مع زيادة درجة الحرارة [13].

- وجد مازن الخالد ازدياد أثر تثبيط التآكل لمثبطات بولي-فينيل-بايوليدين مع ازدياد الوزن الجزيئي؛ وذلك عند اختبار خصائص الفولاذ المقاوم للصدأ 316 [14].

- بحث إيبانيز فيرانديز وبلاسكو تماريت وكارسيا أنتون وغوينبور في تآكل الفولاذ غير القابل للصدأ نوع UNS N08031 في حمض الفوسفور المشوب بأيونات الكبريت والكلور، ووجدوا ازدياد كثافة تيار التآكل في معدن اللحام ومنطقة التأثير الحراري عند ازدياد درجة الحرارة (معدن اللحام UNS N06059). [15].

- اختبر فوفيت وبالبود وروين وماغنيير تقنية تآكل بعض خلائط الفولاذ المقاوم للصدأ في أوساط حمض

 <p>310</p>	 <p>304</p>
 <p>SW-07ch19</p>	 <p>SW-01ch19</p>
 <p>316Ti</p>	 <p>316</p>
 <p>321</p>	 <p>320</p>
 <p>904L</p>	 <p>H12N10A</p>
<p>الشكل (1) العينات المختبرة من الفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية الأوستنيتية</p>	

2-3 طريقة الاختبار: يوضح الشكل (3) جهاز اختبار السلوك الكهروكيميائي، إذ يُوضَع الحمض المراد اختبار سلوك الخليطة به في وعاء يُوضَع الكترودان في الوسط الحمضي، ويجري وصلهما بجهاز الاختبار كما هو موضح في الشكلين (4,5). تُوضَع عينة من الخلائط المراد اختبارها في الوسط الحمضي، وتُوصَلُ بجهاز اختبار السلوك الكهروكيميائي كما هو موضح في الشكل (6). تُدخَلُ بعض المعطيات إلى الحاسب الموصول بالجهاز مثل التركيب الكيميائي للعينة وتكافؤ العناصر الداخلة في تركيب الخليطة والوزن النوعي ومساحة السطح المغمور في الوسط الحمضي. يقوم الحاسب برسم المنحنى البياني الذي يعبر عن العلاقة بين تيار التآكل والكمون الكهربائي، ومن ثمّ يمكن رسم منحنيات الاستقطاب التي استُخدمت لمقارنة سلوك الخلائط في حمض الفوسفور كما هو مبين لاحقاً. كما تُحسَبُ معدلات التآكل وكثافة تيار التآكل لكل خليطة بعد انتهاء التجربة ليُقارَن بين هذه الخلائط من حيث مقاومة التآكل.

طريقة تافل: تُرَسَمُ منحنيات الاستقطاب للتفاعل الكاثودي والأنودي. وتوضح المنحنيات العلاقة بين فرق الكمون وشدة التيار الكهربائي. يجري استقراء التيارات في منطقتي تافل للحصول على تيار التآكل؛ وذلك في نقطة تقاطع المماسين لمنحنى الاستقطاب الكاثودي والأنودي.



الشكل (2) جهاز التحليل الطيفي من النوع (Spectro MAXx)

2-2 وسط الاختبار: حمض الفوسفور المنتج في الشركة العامة للأسمدة ذو التركيز  $H_3PO_4$  37.7% والمحتوي حمض كبريت بنسبة  $H_2SO_4$  1.9 % وقسم من الجسيمات الصلبة (1.5% Solids) الناتجة عن الفوسفات الخام المستخدم في صناعة حمض الفوسفور، ويوضح الجدول (2) التحليل الكيميائي لحمض الفوسفور المذكور حيث حُلَّ الحمض في مخبر حمض الفوسفور في معمل السماد الفوسفاتي. يستخدم حمض الفوسفور المنتج في الشركة العامة للأسمدة- في محافظة حمص - في صناعة السماد الفوسفاتي الثلاثي، كما يدخل في تركيب بعض أعلاف الدواجن.

تآكل بعض خلاط الفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية الأوستنيتية في حمض الفوسفور الصناعي

الجدول (1) التركيب الكيميائي للعينات المختبرة

التصنيف AISI(American iron and steel institute)	C	Si	Mn	p	s	Ti	Fe	Cr	Ni	Mo	others
304	0.08	0.75	2	0.045	0.03	---	68.54	18.85	9.6	---	N:0.1
310	0.1	1.5	2	0.045	0.03	---	48	26	22	---	N: 0.11
Sw-07Ch19-Ni0B (Ru)	0.02	0.7	2	0.025	0.018	0.14	66.33	19	10.15	0.13	Nb: 1.5
Sw-01Ch19 N9 (Ru)	0.03	1	1.5	0.025	0.015	0.12	69.54	19.5	8	0.27	---
316	0.08	0.75	2	0.045	0.03	---	66.95	16.54	10	2	N:0.3 Cu: 1.5
316L	0.05	0.75	2	0.045	0.03	0.39	67.37	16	10	2	Cu: 1.36
320 S 31 (GB)-17	0.08	1	2	0.045	0.015	0.31	66.35	16.7	10.6	2	Cu: 0.9
321(AISI)	0.04	0.75	2	0.045	0.03	0.28	70.35	17	9.17	0.33	---
H48Ni0MF	0.1	0.8	2	0.04	0.03	0.49	66.88	17.7	10.1	1.86	---
904L	0.02	1	2	0.045	0.035	---	48.52	19.22	23	4.26	Cu: 1.8

الجدول (2) التحليل الكيميائي لحمض الفسفور H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> المشوب المنتج في الشركة العامة للأسمدة

F	Cl	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	العنصر
1.8	0.21	0.65	0.43	0.26	0.12	1.1	0.27	27,3	النسبة %



الشكل (6) توصيل عينة من معدن AISI 316 إلى جهاز الاختبار  
4-2 الجهاز المستخدم :

استخدمنا جهاز تحديد سرعة التآكل الإلكتروني طراز MODEL 1395 من شركة ACM البريطانية الذي يعتمد طريقة تقييم التآكل الكهروكيميائية؛ وذلك بقياس شدة التيار التآكلي، ثم حساب معدل التآكل بوحدة (mm/year) ويمكن توضيح ذلك كما يأتي:

$$G = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

وزن المادة التي يخسرها المعدن بالتآكل (gr)  
إذ:

M: الوزن الجزيئي (gr/mol).

n: عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل  
الإلكتروكيميائي الناتج.

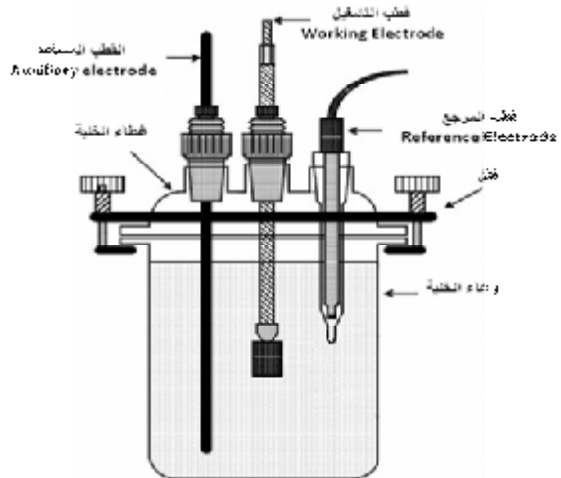
I: شدة التيار (A).

t: الزمن (sec).

F: ثابت فاراداي = 96500 (C/mol)



الشكل (3) جهاز اختبار السلوك الكهروكيميائي



الشكل (4) وضع الالكترودات المعيارية في وسط الاختبار



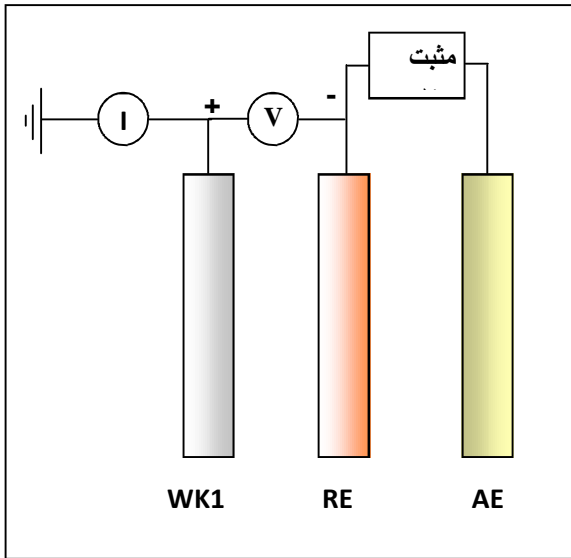
الشكل (5) وضع الالكترودات المعيارية في وسط الاختبار ووصلها  
بجهاز الاختبار

في أثناء إنجاز الاختبار، بالاستعانة بأداة تثبيت للجهد مزودة داخل بنية الجهاز.

والشكل (4) الآتي يوضح خلية الاختبار التي توصل على الجهاز.

## 2-5 طريقة توصيل دائرة الاختبار:

عندما يراد دراسة تآكل معدن ما في وسط معين، يمكن تحقيق ذلك بتطبيق نظام الأقطاب الثلاثة ولكن بتثبيت جهد القطب المساعد في هذه الحالة، ويعمل قطب التشغيل (المعدن المختبر) على إمرار كل التيار الضروري لإحداث التوازن اللازم على القطب المساعد.



الشكل (7) يوضح دائرة الاختبار المستخدمة

بالاستعانة بجهاز تثبيت الجهد، يوصل الطرف الموجب للجهاز مع قطب التشغيل (المعدن المراد اختباره) والطرف السالب مع القطب المساعد كما في الشكل (7)، ويجري التحكم بقيمة الجهد الخاصة بالقطب المساعد بواسطة قطب مرجعي موصول إلى مأخذ الخاص به في الجهاز، إذ يقوم الجهاز بتثبيت جهد القطب المساعد (مقارنة بالقطب المرجعي) وعند عدة قيم، ومن ثم تُراقب

$$\frac{G}{t} = \frac{M.I}{n.F}$$

سرعة التآكل بوحدة (gr/sec)

نقسم طرفي العلاقة السابقة على الكثافة (gr/cm<sup>3</sup>)، d، والسطح (cm<sup>2</sup>)، A، ونستبدل النسبة M/n بما يكافئها وهو الوزن المكافئ E.W

$$CR = \frac{E.W.I}{F.d.A}$$

سرعة التآكل بوحدة (cm/sec)

وبتحويل الثواني إلى أعوام والسنتيمتر إلى ميليمتر نحصل على:

$$CR = I_{corr} \cdot k \cdot EW / d \cdot A$$

CR: معدل التآكل (mm/year)

EW: الوزن النوعي المكافئ للمادة المتآكلة (gr/mol)

I<sub>corr</sub>: كثافة تيار التآكل (m A/cm<sup>2</sup>)

d: كثافة المادة المتآكلة (gr/cm<sup>3</sup>)

A: مساحة السطح cm<sup>2</sup>

K: ثابت

وهذه العلاقة هي التي يستخدمها الجهاز لحساب سرعة التآكل مباشرة من تيار التآكل.

لتحقيق هذا القياس لسرعة التآكل وفق الطريقة السابقة،

يستخدم الجهاز نظام الأقطاب الثلاثة:

- 1- قطب التشغيل Working Electrode وهو القطب المراد اختباره.
- 2- القطب المساعد Auxiliary Electrode وبشكل القطب الثاني في الخلية الكهروكيميائية .
- 3- القطب المرجع Reference Electrode ويستخدم بهدف تثبيت كمون أحد قطبي الخلية عند عدة قيم



## 3- النتائج والمناقشة (Results and discussion):

## 3-1 السلوك الكهروكيميائي للفلوآذ المقاوم للصدأ 304

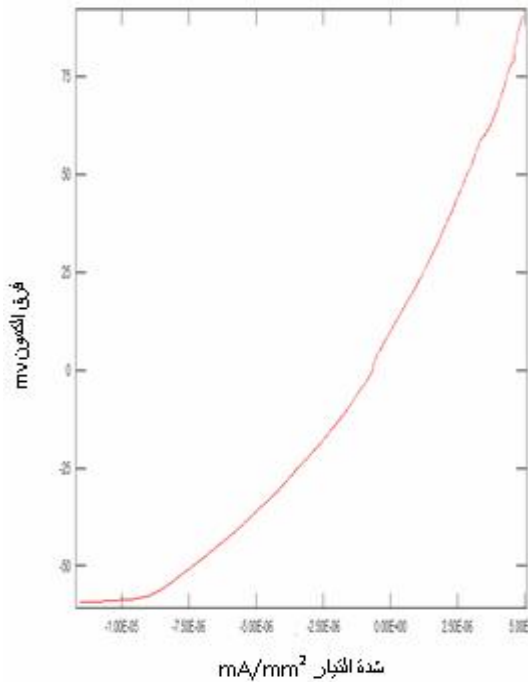
## في حمض الفوسفور المشوب

:37.75 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

ينتمي هذا الفلواذ إلى أنواع الفلواذ المقاوم

للصدأ (stainless steel) بنسبة نيكل % (8-10.5) ويستخدم

في الصناعات الغذائية والصناعات الكيميائية [17].



الشكل (8) السلوك الكهروكيميائي للفلواذ 304 في حمض

الفوسفور المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

معدل التآكل للخليطة 304 في حمض الفوسفور المشوب

:37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

تيار التآكل:

I corrosion : 0.0001241 mA/cm<sup>2</sup>

معدل التآكل:

Corrosion rate: 0.001282 mm/year

التغيرات الحاصلة على الكمون وشدة التيار في قطب التشغيل، الضرورية لمواكبة التغيرات الحاصلة على القطب المساعد.

تمكننا هذه التجارب من رسم منحنى الاستقطاب الخاص بقطب التشغيل، وحساب سرعة التآكل انطلاقاً من معرفة تيار التآكل، ويجري ذلك في زمن صغير نسبياً، مقارنة بالزمن اللازم لإجراء الاختبارات التقليدية للتآكل التي تعتمد على تقييم التآكل بالطريقة الوزنية.

## 2-6 مراحل إجراء الاختبار:

قمنا بإجراء الاختبارات باستخدام الجهاز الموضح سابقاً كما يأتي:

✓ تحضير العينات الفلواذية.

✓ تحضير حمض الفوسفور.

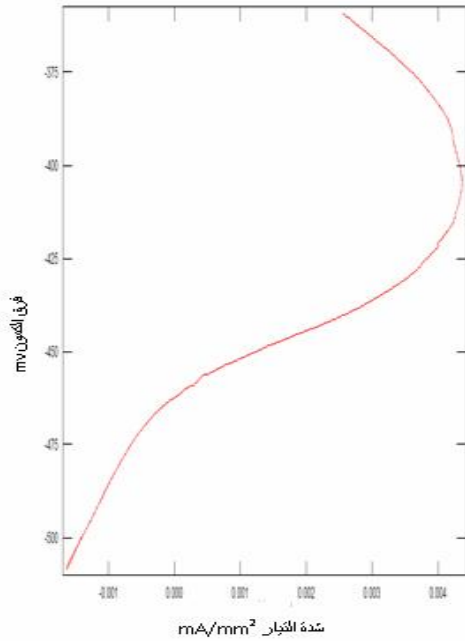
✓ وضع القطبين المساعد والمرجعي وقطب التشغيل الذي تمثله السبيكة المدروسة بعد تحضيرها في المحلول، مع مراعاة وضع هذه الأقطاب بشكل متقابل في المحلول ما أمكن ذلك.

✓ وصل هذه الأقطاب بالشكل المطلوب لتشكيل خلية كهروكيميائية.

✓ إدخال البيانات اللازمة إلى الجهاز مثل نوع السبيكة وتركيبها الكيميائي وأبعادها وكثافتها ومساحة السطح المغمور ومدة إجراء الاختبار.

✓ إجراء الاختبار بواسطة جهاز تحديد سرعة التآكل الإلكتروني الذي يرسم منحنى الجهد مع التيار الذي يعبر عن السلوك الكهروكيميائي للعينة.

✓ يقوم الجهاز برسم منحنيات استقطاب تافل وحساب معدل التآكل وكثافة تيار التآكل بعد رسم منحنى السلوك الكهروكيميائي.



الشكل (10) السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ  
نوع 310 في حمض الفوسفور المشوب  
37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

معدل التآكل للفولاذ 310 في حمض الفوسفور المشوب  
37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :

معدل التآكل:

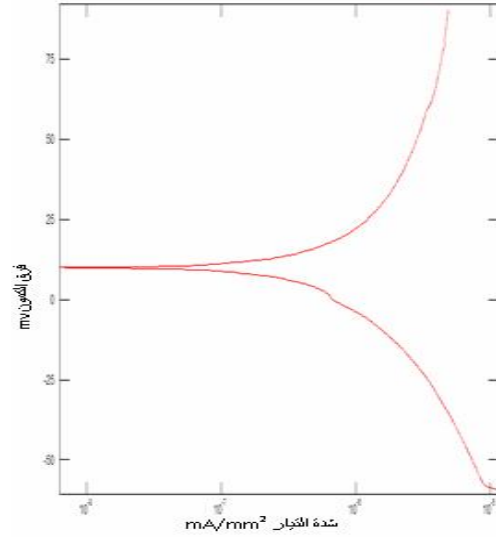
Corrosion rate : 0.5804 mm/year

تيار التآكل :

I corrosion : 0.07607 mA/cm<sup>2</sup>

نلاحظ ارتفاعاً في كثافة تيار التآكل ومعدل التآكل للفولاذ  
المقاوم للصدأ 310 في حمض الفوسفور المشوب  
37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ، ويمكن أن يكون لنسبة الكربون أثر في  
ذلك إذ يتميز هذا الفولاذ بارتفاع نسبة الكربون .

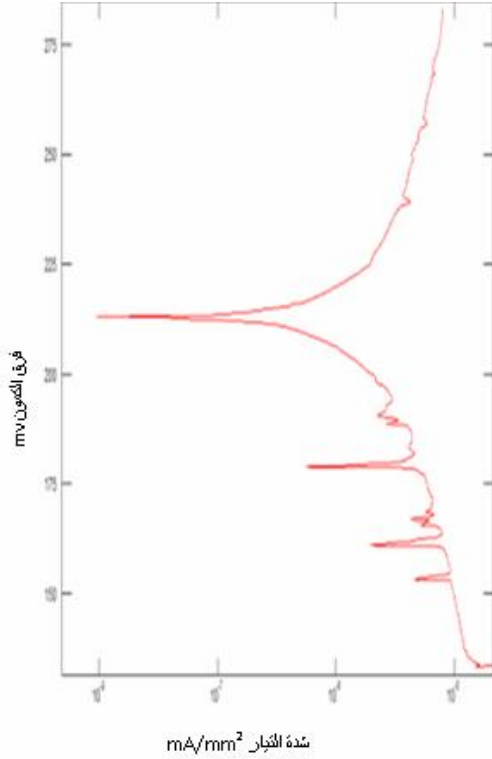
3-3 السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ نوع  
SW-07Ch19N9 في حمض الفوسفور المشوب 37.75%  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



الشكل (9) منحنيات الاستقطاب للفولاذ 304  
في حمض الفوسفور المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

نلاحظ انخفاض كثافة تيار التآكل ومعدل التآكل للفولاذ  
المقاوم للصدأ 304 في حمض الفوسفور المشوب  
37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>، مع أن هذا الفولاذ لا يحتوي على  
إضافات خاصة، ولكن النسبة العالية من الكروم تسهم في  
استقرار طبقة الحماية السطحية المتشكلة، كما يحسن  
النيكل من الخواص الميكانيكية لهذا الفولاذ، ويستخدم  
الفولاذ 304 في معمل إنتاج حمض الفوسفور في أنابيب  
نقل المياه الحمضية (المحتوية على حمض الفوسفور).

2-3 السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ نوع  
310 في حمض الفوسفور المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :  
ينتمي هذا الفولاذ إلى أنواع الفولاذ غير القابل للصدأ  
المقاوم للحرارة بنسبة نيكل (19-22%)، ويستخدم في  
أجزاء الأفران الصناعية وغلايات البخار ومصانع إنتاج  
النفط [17]



الشكل (13) منحنيات الاستقطاب للفلوآذ

SW-07Ch19N9 في حمض الفوسفور المشوب  
37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

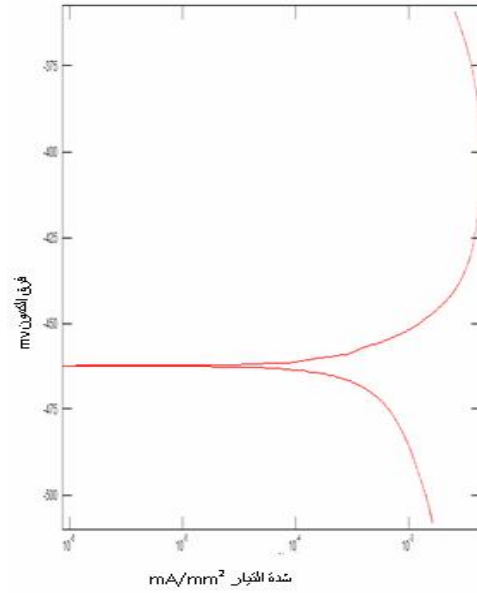
معدل التآكل للفلوآذ SW-07Ch19N9 في حمض  
الفوسفور المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :  
تيار التآكل:

$$I_{\text{corrosion}} : 0.0001831 \text{ mA/cm}^2$$

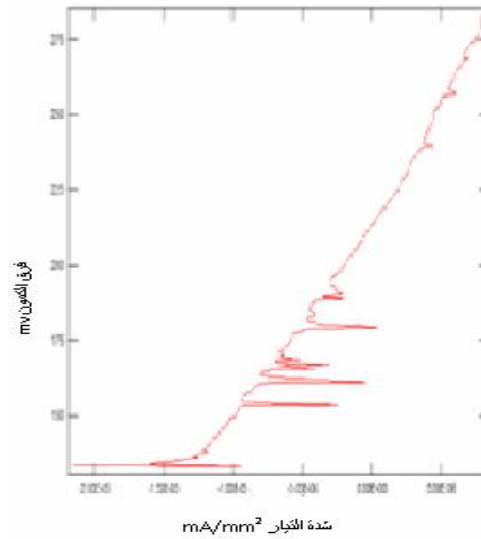
التآكل:

$$\text{Corrosion rate} : 0.0019483 \text{ mm/year}$$

انخفاض كثافة تيار التآكل ومعدل التآكل للفلوآذ المقاوم  
للصدأ SW-07Ch19N9 في حمض الفوسفور المشوب  
37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
ويتميز هذا الفلوآذ بوجود الكروم والنيكل مع إضافة نسبة  
قليلة من المولبدنيوم والتيتانيوم.



الشكل (11) منحنيات الاستقطاب للفلوآذ المقاوم للصدأ  
نوع 310 في حمض الفوسفور المشوب  
37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



الشكل (12) السلوك الكهروكيميائي للفلوآذ  
SW-07Ch19N9 في حمض الفوسفور  
المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

### معدل التآكل للفولاذ SW-01Ch19N10B في حمض

الفوسفور المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :

تيار التآكل:

$$I_{\text{corrosion}} : 0.0000489 \text{ mA/cm}^2$$

معدل التآكل:

$$\text{Corrosion rate} : 0.0005286 \text{ mm/year}$$

نلاحظ انخفاض كثافة تيار التآكل ومعدل التآكل للفولاذ المقاوم للصدأ SW-07Ch19N9 في حمض الفوسفور المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

ويتميز هذا الفولاذ بوجود الكروم والنيكل مع إضافة نسبة قليلة من المولبدنيوم والتيتانيوم، إذ يسهم المولبدنيوم في تحسين الخواص الميكانيكية إذ تزيد نسبة المولبدنيوم من متانة الشد ويشترك مع الكروم في زيادة استقرار طبقة الحماية السطحية، ويضيف وجود التيتانيوم ميزات إضافية في مقاومة الحت.

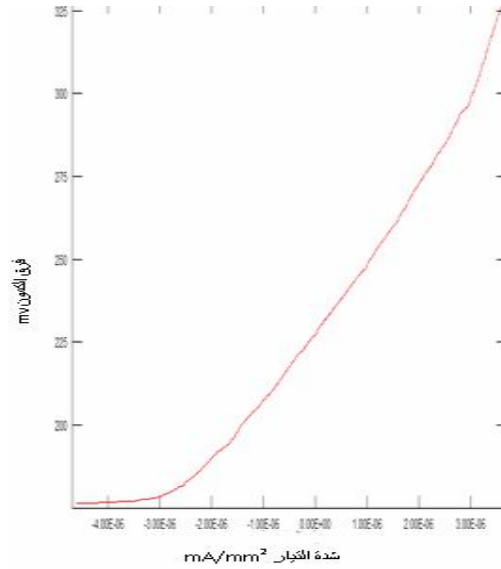
### 3-5 السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ

نوع 316 في حمض الفوسفور المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: ينتمي هذا الفولاذ إلى أنواع الفولاذ المقاومة للصدأ بنسبة نيكل % (10-16) بوجود المولبدنيوم دون إضافات خاصة، ويستخدم في الصناعات النسيجية وفي مصانع إنتاج حمض الفوسفور [18] [17].

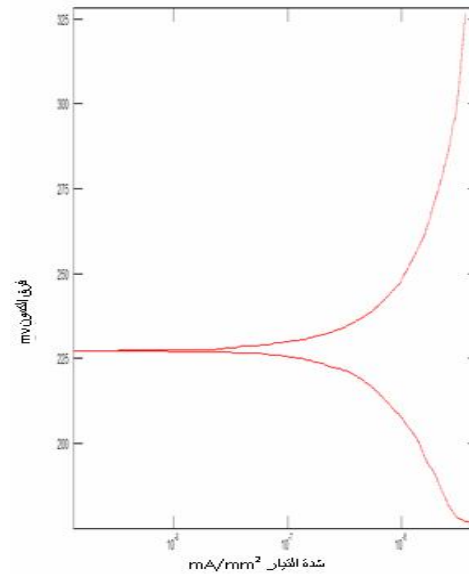
### 3-4 السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ نوع

SW-01Ch19N10B في حمض الفوسفور

المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:



الشكل (14) السلوك الكهروكيميائي للفولاذ SW-01Ch19N10B في حمض الفوسفور المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



الشكل (15) منحنيات الاستقطاب للفولاذ SW-01Ch19N10B في حمض الفوسفور المشوب 37.75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

تيار التآكل:

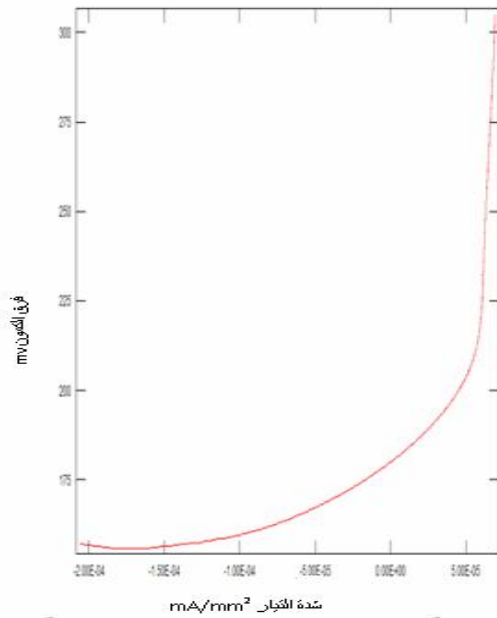
$I_{corrosion} : 0.00008539 \text{ mA/cm}^2$

Corrosion rate : 0.0009496 mm/year

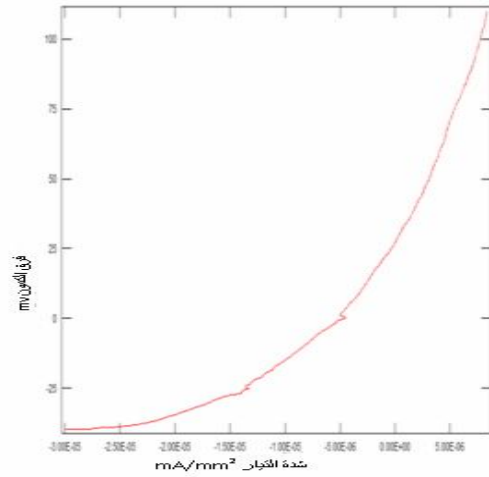
يتضح من النتائج انخفاض معدل التآكل وكثافة تيار التآكل للفولاذ المقاوم للصدأ 316، ويتميز هذا الفولاذ بوجود المولبدنيوم بنسبة 2% فضلاً عن الكروم والنيكل، وتؤدي هذه العناصر معاً دوراً هاماً في إكساب الفولاذ خواص مقاومة للتآكل .

3-6 السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ نوع 316Ti في حمض الفوسفور المشوب  $\text{H}_3\text{PO}_4$  37.7%:

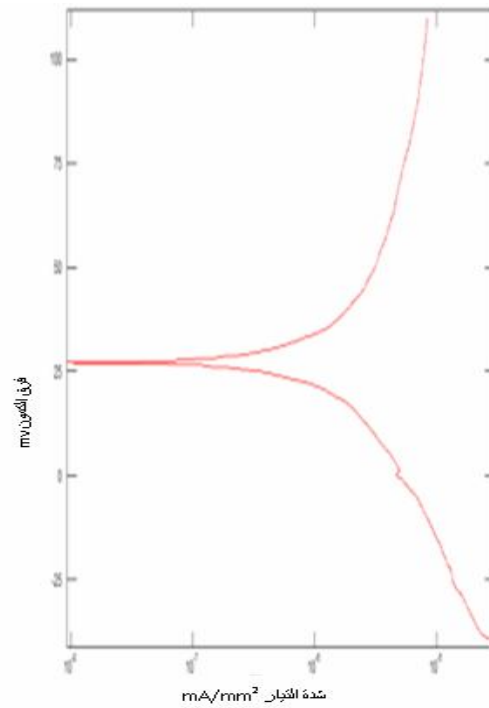
من أصناف الفولاذ غير القابل للصدأ المقاوم للحرارة، ويستخدم حالياً في بعض معدات تصنيع حمض الكبريت [17,18].



الشكل (18) السلوك الكهروكيميائي للفولاذ AISI 316Ti في حمض الفوسفور المشوب  $\text{H}_3\text{PO}_4$  37.7%

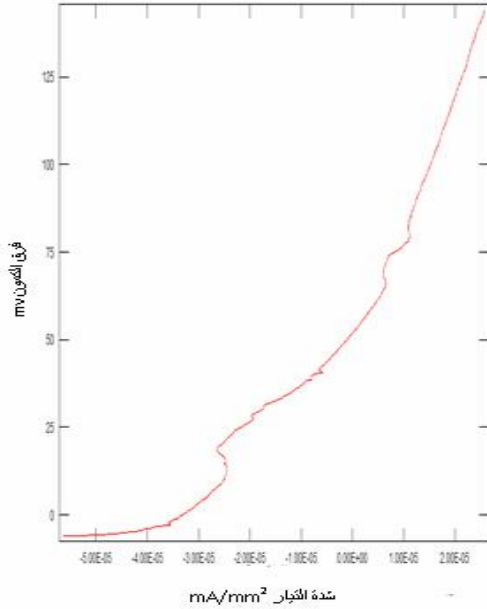


الشكل (16) السلوك الكهروكيميائي للفولاذ 316 في حمض الفوسفور المشوب  $\text{H}_3\text{PO}_4$  37.75%



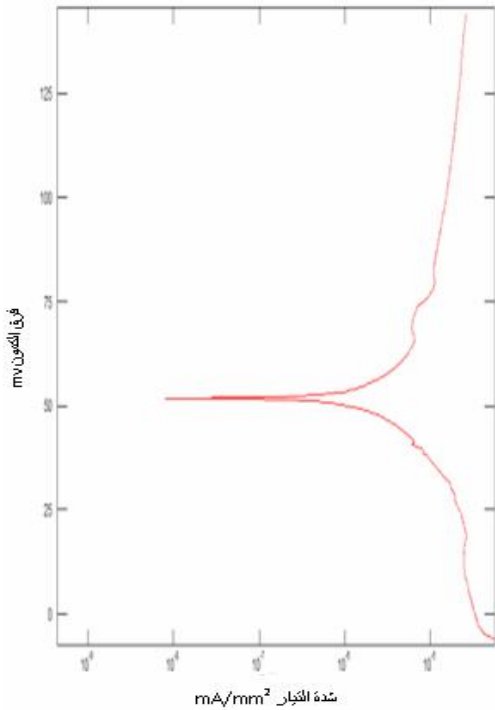
الشكل (17) منحنيات الاستقطاب للفولاذ 316 في حمض الفوسفور المشوب  $\text{H}_3\text{PO}_4$  37.7%

معدل التآكل للفولاذ 316 في حمض الفوسفور المشوب  
: 37.7%  $\text{H}_3\text{PO}_4$



الشكل (19) منحنيات الاستقطاب للفولاذ 316Ti في حمض الفوسفور المشوب 37.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

الشكل (20) السلوك الكهروكيميائي للفولاذ 320 في حمض الفوسفور المشوب 37.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



الشكل (21) منحنيات الاستقطاب للفولاذ 320 في حمض الفوسفور المشوب 37.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

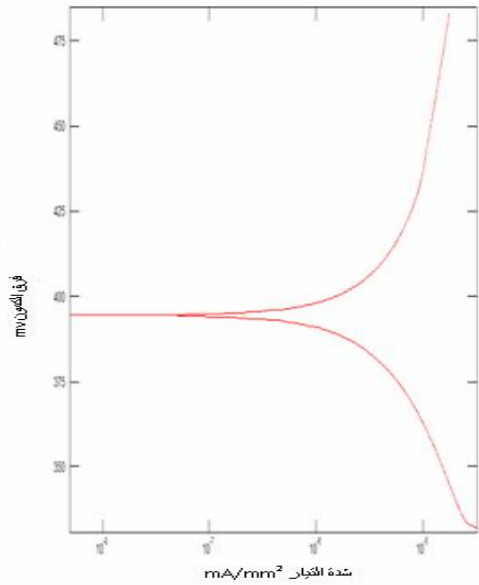
معدل التآكل للفولاذ 316Ti في حمض الفوسفور المشوب 37.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

تيار التآكل:

$I_{corrosion} : 0.0012636 \text{ mA/cm}^2$

Corrosion rate : 0.0086049 mm/year  
نلاحظ من التجارب السابقة ارتفاعاً في معدل التآكل وكثافة تيار التآكل للفولاذ 316Ti مقارنة بالفولاذ 316، ويتميز الفولاذ 316Ti بإضافة التيتانيوم بنسبة 0.39؛ وهذا يدل على أن الفولاذ 316Ti أقل ملاءمة للخدمة في وسط حمض الفوسفور الصناعي .

7-3 السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ نوع 320 في حمض الفوسفور المشوب 37.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



الشكل (23) منحنيات الاستقطاب لل فولاذ 321 في

حمض الفوسفور المشوب  $H_3PO_4$  37.7%

معدل التآكل لل فولاذ 321 في حمض الفوسفور المشوب

$H_3PO_4$  37.7%

تيار التآكل:

$I_{corrosion}$  معدل التآكل :  $0.00006939 \text{ mA/cm}^2$

Corrosion rate :  $0.0005017 \text{ mm/year}$  نلاحظ

انخفاضاً شديداً في معدل التآكل وكثافة تيار التآكل ويتميز الفولاذ 321 بوجود الكروم والنيكل مع إضافة قليلة من المولبدنيوم والتيتانيوم. ويمكن أن يكون سبب انخفاض معدل التآكل عن الفولاذ 320 الاختلاف الواضح في نسبة المولبدنيوم بين نوعي الفولاذ، إذ يحتوي الفولاذ 321 في العينة المختبرة على 0.33% Mo في حين يحتوي الفولاذ 320 على 2% Mo.

9-3 السلوك الكهروكيميائي لل فولاذ المقاوم للصدأ نوع

H18N10MT في حمض الفوسفور المشوب 37.7%

$H_3PO_4$ : من أنواع الفولاذ المقاوم لكل من الصدأ والحرارة، ويستخدم في أجزاء الصناعات الكيميائية ومعداتنا.

معدل التآكل لل فولاذ 320 في حمض الفوسفور المشوب

$H_3PO_4$  37.7%

تيار التآكل:

$I_{corrosion}$  معدل التآكل :  $0.00055446 \text{ mA/cm}^2$

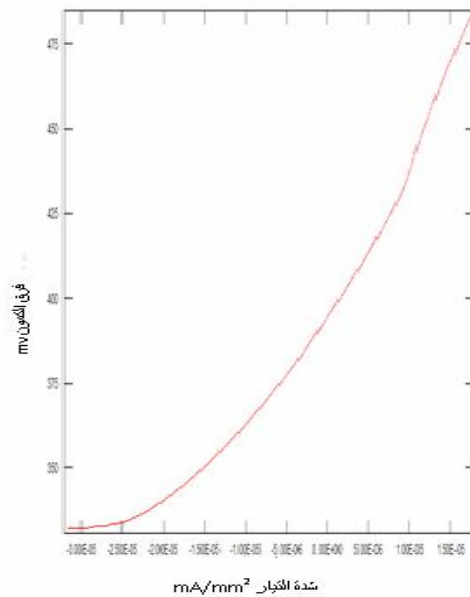
Corrosion rate :  $0.0046142 \text{ mm/year}$  نلاحظ

انخفاض معدل التآكل لل فولاذ 320 مقارنة مع 316Ti، ويختلف عنه بازدياد نسبة الكروم والنيكل بنسبة بسيطة مع انخفاض في نسبة التيتانيوم، أي إن تأثير الكروم أكبر في استقرار طبقة الحماية السطحية.

8-3 السلوك الكهروكيميائي لل فولاذ المقاوم للصدأ نوع

321 في حمض الفوسفور المشوب  $H_3PO_4$  37.7%: من

أنواع الفولاذ غير القابل للصدأ الخاصة، وذات الإضافات الخاصة، ويستخدم في الصناعات الكيميائية والغذائية.



الشكل (22) السلوك الكهروكيميائي لل فولاذ 321 في

حمض الفوسفور المشوب  $H_3PO_4$  37.7%

### معدل التآكل للفولاذ AISI H18N10MT في حمض

الفوسفور المشوب 37.7%  $H_3PO_4$  :

تيار التآكل:

I corrosion معدل التآكل :  $0.0104641 \text{ mA/cm}^2$

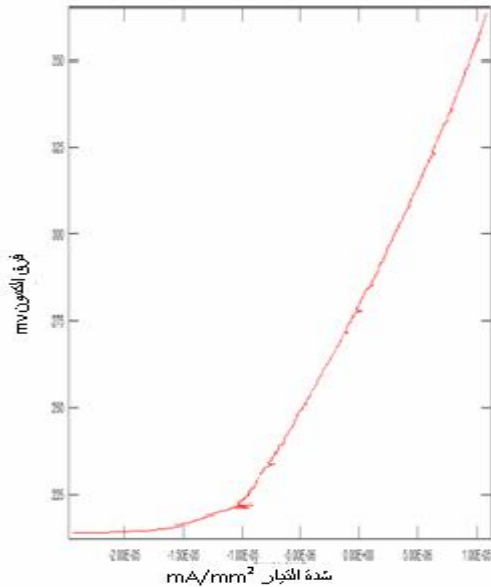
Corrosion rate نلاحظ :  $0.0654006 \text{ mm/year}$

ارتفاعاً في معدل التآكل وكثافة تيار التآكل للفولاذ H18N10MT مقارنة بأنواع الفولاذ المختبرة، ويتميز بإضافة التيتانيوم بنسبة أكبر من أنواع الفولاذ المختبرة.

### 3-10 السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ نوع

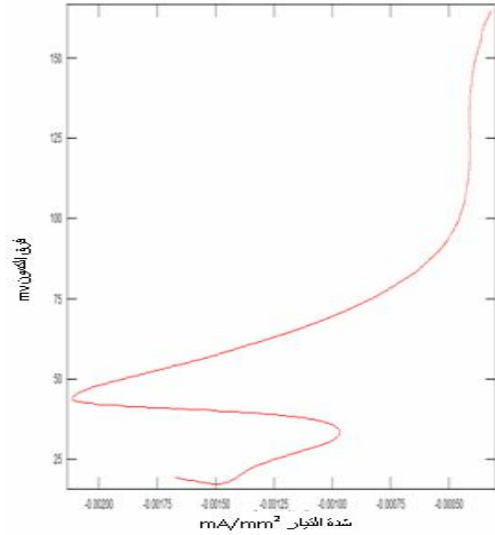
904L في حمض الفوسفور المشوب 37.7%  $H_3PO_4$  :

من أنواع الفولاذ الخاصة ذات الإضافات الخاصة ويستخدم في مصانع حمض الكبريت وحمض الفوسفور في الأماكن التي تتطلب مقاومة عالية للتآكل مثل المضخات ومراوح سحب الغازات والخلاطات التي تكون على احتكاك مباشر مع المواد الحمضية. تمتاز هذه الخليطة بالمقاومة العالية للتآكل التشققي الإجهادي والتآكل النقري [17,18].



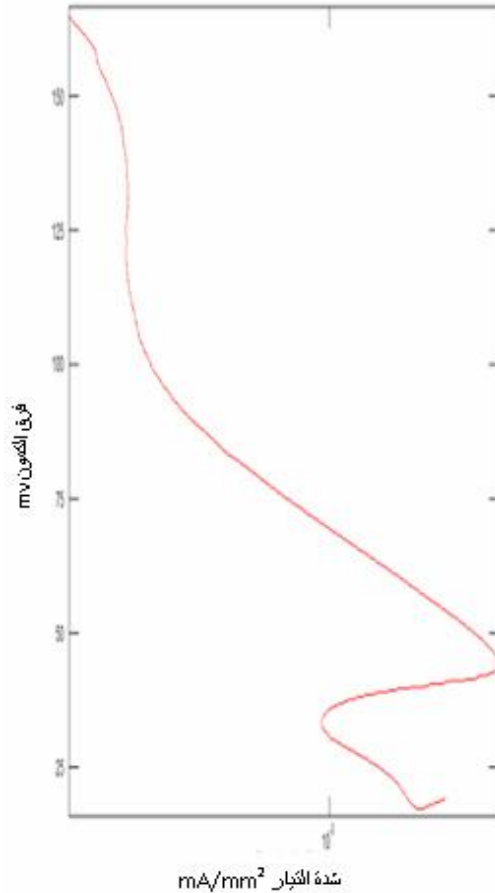
الشكل (26) السلوك الكهروكيميائي للفولاذ 904L في

حمض الفوسفور المشوب 37.7%  $H_3PO_4$



الشكل (24) السلوك الكهروكيميائي للفولاذ H18N10MT

في حمض الفوسفور المشوب



الشكل (25) منحنيات الاستقطاب للفولاذ H18N10MT

في حمض الفوسفور المشوب 37.7%  $H_3PO_4$



## معدل التآكل للفلوآز 904L في حمض الفوسفور المشوب

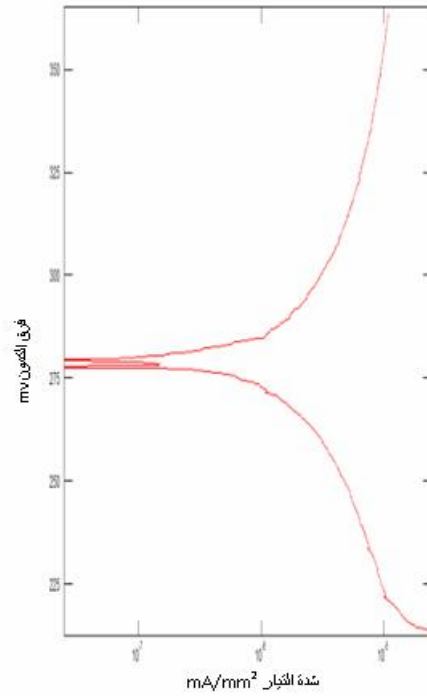
:37.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

تيار التآكل:

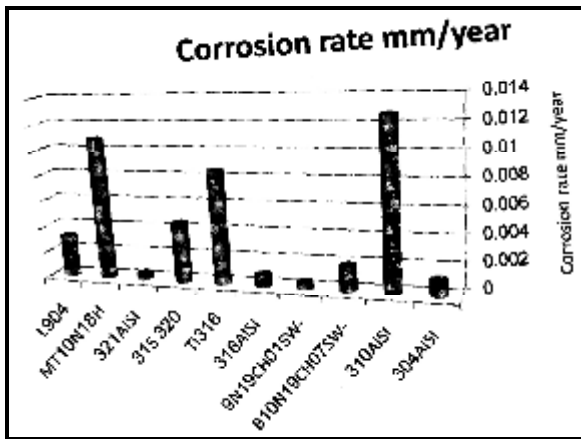
I corrosion : 0.0003261 mA/cm<sup>2</sup>

Corrosion rate : 0.0032287 mm/year

يمتاز الفلواز المقاوم للصدأ 904L بمعدلات تآكل منخفضة في حمض الفوسفور المشوب، ويمكن أن يعزى ذلك إلى تعاون مشترك بين العناصر الخلائطية (الكروم والنيكل والمولبدنيوم والنحاس) إذ إنَّ المولبدنيوم والنحاس يحسنان الخواص الميكانيكية للفلواز، وتأتي مقاومة التآكل من النسبة العالية للكروم والنيكل . ويضيف النحاس ميزات إضافية في زيادة مقاومة التآكل لأيونات الكبريت .



الشكل (27) منحنيات الاستقطاب للفلوآز 904L في حمض الفوسفور المشوب 37.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



الشكل (28) مقارنة معدلات التآكل للخلائط المختبرة بعد تقسيم معدل 310 على الرقم /45/ وتقسيم معدل H18N10MT على /6/

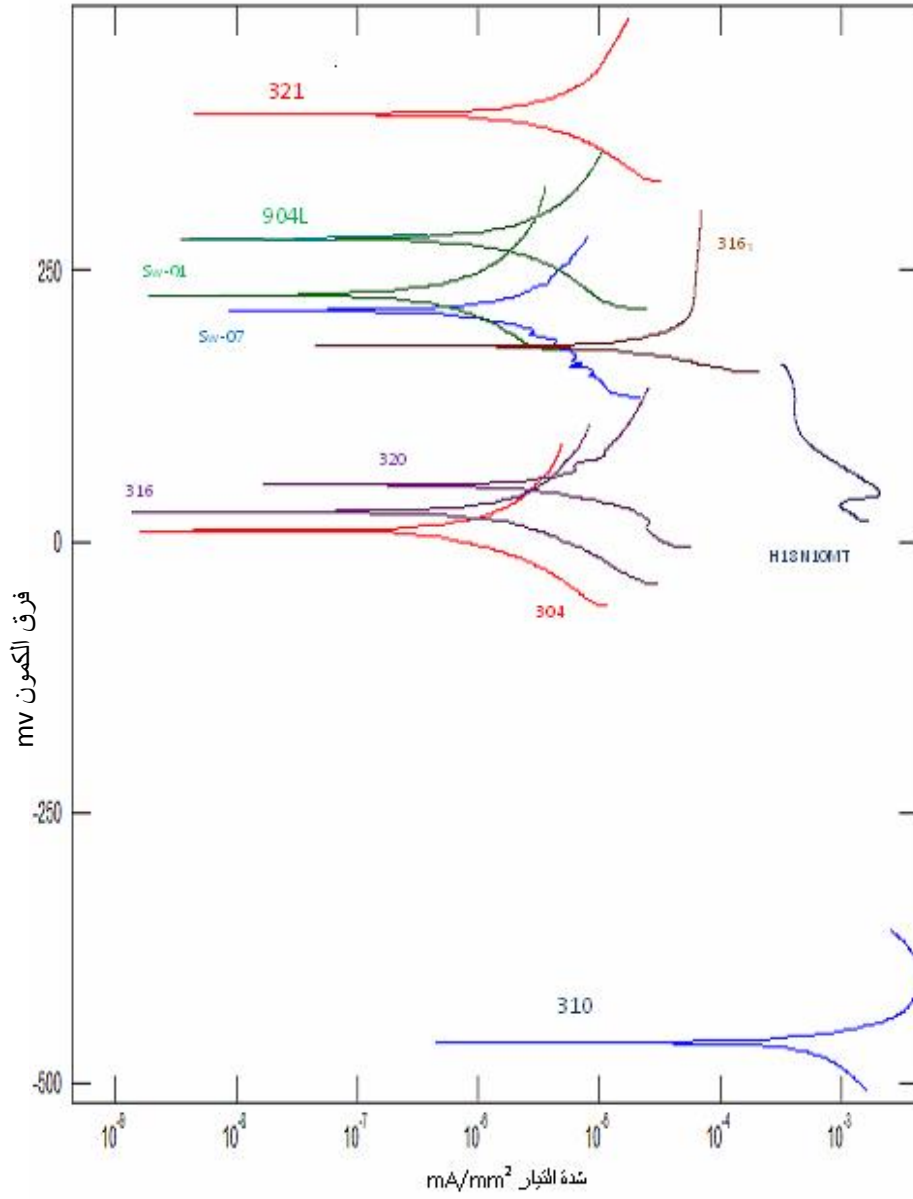
## 3-11 مقارنة السلوك الكهروكيميائي لأنواع الفلواز

المقاوم للصدأ المختبرة في حمض الفوسفور المشوب

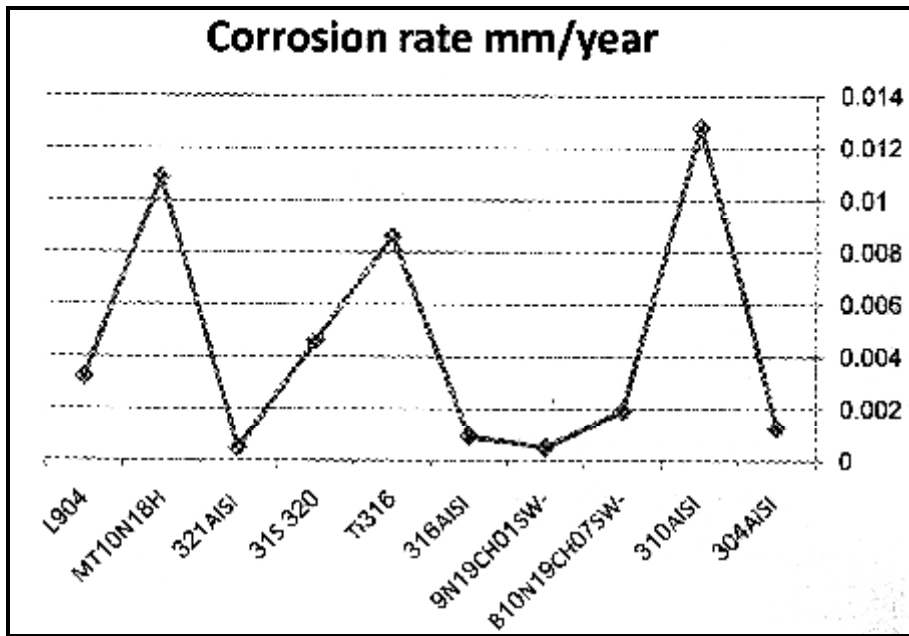
كثافة تيار التآكل ومعدلات التآكل للخلائط المختبرة في حمض

الفوسفور المشوب 37.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

METAL	I corrosion (mA/cm <sup>2</sup> )	Corrosion rate (mm/year)
304	0.0001241	0.001282
310	0.07607	0.5804
SW-07Ch19N9	0.0001831	0.0019483
SW-01Ch19N10B	0.0000489	0.0005286
316	0.00008539	0.0009496
316Ti	0.0012636	0.0086049
320 S31	0.0005546	0.0046142
321	0.00006939	0.0005017
H18N10MT	0.0104641	0.0654006
904L	0.0003261	0.0032287



الشكل (29) منحنيات الاستقطاب للخلطات المختبرة في حمض الفوسفور المشوب 37.7%  $H_3PO_4$



الشكل (30) مخطط بياني يوضح ارتفاع معدلات التآكل وانخفاضها في حمض الفوسفور الصناعي بحسب نوع الفولاذ المقاوم للصدأ

معدل تآكل الفولاذ 310 ، ويمكن أن يعزى ذلك إلى الاختلاف الواضح في نسبة التيتانيوم . واتفقت النتائج مع نتائج ادوارد وأريز في المعدلات العالية للتآكل في حمض الفوسفور المشوب [8].

يمتاز الفولاذ المقاوم للصدأ 904L بمعدلات تآكل منخفضة في حمض الفوسفور المشوب، ويمتاز عن الأنواع المختبرة بنسبة عالية من الكروم والنيكل والمولبدنيوم فضلاً عن وجود النحاس. توصل محمد عديل حجي وزملاؤه إلى نتائج قريبة إذ أعطت بحوثهم أفضلية للخلائط ذات نسبة الكروم العالية بوجود عناصر خلطية أخرى مثل النيكل والمولبدنيوم [9].

تمتاز أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ المختبرة ، 316 ، 321 ، Sw-01Ch19N9 ، Sw-07Ch19-N10B بمعدلات تآكل منخفضة جداً في حمض الفوسفور المشوب،

تختلف كثافة تيار التآكل ومعدلات التآكل لخلائط الفولاذ المقاوم للصدأ في حمض الفوسفور المنتج في الشركة العامة للأسمدة  $H_3PO_4$  37.7% والمتميز بوجود الشوائب الأكالمة، واتفقت هذه النتائج مع نتائج بحث ابن بشير وغوين بور وباسيغواي وأيكن في التأثير الكبير لحمض الفوسفور المشوب في معدلات تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ فضلاً عن اختلاف معدلات التآكل لأنواع الفولاذ المقاوم للصدأ في حمض الفوسفور المشوب [12].

يمتاز الفولاذ المقاوم للصدأ 310 بمعدلات تآكل عالية جداً مقارنة ببقية أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ المختبرة، مع المحتوى العالي من الكروم.

يمتاز الفولاذ المقاوم للصدأ نوع 316Ti و HI8N10MT بمعدلات تآكل عالية مقارنة ببقية أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ المختبرة، ولكن أقل من

(304,316)، ونلاحظ في هذا البحث أن معدلات التآكل منخفضة لأنواع الفولاذ (304,316) وأقل منها في الفولاذ 904L؛ مما يقتضي توسيع دائرة البحث لتشمل اختبار أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ في حالة الحركة .

• **الخاتمة (conclusion):**

تختلف مقاومة التآكل لأنواع الفولاذ المقاوم للصدأ في حمض الفوسفور المشوب المنتج في الشركة العامة للأسمدة تبعاً للعناصر السبائكية الموجودة ونسبة هذه العناصر. وأهم العناصر التي تسهم في زيادة مقاومة التآكل هي الكروم والنيكل والمولبدنيوم .

تؤدي زيادة نسبة الكربون في الفولاذ إلى ازدياد معدلات التآكل في حمض الفوسفور المشوب .

تحسن إضافة نسبة التيتانيوم بمعدلات منخفضة من مقاومة التآكل .

ويمكن أن يعزى ذلك إلى تعاون مشترك بين العناصر الخلائطية.

• تمتاز خلائط الفولاذ المقاوم للصدأ التي تحتوي على آثار من التيتانيوم بمعدلات تآكل منخفضة، وأقل من تلك التي تحتوي على نسب أكبر من التيتانيوم. واختلقت معدلات التآكل مقارنة باختبارات كوانباري وسالاري وحسيني، وذلك لاختلاف تركيب حمض الفوسفور [10].

• معدلات تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ نوع 316 والنوع 904L منخفضة مقارنة بنتائج اختبارات ميشيل تشور وبينجامين فالديز وزملائهم لأنواع الفولاذ نفسها في حمض الفوسفور الصناعي المستخدم في صناعة الأسمدة، ويمكن أن يعزى ذلك إلى اختلاف نسب الشوائب الأكالة في كلا الحمضين، وهذا يدل على مدى حساسية حمض الفوسفور الصناعي للشوائب الأكالة والعناصر الداخلة في تركيبه. [7]

• تشكل أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ المختبرة سلسلة غلفانية فيما بينها في حمض الفوسفور المشوب، ويمكن ترتيبها من الخليطة الأكثر نبلاً (321) إلى الأقل نبلاً (310) كالآتي:

(321, 904L, Sw-01Ch19N9, Sw-07Ch19-N10B, 316Ti, 320, H18N10MT, 316, 310)

• جرى الكشف على المنشآت المعدنية المستخدمة في مصنع حمض الفوسفور في الشركة العامة للأسمدة، وتوضح تعرض أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ كلها للتآكل، ولكن مع تفاوت في زمن خدمة هذه الأنواع، إذ يخدم الفولاذ 904L بزمن أكبر من أنواع الفولاذ

## References:

1. Enrico Pelitti- C&I/ Girdler INC, Corrosion and material of construction at phosphoric acid. chapter 10 .
2. G.Kleinman, Fluorine Recovery – Swenson Symposium on Wet-process phosphoric Acid, Tampa, Fla. March 1965.
3. E.I. Du pont de Nemours and company, Inc., 1978, Hydrofluoric Acid, "Technical Bulletin.
4. Narasi Sridhar, Behavior of Nickel-Base Alloys in Corrosive Environments Haynes International, Inc.
5. ASM Handbook Volume 13 seventh printing, Corrosion , November 2001.
6. ASM Handbook Volume 13 A first printing, Corrosion: Fundamentals, testing, and protection, October 2003.
7. Michael Schorr, Benjamin Valdez, Roumen Zlatev, and Margarita Stoytcheva, "Erosion-Corrosion in Phosphoric Acid Production , Materials performance" January 2010 Nace International ,Vol. 49, No. 1
8. S. El Hajjaji , L. Aries, N. Pebere, F. Dabosi, J.-P. Audouard , and A. Ben Bachir" Passive State Behavior of Special Austenitic and Ferritic Stainless Steels in Phosphoric Acid Polluted by Sulfide Ions"1996. Nace InternationalAbdellah Guenbour, Mohamed-Adil Hajji, El Miloudi Jallouli, Ali Ben BachirStudy of corrosion-erosion behaviour of stainless alloys in industrial phosphoric acid medium. Available online 12 June 2006 [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc).
9. S. M. A. Hosseini, M. Salari, M. Quanbari . " Electrochemical Behavior of Ti – Alloy in the Mixture of Formic and Phosphoric Acid in the Presence of Organic Compound" Int. J. Electrochem. Sci., 2 (2007) 935 - 946
10. T. Poornima1, Jagannath Nayak2 and A. Nityananda Shetty3, "Corrosion of Aged and Annealed 18 Ni 250 Grade Maraging Steel in Phosphoric Acid Medium " , Int. J. Electrochem. Sci., 5 (2010) 56 – 71
11. H. Iken, R. Basseguy, A. Guenbour, A. Ben Bachir, "Classic and local analysis of corrosion behaviour of graphite and stainless steels in polluted phosphoric acid" Electrochimica Acta 52 (2007) 2580–2587
12. S. A. M. Refaey, F. Taha and A. M. Abd El-Malak, "Corrosion and Inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidazole" Int. J. Electrochem. Sci., 1(2006)80-91.
13. Mazen M. Khaled , "The effect of molecular weight on the corrosion protection properties of Polyvinylpyrrolidonepolymers on stainless steel " January 2010 The Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 35.
14. Ibáñez-Ferrándiz. Ma, Blasco-Tamarit. Ea, García-García, D.Ma, García-Antón. Ja, Guenbour, Ab, Bakour. "Corrosion of austenitic stainless steels in phosphoric acid polluted by chloride and sulphate ions" .
15. P. Fauvet , F. Balbaud, R. Robin, Q.-T. Tran, A. Mugnier, D. Espinoux "Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants", Journal of Nuclear Materials xxx (2008) xxx–xxx
16. Key to steel 2007 .
17. drawings of phosphoric acid production in General Fertilizer Company.

---

تاريخ ورود البحث إلى مجلة جامعة دمشق 2011/10/18