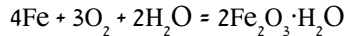
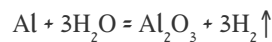


קורוזיה

מישה גילבורד



Hydrated תחמוצת ברזל $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ היא זו שמכונה «חלודה» בפי בני האדם. זו אבקה פריכה בגוון חום בהיר. מתכות רבות במהלך קורוזיה מתכסות בקרום תחמוצת מהודק, מחובר היטב למתכת שמונע חדירת חמצן האוויר לשכבות עמוקות יותר ובכך שומר על המתכת מפני המשך התחמצנות. לדוגמה, אלומיניום - מתכת פעילה מאוד ותיאורטית אמורה הייתה להגיב עם מים בהתאם למשוואה



ואולם פני השטח של אלומיניום מתכסים בקרום צפוף של תחמוצת Al_2O_3 המגנה על המתכת מפני מים וחמצן. מסיבה זו מים בקומקום מאלומיניום רותחים כאשר מחוממים, אבל אין כל השפעה על המתכת: עובדה היא שקומקום משרת במשך זמן רב למדי. עם זאת, האוויר מכיל לעתים קרובות תחמוצות גופרית, חנקן, פחמן ואחרות, ואילו מים מכילים גזים ומלחים מומסים. לכן תהליך קורוזיה ותוצריו הם לעתים קרובות לא כל כך פשוטים.

לדוגמה פסלי ארד (ברונזה) בתהליך קורוזיה מתכסים בשכבת פטינה ירוקה, אשר הרכבה מתאים לסולפט נחושת (II) בסיסי $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. פעם נחשבה פטינה בטעות כקרבוט נחושת (II) בסיסי $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. בתמונה משמאל - פטינה על הפסל מנחושת. קורוזיה של מתכות נבדלת לרציפה ומקומית.



קורוזיה רציפה לא מהווה סכנה מיוחדת למבנים וכלי רכב, במיוחד במקרים בהם אובדן של מתכות לא עולה על הנורמות מבוססות טכנית. תוצאותיו ניתן בקלות יחסית להביא בחשבון. בתמונה משמאל - דוגמת קורוזיה רציפה ע"פ שטח המתכת.

הרבה יותר מסוכנת קורוזיה מקומית, למרות שאובדן המתכת עשוי להיות לא רב.

אחד הסוגים המסוכנים ביותר של קורוזיה מקומית הוא קורוזיה נקודתית. היא מתבטאת בהיווצרות פגיעות מפולשות (מחוררות לכל עובי), היינו בהיווצרות חללים ריקים נקודתיים - מה שנקרא גימומים (איור עליון מימין בהגדלה).

ממים, תמיסות מלחים, ובפרט מלחי הלוגנים (כלוריד נתרן, כלוריד מגנזיום וכו') - מעודדים קורוזיה מקומית. סכנת קורוזיה מקומית בכך שהיא מצמצמת חוזק של קטעים אחדים ומפחיתה באופן משמעותי את האמינות של מבנים ומתקנים.

בעיות קשות במיוחד קשורות בכלוריד נתרן (בכמה מדינות משתמשים בחומר פסולת - סידן כלוריד), כשמפזרים אותם בעונות

המילה «קורוזיה» נגזרת מן הלטינית «corrodere», שפירושה «לאכול». אף על פי שקורוזיה מזוהה לרוב עם מתכות, חשופים לה גם אבנים, חומרים פלסטיים ופולימריים אחרים, וגם עץ. לדוגמה, כיום אנו עדים לדאגה רבה של שכבות נרחבות של אנשים בקשר לעובדה כי אתרי מורשת (מבנים ופסלים) עשויים מאבן גיר או שיש סובלים באופן קיצוני מגשמים חומציים. אי לכך, תהליך קורוזיה הוא הרס ספונטני של חומרים ומוצריהם תחת השפעת כימית של הסביבה. תהליכים של הרס פיזי לא משויכים לקורוזיה, אם כילעתים הם גורמים לאפחות נזק לאתרי מורשת התרבות. יש להם שמות שונים ומגוונים: שחיקה, פחת, כרסום, בלאי, ארוזיה. מתכות הן אחד היסודות של הציוויליזציה על פני כדור הארץ. ביניהם, כחומר מבני בבהירות בולט ברזל. הייצור התעשייתי של ברזל הוא פי 20 בערך מן הייצור של כל המתכות האחרות גם יחד. חדירה נרחבת של ברזל בהקמת ופיתוח תעשייה, בתחבורה חלה במפגש מאות ה-XVIII וה-XIX. בעת הזו הופיע גשר ראשון מיציקת ברזל, הושקה הספינה הראשונה שגופה היה עשוי פלדה, נבנו מסילות ברזל ראשונות. עם זאת, תחילתו של השימוש המעשי בברזל מייחסים למאה ה-IX לפני הספירה. דווקא בזמן הזה האנושות עברה מתקופת הברונזה לתקופת הברזל. עם זאת, ההיסטוריה מעידה כי מוצרי הברזל היו מוכרים עוד בממלכת החיתית (מדינה עתיקה באסיה הקטנה), ואת פריחתה מייחסים למאות ה-XIII-XIV לפני הספירה.

בטבע נתקלים לפעמים בגוש ברזל גולמי אם כי לעתים נדירות ביותר. מקורו מייחסים למטאוריטים («כוכבים נופלים») הבאים מן החלל, כלומר מוצאו איננו ארצי. לכן המוצרים הראשונים מברזל (הם היו עשויים מגושי ברזל גולמי) הוערכו מאוד מאוד - הרבה יותר מכסף ואף מזהב. למרות חדירה נרחבת של חומרים פולימריים, זכוכית, קרמיקה לחיים המודרניים, חומרי מבנה בסיסיים ממשיכים להיות ברזל וסגסוגות על בסיסו. במוצרי ברזל אנו נתקלים בכל צעד ביומיום ומכירים כמה הרבה בעיות גורמת החלדה וחלודה עצמה. המלה «החלדה» מתייחסת רק לקורוזיה של ברזל וסגסוגותיו. מתכות אחרות נתונות לקורוזיה, אך עליהן לא אומרים שהן «מחלידות». אף על פי שכמעט כל המתכות נתונות לקורוזיה, אנשים בחיי היומיום נתקלים יותר בקורוזיה של ברזל. חישובים אלקטרו-כימיים מדוקדקים מראים כי לרוב המתכות יש נטייה לקורוזיה. לכן מפתיע לא שמתכות נתונות לקורוזיה, אלא שמוצרים העשויים מהן יכולים להתקיים לאורך זמן רב. קצב שבו מתרחש תהליך קורוזיה, לא ניתן לחשב תיאורטית. הוא נקבע בדרך כלל על בסיס ניסיון. הקצב תלוי קודם כל באופי תוצרי קורוזיה ובעוצמת הקשר שלהם עם המתכת.

מהות תהליך קורוזיה

קורוזיה של מתכות מתמצת לרוב בחמצון ולהפיכתן לתחמוצות. בפרט, קורוזיה של ברזל יכול להיות מתואר על ידי המשוואה מופשטת



סולפידים FeS ואחרים. בתהליך קורוזיה סולפידים של ברזל מתפרקים עם שחרור מימן גופריתי H_2S , שהוא זרז קורוזיה של ברזל. תהליכי קורוזיה כימית מגוונים במיוחד מתרחשים בתעשיות כימיות שונות. באווירה של מימן, מתאן ופחמימנים אחרים, תחמוצת פחמן (II), מימן גופרתי, כלור, בסביבת חומצות, בסיסים, מלחים וכן מלחים מותכים וחומרים אחרים מתרחשות תגובות ספציפיות במעורבות של חומר ציודים ומתקנים שבהם מתבצע תהליך כימי. המשימה של מומחים בעיצוב הכור - לבחור מתכת או סגסוגת העמיד ביותר למרכיבים של תהליך כימי.

קשה ולעיתים אף בלתי אפשרי להפריד באופן מוחלט קורוזיה כימית מאלקטרו-כימית. הסיבה היא בכך שקורוזיה אלקטרו-כימית קשורה לעיתים קרובות עם הימצאות זיהומים אקראיים במתכת או עם תוספות מסגסוגת שהוזרקו במתכוון.

קורוזיה של מתכות גורמת נזק כלכלי רב. לאנושות נגרמים נזקים כלכליים עצומים עקב קורוזיה של צינורות, חלקי מכוונות, אוניות, גשרים, מבנים ימיים וציוד טכנולוגי. קורוזיה גורמת להורדת האמינות של ציוד: מתקני לחץ גבוה, דודי קיטור, מכולות מתכת עבור חומרים רעילים ורדיואקטיביים, להבים ורוטורים של טורבינות, חלקי מטוסים וכו'. בהתחשב בקורוזיה אפשרית נאלצים להפריז בחוזק של מוצרים אלה, וכך להגדיל את צריכת המתכת, דבר שגורם להוצאות נוספות. קורוזיה גורמת לעתים להשבתת תעשיות וקווי הייצור עקב הצורך בהחלפת ציוד פגוע, לאובדן חומרי גלם ומוצרים (דליפות נפט, גז, מים), להוצאות אנרגיה נוספות כדי להתגבר על התנגדויות נוספת הנגרמת על ידי ירידה בחתך מעבר של צינורות בשל משקעי חלודה ותוצרי קורוזיה אחרים. קורוזיה גורמת גם לזיהום מוצרים, היינו להורדת איכותם. עלויות להחזר הפסדים הקשורים בקורוזיה מתבטאות במיליארדי דולרים בשנה. מומחים מעריכים כי במדינות מפותחות העלות של הפסדים הקשורים בקורוזיה נאות מ-3% עד 4% מההכנסה לאומית גולמית.

במשך תקופה ארוכה של פעילות תעשיית פלדה אינטנסיבית יוצרה ונהפכה למוצרים כמות עצומה של מתכת. מתכת זו באפן קבוע נתונה לקורוזיה. נוצר מצב שאובדן מתכת מקורוזיה בעולם כבר מהווים כ-30% מן הייצור השנתי שלה. מעריכים כי 10% מכלל המתכת הנאכלת הולכת לאיבוד (בעיקר בצורת חלודה) לבלי שוב. יתכן כי בעתיד יוצר איזון שבו אובדן מתכת עקב קורוזיה ישתוו לייצור מתכת מחדש. מכל הנאמר נובע כי מציאת דרכים חדשות ושכלול שיטות ישנות של הגנה מפני קורוזיה הוא האתגר מהגדולים ביותר.

הגנת מתכות מפני קורוזיה

הגנה מודרנית מפני קורוזיה של מתכות מבוססת על השיטות הבאות: הגברת עמידות כימית של חומרי מבנים, בידודו של פני שטח המתכת מסביבה תוקפנית, הפחתת תוקפנות סביבה תעשייתית,

החורף בכבישים ומדרכות כדי להמיס שלג וקרח, ותמיסות שנוצרות מתנקזות לתוך צינורות הביוב. מלחים, וכלורידים במיוחד, הנם מפעילי קורוזיה וגורמים להרס מואץ של מתכות, בפרט כלי רכב (תמונה שנייה מימין) ותשתיות תת-קרקעיות. מעריכים כי בארה"ב לבדה שימוש לצורך זה במלחים גורם להפסדים על סך 2 מיליארדי דולר בכל שנה עקב קורוזיה של מנועים ועוד 0.5 מיליארד דולר על תיקונים נוספים של כבישים, תשתיות תת-קרקעיות (תמונה שלישית מימין) וגשרים (תמונה רביעית מימין). אטרקטיביות השימוש בנתרן כלוריד בעיני עובדי השירותים העירוניים בכך שחומר זה הוא זול. למרבה הצער, עדיין לא ידוע



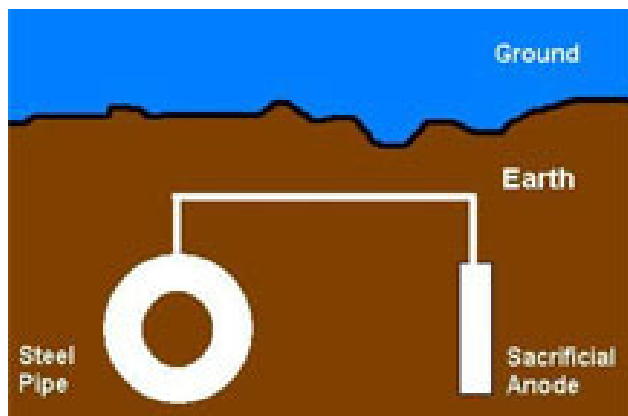
חומר אחר, ויעיל וזול. נכון לעכשיו, ישנה רק ברירה אחת - לפנות שלג למזבלות בזמן. מבחינה כלכלית, ברירה זאת יותר ממוצדקת.

מהותית קורוזיה מתחלקת לכימית ואלקטרו-כימית. התכסות ארד (ברוזה) בפטינה (בתמונה למעלה משמאל) או החלדת ברזל (בשתי תמונות למטה משמאל) - קורוזיה כימית. אם התהליכים הללו מתרחשים באוויר הפתוח, בחדר ובמיוחד בתנאים טבעיים (כל התמונות משמאל), קורוזיה זו מכונה לעתים קרובות כאטמוספירית. בתעשייה מתכות מחוממות לעתים עד טמפרטורות גבוהות, ובתנאים כאלה קורוזיה כימית מואצת. רבים יודעים כי במהלך ערגול חתיכות מתכת לזהטות ע"פ המתכת נוצרת שכבת תחמוצות. זהו תוצר אופייני של קורוזיה כימית. שכבת תחמוצות נוצרת גם ביציקת מתכת מותכת באוויר אל תוך תבניות (תמונות מימין).



נמצא כי הימצאות גופרית בברזל תורמת לקורוזיה שלו. אדם מודרני מופתע לעתים מעמידות בפני קורוזיה של כמה פריטים עתיקים העשויים מברזל. אחת הסיבות לכך היא תכולת גופרית נמוכה בברזל. בדרך כלל גופרית מגיעה לברזל מפחם אבן בזמן ייצור ברזל בכור מעפרות. בעבר הרחוק לשם כך השתמשו בפחם עץ ולא בפחם אבן, ופחם עץ כמעט ולא מכיל גופרית. גופרית נמצאת בברזל בדרך כלל בצורת





עם מתכת נשואת ההגנה, משמשת כאנודה. התמוססות האלקטרו-כימית מבטיחה זרימת זרם קתודי דרך מתכת נשואת ההגנה. ואילו אנודה עצמה (בדרך כלל מגנזיום, אבץ, אלומיניום וסגסוגותיהם) מתמוססת לחלוטין אט-אט. סוג זה של הגנה



משמש מבנים קטנים יחסית או מבני מתכת מצופים בציפוי מבודד (בדרך כלל מחומרים אורגניים) בעלי צריכת זרם נמוכה (למשל קווי צינורות). במקרים כאלה הגנה מסוג זה יעילה. באמצעות אנודת מגנזיום אחת ניתן לספק הגנה לפעמים לצנרת עם ציפוי מבודד עד 8 ק"מ, ואילו בלי ציפוי מבודד - רק 30 מטרים. הגנה קתודית באמצעות אנודות הקרבה נפוצה למדי. כך למשל בארצות הברית ייצור אנודות אלומיניום בלבד צורך כ-11,500,000 ק"ג של המתכת.

גרסה נוספת של הגנה קתודית - באמצעות אנודות הקרבה (אנודות גלוניות). במקרה זה, הקיטוב הקתודי של מתכת מושג על ידי מגעו במתכת אלקטרו שלילית יותר. המתכת הזאת, בצימוד עם מתכת נשואת ההגנה, משמשת כאנודה. התמוססות האלקטרו-כימית מבטיחה זרימת זרם קתודי דרך מתכת נשואת ההגנה. ואילו אנודה עצמה (בדרך כלל מגנזיום, אבץ, אלומיניום וסגסוגותיהם) מתמוססת לחלוטין אט-אט. סוג זה של הגנה משמש מבנים קטנים יחסית או מבני מתכת מצופים בציפוי מבודד (בדרך כלל מחומרים אורגניים) בעלי צריכת זרם נמוכה (למשל קווי צינורות). במקרים כאלה הגנה מסוג זה יעילה. באמצעות אנודת מגנזיום אחת ניתן לספק הגנה לפעמים לצנרת עם ציפוי מבודד עד 8 ק"מ, ואילו בלי ציפוי מבודד - רק 30 מטרים. הגנה קתודית באמצעות אנודות הקרבה נפוצה למדי. כך למשל בארצות הברית ייצור אנודות אלומיניום בלבד צורך כ-11,500,000 ק"ג של המתכת

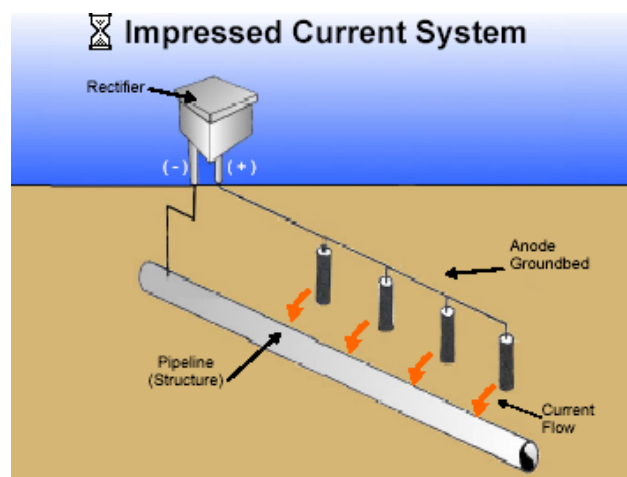
מניעת קורוזיה ע"י הזרמת זרם חיצוני (הגנה קתודית). שיטות אלה ניתן לחלק לשתי קבוצות. שתי השיטות הראשונות מיושמות בדרך כלל בטרם שימוש במוצרי מתכת (בחירת חומרי מבנה ושילובם עוד בשלב תכנון וייצור מוצרים, ציפוי בגלולין וציפויי מגן אחרים). שתי השיטות האחרונות, לעומת זאת, ניתן ליישם רק במהלך הפעלת מוצרי מתכת (הזרמת זרם כדי להשיג את פוטנציאל ההגנה, החדרת מעכבי קורוזיה מיוחדים, אינהיביטורים, לסביבה הטכנולוגית) ולא כרוכים בטיפול מוקדם בטרם שימוש בהם. ביישום שתי השיטות הראשונות לא ניתן לשנות את ההרכב של פלדות וטבע ציפויי מגן של ייצור המתכת במהלך השתנות של תוקפנות הסביבה. קבוצת השיטות השנייה מאפשרת ליצור משטרי הגנה חדשים, דבר שמאפשר לצמצם קורוזיה של המוצר בתנאי הפעלה משתנים. לדוגמה, בקטעים שונים של קו צינור ניתן לשמר צפיפויות שונות של זרם קתודי, תלוי בתוקפנות קרקע באותם קטעים, או להשתמש מעכבי קורוזיה (אינהיביטורים) שונים בעבור סוגים שונים של נפט של מולך בצינורות מסוג נתון.

המאמר דן בקצרה ביסודות התיאורטיים של קבוצה זו דווקא של שיטות בהיותן בעלות חשיבות מיוחדת בהגנה על מוצרים מוכנים הנתונים במתקפת קורוזיה.

הגנה קתודית

הגנה קתודית מבוססת על הזרמת זרם קתודי. היא מיושמת בתנאי שדה בשתי דרכים. בדרך הראשונה שינוי דרוש של הפוטנציאל מושג ע"י חיבור מבנה נשוא ההגנה כקתודה למקור זרם חיצוני. בתור אנודה משתמשים באלקטרודות עזר אינרטיות. כך מספקים הגנה לדוברות נפט וגז, ליסודות מתכת מרותכים ולצנרת תת-קרקעית. הגנה קתודית הנה יעילה לא רק לדיכוי קורוזיה כללית, אלא גם סוגיה שונים, כגון למניעת קורוזיה של גימום (pitting) - סוג של קורוזיה, שבשלב הראשון למוקדיה יש צורה של נקודות, אבל במצב המפותח - כיבי קורוזיה, זאת בפלב"ם ואלומיניום, קורוזיה של סידוק תחת עומס בפליז ומגנזיום, קורוזיה בין-גבישית בפלב"ם.

גרסה נוספת של הגנה קתודית - באמצעות אנודות הקרבה (אנודות גלוניות). במקרה זה, הקיטוב הקתודי של מתכת מושג על ידי מגעו במתכת אלקטרו שלילית יותר. המתכת הזאת, בצימוד



משה גילבורד



מהנדס ויועץ בכיר להגנה קתודית. מרצה בקורסים להנדסת קורוזיה והגנה קתודית במסגרת לשכת המהנדסים והאדריכלים (6 מחזורים, מעל 150 בוגרים) והתאגדות מהנדסי חשמל ואלקטרוניקה (2 מחזורים).