جامعة الفيوم
Fayoum University
جامعة الفيوم
كلية العلوم
قسم الكيمياء

سلوك التآكل وتثبيط التآكل لبعض سبائك الماغنسيوم ذات الأهمية التكنولوجية فى محاليل مائية

رسالة مقدمة من

حسناء حسين عبدالحليم محمد

(ماجستير الكيمياء الفيزيائية ٢٠١٤)

للحصول على درجة

دكتور الفلسفة فى العلوم

(كيمياء فيزيائية)

قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة الفيوم

٢٠١٩

الملخص العربى

سلوك التآكل وتثبيط التآكل لبعض سبائك الماغنسيوم ذات الأهمية التكنولوجية فى محاليل مائية

يعتبر الماغنسيوم وسبائكه فلزات ذات أهمية تكنولوجيـــة نتيجـــة للمـــدى الواســـع لتطبيقاتها وتتضح أهمية الماغنسيوم وسبائكه من التطبيقات الصناعية خاصة فى صنع اجزاء من الطائرات والمركبات وذلك لقلة كثافته عن الحديد مما يؤدي إلى قلة استهلاك الوقود، ولا يستخدم فلز الماغنسيوم النقى فى الصناعات بل يضاف إليه بعض العناصر الأخـــرى مثـــل الالمونيوم والخارصين والمنجنيز لتحسين خواصه.

تقدم الرسالة دراسة تفصيلية للسلوك الكهروكيميائي لفلز الماغنسيوم وبعض ســـبائكه فى المحاليل المائية للكبريتات في الأوساط الحمضية والمتعادلة والقاعدية وكذلك دراسة كيفية التغلب على التآكل فى الوسط الحمضي للكبريتات حيث تم استخدام بعض مشـــتقات اليوريـــا وبعض البوليمرات الذائبة في الماء باعتبارها مثبطات للتآكل آمنة بيئيًا و اقتصادية.

تتضمن الرسالة ثلاث أبواب حيث ينقسم الباب الأول إلى قسمين، يتضـــمن القســـم الأول مختلف الدراسات السابقة ذات الصلة بالموضوع أما القسم الثاني يلخص الهدف من هذه الدراسة. ويختص الباب الثاني بالطرق التجريبية التى اتبعت فى تجهيز العينات وطرق الفياس المختلفة وعرض الباب الثالث التجارب المختلفة التى أجريت والنتائج التى تم الحصول عليها ومناقشتها فى أربعة أقسام.

اختص القسم الأول دراسة كهروكيميائية متكاملة لفلز الماغنسيوم وبعـــض الســـبائك الثنائية للماغنسيوم في وجود الألومنيوم(Mg-Al) والخارصين(Mg-Zn) فـــى المحاليـــل المائية للكبريتات في الأوساط الحمضية والمتعادلة والقلوية. وقد أظهرت النتائج أنه باضـــافة الالومنيوم أو الخارصين تزداد مقاومة الماغنسيوم للصدأ ، وقد وجد أن سبيكة Mg-Zn هى الأعلى مقاومة للصدأ من السبائك تحت الدراسة. كذلك أوضحت الدراسات أنه فى المحاليـــل

الحمضية يحدث تآكل بشكل مستمر أما فى المحاليل المتعادلة تتكون طبقة عازلة على سطح السبيكة. و فى حالة المحاليل القلوية يحدث تآكل فى البداية ثم بعد ذلك يحدث عملية تثبيط للتآكل.

يعرض القسم الثانى دراسة كهروكيميائية متكاملة لفلز الماغنسيوم وسبيكة Mg-Al-Zn و Mg-Al-Zn-Mn فى المحاليل المائية للكبريتات في الأوساط المختلفة. وقد أوضحت الدراسات أن فلز الماغنسيوم وسبيكتي Mg-Al-Zn و Mg-Al-Zn-Mn يتآكلون بشكل مستمر فى المحاليل الحمضية للكبريتات (pH=3) أما فى حالة المحاليل المتعادلة (pH=7) والقلوية (pH=12) تتكون طبقة خاملة من هيدروكسيد الماغنسيوم الأكثر ثباتًا فى الأوساط القلوية. ويرجع المعدل العالى للتآكل فى الأوساط الحمضية إلى ذوبان الطبقة الخاملة $Mg(OH)_2$ المتكونة على السطح ، و التى تذوب جزئيا فقط فى الاوساط المتعادلة بينما لا تذوب فى الوسط القاعدى. ويؤدى عدم ذوبانها فى الأوساط القاعدية إلى الحصول على اقل معدل للتآكل. إضافة عناصر Al, Zn, Mn إلى الماغنسبوم تؤدى إلى انخفاض معدل التآكل وقد وجد أن سبيكة Mg-Al-Zn-Mn أكثر مقاومة للتآكل. وقد تم تحليل نتائج المقاومة السطحية باستخدام دائرة مكافئة أوضحت إن قيم مقاومة الطبقة المتكونة على الفلز والسبائك تزداد بزيادة قيمة الأس الهيدروجيني للمحاليل المائية وأيضًا إضافة عناصر Al, Zn, Mn يحسن من مقاومة الطبقة الخاملة المتكونة. وقد تم ترتيب الفلز والسبائك حسب قيم مقاومة الطبقة المتكونة كالاتى: Mg < Mg-Al-Zn < Mg-Al-Zn-Mn وقد اتفقت نتائج قياسات التيار الثابت مع نتائج المعاوقة السطحية.

تناول الجزء الثالث دراسة تثبيط عملية التآكل لسبائك الماغنيسيوم (Mg-Al-Zn-Mn Mg-Al-Zn, Mg-Al) فى المحاليل الحمضية للكبريتات و ذلك باستخدام اليوريا وبعض مشتقاتها (مثل الثيويوريا، السيميكاربازيد والثيوسيميكاربازيد) وايضا باستخدام بعض البوليمرات الذائبة في الماء (مثل البولي أكريلامايد و البولي فينيل بيروليدون) كمثبطات لعملية التآكل و قد تقسيم هذا الجزء إلى قسمين.

يصف القسم الأول تأثير اليوريا وبعض مشتقاتها المختلفة على عملية تآكل سبائك الماغنسيوم، ووجد إن الثيوسيميكاربازيد يحقق أعلى كفاءة لحماية السبائك من التاكل. وقامت الدراسة بوصف تأثير عامل التركيز لمشتقات اليوريا. وقد تبين إن الكفاءة تعتمد على التركيز والتركيب البنائي للمركب وبينت النتائج ان ذرات الكبريت، الأكسجين والنيتروجين تؤدى إلى زيادة كفاءة المركب كمثبط للتآكل. ووجد أن آلية تثبيط التآكل تستند إلى امتزاز مشتقات اليوريا على مواقع الجزيئات النشطة للتآكل أو تراكم ناتج التآكل على سطح السبائك وتكوين طبقة واقية.

اما القسم الثانى فقد اختص بدراسة تأثير بعض البوليمرات الذائبة في الماء (مثل البولي أكريلامايد و البولي فينيل بيروليدون)، ووجد أن البولي فينيل بيروليدون يحقق أعلي كفاءة لحماية السبائك من التآكل. وقامت الدراسة بوصف تأثير عامل التركيز لبعض البوليمرات. وقد تبين إن الكفاءة تعتمد على التركيز والتركيب البنائي للمركب وبينت النتائج ان حلقة البنزين، الأكسجين والنيتروجين تؤدى إلى زيادة كفاءة المركب كمثبط للتآكل. و قد تم حساب طاقة التثبيط لكل من فلز الماغنسيوم وسبائك الماغنسبوم- الالومنيوم و وجد أنها اقل من ٤٠ kJ/mol مما يثبت ان خطوة حساب المعدل لعملية التآكل هى عملية احادية الالكترون. و قد بينت دراسة عمليات امتزاز البوليمرات ان هذه العملية تتبع منحنى الامتزاز لـ Langmuir و قد تم حساب طاقة الامتزاز و التى أظهرت ان الامتزاز يحدث بطريقة فيزيائية او من نوع الامتزاز الفيزيائى و تعتبر حلقة البنزين او كل من ذرات الكبريت و النيتروجين و الاكسجين فى البوليمرات هى المراكز التى ترسو على مراكز التاكل النشطة على سطح المادة.

تناول القسم الرابع الحسابات الكيميائية الكمية النظرية حيث تم اثبات وجود ربط بين كفاءة المركبات المستخدمة والنتائج النظرية التي تم الحصول عليها من حسابات كيمياء الكم.