

السلوك الكهروكيميائى لبعض السبائك ذات الالهمية الاقتصادية فى محاليل مائية

رسالة مقدمة من

غادة محمد احمد عبد الحافظ

(ماجستير الكيمياء الفيزيائية ٢٠٠٦)

للحصول على درجة

دكتور الفلسفة فى العلوم

(كيمياء فيزيائية)

لجنة الاشراف العلمى:

١- ا.د / محمد وحيد الدين عبد الله بدوى

استاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم جامعة القاهرة

٢- د / نادية هلال يحيى هلال

استاذ مساعد الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم جامعة الفيوم

٣- د / محمد محمد الربيعى

مدرس الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم جامعة الفيوم

الملخص العربي

السلوك الكهروكيميائي لبعض السبائك ذات الأهمية الاقتصادية في محاليل مائية

يعتبر الماغنسيوم وسبائكه فلزات ذات أهمية تكنولوجية نتيجة للمدى الواسع لتطبيقاتها وتتنوع أهمية الماغنسيوم وسبائكه من التطبيقات الصناعية خاصة في صنع اجزاء من الطائرات والمركبات وذلك لقلة كثافته عن الحديد مما يؤدي إلى قلة استهلاك الوقود، ولا يستخدم فلز الماغنسيوم النقي في الصناعات بل يضاف إليه بعض العناصر الأخرى مثل الالومنيوم والخرصين والمنجنيز لتحسين خواصه.

تقدم الرسالة دراسة تفصيلية للسلوك الكهروكيميائي لفلز الماغنسيوم وبعض سبائكه في المحاليل المائية الحمضية والمتعادلة والقاعدية وكذلك دراسة كيفية التغلب على التآكل في الوسط المتعادل حيث تم استخدام الأحماض الأمينية باعتبارها مثبطات للتآكل آمنة بيئياً و اقتصادية.

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

اختص القسم الأول دراسة كهروكيميائية متكاملة لفلز الماغنسيوم وبعض سبائك الماغنسيوم والالومنيوم في المحاليل المائية الحمضية والمتعادلة والقلوية. وقد أظهرت النتائج أنه بزيادة نسبة الالومنيوم تزداد مقاومة سبائك الماغنسيوم والالومنيوم للصدأ ، وقد وجد أن سبيكة Mg-10Al هي الأعلى مقاومة للصدأ من السبائك تحت الدراسة. كذلك أوضحت الدراسات أنه في المحاليل الحمضية يحدث تآكل بشكل مستمر أما في المحاليل المتعادلة تتكون طبقة عازلة على سطح السبيكة. و في حالة المحاليل القلوية يحدث تآكل في البداية ثم بعد ذلك يحدث عملية تثبيط للتآكل. و قد تم حساب طاقة التثبيط لكل من فلز الماغنسيوم وسبائك الماغنسيوم- الالومنيوم و وجد أنها اقل من 40 kJ/mol مما يثبت ان خطوة حساب المعدل لعملية التآكل هي عملية احادية الالكترون.

يعرض القسم الثاني دراسة كهروكيميائية متكاملة لفلز الماغنسيوم وسبيكة Mg-Al-Zn و Mg-Al-Zn-Mn في المحاليل المختلفة. وقد أوضحت الدراسات أن فلز الماغنسيوم وسبائكيه Mg-Al-Zn و Mg-Al-Zn-Mn يتآكلون بشكل مستمر في المحاليل الحمضية (pH=2)

أما في حالة المحاليل المتعادلة (pH=7) والقلوية (pH=12) تتكون طبقة خاملة من هيدروكسيد المغنسيوم الأكثر ثباتاً في الأوساط القلوية. ويرجع المعدل العالي للتآكل في الأوساط الحمضية إلى ذوبان الطبقة الخاملة $Mg(OH)_2$ المتكونة على السطح ، و التي تذوب جزئياً فقط في الأوساط المتعادلة بينما لا تذوب في الوسط القاعدي. ويؤدي عدم ذوبانها في الأوساط القاعدية إلى الحصول على أقل معدل للتآكل. إضافة عناصر Al, Zn, Mn إلى المغنسيوم تؤدي إلى انخفاض معدل التآكل وقد وجد أن سبيكة Mg-Al-Zn-Mn أكثر مقاومة للتآكل. كما أوضحت حسابات طاقة التنشيط لعملية التآكل في المحاليل المائية المختلفة إن الخطوة الحاكمة لعملية التآكل هي عملية انتقال إلكترون واحد. 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 وأيضاً إضافة عناصر Al, Zn, Mn يحسن من مقاومة الطبقة الخاملة المتكونة. وقد تم ترتيب الفلز والسبائك حسب قيم مقاومة الطبقة المتكونة كالآتي: Mg-Al-Zn-Mn < Mg-Al-Zn < Mg-Al-Zn-Mn وقد انفقت نتائج قياسات التيار الثابت مع نتائج المعاوقة السطحية.

وقد تناول الجزء الثالث دراسة تثبيط عملية التآكل لسبائك المغنسيوم في المحاليل المائية المتعادلة و ذلك استخدام أحماض أمينية مختلفة (مثل الجلايسين، الالانين، الفالين، حمض الجلوتامك، ثريونين، ليسين، السيستين، الفينيل، الالانين، والثيروزين) كمثبطات لعملية التآكل و قد تقسيم هذا الجزء إلى قسمين.

يصف القسم الأول تأثير الأحماض الامينية المختلفة على عملية تآكل السبائك، ووجد إن السيستين يحقق أعلى كفاءة لحماية السبائك من التآكل. اما القسم الثاني فقد اختص بوصف تأثير عامل التركيز للأحماض الامينية. وقد تبين إن الكفاءة تعتمد على التركيز والتركيب البنائي للحمض الأميني ووجد أيضاً إن الكفاءة تتراوح ما بين ٣٢% إلى ٩٢% وبينت النتائج ان حلقة البنزين وذرات الكبريت، الأكسجين والنيتروجين تؤدي إلى زيادة كفاءة الحمض الاميني كمثبط للتآكل. ووجد أن آلية تثبيط التآكل تستند إلى امتزاز الأحماض الامينية على مواقع الجزيئات النشطة للتآكل أو تراكم ناتج التآكل على سطح السبائك وتكوين طبقة واقية، وقد أوضحت دراسة امتزاز فينيل الالانين على سطح سبيكة Mg-Al-Zn وسبيكة Mg-Al-Zn-Mn في المحاليل المتعادلة و قد بينت دراسة عمليات امتزاز الاحماض الامينية ان هذه العملية تتبع منحنى الامتزاز لـ Langmuir و قد تم حساب طاقة الامتزاز و التي بينتان الامتزاز يحدث بطريقة فيزيائية او من نوع الامتزاز الفيزيائي و تعتبر حلقة البنزين او كل من ذرات الكبريت و النيتروجين و الاكسجين في الحمض الاميني هي المراكز التي ترسو على مراكز التآكل النشطة على سطح المادة.