

تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهروكيميائي لفولاذ عالي الكربون CK 80

نوال حمودي موسى
معهد التكنولوجيا / بغداد

بشرى رشيد محمد
معهد التكنولوجيا / بغداد

مالك نعمة حواس
الكلية التقنية/ المسيب

الموجز

يهدف البحث الى دراسة تأثير بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهروكيميائي لفولاذ عالي الكربون (DIN CK 80) حيث تم تحضير عينات من المعدن المستخدم بابعاد (1,5×1,5× 0,2) سم لغرض اختبار التآكل، تم استخدام عدد من طرق الحماية منها الطلاء الكهربائي حيث تم الطلاء بعنصري الكروم والمنغنيز وكذلك استخدام المثبطات والحماية الكاثودية من اجل بيان تاثير هذه الطرق على معدل التآكل الكهروكيميائي للمعدن. تم استخدام طريقة المجهاد الساكن في اختبار التآكل حيث تم امرار تيار كهربائي في الخلية الكهربائية اذ يمثل المعدن القطب الموجب اما القطب السالب فكان من البلاتين عند جهد تم تحديده من خلال امرار تيار في الدائرة (دائرة مفتوحة) وأن هذا الجهد تم مقارنته مع جهد المعدن في السلسلة الكهروكيميائية ، بعدها تم اغلاق الدائرة وتم امرار التيار عند هذا الجهد مع زيادة مقدارها (100+،-100) ويجاد تيار التآكل من خلال مماسات التقاطع للقطب الانودي والكاثودي وفق طريقة تافل وحساب معدل التآكل. من خلال البحث وجدنا ان جميع هذه الطرق ساهمت في تقليل معدل التآكل وينسب مختلفة مقارنة بالمعدن الأساس.

الكلمات الدالة : التآكل ، الطلاء الكهربائي ، الفولاذ عالي الكربون، المثبطات ، الحماية الكاثودية

APPLICATION OF THE PROTECTIVE WAYS ON THE ELECTRO CHEMICAL CORROSION RESISTANCE FOR HIGH CARBON STEEL CK80

Malik Nema Hawaas Bushra Rasheed Mohameed Nawal Hamody Mosa
Technical College- AlMusaib Institute of Technology – Baghdad Institute of Technology - Baghdad

ABSTRACT

The effect of some protection methods on electrical corrosion resistance of high carbon steel (DIN CK 80) is studied. Electrical coating using chrome and Tin elements were implemented on some specimens to show the effect of this element on corrosion behavior

In addition to use inhibitors and cathodic protection for the same purpose. The potential static method used for corrosion test where electrical current flow through electrical open circuit where the metal represent the cation and platinum represent the anion to determine the potential of the metal and compared it with the metal potential's in electrochemical series closing the circuit and the current flow by increasing the potential +_100 milvolt through the intersection contacts to the cathodic and anodic electrode in accordance with Tafel's method and calculation of corrosion rate. It can be deduced that all methods used contributed in reducing the corrosion rates by different percentages comparing with the base metal .

المقدمة

نظراً لأهمية الفولاذ في التطبيقات الهندسية منها وسائط النقل البرية والبحرية وانايبب نقل البترول وهياكل البنايات والجسور وبسبب مقاومته الضعيفة للتآكل في معظم الأوساط لذا اهتمت العديد من الحلقات البحثية بدراسة مقاومته للتآكل وحساب كلفة الحماية منه. ان التآكل يصيب المعدن نتيجة تفاعل كيميائي او كهروكيميائي مع الوسط الموجود فيه، حيث ان التآكل الكيميائي ينشأ بسبب التفاعل المباشر بين الفلز او السبيكة مع البيئة المتصلة بها اما التآكل الكهروكيميائي ينشأ بسبب تيار كهربائي يتعرض له المعدن نتيجة تسليط جهد خارجي او تآكل ناتج عن تفاعل كلفاني ويتخذ التآكل عدة أشكال يعتمد على ظروف الوسط ومن أنواعه تآكل منتظم، تآكل إجهادي، تآكل تقصف الهايدروجين، تآكل ما بين الحدود الحبيبية، تآكل التعرية، تآكل نقري، تآكل التقشر و تآكل ميكانيكي . هناك العديد من العوامل تؤثر على معدل التآكل في الوسط السائل منها الحامضية (PH) وكذلك معدل جريان الوسط المغمور به ودرجة حرارة الوسط وكذلك وجود عناصر السبك في المعدن (Alstom، 2000، Dieter، 2007). إن الحامضية (PH) من العوامل المهمة ففي حالة كون حامضية (PH) الوسط قليلة فان مقدار الهيدروجين يزيد من معدل التآكل أي ان التآكل يستمر بينما الوسط القاعدي (قلوي) فيكون التآكل فيه أبطئ.

في البحث الحالي تم دراسة طرق الحماية من التآكل ومنها الطلاء المعدني الذي هو ترسيب طبقة من المعدن المراد الطلاء به من خلال عملية تحليل كهربائي لمحلول يحتوي على ملح المعدن الذائب وبذلك يكتسب سطح السبيكة الأساس مواصفات وخواص المعدن المطلي به (Lowen، 1978) . والطلاء الكهربائي من الطرق الشائعة الاستعمال وطورت لتصبح تقنية ممتازة ولا تعتمد على تفاعل كيميائي بين معدن الطلاء والسبيكة الأساس لذا يجب تهيئة سطح المعدن (Metal Surface Preparation) لعملية الطلاء الكهربائي. تتلخص عملية الطلاء بالترسيب الكهربائي بجعل المعدن المراد طلاءه كاثود يغمر في سائل مكون من محلول أملاح معدن الطلاء الذي يدعى اليكتروليت مع إضافة بعض المواد المساعدة التي قد تكون عوامل مضافة تعمل على تحسين خواص طبقة الطلاء او مواد محفزة للتفاعل، ويربط المعدن المراد ترسيبه بالانود في خلية الطلاء الكهربائي. في هذه الدراسة تم استعمال مادة الكروم والقصدير لغرض طلاء الفولاذ العالي الكربون ومعرفة مدى تأثيره على معدل التآكل (دليل الطلاء الكهربائي للمعادن، 1989، Praveen، 2007). وتناولت العديد من البحوث دراسة تأثير عملية الطلاء على مقاومة التآكل اذ قام الباحث Lowen Heim (1978، Lowen) بدراسة تأثير الطلاء الكهربائي على مقاومة التآكل للفولاذ واستخدم طريقة المجهاد الساكن في الاختبار. وكذلك

CK 80 تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهرو كيميائي لفولاذ عالي الكربون

درس Praveen (2007، Praveen) تأثير الطلاء بمادة الزنك على مقاومة التآكل لانايبب متناهية في الصغر .

وكذلك تم استخدام المثبطات التي هي مادة كيميائية تضاف إلى السوائل فتتمنع التآكل على جدار الوعاء الذي يحتويها لأنها تحول دون حدوث التفاعلات الكيميائية عند الأنود أو الكاثود أو كليهما وتوقف بالتالي مفعول خلايا التآكل كما أنها تترك طبقة خفيفة عازلة على جدار الوعاء. يضاف مانع التفاعل الكيميائي إلى السوائل بتركيز معين دوريا ويمكن استعمال هذا الأسلوب في آبار الحفر والمراجل ومنظومات المياه (Nervana، 2010) وهناك العديد من الدراسات والحلقات البحثية في هذا المجال إذ قام العديد من الباحثين بتناول موضوع استخدام المثبطات ودورها في تقليل التآكل ومنهم الباحث (Nervana، 2010) حيث استخدم سليكات الصوديوم كمادة مثبطة في حالتي السكون و الحركة مختبرا معدل التآكل بطريقة الوزن المفقود وقد اوجد ضرورة اضافة المثبطات دوريا وان تحريك الوسط اعطى نتائج افضل. والباحث (Aramide، 2009) الذي درس استخدام نترت الصوديوم بتركيز مختلفة على تآكل الفولاذ في ماء البحر باستخدام طريقة الوزن المفقود ووجد ان افضل تركيز هو نسبة 4%.

اما استخدام طريقة الحماية الكاثودية حيث أن التآكل في المعادن يقع في المنطقة الأنودية نتيجة تفرغ التيار الكهربائي منها إلى الوسط من حولها مع بقاء المنطقة الكاثودية سليمة وخالية من التآكل. من الواضح أذن أن عملية التآكل تتوقف إذا أصبحت جميع أجزاء المعدن كاثودية ويمكن تحقيق ذلك باستخدام تيار كهربائي من مصدر خارجي يسري باتجاه مضاد لتيار خلايا التآكل وبكثافة كافية لتجعل من سطح المعدن بأكمله كاثوداً يستقبل التيار الكهربائي من البيئة التي حوله بدل أن يفرغه إليها ومن هنا جاء اصطلاح الحماية الكاثودية وهناك اساليب للحماية الكاثودية (شكل 1)

أ- منظومات الحماية باستخدام أقطاب التضحية Sacrificial Anodes

ب- منظومات الحماية باستخدام التيار القسري Impressed Current

الجانب العملي

ويتضمن الجانب العملي ما يلي:

اختيار المعدن (Metal Selection)

تم اختيار فولاذ عالي الكربون (DIN CK80)) والمستخدم في اختبار جومني لقياس الصلادة ومن اجل التعرف على التركيب الكيميائي للمعدن تم إجراء عملية التحليل للمعدن باستخدام جهاز مطياف spectrometer وان التحليل الكيميائي للمعادن مبين في الجدول 1.

تصنيع عينات الاختبار

تم تصنيع عدد من عينات اختبار التآكل نوع من المعدن وفق بطاقة تسلسل تشغيلي وان أبعاد العينة كانت وفق المواصفه القياسيه للاختبار (ASTM- G71-30) هي (1,5 × 1,5 × 0,2) سم.

تصنيف العينات

بعد الانتهاء من عملية تصنيع العينات تم تصنيفها الى مجاميع كما مبين في الجدول 2 والذي يبين تصنيف عينات الاختبار.

الفحوصات والاختبارات

فحص البنية المجهرية

أ- تحضير العينات للفحص المجهرى وتضمن:

- 1- تعقيم العينات بورق التعقيم 180-250-400-500-800-1000 μm مع استعمال الماء.
- 2- عملية الصقل باستخدام قماش صقل مع مساعد صقل هو اوكسيد الالمنيوم Al_2O_3 . وبحجم حبيبي $0,3 \mu\text{m}$.
- 3- المعاملة المحلولية : تم اجراء المعاملة المحلولية باستخدام محلول النيتال (2% حامض النتريك + 98 % كحول ايثيلي).
- 4- تصوير البنية المجهرية بواسطة المجهر الضوئي وان صور البنية المجهرية مبينة في الشكل رقم 2 التالي:

عملية الطلاء

اجريت عملية الطلاء الكهربائي (Nervana، 2010) على مجاميع العينات بالرمز (B,C) من الجدول 2 وتضمنت عملية الطلاء المراحل التالية:

أ- تنظيف العينات بمحلول قاعدي يتكون من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) بوزن يتراوح ما بين (30-40) غرام /لتر وتراي صوديوم فوسفيت ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) بوزن يتراوح ما بين (30-45) غرام /لتر وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بوزن يتراوح ما بين (7,5-15) غرام /لتر داخل خلية كهروكيميائية حيث تمثل العينة قطب الكاثود اما قطب الانود فمصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ (stainless steel) باستعمال فولتية 6 فولت وذلك لإزالة الدهون والمتعلقات العضوية من سطح العينة.

ب- الغسل بالماء البارد عن طريق الغمر بالماء لإيقاف التفاعل للمحلول القاعدي.

ت- تغطيس العينات في محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك 15% لمدة 15 دقيقة لازالة ما تبقى من المحلول القاعدي وتهيئة السطح لعملية الطلاء.

ث- الغسل بالماء لنفس الغرض في المرحلة ب.

ج- تهيئة الخلية

CK 80 تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهرو كيميائي لفولاذ عالي الكربون

تتكون خلية الطلاء من حوض على شكل مكعب ابعاده (20×20×20) سم ويحتوي على قطبين مصنوعة من الرصاص حيث يتم ربط العينة المراد طلاؤها بالقطب السالب اما القطب الموجب فيربط بمجهاز القدرة للتيار المستمر (DC). حيث تضاف محاليل الطلاء داخل علبه موجود فيها ماء ذو حجم اقل من (0.5) لتر لإذابة المحاليل في الماء وبعد ذلك يكمل النصف لتر ويسخن عند درجة حرارة وفترة زمنية تعتمد على محلول الطلاء لكل عينة.

ح- تمت عملية الطلاء بعنصر القصدير و الكروم وفق ظروف الطلاء المبينة كما مبينة في جدول 3

تهيئة المحلول المطلوب لعملية الطلاء

- 1- يتكون المحلول الخاص بالطلاء بالقصدير من كلوريد القصدير 100 غرام /لتر وهيدروكسيد الصوديوم 50 غرام /لتر و سيانيد الصوديوم 150 غرام /لتر
- 2- يتكون المحلول الخاص بالطلاء بالكروم من 250 غرام /لتر حامض الكروميك و 1 غرام /لتر حامض الكبريتيك ، ان الأقطاب المستخدمة في عملية الطلاء (رصاص ، انثيمون) (93%-7%) على التوالي.

اختبار التآكل

أ- تهيئة المحلول المائي :-

تم تهيئة الوسط المائي الذي استخدم في الاختبار وهو ماء البحر المتكون من 35 غرام من ملح كلوريد الصوديوم مع 1000 غرام من الماء المقطر. تم قياس نسبة الحامضية (pH) بواسطة (pH meter) وقد وجد إنها تساوي 6.9.

تآكل كهرو كيميائي

تم استخدام طريقة المجهاد الساكن (تآكل كهروكيميائي) : حيث تضمنت إمرار تيار كهربائي في خلية كهروكيميائية شكل 3 وتتكون من:

- 1- قطب موجب يمثل العينة المراد اختبارها .
- 2- قطب سالب يمثل القطب الذي تتجمع عنده الالكترونات التي تحررت من قطب الانود وقد استخدم عنصر البلاتين كقطب في هذه الخلية.
- 3- محلول اليكتروليتي هو ماء البحر الذي تم تحضيره مختبريا كما في الفقرة (1)
- 4- مصدر للتيار الكهربائي.

يتم إمرار تيار كهربائي في دائرة مفتوحة عند جهد يتم تحديده حسب موقع المعدن في السلسلة الكهروكيميائية وبعدها يتم غلق الدائرة ويمرر التيار بجهد $100 \pm$ ملي فولت عن الجهد الذي تم تحديده وان حدوث تغيير في الجهد يشير الى ان التآكل حدث ويتم قياس التيار عند هذا الجهد وتطبيق طريقة تافل في حساب معدل التآكل .

طبق هذا الاختبار على عينات المجموعة A,B, C في جدول 2.

ب- الحماية الكاثودية

تم جعل العينة كقطب كاثود اما قطب الانود (قطب التضحية) كان من الزنك حيث انه يقع فوق الحديد بالسلسلة الكهروكيميائية واجري اختبار التآكل على عينات المجموعة D بطريقة مماثلة مع عينات A,B,C لبيان دور هذه الطريقة على معدل التآكل.

ج- اختبار التآكل بوجود مثبت

تم اعداد كمية اخرى من ماء البحر واذيف لها الاملاح المبينة في الجدول 4 وتم قياس الحامضية للمحلول الجديد فوجد انها تساوي 6.5 عند درجة حرارة 28°. واجري الاختبار بنفس الطريقة التي اجريت على عينات من مجموعة A,B,C وطبق هذا الاختبار على عينات المجموعة E لبيان دور المثبط على معدل التآكل وان تراكيز المثبط مبين في الجدول 4.

النتائج

الشكل 3 يبين صور التآكل للعينات A,B,C بعد عملية التآكل الكهرو كيميائي ، الشكل 4 يبين نتائج اختبار التآكل الكهرو كيميائي للفولاذ الكربوني، الجدول 5 يبين نتائج التآكل الكهرو كيميائي للفولاذ ومعدل التآكل.

مناقشة النتائج

من النتائج التي تم الحصول عليها بعد اختبار التآكل الكهروكيميائي الذي اجري على الفولاذ عالي الكربون المبين في الجدول 5 وصور التآكل في الشكل 3 و الشكل 4 وجد أن معدل التآكل لعينات المجموعة (B) المطلية بالقصدير اعلى من معدل التآكل لعينات المجموعة (A) وعينات المجموعة (C) المطلية بالكروم ومن الأمور التي تتخذ للحد من تآكل المعدن هو استخدام الطلاء وأن القصدير والكروم التي تم استخدامها كعناصر طلاء بسبب سلوكها كأقطاب (أنود) والفولاذ سلك كقطب سالب (كاثود) كونهما يقعان فوق الفولاذ في السلسلة الكهروكيميائية . أن ماء البحر هو وسط حامضي جيد التوصيل للكهربائية يتحلل الى ايونات الهيدروجين الموجبة وأيونات الأوكسجين السالبة والذائبة في الماء ، المعدن على القطب الموجب فيتحلل الى ايونات المعدن الموجبة التي تتحد مع ايونات الأوكسجين السالبة في المحلول الالكتروليتي مكونة اكاسيد المعدن التي تمثل التآكل ، ان اضافة المثبطات ساهمت في تقليل التفاعل الحاصل في قطب الانود من خلال تفاعلها مع الأيونات المتحررة منه وتحرير كمية من ايونات الهيدروجين التي تذهب لقطب الكاثود متحدة مع الوكسجين المتجمع مما يساهم في تعادل حامضية الوسط ووصول ال(PH) الى القيمة المتعادلة (7) وهذا يتفق مع الباحث Afolabi (2007،Afolabi) الذي درس دور المثبطات في تقليل معدل التآكل. اما عينات المجموعة D الذي استخدم الالمينيوم كقطب موجب ، فقد وجد ان معدل التآكل للقطب عالي (كما في الجدول 5) اما

CK 80 تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهرو كيميائي لفولاذ عالي الكربون

معدل التآكل للمعدن الاساس فقد قل وهذا ما بينته صور التآكل (شكل 4) كون المعدن سلك كقطب كاثود والألومينيوم سلك قطب مضحي وهذا ما اكدته اساليب الحماية الكاثودية . اما الحماية الكاثودية التي تمت باستخدام قطب مضحي (البلاتين) والمتمثلة بالمجموعة (D) فقد وجد ارتفاع في معدل التآكل مما يشير الى تجمع الايكترونات حوله وعدم سريانها الى قطب الانود والمتمثل بالمعدن المطلوب حمايته وهو الاسلوب المتبع في معظم اساليب الحماية الكاثودية وهذا ما اكدته معظم البحوث والدراسات في هذا المجال.

الاستنتاجات

- 1- العناصر المطلي بها يتم اختيارها وفق موقعها في السلسلة الكهرو كيميائية كونها تسلك اقطاب موجبة في الخلية الكهرو كيميائية تساهم في المحافظة على المعدن الاصلي من التآكل .
- 2- ساهمت العناصر المطلي بها في تحسين مقاومة التآكل وقد اعتمد مقدار التحسن على تيار التآكل الذي تم الحصول عليه حيث وجد أن عنصر الكروم اعطى مقاومة افضل من عنصر القصدير .
- 3- ساهم المثبط المستخدم في تقليل معدل التآكل بمقارنة بالمعدن الاساس .

المصادر

Alstom Bosch (2000), "Corrosion of Carbon Steel", keyto Metals Steel.

Afolabi Samuel(2007), "Synergistic Inhibition of Potassium Chromate and sodium Nitrite on mild Steel". Leonardo Electronics Journal of practices and Technologies 11, P.143-145.

Aramide Fatai Olufemi (2009), "Corrosion Inhibitors of AISI/SAE Steel in a Marine Environment", Leonardo journal of sciences 15, , P.47-52.

Dieter Landolt (2007), "Corrosion And Surface Chemistry Of Metals", EPFL Press, Italy.

Lowen Heim F.A (1978), "Electroplating ", Mc Graw-Hill , New York .

دليل الطلاء الكهربائي للمعادن (1989) ، المعهد المتخصص للصناعات الهندسية ، دائرة التعامل -8 الكيماوي ، ص: 95-117، بغداد.

Nervana A. Abd Alameer (2010), " Studying the Effect of Sodium Silicate as Inhibitor on the Corrosion Rate of Carbon Steel" F.T.T. scientific International conference In Najaf .

Praveen, B. M., Venkatesha, T. V. Arthoba Naik, Y. and Prashantha, K. (2007), "Corrosion Studies of Carbon Nanotubes-Zn Composite Coating" Surface & Coatings Technology vol.201,pp 5836-5842.

جدول 1 التحليل الكيميائي للمعدن المستخدم

العنصر %	C	Mn	P	S	Ni	Cr	Si	Mo	Cu	V
فولاذ عالي الكربون DINck80	0,8	0,683		0,014	0,004	0,024	0,193	0,054	0,022	0,002

جدول 2 يبين تصنيف العينات حسب المجاميع

رمز العينة	حالة العينة
A	عينات فولاذ عالي الكربون من المعدن الأساس
B	عينات فولاذ عالي الكربون مطلية بالقصدير
C	عينات فولاذ عالي الكربون مطلية بالكروم
D	عينات فولاذ عالي الكربون بأستخدام المثبط
E	عينات فولاذ عالي الكربون بأستخدام الحماية الكاثودية

جدول 3 يبين ظروف عملية الطلاء الخاصة لكل عنصر

العنصر	الزمن (دقيقة)	كثافة التيار (امبير/سم ²)	درجة الحرارة (مئوية)	الفولتية (فولت)
القصدير (Sn)	7	25	70	6
كروم (Cr)	7	7	25	6

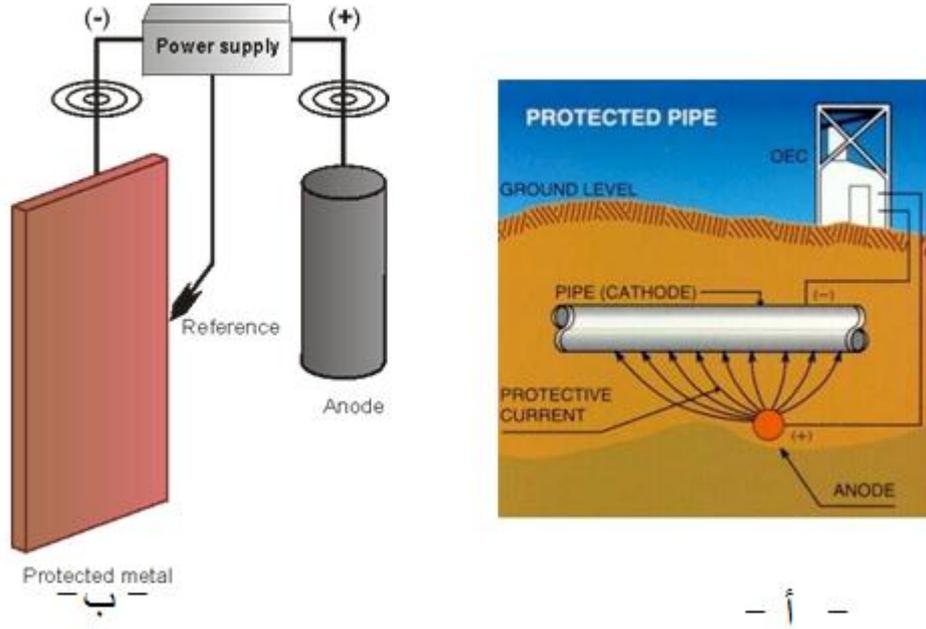
جدول 4 يبين انواع وتراكيز الاملاح المستخدمة كمثبط

ايتانول (ml)	ثلاثي فوسفات الصوديوم (ملغم)	مولبيد الصوديوم (ملغم)	كليسيرين (ml)
10	80	80	5

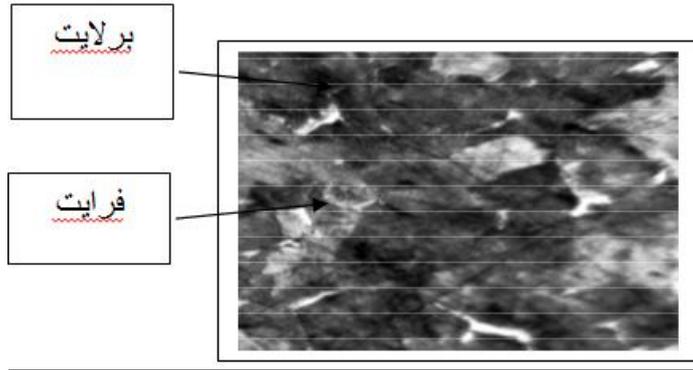
جدول 5 يبين نتائج اختبار التآكل للفولاذ عالي الكربون بمختلف ظروف الحماية

Specimen sample	I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V (mV)	Corrosion rate
A	10.3	-642.3	4.532
B	5.8	-606.2	2.552
C	7.1	-398.5	3.124
D	70.3	-1094.4	30.932
E	3.1	-688.8	1.364

CK 80 تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهرو كيميائي لفولاذ عالي الكربون



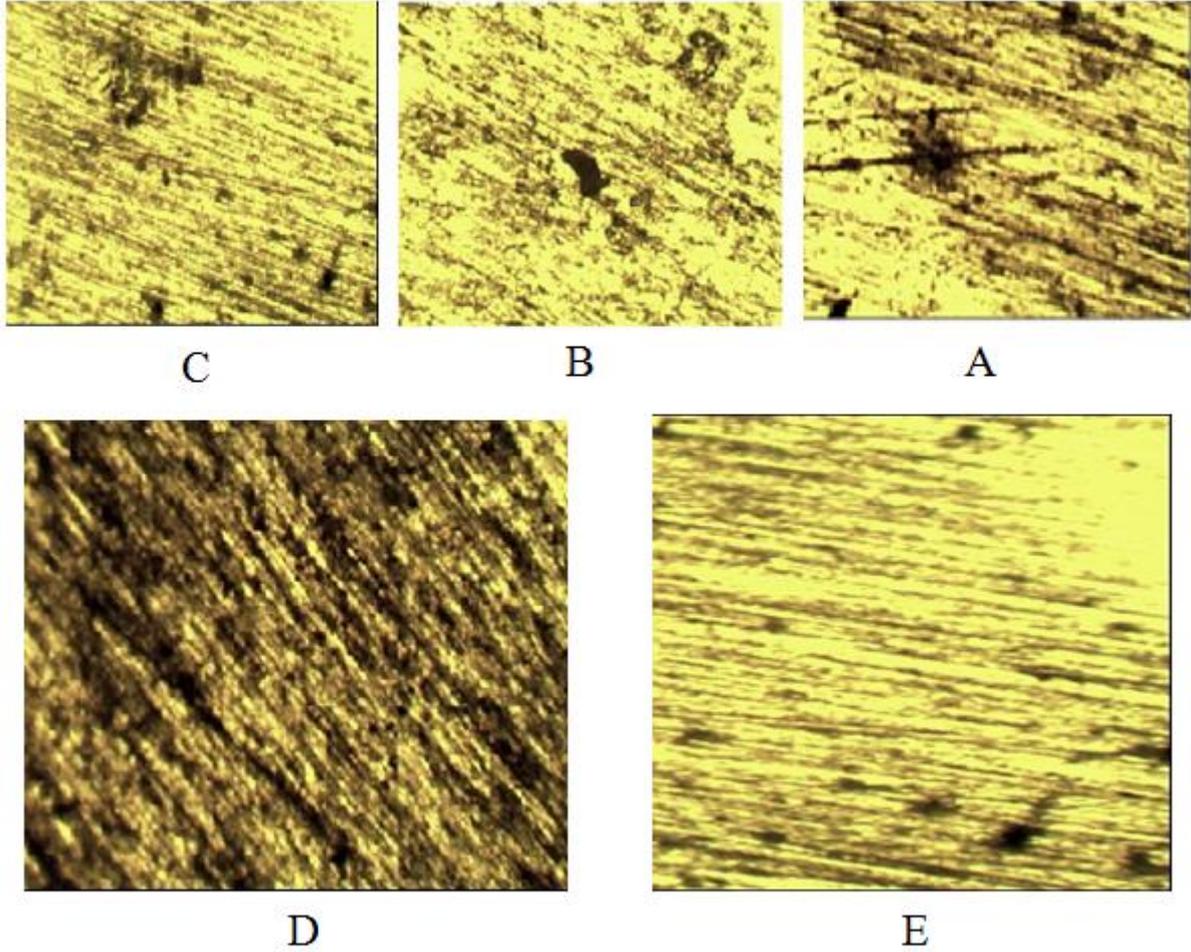
شكل 1 يمثل اسلوب الحماية الكاثودية.



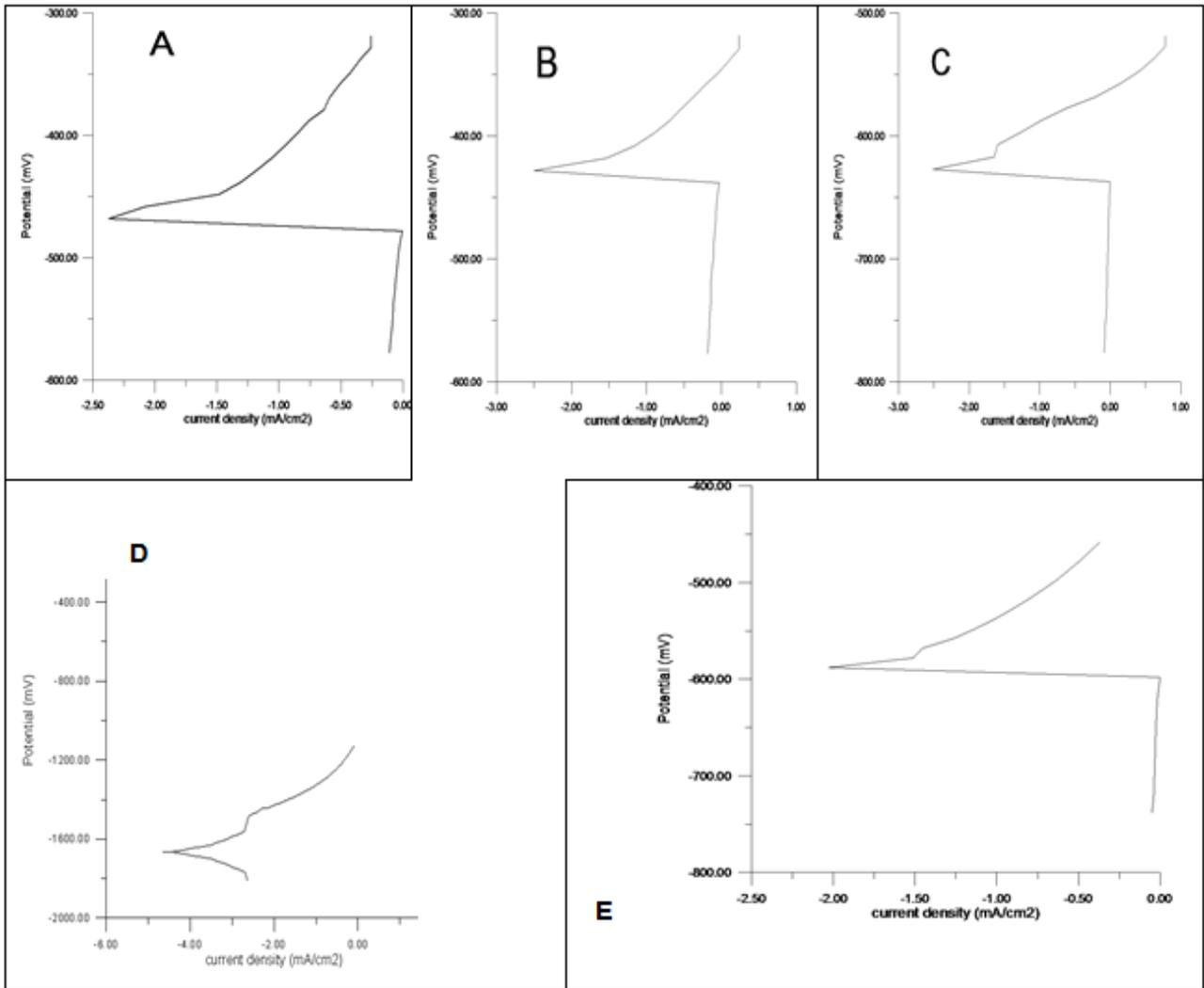
شكل 2 صور البنية المجهرية للفولاذ العالي الكربون بقوة تكبير 40X.



شكل 3 يوضح الخلية الكهروكيميائية



شكل 3 صور التآكل الكهرو كيميائي للفلولاذ عالي الكربون بطرق حماية مختلفة
(قوة تكبير 200 مايكرون)



شكل 4 نتائج اختبار التآكل الكهرو كيميائي للفولاذ الكربوني