



دراسة السلوك العام لحركيات التآكل لبعض السبائك في وسط حامضي

حنان حسن فليح

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الأنبار

الخلاصة:

تم تحضير عدة سبائك للرصاص تتضمن عناصر الرصاص النقي، الرصاص - القصدير، الرصاص - سلتنيوم والرصاص - قصدير - سلتنيوم وتم إثبات ذلك بواسطة الأشعة السينية. تم قياس جهد التآكل وكثافة تيار التآكل ومن ثم دراسة السلوك العام لحركيات التآكل وعلى مدى من درجات حرارة تراوحت من (293 - 313) كلفن في محلول حامض الكبريتيك بتركيز (5) مولاري.

تشير النتائج الى ان سرعة التآكل لجميع السبائك تزداد بصورة عامة بزيادة درجة الحرارة. وُجد أن حركيات التآكل لسلوك السبائك يخضع بصورة عامة لمعادلة أرينيوس المعروفة. أدت إضافة عنصري القصدير والسلتيوم الى التأثير على قيم $\log A$ وقيم طاقة التنشيط E_a وتأثير ذلك على تفاعل التآكل وبالتالي سرعة التآكل لهذه السبائك كما وجدت علاقة خطية بين القيم العملية لـ $\log A$ مقابل قيم طاقة التنشيط E_a المناظرة لها في معادلة أرينيوس والتي تصف الفعالية التآكلية للسبائك.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2006/5/12
تاريخ القبول: 2007/6/30
تاريخ النشر: 2012 /06/14

DOI: 10.37652/juaps.2007.15279

الكلمات المفتاحية:

التآكل ،
السبائك ،
وسط حامضي.

المقدمة:

أجريت العديد من الدراسات لتحسين خصائص الرصاص ومقاومته للتآكل في المحاليل الحامضية وإمكانية الاستفادة من ذلك في الصناعة⁽¹⁾. استخدمت العديد من السبائك لهذا الغرض وأضيف العديد من العناصر لتحسين مقاومة هذه السبائك للتآكل مثل Ca, Te, Cu, Ag, Ni و $As^{(2,3)}$.

أظهرت نتائج الدراسات للعديد من العناصر المضافة إن نوع العنصر المضاف ونسبته في السبيكة لهما تأثير على مقاومة التآكل. فعند إضافة القصدير الى الرصاص وبنسبة أقل من 1% فإن ذلك يقلل مقاومة التآكل وتزداد المقاومة بزيادة النسبة الى 2%^(4,5).

كما أن العديد من الدراسات أظهرت أن Bi يزيد سرعة التآكل وبالتالي تقل مقاومة التآكل وخاصة عند النسب العالية منه⁽⁶⁾. كذلك النسب العالية من Co ويكون التأثير قليل عند النسب الواطئة⁽⁷⁾ كما أظهرت النتائج إن إضافة Sr تظهر مقاومة للتآكل أكثر من إضافة Sb أو Ca ^(2,5). وتزداد المقاومة بوجود Ca أكثر من وجود Sb في السبيكة⁽⁸⁾.

كذلك تم دراسة تأثير إضافة Ag على بعض سبائك الرصاص الحاوية على Ca, Sn و Al وجد ان إضافة Ag يساعد على تكوين طبقة الحماية وبالتالي زيادة مقاومة السبيكة للتآكل^(9,10). بالإضافة الى أهمية النسبة المضافة من Ag الى السبيكة⁽¹¹⁾.

وهناك تأثير أيضاً لعنصر As عند اضافته الى الرصاص وحسب النسبة المضافة منه وتأثير ذلك على طبقة الحماية أيضاً⁽¹²⁾، بينما وجد ان مقاومة التآكل للسبيكة الحاوية على Na تكون رديئة⁽¹³⁾.

* Corresponding author at: Department of Chemistry - College of Science - University of Anbar, Iraq;
E-mail address:

$$\text{Log } I_c = \text{Log} A - E_a / 2.303R$$

حيث أن:

I_c : كثافة تيار التآكل

A : ثابت معادلة ارينيوس

E_a : طاقة التنشيط

R : ثابت

T : درجة الحرارة المطلقة

إضافة Se الى الرصاص والسبائك الحاوية على Sn خاصة

للسبب الواطئة من Sn يساعد على زيادة مقاومة التآكل في المحاليل الحامضية (14).

بسبب المشاكل الكبيرة الموجودة في السبائك الرصاص خاصة مقاومتها للتآكل في أوساط حامضية، يهتم هذا البحث بتحضير عدة سبائك للرصاص ومقارنة مقاومتها للتآكل من خلال دراسة مركبات التآل لها في حامض الكبريتيك.

النتائج والمناقشة:

أثبتت نتائج حيود الاشعة السينية مكونات النماذج المستخدمة في هذا البحث وكما هو موضح في الجدول رقم (1).

بصورة عامة تعريض السبائك لحامض الكبريتيك ولدرجات حرارية مختلفة أظهر تعرض النماذج الى التآكل ولكن بصورة متباينة. ووجد ان السلوك العام لمركبات التآكل يخضع عموماً الى معادلة ارينيوس لمعرفة (الاشكال من 1-4) ومن ثم حساب قيم A وقيم طاقة التنشيط E_a ، جدول رقم (2)، وتظهر قيم $\text{Log } A$ وقيم E_a ان إضافة كل من عنصر الصوديوم والسلينيوم كلاً على حدة والقصدير والسلينيوم معاً الى رفع قيم $\text{Log } A$ وقيم طاقة التنشيط E_a عن تلك القيم للرصاص مما يدل على ان إضافة هذه العناصر قادت تفاعل التآكل الى مواقع تكون فيها قيم طاقة التنشيط عالية مسببة بذلك خفض سرعة تفاعل التآكل، وخاصة للنموذج رقم (4)، أما بالنسبة للنماذج 1,2,3 فكانت قيم $\text{Log } A$ واطئة خاصة النموذج (1) يليه النموذج رقم (2) ثم (3) إضافة الى طاقة تنشيط واطئة مما يؤدي الى دفع تفاعل التآكل الى مواقع ذات طاقة تنشيط واطئة مسببة زيادة في سرعة التآكل (16، 17) ويعود سبب الى طبقات الحمازية المتكونة للنماذج الاربعة ففي درجات الحرارة المنخفضة تبقى هذه الطبقات وخاصة طبقة PbSO_4

طرق العمل:

حضرت ثلاث سبائك الى الرصاص اضافة الى الرصاص

النقي وهي:

Pb -1

Pb- 0.03%Se -2

Pb - 0.3%Sn -3

Pb - 0.3%0.03 Sn -%Se -4

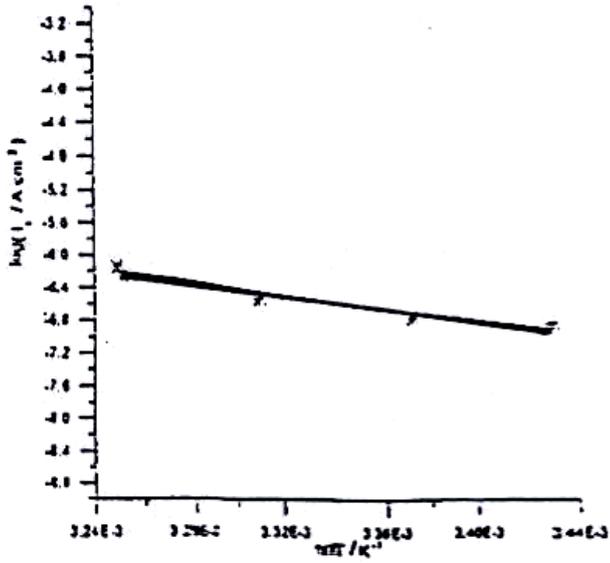
حضرت السبائك باستخدام فرن كهربائي ذو درجة حرارية 1100م° وبجو خامل من غاز النتروجين لمنع حدوث أكسدة. وتم استخدام وعاء حديدي ومحرك حديدي لمزج المكونات ويكون الصهر حسب درجة حرارة كل مكون حيث يصهر المكون ذو درجة الحرارة الأعلى ويأتي بعده المكون الاقل درجة وهكذا. بعد ذلك تصب في قوالب لتكون ملائمة لقياس كل من جهد التآكل وكثافة تيارالتآكل وللدرجات الحرارية 293،298،303،308،313 درجة مطلقة في حامض الكبريتيك وباستخدام تقنية السلوك المجاهدي (15) ومن ثم تطبيق علاقة ارينيوس Arrhenius بين كثافة تيار التآكل ومقلوب درجة الحرارة ومن ثم حساب كل من المعامل A وطاقة التنشيط E_a لكل نموذج من النماذج وحسب المعادلة:

- [9] Zhong, S. Wang, J. Liu, HK. Dou, SX. Sky Ilas-Kazacos, M. J. of Applied Electrochemistry. 29: 1-6, 1999.
- [10] Steyer, Ph. Steinmetz, J. Hilger, Jp. J. of Electrochemical Soc. 145: 3183- 3189, 1998.
- [11] GIESS, H. Ohlin, C. International Telecommunications Energy Conference. 334-343, 1996.
- [12] Allah, A G Gad. Abd El-Rahman, HA. Abd El-Galil. M. J. of Power Sources. 62: 51-57, 1996.
- [13] Zhong, S. Liu, HK. Dou, SX. Skyllas-Kazacos, M. J. of Power Sources. 59: 1-2, 123-129, 1996.
- [14] Hirasawa, Tokiyoshi. Sasaki. Kazuya. Taguchi. Masami. Kneko, Hiroyuki. J. of Power Sources. 85: 44- 48, 2000.
- [15] J. A. Von Frawnhofer and G.H. Banks. "Potentiostat and its Application", P.2. London, 1972.
- [16] S. A. Isa and J. M. Saleh, J. Phs. Chem., 76: 2530, 1972.
- [17] E. Cremer, Advances in Catalysis (Academic Press, New York), 7: 75, 1955.
- [18] U. R. Evans. "The Corrosion and Oxidation of Metals". E. Arnold. 1960.
- [19] Shinichi Ikavi and Shiro Yoshizawa. Denki Kagaku. 28: 432-438, 1960.

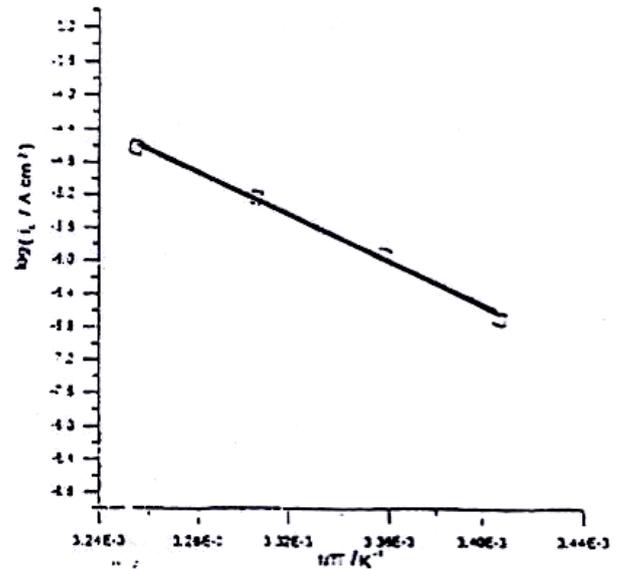
و PbO_2 التي تكون تحتها وللسبائك الثلاثة الاولى، أما عند درجات الحرارة المرتفعة فإن هذه الطبقات تكسر، لكن السلينيوم الموجود في النموذج رقم (4) يساعد على تكوين $PbSO_4$ باستمرار وبالتالي المحافظة على طبقة PbO_2 وبارتفاع درجة الحرارة عندما تنكسر طبقة $PbSO_4$ نتيجة لزيادة القوة المؤكسدة للمحلول⁽¹⁸⁾ فان طبقة PbO تتحول نتيجة التحلل الحراري الى طبقة Pb_5O_8 أو Pb_2O_4 وبالتالي تبقى كطبقة حماية⁽¹⁹⁾.

المصادر:

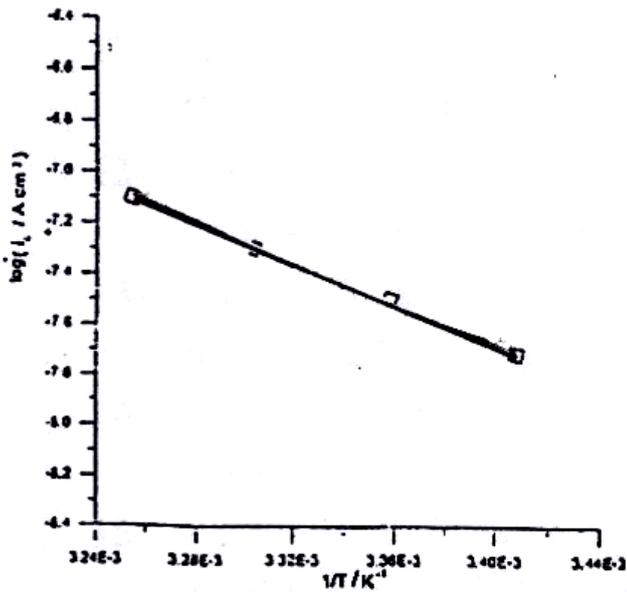
- [1] Metikos. Hukovic, M. Babic, R. Brinic, S. J. of Power Sources, 64: 1-2, 13-19. 1997.
- [2] D. Dimitrov, M. Petkova, G. Giess, H. Gnehm. J. Electrochem. Soc, 142: 9, 1995.
- [3] Hilger, Jp. . Jornal of Alloys and Compounds. 236: 1-2, 224-228 . [4] Pavlov, D. Dimitrov, M. Petkova, G. Giess, H. Gnehm. J. of Electrochemical Soc. 142: 2919- 2927, 1995.
- [5] Pavlov, D. Dimitrov, M. Petkova, G. Giess, H. Gnehm. J. of Electrochemical Soc. 142: 2919-2927, 1995.
- [6] Koop, M J. Rand, DAJ.culpin, B. J. of Power Sources. 45:365-377, 1933
- [7] Bagashaw. NE, J. of Power Sources. 64: 91-95, 1997.
- [8] Hollenkamp. AF. Constanti, KK. Koop, Mj. Apateanu, L. Calabek, M. Micka, K. J. of Power Sources. 48: 1-2, 195- 215. 1994.



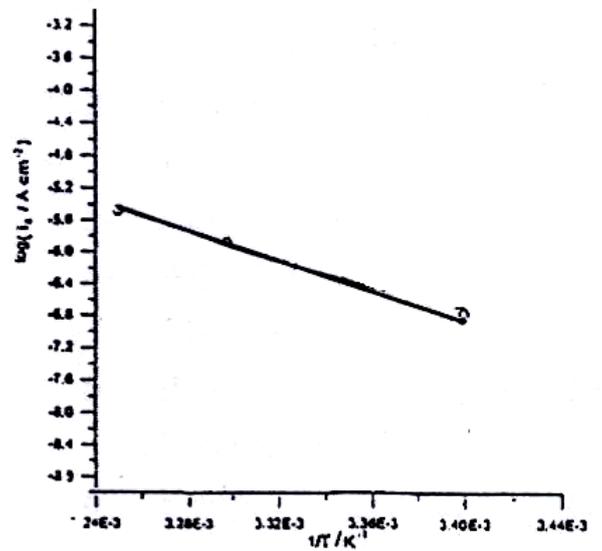
شكل رقم (3) لسبيكة Pb - 0.04%Se



شكل رقم (1) للرصاص النقي



شكل رقم (4) لسبيكة Pb - 0.3%Sn - 0.04%Se



شكل رقم (2) لسبيكة Pb - 0.3%Sn

A STUDY ON GENERAL KINETIC BEHAVIOR OF CORROSION FOR SOME ALLOYS IN ACID MEDIUM

HANAN H. FLYIAH

ABSTRACT:

Lead alloys including pure pb, pb – Sn, pb – Se and pb – Sn – Se were prepared which confirmed by X – Ray. Corrosion potential and corrosion current density and then the general kinetic behavior for corrosion were studied in the temperature range 293 – 313 K in 5M sulfuric acid solution. The results indicated that the rate of corrosion for all alloys increased with the rise of temperature. The general kinetic behavior of the alloys followed the well known Arrhenius equation. The values of log A and E_a effected by adding Tin and Selenium, thus decreasing or increasing the rate of corrosion for alloys. A linear relationship was found to exist between the values of Arrhenius equation log A and E_a which is found to describe the corrosion activity of the alloys.