مجلة جامعة بابل / العلوم الهندسية/ المجلد 11/ العدد 5 : 2006

دراسة تأثير بـخار الهيدرازين على سطح سبيكة الالمنيوم $G_3/5052$:

تحسين علي حسين الحطاب كلية الهندسة–جامعة بابل

جليل كريم احمد الخفاجي رئيس باحثين–معهد المنتصر

محسن عباس أسود كلية الهندسة–جامعة بابل

الخلاصة

بات معروفا منذ زمن طويل أن الهيدرازين (Hydrazine) يستخدم كوقود ، لذا يجب أن يخزن في حاويات والحاويات المستخدمة حالياً في الشركات الصناعية هي من البلاستيك التي تتعرض للتشقق والتحلل بعد مرور فترات خزن طويلة في الأجواء المحيطة . في هذا البحث استخدم الهيدرازين المائي ($N_2H_4.H_2O$) في الحالة البخارية بدرجة (121°C) لدراسة تأثيره على السبائك التالية (سبيكة ألمنيوم $G_3/5052$ ، سبيكة ألمنيوم مؤكسدة صناعياً). أظهر الهيدرازين عدة اتجاهات تفاعلية عند تعامله مع هذه السبائك فقد سلك سلوكاً قاعدياً غير مختزل عند مهاجمته للألمنيوم حيث كون طبقة من أوكسيد الألمنيوم على سطح سبيكة الألمنيوم ، بينما لم يستطيع مهاجمة طبقة أوكسيد الألمنيوم الصناعية المتكون على سطح سبيكة الألمنيوم مما يدل على كونه قاعدة ضعيفة ومختزل ضعيف مقارنة بجهد الاختزال القياسي لأيونات الالمنيوم (E^o=-1.66 volt).

المقدمة

لعل التآكل (Corrosion) وما يمكن أن يتزامن معه من مسببات لتسارع معدلاته يعد من اكبر المشاكل التي تلحق بالصناعة أضرارا بالغة ، وتتوفر تفصيلات وشروح عن حجم التلف والهدر الاقتصادي الذي يسببه[1,2] .

يعد الاكساء التحويلي من التقنيات المتطورة التي تساهم الى حد كبير من الحد من مشكلة التآكل من خلال السيطرة على التفاعل الحاصل بين المعدن والمحيط الملائم[3] . يعد الاكساء التحويلي من التقنيات المتطورة التي تساهم الى حد كبير من الحد من مشكلة التآكل من خلال السيطرة على التفاعل الحاصل بين المعدن والمحيط الملائم[3] .

فكرة البحث

أن عملية تكوين الاكاسيد الواقية على السطوح المعادن من العمليات التكنولوجية المهمة في المجالات الصناعية فتستخدم هذه التكنولوجيا لتكوين أوكسيد الألمنيوم الواقي للعديد من سبائك الالمنيوم التي تتطلب مقاومة جيدة ضد التآكل والتشقق والتحلل .

أن الطريقة المستخدمة حاليا لدى المنشآت الصناعية هي الانودة حيث يستخدم فيها الألمنيوم قطب موجب ومحلول الكتروليتي مثل حامض الكبريتيك وقطب سالب لا يتآكل في المحلول الالكتروليتي مثل الفولاذ المقاوم للصدا (St.St.) ، كل ذلك يجعل صعوبة السيطرة على العملية المستخدمة في تكوين الاكاسيد الواقية وكذلك صعوبة تصحيح المسار التكنولوجي في حالة الحاجة الى لتصحيح.

ولغرض أيجاد بديل للطرق السابقة تم استخدام الهيدرازين المائي H_2O. N_2H_4 وفعاليتها الكيمياوية ومحاولة الابتعاد عن التراكيز العالية لذا ولدت فكرة دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح سبائك الألمنيوم .

هدف البحث

أن هدف البحث هو دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح كل من سبيكة الألمنيوم G_3/5052، سبيكة الألمنيوم المؤكسدة صناعياً.

الجانب العملي

1- المواد المستخدمة في الاكساء : Material Used in Coating

يمكن توضيح المواد لمستخدمة في عملية الاكساء كآلاتي:

- **مادة الهيدرازين المائية**
- **حامض الهيدروكلوريك المركز**
- **حامض النتريك**
- **هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (30– 35%)**
- **هيدروكسيد الصوديوم الصلب**
- **الماء المقطر(ماء لايوني)**

2- طريقة ألا كساء : Coating Method

الطريقة المستخدمة في الاكساء تتضمن :

1. تنظيف الأجزاء المراد اكسائها باستخدام الماء الحار ومسحوق التنظيف (detergent) لإزالة الأتربة والدهون.
2. يعامل الجزء بحامض الهيدروكلوريك المعياري بتركيز 30% وبدرجة حرارة الغرفة أو أعلى بقليل.
3. يغسل الجزء بالماء المقطر بصورة جيدة.
4. يعلق الجزء داخل جهاز التقطير التجزيئي أي أن محلول الأكسدة يتكون من % 20 هيدرازين مائي بتركيز 64% وبدرجة حرارة 121°C وبزمن لا يزيد عن (10 min.) .
5. تغسل الأجزاء بالماء المقطر وتجفف .

النتائج والمناقشة

1. تأثير بخار الهيدرازين على سطح سبيكة الألمنيوم G_3/5052.

أن الألمنيوم (Al) من المعادن الامفوتيرية التي تهاجم من قبل القاعدة والحامض وعليه فان الهيدرازين المائي في الحالة البخارية هاجم الألمنيوم ونتيجة لذلك تكُون هيدروكسيد الالمنيوم (اوكسيد الالمنيوم المائي) ، هيدروكسيد الالمنيوم يفقد جزيئة الماء كون التفاعل يحصل في الحالة البخارية كما موضح في التفاعل التالي :

$$2Al^{3+} + 6OH^- \rightarrow 2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 \quad \ldots\ldots (1)$$

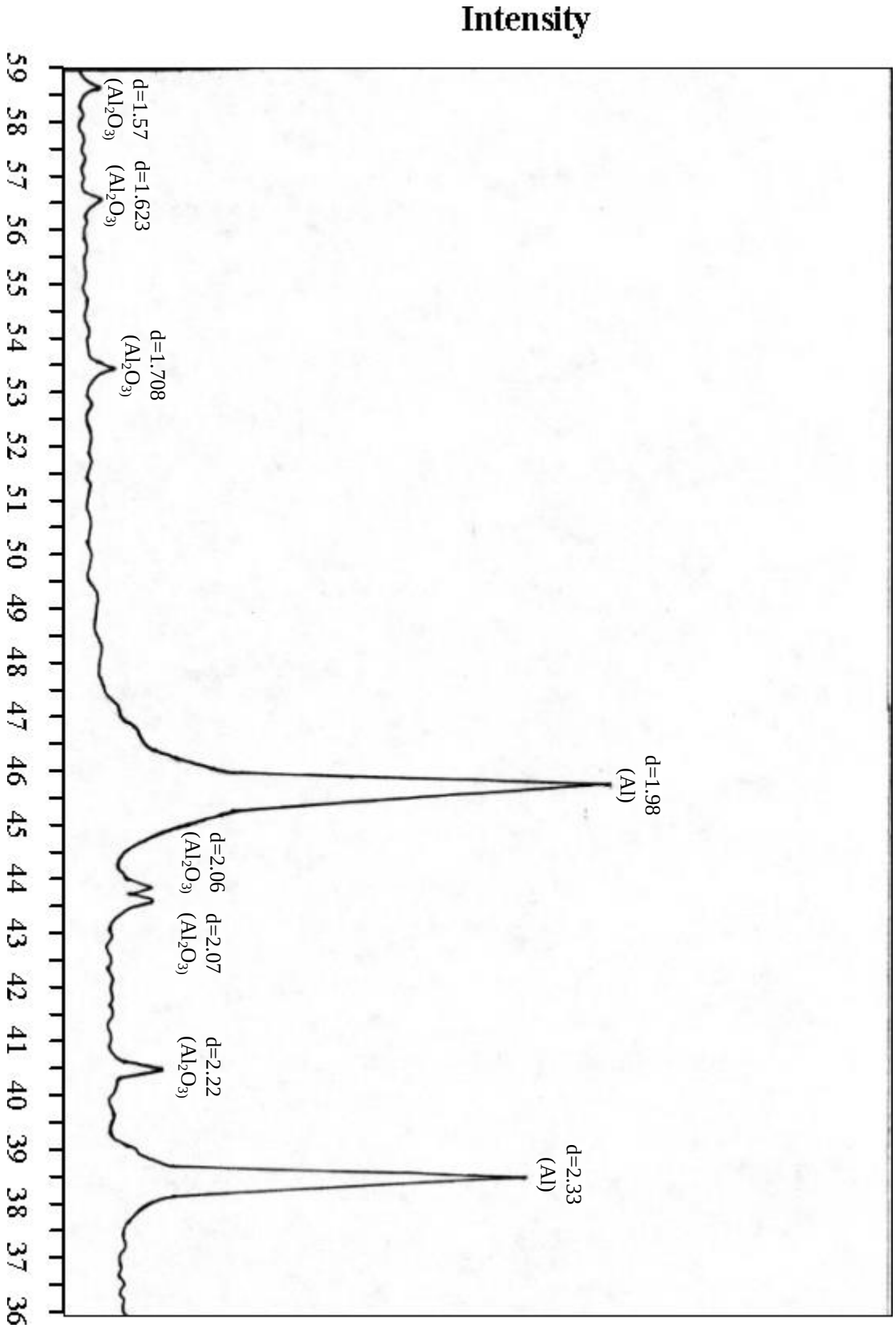
حيث أيدت عدة فحوصات تكّون هذا الاوكسيد منها فحص حيود الاشعة السينية من خلال مقارنة قيم(d) مع بطاقات (ASTM) كما موضح في الشكل (1) والتي بينت تكوين هذا الاوكسيد (Al_2O_3) ، وقياس نسبة الزيادة في وزن العينة بعد معاملتها مع بخار الهيدرازين وكانت نسبة الزيادة حوالي (0.14%) التي أظهرت نمو طبقة

على سطح الالمنيوم ، كذلك التغير في لون العينة من اللون الفضي الى اللون المعتم بعد معاملتها مع بخار الهيدرازين دليل على نمو طبقة على سطح الالمنيوم . لغرض تحسين مقاومة التاكل للغشاء الاوكسيدي المتكون على سطح سبيكة الألمنيوم تجري له عملية الختم (Sealing) في ماء مقطر مغلي بدرجة حرارة (100 °C) ولفترة (30 min.) تقريباً ، بموجب التفاعل التالي :

$$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow Al_2O_3 .H_2O \qquad \ldots\ldots (2)$$

2. تأثير بخار الهيدرازين على سطح سبيكة الألمنيوم المؤكسدة صناعياً.

بعد تحضير عينة الالمنيوم المؤكسدة صناعياً يتم تعليقها في بخار الهيدرازين ، وبعد فترة زمنية من التفاعل بين بخار الهيدرازين وسطح سبيكة الألمنيوم فقد لوحظ عدم حصول أي تغير في وزن العينة ولا في لون أو كسيدها بسبب عدم قابلية الهيدرازين على اختزال أوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 من جهة وضعف قاعديته من جهة أخرى ، أي أن الاستقرارية الكيميائية لاوكسيد الألمنيوم عالية.

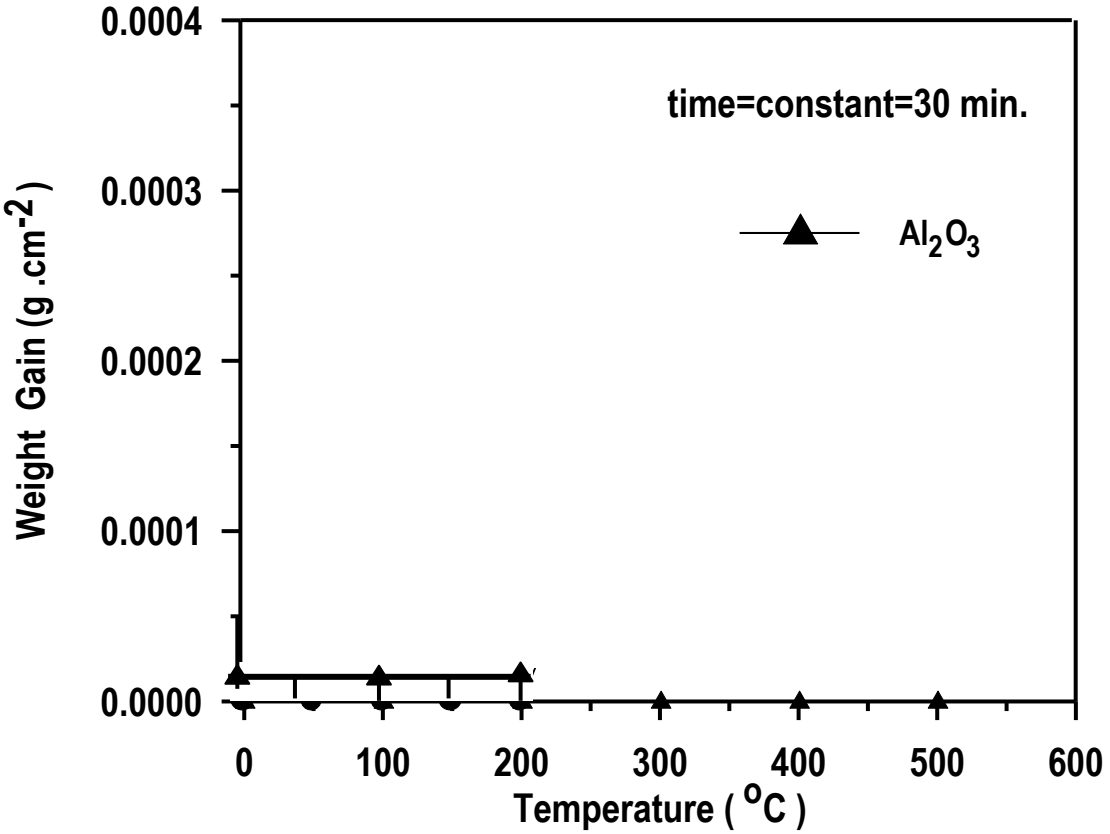


شكل (1): يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لأوكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) .

3- اختبار الاستقرارية الحرارية

يعد هذا الاختبار معيارا لمدى استقرار طبقة الاوكسيد المتكون على سطح سبيكة الألمنيوم.

جرى هذا الاختبار لعينة الألمنيوم المتكون على سطحها أوكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) . ويبدو واضحا من الشكل (2) أن الاوكسيد المتكون على سطح سبيكة الألمنيوم مستقرا عند جميع درجات الحرارة .



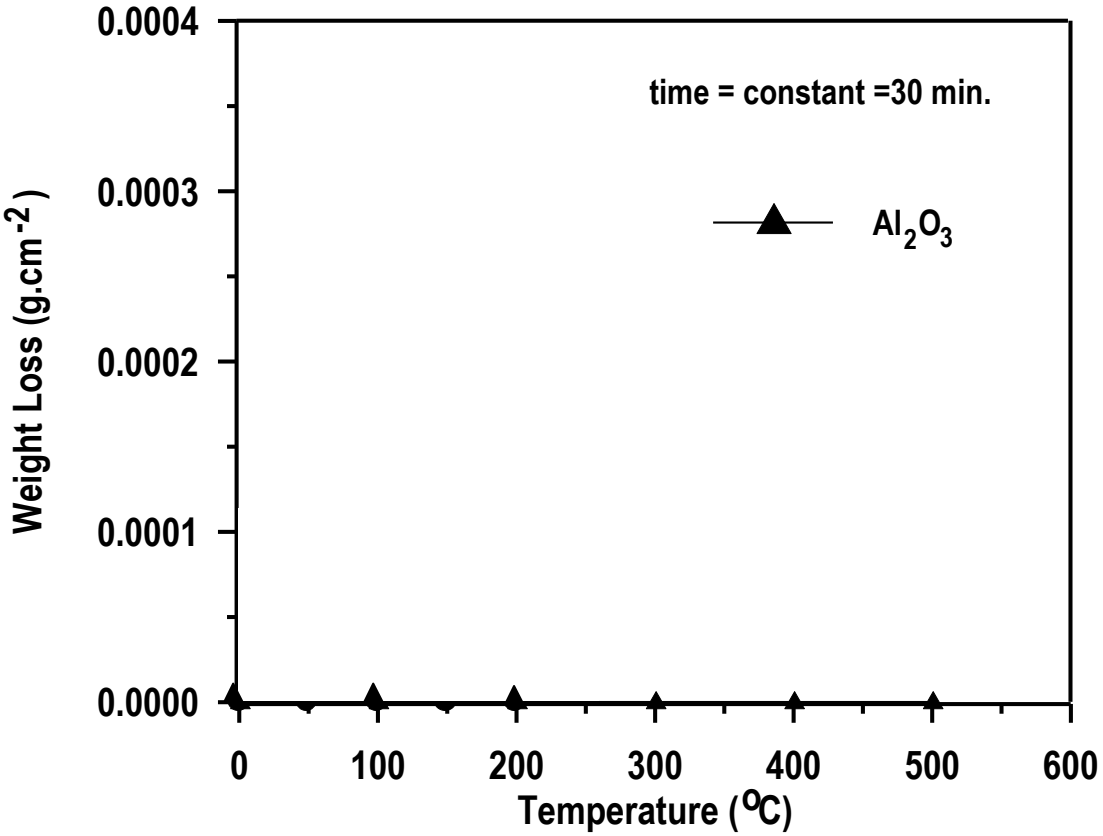
شكل (2) :يبين سلوك الاستقرارية الحرارية لعينة الألمنيوم المتكون عليها الغشاء ألاوكسيدي .

يعد هذا الاختبار مهما لتقويم أداء الاكاسيد النامية على المعادن والسبائك. إذ أن اختبار الاستقرارية الحرارية تعطي مقياسا لمدى استقرارية هذه الطبقة، والشكل (2) يبين الاستقرارية الحرارية عند درجات حرارية مختلفة على الوزن المفقود لعينة الألمنيوم المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي ، إذ يجري بقاء أو حفظ عينة الألمنيوم عند الدرجات الحرارية التالية (100,200,300,400,500°C) ولمدة (30 min.) ثم تضع داخل الحافظة (Desiccater) لكي يتم تبريدها ببطيء ويسجل التغير في الوزن ، ويبدو واضحاً في الشكل (2) استقرارية الاوكسيد المتكون على سطح سبيكة الالمنيوم والذي يكون مستقراً عند كافة الدرجات الحرارية والسبب في ذلك يعزى الى أن الاستقرارية الحرارية لاوكسيد الالمنيوم عالية جداً. كما استخدم هذا الاختبار للتأكد من الطبقة المتكونة على سطح الالمنيوم هي اوكسيد الالمنيوم وليس هيدروكسيد الالمنيوم وذلك من خلال استقرار التغير في الوزن كما موضح في الشكل (2) .

4- اختبار الصدمة الحرارية

يعد هذا الاختبار معيارا لمدى تلاصق طبقات الاوكسيد بالمعدن الأساس ومقياسا لمدى تقشر الاوكسيد(Spalling) وتكسره(Cracking).

جرى هذا الاختبار لعينة ألمنيوم المتكون على سطحها أوكسيد الألمنيوم. ويبدو واضحا في الشكل (3) أن عينة الألمنيوم المتكون على سطحها Al_2O_3 تبدي مقاومة أعلى للصدمات الحرارية وتميز اوكسيد الألمنيوم بخلوه من التقشر والتشقق.



شكل(3) : تأثير الصدمة الحرارية على الوزن المفقود لعينة الألمنيوم المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي.

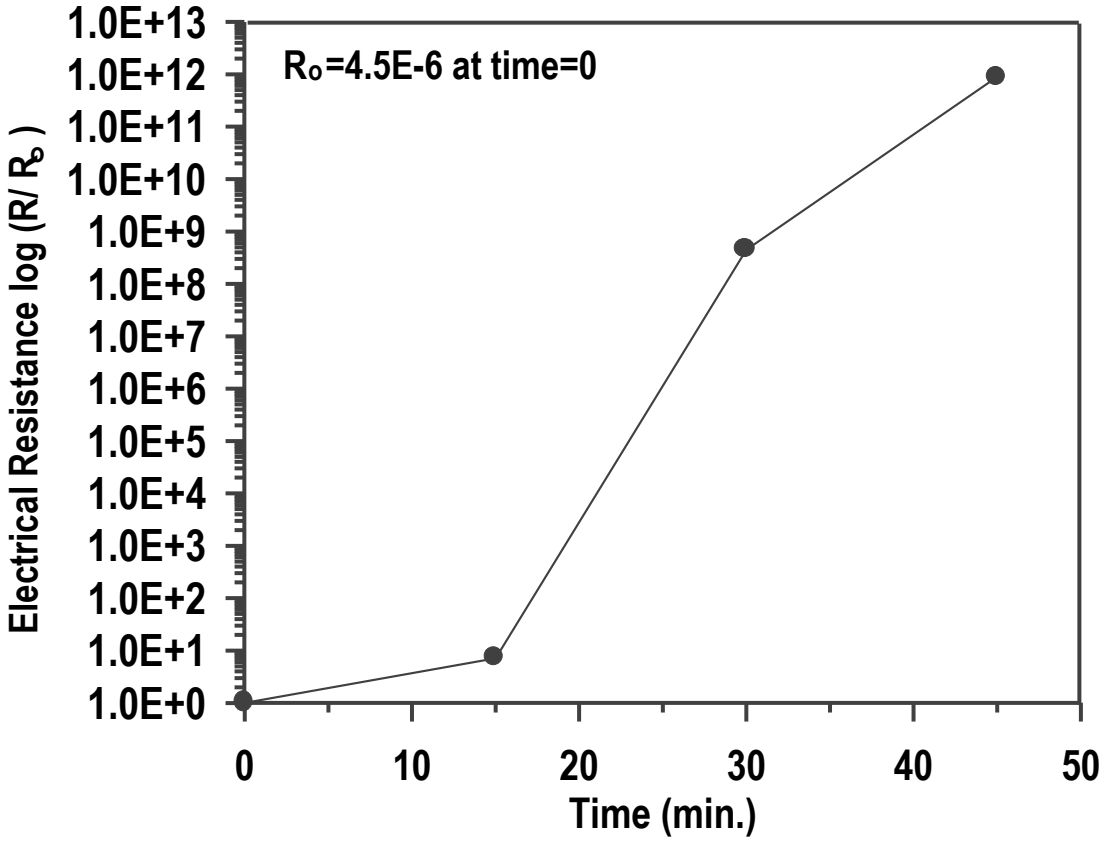
يعد هذا الاختبار مهما لتقويم أداء أنواع الاكاسيد النامية على المعادن والسبائك . إذ أن مقاومة الصدمة الحرارية تعد مقياساً لمدى لدونة (Plasticity) هذه الاكاسيد وتلاصقها (Adhesion) مع المعدن الأساس[4] .

الشكل (3) يبين تأثير الاخماد (Quenching) (التبريد السريع) في درجات حرارية مختلفة على الوزن المفقود لعينة الألمنيوم المتكون عليهما الغشاء الاوكسيدي ، إذ يجري بقاء أو حفظ عينة الألمنيوم المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي عند الدرجات التالية (100, 200,300,400,500 °C) ولمدة 30 min. ثم يبرد سريعا بالماء ويسجل التغير في الوزن ، ويبدو واضحا في الشكل (3) استقرارية اوكسيد المتكون على سطح سبيكة الألمنيوم والذي يكون مستقراً عند كافة الدرجات الحرارية والسبب في ذلك يعزى الى لدونة هذا الاوكسيد العالية و تلاصقة الكبير بالمعدن الأساس (الألمنيوم) . أن التبريد السريع المفاجئ يرافقة تولد اجهادات حرارية (Thermal Stresses) تلحق أضراراً بالغة بالاكاسيد وبالمعدن الأساس ذاته .

5- اختبار المقاومة الكهربائية

يعد هذا الاختبار معيارا لنمو طبقة الاوكسيد على سطح معدن الألمنيوم مع الزمن .

جرى هذا الاختبار لعينة الألمنيوم الخالي سطحها من الاوكسيد . ويبدو واضحا من الشكل (4) أن المقاومة الكهربائية تزداد مع نمو طبقة الاوكسيد على سطح سبيكة الألمنيوم،حيث أن المقاومة الكهربائية تصبح عالية عندما يزداد نمو طبقة الاوكسيد مع الزمن.



شكل(4) : يبين سلوك المقاومة الكهربائية لسطح سبيكة الألمنيوم مع الزمن .

اجري هذا الاختبار لدراسة علاقة المقاومة الكهربائية بنمو طبقة الاوكسيد ، بعد أجراء عملية التنظيف لسطح الألمنيوم (إزالة الاوكسيد) كانت المقاومة الكهربائية بحدود (3-4) مايكرواوم وهي قيمة قريبة للمقاومة الكهربائية لمعدن الألمنيوم النقي (2.6) مايكرواوم وهذا الفارق قد يعزى الى العناصر المسبكة لهذه السبيكة G_3/5052 . الشكل (4) يبين سلوك المقاومة الكهربائية لسطح سبيكة الألمنيوم ، إذ يجري معاملة سبيكة الألمنيوم في بخار الهيدرازين ولأزمنة مختلفة ، وبعد كل (15 min.) تقاس المقاومة الكهربائية وتصبح قيمة المقاومة الكهربائية عالية عند الزمن (45 min.) كما موضح في الشكل (4) وقد يعزى سبب زيادة المقاومة الكهربائية الى كون طبقة الاوكسيد (Al_2O_3) المتكونة على سطح سبيكة الألمنيوم مسامية ، لذا فان أيونات الهيدروكسيد (OH^-) تنتقل من الخارج الى داخل الطبقة الاوكسيدية لكي تتفاعل مع أيونات الألمنيوم (Al^{3+}) فتسبب زيادة في نمو طبقة الاوكسيد وعليه بسبب هذه الزيادة في النمو فان المقاومة الكهربائية سوف تزداد وتنخفض الموصلية الكهربائية . وسبب انخفاض الموصلية الكهربائية لطبقة الاوكسيد يعزى الى عدم احتواءها

على إلكترونات حرة (Electrons Free) بل ترتبط هذه الإلكترونات بقوة ربط متماسكة مع نوى الذرات فتقل قابليتها للتوصيل الكهربائي[5] .

الاستنتاجات

(1) الهيدرازين المائي في الحالة البخارية هاجم الألمنيوم ولم يهاجم أوكسيد الألمنيوم الصناعي .

(2) الهيدرازين في الحالة البخارية لم يستطيع اختزال أوكسيد الألمنيوم الصناعي .

(3) معدن الألمنيوم انشط كيميائياً من أو كسيده وذلك من خلال مهاجمة بخار الهيدرازين معدن الألمنيوم وليس له القابلية على مهاجمة أوكسيد الألمنيوم .

المصادر

1- M.G.Fontana, "Corrosion Engineering", 3rd Ed. McGraw-Hill, 1986.

2- R.A.Higgins, "Engineering Metallurgy", P.1, Applied Physical Metallurgy, London, 1973.

3- د . جليل كريم احمد ، " استخدام الهيدرازين في تسويد ووقاية سبائك الحديد من التآكل "، مجلة جامعة بابل ، الهندسة ،2002

4- C.A.Keyser, "Material Science in Engineering", 4th Ed .USA, 1986.

5- J.C.Anderson & K.D.Leaver, "Material Science", J.C. Anderson & K.D. Leaver, 1969.

Abstract

It is well known that hydrazine is considered as a Fuel and Oxygen Scavenger, therefore, hydrazine used to protect boilers in power plants against corrosion by reacting with Oxygen dissolves in water and causing corrosion.

In this research hydrazine hydrate ($N_2H_4.H_2O$) used in the vapor phase (121°C) to investigate its effect on some alloys (aluminum alloy G_3/5052 , anodizing film on aluminum alloy). The results show that hydrazine attack aluminum alloy forming an oxide film, hydrazine fails to attack the anodizing film on aluminum alloy.