

## دراسة معدلات التآكل لمكبوسات الألمنيوم المدعمة بمادة كاربيد السيليكون

د. محمد سعيد وحيد\* و سدير موفق مجيد\*

تاريخ الاستلام: 2010/1/18

تاريخ القبول: 2010/8/5

## الخلاصة

في هذا العمل حضرت مادة مترابطة ذات اساس من الألمنيوم وبأستخدام كاربيد السيليكون كمادة مدعمة، حيث تم اضافة دقائق كاربيد السيليكون بأحجام مقدارها (125 µm-250µm) وبنسب اضافة وزنية مختلفة مقدارها (15% - 10% - 7.5%) واستخدمت طريقة الكبس الاحادي للتصنيع كواحدة من طرق ميتالورجيا المساحيق (Powder metallurgy) بعد ذلك تم تلييد النماذج بدرجة 450 °C ومن ثم اجري فحص التآكل الكهروكيميائي تحت تأثير وسط ملحي بنسبة (3%) وبدرجة حرارة الغرفة ولكل النماذج المصنعة . وجد من التصوير المجهرى ونتائج الاختبار ان جميع النماذج المدعمة بدقائق كاربيد السيليكون قد ظهر عليها التنقر او الحفر (Pitting) نتيجة لكون ان الدقائق قد شكلت مواقع لحدوث تفاعل الاختزال وكلما زادت نسبتها وحجمها الدقائقى زادت قيمة التيار المار خلالها ويتبين ذلك من النتائج.

## Study the Rates of Corrosion in Aluminium Reinforced By Silicon Carbide

### Abstract

In this work production of aluminium matrix composites with silicon carbide ( $\alpha$ -SiC) as reinforcement material were fabricate, the particle sizes of (SiC) used were (500µm- 250 µm and 125 µm), with weight percentage of (7.5% - 10% - 15%) from silicon carbide for each particle size.

The single action pressing was used as one of P/M methods then followed by sintering process at temperature of 450°C.

The samples subjected to the electrochemical corrosion test at room temperature. The medium of corrosion was solution of 3% weight (NaCl+distilled water) solution.

It is found from the photograph microscopy and the results test that all samples which reinforced by (SiC) particles have a (craves or pit) which caused by the particles that act as a cathode sites , and when the size and the percentage of particles increase the  $I_{corr}$  through it also increase as shown in the result.

**Keywords:** aluminium matrix composites, the electrochemical corrosion, P/M metho

المعدني، وبالنسبة للاخيرة يعتبر فلز الألمنيوم من اهمها حيث ركزت التطورات ومنذ عقد السبعينات صوب الألمنيوم وسبائكته كمواد اساس وعلى نطاق واسع في شتى المجالات المدنية والعسكرية، اذ يعد من اوسع الفلزات اللاحديدية استعمالا لانه

### المقدمة

تعتبر المواد المترابطة وبشتى اصنافها من المواد المهمة في مجالات التطبيق العلمي كافة سواء كانت للاساس البوليمري او الاساس السيراميكي او المواد ذات الاساس

المحيطة به مثل صدأ الحديد الزهر في الجو الرطب والماء العذب والاحماض والقلويات والمحاليل الملحية [6]. يمكن ان يكون سطح المعدن ايجابيا او سلبيا بالنسبة لتأثير الوسط وتتحدد ايجابية المعدن بتأكله في وسط الصدأ كتآكل الحديد في وسط مؤكسد عند درجات الحرارة العالية. اما في حالة الألمنيوم فعند حصول الاكسدة تتكون طبقة من الاكسيد تمثل  $Al_2O_3$  تعمل على حماية المعدن من استمرارية التآكل وهي تعتبر من طرائق وقاية المعدن من التآكل بتكوين الاغلفة الاوكسيدية من خلال استخدام عوامل مؤكسدة قوية مثل المحلول المائي للصودا الكاوية. او عن طريق الفسفة والتي تعتبر طريقة اخرى لوقاية المعادن من التآكل والتي تستخدم لمعادن كالمنغنيز والحديد وان الطريقتين السابقتين هي قاعدة جيدة للتشحيم الواقي والطلاء واعطاء الالوان للمنتجات [7].

وقد سبق ان عمل عدد من الباحثين عن تأكل المواد المترابكة ذات الاساس المعدني وعن الألمنيوم وسبائكها حيث وجد الباحث (O.Hazzazi) [4] ان التآكل التقبي للألومنيوم النقي في محاليل متعادلة من فوق كلورات الصوديوم وبعض سبائك الألمنيوم - سيليكون في نفس المحاليل تحت نفس الظروف. حيث أظهرت الدراسة أن منحنيات الاستقطاب البوتنشيوديناميكي لكل العينات لا يوجد فيها منطقة نشاط بسبب وجود طبقة خمول من اوكسيد الالومنيوم على سطح الفلز. كذلك قام الباحثان Beccaria A.M. & Gnecco F. [8] بدراسة سلوك التآكل لمادة مترابكة ذات اساس معدني مكون من سبيكة الألمنيوم - سيليكون مدعمة بقائق من مادة كاربيد السيليكون وب (PH=8.2) حيث وجد من خلال فحص الاشعة السينية و (microscopy metallographic) ان الحدود البينية الحاوية على Al-Cu يكون فيها تكون النقر على الطبقة السطحية اكثر وواضح وان المادة المترابكة اظهرت مجال استقطابية صغير مقابل الزيادة

الثاني بعد الصلب استهلاكا في العالم [1]. يتعرض الألمنيوم وسبائكها المستخدمة في الصناعة بمختلف المجالات الى تغيرات في مقاومته عند تعرضه الى ظروف العمل وبتميل عال وعند درجات الحرارة العالية لذلك تعد تقنية اضافة المواد السيراميكية الى المعادن والسبائك ومنها الألمنيوم مرغوب بها اقتصاديا لانتاج مواد جديدة تدعى بالمواد المترابكة ذات الاساس المعدني MMCS [2] وذلك لما تضيفي على المادة من تحسن واضح في الاداء من اجل زيادة مساحة استعمال هذه المواد في مختلف التطبيقات وخاصة المواد المترابكة ذات الارضية من الألمنيوم المقواة بمواد سيراميكية باشكال مختلفة (دقائق، شعيرات، او اليفاف) وبالاخص كاربيد السيليكون والتي ادت الى تطور طرائق كثيرة في تصنيعها وتعتمد عملية الحصول على خواص جيدة للمواد المترابكة ذات الاساس من الألمنيوم - كاربيد السيليكون على نوعية المادة النهائية وبالاخص الاطوار لتلائم كافة التطبيقات الهندسية، اذ تدخل هذه المواد في صناعات السيارات واجزائها وصناعة الملاحة الجوية والفضاء والصناعات عالية الاداء [3] ومن ملاحظة هذه التطبيقات نجد انها تكون في حالة تماس او تفاعل مع المحيط الخارجي والذي بدوره يؤثر عليها احيانا يودي الى انهيارها [4].

اذ ان العملية التلقائية التي يتم فيها اعادة المادة او الفلزات بصورة خاصة من صورتها الانتقالية الحرة الى صورتها الثابتة (الاتحادية التي كانت عليها اصلا في الطبيعة قبل استخلاصها) هو ما يعرف بالتآكل [5]. ان تآكل سطح المعدن ينتج بسبب عوامل كيميائية او بسبب عوامل كيميائية تساعد على عوامل ميكانيكية متوفرة في الوسط الذي يعمل فيه المعدن. ويتآكل سطح المعدن الموجود في حالة تفاعل كهروكيميائي مع الوسط الخارجي نتيجة لظهور التيار الكهربائي والذي يأتي بسبب تفاعل ما بين المعدن وحركة الالكترونات

البطيئة مع زمن الغمر .

### الجزء العملي

يعد تحديد طريقة تصنيع المواد المترابطة ذات الأساس من الألمنيوم والمقواة بمواد سيراميكية من أهم متطلبات نجاح هذه المواد، إذ قامت العديد من الدراسات لإيجاد سبل تصنيع جديدة للمادة المترابطة تكون أقل كلفة وسهولة وتعد طريقة مينالورجيا المساحيق من أبرز هذه الطرق لأمكانية الحصول على توزيع متجانس للدقائق السيراميكية خلال المادة الأساس وبالتالي الحصول على الاستمرارية المطلوبة للخواص. إذ تم في هذا البحث تصنيع نماذج مترابطة الألمنيوم - كاربيد السيليكون وتم استخدام طريقة (P/M) كطريقة تصنيع، حيث تم استخدام مسحوق الألمنيوم بنقاوة مقدارها (99.5)، وتبلغ كثافة الألمنيوم ( $2.7 \text{g/cm}^3$ ) إذ إن خفته هذه تجعل من الممكن استعمال مقاطع منه أكثر سمكا وهذا ما يمنحه جساءة (Stiffness) عالية . وبناء على ذلك فسبائك الألمنيوم هي على جانب كبير من الأهمية في النقل البري والبحري والجوي هذا بالإضافة إلى مقاومة الجيدة للتآكل،

أما مادة التدعيم السيراميكية فهي كاربيد السيليكون من نوع الفا ( $\alpha\text{-SiC}$ ) وبأحجام دقائقية  $(125-250-500)\mu\text{m}$ . وتمت إضافة مادة التقوية بثلاث نسب مختلفة وهي (15% - 10% - 7.5%) ولكل حجم دقائقية مستخدم. تم تهيئة المزيج الأساس لتصنيع النماذج بإضافة الدقائق بالأحجام والنسب المذكورة أعلاه إلى المادة الأساس من خلال اتباع تقنية الكبس باتجاه واحد تم الحرص على عدم تلوث وتأكسد النماذج من خلال وضع النماذج داخل حاوية وأمرار غاز خامل (الاركون Ar) داخل الفرن على النماذج أثناء عملية التليد وكما موضح بالشكل (1) أدناه. إن الأختبار الذي أجري على النماذج المصنعة هو اختبار التآكل الكهروكيميائي باستخدام الخلية الكهروكيميائية حيث تم تحضير النماذج بأشكال أسطوانية بقطر قاعدة مقداره

(1 cm) وطول (1 cm) . حيث غمرت النماذج في محلول ملحي مشابه للتركيبية ماء البحر المالح، حيث استخدمت مادة كلوريد الصوديوم (NaCl) بنسبة (3%) للحصول على نفس تركيز الملح في البحر. وقد وضعت النماذج في المحلول الملحي داخل الخلية كهروكيميائية، واستخدمت النماذج كقطب الألكترود العامل (WE) (electrode Working) والبلاطينيوم كقطب (AE) (Auxiliary electrode) (Reference electrode) أو القطب (RE) وهناك قطب ثالث يدعى ب (المصدر وكما موضح بالشكل (2)، وتم العمل بد

### النتائج والمناقشة

من خلال ملاحظة الأشكال أدناه نجد أن النماذج التي دعمت بدقائق كاربيد السيليكون كان لها معدل تآكل أعلى من النموذج المصنوع من الألمنيوم فقط، وإن هذا المعدل يزداد بزيادة نسبة الدقائق المضافة إلى المادة الأساس الألمنيوم وكما مبين في الجدول رقم (1) و الجدول رقم (2).

يعود السبب في زيادة معدل التآكل لدى المادة المترابطة المصنعة إلى أن دقائق كاربيد السيليكون والمادة الأساس الألمنيوم يكون بينهما حد فاصل أو بيني مابين الدقائق المندمجة والتي تكون ثقوب أو مسامات ما بين الدقائق للنموذج وتزداد نسبة وجود هذه المسامات بزيادة نسبة الدقائق المضافة وزيادة حجمها إذ يقل الترابط مابين دقائق المادة الأساس الألمنيوم ودقائق كاربيد السيليكون مما يتسبب بوجود الفراغات داخل النموذج، وهذه الفراغات الصغيرة المتواجدة ما بين الدقائق تتطور أو يتوسع حجمها أثناء إجراء اختبار التآكل الكهروكيميائي وهذا يزيد من معدل التآكل داخل المادة.

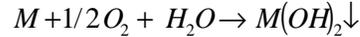
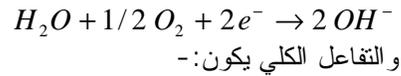
كذلك نتيجة لتباين تركيب وصفات سطح المادة، فإنه تتكون فيه مناطق مصعدية وأخرى مهبطية تتمايز بينها في الجهود . فالمنطقة المتأكلة

نقاط الألمنيوم كمضيف ودقائق كاربيد السيليكون. قد تظهر المادة المترابطة مجال خمود صغير ولكن هذا المجال يبدأ يظهر زيادة مع مرور الوقت، إذ لا يوجد هناك خمود تام، ويعزى سبب الخمود إلى نشوء طبقة حماية من أكسيد الألمنيوم  $Al_2O_3$  وهذه الطبقة تشكل فاصل بين النموذج ومنطقة التآكل ولكن حالما يحصل تكسر أو خدش في هذه الطبقة يعود التآكل ودليل ذلك هو ارتفاع قيمة تيار التآكل كما يتضح من الأشكال (4)، (5) و (6) والتي توضح منحنى الاستقطاب الانودي والكاثودي. نجد هنا أن وجود دقائق كاربيد السيليكون (SiC) باختلاف نسبتها المضافة واحجامها قد عملت كمواقع كاثود (أي تفاعل اختزال) ، أما مادة الأساس الألمنيوم فقد اظهرت انحلال (أي تفاعل أكسدة) أو تآكل خلال الاختبار وهنا عمل كمواقع انود [8]. كذلك يؤدي زيادة تركيز ايونات الكلور ( $Cl^-$ ) أو ايونات الهيدروجين ( $H^+$ ) [ أي انخفاض في ال (PH) ] في نقطة معينة دون غيرها إلى كسر الطبقة الأكسيدية التي لها القابلية لاكتساب الخمود في هذا الوسط حيث يؤدي ذلك إلى زيادة تركيز ايونات فلز (الألمنيوم).

عندما يكون المعدن في حالة ميتالورجيا معينة تؤدي إلى جعل منطقة حدود الحبيبات (Grain boundaries) أكثر نشاطاً من مناطق الحبيبات نفسها، حيث في منطقة حدود الحبيبات يؤدي في بعض الأحيان إلى اضمحلال أو زوال جزء من الحبيبات (الألمنيوم) من منطقة حدود الحبيبات والمناطق المجاورة لها وعندما تصل نسبة الألمنيوم إلى أقل من قيمة معينة تفقد تلك المناطق مقاومتها وتكون موقعاً مفضلاً للتآكل، بالإضافة إلى أن وجود العيوب الدقيقة (Micro-flaws) أو الخدوش السطحية في هذه الطبقة الأوكسيدية بشكل بؤراً مصعدية يبدأ منها التآكل وقد يكون هناك عدم تجانس في الوسط، أحياناً يبدأ التآكل نتيجة لعيب في

(Damaged Area) من السطح تشكل مصعداً بينما المناطق غير المتأكلة أو الأقل تآكلاً تشكل مهبطاً. وإذا ما وجد المعدن في وسط موصل (الكتروليت) فإنه نتيجة لفرق الجهد المتكون ينشأ تيار كهربائي يدعى بتيار التآكل؛ هذا التيار سوف يغادر المناطق المصعدية من المعدن ويدخل بداخل الإلكتروليت ومن ثم يعود إلى المعدن مرة أخرى من خلال المناطق المهبطية.

والتفاعل المصعدي للمعدن المتآكل هو عبارة عن أكسدة المعدن إلى أيونه في بيئة ما. هذا التفاعل يوصف أحياناً بتفاعل ذوبان المعدن أو تفاعل إزالة للإلكترون De-electro nation reaction



إن التفاعلات أعلاه تبقى الشحنة متعادلة عند سطح المعدن وأجزاء السائل حيث إن تكون كل أيون معدني  $M^{+}$  واحد يقابله الحصول على أيون هيدروكسيد  $OH^{-}$  واحد أيضاً ولكن استمرار تآكل المعدن في المناطق كافة يؤدي إلى نفاذ كمية الأكسجين في المناطق المحصورة بين سطحي المادة (الشقوق) ذلك لأن وصول الأكسجين إلى هذه المنطقة من الجو أو من المحلول في المناطق الأخرى يكون صعباً بسبب ضيقها

هذا بالإضافة إلى أن زيادة تيار التآكل يعزى إلى وجود خلايا كلفانية صغيرة موضوعة عند سطح النموذج الذي يتعرض إلى وسط التآكل وبوجود هذه الخلايا تتواجد قوى دافعة كهربائية تسبب سريان تيار كهربائي يعزز تيار التآكل، فيما لو كان الألمنيوم لوحه، وسبب حصول هذه الخلايا هو اختلاف الجهد الكهربائي بين

ان من طبيعة او احدى اهم الخواص التي يمتلكها الألمنيوم هي طبقة الاوكسيد الحامية له من التآكل لذلك تعتبر من المعادن العالية او المقاومة للظروف المحيطة.

#### المصادر

- 1) د.حطمان خلف الخزرجي "ميتالورجيا المساحيق" هندسة المواد/جامعة بابل 1997
- 2) هندسة التآكل وحماية سطوح المعادن(1990) د.حسين باقر رحمة الله.
- 3) D.R.Askeland, "the science and engineering of materials", wads worth, Inc., California, (1984).
- 4) Omar Abdullah Hazzazi "Comparison between the Pitting Corrosion of Pure Al and Al-Si Alloys in Deaerated Neutral Sodium per chlorate Solutions and the Effect of some inorganic inhibitors." "The Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 33, Number 2A, 2008).
5. Gareth Hinds, the Electrochemistry of corrosion, from the original work of J G N Thomas, (2007).
6. J.L.Luo, M.B.Ives, Conf."Critical Factors in Localized Corrosion", Electrochem. Soc., 1999.
7. Jerome Kruger, Electrochemistry Encyclopaedia the Johns Hopkins University Baltimore, MD 21218, USA, (April, 2001).
8. Gnecco F. Beccaria A.M. Corrosion behavior of Al-Si/SiC composite in sea water, British, Volume 34, Number 1, January 1999, pp. 57- 62.
9. David, J, Grieve, "Fundamental of Corrosion Chemistry" 28th October 2003.

سطح المعدن ( او النموذج) نفسه والموجود تحت الطبقة الاوكسيدية الواقية مباشرة وهي احد العيوب التي تظهر في تركيب النموذج نتيجة للعمليات التصنيعية [9].

اما بالنسبة الى نموذج الألمنيوم الغير مدعم بدقائق كاربيد السيليكون فنجد ان معدل التآكل له اقل من نماذج المادة المترابطة, اذ ان من طبيعة او احدى اهم الخواص التي يمتلكها الألمنيوم هي طبقة الاوكسيد الحامية له من التآكل لذلك تعتبر من المعادن العالية او المقاومة للظروف المحيطة وعوامل التغيرات الكيميائية هذا وان معدل التآكل للألمنيوم يقل تدريجياً مع مرور الوقت, إلا في حالات معينة او خاصة عند استخدام الصودا الكاوية كوسط أكل حيث تكون العلاقة خطية تقريباً.

ومن الفحوصات التي اجريت على النماذج بعد فحص التآكل هو التصوير المجهرى, حيث تم الفحص بقوة تكبير مقدارها (108X) والذي يوضح حصول تآكل تقري (pitting) كما يظهر ذلك من صور النماذج للمجموعة (A) ومجموعة (B) ومجموعة (C) بينما لم تظهر هذه الحالة في عينة الألمنيوم لعدم وجود مادة مدعمة مما يسمح بحصول تآكل عام لسطح العينة حيث لم نلاحظ ظاهرة التقر (pitting).

#### الاستنتاجات

بصورة عامة من خلال النتائج اعلاه نستنتج ان النماذج التي دعمت بدقائق كاربيد السيليكون كان لها معدل تآكل اعلى من النموذج الغير مدعم بغض النظر عن حجم الدقائق المضافة, اما بالنسبة الى تأثير الحجم الدقائقي ونسبته فنجد ان النماذج التي لها حجم دقائقي (500µm) كان لها معدل تآكل اعلى مما في النماذج ذات التدعيم بالحجم الدقائقي (250µm) و (125µm) ويزداد معدل التآكل بزيادة نسبة اضافة دقائق كاربيد السيليكون الى المادة الاساس.

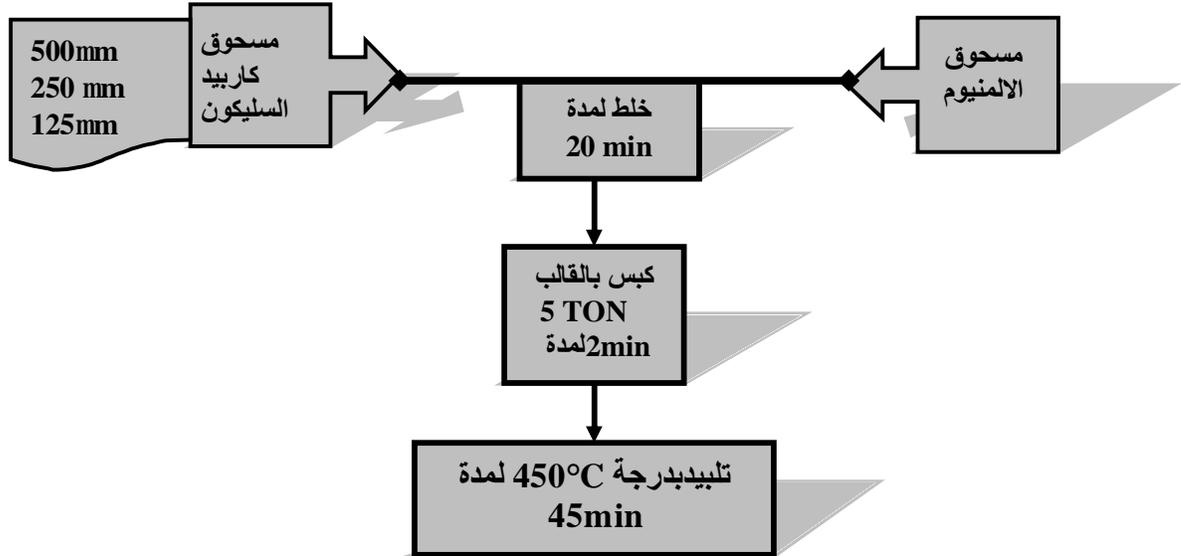
اما بالنسبة الى نموذج الألمنيوم الغير مدعم بدقائق كاربيد السيليكون فنجد ان معدل التآكل له اقل من نماذج المادة المترابطة, اذ

جدول (1) يوضح قيم المقاومة للنماذج المستخدمة

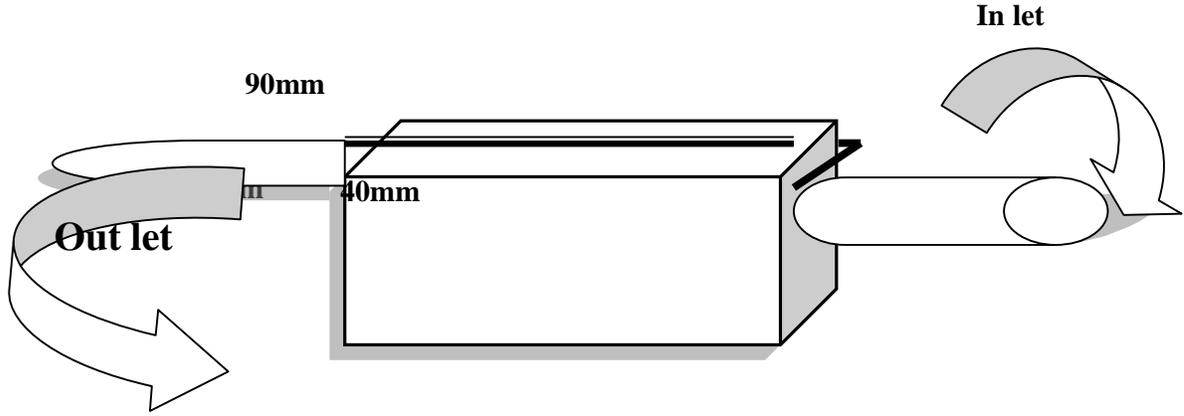
رمز العينة	نسبة التدعيم بدقائق كاربيد السيليكون % (SiC)	قيم المقاومة $\Omega$ (mV/mA)
A1	7.5	3.95
A2	10	3.62
A3	15	3.05
B1	7.5	3.21
B2	10	3.03
B3	15	2.06
C1	7.5	4.19
C2	10	3.13
C3	15	3.11
Al	Pure	5.35

جدول (2) يوضح قيم الفولتية وكثافة التيار للنماذج المستخدمة

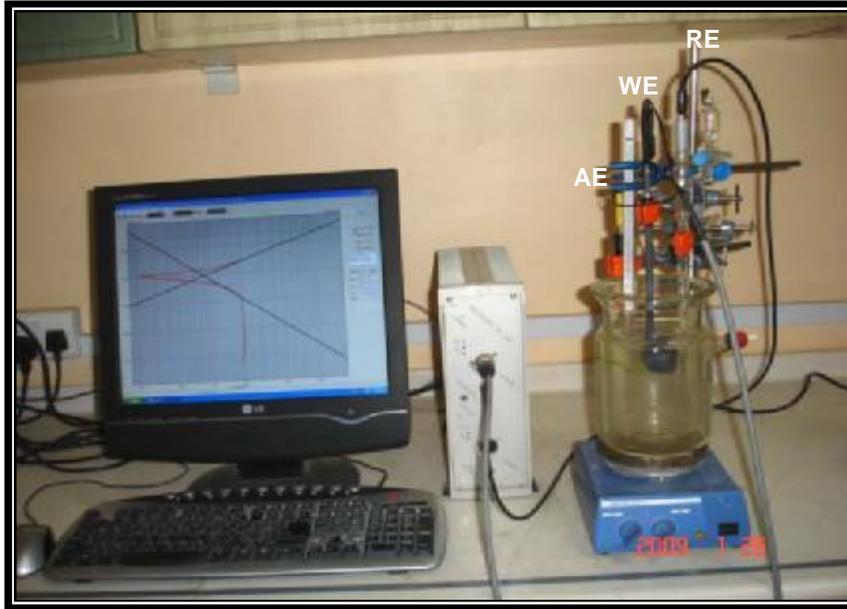
رمز العينة	حجم دقائق كاربيد السيليكون ( $\mu\text{m}$ )	نسبة التدعيم بدقائق كاربيد السيليكون (SiC)%	قيم الفولتية (E) (mv)	قيم كثافة التيار (I) ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
A1	500	7.5	-1201.8	30.4
A2	500	10	-112.6	31.1
A3	500	15	-1183.9	38.8
B1	250	7.5	-1161.0	36.2
B2	250	10	-1128.2	37.2
B3	250	15	-1180.0	57.2
C1	125	7.5	-1196.3	28.5
C2	125	10	-1208.3	38.6
C3	125	15	-1221.1	39.2
Al	pure	-	-1411.3	26.35



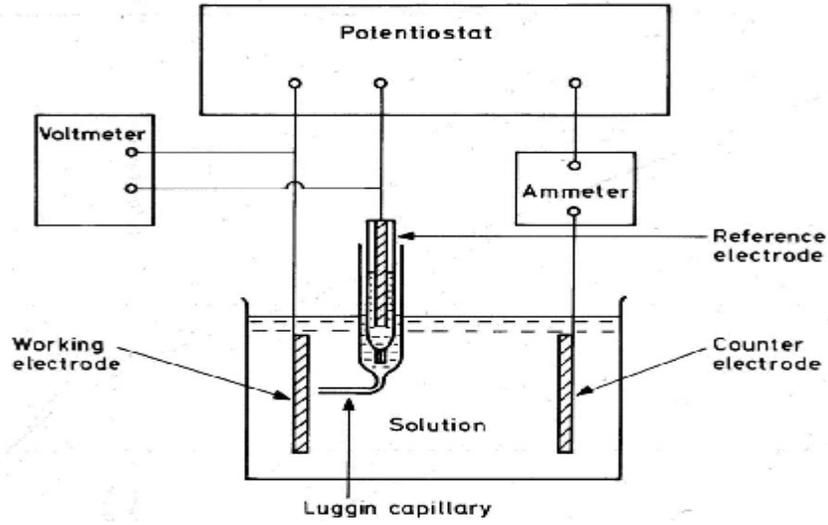
الشكل (1) يوضح مراحل تصنيع المواد المترابطة بتكنولوجيا المساحيق



شكل (2) يوضح الحاوية المصنوعة من الصلب المقاوم للصدأ (Stainless steel) المستخدمة خلال عملية التلييد.

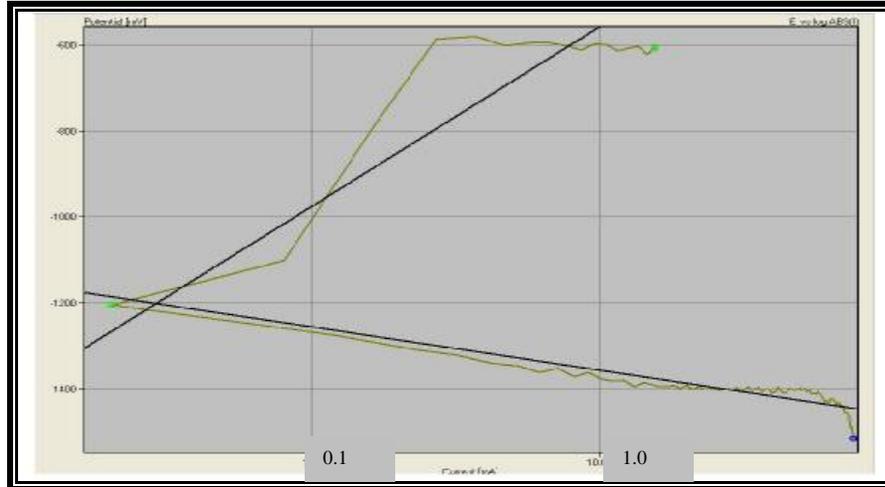


الشكل (3) يوضح خلية التآكل الكهروكيميائية والاقطاب المستخدمة.

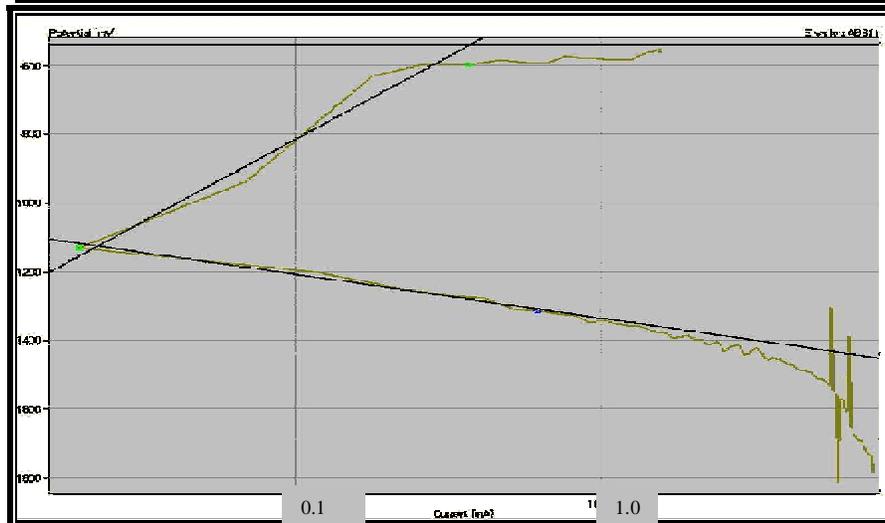


الشكل ( 4 ) مخطط توضيحي لخلية التآكل الكهروكيميائي المستخدمة

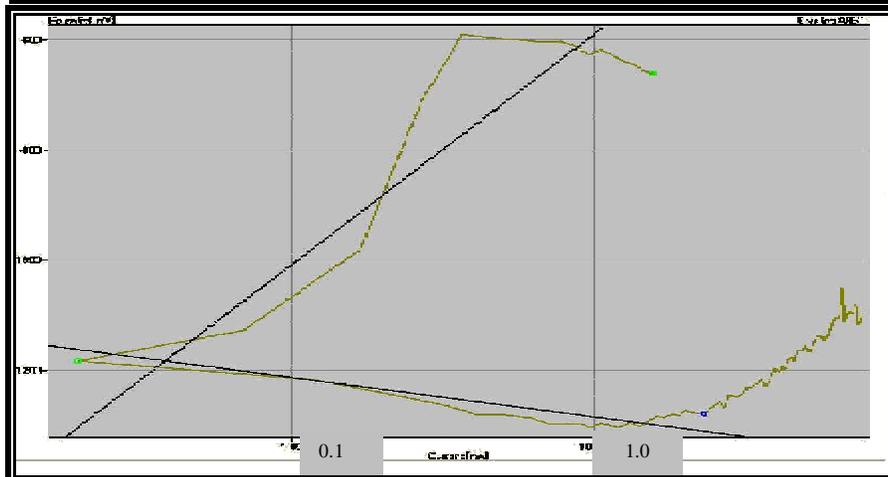
A1



A2

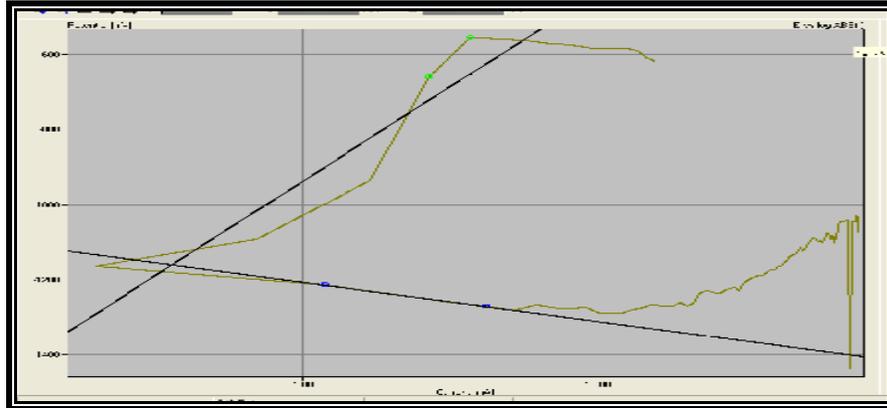


A3

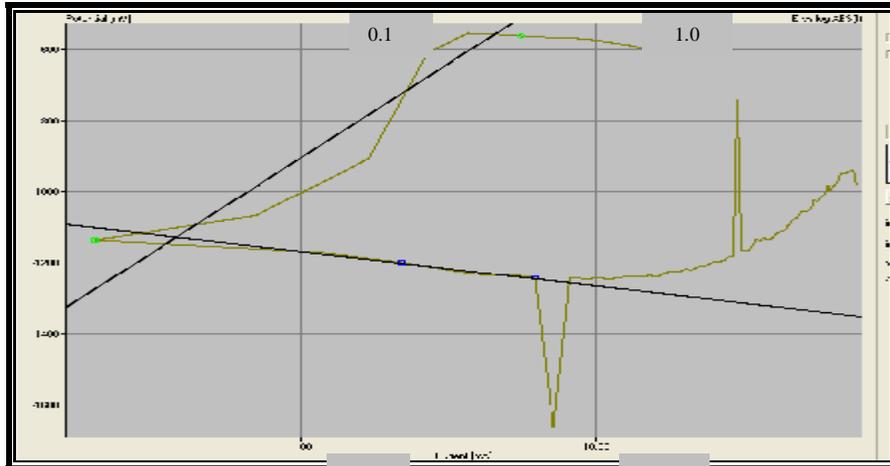


الشكل (4) للنماذج المدعمة بدقائق كاربيد السيليكون ذات الحجم الدقائقى  $500A1\mu m$ -النماذج المدعمة بنسبة % 7.5 A2 -النماذج المدعمة بنسبة % 10. A3 -النماذج المدعمة بنسبة % 15.

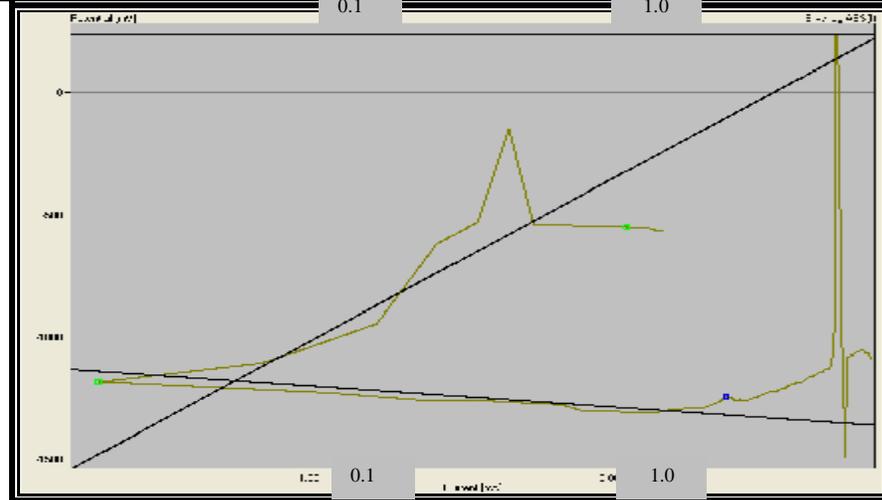
B1



B2

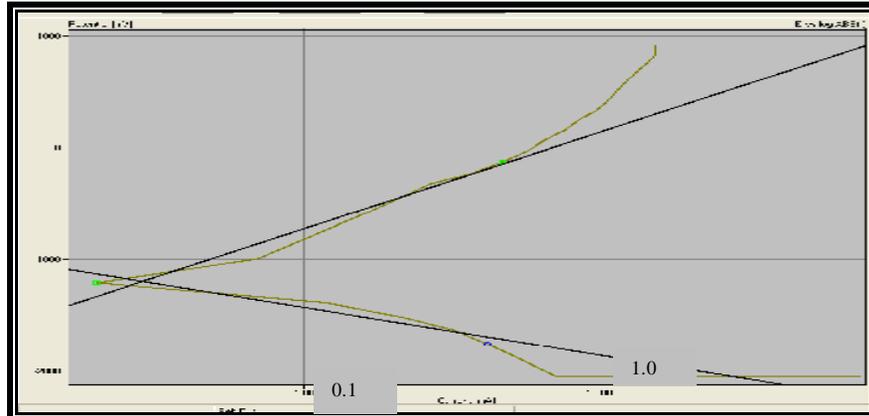


B3

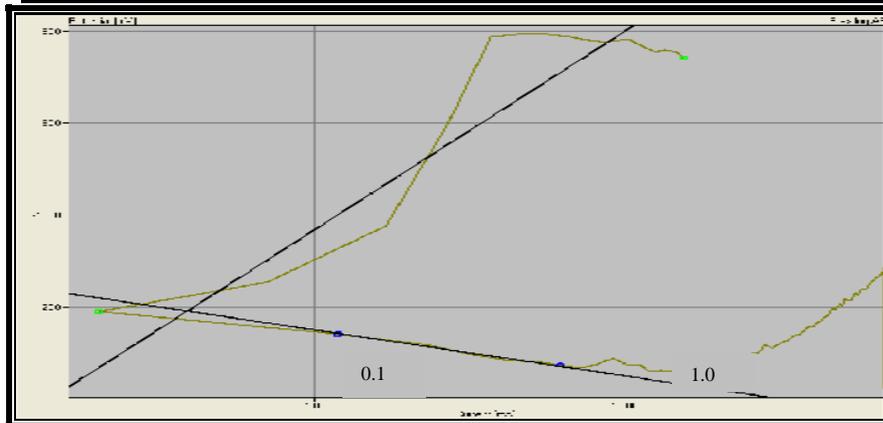


الشكل (5) للنماذج المدعمة بدقائق كاربيد السيليكون ذات الحجم الدقائقى  $250\mu\text{m}$   
 B1-النماذج المدعمة بنسبة 7.5% B2 -.النماذج المدعمة بنسبة 10% B3 -النماذج المدعمة  
 بنسبة 15%.

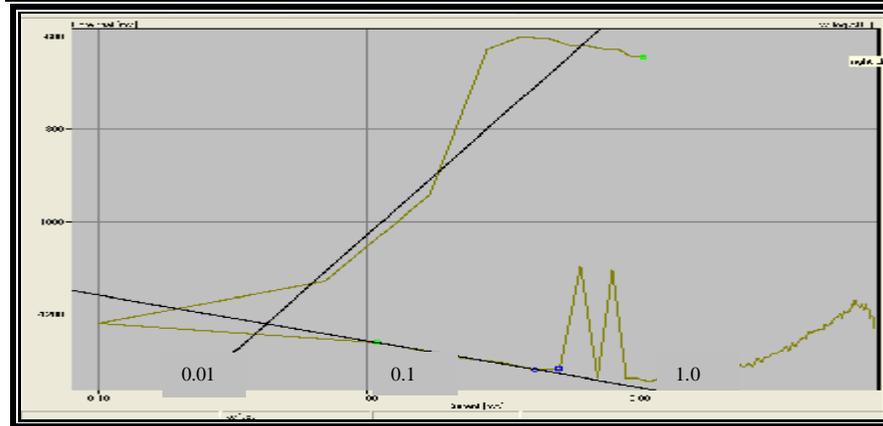
C1



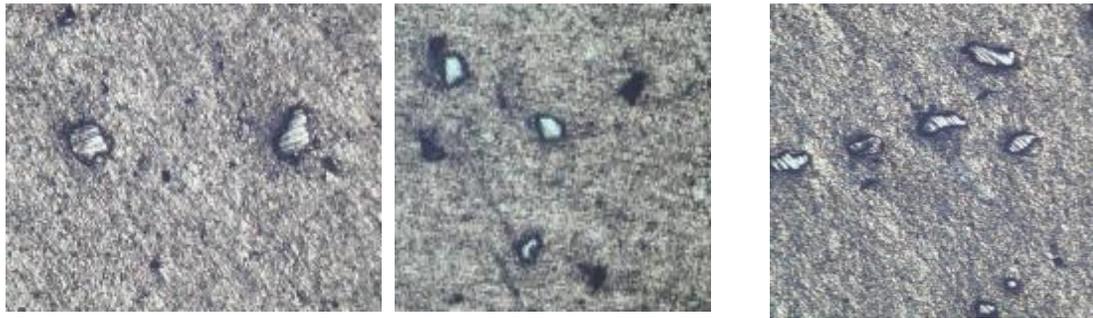
C2



C3



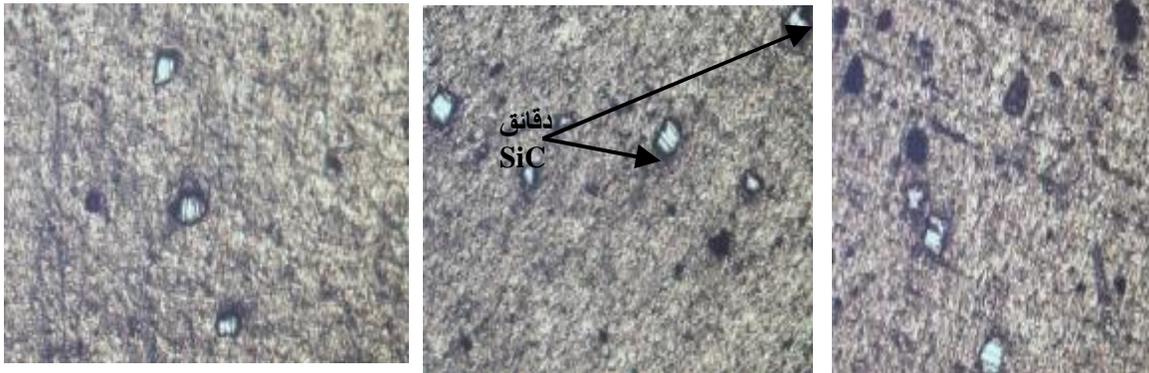
الشكل (6) للنماذج المدعمة بدقائق كاربيد السيليكون ذات الحجم الدقائقى  $125\mu\text{m}$   
 C1- النماذج المدعمة بنسبة 7.5% C2 - النماذج المدعمة بنسبة 10%.  
 C3 - النماذج المدعمة بنسبة 15%.



A1 (7.5%)

A2 (10%)

A3 (15%)



B1 (7.5%)  
B3(15%)

B2 (10%)



C1 (7.5%)

C2 (10%)

C3 (15%)



A1

الشكل (7) يبين التصوير المجهرى للنماذج التي اجري عليها اختبار التآكل وبقوة تكبير (108X)  
A : التددعيم بحجم دقائق 500µm B : التددعيم بحجم دقائق 250µm C : التددعيم بحجم دقائق 125µm