ISSN: 1991-8941

دراسة السلوك العام لحركيات التآكل لبعض السبائك في وسط حامضي

حنان حسن فليح
قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الأنبار

تاريخ الاستلام:2006/5/12 تاريخ القبول:2007/6/30

الخلاصة:

تم تحضير عدة سبائك للرصاص تتضمن عناصر الرصاص النقي، الرصاص – القصدير، الرصاص – سلنيوم والرصاص – قصدير – سلنيوم 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 والسلنيوم الى التأثير على قيم Log A وقيم طاقة التنشيط Ea وتأثير ذلك على تفاعل التآكل وبالتالي سرعة التآكل لهذه السبائك كما وجدت علاقة خطية بين القيم العملية لـ Log A مقابل قيم طاقة التنشيط Ea المناظرة لها في معادلة أرينيوس والتي تصف الفعالية التآكلية للسبائك.

كلمات مفتاحية: التآكل ، السبائك ، وسط حامضي

المقدمة:

أُجريت العديد من الدراسات لتحسين خصائص الرصاص ومقاومته للتآكل في المحاليل الحامضية وإمكانية الاستفادة من ذلك في الصناعة[1]. استخدمت العديد من السبائك لهذا الغرض وأُضيف العديد من العناصر لتحسين مقاومة هذه السبائك للتآكل مثل Ni، Ag، Cu، Te، Ca 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% فان 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 اضافة Sr تظهر مقاومة للتآكل أكثر من أضافة Sb أو Ca [2، 5]. وتزداد المقاومة بوجود Ca أكثر من وجود Sb في السبيكة [8].

كذلك تم دراسة تأثير أضافة Ag على بعض سبائك الرصاص الحاوية على Ca، Sn و Al وجد ان لاضافة Ag يساعد على تكوين طبقة الحماية وبالتالي زيادة مقاومة السبيكة للتآكل [9،

[10].بالاضـافة الى أهمية النسبة المضافة من Ag الى السبيكة [11] .

وهـنالك تأثيـر أيـضاً لعنصر As عند اضـافته الـى الرصاص وحسب النسبة المضافة مـنه وتأثيـر ذلك على طبقة الحماية أيضاً [12]، بيـنما وجـد ان مقاومة التآكل للسبيكة الحاوية على Na تكون رديئة [13].

إضـافة Se الـى الرصـاص والـسبائك الحاوية على Sn خاصة للنسب الواطئة من Sn يـساعد علـى زيادة مقاومة التآكل في المحاليل الحامضية [14].

بـسبب المـشاكل الكبيـرة الموجودة في الـسبائك الرصاص وخاصة مقاومتها للتآكل في أوسـاط حامضية، يهتم هذا البحث بتحضير عدة سـبائك للرصاص ومقارنة مقاومتها للتآكل من خـلال دراسـة مـركبات الـتآل لهـا في حامض الكبريتيك.

طرق العمل:

حضرت ثلاث سبائك الى الرصاص اضافة الى الرصاص النقي وهي:

1- Pb

2- Pb - 0.03%Se

3- Pb - 0.3%Sn

4- Pb - 0.3% Sn - 0.03%Se

حُـضرت السبائك باستخدام فرن كهربائي ذو درجـة حرارية 1100م° وبجو خامل من غاز النتـروجين لمـنع حـدوث أكسدة. وتم أستخدام وعـاء حديـدي ومحرك حديدي لمزج المكونات ويكـون الـصهر حسب درجة حرارة كل مكون حـيث يـصهر المكون ذو درجة الحرارة الأعلى ويأتـي بعده المكون الاقل درجة وهكذا. بعد ذلك تـصب فـي قوالب لتكون ملائمة لقياس كل من جهد التآكل وكثافة تيارالتآكل وللادرجات الحرارية 293،298، 303، 308،313 درجـة مطلقة في حـامض الكبـريتيك وباسـتخدام تقنية السلوك المجهـادي[15] ومـن ثم تطبيق علاقة_ارينيوس Arrhenius بـين كـثافة تيار التآكل ومقلوب درجة الحرارة ومن ثم حساب كل من المعامل A وطاقـة التنـشيط Ea لكـل نموذج من النماذج وحسب المعادلة:

$$Log\ Ic = LogA - Ea / 2.303RT$$

حيث أن:

Ic: كثافة تيار التآكل

A: ثابت معادلة ارينيوس

Ea: طاقة التنشيط

R: ثابت

T: درجة الحرارة المطلقة

النتائج والمناقشة:

أثبتت نتائج حيود الاشعة السينية مكونات الـنماذج المـستخدمة فـي هذا البحث وكما هو موضح في الجدول رقم (1).

بـصورة عامة تعريض السبائك لحامض الكبريتيك ولدرجات حرارية مختلفة أظهر تعرض الـنماذج الى التآكل ولكن بصورة متباينة. ووجد ان الـسلوك العام لمركبات التآكل يخضع عموماً الـى معادلة ارينيوس لمعرفة (الاشكالمن 1-4) ومـن ثـم حـساب قـيم A وقـيم طاقـة التنشيط Ea، جدول رقم (2)، وتظهر قيم Log A وقـيم Ea ان إضافة كل من عنصري القـصدير والـسلينيوم كلاً على حدة والقصدير والسلينيوم معاً الى رفع قيم Log A وقيم طاقة التنـشيط Ea عـن تلك القيم للرصاص مما يدل علـى إن اضافة هذه العناصر قادت تفاعل التآكل الـى مواقـع تكون فيها قيم طاقة التنشيط عالية مسببة بذلك خفض سرعة تفاعل التآكل، وخاصة للـنموذج رقـم (4)، أما بالنسبة للنماذج 1,2,3

فكانـت قيم Log A واطئة خاصة النموذج (1) يلـيه النموذج رقم (2) ثم (3) اضافة الى طاقة تنـشيط واطـئة مما يؤدي الى دفع تفاعل التآكل الـى مواقع ذات طاقة تنشيط واطئة مسببة زيادة في سرعة التآكل [16، 17] ويعود سبب الى طبقات الحماريـة المتكونة للنماذج الاربعة ففي درجات الحـرارة المنخفـضة تبقى هذه الطبقات وخاصة طـبقة $PbSO_4$ وPbO_2 التـي تكـون تحـتها 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 وبارتفـاع درجة الحرارة عندما تنكسر طـبقة $PbSO_4$ نتـيجة لزيادة القوة المؤكسدة للمحلـول [18] فـان طـبقة PbO تتحول نتيجة الـتحلل 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 Electochemical Soc. 142: 2919-2927, 1995.

[5] Pavlov, D. Dimitrov, M. Petkova, G. Giess, H. Gnehm. J. of Electochemical 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.

[9] Zhong, S. Wang, J. Liu, HK. Dou, SX. Sky llas- 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.

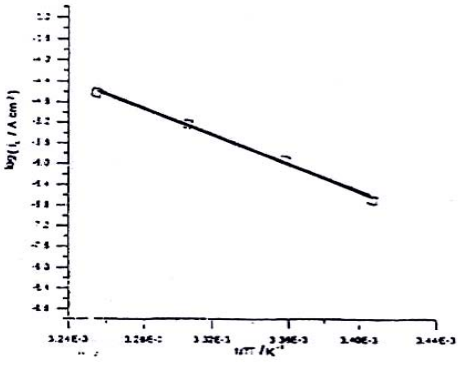
[16] S. A. Isa and J. M. Saleh, J. Phs. Chem., 76: 2530, 1972.

[17] E. Cremer, Advances in Catalysis (Academic Press,

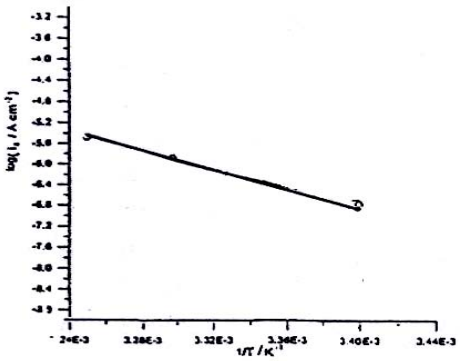
[19] Shinichi Ikavi and Shiro Yoshizawa. Denki Kagaku. 28: 432-438, 1960.

New York), 7: 75, 1955.

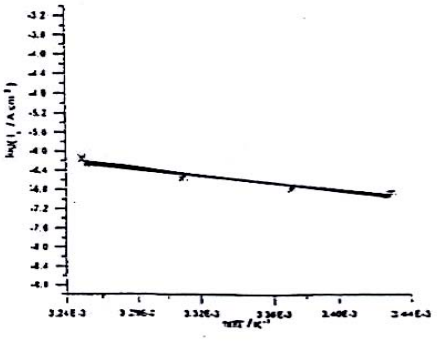
[18] U. R. Evans. "The Corrosion and Oxidation of Metals". E. Arnold. 1960.



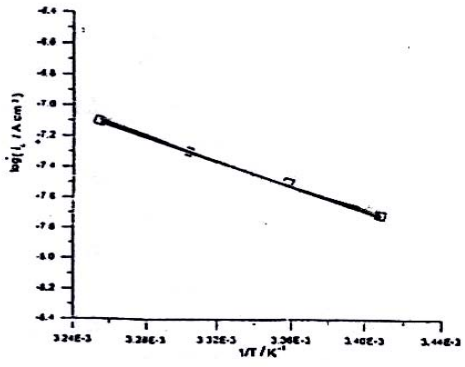
شكل رقم (1) للرصاص النقي



شكل رقم (2) لسبيكة Pb – 0.3%Sn



شكل رقم (3) لسبيكة Pb – 0.04%Se



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

الأشكال (1 – 4) توضح الرسم البياني لمعادلة أرينيوس العلاقة بين 1/T و Log Ic

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

HANAN H. FLYIAH

E.mail: sci_anbar@yahoo.com

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.