



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل / كلية الهندسة

دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح بعض المعادن والسبائك

رسالة مقدمة إلى قسم هندسة المواد في كلية الهندسة / جامعة
بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في
هندسة المواد

من قبل
المهندس

محسن عباس أسود الزهيري

بإشراف

الدكتور
جليل كريم احمد الخفاجي

الدكتور
تحسين علي حسين الخطاب

تشرين الأول ٢٠٠٣ م

رمضان ١٤٢٤ هـ

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
And Scientific Research



Effect Study of the Hydrazine Vapour on the Surfaces of some Metals and Alloys

***A thesis
Submitted to the College
Of Engineering of the University of Babylon in Partial
Fulfillment of the Requirements for
The Degree of Master of Science (M.Sc.) in
Materials Engineering***

***By
Mohsin Abbas Aswad
(B.Sc.)***

Supervised by

Dr. Tahseen A. Al-Hattab

Dr. Jaleel K. Al-Kafaji

Ramadhan ١٤٢٤

October ٢٠٠٣

قرار لجنة المناقشة

قرار لجنة المناقشة نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة اطلعنا على الرسالة الموسومة (دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح بعض المعادن والسبائك) ، وقد ناقشنا الطالب الذي أعدها (محسن عباس أسود) في محتوياتها وفيما له علاقة بها ونقر بأنها جديرة لنيل شهادة الماجستير في هندسة المواد.

التوقيع:
الاسم: تحسين علي حسين
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد/ مشرفاً
التاريخ:

التوقيع:
الاسم: جليل كريم أحمد
المرتبة العلمية: أستاذ/ مشرفاً
التاريخ:

التوقيع:
الاسم: قيصر مسلم الاسدي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد/ رئيساً
التاريخ:

التوقيع:
الاسم: ودود طاهر محمد
المرتبة العلمية: مدرس/ عضواً
التاريخ:

التوقيع:
الاسم: نوال عزت عبد اللطيف
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد/ عضواً
التاريخ:

مصادقة رئيس قسم هندسة المواد
د. قيصر مسلم الاسدي

مصادقة عمادة كلية الهندسة
د. هارون عبد الكاظم شهد

الاهداء

إلى أغلى ما في الوجود جدتي
إلى من سهرت الليالي وحفتني بالدعاء أمي
إلى الدم الذي يجري في عروقي أبي
إلى من أعطاني الأمل أخوتي وأخواتي
إلى من قاسمني الصبر زوجتي
أهدي ثمرة جهدي هذا

بِسْمِ اللَّهِ الْعَظِيمِ

﴿وَيَسْأَلُونَكَ عَنِ الرُّوحِ قُلِ الرُّوحُ مِنْ أَمْرِ رَبِّي وَمَا أُوتِيتُمْ مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة الإسراء ، الآية ٨٥

اقرار المشرفين

نشهد أن أعداد الرسالة (دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح بعض المعادن والسبائك) والمقدمة من قبل الطالب محسن عباس أسود قد جرى تحت إشرافنا في جامعة بابل – كلية الهندسة، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في هندسة المواد .

المشرف

الدكتور: جليل كريم أحمد

المشرف

الدكتور: تحسين علي حسين

شكر وتقدير

وأنا انهي بحثي هذا وبعد شكر الله العلي العظيم على عظيم منته وقدّم إحسانه ، لا يسعني الا أن أتقدم بوافر الشكر وعميق الامتنان الى استاذي الفاضل الأستاذ الدكتور جليل كريم احمد والدكتور تحسين علي حسين لما أبدياه من جهد قيم في إنجاز هذا العمل ، فلهما مني كل التقدير والامتنان .

أن واجب الوفاء يحتم علي تسجيل شكري واعتزازي الى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية الهندسة وقسم هندسة المواد على اتاحتهم الفرصة لي لاكمال الدراسة .

كما أتقدم بالشكر الجزيل الى منتسبي مختبر المعادن ومختبر فحص المواد في كلية الهندسة /جامعة بابل لدورهم المتميز في تسهيل إنجاز العمل الخاص بهذا البحث . كما اشكر مسؤولي مختبر السيطرة النوعية في المعهد المتخصص للصناعات الهندسية/ بغداد للسماح لي باستخدام أجهزة المختبر خلال مرحلة البحث و اخص منهم بالذكر المهندس أسماء محمود والمهندس علي خير الله حمزة . ولا يفوتني أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير الى المهندس المبدع عماد حبيب لما أبداه من جهد في تنضيد وطباعة هذه الرسالة .


محسن عباس أسود

٢٠٠٣

الخلاصة

بات معروفا منذ زمن طويل أن الهيدرازين (Hydrazine) يستخدم كوقود وكمادة قانصة للأوكسجين، لذا فانه يستخدم لحماية المراجل البخارية لمحطات القدرة من التآكل وذلك عن طريق قنص الأوكسجين المسبب للتآكل من جهة واختزال أوكسيد الحديدك (Fe_2O_3) الى أوكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) من جهة أخرى ، كما يستمر الهيدرازين في الحماية والمحافظة على هذا الاوكسيد وذلك بمنع مهاجمة الأوكسجين له .

في هذا العمل استخدم الهيدرازين المائي ($N_2H_4.H_2O$) في الحالة البخارية بدرجة ($121^{\circ}C$) لدراسة تأثيره على السبائك والمعادن التالية (فولاذ منخفض الكربون C 0.12% ، سبيكة ألنيوم G₃/5052 ، سبيكة ألنيوم مؤكسدة صناعياً ، سبيكة البراص Cu/Zn (63.76/34.9) و معدن النحاس النقي). أظهر الهيدرازين عدة اتجاهات تفاعلية عند تعامله مع هذه المعادن فقد سلك سلوكاً قاعدياً مختزلاً مع سبيكة الفولاذ مكوناً طبقة من أوكسيد الحديد المغناطيسي ثابتة حرارياً حتى درجة ($250^{\circ}C$) على سطح الفولاذ كانت هذه الطبقة ملائمة لاستقبال طبقة من الصبغ كسلوك طبقة الفسفته (Phosphating) أو الكرمته (Chromating) وهذا جزء من هدف الدراسة .

بينما سلك سلوكاً قاعدياً غير مختزل عند مهاجمته للألنيوم حيث كون طبقة من أوكسيد الألنيوم على سطح سبيكة الألنيوم ، بينما لم يستطع مهاجمة طبقة أوكسيد الألنيوم الصناعية المتكون على سطح سبيكة الألنيوم مما يدل على كونه قاعدة ضعيفة ومختزل ضعيف مقارنة بجهد الاختزال القياسي لأيونات الألنيوم ($E^{\circ} = -1.66 \text{ volt}$).

وقد هاجم بخار الهيدرازين سبيكة البراص كمادة قاعدية حيث هاجم الخارصين فيها محدثاً ما يسمى بالتآكل الاختياري (Selective Corrosion) مما

ادى الى تغير لون السبيكة من الأصفر الى الأحمر (لون النحاس) . بينما لم يفلح في مهاجمة معدن النحاس (معدن نبيل) لضعف قاعدية الهيدرازين ($K_p=1.7 \times 10^{-6}$) .

يظهر أن الهيدرازين في الحالة البخارية يسلك عدة اتجاهات أولاً سلوكاً قاعدياً مختزلاً و ثانياً سلوكاً قاعدياً غير مختزل وثالثاً غير مؤثر على المعدن المعرض له.

أن النتائج دلت على أن فعالية أيونات المعادن للاختزال يمكن أن ترتب كما يلي ($Al^{3+}/Al > Zn^{2+}/Zn \approx Fe^{3+}/Fe^{2+}$) وهذا ينسجم مع جهد الاختزال القياسي (E^0) لهذه الأيونات على التوالي (Volt -1.66, -0.76, -0.77) ، بينما ظهر النحاس أقل فعالية بكثير (لم يتأثر) من باقي المعادن اتجاه بخار الهيدرازين .

أجريت اختبارات عديدة شملت التآكل الجوي (Environment corrosion) ، والتآكل الكيميائي بالغمر البسيط (simple Immersion) في المحاليل الحامضية والملحية ، وقياس تيار التآكل بالطريقة الكهروكيميائية (استكمال تأفل) (Tafel Extrapolation) ، وقياس الامتصاصية والنفاذية (Absorptivity) (Transmissivity-) ، وقياس الصدمة الحرارية (Thermal Shock) ، وقياس المقاومة الكهربائية (Electrical Resistance) ، وقياس الاذابة الانتقائية (Selective Leaching) ، والفحص المجهرى (Microstructure) .

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الأول		
١	المقدمة	١-١
٤	فكرة الدراسة	١-٢
٤	هدف الدراسة	١-٣
٥	ترتيب الأطروحة	١-٤
الفصل الثاني - الجزء النظري و مراجعة الأدبيات		
٧	المقدمة	٢-١
٧	التآكل الكيميائي	٢-٢
٩	حساب معدل التآكل	٢-٣
١٠	طريقة قياس معدل التغير بالوزن	٢-٣-١
١٠	طريقة استكمال تأفل	٢-٣-٢
١٢	أنواع التآكل	٢-٤
١٢	التآكل المنتظم	٢-٤-١
١٣	التآكل الكلفاني	٢-٤-٢
١٤	التآكل بين الحبيبات	٢-٤-٣
١٥	التآكل الفجوي	٢-٤-٤
١٥	التآكل بالنزاع الانتقائي	٢-٤-٥

١٥	ميكانيكية إزالة الخارصين	٢-٤-٥-١
١٧	التآكل النقري	٢-٤-٦
١٧	التآكل الذي يسبب تشققاً	٢-٤-٧
١٨	التآكل بالتعرية	٢-٤-٨
الصفحة	الموضوع	التسلسل
١٩	أضرار التآكل	٢-٥
٢٠	الحماية من التآكل	٢-٦
٢١	ألا كساء التحويلي	٢-٧
٢٢	ألا كساء بالاكاسيد	٢-٧-١
٢٢	التأكسد	٢-٧-١-١
٢٥	الديناميكا الحرارية للتأكسد	٢-٧-١-١-١
٢٧	آلية التأكسد ونمو طبقة الاوكسيد	٢-٧-١-١-٢
٢٩	حركية التأكسد	٢-٧-١-١-٣
٣٢	الخمود	٢-٧-١-٢
٣٢	الانودة	٢-٧-١-٣
٣٣	الطريقة العالمية لتسويد الفولاذ	٢-٧-١-٤
٣٤	الخواص الطبيعية للهيدرازين	٢-٨
٣٤	مادة الهيدرازين المائية	٢-٨-١
٣٤	الخواص الفيزيائية والثرموديناميكية لمادة الهيدرازين	٢-٨-٢
٣٥	تركيب الهيدرازين	٢-٨-٣
٣٧	الخواص الكيميائية لمادة الهيدرازين	٢-٨-٤
٣٧	استخدامات الهيدرازين	٢-٩
٤١	ألا كساء التحويلي بالهيدرازين	٢-٩-١
٤١	المواد المستخدمة في ألا كساء	٢-٩-١-١
٤١	طريقة ألا كساء	٢-٩-١-٢
٤٢	آلية ألا كساء بالهيدرازين	٢-٩-١-٣

٤٤	الطيفيات	٢-١٠
٤٤	الصدمة الحرارية	٢-١١
الفصل الثالث-الجزء العملي		
٤٧	المقدمة	٣-١
٤٧	المواد المستخدمة	٣-٢
٤٩	تحضير سطوح العينات	٣-٣
٤٩	التنظيف بالمحلول القاعدي	٣-٣-١
الصفحة	الموضوع	التسلسل
٤٩	التنظيف بالمحلول الحامضي	٣-٣-٢
٥٠	مستلزمات عملية ألا كساء	٣-٤
٥٠	الأجهزة المستخدمة في عملية ألا كساء	٣-٤-١
٥٢	المواد الكيميائية المستخدمة في عملية ألا كساء	٣-٤-٢
٥٣	دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح المعادن	٣-٤-٣
٥٥	قياس سمك أوكسيد الحديد المغناطيسي	٣-٤-٤
٥٦	صباغة العينة	٣-٤-٥
٥٦	فحص حيود الأشعة السينية	٣-٤-٦
٦١	الاختبارات	٣-٥
٦١	اختبار التآكل	٣-٥-١
٦١	التآكل الجوي	٣-٥-١-١
٦١	طريقة الغمر البسيط	٣-٥-١-٢
٦٢	الطريقة الكهروكيميائية (استكمال تأقل)	٣-٥-١-٣
٦٢	اختبار الامتصاصية والنفذية	٣-٥-٢
٦٣	اختبار الاستقرار الحرارية	٣-٥-٣
٦٤	اختبار الصدمة الحرارية	٣-٥-٤
٦٤	اختبار المقاومة الكهربائية	٣-٥-٥
٦٥	اختبار الاذابة الانتقائية	٣-٥-٦

٦٥	اختبار الفحص المجهري	٣-٥-٧
الفصل الرابع - النتائج		
٦٧	المقدمة	٤-١
٦٧	اختبارات التآكل	٤-١-١
٦٧	المحلول الحامضي	٤-١-١-١
٧٠	المحلول الملحي	٤-١-١-٢
٧٣	اختبار الامتصاصية والنفاذية	٤-١-٢
٧٦	اختبار الاستقرار الحرارية	٤-١-٣
٧٧	اختبار الصدمة الحرارية	٤-١-٤
الصفحة	الموضوع	التسلسل
٧٨	اختبار المقاومة الكهربائية	٤-١-٥
٧٩	اختبار الازابة الانتقائية	٤-١-٦
٨٠	الفحص المجهري	٤-١-٧
الفصل الخامس - المناقشة		
٨٤	تأثير بخار الهيدرازين على سطوح المعادن	٥-١
٨٧	اختبارات التآكل	٥-٢
٨٧	التآكل الجوي	٥-٢-١
٨٨	المحلول الحامضي	٥-٢-٢
٨٨	طريقة الغمر البسيط	٥-٢-٢-١
٨٩	الطريقة الكهروكيميائية	٥-٢-٢-٢
٩٠	المحلول الملحي	٥-٢-٣
٩٠	طريقة الغمر البسيط	٥-٢-٣-١
٩٠	الطريقة الكهروكيميائية	٥-٢-٣-٢
٩١	اختبار الامتصاصية والنفاذية	٥-٣
٩٢	اختبار الاستقرار الحرارية	٥-٤
٩٣	اختبار الصدمة الحرارية	٥-٥

٩٤	اختبار المقاومة الكهربائية	٥-٦
٩٤	اختبار الإذابة الانتقائية	٥-٧
٩٥	الفحص المجهرى	٥-٨
الفصل السادس - الاستنتاجات والتوصيات		
٩٧	الاستنتاجات	٦-١
٩٨	التوصيات	٦-٢
٩٩	المصادر	

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	المعنى	الوحدات
A	الامتصاصية	—
B,C,D	كميات ثابتة	—
d	المسافة بين المستويات الذرية	\AA
E	جهد القطب للمعدن	Volt
E_a	القطب المساعد	—
$E_{corr.}$	جهد التآكل	Volt
E_r	القطب المرجع	—
E_w	القطب العامل	—
F	ثابت فراداي	Coul(amp.sec)
$G_{products}$	الطاقة الحرة للمواد الناتجة	kJ/mol
$G_{reactants}$	الطاقة الحرة للمواد المتفاعلة	kJ/mol
$I_{corr.}$	كثافة تيار التآكل	amp/cm ^٢
K_c	ثابت معدل التآكل التكعيبي	g/(cm ^٢ .min.)
K_e	ثابت معدل التآكل اللوغاريتمي	g/(cm ^٢ .min.)

$g/(cm^2 \cdot min.)$	ثابت معدل التآكسد الخطي	K_i
$g/(cm^2 \cdot min.)$	ثابت التآكسد لمعدل القطع المكافئ	K_p
g	الوزن الذري للمعدن	M_m
g/mol	الوزن الجزيئي لطبقة الاوكسيد	M_o
—	عدد الالكترونات	n
—	نسبة بيلنك وبدورث	PBR
—	الاس الهيدروجيني	pH
bar	ضغط الأوكسجين	P_{O_2}
—	الانعكاسية	R
الوحدات	المعنى	الرمز
$mg/(dm^2 \cdot day)$	معدل التاكل	R (mdd)
mil/year	معدل التاكل	R(mpy)
—	النفاذية	T
min.	الزمن	t
g/cm^2	الوزن المكتسب لوحدة المساحة	W
kJ/mol	التغير بالطاقة الحرة	ΔG
g	التغير بالوزن	Δw
degree	زاوية السقوط	θ
\AA	الطول الموجي	λ
g/cm^3	كثافة المعدن	ρ_m
$g/(cm^3 \cdot mol)$	كثافة طبقة الاوكسيد	ρ_o

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, as well as reducing the iron oxide (Fe_2O_3) to the protective magnetite oxide (Fe_3O_4).

In this work hydrazine hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) used in the vapor phase (121°C) to investigate its effect on some alloys and metals (carbon steel 0.12% C, aluminum alloy G7/0.02, anodizing film on aluminum alloy, copper metal and brass alloy Cu/Zn (63.76/34.9)). The results show that hydrazine attack steel and black film of (Fe_3O_4) is formed which is suitable as primer for paint similar to phosphating or chromating film with different properties.

While attack aluminum alloy forming an oxide film, hydrazine fails to attack the anodizing film on aluminum alloy hydrazine destroys the brass alloy through de-zincification and copper color appear on the alloy. Copper metal shows no effect by hydrazine, which reflects that copper, is noble metal.

We conclude from above that the ability of metal ions toward reduction by hydrazine in aqueous Solution in the order of ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} > \text{Al}^{3+}/\text{Al}$) which is in good agreement with the standard electrode potential of these metals (-0.77, -0.76, -1.66 Volt) respectively.

Many tests have been carried on including environment corrosion, chemical corrosion by simple immersion in salt and acid solutions, measuring the corrosion current by Electro-Chemical process (Tafel

Extrapolation), measuring the Absorptivity and Transmissivity, then the reflectivity, measuring thermal stability, measuring thermal shock, measuring electrical resistance, measuring selective leaching, and micro structure test.

1-1 المقدمة: Introduction

لعل التآكل (Corrosion) وما يمكن أن يتزامن معه من مسببات لتسارع معدلاته يعد من أكبر المشاكل التي تلحق بالصناعة أضراراً بالغة ، وتتوفر تفصيلات وشروح عن حجم التلف والهدر الاقتصادي الذي يسببه^(١,٢) .

يعد الأكسدة التحويلي من التقنيات المتطورة التي تساهم إلى حد كبير من الحد من مشكلة التآكل من خلال السيطرة على التفاعل الحاصل بين المعدن والمحيط الملائم^(٣) .

لذلك فإن هذا الأكسدة يحوي على جزء من المعدن وجزء من المحيط وهو متصل بشكل مستمر مع المعدن . من الأمثلة للأكسدة التحويلي^(٣) :-

١ – الأكاسيد: تنتج من التفاعلات الحرارية أو الكيميائية أو الكيمياء الكهربائية (الأنودة).

٢ – الكرومات: معدن يتفاعل مع محاليل الكرومات الحاوية على الحوامض ومواد مضافة أخرى.

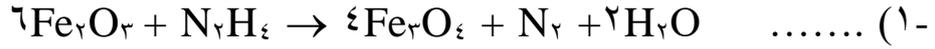
٣ – الفوسفات: معدن (عادة الحديد ، الألمنيوم ، أو الخارصين) يتفاعل مع فوسفات الحديد أو الخارصين أو المنغنيز الحامضية.

٤ – كبريتيدات: معدن يتفاعل مع الكبريتيد حاوي على محاليل مثلاً تصفير النحاس وسبائكها.

٥ – الأكسدة بالتنافذ: مثلاً التصليد السطحي باستخدام الكربنة (Carburizing) أو النتردة (Nitriding) ... الخ.

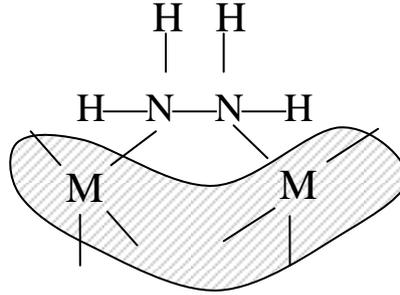
٦ – الأكسدة باستخدام الهيدرازين:

أن أهم وأبرز تطبيق للهيدرازين هو استخدامه في حماية المراجل البخارية لمحطات القدرة من التآكل وكما مبين في التفاعل التالي^(٤) :

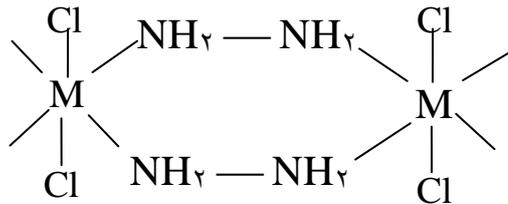


١)

أن اختيار أكسء بالهيدرازين تم بالاعتماد على الأمور التالية :
 (١) - أن الهيدرازين له القابلية على تكوين جسر بين المعادن وكما مبين في أدناه :



وجود بعض المعقدات البوليميرية المحتوية على جسر هيدرازينية تتناسق فيها ذرتا النيتروجين مع المعدن ، ومن الأمثلة على هذه الحالة $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$ حيث أن (M) تمثل المعدن (Cd,Zn,Cu,Ni,Co,Mn,Fe) ، يمكن توضيح الجسر بين المعقد البوليميري والهيدرازين وكما مبين^(٥) :



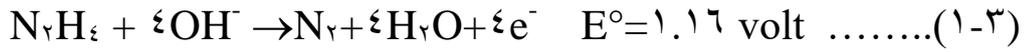
(٢) - ذرة النيتروجين في جزيئة الهيدرازين ذو تكافؤ (٢-) ولها القابلية على منح الكترولين الى نظام اخر له القابلية على اكتساب هذه الإلكترولونات كما هو الحال في الامونيا .

(٣) - يعتبر الهيدرازين مركب قاعدي لكنة اقل قاعدية من الامونيا .

(٤)- يعتبر الهيدرازين قانصا للأوكسجين لذا يستخدم في المراحل البخارية لمحطات القدرة لمنع مهاجمة الأوكسجين للمراحل تلافيا لتآكل المرجل وكما مبين في التفاعل التالي^(٤):



(٥)- يعتبر الهيدرازين عامل مختزل قوي في المحيط القاعدي كما موضح في التفاعل التالي :



(٦)- الهيدرازين له القابلية على مسك الحامض وعدم السماح له بمهاجمة سطح المعدن ، لذا فانه يعتبر من المثبطات للتآكل كما موضح في التفاعلين التاليين^(٦) :



الاكساء باستخدام الهيدرازين يقسم الى :

أولاً : الاكساء في محلول الهيدرازين المائي^(٧) .

أن التجارب السابقة التي أجريت لمعرفة قابلية مادة الهيدرازين المائية على حماية السبائك الحديدية من التآكل قد أيدت هذا التفسير تماما ، فعند غمر قطعة من الفولاذ في ماء مقطر حاوي على (٠.٥%) هيدرازين مائي لوحظ عدم ظهور الصدا على هذه القطعة لمدة شهر تقريبا كما لم تتأثر هذه القطعة عند خروجها من الماء وتركها معرضه للجو وقد بدأت عليها طبقة رقيقة سوداء هي أوكسيد الحديد المغناطيسي و هو أوكسيد واقى لسطح الفولاذ. أن ذلك يعود الى امتصاص الهيدرازين على سطح الفولاذ فقام باختزال أوكسيد الحديدك (Fe₂O₃) الموجود اصلا على القطعة وكذلك قام بأكسدة الحديد الى أوكسيد الحديد المغناطيسي الواقى .

ثانياً : تمثل الدراسة الحالية معرفة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح بعض المعادن والسبائك . من خلال دراسة تأثيره على سطوح كل من الفولاذ منخفض

الكاربون (C ٠.١٢%) ، سبيكة الألمنيوم G_٣/٥٠٥٢ ، سبيكة الألمنيوم المؤكسدة صناعياً ، سبيكة البراص Cu/Zn (٦٣.٧٦/٣٤.٩) والنحاس النقي في أوساط مختلفة .

١-٣ فكرة الدراسة

أن عملية تكوين الاكاسيد الواقية على السطوح المعادن من العمليات التكنولوجية المهمة في المجالات الصناعية فتستخدم هذه التكنولوجيا لتسويد منتجات صغيرة وكبيرة كالبراغي و الصامولات واجزاء السيارات ، كذلك تستخدم هذه التكنولوجيا لتكوين أكسيد الألمنيوم الواقي للعديد من المنتجات التي تتطلب مقاومة جيدة ضد التآكل .

أن الطرق المستخدمة حالياً لدى المنشآت الصناعية تعتمد على الاكسدة بالنسبة لتسويد الفولاذ الكربوني والتي تستخدم هيدروكسيد الصوديوم ونترات الصوديوم بتركيز عالية جداً عند درجة حرارة الغليان ، اما بالنسبة الانودة الألمنيوم تستخدم الألمنيوم قطب موجب ومحلول الكتروليتي مثل حامض الكبريتيك وقطب سالب لا يتآكل في المحلول الكتروليتي مثل الفولاذ المقاوم للصدأ (St.St.) ، كل ذلك يجعل صعوبة السيطرة على العملية المستخدمة في تكوين الاكاسيد الواقية وكذلك صعوبة تصحيح المسار التكنولوجي في حالة الحاجة الى التصحيح كما أن آلية التسويد بالنسبة للطريقة العالمية لتسويد الفولاذ ليست واضحة تماماً .

ولغرض إيجاد بديل للطرق السابقة تم استخدام الهيدرازين المائي N₂H₄ وفعاليتها الكيماوية ومحاولة الابتعاد عن التراكيز العالية لذا ولدت فكرة دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح المعادن .

١-٣ هدف الدراسة

أن هدف الدراسة المقدمة في هذا البحث هو:

- (١) - استخدام الهيدرازين المائي H_2O . N_2H_4 في الحالة البخارية لتكوين أكسيد الحديد المغناطيسي كطبقة أساسية على سطح الفولاذ الكربوني ، لدراسة مدى صلاحية هذا الاوكسيد لاستقبال طبقة من الصبغ.
- (٢) - دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح كل من سبيكة الألمنيوم $G_3/5052$ ، سبيكة الألمنيوم المؤكسدة صناعياً ، سبيكة البراص و النحاس النقي .

١-٤ ترتيب الأطروحة

تشتمل الرسالة على ستة فصول ، يمثل الفصل الأول منها المقدمة ويتضمن فكرة الدراسة والهدف منها.

ويمثل الفصل الثاني مراجعة الأدبيات ويعنى بالحديث عن التاكل وأنواعه وطرق الحماية منه واحد هذه الطرق الاكساء باستخدام الهيدرازين ومعرفة الخواص الفيزيائية و الكيماوية له واستخدامه في تكوين الاكاسيد الواقية على سطوح المعادن ، وذلك بهدف خلق قاعدة نظرية تستخدم في تفسير نتائج العمل .

ويمثل الفصل الثالث الجزء العملي ، ويتضمن عرضاً مفصلاً لتهيئة المواد الأولية وتحضير العينات وإجراء الفحوصات .

ويعنى الفصل الرابع والخامس بعرض نتائج الدراسة مع مناقشتها في ضوء ما تقدم في الفصل الثاني .

ويشتمل الفصل الأخير على أهم الاستنتاجات ومجموعة من التوصيات
بخصوص الأعمال المستقبلية .

٢-١ المقدمة: Introduction

تعددت طرق الحماية بالهيدرازين وتوسعت متطلبات تطويرها، ومن فترات طويلة كانت الوسائل المستخدمة للحماية من التآكل هي استخدام الهيدرازين في الحالة السائلة^(٣)، لكن السمة التي تتصف بها هذه الطريقة هي عدم ظهور اللون المطلوب أو عدم استمرار الطبقة السوداء على الجزء لذا كان دافعاً للبحث عن بدائل كفوءة تخلو من المحددات التي تتصف بها الطريقة السابقة^(٣).

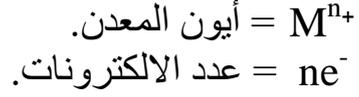
٢-٢ التآكل الكيميائي Chemical Corrosion

التآكل عبارة عن تلف يصيب سطح المعدن بسبب تفاعله مع الوسط محولاً إياه إلى أملاح أو أكاسيد أو مركبات أخرى، أو فشل المعدن لأي سبب غير السبب الميكانيكي البحت، ينتج التآكل بسبب عوامل كيميائية أو كهروكيميائية تساعدها أحيانا عوامل ميكانيكية متوفرة في الوسط الذي يستخدم فيه المعدن^(٨،٩،١٠،١١).

لقد بات معروفاً أن كثيراً من المعادن ذات الأهمية التكنولوجية موجودة في الطبيعة بشكل مركبات يعزى ذلك إلى أن هذه المعادن تكون في هذه الحالة أكثر استقراراً. إذ أن اتحادها يرافقه نقصان في طاقة النظام وهذا يفسر الميل الكبير للتواجد بشكل مركبات، كما يفسر أيضاً الصعوبة الكبيرة في استخلاص هذه المعادن من خاماتها. إذ أننا نحتاج إلى صرف طاقة كبيرة في الاستخلاص، لكن هذه الطاقة تبعث ذاتياً عند التفاعل. لذا كان أحد تعاريف عملية التآكل أو التأكسد: أنها العملية العكسية للاستخلاص^(١٢)، التفاعل التالي يمثل تآكل أو تأكسد المعدن.



M = ذرة المعدن.



ويتم تحديد ميل المعدن للتآكل في أي وسط من العلاقة التالية :

$$\Delta G = -nFE \quad \dots\dots(2-2)$$

فإذا كان التغير بالطاقة الحرة المصاحبة للتفاعل مقدراً سالباً، فهذا يعني أن التفاعل يحصل بشكل تلقائي. أما إذا كان التغير بالطاقة الحرة المصاحبة للتفاعل مقدراً موجباً فهذا يعني أن التفاعل لا يحصل بشكل تلقائي ولاجل حدوثه يحتاج إلى طاقة مثل الذهب و البلاتين^(١٣،١٤).

يصنف التآكل بطرق عديدة ومختلفة و من هذه التصنيفات :-

- ١ - التآكل الكيميائي المباشر (التآكل الجاف) Direct Chemical Corrosion (Dry Corrosion).
- ٢ - التآكل الكهروكيميائي (التآكل الرطب) Electrochemical Corrosion (Wet Corrosion).

فالتآكل الجاف يحدث بوجود وسط غازي محيط بالمعدن ويترافق دائماً مع درجات الحرارة العالية. أما التآكل الرطب فيكون الوسط المحيط محاليل مائية الكتروليتية، وناتج التآكل في التفاعل الكهروكيميائي يكون أكثر خطورة من ناتج التآكل في التفاعل الجاف^(١٢،١٥).

أن نواتج التآكل لها تأثير كبير على معدل التآكل فهي تحدد استمرار أو توقف التآكل حيث أنها تكون بمرور الزمن طبقة كثيفة على المعدن^(١٦).

٣-٣ حساب معدل التآكل Calculation of Corrosion Rate

هناك وسائل عديدة لقياس معدل التآكل منها حساب معدل التغير في الوزن لوحدة المساحة في وحدة الزمن أن قيمة معدل التآكل لها أهميه كبيره من الناحية الهندسية، حيث أن ذلك يساعد على تحديد العمر الفعال للقطعة المستخدمة في وسط ما تحت ظروف محددة.

ويمكن معرفة ميل المعدن للتآكل في وسط ما باستخدام السلسلة الكهروكيميائية (Electrochemical Series) لكن هذه الجداول والبيانات لا تعطي قيم رقمية لمعدل التآكل. ففي حالات كثيرة يوجد ميل للتآكل تحدده العلاقة (٢-٢) المذكورة سابقاً. ولكن معدلاته تبلغ قيم يمكن العمل بها من خلال قياس معدل التآكل بإحدى الوسائل الكهروكيميائية كقياس تيار التآكل او طريقة تأفل وفي هذه الحالة يعبر عن معدل التآكل بمقدار كثافة التيار (Current Density) ^(١٧,١٨).

ولمعدل التآكل وحدات عديدة تعتمد على طريقة قياس معدل التآكل فتوجد وحدات (mdd) عندما يكون الوزن مقاس بالمليغرام (mg) والزمن بالأيام (days) والمساحة السطحية (dm²) ، والتي يمكن تحويلها الى وحدات (mpy) والتي تحدد مقدار تغلغل التآكل، حيث أن معرفة قيمة العمق او الفقدان في سمك القطعة المعدنية خلال فترة زمنية معينة يؤدي الى تخمين عمر القطعة مباشرة والذي من خلاله يمكن تحديد عامل الأمان للقطعة ، يرمز (m) الى مقدار التغلغل بالملّ وهو (٠.٠٠١) من الانج والحرف (p) الى (per) والحرف (y) يرمز الى الزمن المقاس بالسنوات (years) اما اذا قيس بالطرق الكهروكيميائية فيعبر عنه بوحدات (amp/cm²).

أن معرفة معدل التآكل معبر عنه بـ (mdd) تؤدي الى معرفته معبرا عنه بـ (mpy) والعكس صحيح أيضا، ويتطلب ذلك معرفة الكثافة النسبة للمادة او الوزن النوعي وحسب القانون الآتي^(٩) :

$$R (mpy) = (1.44 / \rho) \times R (mdd) \quad \dots\dots(٢-٣)$$

٢-٣-١ طريقة قياس معدل التغير بالوزن (Weight Change Method)

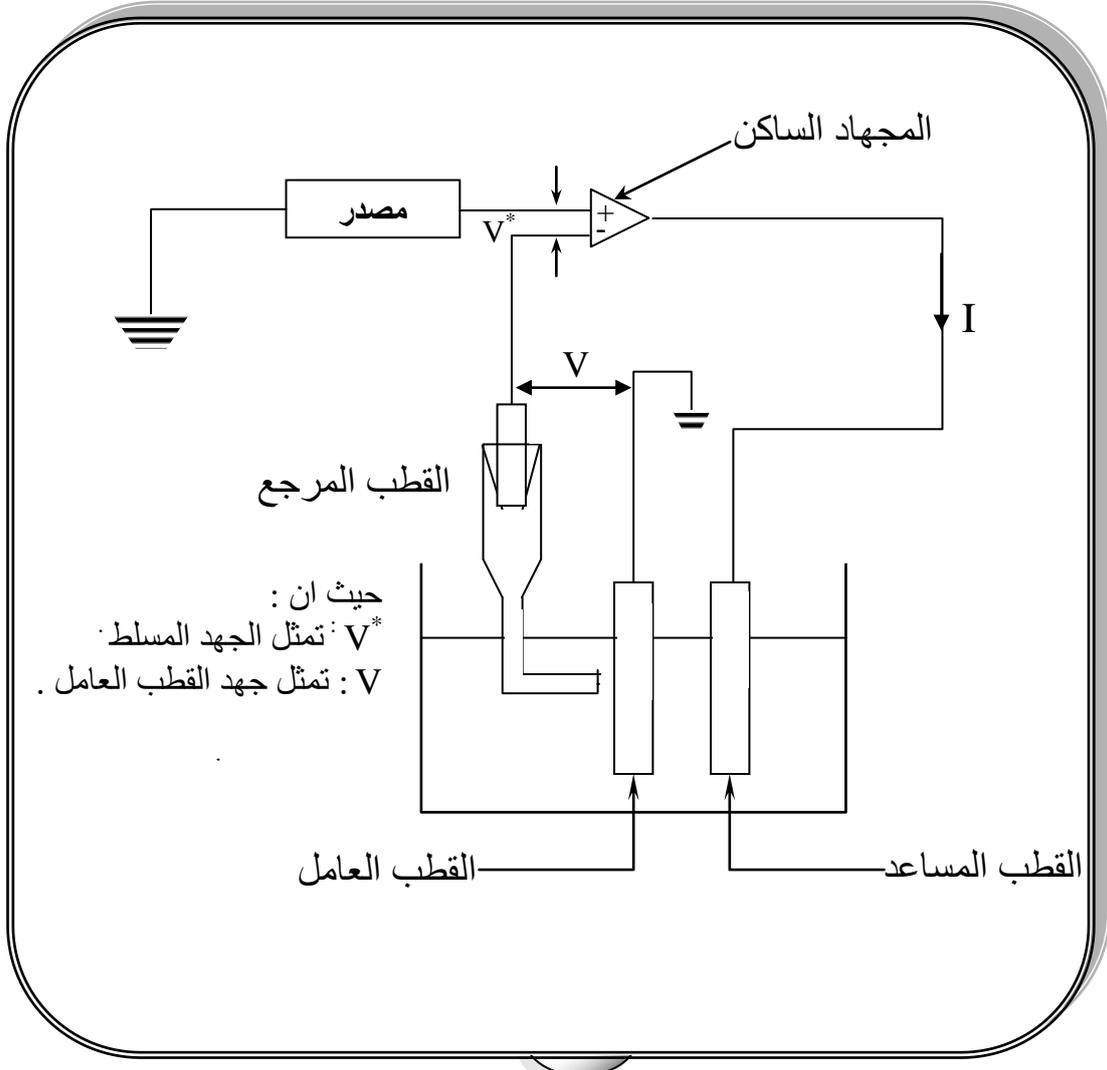
تتلخص هذه الطريقة بغمر عينة موزونة وذات مساحة معلومة من المعدن في الوسط التآكلي لفترة معلومة من الزمن ثم وزنها بعد مضي هذه الفترة وذلك بعد رفعها من الوسط التآكلي وغسلها جيدا بالماء العادي والماء المقطر والكحول بقصد تجفيفها ، ويحسب الفرق في وزن المعدن قبل وبعد غمره في الوسط التآكلي ممثلا الكمية الذائبة نتيجة لعملية التآكل تم إجراء هذا الاختبار في درجه حرارة الغرفة^(١١,١٩)

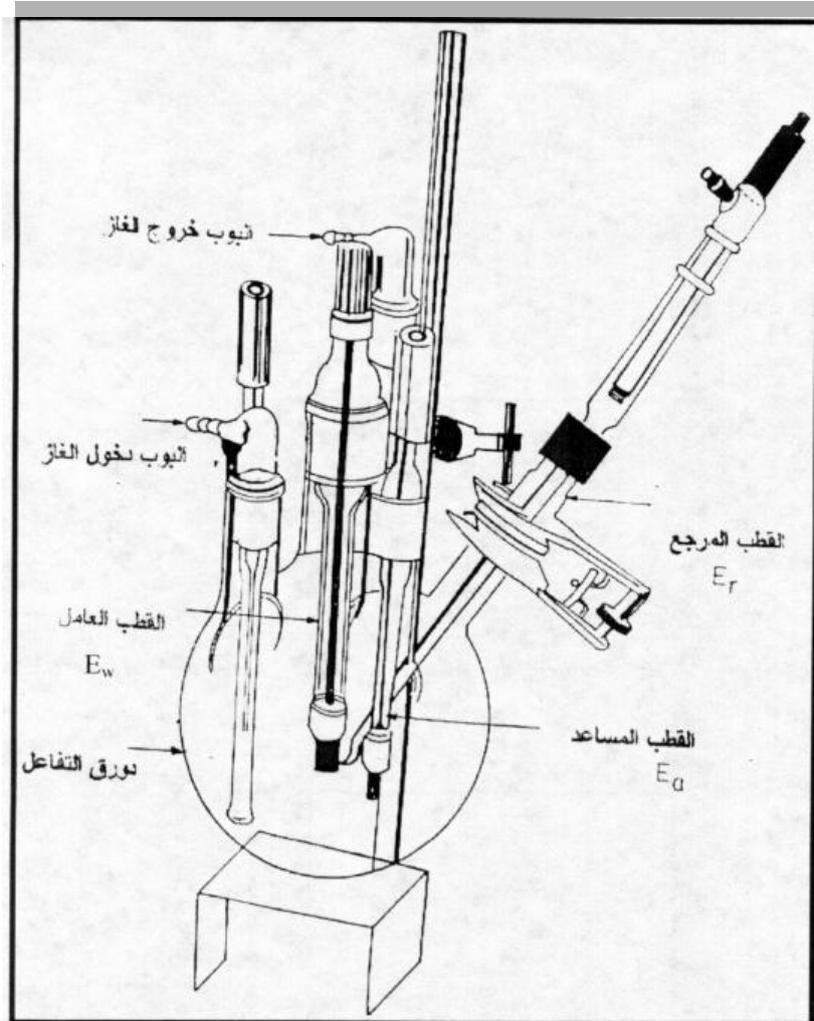
٢-٣-٢ طريقة استكمال تأفل (Tafel Extrapolation Method)

استخدمت طريقة استكمال تأفل لقياس معدل التآكل من قبل واكنر (Wagner) وتراود (traud) لاثبات نظريتهما وهي نظرية الجهود المختلطة (mixed-Potential Theory). هذه الطريقة تعتمد على القراءات التي يمكن الحصول عليها من كلا منحنى الاستقطاب المصعدي (Anodic-Polarization) والمهبطي (Cathodic-Polarization). ولرسم منحنيات الاستقطاب عمليا يتطلب منا بناء دائرة كهربائية كما موضح بالشكل (٢-١)^(٩) . تتضمن أجهزة خاصة منها جهاز المجهاد الساكن (Potentiosat) والقطب المساعد (Auxiliary Electrode) الذي يكون عادة من معدن نبيل مثل البلاتين والقطب المرجع (Reference Electrode) من الكالوميل المشبع، إضافة الى القطب العامل (Working Electrode) وهو

النموذج المراد قياس معدل التآكل له في الوسط المعني كما موضح في الشكل (٢-٢) (٢١).

ويتم امرار التيار المصعدي او المهبطي من خلال القطب المساعد ويقاس هذا التيار بواسطة جهاز الاميتر، اما جهد القطب العامل فيقاس بالنسبة الى القطب المرجع بواسطة دائرة تغيير الجهد وقياس الجهد الكهربائي (Potentiometer-Electrometer). ويمكن تغيير قيمة التيار في الدائرة الخارجية باستخدام مقاومة متغيرة ، في هذه الحالة تسجل قيمة الجهد المقابلة لقيمة هذا التيار. أن دقة قياس معدل التآكل باستكمال منحنى تأفل تكون في الحالات المثالية ، مقارنة مع طريقة فقدان بالوزن التقليدية مع أنها تفضل على طريقة فقدان بالوزن من حيث أنها تمكننا من قياس معدلات تآكل منخفضة جدا. اما تحدييدات استخدام هذه الطريقة فهي لا تكون صحيحة الا عندما تتضمن عملية التآكل تفاعلا مهبطيا واحدا، كذلك المدى الواسع من الجهد الذي يجب تسليطه للحصول على منطقة تأفل (٩،١٣،١٩،٢٠،٢١).





شكل (٢-١): يوضح الدائرة الكهربائية لخلية القياس^(٩).
 شكل (٢-٢): يوضح مخطط خلية القياس^(٢١).

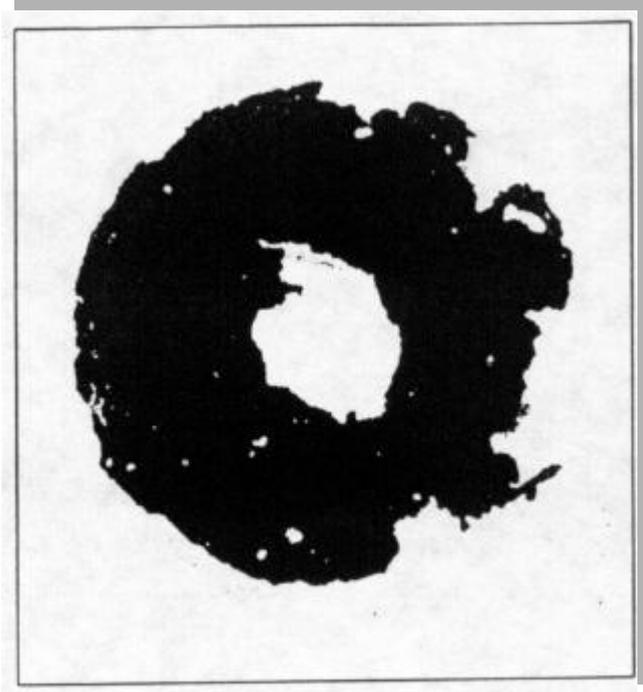
٣-٤ أنواع التآكل Types of Corrosion

هنالك أنواع رئيسية للتآكل تتخذ أشكال مختلفة تعتمد على نوع وظروف الوسط ولكل نوع سبب يختلف عن بقية الأنواع.

٢-٤-١ التآكل المنتظم Uniform Attack

أن هذا النوع من التآكل هو أكثر الأنواع شيوعاً إذ يحصل فيه التآكل لجميع أجزاء سطح المعدن بنفس المعدل تقريباً^(٢٢)، إذ من الممكن أن يحدث هذا التآكل في

الظروف الرطبة او الظروف الجافة، هذا النوع من التآكل اقل خطورة من بقية الأنواع من الناحية التكنولوجية حيث انه بالامكان تقدير عمر القطعة المعدنية او الجزء الذي يتعرض الى التآكل بدقة والأمثلة على هذا النوع متعددة منها انحلال الفولاذ الكربوني في حامض الهيدروكلوريك المخفف (HCl)، فقدان معدن الفضة لبريقه، عملية اظهار البنية المجهرية (Etching)^(١,١١,١٢,٢٠,٢٢). والشكل (٢-٣) يوضح هذا النوع من التآكل .

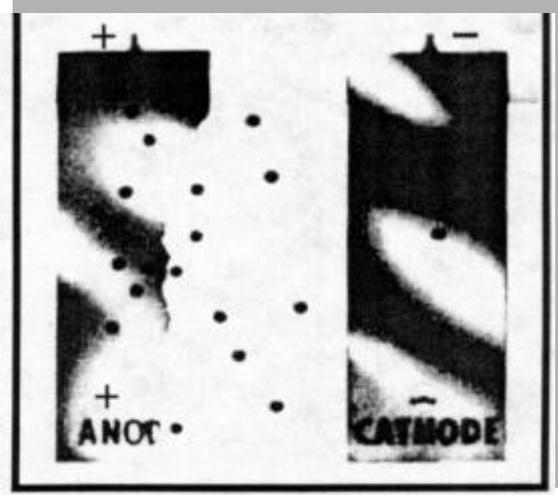


شكل (٢-٣): يوضح التآكل المنتظم^(٢٢).

٢-٤-٢ التآكل الكلفاني (التآكل بين معدنين) (Galvanic Bi metallic Corrosion (Corrosion

هذا النوع من التآكل هو تآكل موضعي، يعود سببه الى وجود معدنين مختلفين يكونا على تماس مع بعض، مع وجود وسط ناقل للكهربائية، في هذه الحالة يزداد معدل تآكل أحدهما ويقل معدل تآكل الاخر وذلك بالنسبة الى معدل تآكل كل منهما عندما يتعرضان منفردين الى هذا الوسط ، ويكون المعدن الذي ازداد معدل تأكله بعد التماس، مصعدا(انوداً) و المعدن الذي انخفض معدل تأكله بعد التماس مهبطا

(كاثوداً)، ويصبح معدل تآكل المهبط في هذه الحالة منخفضاً جداً أو معدوماً. وان وجود فرق في الجهد الكهربائي بين المعدنين يؤدي الى نشوء التيار الكلفاني المسبب

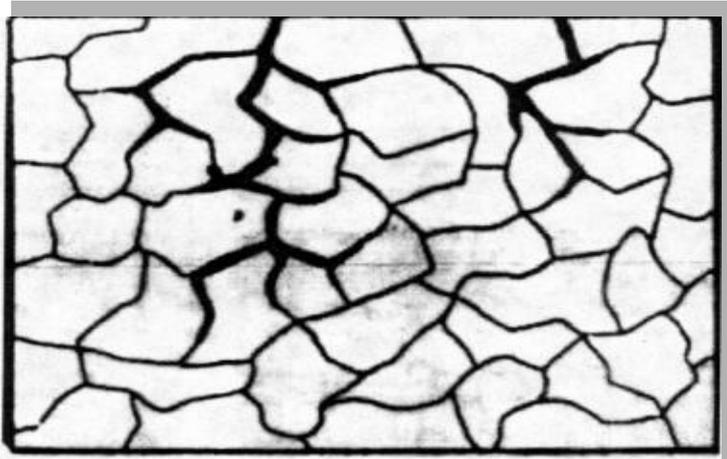


لهذا النوع من التآكل^(١١,١٤,٢٢,٢٣). تؤثر مساحة المصعد والمهبط على هذا النوع من التآكل، لذا يفضل أن تكون مساحة المهبط صغيرة بالنسبة لمساحة المصعد^(٢٣,٢٤). والشكل (٢-٤) يوضح هذا النوع من التآكل^(٢٥).

شكل (٢-٤): يوضح التآكل الكلفاني^(٢٥).

٣-٤-٣ التآكل بين الحبيبات Intergranular Corrosion

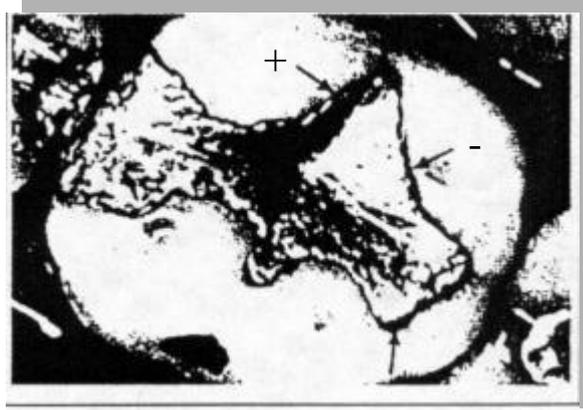
هو نوع من أنواع التآكل الموضعي الذي يحصل على طول حدود الحبيبات، يحصل هذا النوع من التآكل نظراً لوجود اختلاف في الخواص الميتالورجية لهذه المنطقة عن المناطق الأخرى فتكون حدود الحبيبات أكثر نشاطاً للتفاعل مع الوسط من مناطق الحبيبات نفسها، ومثال ذلك تآكل منطقة التأثير الحراري للفلوئذ المقاوم للصدأ (٨ نيكل / ١٨ كروم) الملحوم والتي تعرف بظاهرة انحلال اللحام (Weld Decay) وذلك بسبب ترسب الكاربيدات عند مناطق حدود الحبيبات في هذه المنطقة^(١٢,١٤,٢٠,٢٢). وكما موضح في الشكل (٢-٥)^(١١).



شكل (٥-٢): يوضح التآكل بين الحبيبات^(١١).

٣-٤-٤-٤ التآكل الفجوي (التصدعي) Crevice Corrosion

هو تآكل موضعي شديد، ينشأ أحيانا بسبب التصميم الخاطئ حيث ينشأ عن اختلاف في تركيز أيونات المعدن وأيونات الأوكسجين مسببا نشوء خلايا تركيز



متباين، ينشأ عنها قطبا التآكل من نفس المعدن، كما موضح في الشكل (٦-٢)^(٢٢).

شكل (٦-٢): يوضح التآكل الفجوي^(٢٢).

٣-٤-٥ التآكل بالانقاضي Selective Corrosion

هو انحلال أحد مكونات السبيكة وهو العنصر الأكثر نشاطا وبقاء العنصر او العناصر الاخرى وهذا يؤدي الى فشل موضعي، مثال ذلك إزالة الخارصين من سبيكة النحاس الأصفر (البراص) وتدعى هذه الظاهرة (De-zincification)^(١,١٢,١٤,٢٦) وكما موضح في الشكل (٧-٢)^(١).

أن حصول ظاهرة إزالة الخارصين من النحاس الأصفر يمكن الكشف عنها بسهولة وبالعين المجردة، ذلك لان المنطقة التي تتعرض لهذا الفشل يكون لونها احمرًا ومميزًا عن اللون الأصفر المعروف لسبيكة النحاس الأصفر. ويكون الجزء المتبقي المزال منه الخارصين، أي النحاس المتبقي مساميا ونفاذا للسوائل وذا مقاومة ميكانيكية ضعيفة أيضا، مما يكسب السبيكة خواصا رديئة^(٩, ١).

٣-٤-٥-١ ميكانيكية إزالة الزنك Mechanism of Dezincification

هنالك نظريتان، تشرحان الميكانيكية التي تؤدي الى حصول ظاهرة إزالة الزنك الأولى تنص على أن الزنك يذوب مخلفاً مواقع فارغة في التركيب البلوري للبراص. ولكن هذه النظرية ليست مؤكدة لحد الان نظرياً لان الزنك في الواقع يزال الى حد عمق كبير نسبياً وهذا غير ممكن، اذا صحت هذه النظرية وذلك لصعوبة انتشار الخارصين في المحلول الجامد و خلال مواقع الفراغات .
أما النظرية الثانية والتي تبدو اكثر تقبلاً فهي تضمن الخطوات الثلاثة الاتية^(٩):

١- ذوبان السبيكة عند السطح (الخارصين والنحاس).

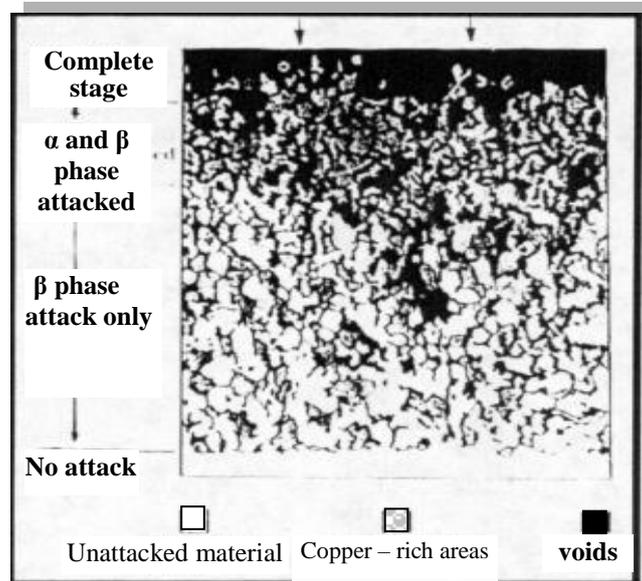
٢- بقاء أيونات الخارصين في وسط التاكل.

٣- ترسيب النحاس الذائب في وسط التاكل على سطح السبيكة.

أن الخارصين من المعادن النشطة مقارنة بالنحاس الذي يعتبر نبيلاً بالنسبة له، لذا فان ظاهرة ازالة الخارصين تحصل في وسط الماء الخالي من الأوكسجين حيث يكون التفاعل المهبطي هو تحلل الماء الى أيونات الهيدروكسيد وغاز الهيدروجين كما مبين في التفاعل التالي^(٩):



ومن الممكن أن يدخل الأوكسجين ضمن التفاعل المهبطي مما يؤدي الى زيادة في معدل ازالة الزنك وكما مبين في التفاعل التالي^(٩):



شكل (٧-٢): يوضح التآكل الانتقائي^(١).

٣-٤-٦ التآكل النقري Pitting Corrosion

هو عبارة عن تآكل شديد يؤدي الى حصول حفر او ثقوب في سطح المعدن . ومثاله تنقر سطوح المعادن من النوع النشط - الخامد ، مثل الألمنيوم والفولاذ المقاوم للصدأ في محاليل الهالوجينات بتأثير الكلورين^(١,٢,٢٠,٢٧). وكما موضح في الشكل (٢-٨)^(١,٩).



شكل (٨-٢) : يوضح التآكل النقري^(١,٩).

٣-٤-٧ التآكل الذي يسبب تشققاً Environmental assisted Cracking

ومن حالات هذا التآكل هي :

-التآكل الاجهادي stress corrosion

-الكلال التآكلي Corrosion fatigue

-التقصيف الهيدروجيني Hydrogen Embrittlement

هذه الأنواع من التآكل تمثل تزامناً مع عوامل أخرى ما يعجل من نشاط المعدن ويكون هذا النوع من التآكل موضعياً بسبب طبيعة وسط التآكل مع وجود اجهادات شد خارجية او داخلية. هذه الاجهادات تؤثر في المعدن وتؤدي الى حصول شقوق تبدأ عند سطح المعدن وتنتشر الى داخله ومثاله تشقق المناطق المجهدة من الفولاذ الكربوني عند تعرضه الى محاليل الصودا الكاوية، او تشقق

الفولاذ المحمي كاثودياً بسبب تغلغل الهيدروجين الذري أو حصول التشقق ثم الكسر بسبب وجود الاجهادات المتكررة في وسط التآكل^(١,١٢,١٧,٢٢,٢٤). وكما موضح في الشكل (٢-٩)^(١,٩).



شكل (٢-٩) : يوضح تشققات التآكل الاجهادي^(١,٩).

٢-٤-٨ التآكل بالتعرية Erosion- Corrosion

ومن حالاته الخاصة :

- التلف الانفجاري Cavitation Damage

- التاكل بالسحق Fretting Corrosion

هنالك تزامن في التأثير الميكانيكي مع التأثير الكهروكيميائي لتكوين تآكل موضعي ومثاله تآكل المعادن المعرضة الى سوائل مساعدة على التاكل عند تحريكها بسرعة عالية، او التاكل نتيجة انفجار فقاعات بخار الماء على سطح المعدن، او التاكل بسبب الحركة الاهتزازية بين سطحي المعدنين^(١,٩,١٢,١٧) وكما موضح في الشكل

(٢-١٠)^(١,٩).



شكل (١٠-٢): يوضح التآكل بالتعريية ، بسبب الفعل الارتطامي في منطقة انحناء الأنبوب^(١,٩) .

٢-٥ أضرار التآكل Corrosion Damage

التآكل هو تلف يصيب سطح المعدن من خلال التفاعلات الكيميائية او الكهروكيميائية مع المحيط.

أن تأثيرات التآكل تكون عادة على نوعين. يمثل الأول في تلف او فقدان المعدن كما هو الحال مع تآكل الحديد او الفولاذ، الثاني عبارة عن تآكل موضعي يؤدي الى تغيير السطح الخارجي للمعدن وخواصه مما يؤدي لاحقا الى حدوث تلف ميكانيكي مثل الكسر او الفشل او الانهيار كما هو الحال في التآكل الموضعي (Local Corrosion) في الأجهزة والمعدات والذي يكون حدوثه خطرا جسيما على العاملين عليها. على سبيل المثال تسرب الغازات السامة او السوائل المضرة بالصحة من الخزانات والأنابيب نتيجة حدوث مثل هذا النوع من التآكل^(٢٨).

أن مقدار ما يفقده العالم من مجمل إنتاجه نتيجة التآكل من المعادن حوالي (١٥%) بالاضافة الى الخسائر الناتجة عن التوقفات لأغراض الصيانة فمثلا، سنويا يتطلب أربعين ألف ساعة عمل و(٣٠) الى (٤٠) طن صبغ لحماية برج أيفل من

التآكل، وقد يؤدي التآكل في كثير من الأحيان الى حدوث كوارث اذ لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بايقافه او الحد منه (١١).

هنالك أضرار تلحق تلفا بمظهر المعدن فيصبح الشكل غير مقبول لذا فان من الضروري استخدام معادن مقاومة للتآكل الجوي مثل الألمنيوم او الفولاذ المقاوم للصدأ بدلا من الفولاذ الكربوني. أن اختيار نوع المادة التي تصنع منها الأجزاء المعدنية مهمة جدا وخاصة تلك التي لها علاقة وثيقة بحياة الإنسان ،فالمعادن المستخدمة لحفظ المواد الغذائية يجب أن لا تسبب تلفا وان تكون خالية من الاثار السمية ولا تتغير فيزيائيا او كيميائيا خلال فترة زمنية معينة(١١).

٢-٦ الحماية من التآكل Protection against Corrosion

هنالك وسائل عديدة يمكن أن تستخدم للحماية من التآكل. وتلعب الجدوى الاقتصادية دورا كبيرا في اختيار أسلوب معين دون غيره . وتستند أساليب الحماية على مبادئ أساسية عدة ،منها اختيار المعدن او السبيكة .فالمعادن النقية بصورة عامة ذات مقاومة افضل ضد التآكل من المعادن غير النقية أي التي تحتوي على بعض الشوائب او العناصر الأخرى . كذلك يمكن استخدام السبائك المعدنية وخاصة سبائك المحاليل الجامدة المتجانسة (Homogeneous Solid Solution) والتي تتكون من طور واحد لمقاومة التآكل بدلا من السبائك التي تتكون من اكثر من طور واحد او أطوار ثانوية(٢،٢٨). ويمكن استخدام عناصر سبك مثل الكروم (Cr) او الألمنيوم (Al) لبناء قشرة خارجية واقية من (Cr_2O_3) و (Al_2O_3) . ويعد الزركونيوم أيضا من المعادن الهامة الاستعمال في الحالة النقية كذلك لمقاومته الجيدة ضد التآكل وخاصة في درجات الحرارة العالية (٢،٢٨).

أن اختيار التصميم الملائم يمنع او يقلل من حدوث التآكل وذلك بالسيطرة على الشقوق ومناطق التلامس بين المعادن التي تلغي فعل الخلايا الكلفانية وخلايا تركيز الأوكسجين ،واختزال الأركان المغلقة والتجاويف قدر الامكان استخدام طريقة

اللحام المناسب من حيث معدن المليون (الحشو). كما أن هنالك ضرورة لعزل المعادن غير المتشابهة في الجهد الكهربائي في حالة تعذر ذلك يجب المساحات النسبية بين القطب الموجب و السالب. واخيراً لابد من اختيار السرعة المناسبة وذلك بتحديد معدل الجريان بالنسبة الى مقاومة المعادن^(٢٨).

ويمكن تحقيق الحماية من التآكل بالطرق الكهروكيميائية التي تتضمن الحماية الكاثودية والانودية ويعتمد ذلك على ازالة جهد القطب بالاتجاه السالب او الاتجاه الموجب وتستخدم هاتان الطريقتان بشكل واسع في الصناعة لحماية المعادن مثل الفولاذ والنحاس والرصاص والنحاس الأصفر من التآكل في التربة وفي معظم الأوساط المائية^(١١,٢٨).

من الطرق الفعالة للحماية من التآكل هو الطلاء (Coating) بمواد مقاومة للتآكل، على أن تكون طبقة الطلاء ذات سمك يجعلها قادرة على عزل الأوكسجين الجوي عن المعدن وهنالك نوعان من الطلاء منها المعدني (Metallic) ويضم الطلاء الكهربائي (Electroplating)، طريقة الغمر في معدن منصهر (Hot Dipping Process)، طريقة الرش بالمعدن (Metal Spraying) التصفيح (Cladding)، السمنتة (Cementation) وهنالك الطلاء اللامعدني (Nonmetallic) ويضم الطلاء بالصبغ والورنيش (Paint and Lacquering)، الطلاء بالبلاستيك (Plastic Coating)، الطلاء الزجاجي (Vitreous Coating)، الطلاء بطبقة من الاوكسيد (Oxide Coating)، والطلاء بالغمر في المحاليل الكيميائية (Chemical-dip coating)^(١٢,٢٩).

٢-٧ أكساء التحويلي Conversion Coating

يعرف الأكساء التحويلي بأنه يتضمن السيطرة على التفاعل الحادث بين المعدن والمحيط الملائم. لذلك فإن هذا الأكساء يحوي على جزء من المعدن وجزء من المحيط وهو متصل بشكل مستمر مع المعدن. وبشكل عام يعد الأكساء التحويلي

أقل موصلية للكهربائية وأقل سهولة للتآكل مقارنة بالمعدن الأصلي الذي تكون منه .
ومن الأمثلة على الأكساء التحولي هي^(٣):

٢-٧-١-١ أكساء بالأكاسيد Oxides Coating

وتشمل :

٢-٧-١-١-١ الأكاسيد المتكونة خلال التفاعلات الحرارية (التأكسد) Oxidation :

التأكسد هو زيادة التكافؤ الموجب للعنصر خلال التفاعل الكيميائي أو زيادة إنتاج الإلكترونات ، ويدل على هذا المصطلح أيضا التفاعل بين المعدن والهواء أو الأوكسجين في غياب الماء أو في ظروف جافة^(١١,٢٠) .
أما عملية اتحاد الأوكسجين مع المعادن لتكوين الأكاسيد فتعد جزءا من المفهوم الواسع للأكسدة ، ويمكن التعبير عنه كميًا بحساب الطاقة اللازمة للتفاعل وكما يلي^(٢٥) .



حيث يرمز M الى المعدن و MO الى الاوكسيد المتكون فاذا كانت الطاقة اللازمة للتفاعل سالبة فسوف يتأكسد المعدن وألا بقي في حالة الاستقرار والجدول (٢-١) يبين قيم الطاقة اللازمة لتكوين عدد من الاكاسيد^(٣٠).

جدول (٢-١): يوضح طاقات تكوين الاكاسيد عند درجة حرارة $273 K$ (٣٠).

Material (oxide)	Energy (kJ.mol ⁻¹) of Oxygen ,O ₂	Material (Oxide)	Energy (kJ.mol ⁻¹) of Oxygen ,O ₂
Beryllium (BeO)	-١١٨٢	Tin (SnO)	-٥٠٠
Magnesium(MgO)	-١١٦٢	Nickel (NiO)	-٤٣٩
Aluminum (Al ₂ O ₃)	-١٠٤٥	Cobalt (CoO)	-٤٢
Zirconium(ZrO ₂)	-١٠٢٨	Woods , Most Polymers	≈-٤٠٠
Uranium (U ₃ O ₈)	≈-١٠٠٠	CFRP	
Titanium (TiO)	-٨٤٨	Diamond ,graphite(CO ₂)	-٣٨٩
Silicon(SiO ₂)	-٨٣٦	Tungsten Carbide (WC) (WO ₃ + CO ₂) Cermet (Mainly WC)	-٣٤٩
Tantalum(Ta ₂ O ₅)	-٧٦٤	Lead (Pb ₃ O ₄)	-٣٠٩
Niobium (Nb ₂ O ₅)	-٧٥٧	Copper (CuO)	-٢٥٤
Chromium(Cr ₂ O ₃)	-٧٠١	GFRP	≈-٢٠٠
Zinc(ZnO)	-٦٣٦	Platinum (PtO ₂)	≈-١٦٠
Silicon Nitride (Si ₃ N ₄) (٣ SiO ₂ + ٢ N ₂)	≈-٦٢٦	Silver (Ag ₂ O)	-٥٠
Silicon Carbide (SiC) (SiO ₂ + CO ₂)	≈-٥٨٠	PTFE	≈٠

Molybdenum (MoO ₂)	-٥٣٤	Gold (Au ₂ O ₃)	+٨٠
Tungsten (WO ₃)	-٥١٠	Alkalihalides	≈+٤٠٠ to ١٤٠٠
Iron(Fe ₂ O ₃)	-٥٠٨	Magnesia, MgO Silica, SiO ₂ Alu min a, Al ₂ O ₃ Beryllia, BeO } Higher Oxides	Large and positive

من الطبيعي التوقع انه كلما كانت الطاقة المتحررة من عملية التأكسد اكبر كان معدل التأكسد أسرع فمثلا نتوقع ان الألمنيوم يتأكسد بحوالي (٢.٥) مرة أسرع من الحديد بسبب أن الطاقة اللازمة لتكوين أكسيد الألمنيوم اكثر ساليبه منها لأكسيد الحديد، وهذا ما يقره ديناميك الحرارة^(٣٠).

اما في الواقع العملي ومن وجهة نظر حركية (Kinetic) التفاعل، فان مقاومة التأكسد للألمنيوم هي أعلى كثيرا منها للحديد ، وذلك لان حسابات الطاقة قد أغفلت كون طبقة أكسيد الألمنيوم رقيقة وملتصقة بالمعدن وتقل بشكل كبير معدل التأكسد ،بينما يكن أكسيد الحديد مساميا وسميكا بشكل عام كما انه قليل الالتصاق بالمعدن الأساس^(٣٠).

يعد العالمان بيلنك وبدورث (Pilling and Bedworth) أول من وضع قاعدة لتصنيف الاكاسيد عام (١٩٢٣) ، حيث صنفا الاكاسيد بصورة عامة الى واقية (protective) وغير واقية (non-protective) اعتمادا على نسبة تحمل اسميهما (P.B. Ratio)^(٢٦) . حيث أوضحا أن مقاومة التأكسد تتعلق بالنسبة الحجمية للاوكسيد و المعدن ويمكن التعبير عنها رياضيا بما ياتي^(٣١) .

$$PBR = \frac{M_o \rho_m}{M_m \rho_o} = \frac{V_o}{V_m} \dots\dots(٢-٧)$$

حيث أن :

v_o = يمثل حجم الاوكسيد (cm^3)

v_m = يمثل حجم المعدن (cm^3)

فاذا كان حجم الاوكسيد اقل من حجم المعدن أي ($PBR < 1$) فان طبقة الاوكسيد لا تكفي لتغطية سطح المعدن بكاملة وستكون واقعة تحت اجهادات الشد ، وأنها ستكون مسامية (porous) وغير واقية (non-protective) .

اما اذا كان حجم الاوكسيد اكبر من حجم المعدن أي ($PBR > 1$) فان طبقة الاوكسيد ستكون مستقرة وحامية للمعدن ، لكن اذا كانت هذه النسبة اكبر من الواحد بكثير فان اجهادات ضغط سوف تتولد في طبقة الاوكسيد وبالتالي يؤدي الى تشقق (cracking) وتقشر (Spalling) الاوكسيد وبالنتيجة تصبح مقاومة التأكسد قليلة جدا . اما النسبة المثالية (Ideal) اعتمادا على (PBR) فإنها تكون ضمن الواحد (١٤،٢٠،٣١) .

أن لقاعدة الباحثين (Pilling and Bedworth) شواذاً ، وأنها لا تزال تستخدم كمؤشر تقريبي لتحديد خصائص طبقة الاوكسيد و كدليل على الحالات التي لا تخضع لهذه القاعدة وكما مبين في الجدول (٢-٢) (١٤) .

جدول (٢-٢) : يعطي نسب (B-P Ratio) لعدد من المعادن (٣٢) .

Protective		Non-protective	
Metal	PBR	Metal	PBR
Ce	١.١٦	K	٠.٤٥
Al	١.٢٨	Li	٠.٥٧
Pb	١.٤٠	Na	٠.٥٧
Ni	١.٥٢	Cd	١.٢١
Be	١.٥٩	Ag	١.٥٩
Pd	١.٦٠	Ti	١.٩٥
Cu	١.٦٨	Ta	٢.٣٣
Fe	١.٧٧	Sb	٢.٣٥
Mn	١.٧٩	Nb	٢.٦١

Co	١.٩٩	U	٣.٠٥
Cr	١.٩٩	Mo	٣.٤٠
Si	٢.٢٧	W	٣.٤٠

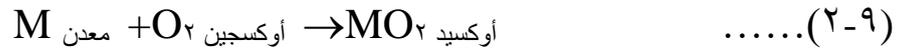
1-1-1-1-1-1 الديناميكا الحرارية للتأكسد Thermodynamic of Oxidation

عندما يتأكسد المعدن يرافقه تغير في الطاقة الحرة (ΔG) للنظام ، وان التغير هذا هو القوة الدافعة للتفاعل ويمثل الجزء الأكبر من الطاقة المتحولة الى الشغل وانجاز هذا الشغل يجب أن يصاحبه نقصان في الطاقة الحرة للنظام ($-\Delta G$) والا فان التفاعل لا يمكن ان يحدث . ويمكن تمثيل التغير بالطاقة الحرة (ΔG) كالآتي^(٢٦):

$$\Delta G = G_{\text{products}} - G_{\text{Reactants}} \quad \dots\dots(٢-٨)$$

اما التغير في الطاقة الحرة القياسية المرافقة لتكوين اغلب اكاسيد المعادن تقريبا يكون سالبا ، وان الاوكسيد يكون مستقرا حسب الديناميكا الحرارية في الوسط الذي يحتوي على الأوكسجين بينما يكون المعدن غير مستقر ولذلك يحدث التأكسد دائما .

الديناميكا الحرارية يمكن ان تستخدم لتحديد درجة الحرارة والضغط اللازمين للتفاعل كما مبين من المعادلة الآتية^(٣٣) :



ان قيمة ثابت التوازن (K_p) للتفاعل المبين في المعادلة (٢-٩) يمكن حسابها من قانون الفعل الكتلي (Mass Action Law)^(٢٦) :

$$K_p = \frac{(MO_2)}{(M)(O_2)} \quad \dots\dots(٢-١٠)$$

حيث ان القيم الفعالة للمواد الداخلة في التفاعل وللسهولة تؤخذ الكتلة الفعالة للمعدن وكذلك للاوكسيد بما يساوي وحدة واحدة.

اما الكتلة الفعالة للأوكسجين فيمكن ان تمثل بالضغط الجزئي (Partial Pressure) تحت ظروف التوازن الجديد يساوي^(٣٤):

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}} \dots\dots(٢-١١)$$

أن ثابت الاتزان (K_p) له علاقة بالتغير بالطاقة الحرة القياسية (ΔG°)^(٣٤) كما في المعادلة :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln (K_p) \dots\dots\dots (٢-١٢)$$

حيث ان :

$R =$ يمثل الثابت العام للغازات (٨.٣١٤ J/mole .K).

$T =$ تمثل درجة الحرارة المطلقة.

فيصبح التغير في الطاقة الحرة القياسية مساويا الى الصفر عندما يكون الضغط الابتدائي للأوكسجين مناظرا لضغطه الجزئي الذي يمثل ثابت الاتزان وفي الحالة هذه لا توجد قوة دافعة للتفاعل حيث يكون المعدن والاكسيد مستقرين. اما اذا انخفض ضغط التفاعل تحت هذه القيمة فان الاوكسيد سوف يتفكك ، وان هذه القيمة الحرجة للضغط تسمى ضغط التفكك للاوكسيد (Dissociation pressure)^(٣٦) .

٢-٧-١-١-٢ آلية التأكسد ونمو طبقة الاوكسيد Mechanism of Oxidation and Oxide Film Growth

ان إمكانية الحصول على سطح معدني نظيف بشكل تام لا يخلو من صعوبات بالغة ففي حالات نحتاج الى نظام تفريغ عالٍ جدا بحدود ($١٠^{-١٠} \text{ mbar}$) مصحوبا بالتسخين او القذف بالأيونات للحصول على سطح كهذا^(٣٥) . اما اذا كان نظام التفريغ ليس عاليا فان سطح المعدن سوف يغطي بطبقة رقيقة جدا وغير مرئية من الغاز .

عندما يتعرض سطح المعدن النظيف الى الاوكسجين ، فان جزيئات الاوكسجين تنفصل الى أيونات وتتحد مع أيونات المعدن على السطح لتكون طبقة اوكسيدية رقيقة (Oxide Film)^(١٧) ، وتتحدد قابلية الاوكسيد على حماية المعدن الذي يغطيه من خلال سمك طبقة الاوكسيد ومعدل نموها ومدى تلاصقها بالمعدن وخواص اخرى وسواء كانت طبقة الاوكسيد مسامية أم كثيفة فان قابليتها على الوقاية يمكن معرفتها الى حد ما من نسبة بيلنك بدورث (PBR)^(١٧) .

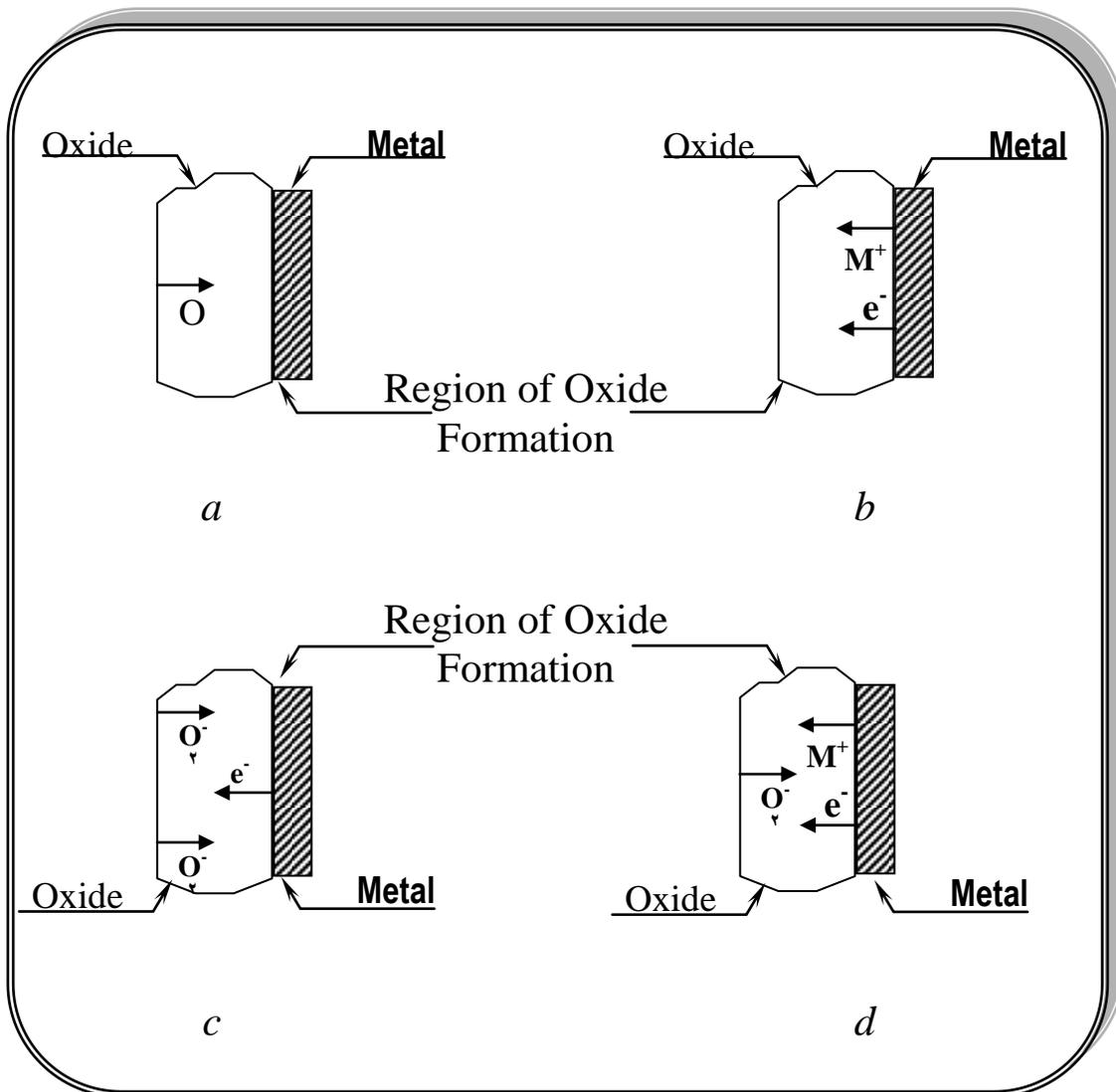
وفي عام ١٩٣٣ درس العالم واكتر (Wagner)^(٢٥,٣٥) الآلية التي تنمو بها طبقة الاوكسيد حيث تناول حالات نموذجية تختلف في معدلات النمو والطريقة التي تلتقي بها أيونات الاوكسيد وأيونات المعدن للتفاعل وكما مبين في الشكل (٢-١٠) وتمثل خلاصة دراسته في الحالات التالية :

١ – اذا كانت طبقة الاوكسيد المتكونة اولا مسامية (Porous) فان جزيئة الاوكسجين يمكنها المرور عبر مساميتها للتفاعل مع المعدن على السطح البيني (معدن / أوكسيد) (Metal/Oxide interface) وكما موضح بالشكل (٢-١٠a) ويظهر ذلك في الاكاسيد التي لها PBR اقل من الواحد .

٢- اما اذا كانت طبقة الاوكسيد الرقيقة غير مسامية فان تفاعل الاكسدة قد يحصل او يحدث عند السطح البيني (هواء / أوكسيد) (Air/Oxide interface) حيث تنتشر أيونات المعدن من السطح الفاصل بين المعدن و الاوكسيد باتجاه السطح الخارجي (هواء/أوكسيد). اما الالكترونات فتهاجر (migrate) أيضا في الاتجاه نفسه لغرض إكمال التفاعل كما مبين في (٢-١٠b) .

٣ – تفاعل الاكسدة قد يحدث أيضا عند السطح الفاصل بين المعدن والاكسيد عندما تكون طبقة الاوكسيد غير مسامية. وفي الحالة هذه تنتشر أيونات الاوكسجين الى الداخل خلال طبقة الاوكسيد الرقيقة للتفاعل مع المعدن عند السطح الفاصل بين (المعدن/أوكسيد) ثم تصبح الالكترونات حرة فتتحرك باتجاه السطح الفاصل (هواء/أوكسيد) كما موضح في الشكل (٢-١٠c) .

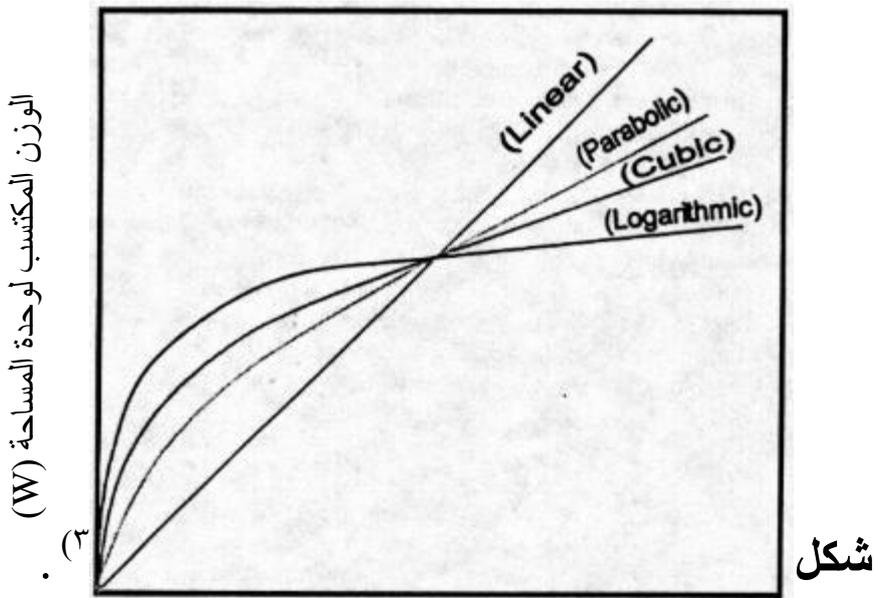
٤ - أن الآلية الأخيرة الممكن حدوثها هي الجمع بين الحالتين الثانية والثالثة وفيها تنتشر أيونات الأوكسجين الى الداخل لكن أيونات المعدن والالكترونات فأنها تتحرك نحو الخارج وكما موضح في الشكل (d-١٠-٢) فان التفاعل سيتم في أي مكان تلتقي فيه الأيونات خلال طبقة الاوكسيد.



شكل (١٠-٢) : يمثل آلية التأكسد^(١١,١٨).

٢-٧-١-١-٣ حركية التأكسد: Oxidation Kinetics

معدل التأكسد من وجهة النظر الهندسية من أهم العوامل التي تتحكم في عملية التأكسد ، ويقاس بمقدار الوزن المكتسب (التغير بالوزن لوحد المساحة السطحية) على أساس ان التفاعل يتم على سطح المعدن فقط . ويلاحظ تغيير واختلاف معدلات النمو لمعادن مختلفة في ظروف مختلفة وكما موضح في الشكل (١١-٢) .



وفيما يلي قوانين معدلات نمو طبقة الاوكسيد^(١٢).

(١) القانون الخطي : Linear law

يمثل قانون نمو الاوكسيد الخطي بالعلاقة الآتية :

$$W = K_1 \times t \quad \dots\dots(٢-١٣)$$

ان القشرة التي تنمو خطيا تنصف بكونها مسامية ومتشققة ، لذلك فهي لا تمثل حاجزا (Barrier) لعملية الانتشار بين أيونات المعدن والوسط الخارجي .

ومن المعادن التي تتأكسد خطياً الصوديوم (Na) والبوتاسيوم (K) ولها نسبة حجم الاوكسيد/ حجم المعدن اقل من الواحد .

اما المعادن مثل Ta (التنتالوم) و Nb (النايوبيوم) فهي تتأكسد خطياً رغم ان لها نسبة حجم الاوكسيد/حجم المعدن اكبر من الواحد^(٣١,٣٢,٣٦) .

(٢) قانون القطع المكافئ: Parabolic Law

اوضح العالم واكنر (Wagner) ان معدلات نمو الاوكسيد للمعادن النقية يتحكم بها الانتشار الايوني (Ionic Diffusion) يجب ان يخضع لقانون القطع المكافئ التي :

$$W^2 = K_p \times t + C \quad \dots\dots(٢-١٤)$$

ان الالية التي تنمو بها طبقة الاوكسيد في هذه الحالة تتم اما بانتشار أيونات المعدن الى الخارج على السطح البيئي (هواء/أوكسيد) او انتشار أيونات الاوكسجين الى الداخل على السطح البيئي (معدن/اوكسيد) ولان طبقة الاوكسيد تكون عائقاً لانتشار الايونات لذا فان معدل النمو لطبقة الاوكسيد تتناسب عكسياً مع سمك الاوكسيد^(١٧,٢٥) .

هذا القانون ينطبق على المعادن التي تكون فيها طبقة الاوكسيد سميكة وملتصقة وغير مسامية مثل النحاس ، النيكل ، الكوبلت والحديد^(١٧,٢٥) .

(٣) القانون اللوغارتمي Logarithmic Law

اغلب اكاسيد المعادن الحامية ينطبق عليها القانون اللوغارتمي المتمثل بالعلاقة الاتية :

$$W = k_e \log(A \times t + B) \quad \dots\dots(٢-١٥)$$

ان بعض المعادن لها معدل نمو ابتدائي عالٍ لطبقة الاوكسيد ، لكن المعدل ينخفض وقد يصل الى الصفر بدرجة حرارة اقل من (٥٠ °C) كما في الالمنيوم وكثير من المعادن التي لها طبقة اوكسيد بدرجات الحرارة المنخفضة ، حيث تبدي هذه الطبقة مقاومة كهربائية عالية تزداد بزيادة سمكها واخيراً يتوقف سريان الالكترونات من المعدن الى السطح البيئي (هواء/اوكسيد) مثل هذه المواد لها معدل نمو لوغارتمي^(١٧,٢٥) .

وعموما فان معدلات النمو حسب القانون اللوغارتمي تنتج طبقة اوكسيدية رقيقة وحامية وتوجد تفسيرات كثيرة لهذه الالية أكثرها قبولا تؤكد على ان التأكسد ينشا بتأثير المجالات الكهربائية داخل طبقات الاوكسيد الرقيقة وبمساعدة انتقال الايونات عبر القشرة الاوكسيدية^(٣١) .
ومن العناصر التي تتأكسد لوغارتميا عند درجات الحرارة المنخفضة هي الالمنيوم ، النحاس والحديد .

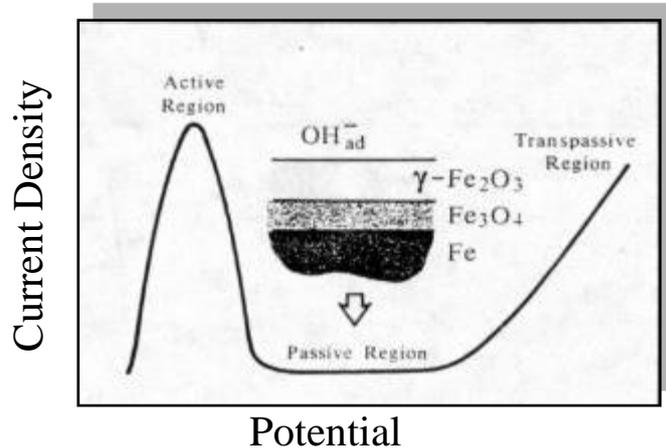
(٤) القانون التكعيبي Cubic Law

$$W^3 = K_c \times t + D \quad \dots\dots(٢-١٦)$$

ينحصر هذا القانون بين معدلات التاكسد التي ينطبق عليها القانون اللوغارتمي وتلك التي ينطبق عليها قانون القطع المكافئ في مجالات محدودة من درجات الحرارة ، ويعد الزركونيوم (Zr) ، من العناصر التي تتأكسد بهذا الأسلوب^(٢٥,٣١) .

٢-٧-١-٢ الأكاسيد المتكونة خلال التفاعلات الكيميائية (الخمود) Passivity

ان بعض السبائك ، ومنها الصلب المقاوم للصدأ لها القابلية على تشكيل غشاء رقيق واقى من الاوكسيد يلتصق بسطحها التصاقا قويا ، وذلك عندما تستعمل في أوساط مؤكسدة مثل حامض النتريك . وتعرف السبيكة عند الحالة هذه بأنها أصبحت خامدة (سالبة) (Passive) أي ان مقاومتها للتآكل قد ازدادت زيادة كبيرة في هذه الأوساط المؤكسدة . ولكن هذا الغشاء لا يقي السبيكة وقاية كافية فيما اذا استعملت بعد ذلك في أوساط اقل أكسدة مثل حامض الهيدروكلوريك او الكبريتيك^(١٥) . ويمكن توضيح ظاهرة الخمود في الشكل (٢-١٢)^(٣٧,٣٨) .



شكل (٢-١٢) : يوضح ظاهرة الخمود^(٣٧,٣٨).

٣-٧-١-٣ أكاسيد المتكونة خلال التفاعلات الكهروكيميائية (الانودة): Anodising

يمتاز الالمنيوم بمقاومة جيدة للتآكل ، وذلك يعود الى الغشاء الصلب من الاوكسيد ، الذي يلتصق بصورة طبيعية بسطحه والذي يكون قابل للالتئام الذاتي (self-healing). الغاية من عملية الانودة (anodising) هو زيادة سمك هذا الغشاء ويتم هذا بواسطة جعل القطعة انودا في الكتروليت من اما حامض الكروميك او حامض الكبريتيك او حامض الاوكساليك . اما الكاثود فهو اما صلبا مقاوما للصدأ او رصاص . ان سمك طبقة الاوكسيد المتكونة يعتمد على نوع عملية الانودة ، فالطريقة التي تستخدم حامض الكبريتيك ، تعطي غشاء ذي سمك قليل وذو صلادة جيدة^(١٥,٣٩) .

ان سطح القطعة المطلية بالانودة ، يمكن تلوينها وذلك بتغطيسها في محلول يحتوي على أصباغ مناسبة كما في الشكل (٢-١٣)^(٤٠) . ان ختم (Sealing) سطح طبقة الانودة ، يعتبر ضروريا لتحسين مقاومة التآكل وقيمة الصلادة ويكون ذلك بتغطيس القطعة (بعد اتمام عملية الانودة) في ماء مقطر مغلي لمدة ٢٠ دقيقة^(١٥,٣٩) .

أن الغشاء الذي له سمك قدرة (٠.٠٥mm) تقريبا ، يمتاز بصلادة عالية ويستعمل للأغراض التي تتطلب مقاومة جيدة . ولكي يتكون مثل هذا الغشاء السميك يجب الإبقاء على درجة حرارة واطئة خلال إجراء عملية الانودة وذلك للإبقاء على مقاومة كهربائية واطئة للحوض ويتم ذلك عادة بطريقة التبريد (Cooling)^(١٥) .



شكل (٢-١٣) : يوضح أسطح القطع المؤكسدة بالانودة بعد تلوينها وذلك بتغطيسها في محلول يحتوي على أصباغ^(٤٠) .

٢-٧-١-٤ الطريقة العالمية لتسويد الفولاذ Blacking of Steel

ان الطريقة العالمية لتسويد الفولاذ الكربوني تتم بشروط قاسية فبعد تنظيف الجزء بشكل جيد من الأتربة والصدأ بغمر الجزء في حوض الأكسدة المتكون من :-
 ٧٥٠ غم/لتر هيدروكسيد الصوديوم.
 ٢٥٠ غم/لتر نترات الصوديوم.
 ١٥٠ غم/لتر نترت الصوديوم.
 محلول الأكسدة يغلي بدرجة (١٤٠ °C) ولمدة (١٥ min.) .

في هذه العملية يتحول الحديد على سطح الفولاذ الى هيدروكسيد الحديدوز ويتأكسد هذا الهيدروكسيد بفعل الاوكسجين المتحرر من النترات الى اوكسيد الحديدك ويختزل قسم منه بنترت الصوديوم المتكون فيتحول اوكسيد الحديدك الى اوكسيد الحديد المغناطيسي الأسود وتسمى هذه الطريقة بطريقة تسويد الفولاذ^(٣) ، الشكل (٢-١٤) يوضح الأجزاء الميكانيكية التي يتم تسويدها بهذه الطريقة^(٤) .



شكل (٢-١٤) : يوضح الأجزاء الميكانيكية التي يتم تسويدها بطريقة تسويد الفولاذ^(٤) .

٢-٨ الخواص الطبيعية لمادة الهيدرازين Natural Properties of Hydrazine

٢-٨-١ مادة الهيدرازين المائية : $N_2H_4 \cdot H_2O$

ان مادة الهيدرازين المائية سائل عديم اللون رائق ، وله رائحة شبيهه برائحة الامونيا ويمتزج الهيدرازين تماما مع الماء والكحول المثيلي^(٧) .

٢-٨-٢ الخواص الفيزيائية والثرموديناميكية لمادة الهيدرازين
Physical and Thermodynamic Properties of Hydrazine (٣,٤٣,٤٤,٤٢):

يمكن توضيح الخواص الفيزيائية والثرموديناميكية لمادة الهيدرازين في الجدولين (٢-١) و(٢-٢) التاليين:

جدول (٢-١) يوضح الخواص الفيزيائية لمادة الهيدرازين المائية.

الخاصية	الوحدات	القيمة
الوزن الجزيئي	g/mol	٥٠.٠٦
الكثافة بدرجة ٢٥ °C	g/cm ^٣	١.٠٣٢
اللزوجة بدرجة ٢٥°C	—	١.٥
درجة الانجماد	°C	-٥١
درجة الغليان عند ٧٦٠ ملم زئبق	°C	١٢٠.١
درجة الوميض (مفتوح)	°C	٧٢
درجة الاشتعال (مفتوح)	°C	٧٤
معامل الانكسار بدرجة ٢٥°C	—	١.٤٢٨
عزم ثنائي القطب	Debye	١.٣٥

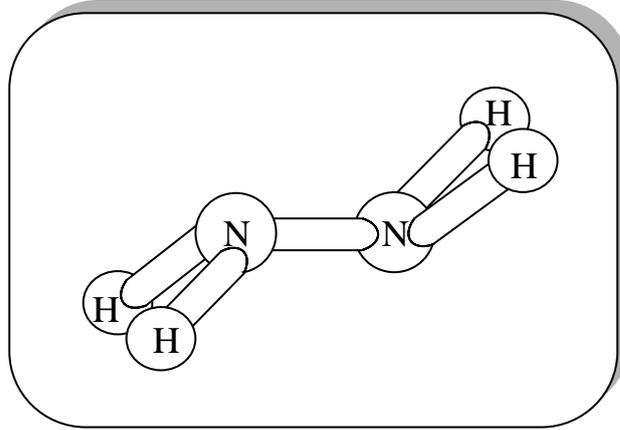
جدول (٢-٢) يوضح الخواص الثرموديناميكية لمادة الهيدرازين عند درجة حرارة ٢٩٨K.

الخاصية	الوحدات	القيمة
انثالبية التكوين $\Delta_f H^\circ$	kJ mol ^{-١}	٥٠.٦٣
طاقة كبس للتكوين $\Delta_f G^\circ$	kJ mol ^{-١}	١٤٩.٤٣
انتروبي التكوين S°	J K ^{-١} mol ^{-١}	١٢١.٢١
السعة الحرارية المولية للتكوين $C_{p,m}$	J K ^{-١} mol ^{-١}	١٣٩.٣

أن الانتالبية والطاقة الحرة لتكوين الهيدرازين موجبة وهذا يعني انه غير مستقر من الناحية الترموديناميكية .

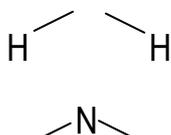
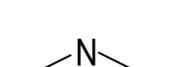
Hydrazine Structure : ٣-٨-٢ تركيب الهيدرازين:

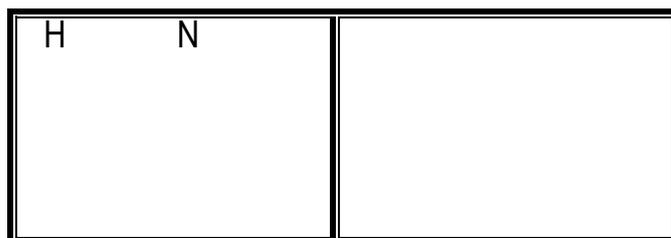
بسبب وجود أزواج منفردة من الالكترونات على ذرتي النيتروجين يتخذ الهيدرازين الشكل الزاوي الشبيه بتركيب جزيئة بيروكسيد الهيدروجين وعليه ان هذه الجزيئة غير متناظرة (asymmetric) . ان ذرة النيتروجين في هذه الجزيئة ذو تكافؤ (-٢) ولها القابلية على منح الكترنين الى نظام اخر له القابلية على اكتساب هذه الالكترونات كما هو الحال في الامونيا لذلك يعتبر الهيدرازين مركب قاعدي لكنه اقل قاعدية من الامونيا . ويبين الشكل (٢-١٢) تركيب الهيدرازين (٧,٤٣,٤٥):



شكل (٢-١٢): يوضح تركيب جزيئة الهيدرازين (٤٢) .

الجدول (٢-٣): يوضح طول الاصرة المتكونة بين ذرات جزيئة الهيدرازين (٤٣) .

نوع الارتباط	طول الاصرة
N—H	$1.04 \overset{\circ}{\text{A}}$
N—N	$1.57 \overset{\circ}{\text{A}}$
 N	$1.08 \overset{\circ}{\text{A}}$
 N	$1.08 \overset{\circ}{\text{A}}$



ويعتقد أن ذرة الهيدروجين تتخذ ترتيبا اخرقا (gauche) والاصرة N—N

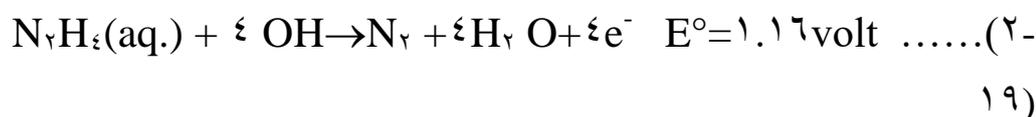
تكون قصيرة في أملاح الهيدرازين ، اذ يبلغ طولها $1.4 \overset{0}{\text{Å}}$ في كبريتات الهيدرازين $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$. اما في الهيدرازين نفسه تكون أطول ويعزى ذلك الى التنافر الموجود بين أزواج الالكترونات المنفردة . وان ارتباط الهيدروجين يقلل من هذا التنافر وذلك لان التنافر بين أزواج الالكترونات المرتبطة هو اقل من التنافر بين أزواج الالكترونات المنفردة ^(٤٣,٤٤) .

٢-٨-٤ الخصائص الكيميائية لمادة الهيدرازين: Chemical Properties of Hydrazine

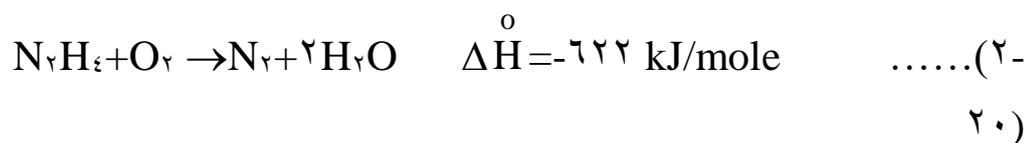
تكوين الهيدرازين كمركب ماص للحرارة (Endothermic) ولا يستطيع أن يقاوم التجزؤ الى النيتروجين والهيدروجين او الى النيتروجين و الامونيا ^(٤٣,٤٦) .



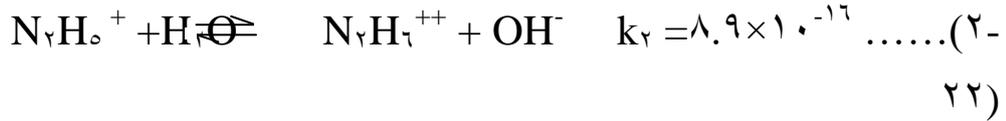
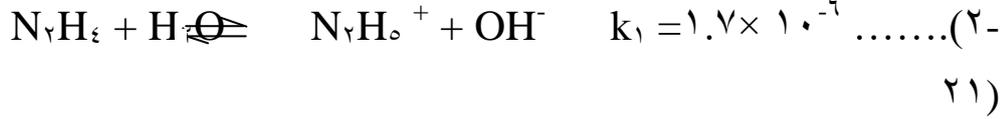
كما ان مادة الهيدرازين لها القابلية على تكوين مركبات تناسقية معقدة مع حوامض لويس وأيونات المعدن ، ويعتبر الهيدرازين كعامل مختزل قوي في محيط قاعدي ^(٧,٤٤) .



اما حرارة احتراقه الكاملة عالية جدا وتساوي (-622 kJ/mole) كما موضح في المعادلة التالية.



المحلول المائي للهيدرازين ذو قاعدية اقل من قاعدية الامونيا، وذرة النيتروجين الثانية في تفاعل (٢-٢٢) ذو قاعدية ضعيفة للغاية . وكما مبين في المعادلات التالية وعند درجة حرارة 25°C (٤٣،٤٧) .

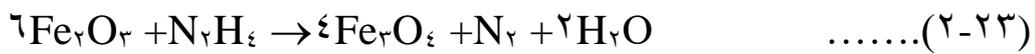


٢-٩ استخدامات الهيدرازين: Hydrazine Uses

١- استخدام الهيدرازين في المراجل البخارية^(٤):

يعد التآكل من المشاكل الخطيرة التي تهدد محطات توليد القدرة ، و يظهر في أماكن عديدة منها فمثلا يلاحظ تآكل بداية المرجل وأنظمة التكثيف . ويكون الفولاذ الكربوني مجموعة من مركبات الحديد غير المرغوب بها عند تأكله حيث تترسب على سطوح أنابيب أنظمة التكثيف مما يؤدي الى تكوين فجوات على تلك السطوح . وسبب ذلك التآكل هو الأوكسجين المذاب في الماء المستعمل كوسط لانتقال الحرارة في المرجل البخاري^(٤) .

في عام ١٩٧٣ قام الباحثان K.Natarajan & P.K.Mathur بدراسة قابلية الهيدرازين لوقاية المراجل البخارية لمحطات القدرة من مهاجمة الأوكسجين لها ، وذلك باستغلال قابلية الهيدرازين على اختزال أوكسيد الحديدك (Fe_2O_3) الى أوكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) ، حيث يعد هذا الأوكسيد مادة واقية لسطح المراجل البخارية من التآكل وتوضح التفاعلات الحاصلة في عملية الاختزال في التفاعلين ، تفاعل (٢-٢٠) السابق والتفاعل التالي^(٤):



٢- استخدام الهيدرازين كمثبط للتآكل^(٦،٧):

اظهر الهيدرازين قابلية عالية لوقاية قطعة من الفولاذ من التاكل في محلول (١٪) حامض الهيدروكلوريك (HCl) يحوي على (٠.٥٪) هيدرازين مائي (N₂H₄.H₂O) حيث ان الهيدرازين يستطيع مسك الحامض وعدم السماح له بمهاجمة المعدن كما موضح في التفاعلين التاليين^(٦) :



٢٥)

٣- استخدام الهيدرازين لتكوين سطوح خامدة على سطح الفولاذ^(٧):

استخدمت مادة الهيدرازين المائية لحماية السبائك الحديدية من التاكل ، فعند غمر قطعتين من الفولاذ أحدهما في ماء مقطر والأخرى في ماء مقطر حاوي على (٠.٥٪) هيدرازين مائي فقد لوحظ ظهور الصدأ على القطعة الأولى في اليوم الثاني ، بينما لم يظهر الصدأ على القطعة الثانية لمدة شهر تقريباً كما لم تتأثر هذه القطعة عند خروجها من الماء وتركها معرضة للجو وقد بدأ عليها طبقة رقيقة سوداء هي أوكسيد الحديد المغناطيسي وهو أوكسيد واقى لسطح الفولاذ . ان ذلك يعود الى امتصاص الهيدرازين على سطح الفولاذ فقام باختزال أوكسيد الحديد الموجود على سطح القطعة وكذلك قام بأكسدة الحديد الى أوكسيد الحديد المغناطيسي الواقى^(٧) .

٤ - استخدام الهيدرازين كمادة مختزله في الترسيب الكيميائي البخاري (CVD)^(٤٩) .

في عام ١٩٩٥ قام الباحثان Vogt KW .& Kohl PA بترسيب طبقة من زرنبيد الجاليوم (GaAs) على سطح معدن السيليكون (Si) بواسطة طريقة الترسيب الكيميائي البخاري (CVD) بمساعدة جزيئة الهيدرازين عند درجة حرارة ٢٠٠-٤٠٠°C مما يسبب تحلل الهيدرازين وكما موضح في التفاعلين ، تفاعل (٢-١٨) السابق والتفاعل التالي^(٤٩):



خلال التفاعلات السابقة يسبب تحرر النيتروجين الذري الذي يتغلغل خلال طبقة زرنبيد الجاليوم المترسبة فوق معدن السيليكون مما يسبب تكوين طبقة نتريد

الجاليوم الذي يكون ذا صلادة معتدلة نسبياً ويعود ذلك الى ان ذرات النتروجين تنتشر بسرعة وتتغلغل الى أعماق كبيرة داخل طبقة زرنبيد الجاليوم (GaAs) المترسبة على سطح السليكون (Si). ولا يتجاوز سمك أغشية نتريد

الجاليوم الأولية المتكون خلال عملية النترية (10 Å) (٤٩).

٥- إضافة الهيدرازين الى الأصباغ (٧).

يستعمل صبغ الأساس في تغطية السطوح قبل صبغها بالصبغ النهائي وذلك لغرض زيادة التصاق الصبغ النهائي والمحافظة على السطح من التاكل في حالة تقشر الطبقة الخارجية (الصبغ النهائي).

يعاني المستهلك من تكون طبقة متجلدة على سطح العلبة بعد فترة قصيرة من فتح العلبة وتركها مفتوحة سواء استعملت أم لم تستعمل ، لذا يستوجب إزالة الطبقة المتجلدة هذه عن السطح لغرض إعادة الاستعمال او اعتبار العلبة تالفة ، مما يؤدي الى خسائر اقتصادية كبيرة خاصة في المعامل الإنتاجية التي تعتمد هذا النوع من الصبغ في صبغ منتجاتها كمرحلة أولية (٧).

أضيفت مادة الهيدرازين المائي الى نوعين من صبغ الأساس (أوكسيد الحديد الأحمر و أوكسيد الرصاص الأحمر) وكما يلي (٧).

◆ أوكسيد الحديد الأحمر :

- فتحت علبة (١ لتر) وتركت مفتوحة فلو حظ تكون طبقة متجلدة على السطح خلال (٦ ساعات) في طبقة الزيت المنفصلة عن الصبغ .
- وزنت علبة ثانية (١ لتر) أضيفت لها هيدرازين مائي بنسبة (٠.٢٥ مل) لكل (١٠٠ غرام) صبغ ، مع رج قوي وتركت العلبة مفتوحة ومعرضة للجو ، فلو حظ تكون فقاعات هوائية قليلة نتيجة التفاعل بين الهيدرازين المائي والصبغ وبالتالي تحرر غاز النتروجين ، وعند مراقبة النموذج يومياً لوحظ بقاءه متجانساً لمدة تزيد عن (٢٠ يوم) ولم يحدث به (Settling) . وان طبقة الصبغ جيدة فيما عدا احتياجها الى فترة جفاف أطول (حوالي ٨ ساعات) مما في حالة

الصبغ بدون إضافة الهيدرازين المائي ، الا أن حالة الجفاف كانت بدرجة يمكن الصبغ بعدها بطبقة صبغ نهائية. أن الهيدرازين يعمل على تكوين الهيدروكسيد (OH) والذي يتفاعل مع أيونات الحديد في حالة حدوث التآكل مكونه طبقة خاملة على سطح الفولاذ يمنع استمرار التآكل وعلى هذا الاساس فأن الهيدرازين قد نقل صبغ أوكسيد الحديد الأحمر من صبغ نهائي الى صبغ أساس كفو^(٧).

◆◆ أوكسيد الرصاص الأحمر :

- عند ترك علبة الصبغ مكشوفة ومعرضة للجو ، يكتسي سطح الصبغ بطبقة متجلدة بعد مرور (٦ ساعات) .
- أضيفت نسبة (٠.٥ مل) هيدرازين مائي لكل (١٠٠ غرام) صبغ الى علبة كاملة (١ لتر) بعد وزنها، وتركت العلبة مفتوحة بعد خلطها، وتمت مراقبة التغيرات الحاصلة،فلو حظتكون فقاعات بكمية كبيرة نتيجة التفاعل الشديد بين الهيدرازين وصبغة أوكسيد الرصاص الأحمر وبالتالي تحرر غاز النتروجين، الا ان أل(Settling) الذي يحدث كان بدرجة يمكن إعادة مزج الصبغ بسهولة اكثر مما في الحالة التي ترافق الصبغ غير معاملة. كما ان العلبة تركت مكشوفة ومعرضة للجو فلم تظهر عليها الطبقة المتجلدة لفترة يوم واحد بسبب المهاجمة العنيفة من قبل الهيدرازين لهذه الصبغة بحيث ينتهي مفعولها بسرعة. أما في حالة غلق العلبة بعد الإضافة والمزج الجيد فلوحظ ان الغطاء فتح بعد مرور ساعة نتيجة تحرر غاز النتروجين الناتج من تفاعل الهيدرازين المائي مع حبيبات الصبغ^(٧).

كما استخدم الهيدرازين حديثاً في الاكساء التحويلي .

١-٩-٢ الاكساء التحويلي بالهيدرازين: Conversion Coating

by Hydrazine

تم حديثاً استخدام الهيدرازين في محاليل قاعدية وحامضية مائية للاكساء التحويلي لسبائك الحديد كطريقة جديدة وبسيطة عن الطريقة المعمول بها حالياً (الطريقة العالمية لتسويد الفولاذ) راجع الفقرة (٤-١-٧-٢). في ما يلي الأسلوب الذي أستخدم في هذا الاكساء :

٢-٩-١-١-١ المواد المستخدمة في الاكساء : Material Used in Coating

يمكن توضيح المواد لمستخدمة في عملية الاكساء كالآتي^(٣) :

- مادة الهيدرازين المائية
- حامض الهيدروكلوريك المركز
- حامض النتريك
- هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (٣٠ - ٣٥ %)
- هيدروكسيد الصوديوم الصلب
- الماء المقطر (ماء لاايوني)
- دهن محرك درجة ٢٠ مع كزاويل
- براغي وصامولات

٢-٩-١-٢ طريقة الاكساء : Coating Method

هنالك طريقتان للاكساء^(٣) :

الطريقة الأولى تتضمن :

١. تنظيف الأجزاء المراد اكسائها باستخدام الماء الحار ومسحوق التنظيف (detergent) لإزالة الأتربة والدهون.
٢. يعامل الجزء بحامض الهيدروكلوريك المعياري بتركيز % ٥٠-٤٠ وبدرجة حرارة الغرفة او أعلى بقليل ويستمر معاملة الجزء حتى يتغير لونه الى لون غامق.
٣. يغسل الجزء بالماء المقطر بصورة جيدة.
٤. يغمر الجزء بمحلول الاكسدة ويتكون من % ٢٠ هيدرازين مائي حجماً، % ١٥ هيدروكسيد الصوديوم (بتركيز % ٣٠-٣٥) حجماً وبدرجة حرارة ٩٠°C .
٥. تغسل الأجزاء بالماء المقطر وتجفف .
٦. تغمر في دهن خفيف درجة ٢٠ وبالإمكان تخفيفه بالكاز بنسبة ١:١.

الطريقة الثانية للاكساء تتضمن^(٣) :

١. تنظف الأجزاء كما في الطريقة الأولى.
٢. تعامل الأجزاء بحامض الهيدروكلوريك المعياري بتركيز % ٤٠-٥٠ ويضاف له قطرات من حامض النتريك بحدود % ١-٢ حجما ويضاف بشكل مخفف بحيث يظهر لون اصفر على المحلول وتفاعل معتدل على الجزء لحين تغيير لون الجزء الى لون رمادي - رصاصي .
٣. تغسل الأجزاء بالماء المقطر وتجفف.
٤. تغمر الأجزاء في محلول الاكساء ويتكون من :٣% حامض النتريك المركز حجما ،٢% هيدرازين مائي حجما . وتضاف المادتين بشكل مخفف لكل منهما منعاً من التفاعل الشديد في حالة كونهما مركزين ودرجة حرارة الغرفة او أعلى قليلا بحدود °C ٣٠ ويزمن لا يزيد عن (١٠ min) .
٥. تغسل الأجزاء بالماء المقطر وتجفف .
٦. تغمر في دهن خفيف .

Coating Mechanism by : **٣-٩-١-٣ الية الاكساء بالهيدرازين : Hydrazine**

بعد تنظيف الجزء بحامض الهيدروكلوريك فيكون سطح الفولاذ نظيفا وفعالا فعند غمره في محلول الاكساء القاعدي الحاوي على الهيدرازين (الطريقة الأولى) يهاجم المعدن من قبل هيدروكسيد الصوديوم وبوجود الهواء يتأكسد سطح الجزء الى أكسيد الحديد فيقوم الهيدرازين باختزاله الى أكسيد الحديدوز مكونا أكسيد الحديد المغناطيسي الأسود اللون . ان هذه الطريقة تحتاج الى تسخين ووقت كافيين لأكسدة سطح الفولاذ قبل اختزاله من قبل الهيدرازين^(٣) .

أن الخطوة الحاكمة في هذه الطريقة هي^(٤٥) :



ويبدو ان هذا التفاعل بطيء جدا بسبب أن الهيدرازين يعتبر قانصا للأوكسجين لذا يستخدم في المراجل البخارية لمنع مهاجمة الاوكسجين للمراجل تلافيا لتآكل المرجل كما مبين في التفاعل (٢-٢٠) السابق^(٤٤,٤٨) .

لذا ان هذا التفاعل تنافسي لتفاعل أكسدة هيدروكسيد الحديدوز وبالتالي فان أكسدة الحديد Fe^{+3} بطيئة وتحتاج الى طاقة ومن هذا فان المحلول يحتاج الى درجة حرارة عالية ووقت قد يصل الى (٣٠ min.) اوا كثر الا ان النتائج جيدة من ناحية التصاق الاوكسيد ولونه وثباته مع الزمن . ان إضافة مادة مؤكسدة (لتعجل من أكسدة الحديد) الى المحلول نتوقع ان تهاجم من قبل الهيدرازين كونه عامل مختزل قوي في المحيط القاعدي كما في التفاعل (١٩-٢) السابق (٣) :

بسبب الصعوبات في الطريقة الأولى من درجة الحرارة العالية والوقت الطويل اتجهنا الى الطريقة الثانية الاكسدة في محيط حامضي فعند معاملة الجزء بحامض الهيدروكلوريك المضاف له حامض النتريك بمقدار % ١ حجما نلاحظ ان الجزء يبدأ بتغيير لونه الى اللون الرصاصي-الرمادي والتفاعل واضح على الجزء بينما نلاحظ تلون المحلول باللون الأصفر الفاتح لتحرر ثاني أوكسيد النتروجين من تحلل حامض النتريك وهذا يعني ان سطح الجزء قد تأكسد الى أوكسيد الحديد $\alpha-Fe_2O_3$ ذا اللون الرصاصي بعد ذلك يغسل الجزء بالماء المقطر جيدا ويغمر في محلول الاكسء الحامضي فنلاحظ تفاعل شديد مصحوب بتغير لون الجزء الى اللون الأسود خلال دقائق قليلة وبسهولة وعند درجة حرارة الغرفة حيث يبدو أن تكون أوكسيد الحديد يك يستمر بفعل حامض النتريك في هذا المحلول بينما يقوم الهيدرازين باختزاله جزئيا مكونا أوكسيد الحديد المغناطيسي (٣) .

٢-١٠ الطيفيات Spectroscopic Studies

هي تقنية تستعمل لقياس امتصاص الطيف وتشمل الطيفيات قياس امتصاص وانبعث الأشعة من قبل المواد واستخدمت هذه التقنية للحصول على معلومات حول تركيب المواد ونشاطها الامتصاصي والانبعث (٥١،٥٢) .
ومن الممكن ان تعرف الطيفيات بأنها وسائل توضح طبيعة المعدن معتمدة أساساً على تداخل الاشعاعات الكهرومغناطيسية (٥٢) .

ان أجهزة الـ (Spectrophotometer) هي أجهزة ضوئية طيفية تعين شدة الامتصاص عند طول موجي معين او اكثر من طول موجي . ويمكن ان تنظم هذه الأجهزة لتحديد النفاذية ، الانعكاسية ، والامتصاصية^(٥٣,٥٤) .

ان مطياف (لامدا-٩) يجهز الاشعاعات (فوق البنفسجية/ مرئية/ قريبة من الاشعة تحت الحمراء) (Near infrared /Vissible /Ultraviolet) (Lambda) (٩) يعد واحدا من الأجهزة المهمة المستخدمة في هذا المجال . وهو مزدوج الحزمة ، يضم حاسبة مجهرية وشاشة عرض ومنظومة ضوئية ذات كفاءة عالية ونتيجة لمداه الموجي البالغ ($0.18-3.2 \mu m$) . اصبح هذا الجهاز ملائما في أبحاث الطاقة الشمسية . لانه يعمل على قياس النفاذية ، الامتصاصية ، الانعكاسية ، تركيز المحلول ، لوغارتم الامتصاصية او لوغارتم معامل الامتصاص^(٥١) .

٢-١١ الصدمة الحرارية Thermal Shock

تحدث الصدمة الحرارية نتيجة التغير السريع في درجة الحرارة التي تسبب تغيرات في أبعاد القطعة المعدنية وتولد اجهادات حرارية (Thermal Stresses) . لا توجد مشكلة إذا تغيرت درجة حرارة كافة أبعاد القطعة ، غير ان المقاطع الرقيقة ومناطق الزوايا تميل لبلوغ درجة حرارة المحيط أسرع من الأجزاء الداخلية ، وعليه تحدث اجهادات متغيرة نتيجة تكرار تغيرات درجة الحرارة غير المنتظمة^(٥٥) .

من الممكن ان تحدث هذه الاجهادات (Stresses) فشلا يشابه فشل الكلال ويدعى في بعض الأحيان بالكلال الحراري (Thermal Fatigue) . ويعتمد حدوث الكلال الحراري على مقدار التغيرات الحرارية ، شكل الجزء ، والعديد من الخواص الفيزيائية ضمن هذه الخواص الموصلية الحرارية ، مقاومتي الشد والكلال ، والذي يتطلب ان تكون عاليتين للأداء الجيد ، ومن المرغوب فيه أيضا ان يكون التمدد الحراري ومعامل المرونة واطنين علما بان التمدد الحراري ومعامل المرونة لا

يتغيران جذرياً مع تغير التركيب الكيميائي والمعاملة الحرارية للعديد من السبائك^(٤٥,٥٣).

لا تتأثر الموصلية الحرارية بالمعاملة الحرارية وتتأثر قليلاً مع التركيب الكيميائي. تعد الصدمة الحرارية على العموم أكثر تعقيداً في المواد الالفلزية من المواد الفلزية بسبب رداءة الموصلية الحرارية والمطيلية للالفلزات^(٥٥).

1-1 المقدمة: Introduction

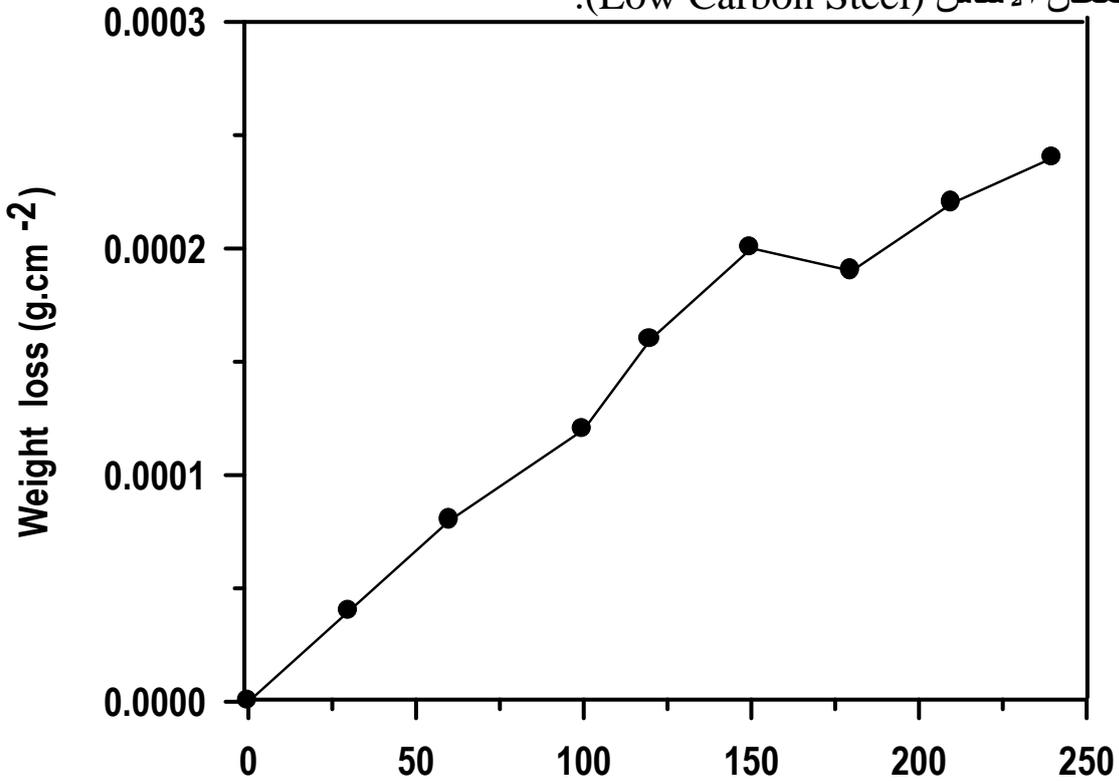
سنتناول في هذا الفصل الفقرات التالية :

- اختبارات التآكل: Corrosion Tests
- اختبارات الامتصاصية والنفذية والانعكاسية: Absorptivity, Transmissivity, and Reflectivity Tests
- اختبار الاستقرار الحرارية: Thermal Stability Tests
- اختبار الصدمة الحرارية: Thermal Shock Tests
- اختبار المقاومة الكهربائية: Electrical Resistance Tests
- اختبار الإذابة الانتقائية: Selective Leaching Tests
- الفحص المجهرى: Microstructure Tests

1-1-1 اختبارات التآكل Corrosion Tests

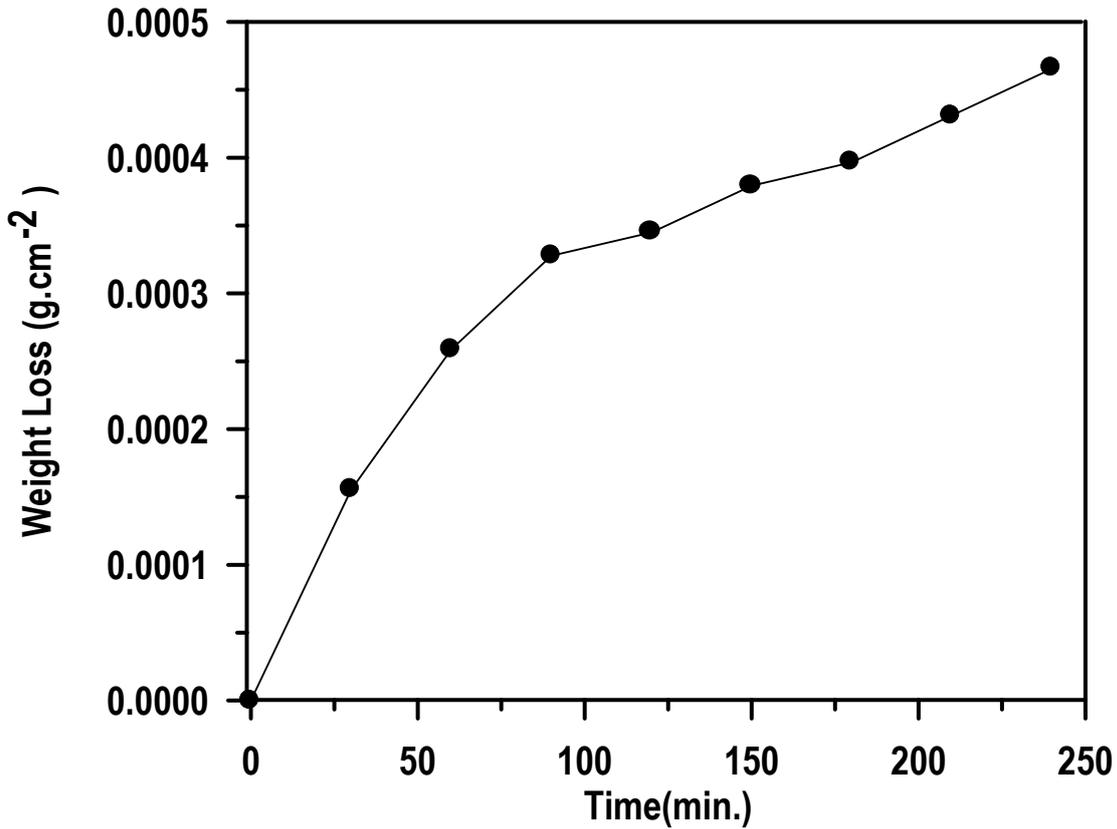
1-1-1-1 المحلول الحامضي Acid Solution

يتضمن هذا الاختبار طريقتين هما الغمر البسيط واستكمال تافل وفي كليهما تم استخدام حامض الهيدروكلوريك (3% HCl) حجما بدرجة حرارة الغرفة، فالشكل (1-4) بين تأثير فترة التعرض للمحلول الحامضي مقابل الوزن المفقود للمعدن الأساس (Low Carbon Steel).



شكل (1-4) : تأثير فترة (Time) من محلول (3% HCl) على الوزن المفقود لعينة الفولاذ منخفض الكربون (L.C.S).

الشكل (٤-٢) يبين نتائج الغمر البسيط لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء ألوأكسيدي (Fe_3O_4)، ويبدو واضحا فقدان بالوزن يزداد مع الزمن وكما موضح في الشكل:



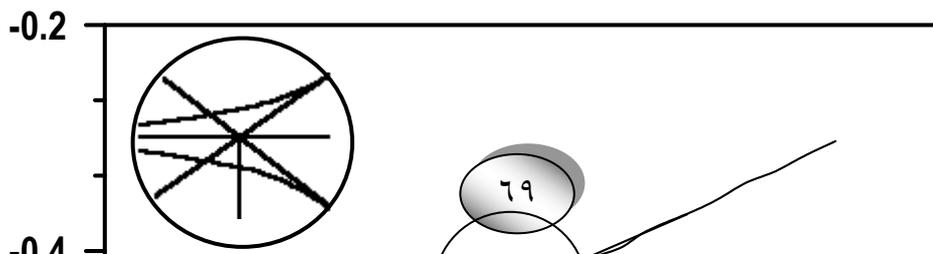
شكل (٤-٢) : تأثير فترة التعرض للمحلول (٣% HCl) على الوزن المفقود لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الأوكسيدي .

الطريقة الثانية: - في هذا الاختبار هي رسم منحنيات الاستقطاب (Polarization Curves) (استكمال تأفل) الذي تظهر نتائجه في الشكل (٤-٣) لعينة الفولاذ ، والشكل (٤-٤) لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الأوكسيدي باستخدام نفس المحلول والتركيز ودرجة الحرارة.

تم الحصول على قيم تيار التآكل عن طريق رسم مماسان لمنحنيا الاستقطاب الكاثودي والانودي وتسقيط نقطة التقاطع على إحداثيا كثافة التيار والجهد

المسلط، فكانت قيمة تيار التآكل لعينة الفولاذ ($I_{\text{corr}}=3.0 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$) بينما قيمته لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي ($I_{\text{corr}}=8.2 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$) أما قيمة جهد التآكل فكانت ($E_{\text{corr}}=-0.49 \text{ volt}$) لعينة الفولاذ وقيمتها ($E_{\text{corr}}=-0.44 \text{ volt}$) لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي .

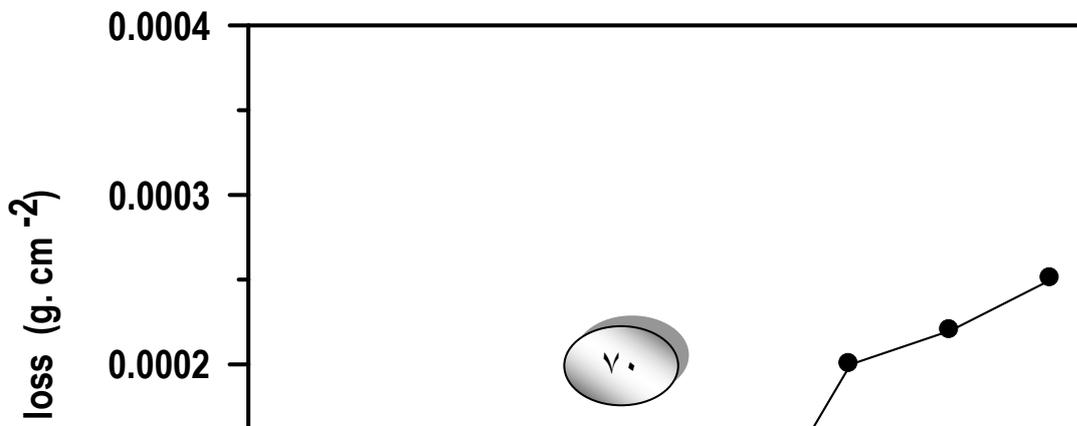
شكل (٣-٤) : منحنيات الاستقطاب لعينة الفولاذ منخفض الكربون في محلول (٣% HCl) .



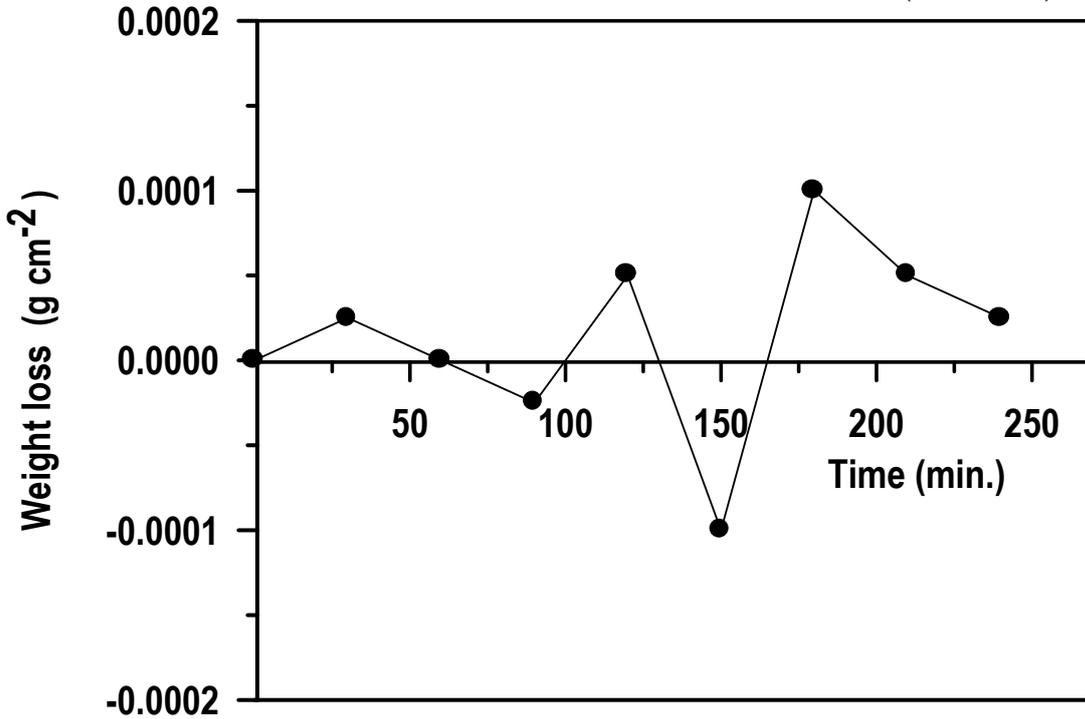
شكل (٤-٤) : منحنيات الاستقطاب لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي في محلول (٣% HCl) .

٤-١-١-٣ المحلول الملحي Salt Solution

جرى هذا الاختبار بطريقتين هما الغمر البسيط واستكمال تأفل وفي كليهما تم استخدام محلول ملحي (٣% NaCl) وزنا بدرجة حرارة الغرفة. الشكل (٤-٥) يعطي نتائج الغمر البسيط لعينة الفولاذ (Low Carbon Steel) (المعدن الأساس).



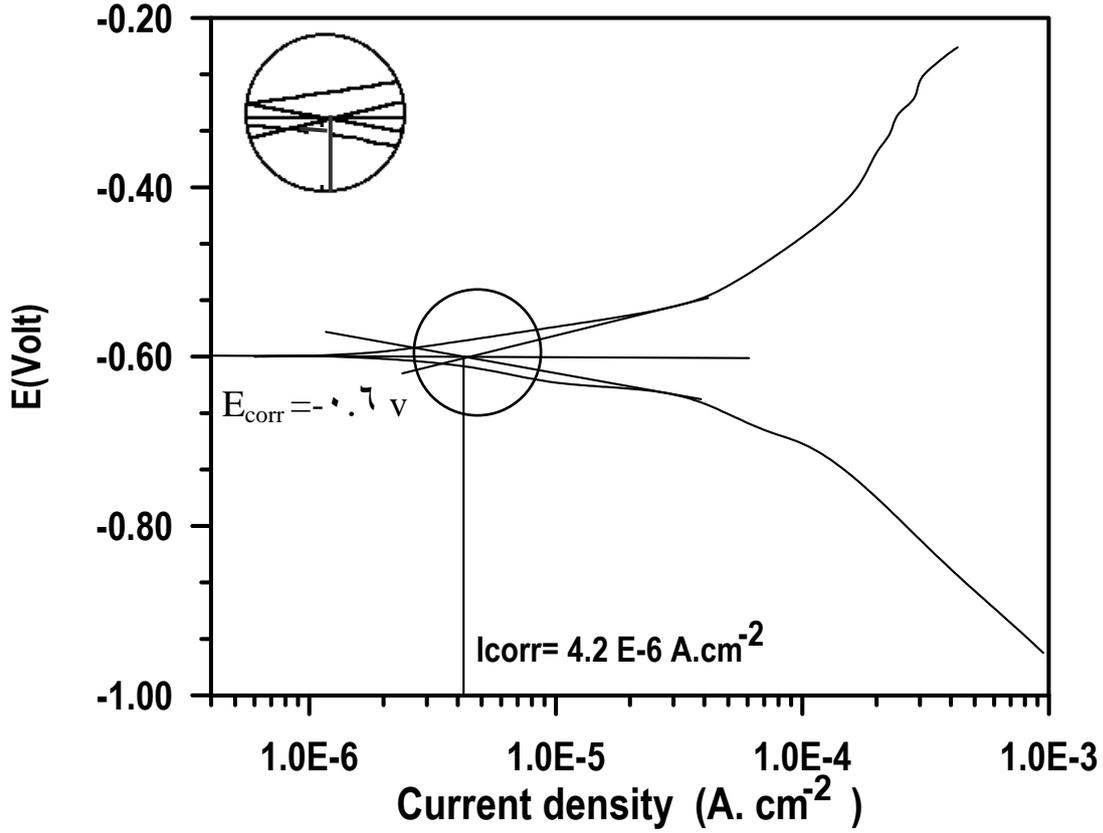
شكل (٤-٥): تأثير فترة التعرض لمحلول (٣% NaCl) على الوزن المفقود لعينة الفولاذ منخفض الكربون (L.C.S).
 الشكل (٤-٦) يبين نتائج اختبار الغمر البسيط لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي (Fe_3O_4)، ويبدو واضحا الفقدان بالوزن يزداد مع الوقت حتى زمن (٣٠ min.) بعدها يتذبذب الوزن المفقود حول محور الزمن.



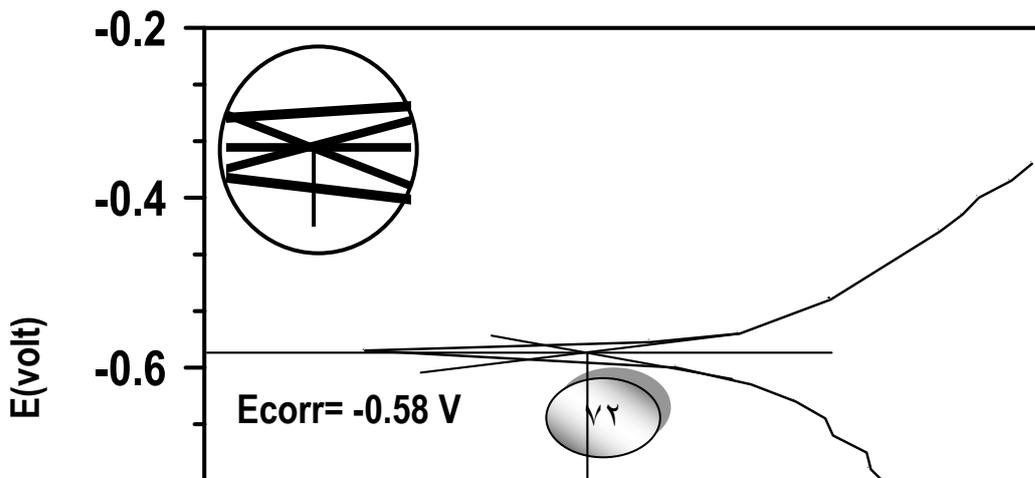
شكل (٤-٦): تأثير فترة التعرض لمحلول (٣% NaCl) على الوزن المفقود لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي .

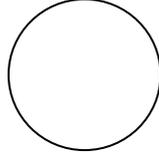
والشكل (٤-٨) لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي (Fe_3O_4)، وبالطريقة المذكورة نفسها في المحلول الحامضي نحصل على قيم تيار التآكل لعينة الفولاذ

بينما قيمته لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء
 الاوكسيدي ($I_{corr}=3.8E-6 A.cm^{-2}$) أما قيم جهد التآكل فكانت ($E_{corr}=-0.6$ volt)
 لعينة الفولاذ وقيمته ($E_{corr}=-0.58$ volt) لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء
 الاوكسيدي .



شكل (٤-٧) : منحنيات الاستقطاب لعينة الفولاذ منخفض الكربون
 في محلول
 (٣% NaCl) .

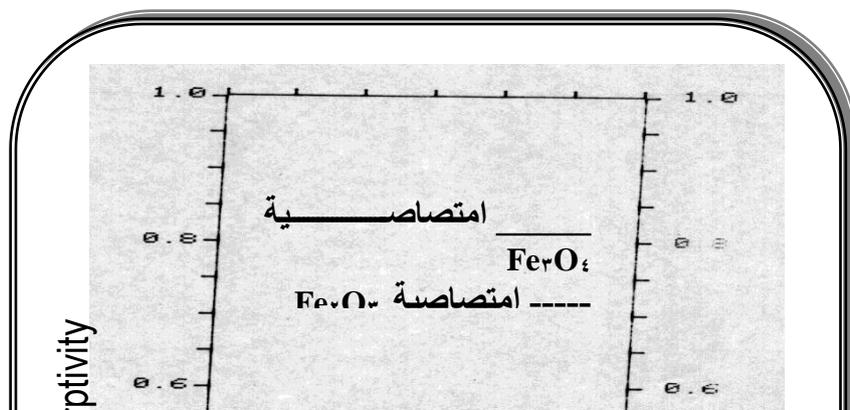




شكل (٤-٨) : منحنيات الاستقطاب لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي في محلول (٣% NaCl).

٤-١-٣ اختبار الامتصاصية والنفاذية Absorptivity and Transmissivity

الشكل (٤-٩) يبين قيم الامتصاصية لعينتين أحدهما عينة فولاذ متكون على سطحها أو أكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) والأخرى عينة فولاذ متكون على سطحها أو أكسيد الحديد (Fe_2O_3) ويتم تحديد قيم الامتصاصية عند الطول الموجي (800 \AA).

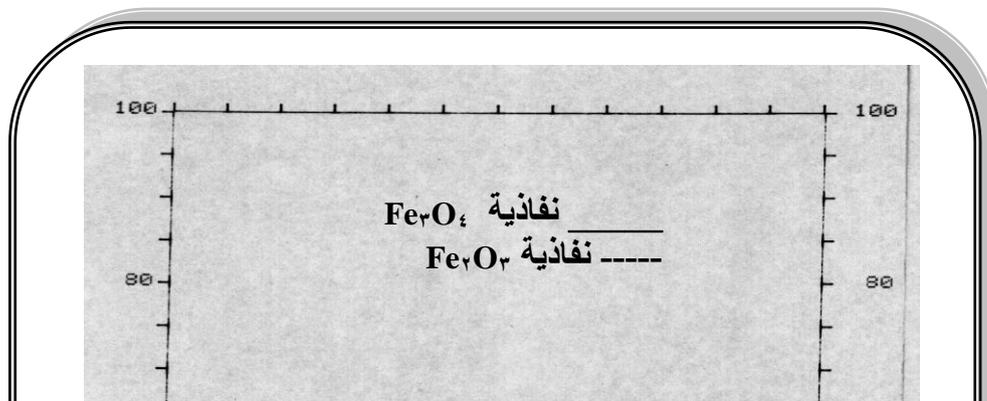


شكل (٤-٩): الامتصاصية لعينتي الفولاذ المتكون عليهما الاوكسيد الواقى
وأوكسيد الحديدك.

الجدول (٤-١) يبين قيم الامتصاصية للعينتين مأخوذة من
الشكل (٤-٩).

عينة متكون على سطحها %Fe ₂ O ₃	عينة متكون على سطحها %Fe ₂ O ₄	Absorptivity % at $\lambda = 800 \text{ \AA}$ الامتصاصية
٢٨	٤٨	

الشكل (٤.١٠) يبين قيم النفاذية للعينتين أحدهما عينة فولاذ متكون على
سطحها (Fe₂O₄) والأخرى عينة فولاذ متكون على سطحها (Fe₂O₃).



٣٠٠ ٥٠٠ ٧٠٠ ٨٠٠

شكل (٤-١٠) : النفاذية لعينتي الفولاذ المتكون عليهما الاوكسيد الواقى وأوكسيد الحديد
 الجدول (٤-٢) : يبين قيم النفاذية للعينتين مأخوذة من الشكل (٤-١٠).

عينة متكون على سطحها %Fe ₂ O ₃	عينة متكون على سطحها %Fe ₃ O ₄	Transmissivity % At λ = ٨٠٠ Å النفاذية
٧.٥	٢.٧٥	

اما قيم الانعكاسية فيمكن استخراجها من المعادلة التالية.

$$T\% + R\% + A\% = 100\% \quad \text{.....(٤-١)}$$

يمكن أيجاد قيم الانعكاسية للعينتين باستخدام نتائج الجدول (٤-١) والجدول (٤-٢).

جدول (٤-٣) يبين قيم الانعكاسية للعينتين المأخوذة من نتائج الجدول (٤-١)

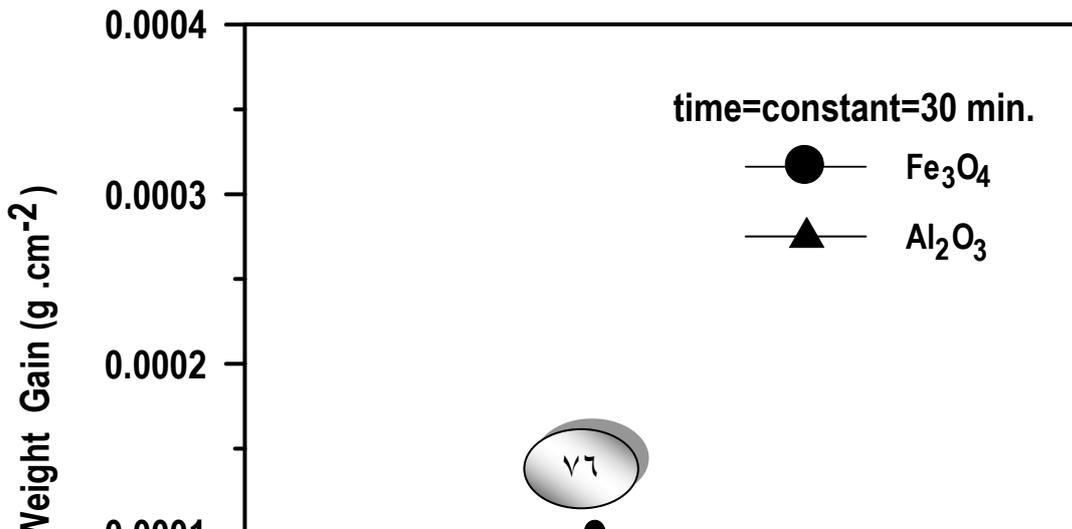
(١)، (٤-٢) على التوالي .

عينة متكون على سطحها % Fe ₂ O ₃	عينة متكون على سطحها %Fe ₃ O ₄	Reflectivity % At $\lambda = 800 \text{ \AA}$ الانعكاسية
٦٤.٥	٤٩.٢٥	

٤-١-٣ اختبار الاستقرار الحرارية Thermal Stability Test

يعد هذا الاختبار معيارا لمدى استقرار طبقة الاوكسيد المتكون على سطح كل من الفولاذ الكربوني وسبيكة الألمنيوم.

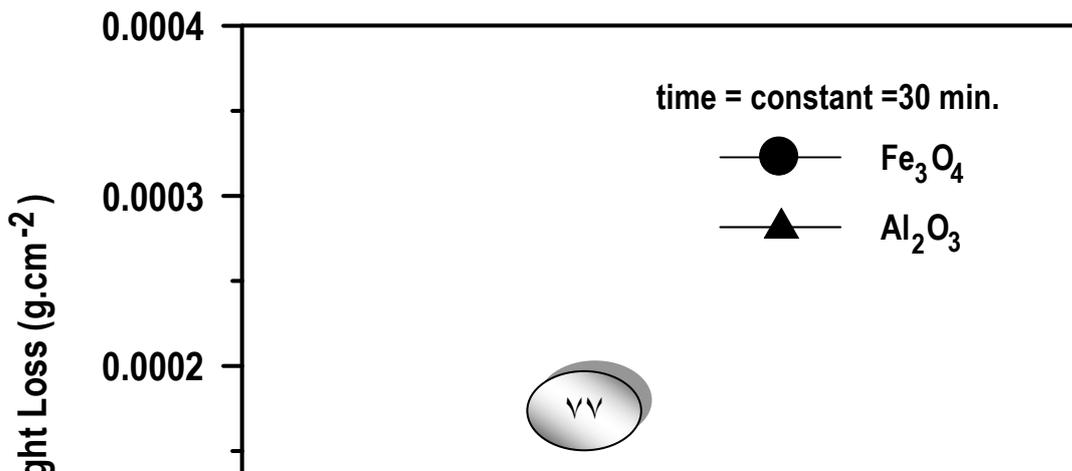
جرى هذا الاختبار لعينتين الأولى عينة فولاذ متكون على سطحها أوكسيد الحديد المغناطيسي (Fe₃O₄) والثانية عينة ألمنيوم متكون على سطحها أوكسيد الألمنيوم (Al₂O₃). ويبدو واضحا من الشكل (٤-١١) أن الاوكسيد المتكون على سطح الفولاذ الكربوني مستقر ويبدأ بالتأكسد في المدى الحراري (٢٥٠-٢٠٠ °C) مقارنة بالاوكسيد المتكون على سطح الألمنيوم والذي يكون مستقرا عند جميع درجات الحرارة .



شكل (٤-١١) : يبين سلوك الاستقرارية الحرارية لعينتي الفولاذ و الألمنيوم المتكون عليهما الغشاء الأوكسيدي .

٤-١-٤ اختبار الصدمة الحرارية Thermal Shock Test

يعد هذا الاختبار معيارا لمدى تلاصق طبقات الاوكسيد بالمعدن الأساس ومقياسا لمدى تقشر الاوكسيد (Spalling) وتكسره (Cracking).
جرى هذا الاختبار لعينتين الأولى عينة فولاذ متكون على سطحها أوكسيد الحديد المغناطيسي والأخرى عينة ألمنيوم متكون على سطحها أوكسيد الألمنيوم. ويبدو واضحا في الشكل (٤-١٢) الفقدان العالي بالوزن لعينة الفولاذ مقارنة مع عينة الألمنيوم المستقرة عند جميع الدرجات الحرارية، حيث أن عينة الألمنيوم المتكون على سطحها Al_2O_3 تبدي مقاومة أعلى للصدمة الحرارية من عينة الفولاذ الكربوني المتكون على سطحها Fe_3O_4 . وتميز اوكسيد الألمنيوم بخلوه من التقشر والتشقق.

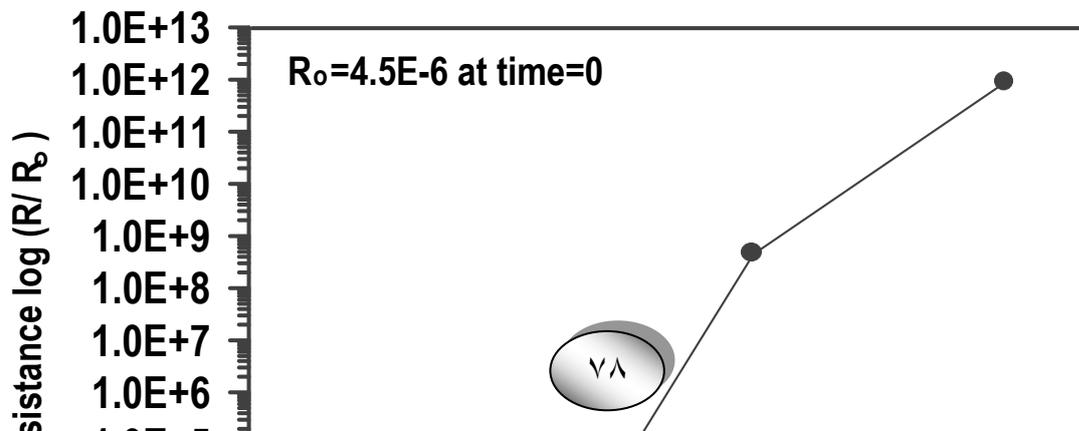


شكل (٤-١٢) : تأثير الصدمة الحرارية على الوزن المفقود لعينتي الفولاذ والألمنيوم المتكون عليهما الغشاء الأوكسيدي.

٤-١-٥ اختبار المقاومة الكهربائية Electrical Resistance Test

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

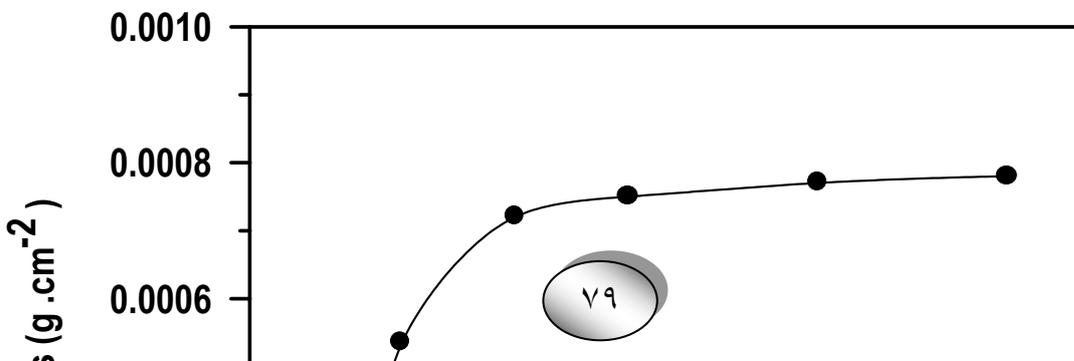
جرى هذا الاختبار لعينة الألمنيوم الخالي سطحها من الاوكسيد . ويبدو واضحا من الشكل (٤-١٣) أن المقاومة الكهربائية تزداد مع نمو طبقة الاوكسيد على سطح سبيكة الألمنيوم، حيث أن المقاومة الكهربائية تصبح عالية عندما يزداد نمو طبقة الاوكسيد مع الزمن.



شكل (٤-١٣) : يبين سلوك المقاومة الكهربائية لسطح سبيكة الألمنيوم مع الزمن .

٤-١-٦ اختبار الإذابة الانتقائية Selective Leaching Test

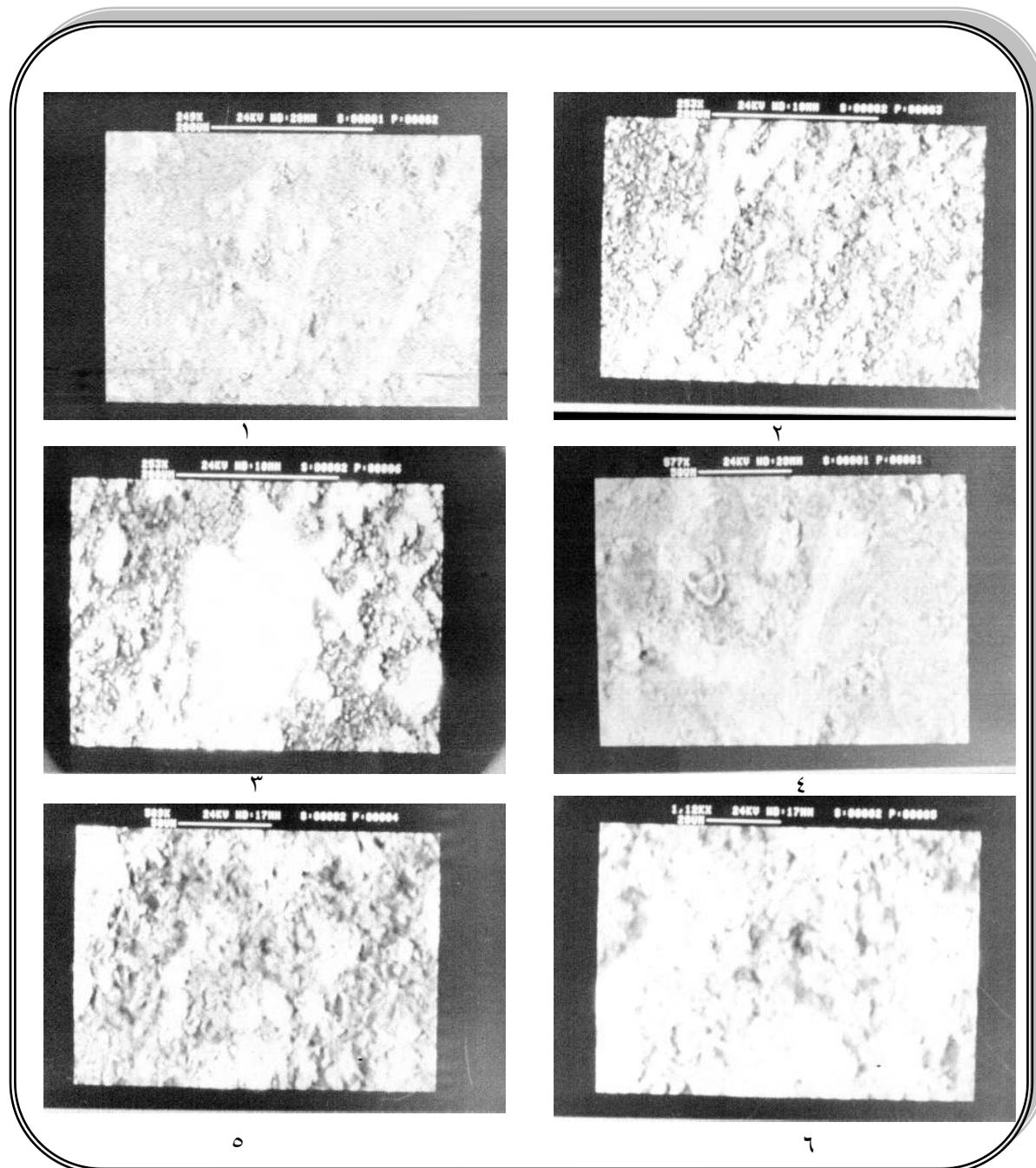
يعد هذا الاختبار معياراً لمدى إذابة الخارصين الموجود على سطح سبيكة البراص عند تفاعل سبيكة البراص مع بخار الهيدرازين. جرى هذا الاختبار لسبيكة البراص عند تفاعلها مع بخار الهيدرازين. ويبدو واضحاً من الشكل (٤-١٤) الفقدان بالوزن يزداد مع الوقت حتى زمن (٨hrs)، بعدها يستقر الفقدان بالوزن حتى نهاية الوقت (٢٠hrs).



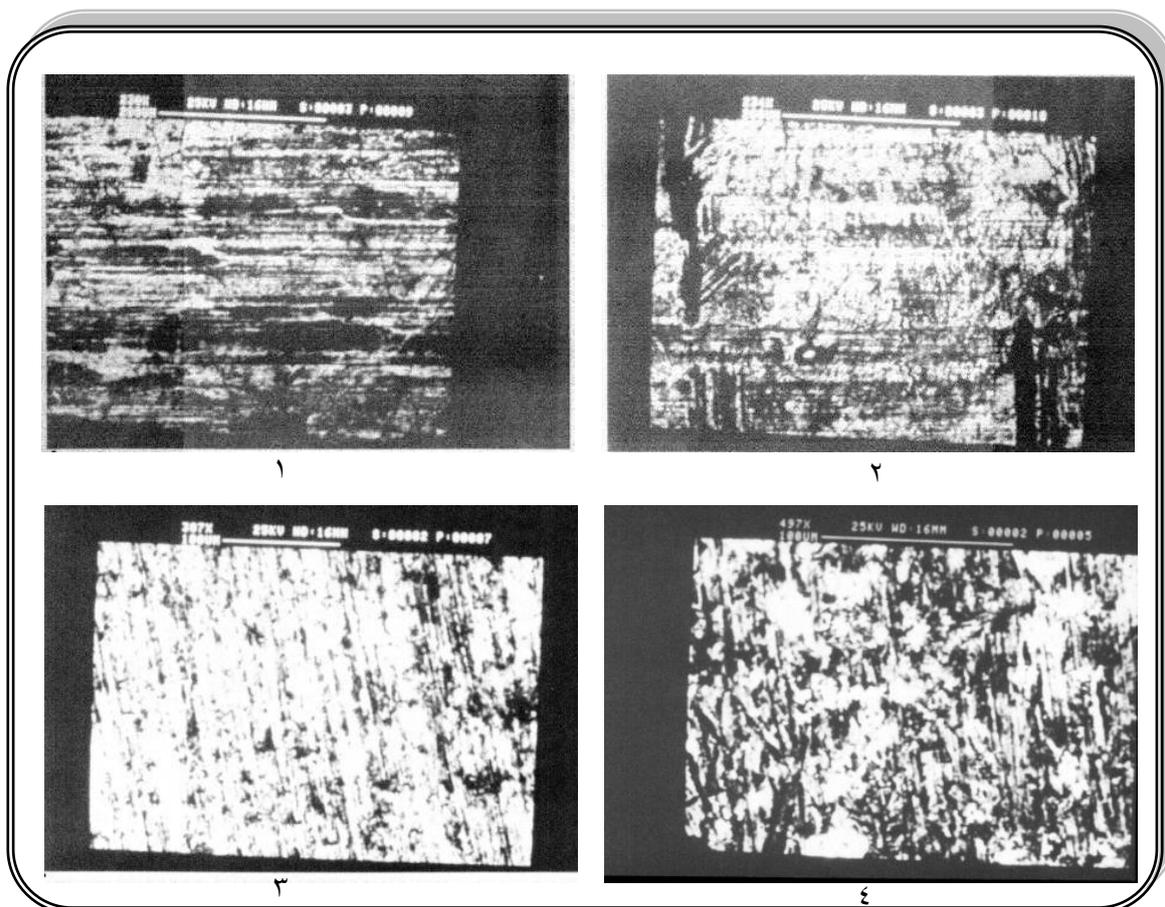
شكل (٤-١٤) : يبين سلوك الإذابة الانتقائية لسطح سبيكة البراص مع الزمن .

٤-١-٧ الفحص المجهرى Microstructure

الشكلان (٤-١٥) و(٤-١٦) يوضحان طبقة الاوكسيد الواقي على سطح الفولاذ الكربوني وطبقة الاوكسيد الواقي على سطح سبيكة الألمنيوم على التوالي عند قوة تكبير تتراوح بين (X ١٠٠٠ - X ٢٠٠)، ويبدو واضحا الفرق في طوبوغرافية السطح عند مناطق مختلفة لنفس العينة .



شكل (١٥-٤) : يوضح صور المجهر الإلكتروني الماسح لطوبوغرافية اوكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) .



شكل (١٦-٤) : يوضح صور المجهر الالكتروني الماسح لطوبوغرافية
أوكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) .

٣-١ المقدمة: Introduction

سنتناول في هذا الفصل الفقرات التالية :

- تهيئة النماذج [فولاذ منخفض الكربون ، سبيكة الألمنيوم G_٣/٥٠٥٢، سبيكة ألومنيوم مؤكسدة صناعياً، نحاس نقي ، سبيكة البراص] .
- تحضير سطوح العينات .
- الأجهزة المستخدمة في عملية الأكسدة .
- المواد المستخدمة في عملية الأكسدة .
- إجراء اختبارات شتى لتقييم الأداء .

٣-٢ المواد المستخدمة Materials Used

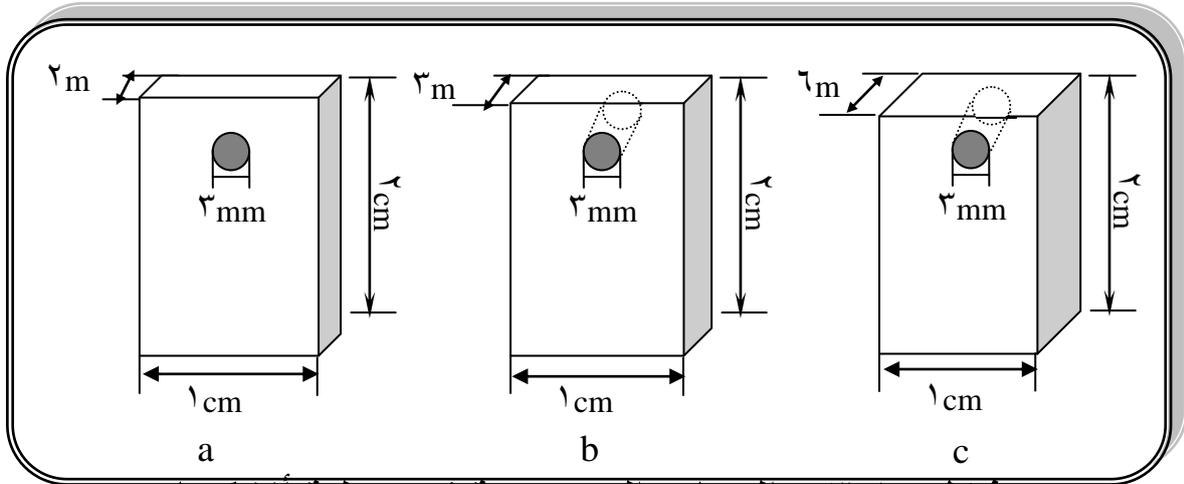
النماذج المستخدمة عبارة عن فولاذ كربوني وسبيكة ألومنيوم ونحاس نقي وسبيكة البراص مابين تكوينها الكيميائي في الجدول (٣-١) . حيث تم التحليل في الشركة العامة للصناعات الميكانيكية .

جدول (٣-١) : يوضح التكوين الكيميائي للنماذج المستخدمة .

المعدن	C	Cr	Ni	Si	Mn	Fe	Cu	Al	Sb	Zn	Pb	Sn	Mg
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
فولاذ	٠.١٢	٠.٠٤	—	٠.٠٩	٠.٥	٩٩.٢٥	—	—	—	—	—	—	—
ألومنيوم G _٣ /٥٠ ٥٢	—	٣٥	—	٠.٢٥	٠.١	٠.٤	٠.١	٩٥.٩	—	٠.١	—	—	٢.٨

—	٠.٠	١.٠	٣٤.٠	٠.٠	٠.٠	٦٣.٠	٠.١	٠.٠	—	٠.٠	—	—	براص
—	٠.٥	١.٠	٩	٢٦	٠.٢	٧٩	٣	٢	—	٠.٣	—	—	

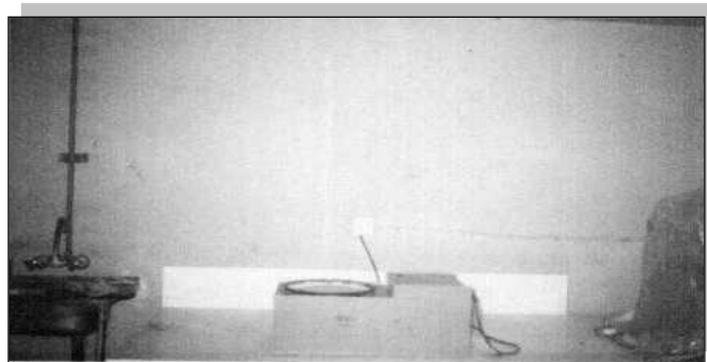
لقد تم تحضير العينات على هيئة قطع مستطيلة بأبعاد ($2 \times 1 \text{ cm}^2$) وبسمك يتراوح بين (1-6mm) . ولتوفير إمكانية تعليق النماذج تم أحداث ثقب فيها بقطر (3mm) والشكل (a,b,c) يوضح العينة المستخدمة في الأكساء .



شكل (٣-١): العينات المستخدمة في عملية الأكساء .

٣-٣ تحضير سطوح العينات Surface Preparation

تمت عمليات التنعيم (Grinding) بصورة كاملة وبالتدرج التالي ($220, 320, 400, 600, 800, 1000 \mu\text{m}$) . باستخدام جهاز التنعيم كما في



الشكل (٣-٢).

شكل (٣-٢) : جهاز التنعيم

وبعد انتهاء كل مرحلة كانت النماذج تغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف بعدها صقلت النماذج (Polishing) باستخدام جهاز الصقل كما في الشكل (٣-٣). ثم غسلت النماذج بالماء والكحول وجففت بتيار من الهواء الساخن وقد تم تنظيف السطوح بالمحاليل القاعدية والحامضية .



شكل (٣-٣) : جهاز الصقل

٣-٣-١ التنظيف بالمحلول القاعدي Alkaline Cleaning

جرى غمر العينات في محلول قاعدي (NaOH ١٠%) وزناً لمدة دقيقتين في درجة حرارة 75°C مع تحريك المحلول لإزالة الأتربة والدهون ، بعدها يجرى غسل النماذج في الماء المقطر وتجفف .

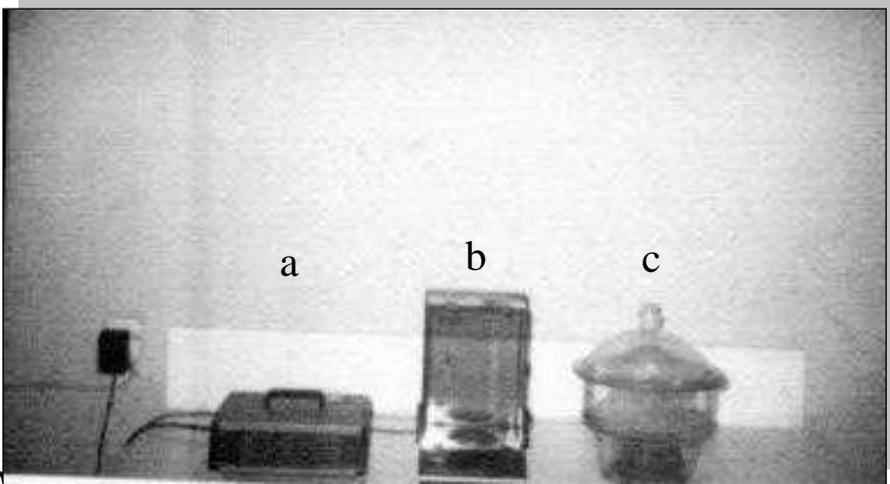
٣-٣-٢ التنظيف بالمحلول الحامضي Pickling

تمت المعاملة بالمحلول الحامضي (HCl) بتركيز % ٣٠ حجماً وبدرجة حرارة 25°C و لفترة دقيقتين لإزالة الأكاسيد . أعقبها غسل العينات في الماء المقطر والكحول ، ثم تجفيفها باستخدام مجفف كهربائي كما في الشكل (٣-٤ a) . بعد ذلك تم وزن العينات بميزان كهربائي حساس ألماني الصنع (Sartorius analytic Max. Load ٢٠٠ g) بدقة ($\pm 0.0001\text{g}$) كما مبين في الشكل (٣-٤ b) وبعد تسجيل وزن العينات تم وضعها في حافظة (Desiccator) لحمايتها من

الرطوبة المسببة للتآكل كما في الشكل (c ٤-٣) بالنسبة لنماذج الفولاذ الكربوني وسبيكة الألمنيوم.

أما نماذج سبيكة البراص تمت المعاملة بالمحلول الحامضي (H_2SO_4) بتركيز ١٠ % حجما وبدرجة حرارة $25^{\circ}C$ ولفترة دقيقتين لإزالة الاوكسيد المتكون على

سطح البراص . بعد ذلك تغسل العينة وتجفف وتوزن وتحفظ كما هو الحال في نماذج الفولاذ الكربوني . أما نماذج النحاس النقي تمت المعاملة بالمحلول الحامضي H_2SO_4 بتركيز ٥٠ % حجما وبدرجة حرارة $25^{\circ}C$ ولفترة دقيقتين لإزالة الاوكسيد المتكون على سطح النحاس . بعد ذلك تغسل العينة وتجفف وتوزن وتحفظ كما هو الحال في نماذج الفولاذ الكربوني .



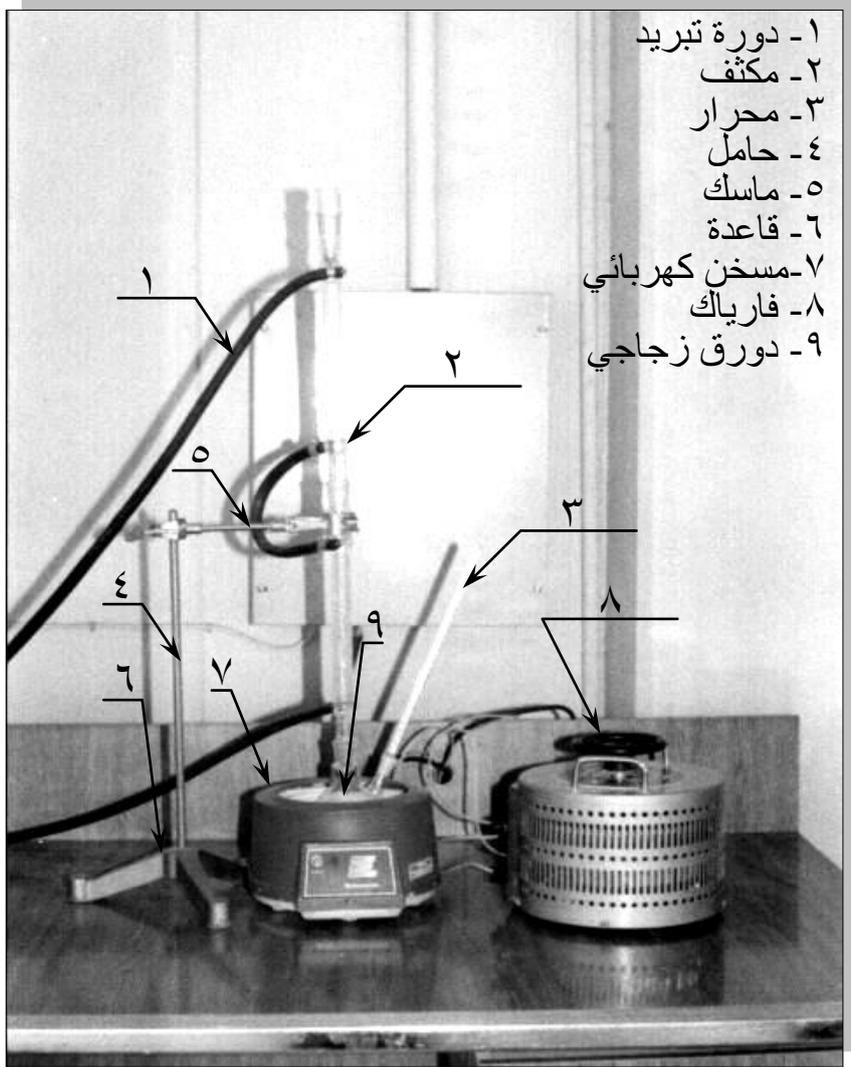
شكل (٤-٣): a- مجفف كهربائي ، b- ميزان كهربائي ، c- حاوية زجاجية .

٣-٤-١ مستلزمات عملية الأكساء Equipments for Coating Process

٣-٤-١-١ الأجهزة المستخدمة في عملية الأكساء:

الجهاز المستخدم لدراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح المعادن هو جهاز التقطير التجزيئي . يتكون الجهاز كما موضح في الشكل (٥-٣) من دورق

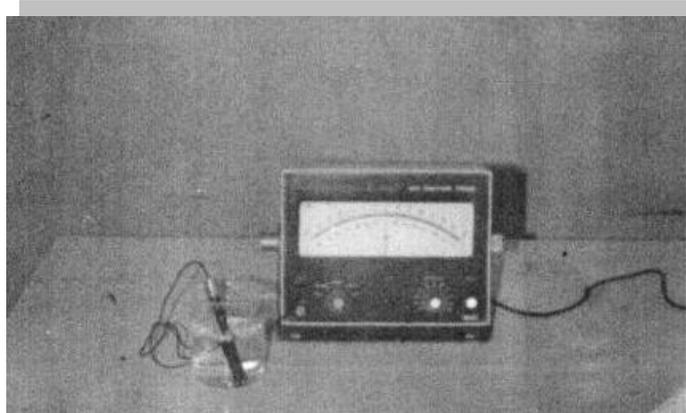
زجاجي ، ومكثف ومحرار ، يتم استخدام مسخن كهربائي (Heating Mantel) مربوط الى مجهز قدرة (فاريك) (Powerstat) لغليان مادة الهيدرازين . يبرد المكثف بدورة تبريد كما موضحة في الشكل (٣-٥) لكي نحافظ على كمية الهيدرازين من التبخر .



- ١- دورة تبريد
- ٢- مكثف
- ٣- محرار
- ٤- حامل
- ٥- ماسك
- ٦- قاعدة
- ٧- مسخن كهربائي
- ٨- فاريك
- ٩- دورق زجاجي

شكل (٣-٥): الجهاز المستخدم في عملية الاكساء .

حيث تم تعليق العينة بحامل (Hook) من النحاس وتنزل من أعلى المكثف الى المنطقة التي يتواجد بها بخار الهيدرازين . بحيث يحصل التفاعل بين سطح العينة والبخار المتولد . تقاس درجة الحموضة باستخدام جهاز (pH-meter) كما مبين في الشكل (٣-٦) .



شكل (٣-٦) : جهاز قياس الاس الهيدروجيني .
٣-٤-٣ المواد الكيميائية المستخدمة في عملية الأكساء :

الجدول (٣-٢) يوضح المواد المستخدمة في عملية الأكساء ، استخدمت مادة الهيدرازين المائي لغرض اختزال أكسيد الحديد المتكون على سطح الفولاذ الكاربوني الى أكسيد الحديد المغناطيسي ، اما استخدام حامض الهيدروكلوريك المركز لغرض ازالة كافة الاكاسيد المتكونة على سطح الفولاذ الكاربوني وسبيكة الألمنيوم ، و استخدام حامض الكبريتيك لإزالة الاكاسيد المتكونة على سطح سبيكة البراص . ان تركيز حامض الكبريتيك يكون منخفض حوالي % ١٠ لإزالة الاكاسيد المتكونة على سطح سبيكة البراص لان التراكيز العالية لحامض الكبريتيك تسبب ذوبان الخارصين ، كما ان استخدام هيدروكسيد الصوديوم لغرض ازالة الدهون . اما الغرض من استخدام الدهن او زيت الغاز بسبب كون الغشاء الاوكسيدي المتكون على سطح الفولاذ الكاربوني مسامي لذلك يجب غمره بالزيت ليعطي مقاومة تأكل جيدة في الأجواء المحيطة .

الجدول (٣-٢) : المواد المستخدمة في عملية الأكساء.

التركيز	المادة
٩٩-١٠٠ %	هيدرازين مائي
٤٠-٥٠ %	حامض الهيدروكلوريك المعياري
١٠-٥٠ %	حامض الكبريتيك
(١-٦)g	هيدروكسيد الصوديوم الصلب
—	ماء مقطر
—	زيت محرك وبدرجة لزوجة ٢٠

٣-٤-٣ دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح المعادن:

جرت العملية بوضع الهيدرازين المائي في الدورق بعد قياس درجة الحموضة (pH) له ، ثم جهاز المسخن الكهربائي (Heating Mantel) بالتيار المطلوب للوصول الى درجة الحرارة اللازمة لغلان الهيدرازين . ولتلافي التغير في تركيز المحلول الحاصل بسبب التبخير (Evaporation Losses) تم نصب مكثفين بشكل عمودي كما موضح في الشكل (٣-٥) لغرض ضمان استمرار العملية .

بعد تحضير جهاز التقطير تُوست الحالات التالية :

(١)- دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطح الفولاذ الكربوني .

بعد تحضير الأجزاء وتنظيفها كما شرحت سابقا في الفقرة (٣-٣) يتم تعليق الجزء في بخار الهيدرازين (المحلول الموجود في الدورق يتكون فقط من هيدرازين بتركيز ٦٤%) . ان تكوين الغشاء الاوكسيدي يعتمد على تركيز ودرجة حرارة غلان الهيدرازين .

وبعد الحصول على الغشاء الاوكسيدي الواقي المتكون على سطح الفولاذ الكربوني فان النموذج يغسل بالماء المقطر ويجفف ومن ثم يغمر في دهن خفيف .

(٢)- دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطح الفولاذ الكاربوني في وسط قاعدي .

بعد التحضير والتنظيف يعلق الجزء في بخار الهيدرازين (المحلول الموجود في الدورق يتكون من هيدرازين بتركيز ٦٤% مع ١ غرام من هيدروكسيد الصوديوم) . وبعد الحصول على الغشاء الاوكسيدي الواقي المتكون على سطح الفولاذ فان النموذج يغسل بالماء ويجفف ومن ثم يغمر في دهن خفيف .

(٣)- دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطح الفولاذ في وسط حامضي .

يتم تعليق الجزء في بخار الهيدرازين بعد تنظيفه (المحلول الموجود في الدورق يتكون من هيدرازين ٦٤% و ٣% حامض الهيدروكلوريك HCl حجما) . وبعد فترة زمنية (١٥ min.) من التفاعل بين بخار الهيدرازين و سطح الفولاذ الكاربوني فقد لوحظ حصول نقصان في وزن العينة أي حصول تآكل لسطح العينة .

(٤)- دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطح سبيكة الألمنيوم $G_3/5052$.

يتم تعليق الجزء في بخار الهيدرازين (المحلول الموجود في الدورق يتكون فقط من هيدرازين بتركيز ٦٤%) . وبعد الحصول على الغشاء الاوكسيدي الواقي على سطح

الألمنيوم فان النموذج يغسل بالماء ويجفف . 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 :



(5)- دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطح سبيكة الألمنيوم المؤكسدة صناعياً .
يتم تعليق الجزء في بخار الهيدرازين (المحلول الموجود في الدورق يتكون فقط من هيدرازين بتركيز 64%). وبعد فترة زمنية حوالي (15 min.) من التفاعل بين بخار الهيدرازين و سطح سبيكة الألمنيوم فقد لوحظ عدم حصول أي تغير في وزن العينة ولا في لون أو كسيدها.

(6)- دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطح النحاس النقي .
تم تعليق الجزء في بخار الهيدرازين بعد تنظيفه في حامض الكبريتيك بتركيز 50% (المحلول الموجود في الدورق يتكون فقط من هيدرازين بتركيز 64%). وبعد فترة زمنية حوالي (15 min.) من التفاعل بين بخار الهيدرازين و سطح النحاس النقي فقد لوحظ عدم حصول أي تغير في وزن العينة ولا في لونها .

(7)- دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سبيكة البراص .
تم تعليق الجزء في بخار الهيدرازين بعد تنظيفه في حامض الكبريتيك بتركيز 10% (المحلول الموجود في الدورق يتكون فقط من هيدرازين بتركيز 64%).

وبعد فترة زمنية حوالي (1 hrs.) من التفاعل بين بخار الهيدرازين و سطح البراص فقد لوحظ تغير في لون العينة من اللون الأصفر الى اللون الأحمر (لون النحاس) وكذلك حصول تغير في وزن العينة ، ظهر حصول إذابة انتقائية لسطح سبيكة البراص ، أي ترسيب الخارصين الموجود على سطح السبيكة وذلك من خلال اختبار المحلول لمعرفة احتوائه على أيونات الخارصين ، ولقد تم الاختبار بأخذ كمية من محلول الهيدرازين الذي تمت الإذابة بواسطته و اضيفت له كمية من محلول هيدروكسيد الصوديوم، حيث ترسب معدن الخارصين على شكل راسب ابيض في المحلول .

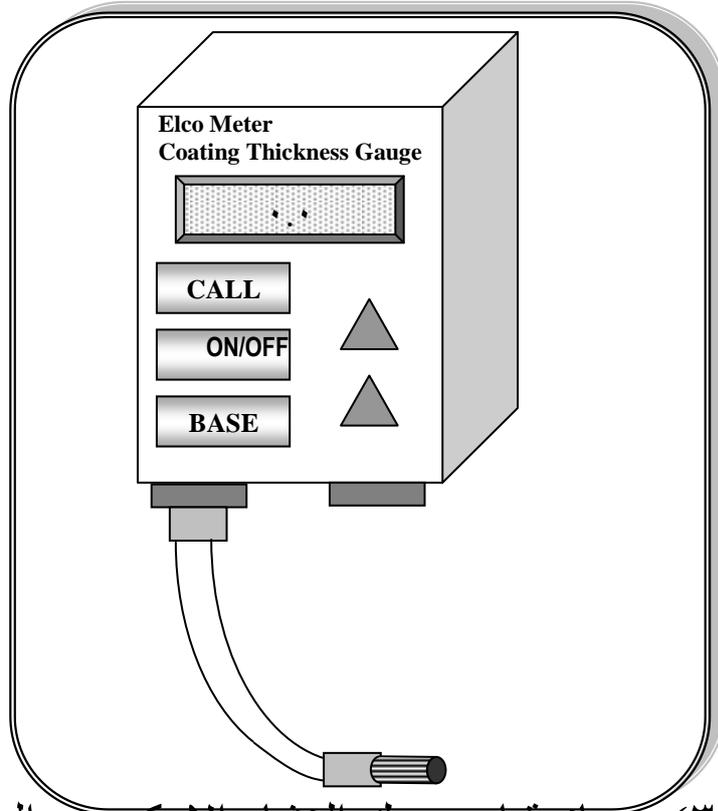
٣-٤-٤ قياس سمك الغشاء الاوكسيدي الواقى المتكون على سطح الفولاذ الكاربوني :

تم قياس سمك الغشاء الاوكسيدي الواقى في منظمة الطاقة الذرية باستخدام جهاز (Elco meter ٣٠٠ coating thickness Gauge) حيث ان مبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد على التيارات الدوامة (Eddy Current). أن طريقة قياس سمك الغشاء الاوكسيدي كانت كما يلي :

١ - تحديد نوع الغشاء المتكون ومن خلاله يتم تحديد نوع المجس إذا كان الغشاء المتكون لا حديدي فأنا نستخدم مجس لا حديدي اما إذا كان الغشاء المتكون حديدي فأنا نستخدم مجس حديدي .

٢- تحديد قيمة تقريبية لسمك الغشاء المتكون لغرض معرفة النماذج التي يتم المعايرة على أساسها.

٣ - يتم اخذ المعدن نفسه قبل تكون الغشاء الاوكسيدي عليه ونضع المجس على سطح المعدن لغرض تصفير الجهاز بعد ذلك نضع المجس على النموذج الذي يتم المعايرة على أساسه ونرى قياس سمك نموذج المعايرة في شاشة الجهاز ونجري معايرة الى ان نحصل على نفس الرقم الموجود في نموذج المعايرة المثبت عليه الرقم ومن ثم نرفع المجس ونضعه فوق سطح العينة المراد قياس سمك الغشاء الاوكسيدي لها ونرى سمك الغشاء الاوكسيدي على شاشة الجهاز وكما موضح في الشكل (٣-٧).



شكل (٣-٧) :جهاز قياس سمك الغشاء الاوكسيدي الواقى .

بعد قياس سمك الغشاء الاوكسيدي المتكون على سطح الفولاذ الكربوني ، قد ظهرت عدة نتائج كما موضح في الجدول (٣-٣) .
جدول (٣-٣) : سمك الغشاء أأا وكسيدي الواقي المتكون على سطح الفولاذ الكربوني .

Thickness(nm)
٠.٧
٠.٩
١.٣
١.٧
١.٨
٠.٧
المعدل= ١.١٨٣٣٤ nm

٣-٤-٥ صبغة العينة Sample paint

لغرض فحص قابلية الطبقة المتكونة من أوكسيد الحديد المغناطيسي المسامي على استقبال طبقة من الصبغ فقد تم تنظيف العينة المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي بمذيب التتر وتجفيفها ثم صبغت العينة بمسدس رشاش وتم ذلك في الشركة العامة لصناعة السيارات وجففت العينة بعد ذلك.

٣-٤-٦ فحص حيود الأشعة السينية:

تم عمل تحليل معدني لغرض التحقق من هوية الاوكسيد المتكون على سطح معدني الفولاذ الكربوني وسبيكة الألمنيوم وتم اجراء التحليل في مختبرات شركة الياة العامة باستخدام طريقة حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) (XRD) والجهاز المستعمل في هذا الفحص من نوع (Philips PW ١٩٦٥/٥٠) الذي يكون فيه النحاس هدفا لتوليد الأشعة والنيكل مرشحا (Filter) للحصول على أشعة أحادية الموجة ذات طول موجي يساوي ($\text{CuK}_\alpha = 1.54178$) وكانت القدرة المجهزة تساوي (٣٠ كيلو فولت \times ٢٠ ملي أمبير) .

اما كيفية التحليل فتتم بوضع العينة المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي داخل الجهاز في مكان مخصص لها حيث يتم تعريضها للأشعة السينية بمدى معين من زوايا السقوط وفي الوقت نفسه يقوم مسجل الحيود (Diffractometer) بتسجيل الاشعة الحائذة عن أوكسيد هذه المادة على شكل بياني يوضح العلاقة بين مقدار ضعف زاوية السقوط (2θ) وشدة الحيود (intensity) ومن خلال تطبيق قانون (Bragge) لحيود الاشعة والذي ينص على :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots(3-2)$$

حيث ان :

$n =$ عدد صحيح .

$\lambda =$ الطول الموجي والذي يساوي هنا الطول الموجي للأشعة السينية المتولدة من هدف النحاس .

$d =$ المسافات بين المستويات الذرية والتي تحسب من خلال القانون السابق .

وتقارن فيه قيمة (d) مع بطاقات حيود الأشعة الصادرة من قبل الجمعية

الأمريكية للفحص والمواد (ASTM) لمعرفة المادة قيد الفحص .

$\theta =$ زاوية السقوط (والتي يمكن استخراجها من المخطط الذي يعطيه مسجل الحيود) .

والجداول (3-4)، (3-5) تبين نتائج التحليل المعدني للاوكسيد المتكون على

سطح معدني الفولاذ و الألمنيوم على التوالي . حيث يتم تحديد المكونات الرئيسية

بالرجوع الى بطاقات (ASTM) .

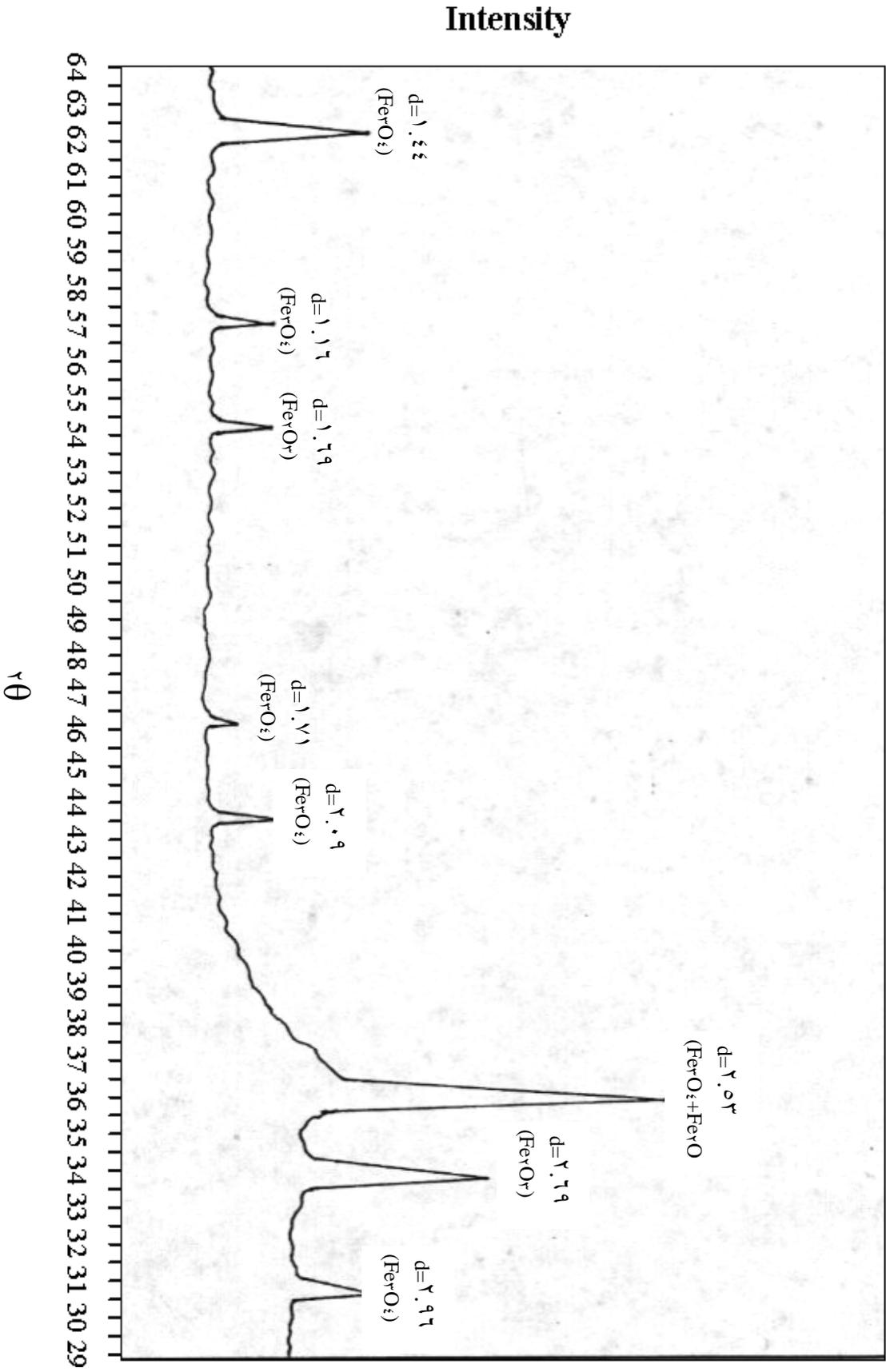
جدول (٣-٤) : تشخيص مكونات الاوكسيد الواقي على سطح الفولاذ
(Fe₃O₄) .

الزاوية ٢θ	d	Material	الزاوية ٢θ	d	Material
٣٠	٢.٩٦	Fe ₃ O ₄	٤٥.٨	١.١٧	Fe ₃ O ₄
٣٣.٢٥	٢.٦٩	Fe ₂ O ₃	٥٤.٢	١.٦٩	Fe ₂ O ₃
٣٥.٥	٢.٥٣	Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃	٥٧	١.١٦	Fe ₃ O ₄
٤٣.١٥	٢.٠٩	Fe ₃ O ₄	٦٢.٤	١.٤٤	Fe ₃ O ₄

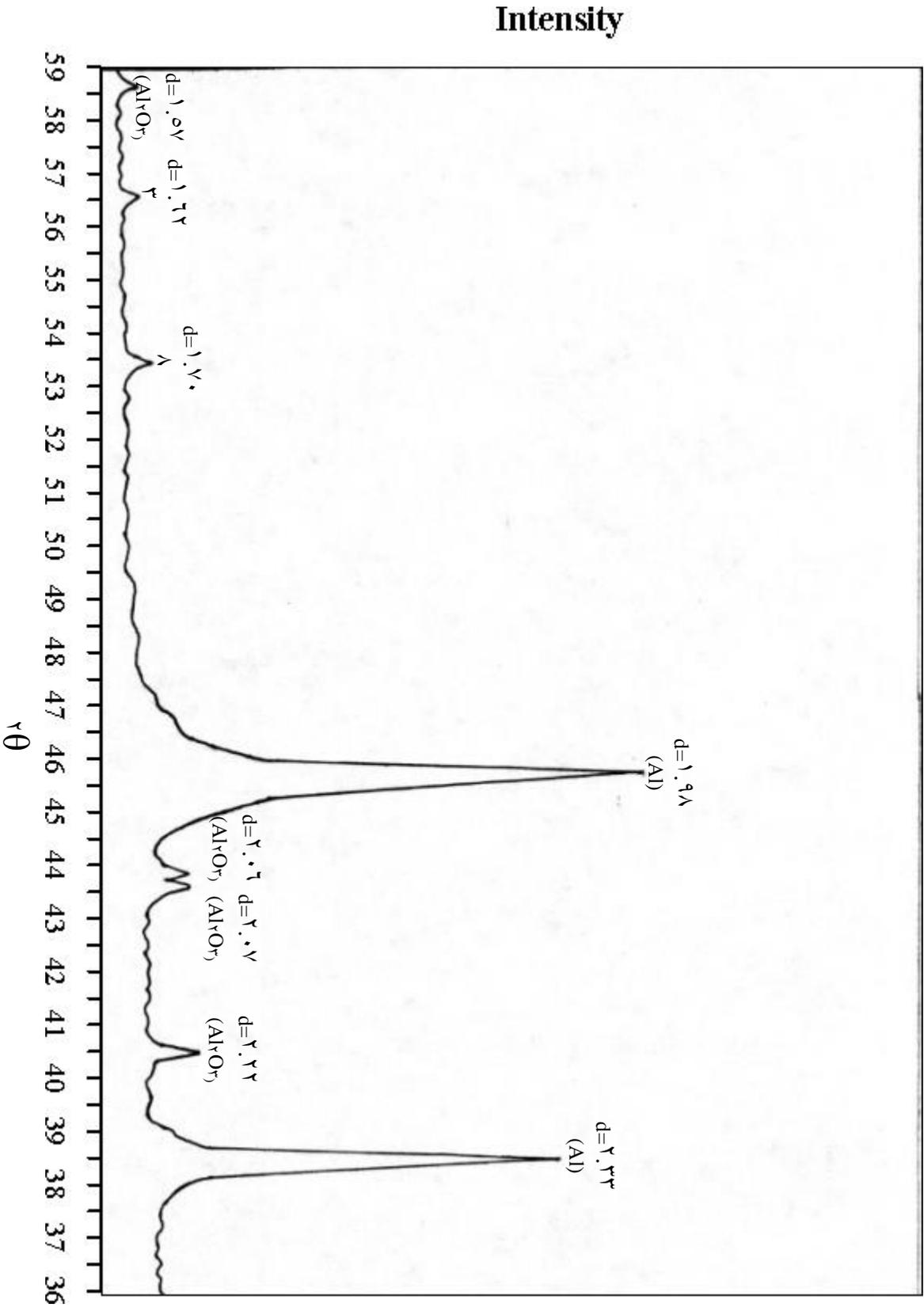
جدول (٣-٥) : تشخيص مكونات الأوكسيد الواقي على سطح
الألمنيوم (Al₂O₃) .

الزاوية ٢θ	d	Material	الزاوية ٢θ	d	Material
٣٨.٦٦	٢.٣٣	Al	٤٥.٦٦	١.٩٨	Al
٤٠.٦٠	٢.٢٢	Al ₂ O ₃	٥٣.٦٦	١.٧٠٨	Al ₂ O ₃
٤٣.٦٦	٢.٠٧	Al ₂ O ₃	٥٦.٧٢	١.٦٢٣	Al ₂ O ₃
٤٣.٨٦	٢.٠٦	Al ₂ O ₃	٥٨.٨٦	١.٥٧	Al ₂ O ₃

الشكل (٣-٨) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية للاوكسيد المتكون على
سطح الفولاذ و الشكل (٣-٩) يبين نتائج فحص حيود الاشعة السينية للاوكسيد
المتكون على سطح الألمنيوم .



شكل (٨-٣) : نتائج فحص حيود الأشعة السينية لأكسيد الحديد المغناطيسي (FeO).



شكل (٩ - ٣): يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لأكسيد الألمنيوم
 . (Al_2O_3)

٣-٥ الاختبارات Tests

٣-٥-١ اختبار التآكل Corrosion Test

٣-٥-١-١ التآكل الجوي :

أخذت أربع عينات فولاذ الأولى فولاذ منخفض الكربون والثانية متكون عليه الغشاء الاوكسيدي والثالثة متكون عليه الغشاء الاوكسيدي ومشبع الغشاء بالزيت بعد غمرها فيه والرابعة متكون عليه الغشاء الاوكسيدي ومصبوغة. وهذه العينات الأربعة تم تعريضها لظروف جوية مختلفة (هواء ، رطوبة ، أمطار ، أتربة ، الخ) لكي يحدد معدل التآكل لكل عينة من العينات الأربعة .

٣-٥-١-٢ طريقة الغمر البسيط Simply Immersion Test

استخدمت طريقة الغمر البسيط لأجراء هذا الاختبار وذلك بوضع العينات في محاليل الكتروليتية متعددة شملت حامض الهيدروكلوريك المخفف بتركيز (٣ %) حجما ومحلول كلوريد الصوديوم المخفف بتركيز (٣ %) وزنا وبدرجة حرارة الغرفة .

تم قياس أوزان العينات بواسطة ميزان حساس ، وحساب المساحة السطحية قبل غمرها في المحاليل الالكتروليتية .

وبعد أزمنة متباينة جرى إخراج العينات من المحلول لتنظف في الماء المقطر ومن ثم بالكحول وتجفف ثم توزن ، تم حساب التغير بالوزن لوحدة المساحة $(\frac{\Delta w}{Area})$ وتم اخذ عدة قراءات ثم جرى رسم العلاقة بين التغير في الوزن لوحدة المساحة مع زمن التعرض للمحلول .

٣-٥-١-٣ الطريقة الكهروكيميائية (استكمال منحني Tafel Extrapolation (تأفل

تعتبر نظرية الجهود المختلطة (Mixed-Potential theory) قاعدة لطريقة استكمال تأفل في إيجاد معدل التاكل ، حيث تستخدم هذه الطريقة قيما مستحصلة من الاستقطاب الكاثودي او الانودي .

يتكون الجهاز من خلية القياس وأقطابها ، حيث تصنع الخلية من مواد غير قابلة للتاكل كالزجاج وتكون بشكل كروي سعتها لتر واحد ، وتحوي على أعناق مختلفة لوضع الأقطاب فيها كما في الشكل (٢-٢) المشار إليه في الفصل الثاني – الفقرة (٢-٣-٢) . فالخلية تشمل ثلاثة أقطاب هي القطب العامل (Working Electrode) ، والقطب المساعد قطب الهيدروجين المصنوع من البلاتين (Auxiliary-Electrode) ، والقطب الثالث هو من نوع أقطاب المرجع (Reference Electrode) ، واستعمل قطب الكالوميل المشبع (Saturated Calomel) .

أجريت هذه التجربة في محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف (٣ %) حجما ومحلول كلوريد الصوديوم المخفف (٣ %) وزنا يوضع (٧٥٠ ml) من المحلول في خلية القياس وتغمر الخلية في حمام مائي مثبت عند درجة حرارة ٢٥°C باستخدام منظم لدرجات الحرارة لابقائها ثابتة طول فترة القياس . يوضع القطب المساعد والقطب المرجع المملوء بمحلول الخلية وتغلق الفتحة الوسطية للدورق بسداد زجاجي . بعدها يهيئ القطب العامل بغسله بالكحول ثم يغمر في خلية القياس ثم يجري غلق الدائرة الكهربائية ويصفر مقياس الجهد الساكن ، وبعد غمر القطب العامل في الخلية يتم قياس الجهد ويضبط الوقت من بداية التجربة وحتى نهايتها ويتم تغيير الجهد بمعدل ثابت .

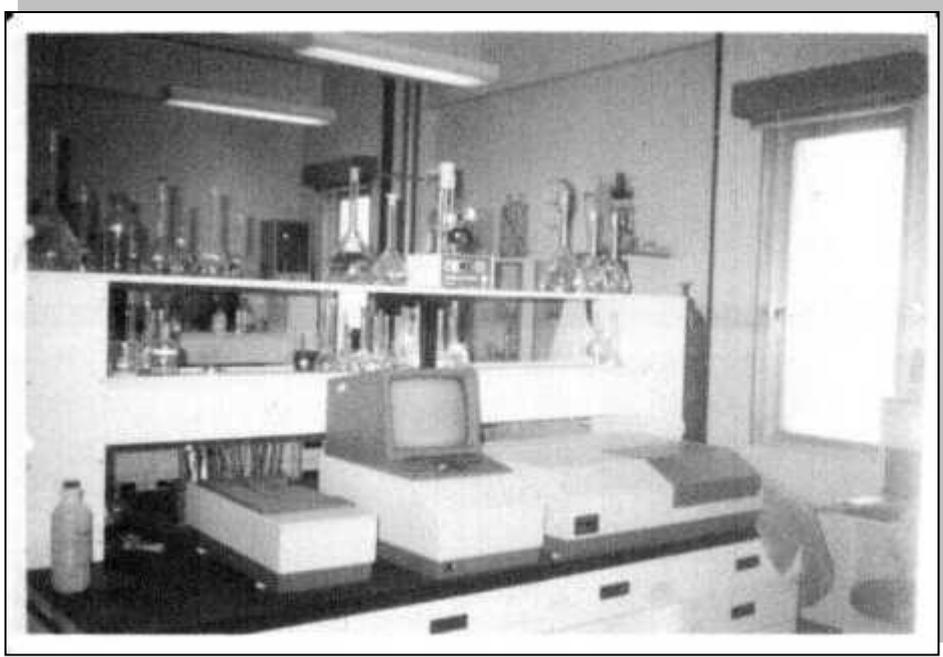
٣-٥-٢ اختبار الامتصاصية والنفاذية-Absorptivity-Transmissivity Test

تم هذا الاختبار باستخدام جهاز (٩-Lambda) (Spectrophotometer) وهو مطياف يشتمل على (Ultraviolet/Visible/Near infrared) . لدى مركز بحوث الطاقة الشمسية / بغداد، الشكل (٣-١٠) .

تم قياس قابلية العينة المتكون عليها اوكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_2O_3) على امتصاص ونفاذ الضوء وكذلك بالنسبة للعينة المتكون عليها اوكسيد الحديد (Fe_2O_3) وذلك لمقارنة النتائج التي تم الحصول عليها للعينتين وهذا ما سيذكر لاحقا في الفصل الرابع . وتم حساب الانعكاسية (Reflectivity) وفق المعادلة ادناه^(٤٢) :

$$T\% + R\% + A\% = 100\% \quad \dots\dots(3-3)$$

حيث ان : T = النفاذية (Transmissivity) ، R = الانعكاسية (Reflectivity) ،
 A = الامتصاصية (Absorptivity) .



شكل (٣-١٠) : جهاز اختبار الامتصاصية والنفاذية .

٣-٥-٣ اختبار الاستقرارية الحرارية Thermal Stability

اجري هذا الاختبار على العينة المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي الواقعي ، وذلك بتعليقها في فرن كهربائي بدرجة حرارة $50^{\circ}C$ للفترة الزمنية ٣٠ min ثم توضع العينة داخل الحافظة (Desiccator) لكي يتم تبريدها والمحافظة عليها من الرطوبة ومن ثم توزن ، بعدها استمر التسخين بزيادة في درجة الحرارة مقدارها $50^{\circ}C$ في كل مرة ولنفس الفترة الزمنية أيضا وحتى الوصول الى درجة حرارة $250^{\circ}C$ بالنسبة لعينة الفولاذ ، والى درجة حرارة $500^{\circ}C$ بالنسبة لعينة الألمنيوم .

تم حساب التغير في الوزن لوحدة المساحة $(\frac{\Delta w}{Area})$. حيث تم اخذ عدة قراءات ثم تم رسم علاقة بين التغير في الوزن بالنسبة لوحدة المساحة مع درجة الحرارة .

٣-٥-٤ اختبار الصدمة الحرارية Thermal Shock Test

اجري هذا الاختبار على عينتين أحدهما فولاذ متكون عليه أوكسيد واقى (Fe_2O_3) والأخرى عينة ألمنيوم متكون على سطحها أوكسيد واقى (Al_2O_3) ، بالنسبة لعينة الفولاذ يتم وضعها في فرن كهربائي وبدرجة حرارة $50^{\circ}C$ لفترة زمنية قدرها (30 min.) ، ثم الاخماد في الماء البارد ، بعدها استمر التسخين بزيادة في درجة الحرارة مقدارها $50^{\circ}C$ في كل مرة ولنفس الفترة الزمنية والايخماد بالماء أيضا وحتى الوصول الى درجة حرارة $250^{\circ}C$. اما بالنسبة لعينة الألمنيوم يتم وضعها في فرن كهربائي بدرجة حرارة $100^{\circ}C$ لفترة زمنية قدرها (30 min.) ومن ثم الاخماد في الماء البارد ، بعدها استمر التسخين بزيادة في درجة الحرارة مقدارها $(100^{\circ}C)$ في كل مرة ولنفس الفترة الزمنية والايخماد في الماء أيضا وحتى الوصول الى درجة حرارة $500^{\circ}C$.

تم حساب التغير في الوزن لوحدة المساحة $(\frac{\Delta w}{Area})$ حيث تم اخذ عدة قراءات ، ثم جرى رسم العلاقة بين التغير في الوزن لوحدة المساحة مع درجة الحرارة .

٣-٥-٥ اختبار المقاومة الكهربائية Electrical Resistance Test

ان أوكسيد الألمنيوم الطبيعي لا يمكن أزالته بسهولة من سطح المعدن باستخدام الحوامض والقواعد بالشكل الملائم والمطلوب لذلك استخدمت الطريقة الميكانيكية اليدوية لإزالة طبقة الأوكسيد باستخدام الفرشاة الحديدية او المبرد او باستخدام أوراق التنعيم وبعد الحصول على سطح جديد من معدن الألمنيوم غير مؤكسد تم قياس المقاومة الكهربائية له بجهاز (A MULTIMETER ٣٤٦٨ HEWELETT PACKARO) ، ومن ثم تعامل العينة مع بخار الهيدرازين داخل

جهاز التقطير التجزيئي وبعد فترات زمنية مختلفة تقاس المقاومة لحساب الزيادة الحاصلة .

تم حساب المقاومة الكهربائية (R) حيث تم اخذ عدة قراءات، ثم جرى رسم العلاقة بين المقاومة الكهربائية (نمو طبقة الاوكسيد) ومع الزمن اللازم لنمو طبقة الاوكسيد Al_2O_3 .

٣-٥-٦ اختبار الإذابة الانتقائية Selective Leaching Test

اجري هذا الاختبار لعينة البراص بعد وضعها في بخار الهيدرازين وقد لوحظ من خلال التفاعل المباشر بين بخار الهيدرازين و سطح العينة حصول تغير في لون العينة من اللون الأصفر الى اللون الأحمر (لون النحاس) وذلك دليل على فقدان الخارصين .

تم قياس وزن العينة بواسطة ميزان حساس ، وحساب المساحة السطحية قبل تعريضها الى بخار الهيدرازين . وبعد أزمنة مختلفة يتم إخراج العينة من بخار الهيدرازين لتنظف بالماء المقطر وتجفف ثم توزن .

تم حساب التغير في الوزن لوحدة المساحة $(\frac{\Delta w}{Area})$ و تم أخذت عدة قراءات

، ثم جرى رسم العلاقة بين التغير في الوزن لوحدة المساحة مع زمن التعرض لبخار الهيدرازين .

٣-٥-٧ اختبار الفحص المجهرى Microstructure Test

اجري الفحص المجهرى باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope) لدى المعهد المتخصص للصناعات الهندسية لعينة الفولاذ المتكون عليه أوكسيد الحديد المغناطيسي وعينة الألمنيوم المتكون عليها أوكسيد الألمنيوم .

5-1 تأثير بخار الهيدرازين على سطوح المعادن:

١. تأثير بخار الهيدرازين على سطح الفولاذ:

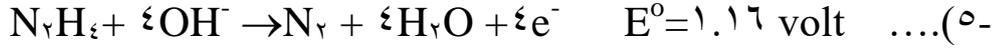
لقد ظهرت نتيجة مهاجمة بخار الهيدرازين لسطح الفولاذ تحول السطح الى طبقة رقيقة سوداء حيث تم فحص هذه الطبقة بفحص حيود الاشعة السينية كما موضح في الشكل (٣-٨) من خلال مقارنة المسافة بين المستويات الذرية (d) مع قيم (d) الموجودة في بطاقات (ASTM) ، من خلال فحص هذه الطبقة تم التأكد ان الطبقة المتكونة على سطح الفولاذ هي طبقة أكسيد الحديد المغناطيسي ، والزيادة في وزن العينة حيث كانت نسبة الزيادة في الوزن حوالي (٠.٠٨٥%) والتي أظهرت نمو طبقة على سطح الفولاذ ، مما يدل على ان بخار الهيدرازين قام بأكسدة الحديد واختزاله الى أكسيد الحديد المغناطيسي . كذلك تم التأكد ان الطبقة المتكونة على سطح الفولاذ هي أكسيد الحديد المغناطيسي من خلال التغير في لون العينة أي اصبح لون العينة اسود واللون الأسود يمتاز به أكسيد الحديد المغناطيسي عن باقي اكاسيد الحديد ، ومن خلال اختبار الاستقرارية الحرارية حتى درجة (٢٥٠°C) ولمدة (٣٠ min.) حيث اختفى اللون الأسود وظهر اللون الأحمر على سطح العينة ، هذا التحول يؤيد تكوين أكسيد الحديد المغناطيسي غير مستقر حرارياً عند درجات الحرارية العالية كما موضح في الشكل (٤-١١)^(٤) .

كما ان البحوث السابقة استنتجت تكوين أكسيد الحديد المغناطيسي على سطح الفولاذ عند تعامله مع محلول الهيدرازين المائي^(٣) . وكذلك استخدام الهيدرازين في المراجل البخارية لحمايتها من التآكل وذلك من خلال أكسدة الحديد واختزاله الى أكسيد الحديد المغناطيسي فيكسي المرجل بطبقة من هذا الاوكسيد الوافي^(٤) .

٢. تأثير بخار الهيدرازين على سطح الفولاذ في وسط قاعدي:

نفس الفحوصات والاختبارات التي ذكرت سابقاً في النقطة رقم (١) بينت ان الطبقة المتكونة على سطح الفولاذ هي طبقة اوكسيد الحديد المغناطيسي الوافي ،

ان الغرض من إضافة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) هو زيادة قوة اختزال الهيدرازين في محيط قاعدي كما موضح في التفاعل التالي^(٤٣) :



كان الهدف من إضافة (NaOH) هو زيادة فعالية الهيدرازين الاختزالية وبالتالي اختزال وقت التسويد ، لكن التأثير لم يكن واضحاً بسبب ان عملية التسويد تمت في الحالة البخارية ، كذلك ان مادة (NaOH) صلبة وذائبة في المحلول من الصعب وصولها الى العينة الموجودة في منطقة المكثف التي يتواجد بها بخار الهيدرازين .

٣ . تأثير بخار الهيدرازين على سطح الفولاذ في وسط حامضي:

بعد تحضير الأجزاء وتنظيفها يتم تعليق الجزء في بخار الهيدرازين ، وبعد فترة زمنية من التفاعل بين بخار الهيدرازين و سطح الفولاذ فقد لوحظ حصول نقصان في وزن العينة وكانت نسبة النقصان حوالي (٠.٠٠٣%) ، أي حصل تآكل والسبب في ذلك يعزى الى الحرارة العالية لجليان الهيدرازين (١٢١°C) فأنها تسبب تكسر الاصرة بين الحامض والهيدرازين مما يسبب تحرر غاز كلوريد الهيدروجين المذاب في الماء المسمى (حامض الهيدروكلوريك) الذي يهاجم سطح العينة مسبباً حصول تآكل لها ، كذلك وجود الرطوبة كان سبباً اخر للتآكل .

٤ . تأثير بخار الهيدرازين على سطح سبيكة الألمنيوم G٣/٥٠٥٢.

ان الالمنيوم (Al) من المعادن الامفوتيرية التي تهاجم من قبل القاعدة والحامض وعليه فان الهيدرازين المائي في الحالة البخارية هاجم الالمنيوم (كما هو الحال في سبيكة البراص التي ستذكر لاحقاً) ونتيجة لذلك تكوّن هيدروكسيد الالمنيوم (او كسيد الالمنيوم المائي) ، هيدروكسيد الالمنيوم يفقد جزيئة الماء كون التفاعل يحصل في الحالة البخارية كما موضح في التفاعل التالي :



حيث أيدت عدة فحوصات تكوّن هذا الاوكسيد منها فحص حيود الاشعة السينية من خلال مقارنة قيم (d) مع بطاقات (ASTM) كما موضح في الشكل (٩-٣) والتي بينت تكوين هذا الاوكسيد (Al_2O_3) ، وقياس نسبة الزيادة في وزن العينة بعد معاملتها مع بخار الهيدرازين وكانت نسبة الزيادة حوالي (٠.١٤%) 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 . اختبار الاستقرارية الحرارية حتى درجة ($500^\circ C$) ولمدة (٣٠ min.) كما موضح في الشكل (١١-٤) للطبقة المتكونة على سطح سبيكة الالمنيوم ، أظهرت هذه الطبقة استقراريتها الحرارية العالية حتى درجة ($500^\circ C$) وهذا الاستقرار يويد تكوين اوكسيد الالمنيوم المستقر حرارياً . اختبار المقاومة الكهربائية كما موضح في الشكل (١٣-٤) لهذا الاوكسيد والتي أظهرت زيادة في المقاومة الكهربائية مع نمو هذه الطبقة ، حيث أيدت هذه الزيادة العالية في المقاومة تكوّن اوكسيد الالمنيوم الذي يمتاز بمقاومته الكهربائية العالية .

٥. 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 و سطح سبيكة الألمنيوم فقد لوحظ عدم حصول أي تغير في وزن العينة ولا في لون أو كسيدها بسبب عدم قابلية الهيدرازين على اختزال اوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 من جهة وضعف قاعديته من جهة أخرى ، أي أن الاستقرارية الكيميائية لاوكسيد الألمنيوم عالية.

٦. تأثير بخار الهيدرازين على سطح النحاس النقي.

يتم تعليق عينة النحاس في بخار الهيدرازين ، وبعد فترة زمنية من التفاعل بين بخار الهيدرازين و سطح النحاس النقي، فقد لوحظ عدم حصول أي تغير في وزن العينة ولا في لونها والسبب في ذلك يعزى الى الاستقرارية الكيميائية العالية للنحاس حيث يعتبر معدن النحاس من المعادن النبيلة ، لذا فانه لايتاثر بالهيدرازين .

٧. تأثير بخار الهيدرازين على سطح سبيكة البراص.

يتم تعليق عينة البراص في بخار الهيدرازين ، وبعد فترة زمنية من التفاعل بين بخار الهيدرازين وسطح سبيكة البراص فقد لوحظ حصول نقصان في وزن العينة وكانت نسبة النقصان حوالي (٠.٠٣%) ، وكذلك حصول تغير في لون العينة من اللون الأصفر الى اللون الأحمر (لون النحاس) والسبب في ذلك يعزى الى أن بخار الهيدرازين سبب إذابة انتقائية لسطح سبيكة البراص، أي سبب نزول ذرات الخارصين الموجودة في سبيكة البراص على شكل أيونات في محلول الهيدرازين^(٩) . وتم الاستدلال عن ذلك بفحص محلول الهيدرازين حيث ظهر وجود أيونات الخارصين نتيجة ترسبها على شكل هيدروكسيد الخارصين عند إضافة (NaOH) كما موضح في التفاعل التالي :



٥-٣ اختبارات التآكل Corrosion Tests

٥-٣-١ Environment Corrosion: التآكل الجوي:

أن التجربة التي أجريت لمعرفة قابلية مادة الهيدرازين المائية على حماية السبائك الحديدية من التآكل قد أيدت هذا التفسير تماما، فعندما تم تعريض أربع قطع من الفولاذ الأولى غير متعرضة الى بخار الهيدرازين والثانية متعرضة الى بخار الهيدرازين والثالثة متعرضة الى بخار الهيدرازين ومغمورة في الزيت والرابعة متعرضة الى بخار الهيدرازين ومصبوغة لظروف جوية مختلفة (هواء ، رطوبة ، أمطار ، أتربة ، ... الخ) ، لوحظ ان العينة الأولى ظهر عليها الصدا في اليوم الثاني بينما لم يظهر الصدا على القطعة الثانية لمدة شهر تقريبا ، وان ذلك يعود الى امتصاص الهيدرازين على سطح الفولاذ فقام باختزال اوكسيد الحديد الموجود اصلا على القطعة ، وكذلك قام بأكسدة الحديد الى اوكسيد الحديد المغناطيسي . اما القطعة الثالثة المتكون عليها اوكسيد الحديد المغناطيسي والمغمورة في الزيت لم يظهر عليها الصدا لان هذا الاوكسيد يكون مسامي، لذا فان المسامات تكون مشبعة بالزيت وبدوره يكون طبقة تحمي المعدن من الظروف الجوية المختلفة ، اما القطعة

الرابعة المتكون عليها اوكسيد الحديد المغناطيسي والمصبوغة لم يظهر عليها الصدا لمدة سنة كاملة بسبب وجود طبقة الصبغ التي تعزل المعدن وتحميه من الظروف الجوية المختلفة، مما يدل على قابلية اوكسيد الحديد المغناطيسي المسامي للالتصاق الجيد مع طبقة الصبغ من خلال تكوين اصرة كيميائية قوية بين الغشاء الاوكسيدي والصبغ ، وهذه الطبقة من الصبغ تحافظ على سطح الفولاذ من الظروف المحيطة .

٥-٣-٢ المحلول الحامضي Acid Solution

٥-٣-٢-١ طريقة الغمر البسيط Simple Immersion Method

جرى هذا الاختبار بطريقة الغمر البسيط لازمان مختلفة الشكل (١-٤) يبين تأثير فترة الغمر في محلول (٣٪HCl) حجما على التغير في الوزن للمعدن الأساس. إذ يزداد الوزن المفقود بشكل خطي الى حد ما ثم ينخفض بشكل حاد بعد فترة تعرض تبلغ (٣ hrs) ثم يبدأ بالتزايد عند الزمن (٤ hrs) ويعزى هذا الانخفاض في الوزن المفقود الى ظاهرة الاستقطاب، والاستقطاب هو (انحراف الجهد عن جهد الاتزان بسبب تكون محصلة التيار)^(٩)، إذ أن فقاعات الهيدروجين المتولدة والمحيطه بالمعدن ستقلل من مساحة التماس بينه وبين الحامض مما يسبب انخفاضا في معدل التفاعل (التآكل)^(١,٢٨). أما الزيادة في الوزن المفقود عند الزمن (٤ hrs) فتعزى الى رج المحلول وتعريض مساحات اكبر من النموذج للحامض مما يسبب تصاعدا في معدل التآكل.

اما تأثير فترة التعرض لنفس المحلول الحامضي على العينة المتكون عليها الاوكسيد الواقي فمبين في الشكل (٢-٤). إذ يتزايد الوزن المفقود حتى زمن (٢ hrs) ثم يتذبذب حتى حوالي (٣ hrs) مع تزايد الفرق في فقدان بالوزن. هذا التذبذب يعزى أيضا الى الاستقطاب مرة ورج المحلول مرة أخرى. بعد هذه الفترة يتزايد الوزن المفقود في النموذج المتكون عليه الاوكسيد الواقي.

أن آلية التذبذب في المحاليل الحامضية بشكل عام تعتمد على الدور الذي يلعبه أيون الهيدروجين الموجب في تصريف الإلكترونات المتواجدة على سطح

المعدن، وكلما كانت هذه العملية سريعة وكان ميل المعدن للتآين (الذوبان) كبيراً كان معدل التآكل كبيراً، وكذلك بات معروفاً أن ميل المعدن لإعطاء الإلكترونات (دخول أيونات المعدن إلى المحلول) وبقاء هذه الإلكترونات على سطح المعدن تعتبر مقياساً لتآكل المعدن وتسمى (Corrodubility)^(٢٠). وبما أن ظروف إجراء هذه الاختبارات متشابهة كما ونوعاً فأننا نفترض ظروف استقطاب متشابهة، لذا فإن شكل (٢-٤) يشير إلى معدل تآكل عالي لعينة الفولاذ المتكون عليها الغشاء الأوكسيدي (Fe₂O₃)، أن أوكسيد الحديد المغناطيسي المتكون على سطح الفولاذ يعتبر غير حامي لسطح الفولاذ في الوسط الحاضي مما يسبب تزايد الوزن المفقود حتى زمن (٤ hrs.) . والسبب في ذلك يعزى لكون هذا الأوكسيد مسامياً لذا فإن الحامض يهاجم سطح المعدن من خلال المسامات مما يسبب تقشر طبقة الأوكسيد وهذا سبب زيادة معدل التآكل في الشكل (٢-٤) .

٢-٣-٥ الطريقة الكهروكيميائية Electrochemical Method

في هذه الطريقة تم استخدام ظاهرة الاستقطاب (Polarization Phenomenon) لحساب تيار التآكل كدالة لمعدل التآكل. وطريقة القياس مبينة في الشكل (٢-٢). أما الأسس النظرية فيمكن الاطلاع عليها في مصادر عديدة^(٩،١٣،٢١،٢٦). يظهر تفوق النموذج المتكون عليه الغشاء الأوكسيدي على نظيره المعدن الأساس. إذ تبلغ كثافة تيار التآكل للنموذج المتكون عليه الغشاء الأوكسيدي ($8.2 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$) بينما في المعدن الأساس ($3.0 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$). ويمكن أن يعزى هذا الانخفاض في كثافة تيار التآكل للنموذج المتكون عليه الغشاء الأوكسيدي إلى طوبوغرافية السطح التي توفر زيادة في المساحة النوعية مما يؤدي إلى انخفاض كثافة التيار^(٥١) وإلى وجود طبقة خاملة ذات لون أسود من أوكسيد الحديد المغناطيسي (Fe₂O₃) الذي يقلل اتصال المعدن بالمحلول^(٥١).

وإذا عدنا مرة أخرى إلى الأشكال (٣-٤)، (٤-٤) نجد أن جهدي التآكل (E_{corr}) للعينة المتكون عليه الغشاء الأوكسيدي والمعدن الأساس على التوالي ($E_{\text{corr}} = -0.44 \text{ volt}$)، ($E_{\text{corr}} = -0.49 \text{ volt}$).

5-3-3 Salt Solution المحلول الملحي

5-3-3-1 Simple Immersion Method طريقة الغمر البسيط

اجري هذا الاختبار في المحلول الملحي بتركيز (3% NaCl) وزنا وبدرجة حرارة المختبر، الشكل (5-4) يبين السلوك التآكلي للمعدن الاساس بطريقة الغمر البسيط في هذا المحلول. التغير في الوزن للمعدن الاساس يزداد بشكل خطي الى حد ما ثم يتذبذب بعد فترة تعرض تبلغ حوالي (3 hrs.) ويرجع ذلك الى تقشر ما يمكن ان يترسب عليه من أملاح أو نواتج تآكل بين الفترات المبينة خلال فترة القياس. اما الشكل (6-4) للعيونة المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي فتظهر سلوكا مقاربا لما ورد في الشكل (5-4). إذ أن التذبذب يرجع مرة الى بقاء قدر معين من أملاح (Cl⁻) على سطح النموذج تصعب أزالته. اما الزيادة في الوزن يعزى الى تقشر الأملاح التي يمكن أن تكون قد ترسبت على طبقة الاوكسيد الواقى أو قد يرجع الى تقشر طبقة الاوكسيد الواقى حيث أنها تبقي المعدن الاساس في تماس مباشر مع المحلول (1,16).

5-3-3-2 Electrochemical Method الطريقة الكهروكيميائية

الأشكال (7-4)، (8-4) تمثل أيضا منحنيات الاستقطاب المصعدي والمهبطي للعيونة المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي والمعدن الأساس، يبلغ تيار التآكل للعيونة المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي ($3.8 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$) والمعدن الأساس ($4.2 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$).

وإذا عدنا مرة أخرى الى الأشكال (7-4)، (8-4) نجد أن جهدي التآكل (E_{corr}) للعيونة المتكون عليها الغشاء الاوكسيدي والمعدن الأساس على التوالي ($E_{\text{corr}} = -0.58 \text{ volt}$)، ($E_{\text{corr}} = -0.6 \text{ volt}$).

٣-٥ اختبار الامتصاصية والنفاذية Absorptivity and Transmissivity Test

تشكل قابلية المعدن والسبيكة على امتصاص أو انعكاس الأشعة موشرًا على مدى إمكانية استخدامه في مجالات الطاقة الشمسية، والامتصاص كما هو معروف ينطوي على أمرين أساسيين فهو إما أن يتضمن التشتت (Scattering) أو امتصاصًا للطاقة من قبل إلكترونات الذرات بشكل عام وترتفع إلى مدارات أعلى. وفي حالات أخرى قد يتم استخدام الطاقة الممتصة في حدوث تغير في مواقع بعض الوحدات الأساسية لبناء المادة^(٥٢,٥٣). وكما هو معروف فإن الامتصاصية للأشعة تعتمد أيضًا على الخصائص الذاتية للمادة والتي تتلقى الإشعاع. إضافة للخصائص التي يمتلكها أكسيد الحديد المغناطيسي فإن لونه الأسود يجعل المادة لها القابلية على امتصاص جميع ترددات الضوء بانتظام وتشعها بانتظام^(٤٢).

من أهداف هذا الاختبار تقويم الأداء في صناعات وسائل الطاقة الشمسية فالشكل (٩-٤) يبين قابلية الامتصاص (Absorptivity) للعينة المتكون عليها أكسيد الحديد المغناطيسي والعينة المتكون عليها أكسيد الحديد. إذ تم رسمها ليا بواسطة (Chart-Recorder)، أما القيم الرقمية من الجهاز مبينة في الجدول (٤-١) تشير إلى امتصاصية أكبر للعينة المتكون عليها الأوكسيد الواقي (Fe_3O_4) من العينة المتكون عليها أكسيد الحديد (Fe_2O_3).

أما الشكل (١٠-٤) يبين نتائج اختبار النفاذية للعينتين ويمكن ملاحظة الفرق في القيم الرقمية المأخوذة من الجهاز والمبينة في الجدول (٤-٢). أما الانعكاسية فيتم حسابها وحسب ما مبين في البند (١-٢-٤)، والتي تبين بان انعكاسية أكسيد الحديد المغناطيسي أقل من انعكاسية أكسيد الحديد وكما مبين في الجدول (٤-٣).

٤-٥ اختبار الاستقرار الحرارية Thermal Stability Tests

يعد هذا الاختبار مهما لتقويم أداء الاكاسيد النامية على المعادن والسبائك. إذ أن اختبار الاستقرار الحرارية تعطي مقياسا لمدى استقرارية هذه الطبقة، والشكل (١١-٤) يبين الاستقرار الحرارية عند درجات حرارية مختلفة على الوزن المفقود لعينتي الفولاذ والألمنيوم المتكون عليهما الغشاء الاوكسيدي، إذ يجري بقاء أو حفظ عينة الفولاذ عند الدرجات التالية (٢٥٠, ٢٠٠, ١٥٠, ١٠٠, ٥٠) °C ولمدة (٣٠ min.) ثم تضع داخل الحافظة (Desiccater) لكي يتم تبريدها ببطيء ويسجل التغير في الوزن، اما عينة الالمنيوم تحفظ عند الدرجات التالية (١٠٠, ٢٠٠, ٣٠٠, ٤٠٠, ٥٠٠ °C) ولمدة (٣٠ min.) ثم تضع داخل الحافظة (Desiccater) لكي يتم تبريدها ببطيء ويسجل التغير في الوزن، ويبدو واضحاً في الشكل (١١-٤) استقرارية اوكسيد الحديد لمغناطيسي عند الدرجات (٢٥٠ °C) (والدرجات الحرارية الأعلى من ذلك) بسبب أكسدة اوكسيد الحديد المغناطيسي الى اوكسيد الحديد كما موضح في التفاعل التالي^(٤):



مقارنة بالاكسيد المتكون على سطح سبيكة الالمنيوم والذي يكون مستقراً عند كافة الدرجات الحرارية والسبب في ذلك يعزى الى ان الاستقرار الحرارية لأكسيد 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 (١١-٤) .

5-5 اختبار الصدمة الحرارية Thermal Shock Test

يعد هذا الاختبار مهماً لتقويم أداء أنواع الأكاسيد النامية على المعادن والسبائك . إذ إن مقاومة الصدمة الحرارية تعد مقياساً لمدى لدونة (Plasticity) هذه الأكاسيد وتلاصقها (Adhesion) مع المعدن الأساس^(٥٥) .

الشكل (٤-١٢) يبين تأثير الأخماد (Quenching) (التبريد السريع) في درجات حرارية مختلفة على الوزن المفقود لعينتي الفولاذ والالمنيوم المتكون عليهما الغشاء الأوكسيدي ، إذ يجري بقاء أو حفظ عينة الفولاذ المتكون عليه الغشاء الأوكسيدي عند الدرجات التالية (٢٥٠, ٢٠٠, ١٥٠, ١٠٠, ٥٠) °C ولمدة ٣٠ min. ثم يبرد سريعاً بالماء ويسجل التغير في الوزن ، أما عينة الالمنيوم المتكون عليها الغشاء الأوكسيدي يجري حفظها عند الدرجات التالية (١٠٠, ٢٠٠, ٣٠٠, ٤٠٠, ٥٠٠) °C ولمدة ٣٠ min. ثم يبرد سريعاً بالماء ويسجل التغير في الوزن ، ويبدو واضحاً في الشكل (٤-١٢) استقرارية أكسيد الحديد المغناطيسي عند درجات (٢٠٠, ١٥٠, ١٠٠, ٥٠) °C ثم يبدأ التقشر عند ٢٥٠ °C والسبب في ذلك يعزى إلى أكسدة Fe₃O₄ إلى Fe₂O₃^(٤) الذي يمتاز بهشاشته العالية وقلة تلاصقه بالمعدن الأساس (الفولاذ) ، مقارنة بالأكسيد المتكون على سطح سبيكة الالمنيوم والذي يكون مستقراً عند كافة الدرجات الحرارية والسبب في ذلك يعزى إلى لدونة هذا الأكسيد العالية و تلاصق الكبير بالمعدن الأساس (الالمنيوم) . إن التبريد السريع المفاجئ يرافقه تولد اجهادات حرارية (Thermal Stresses) تلحق أضراراً بالغة بالأكاسيد وبالمعدن الأساس ذاته .

هناك عدة آليات تعتمد التلاصق الجيد بين الأكاسيد والمعدن الأساس منها الربط الميكانيكي (Mechanical Keying)^(٥٦) .

٥-٦ اختبار المقاومة الكهربائية :

اجري هذا الاختبار لدراسة علاقة المقاومة الكهربائية بنمو طبقة الاوكسيد ، بعد اجراء عملية التنظيف لسطح الالمنيوم (ازالة الاوكسيد) كانت المقاومة الكهربائية بحدود (٣-٤) مايكرواوم وهي قيمة قريبة للمقاومة الكهربائية لمعدن الالمنيوم النقي (٢.٦) مايكرواوم وهذا الفارق قد يعزى الى العناصر المسببة لهذه السبيكة $G_{\text{r}}/5002$. الشكل (١٣-٤) يبين سلوك المقاومة الكهربائية لسطح سبيكة الالمنيوم ، إذ يجري معاملة سبيكة الالمنيوم في بخار الهيدرازين ولأزمنة مختلفة ، وبعد كل (١٥ min.) تقاس المقاومة الكهربائية وتصبح قيمة المقاومة الكهربائية عالية عند الزمن (٤٥ min.) كما موضح في الشكل (١٣-٤) وقد يعزى سبب زيادة المقاومة الكهربائية الى كون طبقة الاوكسيد (Al_2O_3) المتكونة على سطح سبيكة الالمنيوم مسامية ، لذا فان أيونات الهيدروكسيد (OH^-) تنتقل من الخارج الى داخل الطبقة الاوكسيدية لكي تتفاعل مع أيونات الالمنيوم (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^(٥٧) .

٥-٧ اختبار الإذابة الانتقائية :

اجري هذا الاختبار لدراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطح سبيكة البراص والشكل (١٤-٤) يوضح هذه الظاهرة ، إذ يجري معاملة سبيكة البراص في بخار الهيدرازين ، إذ يزداد الوزن المفقود بشكل خطي الى حد ما ومن ثم يأخذ بالاستقرار بعد فترة تعرض تبلغ حوالي (١٠ hrs) وتعزى هذه الزيادة الى ذوبان

ذرات الزنك الموجودة في سطح سبيكة البراص ونزولها على شكل أيونات الزنك الى محلول الهيدرازين اما سبب استقرار او تذبذب الفقدان بالوزن بسبب صعوبة نزول ذرات الخارصين الموجودة تحت ذرات النحاس مما يسبب استقرار الفقدان بالوزن كما في الشكل (٤-١٤)^(٩).

٥-٨ اختبار الفحص المجهرى: Microstructure Test

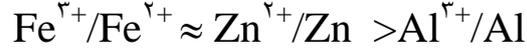
اجري هذا الاختبار لدراسة التضاريس الخارجية لطبقات الاوكسيد (Topographic Examination) وتحديد سلامة طبقة الاوكسيد من التشققات (Cracking) او التقشر (Spalling) او انفصال طبقة الاوكسيد الواقى عن المعدن الأساس (Detachment) او تقاقم مناطق عدم التماس بحيث يمكن ان تقود الى أحداث تلافيف او طيات طبقة الطلاء (Convolution) التي تكون دائما تحت اجهادات تسهل كسرها خلال الاستخدام أضاف الى مدى خشونة او نعومة السطح . والشكلان (٤-١٥) و(٤-١٦) يوضحان البنية المجهرية لطبقتي الاوكسيد (اوكسيد الحديد المغناطيسي و اوكسيد الالمنيوم) عند قوة تكبير مختلفة ، الصورة رقم (١) عند قوة تكبير (٢٤٩x) والصورة رقم (٤) عند قوة تكبير (٥٧٧x) والصورة رقم (٥) عند قوة تكبير (٥٨٩x) في الشكل (٤-١٥) تبين انتظام طبقة الاوكسيد ، اما باقي الصور في الشكلين (٤-١٥) و (٤-١٦) توضح تضاريس طبقتي الاوكسيد عند قوة تكبير مختلفة ويبدو واضحاً الفرق في خشونة الاسطح . ويعود سبب ذلك الى ان طبقة الاوكسيد تكون مسامية وكذلك الى عدم اسوداد المناطق الحاوية على شوائب .

٦-١ الاستنتاجات Conclusions

- (١) عملية تسويد الفولاذ تحتاج الى سيطرة دقيقة للتحكم بتكوين الاوكسيد Fe_3O_4 ودرجة لونه .
- (٢) التركيب الكيماوي للعينة دور كبير في عملية التسويد .
- (٣) تكوين أوكسيد الحديد المغناطيسي يتطلب تواجد العامل المؤكسد والمختزل سوية حيث الاكسدة والاختزال تحدث في ان واحد ولكن بمعدل مختلف .
- (٤) عدم اسوداد المناطق الحاوية على شوائب .
- (٥) الهيدرازين المائي في الحالة البخارية هاجم الفولاذ والألمنيوم والخاصين في سبيكة البراص ولم يهاجم كل من النحاس في سبيكة البراص و أوكسيد الألمنيوم الصناعي و معدن النحاس النقي .
- (٦) لا يستطيع الهيدرازين بوجود حامض الهيدروكلوريك (HCl) في الحالة البخارية من منع تآكل الفولاذ .
- (٧) الهيدرازين في الحالة البخارية قام باختزال أوكسيد الحديد بينما لم يستطيع اختزال أوكسيد الألمنيوم الصناعي و كذلك لم يستطيع اختزال أيونات الخاصين في الحالة السائلة .
- (٨) معدن الألمنيوم انشط كيميائياً من أو كسيده وذلك من خلال مهاجمة بخار الهيدرازين معدن الألمنيوم وليس له القابلية على مهاجمة أوكسيد الألمنيوم .
- (٩) تأثير هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في الحالة البخارية كان اقل مما هو عليه في الحالة السائلة .
- (١٠) أوكسيد الحديد المغناطيسي المتكون على سطح الفولاذ نتيجة مهاجمة بخار الهيدرازين له القابلية على استقبال طبقة من الصبغ مشابهة كما هو الحال لطبقة الفسفة أو الكرمته التي تسبق طبقة الصبغ .

(١١) النحاس اقل فعالية بكثير من باقي المعادن الحديد في سبيكة الفولاذ والألمنيوم والخرصين في سبيكة البراص اتجاه بخار الهيدرازين .

(١٢) فعالية أيونات المعادن للاختزال يمكن ان تترتب كما يلي :



٦-٢ التوصيات Recommendations

- (١) دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح معادن أخرى ، ومقارنة ذلك مع بخار الامونيا ومثيل أمين (مادتين صناعيتين مهمتين).
- (٢) دراسة قابلية التصاق الاوكسيد الواقى مع سطح المعدن .
- (٣) استخدام محاليل أخرى غير الهيدرازين في تسويد ووقاية سبائك الحديد من التآكل .
- (٤) تغيير نسب مكونات الاوساط القاعدية أو الحامضية المضافة كعوامل مساعدة للهيدرازين .
- (٥) إجراء أختبارات في أوساط تاكليه أخرى .
- (٦) استخدام الهيدرازين في عملية الترسيب الكيميائي البخاري (CVD) على سطوح المعادن .
- (٧) دراسة مفصلة للاستفادة من غشاء أوكسيد الحديد المغناطيسي المتكون كطبقة أساس على سطح الفولاذ لاستقبال الصبغ كما هو الحال في صباغة السيارات والثلاجات والمجمدات ... الخ .