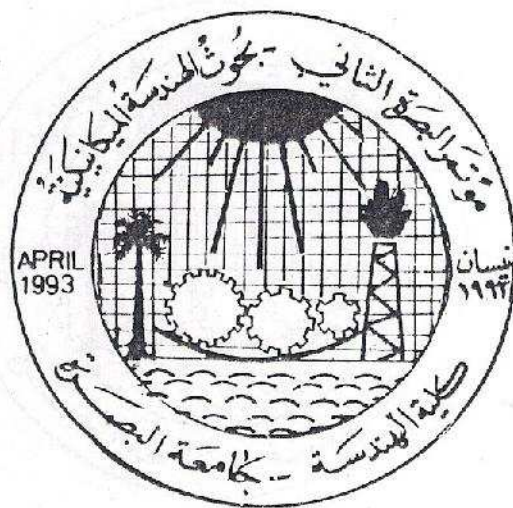


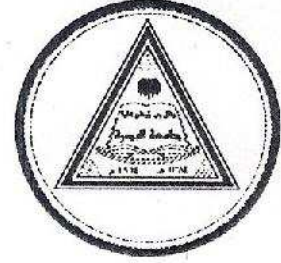
Proceeding of the
Second Basrah Conference of
Mechanical Engineering Research
20-21 April 1993



Department of Mechanical Engineering
College of Engineering
University of Basrah
Basrah-Iraq

دار الكتب للطباعة والنشر
جامعة البصرة

بالتطور والأبداع الهندسي والتقني نكسر الحصار
الجائر

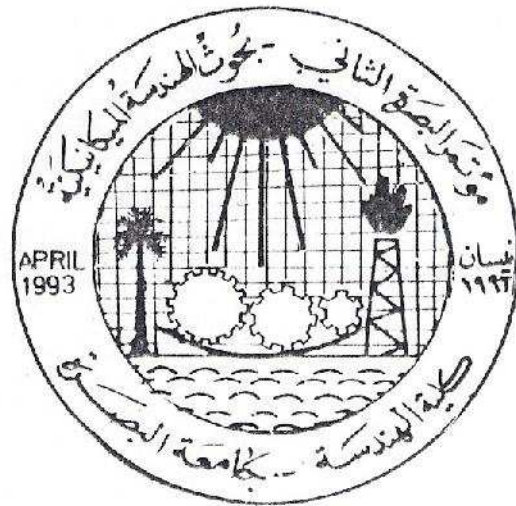


وقائع

مؤتمر البصرة الثاني لبحوث

الهندسة الميكانيكية

٢٠-٢١ نيسان ١٩٩٣



قسم الهندسة الميكانيكية

كلية الهندسة

جامعة البصرة

البصرة - العراق

دراسة احصائية للتآكل النقرى في الالمنيوم النقي 99.99 %

السيد عبدالكريم فليح حسن السيد فباروق منصور مهدي

جامعة البصرة
كلية الهندسة
قسم الهندسة الميكانيكية

ملخص البحث

تمت في هذا البحث دراسة التآكل النقرى في الالمنيوم النقي 99.99 % في محلول 3.5 % المتعادل وقد تم فيه معالجة النتائج من وجهة النظر الاحصائية .

وجد في هذا البحث ان اعداد الحفر واعماقها تختلف من عينة الى عينة اخرى وان طبيعة توزيعها عشوائية ولكن يبقى عدد الحفر ذات الاعماق المرتفعة والمنخفضة قليلا وقد امكن تحديد معادلة يمكن من خلالها ايجاد احتمالية ظهور التنقر .

اظهر التحليل لنتائج الاختبارات الكهروكيميائية ان طريقة المسح المستمر للجهد يمكن تطبيقها بمرشوقية لايجاد جهد التصدع وباحتمالية استرجاع لا تقل عن 99.05 % ضمن مدى محدد من معدل المسح كما يمكن تطبيقها بمرشوقية كذلك ضمن مدى اوسع من معدل المسح لايجاد جهد الحماية وباحتمالية استرجاع قدرها 93.5 % وقد تم ايجاد معادلات يمكن من خلالها تحديد احتمالية استرجاع اي قيمة من جهود التصدع والحماية .

قائمة بالمصطلحات الانكليزية ومرادفاتها باللغة العربية

Pitting Corrosion	التآكل النقرى
Potentiodynamic method	طريقة المسح المستمر للجهد
Breakdown or Pitting Potential (E_p)	جهد التصدع او جهد التنقر
Passivity Reform or	جهد اعادة تكون الخمولية
Protection Potential (E_p)	او جهد الحماية
Incubation Period	فترة الحضانة
Scanning Rate	معدل المسح

يمثل التآكل النظري في الألمنيوم مشكلة مصاحبة له عند وجود بعض الأيونات السالبة وبخاصة الكلوريدات ويحدث هذا النوع من التآكل نتيجة للتحام النوضى لطبقة الخمولية المغلقة لسطح الألمنيوم [1] وقد تمت دراسة الموضوع من جوانبه المختلفة في عدد كبير جدا من البحوث ولكنه ما زال ، على الرغم من ذلك ، واحدا من أكثر أنواع التآكل صعوبة من حيث إمكانية التنبؤ بحدوثه أو فهم طبيعته بشكل تيم وبإتسالي صعوبة إيجاد الحلول المناسبة له [1 ، 2] .

أجريت العديد من الدراسات والأبحاث التي تهدف إلى إيجاد نسب الطرق في تقويم حساسية الألمنيوم للتآكل النظري ، ومن هذه الدراسات ما يستند إلى قياس عمق الحفر المتكونة على السطح المعرض للمحلول وبأساليب متنوعة [3] ومنها ما يحاول إعطاء تقديما دقيقا لهذه الحساسيات على أساس الطرق الكهروكيميائية التي تعطي خصائصا مميزة للتآكل النظري في الألمنيوم وملائمة لحدوثه وهذه الطرق ، هي الأخرى ، متنوعة الأساليب ومتعددة المتغيرات [4 - 10] . أما الجانب الذي وجه إليه الاهتمام الأكبر فهو الجانب الذي يختص بدراسة آلية التآكل النظري وقد ظهرت في هذا المجال نظريات عديدة تحاول إعطاء الفهم الصحيح لهذه الآلية [11 - 16] ، وأخيرا فقد وجه بعض الاهتمام إلى طرق معالجة التآكل النظري ومنها التحكم في التركيب الكيميائي للألمنيوم والمعالجة الحرارية المطبقة عليه [14] أو إضافة المشيكلات إلى الوسط المسبب للتآكل [17] .

بإجراء مسح شامل على الدراسات المتعلقة بتآكل الألمنيوم نجد هناك جانباً لم يعط ما يستحق من الدراسة والتحليل إلا وهو الجانب الحساس للموضوع والبحث أيضا قادرا ما نجد دراسة احصائية [18] على الرغم من التعاميم العام والمشارك بين جميع الدراسات تقريبا بوجود تباين في الأرقام المستخلصة ، تحت نفس الظروف ، للحساسيات التي يتسبب عنها التآكل أو جهد التصدع وجهود الحماية التي تبذل لإعادة تكون الخمولية وفترة الحضانة إضافة إلى عدد وضع الحفر وبعبارة أخرى فإن وجود تغير عشوائي في المعلومات التجريبية يعقّب طبيعة ملائمة للتآكل النظري في الألمنيوم ويوجب تعاملا لها انطلاقا من وجهة النظر الاحصائية [2 ، 18 ، 19] وهذا يؤكد هذه الحقيقة هو التفسير الواضح لتقييم جهد التصدع من حيث ارتباطه إلى هيئة الحفر تحت نفس الظروف بل وزيادة على ذلك تشير النتائج من مكان إلى مكان آخر من سطح نفس الهيئة عند اقتراح طريقة التحديد النوضى لجهد التصدع [20] وكذلك الأمر بالحساسية لعدد الحفر الذي وجد Klingner and (1981) Peller [21] أنه عملية عشوائية ولا ترتبط هيئة محددة بزمن التعريف وينطبق ذلك الأمر على عمق الحفر الذي لوحظ أثناء بتغير ، اعتمادا على الأساس الاحصائية ، كدالة لمساحة السطح المعرض للمحلول من الهيئة [19] .

تهدف الدراسة الحالية إلى التلخيص وتحليل إحصائي لبعض

البيانات والمعلومات المتعلقة بالتآكل النقرى في الالمنيوم في محاولة لفهم طبيعة وخصائص تنقر الالمنيوم انطلاقاً من المبادئ الإحصائية .

العملي

اجريت هذه الدراسة على الالمنيوم النقي 99.99 % في محلول NaCl 3.5 % المحضر من ملح عالي النقاوة وماء مقطر غير أيوني عند قيمة pH = 7 ودرجة حرارة المختبر (20 ° م) .

حضرت عينات مستطيلة المقطع ذات مساحة سطحية قدرها 20 سم² وعلقت بواقع عينة واحدة لكل لتر من محلول الاختبار [22] ، ثم استخرجت بعد الغمر لفترات مختلفة هي 5 ، 10 أيام ، 15 ، 20 ، 30 ، 40 ، 50 ، 60 يوماً وازيلت نواتج التآكل في محلول HNO₃ 5 % [23] وقد تم بعدها تحديد عدد وعمق الحفر باستخدام مجهرًا ضوئياً نوع Reichert , Austria . بالإضافة الى ذلك فقد تم تحضير عينات اسطوانية بقطر 15 ملم ليتمكن تشبيتها في حامل العينات المستخدم في الخلية الزجاجة نوع Tacussel 145/190 والمصممة للاختبارات الكهروكيميائية . لقد تم استخدام طريقة المسح المستمر للجهد بتطبيق معدل مسح يتراوح بين 0.15 - 150 mV / Min لايجاد قيمتي جهد التصدع وجهد الحماية وقد تم تكرار كل تجربة 20 مرة وباستخدام عينة جديدة لكل تجربة وقد استخدم جهاز القدرة الثابت Potentiostat نوع Tacussel 10 - 0,5 لغرض اجراء الاختبارات الكهروكيميائية .

النتائج والمناقشة

يبين الشكل رقم 1 توزيع عدد الحفر مع العمق ويلاحظ فيه ان هذا التوزيع ذو طبيعة عشوائية ولكنه بشكل عام يظهر ان الحفر ذات العمق المنخفض او المرتفع قليلة العدد . اما الشكل رقم 2 فانه يوضح احتمالية ظهور الحفر كدالة لاعماقتها وقد وجد ان ذلك يتبع العلاقة التالية :

$$Y = 2.22 * \text{EXP}(-X \cdot T^{0.5}) \dots\dots\dots (1)$$

حيث ان :

Y = احتمالية ظهور حفرة بعمق X .

T = فترة الغمر بالايام

في هذا المنحنى نلاحظ ان احتمالية ظهور حفرة بعمق معين تزداد مع زيادة فترة الغمر ولكن نلاحظ في ذات الوقت ان احتمالية ظهور الحفر العميقة عند غياب فترة الغمر واطئة ويمكن ارجاع السبب في ذلك الى توقف نمو عدد كبير من الحفر المتكونة في

البداية وجدير بالذكر ان اعداد الحفر هذه تختلف من عينة لاخرى وهي حالة قد تمت ملاحظتها والاشارة اليها من قبل F.Hunkeler [24] and H.Bohni

الشكل رقم 3 يظهر احتمالية استرجاع ذات القيمة من جهد التصدع عند تطبيق معدل مسح قدره 1.5 mV / Min وهذه الاحتمالية يمكن استخراجها من المعادلة التالية:

$$-Y = 0.000822 X + 0.972 \quad \dots \dots \dots (2)$$

حيث ان :

$$Y = \text{احتمالية استرجاع اي قيمة لجهد التصدع قدرها } X$$

جدير بالذكر ان تحديد هذه الاحتمالية يشير مبدئيا الى مدى الموثوقية في القيم المستخرجة من جهود التصدع عند تطبيق طريقة المسح المستمر للجهد .

اما الشكل رقم 4 فانه يعطى احتمالية استرجاع قيمة جهد الحماية عند تطبيق معدل مسح مقداره 1.5 mV / Min والتي يمكن ايجادها من المعادلة التالية:

$$Y = - 0.001440 X + 0.987 \quad \dots \dots \dots (3)$$

حيث ان :

$$Y = \text{احتمالية استرجاع اي قيمة لجهد الحماية قدرها } X$$

واخيرا فان الشكل رقم 5 والذي يوضح تأثير معدل المسح على قيم كل من جهدي التصدع والحماية ، يبين ان قيمة جهد التصدع تبقى ثابتة ضمن مدى معدل المسح $(0.15 - 1.5) \text{ mV / Min}$ ثم تزداد بعد ذلك في الاتجاه الموجب مع اي زيادة لاحقة في معدل المسح واما جهد الحماية فانه يبقى ثابتا ضمن المدى $(0.15 - 2.5) \text{ mV / Min}$ ثم يزداد بعد ذلك في الاتجاه السالب مع الزيادة اللاحقة في معدل المسح . هذه الظاهرة قد تمت ملاحظتها في دراسة سابقة [25] واعطى لها التعليل المناسب ولكن الجديد في الامر هو الطبيعة الاحصائية للقيم الحالية حيث تمثل كل نقطة متوسط القراءة لـ 20 عينة وهو الامر الذي يعطى النتائج موثوقية اعلى . وبالنظر الى الشكلين 3 و 5 في وقت واحد يمكننا القول ان طريقة المسح المستمر للجهد يمكن تطبيقها بموثوقية في استخراج جهد التصدع عندما لا يزيد معدل المسح عن 1.5 mV / Min حيث لوحظ ان معدلات المسح العالية تتضمن مصدرين للخطأ هما حيود القيمة المستحصلة عن القيمة الحقيقية من جهة وانخفاض احتمالية استرجاع تلك القيمة وان كانت خاطئة من جهة ثانية . جدير بالذكر ان هذا لا يعني ان معدلات المسح التي تزيد عن 1.5 mV / Min لا تعطى قيما صحيحة دائما بل ان هذه الاحتمالية موجودة عند معدلات مسح اعلى من ذلك بكثير ولكن احتمالية استرجاع تلك القيمة واطئة جدا .

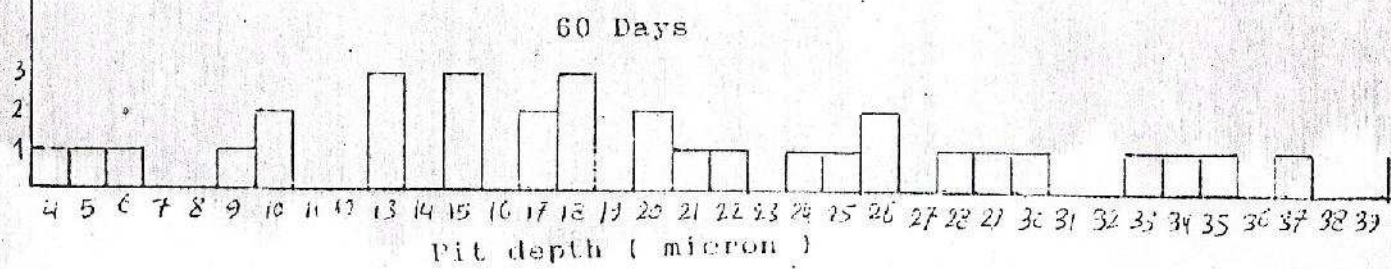
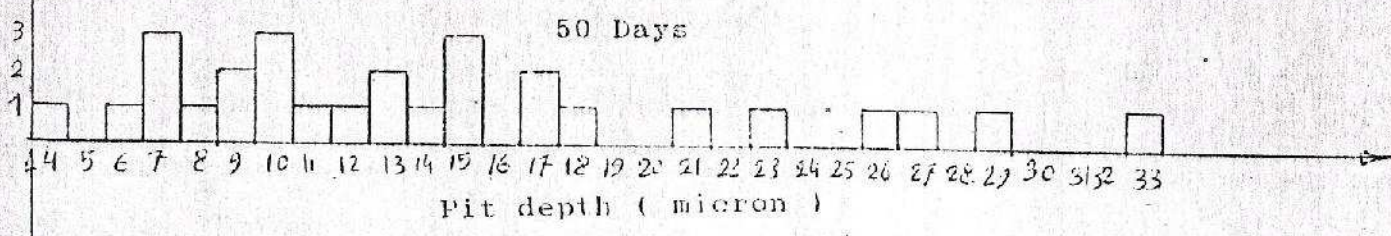
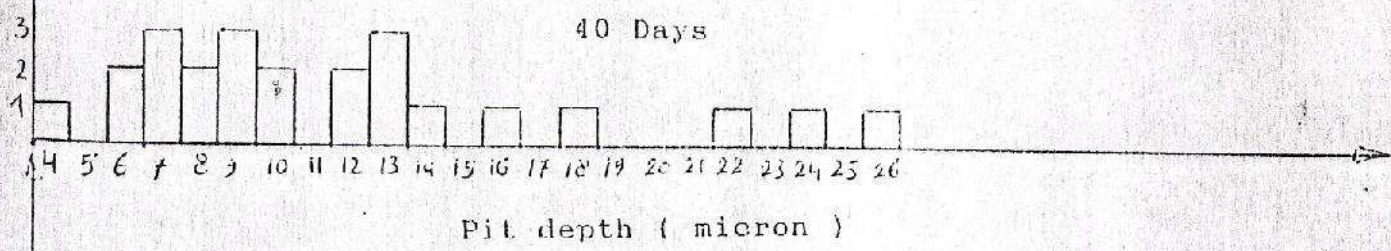
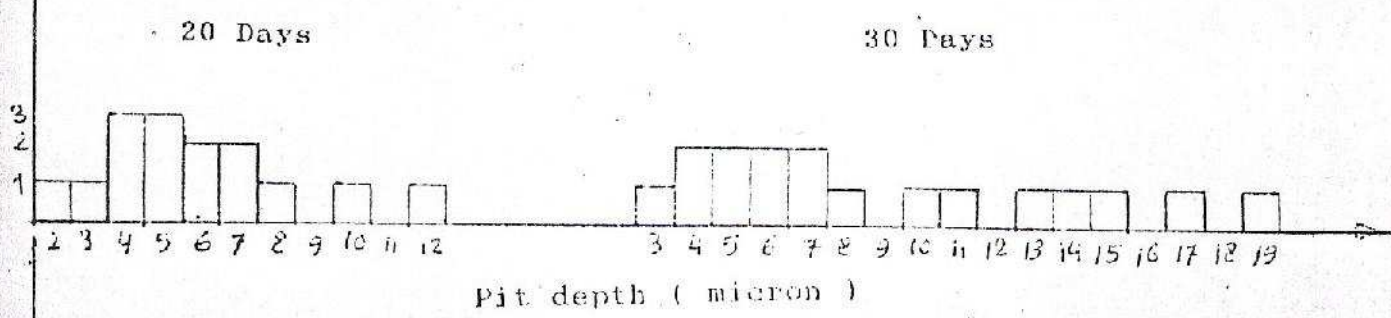
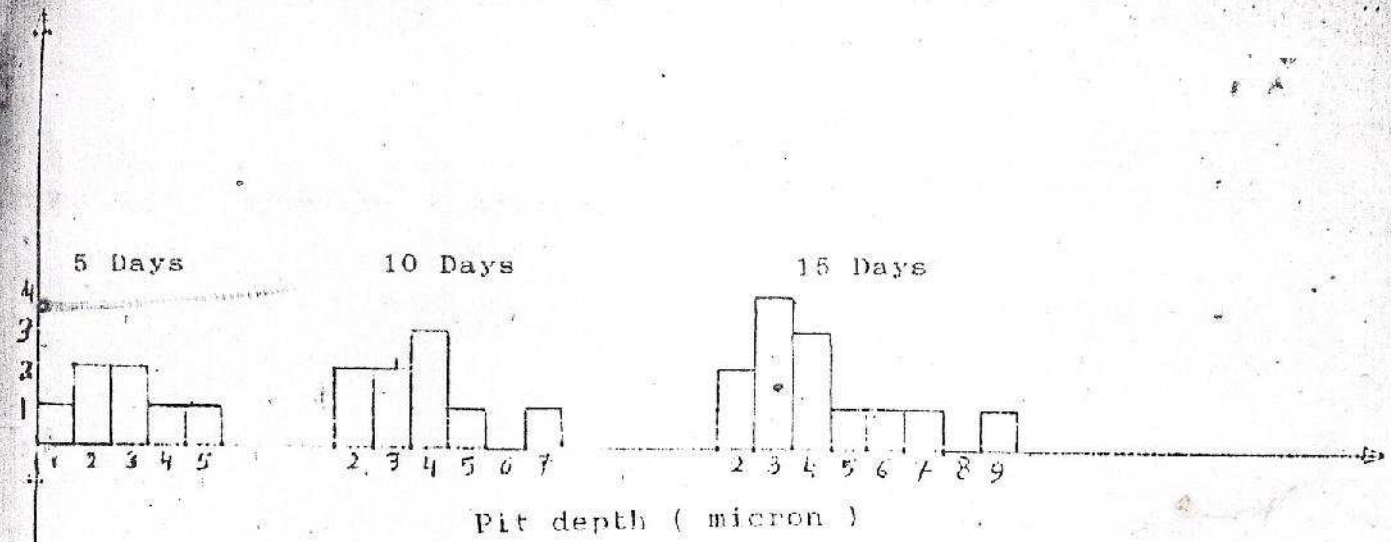
الاستنتاجات

=====

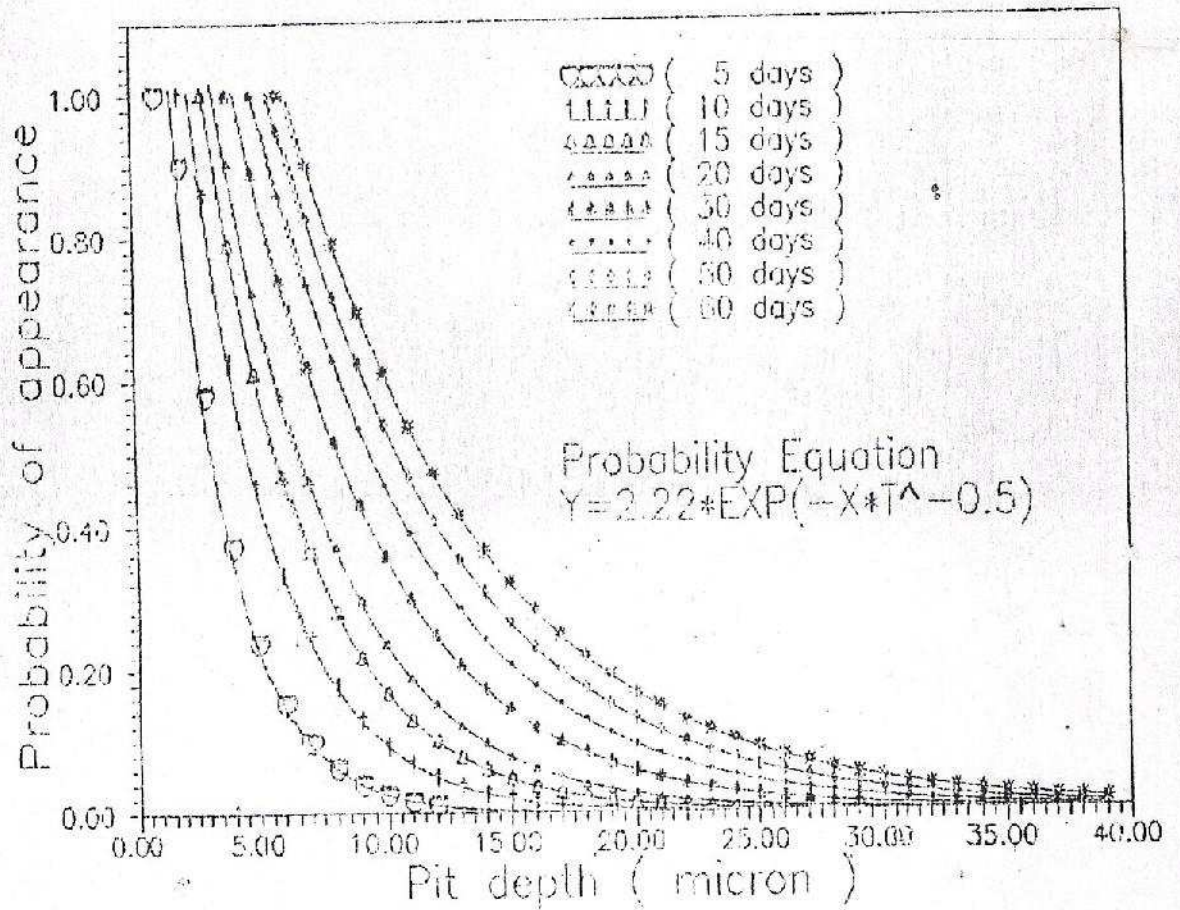
- 1 - ان طبيعة توزيع اعداد واعماق الحفر هي طبيعة عشوائية .
- 2 - انخفاض عدد الحفر التي تدل الى العمق الاقصى بسبب توقف النمو في عدد كبير من الحفر المتكونة في البداية .
- 3 - يمكن تطبيق طريقة المسح المستمر للجهد في ايجاد كل من جهدي التمدد والجمالية بموشوشونية عند تطبيق جهد مسدود لا يزيدان عن $1.5 \text{ mV} / \text{Min}$ و $2.5 \text{ mV} / \text{Min}$ على التوالي .

References

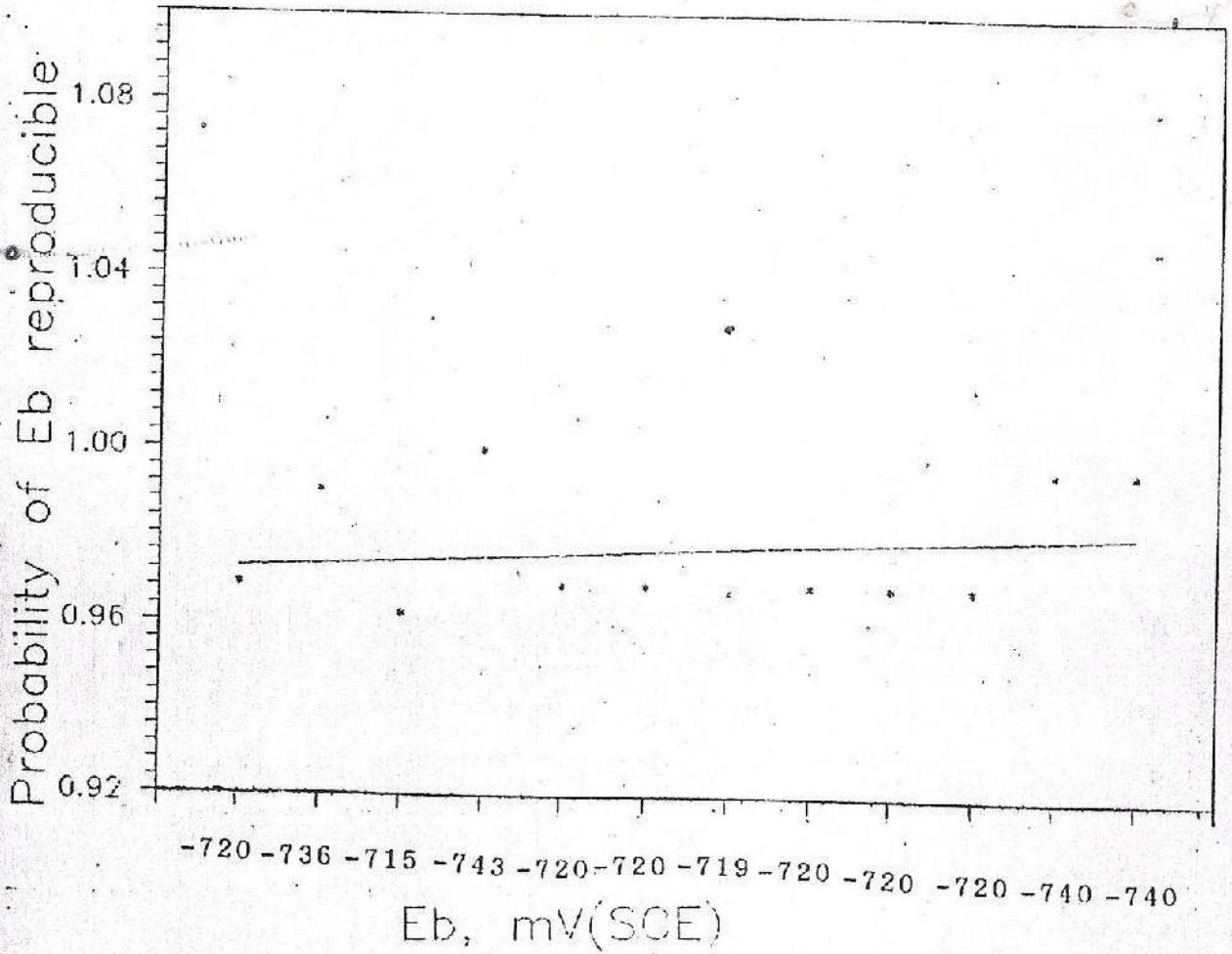
- 1 . Man H.C. and Gabe D.R. , Corr.Sci. , (1981) , Vol.21 , P.713
- 2 . Mars G. Fontana and Norbert D. Green "Corrosion Engineering" , (1978) , McGRAW - HILL Company .
- 3 . Rowe L.C. " Galvanic and Pitting Corrosion " , (1976) , Field and Laboratory Studies , ASTM 576 .
- 4 . Poubiax M. , Corr.- NACE , (1970) , Vol.26 , P.341 .
- 5 . Szklarska-Smialowska Z. and Janik-Czachor M. , Corr.Sci. , (1971) , Vol.11 , P.901 .
- 6 . Pourbaix M. , Corr.Sci. , (1972) , Vol.12 , P.161 .
- 7 . Broli A. , Holtan H. and Midjo M. , Br.Corr.Sci. , (1973) , Vol.8 , P.173 .
- 8 . Broli A. , Holtan H. and Kristofor L. Prestrud , Corr.-NACE , (1974) , Vol.30 , P.427 .
- 9 . Broli A. and Holtan H. , Corr.Sci. , (1977) , Vol.17 , P.59 .
- 10 . Nisancioglu K. and Holtan H. , Corr.Sci. , (1978) , Vol.18 , P.835 .
- 11 . Trung Hung Nguyen and Foly R.T. , J. of the Electrochem.Soci. , (1970) , Vol.126 , P.1855 .
- 12 . Sklarska-Smialowska Z. , Corr.-NACE , (1971) , Vol.27 , P.223 .
- 13 . Galvele J.R. , J. of the Electrochem. Soci. , (1976b) , Vol. 123 , P.464 .
- 14 . Muller I.L. and Galvele J.R. , Corr.Sci. , (1977a) , Vol.17 , P.179 .
- 15 . Alvarez M.G. and Galvele J.R. , J. of the Electrochem. Soci. , (1980) , Vol.127 , P.1235 .
- 16 . Dallecks S. and Foly R.T. , J. of the Electrochem. Soci. , (1976) , Vol.123 , P.1775 .
- 17 . Rudd W.J. and Scully J.C. , Corr.Sci. , (1980) , Vol.20 , P.611 .
- 18 . Shibata T. and Takeyama T. , Corr.-NACE , (1977) , Vol.33 , P.7 .
- 19 . " د.حسين باقر رحمة الله " هندسة التآكل وحماية سطوح المعادن - الجامعة التكنولوجية - بغداد - العراق - 1990
- 20 . Janik - Szachor M. , Wood G.C. and Thompson G.E. , Br.Corr.J. , (1980) , Vol.15 , P.4 .
- 21 . Klinger R. and Feller H.G. , Aluminium , (1981) , Vol.57 , P.3 .
- 22 . Saned S.H. , Ismail A.A. , Sobhi K.M.E.I. and Shalaby L.A. , Corrosion Prevention and control , (1982) , Vol.2 , P.21 .
- 23 . Zaki Ahmed and Meibner H. , Anti-Corrosion , (1984) , Nov. , P.4 .
- 24 . Hunkler F. and Bohni H. , Corr.-NACE , (1984) , Vol.40 , P.10 .
- 25 . Farouk M. Mahdi " Pitting Corrosion of Pure Aluminium 99.9999% & 99.99% " Accepted for Publishing in Engineering and Technology J.



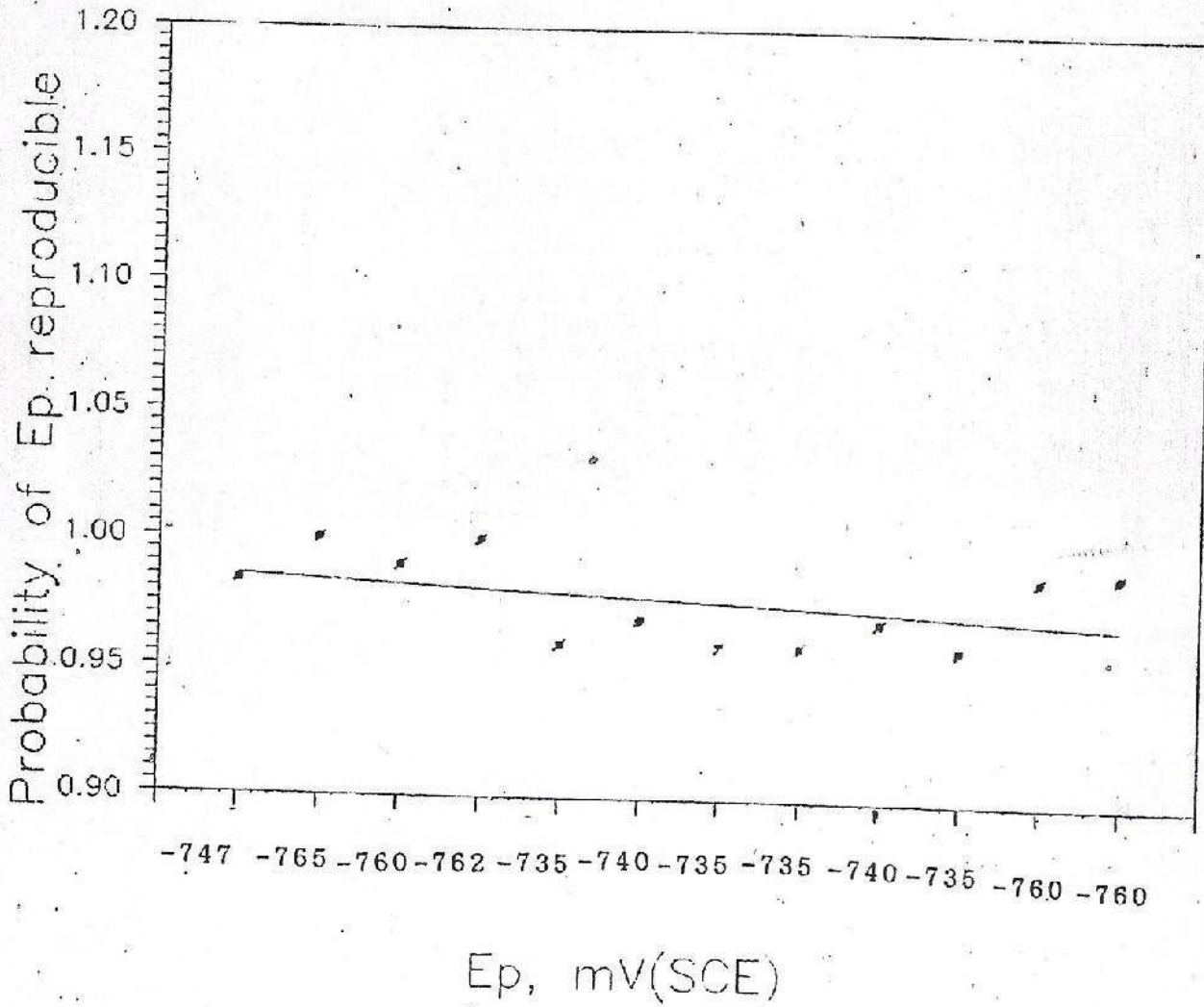
شكل رقم (1) : العلاقة بين عمق الحفر وتكراريتها
 لفترات غير مختلطة في محلول 3.5 % NaCl



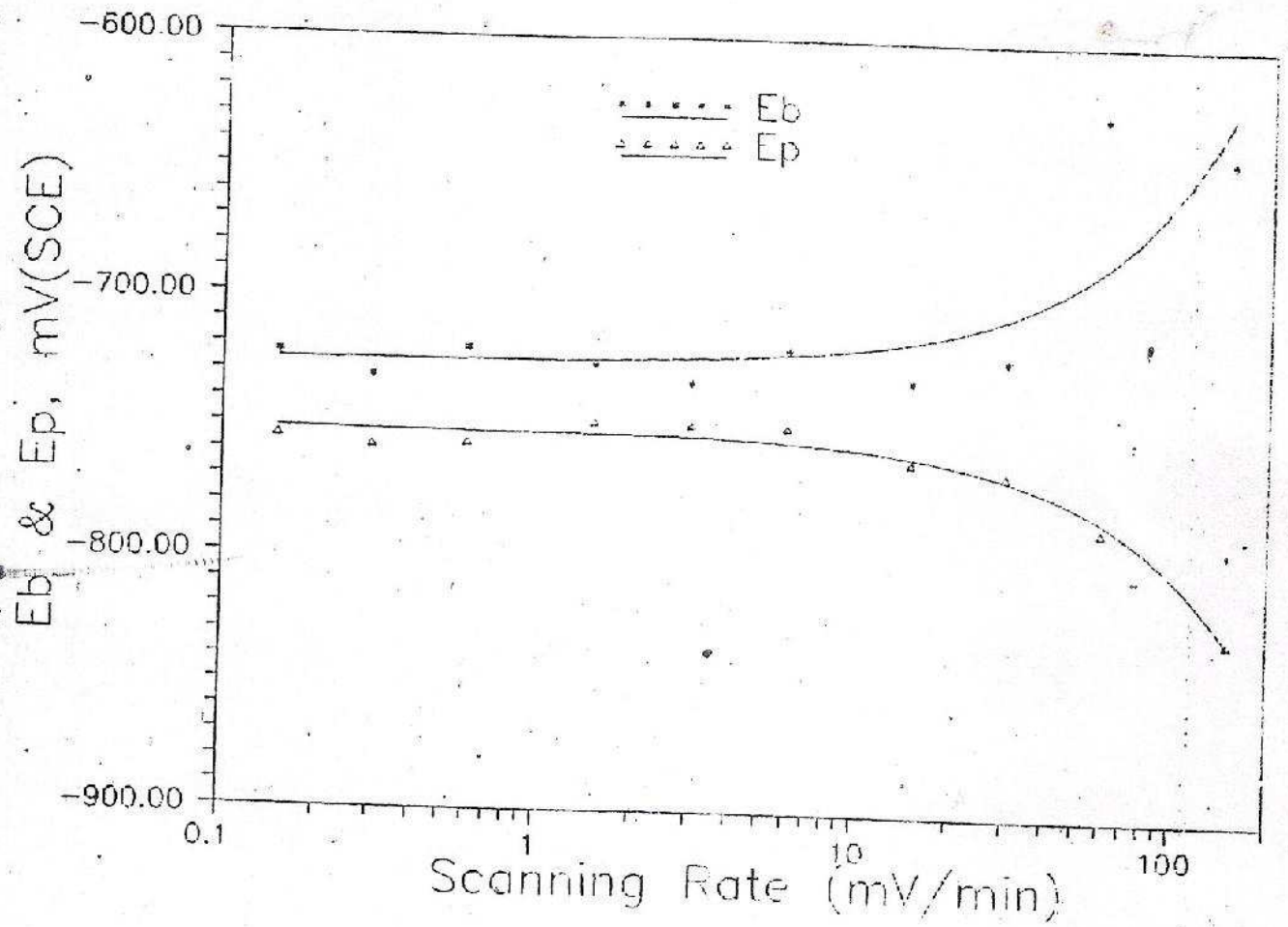
شكل رقم (2) : احتمالية ظهور حفر بعمق معين عند فترات غمر مختلفة في محلول 3.5 % NaCl



شكل رقم (3) : احتمالية امتزاج قيم جهود التنفير بتطبيق معدل مسح مقداره $1.5 \text{ mV} / \text{min}$



شكل رقم (4) : احتمالية استرجاع قيم جهود الحماية بتطبيق معدل مسح مقداره 1.5 mV / min



شكل رقم (5) : تأثير معدل المسح على قيم كل من جهد التنقر والحماية في محلول 3.5 % NaCl .