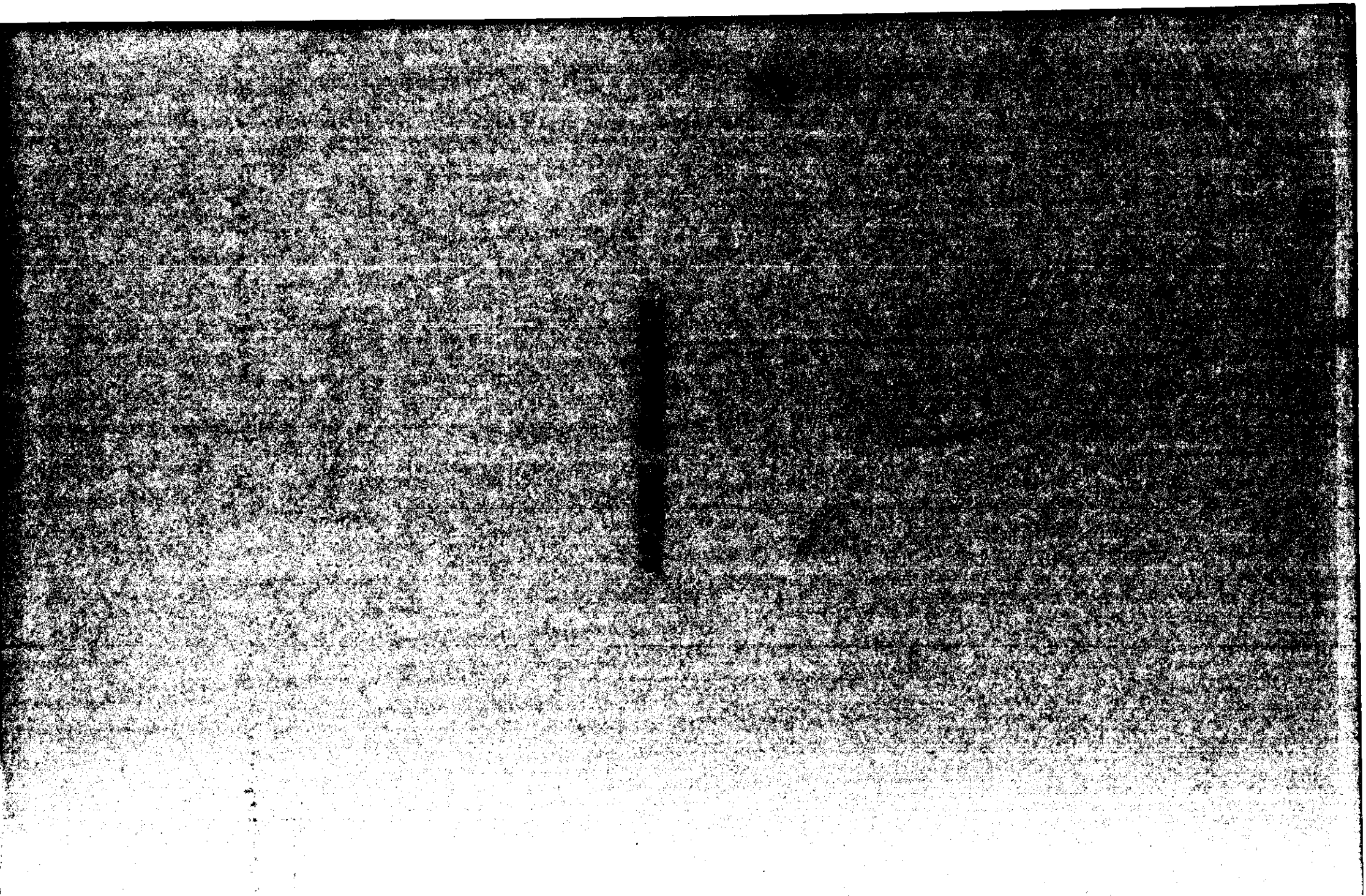


الملخص العربى

(١) قدمت الرسالة عرضا وافيا للنظريات التى تفسر تآكل المعادن وتثبيط هذا التآكل . كما قدمت الرسالة عرضا لسلوك سبائك الصلب والنيكل فى المحاليل المائية (الحامضية ـ القلوية والمتعادلة) مع بيان تأثير كل من الأيونات المسببة والمثبطة للتآكل .

(٢) تم دراسة خطوط تافل الأنودية والكاثودية للنيكل وعينات سبائك الصلب والنيكل فى محاليل حمض النتريك الخالية من الهواء (بواسطة النتروجين) وذلك لدراسة تأثير تركيز الحمض وإضافة بعض الأيونات الغير عضوية على دلائل كيناتيكية ذوبان النيكل والعينات الثلاث حيث وجد أن :

أ ـ زيادة تركيز الحمض يكون مصحوبا :

١ ـ بإزاحة جهد التآكل إلى الاتجاه النشط وزيادة سرعة التآكل .

٢ ـ بزيادة فى كثافة التيار التبادلى لتفاعل تصاعد الهيدروجين .

٣ ـ يحدث تغير فى قيم ميل خطوط تافل الكاثودية .

٤ ـ بزيادة فى كثافة تيار الذوبان الأنودى تبعا للمعادلة .

$$i_a = K_a [OH^-]^n \exp [\frac{\alpha z F E}{RT}] \qquad (9)$$

٥ ـ بزيادة فى كثافة التيار الكاثودى لتفاعل تصاعد الهيدروجين تبعا للمعادلة

$$i_c = K_c [H^+] \exp [\frac{-\beta F E}{RT}] \qquad (11)$$

٦ ـ عند تركيز معين من الحمض وجد أن جهد التآكل للعينات المختلفة ينحرف إلى الإتجاه النشط تبعا للترتيب الآتى :

Sample I > Ni > Sample III > Sample II

وترجع المقاومة العالية للعينة (II) للتآكل بواسطة حمض النتريك تحت ظروف التآكل الطبيعية إلى إحتوائها على نسبة عالية من الكروم عن بقية العينات . وهذا يؤدى إلى إثراء الطبقة الخاملة على سطح الالكترود بأكسيد الكروم Cr_2O_3 الأكثر مقاومة . كما يرجع إنخفاض مقاومة العينة (I) عن العينة (III) إلى إحتواء الأخيرة على عنصر المولبيدنيوم الذى يعمل على

زيادة سمك وتقوية الطبقة الخاملة على سطح الالكترود .

(٣) إضافة بعض الأنيونات الغير عضوية مثل الكلوريد ـ الكرومات ـ التنجستات ـ المولبيدات ـ الفوسفات أحادية الهيدروجين والكربونات يؤثر على دلائل كيناتيكية تفاعل الذوبان للنيكل والعينات الثلاثة . وهذه الأيونات تنقسم الى قسمين : القسم الأول يحتوى على أيون الكلوريد والقسم الثانى يحتوى على بقية الأيونات

أ ـ زيادة تركيز أيون الكلوريد يؤدى الى :

١ ـ بإزاحة مقدار التغير فى جهد التآكل ($\Delta E_{corr.}$) إلى قيم أكثر سالبية .

٢ ـ بإزاحة مقدار التغير فى تيار التآكل ($\Delta i_{corr.}$) إلى قيم أعلى مما يدل على أن أيون الكلوريد يزيد من سرعة التآكل .

٣ ـ عند تركيز واحد من أيون الكلوريد نجد أن مقدار الازاحة فى $\Delta E_{corr.}$ إلى قيم أكثر سالبية وزيادة $\Delta i_{corr.}$ تبعا لما يلى :

Ni > Sample I > Sample II > Sample III

ونستنتج من هذا الترتيب أن عينة ٣ أكثر مقاومة للتآكل بالكلوريد عن بقية العينات وقد فسر ذلك لوجود المولبيدنيوم Mo (حوالى ٢,٣٥ ٪) فى التركيب الكيميائى للعينة ، والذى يعمل على مقاومة إدمصاص أيون الكلوريد على سطح الالكترود من خلال زيادة ميل السطح للاكسجين .

ب ـ إضافة بقية الأيونات مثل الكرومات ـ التنجستات ـ المولبيدات ـ الفوسفات أحادية الهيدروجين والكربونات يؤثر على دلائل كيناتيكية تفاعل ذوبان النيكل والعينات الثلاث على النحو التالى :

١ ـ إزاحة جهد التآكل إلى الاتجاه الموجب .

٢ ـ نقص فى كل من كثافة التيار الأنودى وكثافة التيار الكاثودى (لتفاعل تصاعد الهيدروجين) وسرعة التآكل .

ومن دراسة تأثير هذه الأيونات على دلائل كيناتيكية التفاعلات أمكن التوصل

إلى أن هذه الأيونات تؤثر على التفاعل الأنودى أكثر من تأثيرها على التفاعل الكاثودى، لذلك أطلق عليها المثبطات الأنودية ·

(٤) أمكن الحصول على منحنيات فولتاموجرامية منعكسة للنيكل والعينات الثلاثة فى تركيزات مختلفة من حمض النيتريك وقد وجد أن :

أ ـ وجود منطقة تأكسد (منحنى A)، يتبعها منطقة خمول (منطقة B) بينما تحتوى العينات (٢ ، ٣) على منطقة تأكسد ثانية (منحنى C) قبل تصاعد الأكسجين ·

ب ـ تم إفتراض أن سبب خمول النيكل يرجع إلى تكوين طبقة من أكسيد النيكل NiO على سطح الالكترود · بينما يحتوى الأكسيد المتكون على سطح العينات (١ ، ٢) على أكاسيد النيكل والحديد والكروم · ويضاف إلى ذلك أكسيد المولبيد نيوم على سطح العينة (٣) ويكون لوجود أكسيد المولبيد نيوم مع أكسيد الكروم تأثير ملموس فى تحسين مقاومة السطح ·

ج ـ وجد أن منطقة التأكسد (منحنى C) التى تظهر فى العينات (٢ ، ٣) يكون ناتج لأكسدة الكروم الثلاثى (Cr_{III}) إلى الكروم السداسى (Cr_{VI})

د ـ زيادة تركيز حمض النيتريك تؤدى إلى إزاحة قيم التيار المصاحب لقمم التأكسد (منحنى A) للنيكل والعينات الثلاثة ومنحنى (C) من العينة (٢ ، ٣) إلى قيم أكثر إيجابية تبعا للمعادلة

$$\log i_{peak} = a_1 + b_1 \log C \qquad (19)$$

هـ ـ جهد منطقة قمم التأكسد لا يعتمد على تركيز الحمض·

و ـ عند إنعكاس الاستقطاب فى الاتجاه الكاثودى تم هبوط التيار إلى الصفر على مدى منطقة الخمول وتم الحصول على عدد من المنحنيات·

المنحنى G : وهو غالبا يرجع إلى تصاعد الهيدروجين على سطح الكترود النيكل ولا يرجع الى إختزال النواتج التى تكونت عند المنحنى الأنودى (A)

المنحنى E : وهذا يرجع إلى تحول الكروم السداسى Cr(VI) إلى الكروم الثلاثـــى Cr (III)

المنحنى D : وهذا يظهر فى الجهة الآنوديـة للمنحنيات الفولتاموجراميـــة وتم تفسـيره على أساس ميكانيكية الذوبان الاختزالى للحديـد .

(٥) أوضحت منحنيات الاستقطاب البوتنشيوديناميكى للنيكل وعينات سبائل الصلب والنيكـــل فى محلول ١مولار من حمض النيتريك فى وجود أيون الكلوريد أن اضافة هذه الأيونـــات تسـبب تكسيـر الطبقة المانعة على سطح الالكترود مع حدوث تآكل ثاقب ويتغير جهـد التآكل الثاقب مع لوغاريتم تركيز أيون الكلوريد تبعا للمعادلـة :

$$E_{pitt.} = a_2 - b_2 \log C_{Cl^-} \qquad (20)$$

(٦) تم دراسـة منع التآكـل الثاقب لأيونـات الكلوريد على سطح النيكل والعينات المختلفة باســتخدام :

أ- أملاح الصوديوم لأيونات الكرومات، التنجستات، المولبيدات، الفوسفات أحادية الهيدروجين والكربونات. وأوضحـت الدراسة أن أيون الكرومات وله أعلى تأثيـر فى منع التآكل الثاقب يليه أيون الفوسفات أحاديـة الهيدروجين فى حالة العينات التى تحتوى على نسـبة عاليـة من النيكل . وبالنسبة للعينات ذات المحتـــوى العالى من الحديـد وجد أن الفوسفات احادية الهيدروجين لها تأثيـر ضعيـف وفسـر ذلك على إنخفاض قيمة حاصل الذوبـان لمركبات فوسفات النيكل عن حاصـل الذوبان لفوسفات الحديـد . وتلعب أيونات المولبيدات دورا هامـــا فى منـع التآكل الثاقب من خلال تكوين طبقة مانعـة من أكسيد المولبيدنيوم ذو التكافـؤ المنخفض. ويرجـع التأثير الضعيـف لأيون الكربونات الى أنها تسـبب خمـــول جزئـى لسطح الالكترود لأن هذه الأيونات ليس لها خواص مؤكسـدة .

ب- البيرازول وبعض مشتقاته حيث تم مناقشة ميكانيكية عملها كمواد مثبطة للتآكل الثاقب فى ضوء Haid and soft acids and bases (HSAB) principle حيث تعتبر مركبات

البيرازول قواعد عسرة (Hard bases) وذلك نظـرا للاستقطاب المنخفـــض لذرة النيتروجين وكهربيتها الســالبة العاليـة · كمـا تعتبر أيونات العناصـر الانتقالية أحماض عسرة (Hard acids) ويتم تثبيط التآكل الثاقب مـــن خـــلال التفاعل بين الأحماض العســرة والقواعد العســرة لتكوين أملاح غير ذائبـــة أو متراكبـات·

(٧) أمكن الحصول على منحنيات فولتاموجرامية دائريـة للنيكل والعينات الثلاثـة فى تركيزات مختلفة من محلول هيدروكسيد الصوديوم · وقد حصلنا على منطقتين تأكسد (منحنى A ومنحنى C) بينهمـا منطقة خمول (B) قبـل تصاعد الاكسجين ·

أ ـ منطقـة التأكسد (منحنى A) يتكون عندهـا هيدروكسيد النيكل بالنسـبة للنيكل وعينة رقم (١) أما بالنسـبة للعينات (٢ ، ٣) يكونا ناتـج التأكسـد هـــو هيدروكســيد الحديدوز ·

ب ـ منطقـة التأكســد (منحنى C) يتم عندها أكسدة الهيدروكسيد السابق تكوينهـا إلى مركبات ذات تكافؤ أعلى ·

ج ـ وجد أن زيادة تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم يؤدى إلى إزاحة قيم التيـــار المصاحب لقمم التأكســد لمنحنيات (A & C) إلى قيم أعلى دلالـة على زيـــادة ســـرعـة التآكـل ·

(٨) تم دراســة تأثير اضافة كميات متزايدة من أيونات الكلوريد على ثبات الطبقة المســـببـة لخمول النيكل والعينات الثلاثـة والمتكونة فى محلول ارمولار من هيدروكسيد الصوديـوم ووجد أن كميـة الكهرباء المصاحب للمنحنيات الفولتاموجراميـة المنعكسـة تزداد بزيادة أيونات الكلوريـد تبعا للمعادلـة :

$$\log \Delta q_a = a_5 + b_5 \log C_{Cl^-} \qquad (33)$$

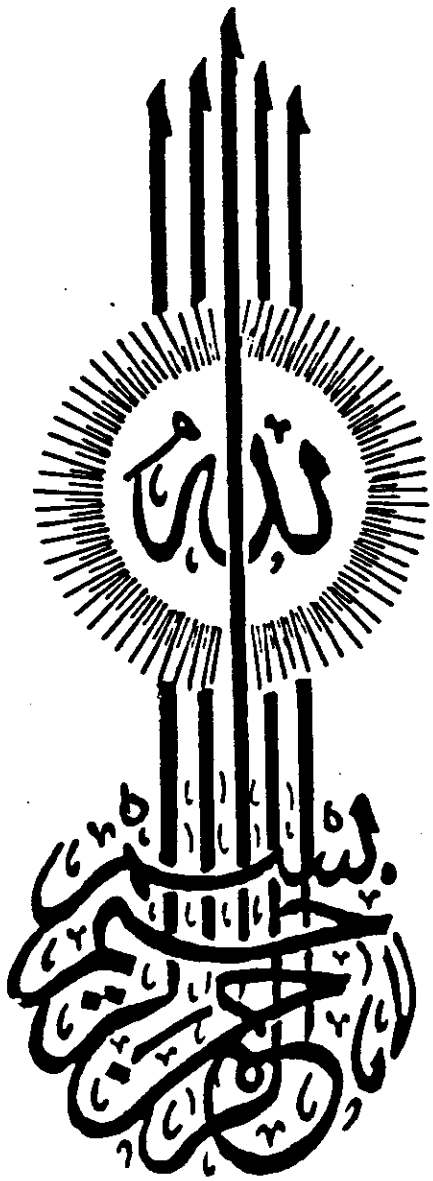
وكذلك من دراســة الاستقطاب البوتنشيوديناميكى أن جهد التآكل الثاقب يتغير مـــع تركيز أيونات الكلوريد تبعا للمعادلـــة :

$$E_{pitt.} = a_2 - b_2 \log C_{Cl^-} \qquad (20)$$

(٩) تم دراسة منع التآكل الثاقب الناتج عن وجود أيونات الكلوريد بإستخدام أيونات الكرومات، التنجستات، المولبيدات، الفوسفات أحادية الهيدروجين والكربونات ولقد وجد أن هذه الأيونات تتسبب فى إزاحة جهد التآكل الى الناحية الموجبة دلالة على زيادة مقاومة العينات للتآكل الثاقب ووجد أن العلاقة بين جهد التآكل الثاقب وتركيز الأيونات المثبطة للتآكل يتغير تبعا للمعادلة :

$$E_{pitt.} = a_3 + b_3 \log C_{inh.} \qquad (21)$$

وقد تم تفسير ذلك على أساس انتشار هذه الأيونات فى diffuse double layer مما ينشأعنه تقليل قيمة Zeta potential عند السطح الفاصل بين الأكسيد الموجود على السطح والمحلول · وهذا بدوره يؤدى إلى إختزال Potential field مما يعمل على تأخير إمتصاص أيونات الكلوريد على الأكسيد المتكون على السطح ·



قالوا سبحانك

لا علم لنا إلا ما علمتنا إنك أنت العليم الحكيم

سورة البقرة آية ٣٢ صدق الله العظيم

عنوان الرسالة : السلوك الكهروكيميائى لبعض سبائك الصلب والنيكل فى الاوساط المائية .

اسم الباحث : متولى عبدالله محمد عبدالسيد

اشراف

م	الاسم	الوظيفة	التوقيع
١	أ.د / محمود احمد محمد موسى	استاذ الكيمياء الطبيعية ورئيس قسم الكيمياء بعلوم بنها	
٢	أ.د / عبدالفتاح عبدالله عبدالفتاح	استاذ الكيمياء الطبيعية بعلوم بنها	
٣	د / السيد محمود مبروك	استاذ الكيمياء الطبيعية المساعد بعلوم بنها	

مساعد اشراف

م	الاسم	الوظيفة	التوقيع
١	د / حلمى السيد مجاهد ابوالعطا	مدرس الكيمياء الطبيعية بعلوم بنها	

قـــــرار لجنـــة الحكـم

عنـــوان الرســـــالة : السلوك الكهروكيميائى لبعض سبائك الصلب والنيكل فى الاوســـاط المائيـــــة ٠

اسم الباحـــــــث : متولـــى عبدالله محمد عبدالســـــيد

لجنـــة الحكـم

م	الاســـــــــــم	الوظيفـــــــــة
١		
٢		
٣		
٤		

تاريخ المناقشـــــــة :

تقديـــر الرســـــالة :

توقيعات لجنة الحكم :

جامعة الزقازيق - فرع بنها
كلـــــــية العـــــلوم

السلوك الكهروكيميائى لبعض سبائك الصلب والنيكل فى الأوساط المائية

رسالة مقدمة من

متولى عبد الله محمد عبد السيد
بكالريوس علوم - ماجستير علوم "كيمياء"

للحصول على درجة دكتوراه الفلسفـــــة فـى الكيميـــاء

تحت اشراف

استاذ الدكتور
محمـــود احمـــد محمـــد مـــوسى
أستاذ الكيمياء الطبيعية
كلـــــية العـــــلوم
جامعة الزقازيق - بنـها

استاذ الدكتور
عبد الفتاح عبد الله عبد الفتاح
أستاذ الكيمياء الطبيعية
كلـــــية العـــــلوم
جامعة الزقازيق - بنـها

الدكتـــــور
السيد محمـــود مبـــروك
أستاذ الكيمياء الطبيعية المساعد
كليـــــة العلـــــوم
جامعة الزقازيق - بنـها

الدكتـــــور
حلمى السيد مجاهد ابو العطا
مـــدرس الكيمياء الطبيعية
كليـــــة العلـــــوم
جامعة الزقازيق - بنـها

قسم الكيمياء
كلية العلوم ببنها
١٩٩١

جامعة الزقازيق - فرع بنها
كلـــــــية العـــــــلوم

٤٧

السلوك الكهروكيمائى لبعض سبائك الصلب والنيكل فى الأوساط المائية

رسالة مقدمة من

متولى عبد الله محمد عبد السيد
بكالوريوس علوم - ماجستير علوم "كيمياء"

للحصول على درجة دكتوراه الفلسفـــــة فى الكيميـــــاء

تحت اشراف

أستـاذ الدكتـــور
محمـــود احمـــد محمـــد مـــوسى
أســتاذ الكيمـياء الطبيعـية
كلـــــــية العـــــــلوم
جامعـة الزقـازيق - بنـــها

أستـاذ الدكتـــور
عـبد الفتاح عبد الله عبد الفتـاح
أســتاذ الكيمـياء الطبيعـية
كلـــــــية العـــــــلوم
جامعـة الزقـازيق - بنـــها

الدكتـــــــور
السـيد محمـــــود مبـــــروك
أستـاذ الكيمـياء الطبيعية المساعد
كليـــــــة العلـــــوم
جامعـة الزقـازيق - بنـــها

الدكتـــــــور
حلمى السيد مجاهـد أبـو العطـا
مـــدرس الكيمـياء الطبيعـية
كليـــــــة العلـــــوم
جامعـة الزقـازيق - بنـــها

قسم الكيمياء
كلية العلوم ببنها
١٩٩١