



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم – قسم الفيزياء



**تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لطلاء الأيبوكسي
الراتنجي المدعم بحبيبات اوكسيد المغنيسيوم النانوية
لمقاومة تآكل الحديد الكربوني في الأوساط المائية**

رسالة تقدم بها

حسن عباس جاسم

بكالوريوس علوم الفيزياء ٢٠٠٦

إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

بإشراف

الأستاذ الدكتور

أنيس عبد الله كاظم

الأستاذ المساعد الدكتور

زياد طارق خضير

٢٠١٨ م

١٤٣٩ هـ



Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Diyala University
College of Sciences – Physics Department



***Preparation and study of some physical
Properties of epoxy resins coat supported
by Magnesium oxide nanoparticles to
resist the corrosion of low carbon
steel in aqueous medium***

A Thesis

***Submitted to the Council of the College of Science / University
of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree
of M.Sc. in physics***

By

Hassan Abbas Jassim

B.Sc. in physics

Supervised by

**Dr. Ziad Tariq khudir
Assist. professor**

**Prof. Dr. Anees A. khadom
professor Dr.**

2018 A.D.

1439 A.H.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿وَقُلْ اَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ

وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ إِلَى عَالَمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ

فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا كُنتُمْ تَعْمَلُونَ﴾ .

سورة التوبة: ١٠٥

الاهداء

المقدس وحبهُ من الإيمان العراق وطني .
سامرية العلم والعلى . . . اساتذتي .
سراج الضياء في دربي روح أبي .
نبض الحياة ونعمة ربي . . . أمي .
من ساعدتني وصبرت معي . . . نزوجتي الغالية .
ذخيري وعونني وسندي . . . أخوتي وأخواتي .
نريئة الحياة والأمل . . . نرمين ونور الدين وسامره ونرينب .
كل صديق أرا دلي النجاح . . ودعالي .

حسن

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على سيد الخلق أجمعين محمد وآله الطيبين الطاهرين وصحبه الغر الميامين ، لا يسعني بعد شكر الله تعالى وأنا أضع اللمسات الأخيرة لهذا البحث أن أتقدم بأسمى آيات الشكر والتقدير إلى جامعة ديالى - عمادة كلية العلوم - قسم الفيزياء لإتاحتها لي فرصة إكمال دراستي، وإلى السيد العميد الاستاذ الدكتور (تحسين حسين مبارك) لمتابعته المستمرة وتذليله الصعوبات التي واجهتنا طيلة فترة الدراسة والبحث، كما أتقدم بوافر الشكر والتقدير إلى أول الذين أدين لهم بالشكر والامتنان العميق مشرفي رسالتي (أ.م.د. زياد طارق خضير و أ.د. أنيس عبد الله كاظم) لاقتراحهما موضوع البحث وتوجيهاتهما العلمية القيمة طوال مدة البحث أسأل الله لهما بدوام الصحة والعافية.

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى أساتذتي الأفاضل (أ.د. كريم هنيكش حسن و أ.د. نبيل علي بكر و أ.د. صباح أنور سلمان و أ.م.د. بثينة عبد المنعم و أ. أسعد أحمد كامل) لتعاونهم اللامحدود معي في الحصول على المستلزمات المختبرية والمعلومات النظرية والعملية الخاصة بالبحث.

وأتقدم بالشكر والتقدير إلى عمادة كلية الهندسة وقسم الهندسة الكيمياء في كلية الهندسة - جامعة ديالى وخصوصاً المهندس (مهند حسن محمد) لتعاونهم اللامحدود اثناء فترة البحث.

وأتقدم بخالص شكري إلى جميع الزميلات والزملاء طلبة الدراسات العليا (سلمى سلمان ومريم ستار ومرضى جمال وعبد السلام محمود وهدي تركي ورغد عدنان) واتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى زملائي في مهنة التدريس (علي جبار وصباح عدنان وعباس عناد).
أكرر شكري لهم جميعاً داعياً العلي القدير أن يمدهم بالصحة ويوفقهم لما فيه خير الجميع.

حسن

توصية الأساتذة المشرفين

نقر بأن اعداد هذه الرسالة للطالب (حسن عباس جاسم) قد جرى تحت إشرافنا في قسم الفيزياء / كلية العلوم / جامعة ديالى، وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء.

المشرف

المشرف

التوقيع:

التوقيع :

الاسم: د. أنيس عبدالله كاظم

الاسم : د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية : أستاذ

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

التاريخ: ٢٠١٧/٩/١٧

التاريخ : ٢٠١٧/٩/١٧

توصية رئيس قسم الفيزياء

إشارة إلى التوصية المقدمة من الأساتذتين المشرفين أرشح هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع :

الاسم : د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم / جامعة ديالى

التاريخ : ٢٠١٧/٩/١٧

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه نشهدُ بأننا اطلعنا على الرسالة الموسومة (تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لطلاء الايبوكسي الراتنجي المدعم بحبيبات إوكسيد المغنيسيوم النانوية لمقاومة تآكل الحديد الكربوني في الاوساط المائية) للطلاب (حسن عباس جاسم) وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

التوقيع :

الاسم : د. نبيل علي بكر

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : جامعة ديالى / كلية العلوم

التاريخ : / / ٢٠١٨

عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : د. علي احمد يوسف

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : الجامعة المستنصرية / كلية التربية

التاريخ : / / ٢٠١٨

عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : د. نادية محمد جاسم

المرتبة العلمية : مدرس

العنوان : جامعة ديالى / كلية العلوم

التاريخ : / / ٢٠١٨

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم : د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة ديالى / كلية العلوم

التاريخ : / / ٢٠١٨

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم : د. انيس عبدالله كاظم

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : جامعة ديالى / كلية الهندسة

التاريخ : / / ٢٠١٨

مصادقة عمادة كلية العلوم / جامعة ديالى

التوقيع

الاسم : د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية : استاذ

التاريخ : / / ٢٠١٨

إقرار المقوم اللغوي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة ((تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لطلاء
الايوكسي الراتنجي المدعم بحبيبات إوكسيد المغنيسيوم النانوية لمقاومة تآكل الحديد الكربوني
في الاوساط المائية)) للطالب (حسن عباس جاسم) لغوياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل
درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع :

الاسم : أ.م. د. قاسم محمد اسود

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة ديالى / كلية التربية الاساسية/ قسم اللغة العربية

التاريخ : / / 2018

إقرار المقوم العلمي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة ((تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لطلاء
الايوكسي الراتنجي المدعم بحبيبات إوكسيد المغنيسيوم النانوية لمقاومة تآكل الحديد الكربوني
في الاوساط المائية)) للطلاب (حسن عباس جاسم) علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل
درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع :

الاسم : أ. م. د. فريال كاظم داود

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة ديالى / كلية التربية الاساسية/ قسم العلوم

التاريخ : / / 2018

البحوث المنشورة

Ziad T. Khodair, Anees A. Khadom and Hassan A. Jasim,
(Corrosion protection of mild steel in different aqueous media via epoxy/nanomaterial coating: preparation, characterization and mathematical views), Journal of Materials Research and Technology, (2018).

الخلاصة

تم في هذه الدراسة تقليل معدل تآكل الحديد منخفض الكربون في الاوساط المائية (الحامضية والملحية) إلى اقل ما يمكن. اذ تمّ دراسة طريقة الحماية بطلاء الايبوكسي (Epoxy resin coating) المدعم بحبيبات اوكسيد المغنيسيوم النانوي المحضرة والتجارية (MgO-Nano Particles) لمقاومة تآكل الحديد منخفض الكربون عند نسب تدعيم وزنية مختلفة وهي (0%,1%,2%,3%)، وتم اعتماد النسبة الوزنية (3%) بوصفها النسبة المثلى من حيث انخفاض معدل التآكل، ومن حيث الخواص الميكانيكية الجيدة التي توفرها، اذ تم غمر العينات بنوعين من الاوساط الاكالة (الحامضية والملحية)، (pH =1,2,3) والملحية بنسب وزنية (1%, 2%, 3%) وكليةما بدرجات حرارية $^{\circ}\text{C}$ (30,40,50,60)، ولمدة (4) ساعات متواصلة.

تم دراسة الصلادة السطحية والموصلية الحرارية لجميع انواع الطلاء وحساب معدلات التآكل بالطريقة الوزنية، وفحص حيود الاشعة السينية (XRD) لجميع النماذج المحضرة، وقد اظهرت النتائج أن هناك تحسناً بالخواص الميكانيكية لطلاء الايبوكسي. كما اعطى فحص (SEM) صور واضحة عن سطح العينات قبل الطلاء وبعد الطلاء بطلاء الايبوكسي وبعد التدعيم بمادة (MgO) ذات التركيب النانوي.

لذلك لوحظ التفوق الواضح لطلاء الايبوكسي المدعم بمادة (MgO) ذات التركيب النانوي إذا ما تمّ موازنتها بالنماذج غير المدعمة لتوفير طبقة حماية للحديد الكربوني من خطر التآكل وعن طريق فحص (XRD) تم حساب بعض المعلمات التركيبية (MgO) المحضرة والتجارية.

المحتويات

رقم الصفحة	المحتوى	الفقرة
I	قائمة المحتويات	
V	قائمة الجداول	
VI	قائمة الاشكال	
VIII	قائمة الرموز	
IX	قائمة المختصرات	
11-1	المقدمة	الفصل الاول
1	المقدمة	1-1
2	الفولاذ الكربوني	2-1
2	الفولاذ عالي الكربون	1-2-1
2	الفولاذ متوسط الكربون	2-2-1
2	الفولاذ منخفض الكربون	3-2-1
2	طلاء الأيوكسي الراتنجي	3-1
4	أكسيد المغنسيوم	4-1
5	تقنيات تصنيع المواد النانوية	5-1
5	تقنية المحلول الغروي	6-1
7	الدراسات السابقة	7-1
11	هدف البحث	8-1
37-12	الجانب النظري	الفصل الثاني
12	المقدمة	1-2
12	التآكل	2-2
12	أنواع التآكل	3-2
12	التآكل المنتظم	1-3-2
13	التآكل الكلفاني أو التآكل بين معدنين	2-3-2
13	التآكل الشقي (الصدعي)	3-3-2
14	التآكل النقري	4-3-2
14	التآكل بين الحبيبات	5-3-2
15	التآكل بالتعرية	6-3-2
17	التآكل الجهدي	7-3-2
18	التآكل بالإحياء المجهرية	8-3-2

18	أضرار التآكل	4-2
18	آلية حدوث التآكل	5-2
19	العوامل الخارجية المؤثرة في عملية التآكل	6-2
19	تأثير تجهيز السطح	1-6-2
20	تأثير قيمة الحامضية والقلوية	2-6-2
20	تأثير الضغط	3-6-2
21	تأثير الإشعاع	4-6-2
21	الصدأ	7-2
22	أساليب الحماية من التآكل	8-2
22	استخدام مثبطات التآكل	1-8-2
23	الحماية الكاثودية (المهبطية)	2-8-2
23	الحماية الأنودية (المصعدية)	3-8-2
24	اختيار المعدن أو السبيكة المناسبة	4-8-2
24	الطلاء والأصباغ	5-8-2
25	أنواع الطلاءات	9-2
25	الطلاءات والمعدنية	1-9-2
25	الطلاءات العضوية	2-9-2
25	الطلاءات غير العضوية والمعدنية	3-9-2
25	ميكانيكية عمل الطلاء والمادة الرابطة	10-2
26	تقنية النانو	11-2
27	تصنيف المواد النانوية وتطبيقاتها	12-2
27	الحبيبات النانوية	1-12-2
28	الخصائص التركيبية	13-2
28	حيود الأشعة السينية	1-13-2
30	المعلومات التركيبية	2-13-2
32	التقنيات المستعملة للتحليل	14-2

32	طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)	1-14-2
32	قياسات المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)	2-14-2
33	الخواص الميكانيكية	15-2
33	اختبار الصلادة السطحية	1-15-2
34	الخواص الحرارية	16-2
34	التوصيلية الحرارية	1-16-2
36	معدل التآكل	17-2
36	طرائق قياس معدل التآكل	18-2
52-38	الجانب العملي	الفصل الثالث
38	مقدمة	1-3
38	المواد المستعملة	2-3
39	الأجهزة المستعملة	3-3
42	تجهيز وتنظيف العينات	4-3
43	تحضير أكسيد المغنسيوم النانوي MgO:	5-3
47	تحضير المحاليل الحامضية والملحية	6-3
47	طريقة العمل	7-3
47	العينات غير المطلية	1-7-3
47	العينات المطلية	2-7-3
49	القياسات التركيبية	8-3
49	تقنية حيود الأشعة السينية	1-8-3
50	قياسات المجهر الإلكتروني الماسح	9-3
50	اختبار التوصيلية الحرارية	10-3
51	اختبار الصلادة	11-3
52	جهاز قياس السُمك	12-3

74-53	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
53	المقدمة	1-4
53	القياسات التركيبية	2-4
53	نتائج حيود الأشعة السينية	1-2-4
54	حساب المعلمات التركيبية	2-2-4
57	فحوصات تحليل (EDX)	3-4
58	فحوصات المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):	4-4
59	فحص التحليل الكيميائي للعينات الفولاذية	5-4
60	اختبار الصلادة السطحية	6-4
60	قياس السمك للطلاءات المترابطة	7-4
61	فحص التوصيلية الحرارية لطلاء الايوكسي المدعم وغير المدعم بمادة (MgO) ذو التركيب النانوي	8-4
61	حساب معدلات التآكل	9-4
66	تأثير الدالة الحامضية pH	10-4
68	تأثير تركيز الوسط الملحي	11-4
69	التأثير المشترك للدالة الحامضية وتركيز الوسط الملحي	12-4
70	تأثير درجة الحرارة	13-4
71	كفاءة الطلاء وتأثير إضافة الحبيبات النانوية	14-4
73	الاستنتاجات	15-4
74	المشاريع المستقبلية	16-4
85-75	المصادر	
75	المصادر	

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
	المقدمة	الفصل الاول
4	بعض خواص اوكسيد المغنيسيوم	1-1
	الجانب النظري	الفصل الثاني
28	تحسين وتطوير خواص سطح المنتج لمواكبة التطبيقات المختلفة وذلك عن طريق طلاءه برقائق النانو	1-2
	الجانب العملي	الفصل الثالث
39	خصائص راتنج الأيبوكسي	1-3
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
55	مقارنة بين جزء (ICDD) لمادة (MgO) و (MgO) التجاري والمحضر	1-4
57	قيم المعلمات التركيبية لأوكسيد المغنيسيوم النانوي (MgO) التجارية والمحضرة	2-4
58	النسب الذرية والوزنية لمكونات (MgO) ذو التركيب النانوي	3-4
59	التركيب الكيميائي للفولاذ المستخدم	4-4
60	قيم الصلادة السطحية للطلاء الايبوكسي المدعمة (MgO) عند النسب المفضلة موازنة بالغير مدعمة.	5-4
64	قيم السُمك للطلاءات الايبوكسي الغير مدعم والمدعم بـ (MgO) ذو التركيب النانوي المحضرة	6-4
61	قيم التوصيلية الحرارية لطلاء الايبوكسي المدعم والغير مدعم بـ (MgO) ذو التركيب النانوي	7-4
62	معدل التآكل كدالة لدرجة الحرارة ودرجة الحامضية بوجود وعدم وجود طلاء الايبوكسي	8-4
62	معدل التآكل كدالة لدرجة الحرارة وتركيز الملح بوجود وعدم وجود طلاء الايبوكسي	9-4
63	معدل التآكل كدالة لدرجة الحرارة وتركيز الملح ودرجة الحامضية بوجود وعدم وجود طلاء الايبوكسي	10-4
65	معدل التآكل كدالة لدرجة الحرارة وتركيز الملح في وجود طلاء الايبوكسي المدعم بـ (MgO) ذو التركيب النانوي وغير المدعم	11-4
70	طاقات التنشيط بظروف مختلفة	12-4

قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	ت
	المقدمة	الفصل الاول
5	التركيب البلوري لأوكسيد المغنسيوم	1-1
	الجانب النظري	الفصل الثاني
17	منحني معدل التعرية / زمن	1-2
29	مخطط يوضح الاشعة السينية	2-2
34	مخطط اختبار صلادة التحمل لشور	3-2
36	a- مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي) b، - الحالة المثالية للقرص	4-2
	الجانب العملي	الفصل الثالث
38	رائنتج الأبيوكسي مع المصلد نوع (Polyprime-EP) .	1-3
39	الميزان الالكتروني الحساس	2-3
40	الخلاط المغناطيسي	3-3
40	الفرن الحراري المختبري	4-3
41	مقياس الاس الهيدروجيني	5-2
42	جهاز الحمام المائي	6-3
43	صورة فوتوغرافية للعينات	7-3
45	حببيات (MgO) ذو التركيب النانوي (التجاري والمحضر)	8-3
46	طريقة المحلول الغروي ذو الاحتراق التلقائي	9-3
48	صورة فوتوغرافية العينات المطلية بطلاء الايبوكسي (A) المدعم بـ (MgO) و (B) غير المدعم.	10-3
49	جهاز حيود الاشعة السينية	11-3
50	جهاز المجهر الالكتروني الماسح	12-3
51	جهاز قياس التوصيلية الحرارية	13-3
51	جهاز الصلادة شور (D).	14-3
52	جهاز قياس السُمك	15-3
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
54	انماط حيود الاشعة السينية لأوكسيد المغنسيوم	1-4

54	البطاقة الدولية القياسية (ICDD) المرقمة 00-45-0946 لأوكسيد المغنسيوم	2-4
56	العلاقة بين المتغيرات التي من خلالها تم حساب معدل الحجم البلوري حسب طريقة (Williamson - Hall)	3-4
58	صورة (SEM) للمادة (MgO) التجاري والمحضر	4-4
59	صور (SEM) للعينات	5-4
67	تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل عند قيمة دالة حامضية متغيرة بعدم وجود طلاء الأيوكسي.	6-4
67	تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل عند قيمة حامضية متغيرة بوجود طلاء الأيوكسي.	7-4
68	تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل للحديد الكربوني عند تراكيز ملحية مختلفة وبعدم وجود طلاء الأيوكسي.	8-4
68	تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل للحديد الكربوني عند تراكيز ملحية مختلفة عند وجود طلاء الأيوكسي.	9-4
69	تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل للحديد الكربوني في المحلول المشترك في الدالة الحامضية وتركيز الوسط الملحي	10-4
71	العلاقة بين Ln CR مع (T/°)	11-4
71	علاقة الكفاءة مع درجة الحرارة	12-4
73	العلاقة بين كفاءة طلاء الأيوكسي مع المادة النانوية (MgO)	13-4

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
N	عدد صحيح يسمى رتبة الحيود	
θ_B	زاوية براك	degree
λ	الطول الموجي	A°
d_{hkl}	المسافة العمودية بين مستويين بلوريين متجاورين	A°
a_o	ثابت الشبكة	A°
V	حجم وحدة الخلية	nm^3
Hkl	معاملات ميلر	
D_{av}	معدل الحجم الحبيبي	nm
B	عرض المنحنى لمنتصف الشدة العظمى (FWHM)	Radian
B_s	العرض الناتج من المطاوعة	Radian
β_D	العرض الناتج من الحجم الحبيبي	Radian
T_c	عامل التشكيل	
$I_{(hkl)}$	الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl)	
$I_{o(hkl)}$	الشدة القياسية للمستوي (hkl) في بطاقة (ICDD)	
N_o	عدد البلوريات لوحدة المساحة	cm^{-2}
ρ	كثافة المادة	$(g.cm^{-3})$
X	سمك المادة	nm
E_a	طاقة التنشيط	J/mol
C_R	معدل التآكل	gmd

قائمة المختصرات

TCO	Transparent Conducting Oxide
OLED _s	Organic Light Emitting Diodes
XRD	X-Ray Diffraction
AFM	Atomic Force Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
ICDD	International center for Diffraction Data
RMS	Root Mean Square
mmpy	Millimeters penetration per year
mpy	penetration per year
C _R	Corrosion rate
TMA	Thermo mechanical analysis
gmd	gram per square meter day
mdd	milligrams per square decimeter day

الفصل الاول

مقدمة عامة

يعرف التآكل (Corrosion) بأنه تلف المعادن أو فقدان في الخواص الكيميائية والفيزيائية عند التعرض لوسط خارجي معادي آكال، إذ تعد عملية التآكل معضلة العصر، وأن ما يتلف من أدوات ومعدات ومنشآت سنوياً بسبب عملية التآكل يقدر بالمليارات من عملات الدول الصناعية [1-3].

إن السبب الأساس لتآكل المعادن واختلاف معدلاتها يعود إلى منشأ هذه المعادن أو اصولها. فمعظم هذه المعادن ولا سيما غير النقية مثل الخارصين و الحديد، لا تتواجد في الطبيعة كمعدن نقي ولكن تتواجد على شكل مركبات كيميائية مثل أكاسيد، كربونات وكبريتات وتدعى عادةً بخامات هذه معادن، فلدى استخلاص المعادن النقية من هذه الخامات لابد من بذل مقدار من الطاقة، وبذلك فإن المعدن النقي سوف يكون مجبراً على التواجد في حالة تختلف على ما كان بالطبيعة والعودة إلى الأصل الذي كان عليه أي الخام وهذه العملية هي ما تسمى بالتآكل (Corrosion) [4] ، فمثلاً إن الحديد يتواجد في الطبيعة على شكل أكسيد الحديد في معظم الحالات، وعندما يتآكل فإنه يتحول إلى خليط من أكاسيد الحديد المختلفة أو أكسيد الحديد في حين أن المعادن غالية الثمن مثل الذهب والبلاتين تتواجد في الطبيعة بشكلها النقي لذا فإنها لا تميل إلى التآكل بل تبقى في حالتها النقية [2].

إن تأثير التآكل عادةً يكون على نوعين، يتمثل الأول في تلف أو فقدان المعدن كما هو الحال مع تآكل الحديد أو الفولاذ، أما الثاني عبارة عن تآكل موضعي (local corrosion) يؤدي إلى تغيير السطح الخارجي للمعدن وخواصه مما يؤدي لاحقاً إلى حدوث تلف ميكانيكي مثل الكسر أو الفشل أو الإنهيار، ولعل من الأمثلة على هذا النوع من التآكل هو التآكل الموضعي في الأجهزة والمعدات والذي يكون حدوثه خطراً جسيماً على العاملين عليها، فمثلاً إن تسرب الغازات السامة أو السوائل المضرة بالصحة من الخزانات والأنابيب هو نتيجة لحدوث مثل هذا النوع من التآكل، ويحدث التآكل في المنشآت الخرسانية كالمباني والطرق والجسور وغيرها، فضلاً عن التآكل في المنشآت المعدنية كالآلات والمعدات والخزانات و ابراج نقل الطاقة والاتصالات وغيرها [4].

إن جميع دول العالم الصناعية تتخذ الاحترازاات الواجب اتخاذها لمنع التآكل و الحماية منه أو ازالة أثاره وهذه الإجراءات قد تكون مكلفة للغاية ولكن لابد من اتخاذها ويمكن إجمالها بالآتي:-

١- **الخسائر المباشرة :** وتشمل خسارة الأجزاء التالفة من المكنن والأجهزة أو الأنابيب

فضلاً عن أجور وتكاليف استعمال طرق واساليب حماية او الوقاية من التآكل.

٢- **الخسائر غير المباشرة:** وتتضمن الوقت الضائع للصيانة والتصنيع وفي التلوث أو خسارة

الإنتاج أو المحيط الخارجي علاوة على زيادة استهلاك المعادن ومواد البناء الاخرى

وتكون الخسائر غير مباشرة أكثر في الغالب من الخسائر المباشرة [5].

يعد الفولاذ الكربوني واحداً من سبائك الفولاذ التجارية المهمة فزيادة المحتوى الكربوني له ترتفع الصلادة السطحية وكذلك قوة الفولاذ، يمكن تقسيم الفولاذ الكربوني إلى الأنواع التالية [6] :

- فولاذ عالي الكربون.
- فولاذ متوسط الكربون.
- فولاذ منخفض الكربون.

(1-2-1) الفولاذ عالي الكربون

وهو الفولاذ الذي تتراوح نسبة الكربون فيه ما بين (1.5% - 0.8%) في هذا النوع من الفولاذ ذي المحتوى الكربوني العالي ويمتاز بامتلاكه الخواص الميكانيكية الجيدة بسبب النسبة العالية للكربون التي تجعل اللحام لهذا الفولاذ أكثر صعوبة، إذ تتطلب عملية اللحام استخدام تسخين بدرجة حرارة عالية.

(2-2-1) الفولاذ متوسط الكربون

يمتلك هذا النوع من الفولاذ مستوى كربونياً يتراوح ما بين (0.8% - 0.45%) ان زيادة الكربون تعني زيادة الصلادة وقوة الشدة وانخفاض المطيلية (Ductility) وصعوبة أكثر بالتقطيع.

(3-2-1) الفولاذ منخفض الكربون

يسمى أيضاً الفولاذ الطري (Mild Steel) الذي يحتوي على كربون بنسبة تتراوح ما بين (0.45% - 0.15%) وهو من أكثر الأنواع شيوعاً، إذ له مطيلية ويمتاز بقابلية للحام أفضل من فولاذ عالي الكربون.

(Resin Epoxy coating)

(3-1) طلاء الأيبوكسي الراتنجي

الطلاءات الأيبوكسية من المواد الحديثة التي تستخدم في مجالات كثيرة والتي يمكن تطوير استخدامها في مجالات مختلفة ولها عدة أنواع.

وكلمة الأيبوكسي مشتقة من اللغة اليونانية (Ep) ومعناها من الخارج و (Oxy) اختصار لكلمة (Oxygen) أي ذرة الأوكسجين ترتبط من الخارج بذرتين كربون [7]. والأيبوكسي مكون من مركبين : راتنج الأيبوكسي (resin)، والمركب الصلب (Hardener) ويتم التصلب بخلط المركبين جيداً عند درجة حرارة ملائمة وبالنسب المحددة لكل نوع من المواد الأيبوكسية، وفي بعض الأحوال توجد أنواع أخرى من الأيبوكسي تتكون من مركب واحد يتصلب بتأثير الهواء، وأنواع أخرى من ثلاثة مركبات "الراتنج والمصلب، ومواد مألثة من الكوارتز" [8].

ومن أبرز أنواع طلاء الأيبوكسي هو الطلاء الأولي الذي يستعمل لتقوية الأسطح وسد مسام الخرسانة، وتستعمل هذه الدهانات كطبقة أولية، وأيضاً يستعمل هذا الطلاء بعد معالجته بالخارصين في مقاومة تآكل الحديد وحمايته من الصدأ، ويمكن استخدام بوليمرات الأيبوكسي كما هي دون تحويل أو بعد تحويلها إلى راتنج الأيبوكسي في تحضير الأصباغ والطلاءات المتنوعة المستعملة لطلاء المعدات الحرارية أو الاعتيادية [7,8].

(أ) مميزات أصباغ الأيبوكسي :

- ١- متنوع الاستخدام إلى درجة كبيرة.
- ٢- المقاومة الكيميائية الجيدة ضد جميع المواد الكيميائية.
- ٣- قوة الالتصاق الممتازة على مختلف السطوح.
- ٤- سهولة تشابك الطلاء بصورة جيدة ومتكاملة مما يعطي طلاءً صلباً متماسكاً.

(ب) عيوب أصباغ الأيبوكسي :

- ١- يتكون الصبغ غالباً من جزئين بدلاً من جزء واحد.
- ٢- غلاء سعر الصبغ بسبب قيم الإيبوكسي كلوروهيدرين الباهظة نسبياً كما أنه يتكون ملح الطعام أثناء التفاعل وضرورة التخلص منه ما يكلف مبالغ طائلة.
- ٣- تغيير لون الطلاء اللامع في البداية إلى طبقة طباشيرية (أشبه بالجص) بمرور الزمن وهذا ما جعل أصباغ الأيبوكسي غير مرغوبة لطلاء وصباغة السيارات والعربات التي تتعرض إلى ظروف جوية مختلفة.
- ٤- السرعة البطيئة التي تتصلب بها طبقات الطلاء المعالج بالأيمينات في درجات الحرارة الاعتيادية.

ويمكن القول أنّ راتنجات الأيبوكسي تنتمي إلى مجموعة الراتنجات المتصلبة بالحرارة إذ تتميز هذه الراتنجات بعدم إمكانية إعادة تشكيلها بالحرارة بعد تحولها إلى مادة صلبة نتيجة لتكون سلاسل بوليميرية طويلة متشابكة مع بعضها وهو ما يسمى الربط التشابكي (Crosslinking) .

يحتوي راتنج الأيبوكسي على مجموعتين أو أكثر من مجاميع الأيبوكسايد (Epoxide) التي تتألف من ذرة أوكسجين مرتبطة مع ذرتي كاربون، إذ ترتبط مجموعة الأيبوكسي كيميائياً مع الجزيئات الأخرى لتشكيل شبكة ثلاثية الأبعاد ذات ربط تشابكي بعملية المعالجة (Curing).

يتميز راتنج الأيبوكسي بالصلادة والمقاومة الكيميائية العاليتين نسبياً فضلاً عن ذلك يمتلك هذا الراتنج قابلية التصاق نوعي عالي بسبب التركيب الكيميائي لهذا الراتنج والمتمثل في مجموعة الإيثرات والهيدوكسيل والمجاميع القطبية التي تعطي متانة وقابلية التصاق عالية وتكسب المادة صلادة وقوة، لذلك يستعمل في التطبيقات التي تتطلب إداءً وظيفياً عالياً.

تتفاعل هذه الراتنجات مع المصلدات أثناء المعالجة ويكون التفاعل غير مصحوب بانبعثات الماء أو تحرر أي منتجات ثانوية مما يجعل التقلص الحجمي قليل جداً (أقل من 2%) وبالتالي يكتسب الراتنج قوة وخواص ميكانيكية عالية فضلاً عن ذلك تمتلك راتنجات الأيبوكسي المعالجة متانة عالية نتيجة للبعد بين نقاط الربط التشابكي ووجود السلاسل الأليفانوية المتكاملة [8].

(Magnesium Oxide)

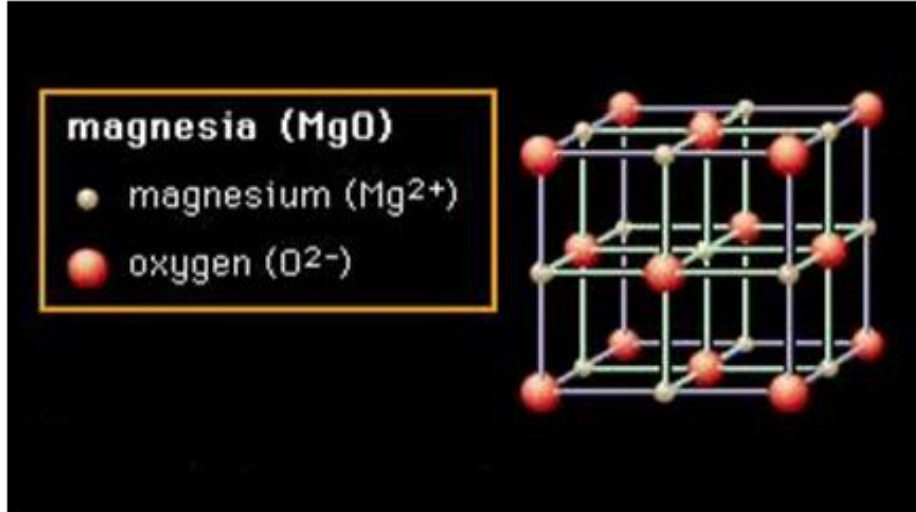
(4-1) أوكسيد المغنسيوم MgO

هو معدن مؤكسد متعدد الاستعمالات لما يمتاز به من خواص كيميائية وفيزيائية فريدة إذ إنه يمتلك درجة انصهار عالية (2800°C) لذلك يكون مقاوم للدرجات العالية من الحرارة والتمدد المنخفض ومقاومته للتشقق فهو يستعمل في بطانة أفران المعادن والزجاج، ويمكن تحضير أوكسيد المغنسيوم بعدة طرائق منها: التحلل الكيميائي الحراري (CSP) وطريقة المحلول الغروي (Sol-Gel) وترسيب الأبخرة الكيميائية (CVD) وغيرها. وتعد طريقة المحلول الغروي الطريقة الأكثر فاعلية للحصول على أوكسيد المغنسيوم (MgO) لكونها قليلة الكلفة وسهلة الاستعمال ويمكن أن تعطي مختلف الأشكال والأحجام لأكثر الأكاسيد. أن حجم جسيمات أوكسيد المغنسيوم لها تأثير إيجابي على الخواص الكيميائية والفيزيائية مثل الخواص التركيبية البصرية والمغناطيسية وغيرها وهناك عوامل تحسن أغلب هذه الخواص مثل الكلسنة بدرجات حرارة عالية والتركيز والحامض المستعمل كوقود [9]. والجدول (1-1) يبين بعض خواص (MgO).

العديد من الباحثين اهتم بالوقت الحالي بتحضير (MgO) النانوي نظراً لخصائصه الجديدة والفريدة وتطبيقاته المتعددة، إذ يمكن استعماله كمحفز للعديد من التفاعلات الكيميائية، وأيضاً يستعمل بعملية طلاء المعادن لمنع الصدأ ويمكن استعماله في مجال الطب والهندسة الإلكترونية وله الفعالية العالية ضد الجراثيم والبكتريا وكذلك الفيروسات وذلك لامتلاكه مساحة سطحية كبيرة كما أنه يمتلك تركيباً مكعباً متمركز الأوجه (FCC) وثابت شبكية ($a = 4.212 \text{ nm}$) [10] والشكل (2-1) يوضح التركيب البلوري لأوكسيد المغنسيوم.

جدول (1-1) بعض خواص أوكسيد المغنسيوم [11]

Property	Melting Point, $^{\circ}\text{C}$	Boiling Point, $^{\circ}\text{C}$	Density, g/cm^3	Color	Smell
VALUE	2800	3600	1.8	White	Odorless



الشكل (1-1) التركيب البلوري لأوكسيد المغنسيوم (MgO) [12]

(5-1) تقنيات تصنيع المواد النانوية

(Techniques of Fabrication of Nanomaterials)

هناك تقنيات عديدة لتصنيع المواد النانوية تم تقسيمها إلى قسمين رئيسيين : أحدهما يبدأ من الأعلى إلى الأدنى (Top-Down)، والتي فيها يتم تكسير المادة الاصلية (الكبيرة) شيئاً فشيئاً حتى الوصول إلى الحجم النانوي، ويتم هذا عن طريق عمليات مختلفة منها الحفر الضوئي، والقطع، والطحن وغيرها وبذلك امكن الحصول على مركبات نانوية ذات تطبيقات الكترونية مهمة، اما التقنية الثانية فهي تبدأ من الاسفل للأعلى (Bottom-Up) اي بعكس التقنية الاولى اذ تُبنى المادة النانوية فيها انطلاقاً من الذرات والجزيئات وبشكل مرتب حتى نصل الشكل والحجم النانوي المطلوب وتتميز بصغر حجم المواد الناتجة، والحصول على روابط قوية، وهذه التقنية غالباً ما تكون تقنيات كيميائية، مثل تقنية المحلول الغروي [13 – 15].

(Sol- Gel Technology)

(6-1) تقنية المحلول الغروي

هي أسلوب كيميائي رطب ويمكن تسميتها أيضاً بأنها عملية ترسيب المحلول الكيميائي، ويمكن تحضيرها بعدة مراحل مثل التحليل (التميؤ) (Hydrolysis) والتثخين (الدبق) (Gelation) والبلمرة (Polymerizing) والتكثيف (Condensation) والتجفيف (Drying) استخدمت هذه الطريقة (Sol- gel) حديثاً في مجالات الهندسة خزف وسيراميك [16].

وتعد طريقة (Sol – gel) من أهم الطرائق لتصنيع المواد النانوية إذ ينطوي عملها على الانتقال من نظام المحلول الكيميائي (Sol) السائل إلى المرحلة الصلبة (gel)

والغرض منها تحضير المواد المتقدمة وبأشكال مختلفة مثل المواد المسامية التي يسهل اختراقها وتسمى (أيرو - جل) (Aero- Gel) أو المساحيق ذات الجسيمات متناهية الصغر وهناك عدة عوامل يجب مراعاتها عند العمل بهذه الطريقة منها التحكم بدرجة الحموضة (pH) التي تعد أهم عامل لتجنب الترسيب، وتشكيل هلام متجانس يمكن إضافة قاعدة أو حامض للمحلول، ويمكن التمييز بين عمليتين مختلفتين لتفاعل (Sol - gel) بالاعتماد على استخدام محلول أو مادة غروائية، في حال استخدام (Sol) وهي عملية تفريق الجزيئات الصلبة في السائل مما يؤدي إلى تعلق الجزيئات ويمكن القول بأنه عبارة عن محلول غروائي [17] (Colloidal) أما مادة (gel) الهلام أو الجلاتين الناتجة فهي تتألف من جزيئات غروائية يمكن تحديدها والتي تم ربطها ببعضها البعض عبر القوى السطحية لتشكيل شبكة فيما بينها ، وفي حال استخدام محلول عادي يُعدُّ المحلول الناتج مركبات معدنية عضوية (gel) وهي مادة جلاتينية صلبة تتراوح خصائصها من الضعف والطلاوة إلى المتانة والقساوة وهي الحالة التي يكون فيها كل من السائل والصلب متفرقاً عن بعضه البعض ، ويمكن القول بأنها ذات شبكة صلبة ومستمرة ثلاثية الأبعاد أي بمعنى آخر عبارة عن مركب هلامي [18].

أ) مزايا تقنية المحلول الغروي (Advantages of Sol- Gel Processes)

من أهم مميزات هذه الطريقة [19,20]:

- عملية التلدين للمواد الناتجة بهذه الطريقة لا تحتاج إلى درجات حرارة عالية (200-600 °C).
- يمكن تشكيل المواد بسهولة إلى أشكال هندسية معقدة في حالة هلام.
- يمكن إنتاج مواد مختلفة عالية النقاء.
- يمكن أن توفر طريقة سهلة وفعالة واقتصادية لإنتاج طلاء ربط رقيق لتوفير التصاق ممتاز بين الطبقة العليا والركيزة المعدنية .
- يمكن تحضير جسيمات نانوية والسيطرة على تشكيل المسحوق.

ب) مساوئ تقنية المحلول الغروي (Disadvantages of Sol- gel Process)

من أهم مساوئ هذه الطريقة [21]:

- أن المنتجات قد تحتوي على نسبة من الكربون وذلك عند استعمال المواد الكيميائية العضوية في الخطوات التحضيرية وهذا يمكن أن يؤدي إلى منع التكثيف عند التلبد.
- تكون تكتلات تؤدي إلى بعض الصعوبات في العمل.

(Literature Survey)

(7-1) الدراسات السابقة

- درس الباحث (Hang et al.) سنة (2007) الحماية للحديد الكربوني الصلب من التآكل باستعمال راتنج الأيوكسي التي تحتوي على الطين المعدل عضوياً، وهي عبارة عن نوع من الطين المعدني يحتوي على كمية من المغنسيوم والصوديوم معالج بمركب عضوي المشتت في راتنج الأيوكسي لتحسين حماية تآكل الحديد الكربوني. إذ بينت تحليلات (XRD) أن طبقات السليكات الفردية قد فصلت وتشلت في راتنج الأيوكسي، وأن مقاومة التآكل للحديد الكربوني المطلي تم تحليله بواسطة الطيف الكهروكيميائي لمقاومة التحليل الطيفي والطيف الكهروكيميائي (Electrochemical Spectrum)، إذ أظهرت الدراسة أن دمج الطين أو الطين المدعم مصفوفة الأيوكسي يعمل على تحسين كبير في خصائص الطلاء، وإن مقاومة التآكل في الحديد المغطى براتنج الأيوكسي الذي يحتوي على الطين المدعم كانت أعلى من تلك التي لا تحتوي على الطين غير المعدل. [22]
- قام الباحث (Kadum et al.) سنة (2009) بدراسة تأثير الحامض ودرجة الحرارة على تآكل الصلب منخفض الكربون في وسط حامضي (HCl) إذ تناولت هذه الدراسة تفسير تأثير درجة الحرارة بتطبيق معادلة (Arrhenius)، بينما تم تفسير تأثير تركيز الحامض باستخدام معادلات حركية تفاعلية، والتأثير المشترك لكل من الحرارة وتركيز الحامض باستخدام الانحدار غير الخطي، وقد بينت النتائج أن طاقة التنشيط (E) والطاقة الكامنة لـ (ΔH) تزداد بانخفاض تركيز الحامض وبالتالي انخفاض في معدلات التآكل، وإن قيمة طاقة الانتروبي (ΔS) تكون منخفضة مع زيادة تركيز الحامض وتشير إلى أن المركب الفعال كان أكثر انتظاماً [23].
- تمكن الباحث (زهير) سنة (2009) من دراسة تأثير درجة الحرارة على السلوك التآكلي للسبيكة (AL- 2Cu – 2Mg) في المحلول الحامضي، باستخدام طريقة الغمر البسيط في محلول حامضي (HCl) بنسبة 3%، وقد أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من خلال دراسة تأثير الدرجة الحرارية على سلوك التآكل للسبيكة في محلول الحامضي زيادة واضحة في معدل التآكل مع ارتفاع الدرجة الحرارية للمحلول [24].

- قامت الباحثة (شيماء) سنة (2010) بدراسة تأثير إضافة البولي استر غير المشبع في السلوك التآكلي للفولاذ واطى الكربون في المحاليل التآكلية وذلك باستخدام طريقة الغمر البسيط في محاليل تآكلية (ملحية وحامضية)، وقد اثبتت النتائج أن معدل التآكل انخفض بشكل كبير وبكفاءة تثبيط وصلت إلى (96.4%) في المحاليل الحامضية و (93.7%) في المحاليل الملحية وذلك عند إضافة نسبة 1% [25].
- قامت الباحثة (Nadia Hammouda et al.) سنة (2011) بدراسة أساليب الحماية من التآكل بالخارصين المدعم بالأبيوكسي في المحلول المائي لكلوريد الصوديوم إذ تم استخدام الطريقة الكهروكيميائية (EIS) في نطاق تردد (10 KHz – 100 KHz) كطريقة كهروكيميائية رئيسية في دراسة سلوك الحماية للتآكل الخارصين مطلي بالأبيوكسي في محلول مائي ملحي لكلوريد الصوديوم، وقد اظهرت القياسات للتيار الكلفاني وللتيار متردد أن تأثير الحماية الكاثودية للطلاء يستغرق بعض الوقت لتحقيقه، ويعزى فقدان الحمادية الكاثودية إلى التأثير المزدوج لانخفاض نسبة منطقة (الخارصين/ الحديد) بسبب تآكل الخارصين وفقدان الاتصال الكهربائي بين الخارصين وحبيباته [26].
- استطاع الباحث (باسم) سنة (2011) من دراسة تأثير الملح المزدوج $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ في سلوك التآكل للفولاذ واطى الكربون بأستخدام طريقة الغمر البسيط في المحاليل المائية للملح المزدوج بنسب مختلفة وقد أظهرت النتائج بأن إضافة الملح المزدوج إلى الماء الاعتيادي يزيد معدل التآكل، كما تنخفض مقاومة التآكل بزيادة نسبته في المحلول [27].
- قام الباحث (S. A. Ajeel et al.) سنة (2011) بدراسة (تأثير تركيز حامض الكبريتيك وحامض الهيدروكلوريك على مقاومة التآكل للصلب منخفض الكربون المحمي) أذ تم في هذا البحث تتبع سلوك التآكل للكربون محمي وغير محمي باستخدام الكربنة والطلاء بالكروم في تراكيز مختلفة لكل من (H_2SO_4) و (HCl) اذ استخدمت طريقة فقدان الوزن لتقدير معدل التآكل، وقد بينت النتائج أن معدل التآكل يزداد مع زيادة نسبة تركيز الحامض من (5M – 1) لنوع المحاليل الحامضية المستعملة، وبينت نتائج أن محلول (HCl) أيضاً كان وسطاً تآكلياً أكثر تأثيراً من محلول (H_2SO_4) في الظروف نفسها [28].

- قام الباحث (فراس) سنة (2012) بدراسة (تقييم مقاومة التآكل لفولاذ متوسط الكربون باستخدام أساليب حماية مختلفة) إذ قام باستخدام طرق حماية مختلفة كالطلاء الكهربائي بعنصري الكروم والقصدير وكذلك استخدام المثبطات والحماية الكاثودية في أسلوب الأنود المصعدي وهو الخارصين جهده $(E_{zn} = 0.76 \text{ V})$ ، وقد بينت نتائج معدل التآكل بأن استخدام طريقتي الطلاء وإضافة المثبطات تعطي نتائج جيدة في زيادة مقاومة التآكل في حين أن استعمال حماية الكاثودية أعطت نتائج إيجابية اعتماداً على نوع القطب المضحي به [29].
- قام الباحثون (حواس ومجموعته) سنة (2012) بدراسة تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهروكيميائي لفولاذ عالي الكربون CK80 إذ تم تحضير عينات من المعدن المستخدم بأبعاد $(1.5 \times 1.5 \times 0.2) \text{ cm}^3$ لغرض اختبار التآكل ثم استخدام عدد من طرق الحماية منها الطلاء الكهربائي إذ تم الطلاء بعنصري الكروم والمنغنيز وكذلك استخدام المثبطات والحماية الكاثودية من أجل بيان تأثير هذه الطرائق على معدل التآكل الكهروكيميائي، ثم استخدام طريقة المجهاد الساكن في اختبار التآكل إذ تم إمرار تيار كهربائي بخلية كهربائية ويمثل قطب الموجب معدن أما قطب السالب بلاتين عند جهد تم تقديره من خلال إمرار تيار كهربائي في دائرة مفتوحة وأن هذا الجهد تم موازنته مع الجهد للمعدن للسلسلة كهروكيميائية تم بعدها إغلاق الدائرة ومن ثم إمرار تيار عند هذا جهد مع زيادة تقدر بـ $(100+ , -100)$ وإيجاد تيار التآكل من خلال ممسكات التقاطع للقطب الأنودي والكاثودي وفق طريقة (Tafel) وحساب معدل التآكل، ولوحظ أن جميع هذه الطرائق أسهمت في تقليل التآكل [30].
- قام الباحثان (خالد وشذى) سنة (2012) بدراسة تحسين المواصفات الحرارية لمتراكب الأيبوكسي (EP-Taic Powder) باستخدام تقنية التحليل الميكانيكي الحراري Thermo TMA (mechanical analysis)، إذ تم تحديد خواص مهمة للبوليمرات كدرجة انتقال الزجاج (T_g) ونقطة الغليان (T_m) وتأثيرات الاجهاد على (T_g) ومعامل التمدد الحراري وقد أظهرت نتائج فحص درجة الانتقال الزجاج تحسن القيم وزيادة درجة الانتقال كلما زادت نسبة وجود مادة التآكل في المتراكب البوليمري [31].
- قام الباحث (Yongchun, et al.) سنة (2013) بتأثير اضافة تراكيز الالمنيوم النانوي في مقاومة التآكل لطلاء الايبوكسي. إذ جرى فحص الطلاء المتراكب باستخدام اختبارات الغمر

ورش الملح. وتم تشخيص الطلاء باستخدام التحليل الطيفي بالممانعة الكهروكيميائية (Electrochemical impedance spectroscopy)، كذلك فقد أجريت الفحوصات التركيبية الأخرى كفحص حيود الأشعة السينية الـ (XRD) واخذ الصور المجهرية باستخدام جهاز الـ (SEM) فضلاً عن فحص الـ (X-ray photoelectron spectroscopy) للعينات المعينة. فقد بينت نتائج الفحص أن نسبة إضافة (5%) من مسحوق الألمنيوم للأيوكسي حسنت وبنحو ملحوظ مقاومة التآكل للطلاء المتراكب. ومن الجدير بالذكر أن هنالك تأثيرين لإضافة مسحوق الألمنيوم النانوي، الأول هو أن مسحوق الألمنيوم هو من سيتآكل أولاً لحماية الـ (Substrate) من التآكل، ومن ثم يحدث تشكل لأوكسيد الألمنيوم وهيدروكسيد الألمنيوم كنتيجة لهذا التآكل وهذا الأمر سيعمل على إعاقة انتقال الوسط الأكل للطلاء [32].

• قامت الباحثة (رشا) سنة (2013) بدراسة حماية التآكل لبعض الفلزات والسبائك بالماء المالح باستعمال طلاء بمواد نانوية، إذ تم دراسة تأثير مثبت لمواد نانوية جديدة وهي أوكسيد الخارصين وأوكسيد الألمنيوم وباستعمال جهاز مجهاد ساكن تم الحصول على قيم جهد التآكل وقيم تيار التآكل والذي من خلاله تم حساب معدل التآكل لكل من العينات المغطاة وغير المغطاة، وأظهرت فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الماسح الضوئي (SEM) وحيود الأشعة السينية (XRD) معلومات جيدة حول الجسيمات والأشكال وتم التوصل إلى أن بزيادة الدرجات الحرارية تؤدي إلى زيادة عالية بتيار تآكل [33].

• قام الباحثان (خالد ورفعت) سنة (2014) بدراسة الخواص الميكانيكية لمتراكب (Epoxy – MgO) وذلك بتحضير مادة متراكبة ذات أساس بوليميري بطريقة الصب اليدوي وقد حضرت المادة المتراكبة من راتنج الأيبوكسي كمادة أساس مدعم بمسحوق أوكسيد المغنسيوم (MgO) وبنسب وزنية مختلفة (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%) وقد أجرى اختبار الانحناء ثلاثي النقط للعينات المحضرة من مادة الأيبوكسي Ep بعد إضافة دقائق المادة السيراميكية (MgO) بنسب وزنية مختلفة إذ أظهرت النتائج زيادة قيمة إجهاد الكسر وهذا يعود إلى قوة الترابط بين المادة الأساس والتقوية [34].

- قامت الباحثة (طيبة) سنة (2016) بدراسة تأثير المواد النانوية على الخصائص الفيزيائية لخلائط الأيوكسي إذ حضرت خلائط بوليمرية مكونة من مطاط الأيوكسي مع مطاط البولي بيوتان بنسب (5-95 %)، (10-90 %)، (15-85 %)، (20-80 %)، (25-75 %) إذ اظهرت النتائج العملية أن الخلائط المدعمة بأوكسيد النحاس النانوي تمتلك أفضل الخصائص في الظروف الاعتيادية بالموازنة مع بقية العينات المحضرة إذ كانت أعلى قيمة لمقاومة الصدمة والصلادة ومعامل يونك [35].
- درست الباحثة (نور) سنة (2016) تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حامضي باستعمال مستخلص أوراق النارج إذ تم استخدام طريقة فقدان بالوزن لحساب معدلات التآكل، وبينت النتائج أن معدل التآكل بوجود المادة المانعة يقل بزيادة تركيز المادة المانعة والعكس صحيح عند ثبوت درجة الحرارة [36].
- درس الباحث (محمد) سنة (2017) امكانية تثبيط التآكل في الانابيب النفطية اذ تم استعمال الحماية بطريقة طلاء متراكب بولي استر غير مشبع والمدعم بالكاولين عند نسب تدعيم وزنية مختلفة، اذ تم اختيار نسبة وزنية (20%) لأنها تمثل نسبة مثالية من الخواص الميكانيكية الجيدة، وظهرت النتائج الفحوصات بان هنالك تحسناً بخواصها الميكانيكية وعزل حراري للطلاءات متراكبة للنماذج موازنة بالنماذج غير المدعمة لتوفير طبقة حماية للفولاذ من خطر التآكل [37].

(Aim of Resarch)

(8-1) هدف البحث

تهدف الدراسة الحالية الى تقليل او الحد من مخاطر تآكل الحديد الكربوني بأستعمال طلاء حديث مكون من راتنج الأيوكسي المدعم بأوكسيد المغنيسيوم (MgO) ذو التركيب النانوي المحضر كيميائياً بطريقة المحلول الغروي (Sol-Gel) ومن خلال حساب معدل التآكل عند ظروف حامضية متغيرة وتراكيز ملحية متغيرة وعند درجات حرارية متغيرة ايضاً ودراسة بعض الخواص التركيبية والميكانيكية والحرارية لهذا الطلاء.

الفصل الثاني

الجانب النظري

(1-2) مقدمة

(Introduction)

يتطرق هذا الفصل إلى الجانب النظري لموضوع البحث، إذ إن المفاهيم النظرية الواردة فيه سواء اكانت بشكل علاقات رياضية ام ايضاحات علمية قد اعتمدت بشكل مباشر او غير مباشر في توضيح الجانب العملي من البحث.

(2-2) التآكل

(Corrosion)

يعرف التآكل على إنه التفاعل الحاصل بين المعدن والمحيط الذي يؤدي إلى انحلال المعدن والتأثير بالخواص الكيميائية والفيزيائية [1]. أو يعرف بأنه فشل يصيب المعدن ينتج بسبب عوامل كيميائية تساعد على عوامل ميكانيكية متوافرة في الوسط الذي يعمل فيه المعدن. [38,39]، ويعرف بأنه عملية معكوسة لاستخلاص المعدن من خاماته أي عودته إلى أصله [4].

إن للمحيط دوراً كبيراً في حصول التآكل إذ أن قوانين علم الديناميكية الحرارية (Thermodynamic principles) تحدد ميل المعدن للتآكل في أي وسط ولكنها لا تستطيع أن تحدد معدل التآكل في هذا الوسط [40]. ويمكن تحديد ميل المعدن للتآكل في أي وسط ضمن المعادلة الآتية [41]:

$$\Delta G = -nFE \quad (1-2)$$

إذ إن

ΔG = التغير في الطاقة الحرة (جول / مول)

n = عدد الإلكترونات المشتركة في التغير

F = ثابت فراداي (96500 كولوم / مول)

E = جهد القطب للمعدن (فولت)

(3-2) أنواع التآكل

(Types of Corrosion)

يمكن تصنيف أهم أنواع التآكل التي تحصل للمواد إلى الأنواع التالية:-

(1-3-2) التآكل المنتظم

(Uniform Corrosion)

هو من أكثر الأنواع شيوعاً إذ يتم التفاعل الكيميائي أو الألكتروكيميائي بانتظام على السطح المعرض للتآكل ويقل سمك المعدن نتيجة هذا التآكل ثم يفشل على سبيل المثال تآكل لوح سقف مصنوع من الحديد إذ يصدأ بشكل متساوي تقريباً على كافة مساحته السطحية، وهذا النوع من التآكل أقل خطورة من بقية الأنواع من الناحية التكنولوجية إذ بالإمكان تقدير عمر القطعة المعدنية أو الجزء الذي يتعرض للتآكل بدقة ومن الأمثلة عليه انحلال الفولاذ الكربوني في حامض الهيدروكلوريك المخفف (HCL) وفقدان فلز الفضة لبريقه. [1,4,40]

ويمكن منع أو إختزال التآكل المنتظم كالتالي:

أختيار المادة المناسبة وتغطيات والموانع والحماية الكاثودية [4]

(2-3-2) التآكل الكلفاني (التآكل بين معدنين) (Galvanic Corrosion)

هو تآكل موضعي يعود سببه إلى وجود معدنين مختلفين يكونان على تماس مع بعضهما البعض مع وجود وسط ناقل للكهرباء إذ إن المعدن الأقل مقاومة هو القطب الموجب (Anode) والأكثر مقاومة هو السالب (Cathode) في هذه الحالة يزداد معدل تآكل أحدهما ويقل معدل تآكل الآخر وذلك بالنسبة إلى معدل تآكل كل منهما عندما يتعرضان منفردين إلى هذا الوسط. إذ يكون القطب الموجب أكثر تآكلاً من القطب السالب وفي هذه الحالة يكون تآكل القطب السالب منخفض أو معدوماً [4].

أن وجود الفرق في جهد كهربائي في كلا المعدنين يؤدي إلى نشوء تيار كلفاني الذي يكون السبب في التآكل من هذا النوع [4,41,42,43]، إذ تؤثر مساحة القطبين بالتآكل ويفضل أن تكون مساحة (Cathode) صغيرة جداً بالنسبة لمساحة (Anode) [44].

يمكن ملاحظة الفعل الكلفاني (Galvanic – Action) وذلك بحدوث زيادة واضحة في معدل التآكل بالقرب من الوصلات بين فلزين مختلفين. ومثال على هذا النوع من التآكل الذي يحدث لخزانات المياه الحارة التي تصنع من الفولاذ ومربوطة بانبوب من النحاس عندما تكون موصلة بسدادات من الطرفين [42].

(3-3-2) التآكل الشقي (الصدعي) (Crevice Corrosion)

هو تآكل موضعي عنيف في الشقوق أو المساحات المستترة (محجوبة عن الأنظار) وغالباً ما يتسبب هذا النوع من التآكل عن كميات قليلة من المحلول حول الشقوق وحول وصلات اللحام التراكمي، وترسبات السطوح، والشقوق الموجودة تحت رؤوس البراغي ومسامير البرشام، إن الترسبات التي تؤدي للتآكل الموضعي مثل القاذورات، الرمل ونواتج التآكل وبعض الأجسام الصلبة، إذ تعمل الترسبات كغطاء وتكون حالة راكدة أو ساكنة تحته أو بجانبه، وقد يكون الترسيب هو ناتج تآكلي نفذ وترسب إلى الأسفل، وينشأ هذا النوع من التآكل بسبب سوء التصميم مع وجود اختلاف في طبيعة الوسط في المنطقة المتأكلة عن بقية أجزاء سطح المعدن مسبباً نشوء خلايا تركيزية متباينة ينشأ عنها قطبا التآكل من نفس المعدن ومثال ذلك تآكل المنطقة المغطاة بالطين أو الترسبات على بعض المعادن [1,4,43].

وهناك نوع من التآكل الشقي يسمى التآكل الخيطي (الشعيري) (Fusiform Corrosion) ويحدث هذا النوع من التآكل عموماً تحت الطبقات الحامية (Protective films) للمعادن لذلك فهو في بعض الأحيان يسمى التآكل تحت الطبقي (Under Films Corrosion) وافضل مثال على هذا النوع من التآكل سطوح المطلية بالمينا أو بالطلاء الزجاجي للعلب المعدنية المعرضة للهواء الخارجي كالعلب المعدنية التي تستخدم في حفظ الطعام.

(4-3-2) التآكل النقري

(Pitting Corrosion)

هو عبارة عن تآكل موضعي شديد، وينتج عنه ثقب صغيرة نسبياً في المعدن وأحياناً تكون هذه النقر معزولة أو قريبة من بعضها مكونة ما يشبه سطح خشن أو مسامية سطحية . ويعرف النقر (pit) عادة بأنه فراغ أو فتحة بعمق يساوي أقل من قطر الفتحة الموجودة في السطح ويُعدُّ التنقير بصورة عامة نوعاً من أنواع التآكل الهدام للأجهزة تفشل بسبب عملية التنقيب الناتجة من التآكل بالتنقير والتي تسبب خسارة نسبة بسيطة من وزن البناء أو تركيب داخلي للأجهزة وليس من السهل الكشف عن هذه النقر لأن أحجامها قليلة وغالباً ما نجدها مغطاة بنواتج التآكل، ويختلف أعداد وأعماق هذه النقر ولا يمكن تقدير التأثير الخطير كمياً لهذه النقر بسهولة ومن مخاطر هذا النوع من التآكل غالباً ما يحدث بدون أي تحذير مسبق مطلق ومعظم عمليات الفشل نتيجة التنقير. ويعزى إلى وجود كلوريد أو كلورين ومثال على هذا تنقر الألمنيوم أو الفولاذ المقاوم للصدأ في محاليل الهالومينات بتأثر الكلورين [1,4,41,45].

إن عملية تصليب السطح لها تأثير واضح على التآكل بالتنقر، فالسطح المصقول يكون له مقاومة أحسن ضد التآكل بالتنقر عن السطح الذي به رواسب أو خدوش، الفولاذ العادي أحسن مقاومة للتآكل بالتنقر عن فولاذ مقاوم للصدأ، على الرغم من أن المقاومة العامة لتآكل الفولاذ المقاوم للصدأ أفضل بكثير [4].

(5-3-2) التآكل بين الحبيبات

Intergranular Corrosion

هو تآكل موضعي يحصل على طول منطقة حدود الحبيبات إذ تكون المنطقة أكثر فعالية وعرضه للتآكل ويعرف بأنه هجوم موضعي أو محلي بالقرب من الحدود الحبيبية مصحوباً بتآكل قليل نسبياً في الحبيبات نفسها [4].

ويحصل هذا النوع من التآكل نظراً لوجود اختلاف بخواصه الميتالورجية (Metallurgical) لمنطقة عن مناطق أخرى فتكون حدود الحبيبات أكثر نشاطاً للتفاعل مع الوسط من مناطق الحبيبات نفسها، وأن التآكل بين الحبيبات يسبب انفصال الحبيبات وبالتالي تفسخ السبيكة [4,42,46]. وينتج هذا التآكل من [38].

١- إنعزال الذرات المذابة عند الحدود الحبيبية.

٢- ارتفاع أو انخفاض نسبة أحد عناصر السبيكة في مناطق معينة من حدود الحبيبات.

٣- وجود شوائب عند حدودها الحبيبية.

(6-3-2) التآكل بالتعرية

(Erosion Corrosion)

يعرف على انه زيادة معدل التآكل (أو التحلل) نتيجة الحركة النسبية بين الوسط التآكلي و سطح المعدن ويتضمن هذا النوع؛ السوفان والقشط إذ يزال المعدن من السطح على صورة ايونات مذابة أو يكون نواتج تآكلية صلبة إذ ينجرف ميكانيكاً بعيداً عن سطح المعدن، والتآكل بالتعرية يكون على شكل حُفر واخاديد تموجات وثقوب ومثال على ذلك التآكل الحاصل في انبوب مبادل حراري يتعامل مع الماء، أو انفجار فقاعات بخار الماء على سطح المعدن أو التآكل بسبب الحركة الاهتزازية بين سطحي المعدن و اوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية كثيرة منها الغازات والمحاليل المذابة والمواد العضوية والمعادن المصهورة. وتعدُّ الاجسام الصلبة العالقة في السوائل عوامل مساعدة لحدوث هذا النوع من التآكل [1].

والعوامل التي تؤثر على التآكل بالتعرية هي : [4,39,47]

١ - تكوين الطبقات أو الاغشية السطحية (Formation of Surface Films) :

يظهر الفولاذ المقاوم للصدأ والرصاص والفولاذ الكربوني تحت ظروف معينة ميلاً للتآكل بالتعرية، والتيتانيوم معدن نشط ولكنه مقاوم لهذا النوع من التآكل في كثير من الاوساط بسبب ثبات طبقة أوكسيده (TiO_2) وهو يظهر مقاومة ممتازة لماء البحر ولمحاليل الكلوريد ولأبخرة حامض النتريك ايضاً.

٢ - سرعة المحلول (Velocity of Solution) :

تلعب سرعة المحلول دوراً مهماً في هذا النوع من التآكل وبصورة عامة فأن زيادة السرعة تسبب زيادة في معدل التآكل ويمكن حدوث التعرية في المعادن والسبائك المقاومة للتآكل بشكل عام خاصة عند السرعات المنخفضة وزيادة السرعة تقلل تأثير التآكل بالتعرية لهذه المعادن والسبائك إذ تزيد كفاءة الموانع بامداد سطح المعدن بالكيميائيات بمعدل عالي وفي بعض الحالات ايضاً السرعات العالية يمكن ان تقلل من معدل التآكل يمنع تسريب القاذورات أو الاوساخ التي تسبب التآكل الشقي.

٣ - الاضطراب (Turbulence) :

يميل الاضطراب إلى الاسراع بالفشل التآكلي الناتج عن التآكل بالتعرية والاضطراب يسبب اثاره كثيرة للسائل عند سطح المعدن عنه في حالة السريان الطبقي (laminar flow) مما ينتج التصاقاً بين المعدن والوسط المحيط به مما يؤدي زيادة سرعة تآكل بالتعرية.

٤- الارتطام (Impingement):

يمكن حدوث الفشل في انحناءات انابيب المياه إذ يفشل المعدن عندما يرغم الماء على تغيير اتجاه السريان وهناك امثلة كثيرة مثل ريش تربين المياه والانحناءات والوصلات على شكل الحرف (T).

٥- التأثير الكلفاني (Galvanic Effect):

يمكن أن تؤثر الخلفية الكلفانية في التآكل بالتعريية عندما يوصل معدنان غير متشابهان في نظام سرياني.

٦- طبيعة المعدن أو السبيكة (Nature of metal or Alloy):

تؤثر العوامل في مقاومة التآكل والتركيب الكيميائي والصلادة وماضي المعدن أو السبيكة (Metallurgical History) للمعادن والسبائك على مقاومتها للتآكل بالتعريية، المعادن اللينة (الطرية) تتعرض أكثر للتآكل بالتعريية إذ انها تتأثر بشدة بالاحتكاك الميكانيكي مع ان الصلادة تعدّ خاصية جيدة لمقاومة الاحتكاك الكيميائي الا انها قد لا تلعب نفس الدور بخصوص التآكل بالتعريية [1].

هناك عدة اساليب لتفادي أو اختزال التآكل بالتعريية اهمها:

١- إختيار المادة التي تظهر مقاومة افضل.

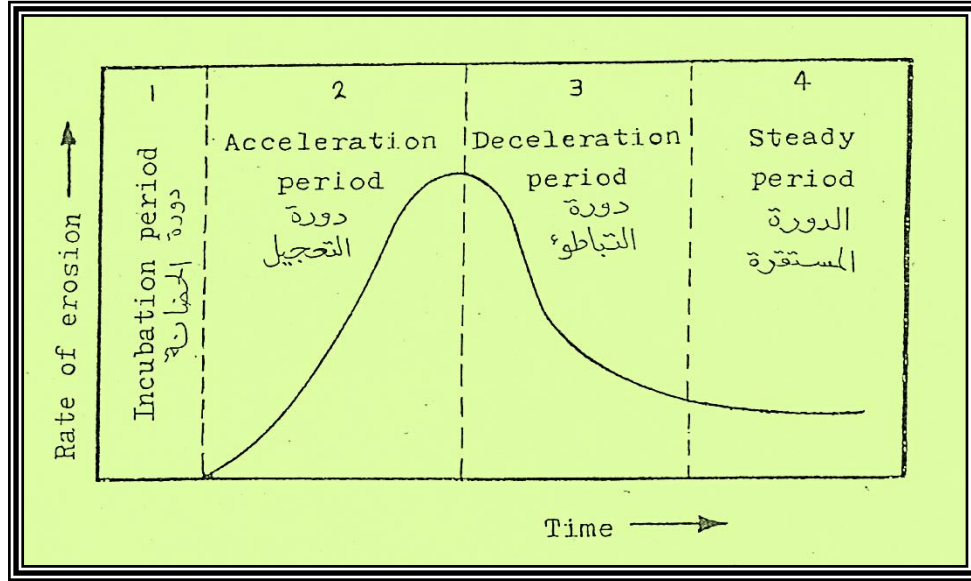
٢- الحماية الكاثودية.

٣- سيطرة على الوسط المحيط.

٤- الطلاء أو التغطية .

وتعدّ كل الطرائق السابقة المذكورة غير اقتصادية لعدة أسباب لذا فان اختيار الطريقة المفضلة تعتمد على ظروفه المحيطة، إنّ الأوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعريية كثيرة أهمها الغازات، المحاليل المذابة، المواد العضوية، المعادن المصهورة . وتعدّ الأجسام الصلبة العالقة بالسوائل عوامل مساعدة لحدوثه. أما الأجزاء التي تتعرض لهذا النوع من التآكل مثل انابيب المبادلات الحرارية ، ريش التوربين، فتحات مجاري المياه، أجهزة معرضة لرذاذ وغيرها [4].

الشكل (1-2) يوضح العلاقة بين معدل التآكل والزمن وكما مبين بالشكل هناك أربع مناطق في المنحني هي فترة التريث يتبعها تعجيل معدل فقدان حتى يصل إلى القيمة العليا ثم يبدأ بالانخفاض والتباطيء إلى أن يصل إلى مرحلة الاستقرار [47,48].



الشكل (1-2) : منحنى (معدل التعرية - الزمن) [36].

(Stress Corrosion)

(7-3-2) التآكل الجهدى

يسبب التآكل الجهدى التلف في المعادن عالية المقاومة وينتج التلف نتيجة لحدوث ما يسمى تشققات التآكل الجهدى وتنتج هذه الشقوق نتيجة التأثير المزدوج والمتزامن لجهد الشد مع توفر محيط أو وسط يساعد على التآكل [4].

أن التأثير المتزامن للجهد والتآكل ينتج مخاطر كافية لتلف المواد والمنشآت كما أن هذا التزامن له تأثير سلبي بالغ جداً على الخواص الميكانيكية يتجاوز بكثير تأثير احد العاملين منفرداً ومن بعض الامثلة على الفشل نتيجة التآكل الجهدى [4,39]:

- ١- التقصف الكاوي (Caustic Embroilment) لألواح المراجل المعرضة للجهد اثناء الصدمة مع توفر تركيز عالي لأيون الهيدروكسيل.
- ٢- فشل لسبائك المعادن النبيلة.
- ٣- فشل سبائك الالمنيوم.
- ٤- الفشل الموسمي الآني : سبائك الالفا براص (Season cracking).
- ٥- الفشل بالتآكل الجهدى لسبائك التيتانيوم والمغنيسيوم.
- ٦- الفشل نتيجة التآكل الجهدى خلال الحبيبات للفولاذ المقاوم للصدأ.

(8-3-2) التآكل بالاحياء المجهرية (Microbiological Corrosion)

هو التآكل الناتج عن نشاط وحركة احياء مجهرية Micro-organisms وكمثال على ذلك النشاط البكتيري في ماء البحر والذي يمكن أن يؤدي إلى زيادة كبريتيد الهيدروجين (H_2S) المذاب في الماء وهذا بدوره يؤدي لمجموعة من تأثيرات تآكلية [3,40].

(4-2) أضرار التآكل (Corrosion Damage)

ان للتآكل أضرار كثيرة ومتنوعة ذات تأثير سلبي على السلامة وكفاءة عمل الاجهزة أو تركيبها تكون غالباً أكثر أهمية من فقدان البسيط في ذرة المعدن، فالفشل يكون بأشكال مختلفة ومن ثم الاحتياج إلى توفير بدائل تكون عادةً غالية الثمن .

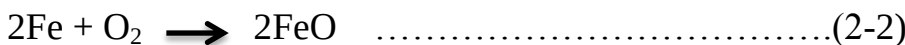
يمكن تلخيص التأثيرات المؤذية للتآكل بما يلي [49,50]:

- 1- التلف الميكانيكي للمضخات والصمامات، ...الخ، أو اعاقة الانابيب (Pipes) بواسطة نواتج التآكل الصلبة.
- 2- التقليل من قيمة البضائع نتيجة تدهور مظهرها .
- 3- ثقب الانابيب والوعية ومن ثم تسرب محتوياتها والتي من المحتمل ان تلوث المحيط، مثل مياه البحر الآكالة ممكن أن تدخل المراحل أو محطات الطاقة.
- 4- تلوث الموائع (السوائل والغازات) في الانابيب والوعية الناقلة لها بكميات صغيرة من معادن ثقيلة بسبب التسرب بفعل التآكل.
- 5- الأخطار والجروح التي تصيب الانسان بسبب فشل لتراكيب (وحدات) أو عطلها كما في السيارات والطائرات والجسور.....الخ.
- 6- التقليل في سمك المعدن مما يعمل على تقليل المقاومة الميكانيكية للمعدن ومن ثم فشل الوحدة أو عطلها.

(5-2) آلية حدوث التآكل (Mechanism of Corrosion)

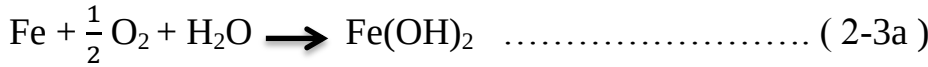
السبب الرئيسي في التآكل هو عدم ثبات أو استقرار المعادن في حالتها النقية وبسبب تأثير الطاقة الحرة (Free Energy) (حالة الاستقرار هي اقل طاقة حرة) فان المعادن تميل للعودة إلى حالتها الاصلية من خلال عملية التآكل. لتوضح أنواع التآكل هناك جملة تفاعلات كيميائية وهي :

- 1- اتحاد معدن فلزي بمادة لا فلزية من غير اشتراك الماء بالتفاعل كاتحاد حديد أو فولاذ بهواء جاف (الأكسجين) عند درجات حرارية عالية.

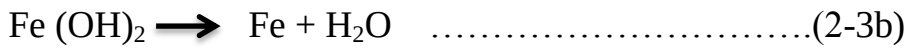


ويمكن أيضاً ان يتكون اوكسيد الحديدك (Fe_2O_3) تحت ظروف معينة.

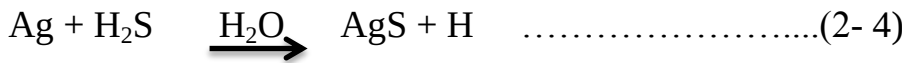
٢- اتحاد الفلز مع الاوكسجين مع وجود الماء مثل صدأ الحديد في ظروف درجات الحرارة الاعتيادية.



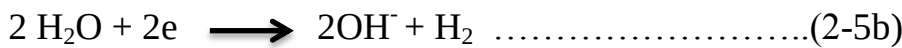
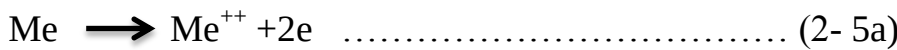
وغالباً ما يتحلل هيدروكسيد الحديدوز (Fe(OH)₂) إلى الاوكسيد المناسب FeO أو (Fe₂O₃) حسب الظروف السائدة.



٣- اتحاد الفلز بالحوامض والمحاليل الحامضية بإزاحة الهيدروجين مثل اتحاد الحديد مع حامض الكبريتيك وتصاعد الهيدروجين أو بتعريض الفضة لكبريتيد الهيدروجين مع وجود الماء وفقدان بريقها.



٤- اتحاد الفلز مع الماء وإزاحة الهيدروجين



٥- اتحاد فلز مع محلول ملحي بإزاحة فلز معين



إذ (Me) تمثل فلز و (Me¹) تمثل فلز آخر.

كغمر حديد في محلول (CuSO₄) إذ أن (Cu) يطفى (Fe) بينما يذوب الثاني في المحلول [4]

(6-2) العوامل الخارجية المؤثرة في عملية التآكل

(External Factors Affecting Corrosion Process)

هناك عوامل خارجية تؤثر في عملية التآكل في الأوساط المختلفة، فقد تزيد من معدلات التآكل وهذه العوامل هي [4,5]:

(1-6-2) تأثير تجهيز السطح (Effect Of Surface preparation)

إن خشونة ونعومة السطح تؤثر وبشكل واضح في معدلات التآكل، وهناك بعض الطرائق لتجهيز السطح، كعمليات تشغيل وتنظف وتنعيم التي تزيد من معدلات تآكل للمعادن المختلفة، وإن كانت تكون أكثر تأثيراً في السبائك منها في المعادن.

ويتم أيضاً تنظيف السطح بمحلول تنظيف، وعند احتواء محلول التنظيف على أيونات الفلوريد، تؤثر بشكل ملحوظ في معدلات التآكل، فوجود آثار الفلوريد في الماء عند الدرجات الحرارية العالية يؤدي إلى زيادة معدلات التآكل أو بمعنى آخر مقاومة التآكل ضعيفة.

وللشوائب الأخرى غير الفلوريد تأثير خطير على معدلات التآكل للمعادن المختلفة، فعلى سبيل المثال كميات قليلة جداً من خليط املاح النترات والكلوريد أو البروميد يؤدي إلى التآكل داخل الحبيبات نفسها (التآكل خلال الحبيبات) (Tran crystalline) وخليط املاح النترات والبروميد تؤدي إلى الفشل التآكلي الجهدي على حدود الحبيبات سواء في الهواء أو الاوكسجين أو بخار ذو ضغط منخفض. ولقد أثبتت التجارب أن أغلب المعادن المشغلة تتآكل ابطأ من المعادن التي تغمس في محاليل التنظيف.

(2-6-2) تأثير قيمة الحامضية والقلوية (Effect of pH-Value)

لا تعتمد معدلات التآكل لأغلب السبائك على قيمة الحامضية والقلوية (pH-Value) إذا كانت تقع خارج النطاق من (1-12) مع وجود حوامض النتريك والكبريتيك وهيدروكسيد الامونيوم والبوتاسيوم، لكن هيدروكسيد الليثيوم، ذو قيمة حامضية وقلوية تساوي [14]، له تأثير قوي على مقاومة التآكل، أيضاً هيدروكسيد البوتاسيوم له تأثير ولكنه اقل بكثير نظراً لأن الليثيوم يزيد نسبة الفراغات من الاوكسيد.

اما حامض الهيدروكلوريك فيسبب انهيار طبقة الاوكسيد ويؤدي إلى تآكل داخل الحبيبات (Tran crystalline) وبصفة خاصة عند درجات حرارة تقع بين $200-250^{\circ}\text{C}$ ، اما حامض الكبريتيك والنتريك فتأثيرها أقل من حامض الهيدروكلوريك.

(3-6-2) تأثير الضغط (Effect of Pressure)

لا يؤثر الضغط المسلط في المعادن والسبائك المعرضة للتآكل في الماء تأثيراً ملحوظاً على معدلات التآكل الأولية وخاصة لدى درجات الحرارة إلى حوالي 300°C ولكن عند ارتفاع درجة الحرارة فوق 450°C وأكثر فإن زيادة الضغط يزيد معدل التآكل، وكما يحدث ذلك في سبائك الزركانيوم إذ يؤثر ضغط البخار في عملية تآكل سبائك الزركانيوم من منطقة إلى منطقة أخرى في المعدن، ويكون هذا التأثير كبيراً في بداية التآكل، ويقل التأثير في المنطقة ما بعد التحول (Transition) من قانون القطع المكافئ البسيط إلى القانون الخطي لنمو طبقة الاوكسيد.

(4-6-2) تأثير الإشعاع

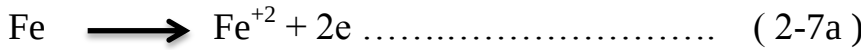
(Effect of Radiation)

يتكون الإشعاع في المادة من جسيمات خفيفة وجسيمات ثقيلة، فالخفيفة تشكل اشعاعات بيتا (الكترونات) (β - rays) واشعاعات كاما (اشعاعات كهرومغناطيسية) (γ Rays) والجسيمات الثقيلة كجسيمات الفا (α) (نويات الهيليوم) (He-Nuclei) والنيوترونات عديمة الشحنة الكهربائية وشظايا الانشطار النووي وقد أثبتت التجارب أن عملية التآكل تتأثر بالإشعاع النيتروني مع وجود الاوكسجين الحر (Free Oxygen) في الماء فتزيد معدلات التآكل في العديد من المعادن .

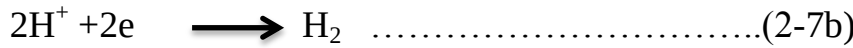
(7-2) الصدأ

(Rusting)

تتكون طبقة رقيقة من الأوكسيد الواقية على سطح حديد الصلب المعتدل المصقول وذلك عند تعرض السطح إلى الهواء النقي الجاف، وتصبح هذه الطبقة غير واقية عند تعرض السطح للأكتروليات وأنها تتحطم في الهواء والماء والتربة، فالتفاعل المصعدي في عملية الصدأ هو :



والمحاليل التي تخلو من الهواء يشمل تفاعل مهبطي على:



وهذا التفاعل يحدث بسرعة في الحوامض ولكن ببطئ في المحاليل المتعادلة والقاعدية.

أما في وجود الأوكسجين فأن التفاعل الذي يتم في الأوساط المتعادلة والقاعدية هو :



وهذا هو الشكل العام للتفاعل المهبطي الذي يتم في معظم الأجواء وأيونات الهيدروكسيد لا تلبث أن تتفاعل مع أيونات الحديد لتكوين هيدروكسيد الحديد كما في :



وهذا يعاني تأكسداً إلى (FeOH_3) اذ يمثل صورة بسيطة للصدأ، ويتحول الهيدروكسيد هذا إلى ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) الذي يمثل الناتج النهائي للصدأ البني المائل للأحمرار . ويكون هذا المركب بأطوار بلورية مختلفة لعل أكثرها شيوعاً هو نوع ألفا (α).

ورغم أن الرطوبة لها دورها المؤثر في عملية الصدأ إلا أن الشوائب الموجودة في الهواء لها دور أكبر في العملية وأنها هي التي تحدد سرعة حدوث الصدأ في الجو الاعتيادي ، ولعل من أكثر تلك الشوائب ضرراً هي ثنائي أوكسيد الكبريت (SO_2) والكلوريدات وأملاح الأمونيوم ، ولا يحدث الصدأ بشكل محسوس في غياب تلك الشوائب وغيرها مهما كانت نسبة الرطوبة عالية في الهواء [5].

(8-2) اساليب الحماية من التآكل (Corrosion Protection Methods)

نتيجة للكثير من البحوث والدراسات تم التوصل إلى بعض الاساليب الكفيلة بحماية المعادن من التآكل هذه الطرائق يمكن تلخيصها بما يأتي:

(1-8-2) استخدام مثبطات التآكل (Use of Corrosion Inhibitors)

التآكل لا يمكن ايقافه نهائياً، إلا ان هناك طرائق للوقاية منه أو تقليل سرعة حدوثه إلى اقل سرعة ممكنة وذلك بواسطة اضافة كميات صغيرة من مواد خاصة تدعى المثبطات [4] ومثبطات التآكل: هي مواد كيميائية عند اضافتها بمقادير قليلة إلى الوسط فأنها تعترض تدفق الشحنات (الكثرون أو ايون) المسببة للتآكل إذ تعيق أو تزيل هذا التآكل [51].

ويمكن تعريفها على انها مواد كيميائية تتفاعل مع السطوح المعدنية أو مع الوسط الذي تتعرض له هذه السطوح فتعطي هذه السطوح مستويات حماية اكيدة من التآكل، أو يمكن تعريفها على انها مواد كيميائية تضاف بكميات قليلة جداً إلى محيط التآكل فتعمل على تثبيط تفاعل التآكل ويقل تبعاً لذلك تيار التآكل بدرجة كبيرة [5،52].

وتقوم المثبطات بتقليل التآكل من خلال :

- ١ - زيادة مقاومة كهربائية للسطوح.
 - ٢ - زيادة سلوكيات الاستقطاب.
 - ٣ - تقليل حركة أو انتشار الايونات إلى السطح.
- ومن استخداماتها: مولدات البخار، تصنيع الغاز، النفط، وحدات ذات تكرير مختلفة، انظمة التبريد، خطوط الانابيب والعمليات الكيميائية [53].

(1-1-8-2) انواع مثبطات التآكل (Types of Corrosion Inhibitors)

توجد مثبطات التآكل على عدة انواع من اهمها [51- 54] :

• مثبطات مصعدية (Anodic Inhibitors)

ان التثبيط المصعدي هو الطريقة الشائعة التي تقلل من تأكسد المعادن (تثبيط العملية المصعدية anodic process) اي تمنع نصف تفاعل الاكسدة. وتكون المثبطات المصعدية عبارة عن املاح غير عضوية مثل الكرومات والفوسفات وبعض المركبات العضوية المحتوية على النيتروجين والكبريت.

- **مثبطات مهبطية (Cathodic Inhibitors)**
وهي تعترض تفاعلات الاختزال الحادثة عند المهبط ، وتكون المثبطات المهبطية عبارة عن املاح معدنية مثل املاح المغنسيوم، الخارصين والنيكل.

- **مثبطات ذات الطبيعة المزدوجة (Mixed – effect inhibitors)**
وهي تثبط العمليتين معاً (المهبطية والمصعدية).

(2-1-8-2) طريقة عمل المثبطات (Method of Action of Inhibitors)

- تؤدي بعض المثبطات إلى رفع فرق جهد الهيدروجين (nH) على سطح الكاثود فيتوقف التفاعل الكاثودي ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) إلى حد ما وبالتالي سيتوقف التفاعل.
- بعض المثبطات تغطي سطح الكاثود أو الانود بتكوين طبقة رقيقة (forming a film) وتعزل المعدن عن وسط التآكل.
- بعض المركبات العضوية القطبية (Certain polar organic compounds) يحدث لها امتزاز قوي على سطح المعدن وتحميه من التآكل [52].

(2-8-2) الحماية الكاثودية (المهبطية) (Cathodic Protection)

تتم الحماية الكاثودية بواسطة إجبار (by forcing) المعدن ليصبح مهبطاً بدلاً من كونه مصعداً، إذ تعمل على تغيير الجهد للمعدن المتآكل إذ يقل معدل تأكله [5]. مفيدة لحالات تآكل الذي يصيب معدات معدنية التي تقع في تماس مع الأرض كالأنابيب التي تدفن في الأرض أو التي تمتد على سطح الأرض فيتم في هذه الطريقة جعل الفلز المراد حمايته مهبطاً قياسياً بمعدن آخر كالكرافت الذي يؤلف مع المهبط دائرة كهربائية.

وتحدث الحماية بأمرار تيار مباشر خارجي في الدائرة يفيدنا هذا التيار في جعل تفاعلات التي تتم عند المهبط (حماية الفلز المراد) تفاعلات اختزال مهبطية [51].

(3-8-2) الحماية الأنودية (المصعدية) (Anodic Protection)

وتعتمد هذه الطريقة على تغيير جهد تآكل الفلز إلى قيمة تقع ضمن مدى السلبية (passivity) أو ضمن مدى الحصانة (Immunity) والأسلوب في الحماية من شأنه اختزال تيار التآكل (أي سرعة التآكل) من التيار السلبي إلى تيار حصانة وهي قيم صغيرة أو معدومة، تقل بذلك أو تنعدم سرعة التآكل [51].

(2-8-4) اختيار المعدن أو السبيكة المناسبة (Selection of Proper Metal or Alloy)

(2-4-8-2) المعادن النقية (Pure Metals)

المعادن النقية بصورة عامة بمقاومة أفضل ضد التآكل من المعادن غير النقية أي التي قد تحتوي على بعض الشوائب أو العناصر الأخرى ألا أنه من عيوب المعادن لكون ثمنها غالي الثمن ولكونها تتميز بخواص ميكانيكية مثل الصلادة والمقاومة منخفضة نسبياً، ومن الأمثلة على المعادن المستعملة في حالتها النقية هي معادن الألمنيوم ، الزركونيوم والتيتانيوم فضلاً عن الذهب [4].

(2-4-8-2) السبائك (Alloys)

تمتاز السبائك المعدنية وخاصة سبائك المحاليل الجامدة المتجانسة (Homogeneous Solid Solution) والتي تتكون من طور واحد (Single Phase) أكثر مقاومة ضد التآكل من السبائك التي تتكون من أكثر من طور واحد أو تلك التي تحوي طوراً ثانوياً أو مكونات مجهرية دقيقة فأن وجود طورين مختلفين جنباً إلى جنب في السبيكة نفسها يؤدي إلى تكوين خلايا تآكل لدى توفر المحلول الموصل للكهربائية أو الالكترولايت [4].

فالطور ذو فرق الجهد الأوطأ سوف يتصرف كقطب موجب ويتحلل أو يذوب مؤدياً بذلك إلى تآكل سطح السبيكة بالتنقر (Pitting)، كلما زاد التباين بفرق جهد بين الطورين كلما زادت سرعة التآكل وتتنخفض المقاومة ضد التآكل بشكل بالغ لدى انعزال أو وجود أحد الطورين عند حدود الحبيبات وخاصة لكون هذا الطور هو لقطب الموجب تجاه بقية السبيكة [5].

(2-8-5) الطلاء والأصباغ (Coating and Painting)

ان الهدف من طلاء أو صبغ عزل المعدن عن محيط خارجي فيطلى الفلز بمواد مثل متعددات الجزيئات (Polymers) والمواد العضوية فتتكون طبقة جيدة الالتصاق بسطح الفلز عازلة للمحيط الخارجي عن السطح الخارجي للفلز ويتم ذلك عادة اما باستخدام الفرش (Brushing) أو الرش (Spraying) ، أو الغمر (Dipping) وهناك عدة طرائق للطلاء منها الطلاء الكهربائي (Electroplating) والطلاء الحراري (Thermal Coating) وفي عملية الطلاء الحراري تستخدم قاذفات لهب خاصة يتم بها دفع غبار الفلزات أو اكاسيد فلزية على سطح الفلز المراد حمايته وعندما تبرد الفلزات أو الاكاسيد الفلزية على السطح تتكون طبقة الحماية عليه ولعل من الطرائق الفعالة الاخرى في الحماية من التآكل طريقة الطلاء السيراميكي (Enameling) وهي طريقة مكلفة لكن فعالة جداً ولا سيما عندما يراد التغلب على التآكل الذي يسببه غاز احادي اوكسيد الكربون ويتم في هذه الطريقة تغليف سطح الفلز بمادة خزفية ثم يدخل الفلز المغطى بالسيراميك في افران لتكوين طبقة سيراميكية قوية الاتصال

بسطح الفلز تستطيع عزل الفلز عن المحيط الخارجي عزلاً جيداً. والتغليف بالورق الزيتي والشحوم والزيوت هي طرائق أخرى لعزل المادة المراد حمايتها عن المحيط الخارجي. ومن الفلزات المستخدمة بكثرة في اغراض الطلاء الخارصين والكادميوم ويستعملان بطلي الحديد الصلب الا ان الطلاء بهما لا يعطي الحماية الكافية ضد التآكل ما لم تجري معه معاملات تكميلية أخرى [5].

(Types of Coatings)

(2 - 9) انواع الطلاءات

هناك انواع من الطلاءات المستعملة للحماية من التآكل ، لذا فان معرفة نوع الطلاء واختيار النوع المناسب للحماية من التآكل بعد تحديد نوعية معدات المراد حمايته ومحيط الأكل الذي يتعرض له وكذلك نوع التآكل المحتمل حصوله من عدم الطلاء. ومن اهم انواع الطلاءات [55] :-

(Metallic Coatings)

(1-9-2) الطلاءات المعدنية

تستعمل عادة المعادن النقية لتحضير هذا النوع من الطلاء، اذ تعتمد مواصفات الطلاءات المعدنية على طبيعة وطريقة تطبيق الطلاء وظروف اجرائها، ومن اشهر المعدن المستعملة كطبقة طلاء هو النيكل والخارصين والنحاس والالمنيوم وغيرها.

(Organic Coatings)

(2-9-2) الطلاءات العضوية

للمحماية من التآكل تستعمل العديد من الطلاءات العضوية، وتختلف وفقاً لطبيعتها الكيميائية ومجالات استعمالها، فمثلاً اللابوكسيات، والفينولات، والبولي استر (تستعمل لحماية معدات نقل البتروكيماوية. وايضا تستعمل لحماية بطانة الداخلية للأنابيب.

(Inorganic and non-metallic Coatings) (3-9-2) الطلاءات غير العضوية وغير المعدنية

تتماز بقابليتها الفعالة على حماية سطوح معدنية من التآكل خير مثال عليها الطلاءات السيراميكية (Ceramic coatings) اذا اثبتت الطلاءات السيراميكية تغطية ناجحة في تبطين المواسير الحاملة للمياه المالحة المحتوية على (H_2S) و (CO_2) لمدة ثلاث سنوات وحمايتها من التآكل.

(10-2) ميكانيكية عمل الطلاء والمادة الرابطة:

(Mechanism of Coating and binder material)

الطلاء هو ببساطة مادة قادرة على تشكيل غشاء يغطي القاعدة اتجاه عوامل ضارة بالمحيط ويحسن مظهرها. وعند خلط الطلاء الأيوكسي مع المادة الرابطة (المتصلب) يحدث تصالب الأيوكسي عبر تفاعل عامل التصلب مع حلقة زمرة الأيوكسي إذ ترتبط ذرة هيدروجين فعالة مع زمرة الأيوكسي من خلال انفتاح حلقة الأيوكسي الثلاثية وتحولها إلى زمرة هيدروكسيل ، وخلال عملية تصالب راتنج الأيوكسي تتحول الجزيئات الصغيرة لبوليمير الأيوكسي إلى جزيئات ضخمة

متصالبة ثلاثية الأبعاد، أن تأثير طلاء الايبوكسي على معدلات التآكل [56] تم تحديده باستخدام المعادلة :-

$$\text{معدل التآكل قبل الطلاء} - \text{معدل التآكل بعد الطلاء} = \frac{\text{معدل التآكل قبل الطلاء}}{\text{معدل التآكل قبل الطلاء}} \times 100\% (2-8)$$

(Nanotechnology)

(11-2) تقنية النانو

اصبحت تقنية النانو في طليعة المجالات الأكثر اهمية وأثارة في مجال علوم الفيزياء والعلوم الأخرى فقد اعطت أملاً كبيراً لثورات علمية في المستقبل القريب ستغير وجهة التقنية للعديد من التطبيقات وهي تصنف اليوم بوصفها جيلاً خامساً للتطور التقني [57].

أن لتقنية النانو مستقبلاً عظيماً في جميع المجالات الطبية والعسكرية والمعلوماتية والإلكترونية والحاسوبية وغيرها، وأن تقنية النانو متعددة الخلفيات فهي تعتمد على مبادئ الفيزياء، والكيمياء والهندسة الكهربائية والكيميائية وغيرها ، ويعتمد مفهوم تقنية النانو على اعتبار أن الجسيمات يقل حجمها عن (100) نانو متر (نانو متر هو جزء من ألف مليون من المتر) تعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص وسلوكيات جديدة، وهذا بسبب أن هذه الجسيمات تبدي مفاهيم فيزيائية وكيميائية جديدة مما يقود إلى سلوك جديد يعتمد على حجم الجسيمات ، فقد لوحظ أن التركيب الإلكتروني والتوصيلية والتفاعلية ودرجة الانصهار والخصائص الميكانيكية للمادة تتغير كلها عندما يقل حجم الجسيمات ، إذ كلما اقترب حجم المادة من الأبعاد الذرية كلما خضعت المادة لقوانين ميكانيكا الكم بدلاً من قوانين الفيزياء التقليدية [58].

أن اعتماد سلوك المادة على الحجم فقط يمكننا من التحكم بالهندسة والخواص، وللمفهوم هذا أثراً تقنيّة عظيمة تشمل مجالات تقنية واسعة ومتنوعة مثل انتاج مواد خفيفة ، وقوية وغيرها.

وبشكل عام فإن تقنية النانو هي تلك التي تتعامل مع عدة تراكيب من المواد ذات أبعاد من رتبة النانومتر ولقد حظيت هذه تقنية في الوقت الحاضر بالاهمية الكبرى بالنظر لما ابدته من تطبيقات واعدة وكثيرة شملت المجالات الطبية والعسكرية، الاتصالات الإلكترونية والحاسوبية وغيرها، وأدى ذلك إلى دعم واسع لأبحاث النانو في السنوات الأخيرة [59].

(12-2) تصنيف المواد النانوية وتطبيقاتها

(Classification of Nanoparticles and Their Applications)

أن جميع أنواع المواد التقليدية، مثل الفلزات (Metals) وسبائكها، وأشباه الموصلات (Semiconductors)، والزجاج (Glass)، والسيراميك (Ceramic)، والبوليمرات (Polymers)، تعد بمنزلة الخامات الأولية المستخدمة في تخليق مواد ذات أبعاد نانو مترية (مواد نانوية). وأشكال المواد النانوية تختلف باختلاف طريقة تحضيرها المستعملة، إذ يمكن أن تُحضّر بهيئة أغشية (رقائق) نانوية، أو على هيئة أنابيب (Nanotubes)، أو أسلاك (Nanowires) أو قضبان نانوية (Nanorods)، وكذلك في صورة حبيبات نانوية (Nanoparticles). وتنفرد المواد النانوية على اختلاف أنواعها بخواص فيزيائية وكيميائية وميكانيكية فريدة مما يجعلها تتميز عن المواد التقليدية ذات حبيبات كبيرة [58].

أن المواد النانوية هي بمنزلة أحجار بناء لعمل منتجات جديدة في الوقت الحاضر، وتمتع هذه المواد المخلفة بخواص متقدمة ينعكس على كفاءة وأداء المنتج النهائي الذي يتم تصنيعه، إذ تتوفر فيه خواص لا يمكن توافرها في منتجات المواد التقليدية، والجدول رقم (1-2) يبين تحسين وتطوير خواص السطح المنتج لمواكبة التطبيقات المختلفة وذلك عن طريق طلائه بمواد نانوية [60].

Nanoparticles

(1-12-2) الحبيبات النانوية

يمكن تعريف الحبيبات النانوية على أنها عبارة عن تجمع ذري أو جزيئي يتراوح عددها من بضع ذرات (جزيئة) إلى مليون ذرة مرتبطة ببعضها بشكل كروي تقريباً وبنصف قطر أقل من (100 nm)، مثلاً جسيم نصف قطره نانو متر واحد سوف يحتوي على (25) ذرة تقريباً أغلبها على سطح الجسم، وهذا يختلف عن الجزيء الذي قد يتضمن عدداً من الذرات وبذلك فإن هذا الجسيم سيكون ذا أبعاد حرجة لا تسمح لحدوث ظواهر فيزيائية كالتوصيلة الكهربائية مثلاً، وأشكال الحبيبات قد تكون (سداسية وكروية وثلاثية) [58].

أن الحبيبات بصورة عامة عندما يصل حجمها إلى مقياس النانو في بعد واحد تسمى بالبئر الكمي (Quantum Well) أما عندما تكون في بعدين فتسمى بالسلك الكمي (Quantum Wire) أما عندما تكون بثلاثة أبعاد فإنها تعرف بالنقاط الكمية (Quantum dots) والتغير في هذه الأبعاد ضمن هذه التركيبات الثلاثة سوف يؤثر في الخصائص الإلكترونية لها مما يؤدي إلى حدوث تغيير كبير في الخصائص الضوئية [60].

ومن الخصائص المهمة وغير المتوقعة للحبيبات النانوية هو أن الخصائص السطحية لها تتغلب على الخصائص الحجمية وهذا مخالف لما متعارف عليه، إذ إن الخصائص الفيزيائية للمادة الحجمية ثابتة بغض النظر عن حجمها، وأن النسبة المئوية لذراتها عند السطح ستكون صغيرة جداً بالنسبة للعدد الكلي للذرات في المادة، ومن خصائصها المهمة تعلقها داخل سائل أو محلول دون أن تطفو أو تنغمر وذلك لأن التفاعل بين سطح الحبيبات والسائل يكون قوياً حيث يتغلب على فرق الكثافة بينهما والذي يكون هو في العادة مسؤولاً عن طفو أو غمر المادة. لقد أمكن حديثاً تصنيع حبيبات نانوية ذات طبيعة شبه موصلة وهي الليبوزومات ومثال على ذلك حبيبات النحاس التي يصل حجمها إلى أقل من (50nm) ذات الصلابة العالية وغير قابلة للطرق أو السحب عكس حقيقتها المعروفة [63 – 61].

جدول رقم (2-1) تحسين وتطوير خواص سطح المنتج لمواكبة التطبيقات المختلفة وذلك عن طريق طلائه برقائق النانو [58].

الخواص المطلوبة إضافتها إلى سطح المنتج بعد طلاء الأسطح بالمواد النانوية	أمثلة للتطبيقات ومجال الاستخدامات
خواص ميكانيكية: زيادة في صلادة المنتج وزيادة في مقاومة الأسطح للخدش.	حماية أجزاء الماكينات والمعدات من التآكل الناتج عن الاحتكاك، زيادة في حماية أسطح المواد اللينة مثل البوليمرات الأنسجة الصناعية والأخشاب.
خواص متعلقة بحماية سطح المنتجات من البلل والالتصاق.	تنظيف ذاتي لأسطح المنتجات وحمايتها من التصاق الغبار والشحوم عليها. لذا فإن هذه المواد تستخدم في تغطية أنسجة الأقمشة و سطوح زجاج البنايات الشاهقة.
خواص حرارية وكيميائية: مقاومة الحرارة والعزل الحراري، مقاومة التآكل الناتج عن الصدأ.	حماية أجزاء الآلات وماكينات التشغيل والأدوات من التآكل الناتج عن الصدأ وحماية أسطح التوربينات والمحركات من الحرارة الناجمة عن التشغيل، العزل الحراري للبنايات والمنشآت عن طريق الدهانات.
خواص بايولوجية: الملائمة البايولوجية ومضادات العدوى.	طلاء أسطح الأجهزة التعويضية بهدف رفع ملاءمتها البيولوجية لسوائل وأنسجة الجسم، طلاء أسطح الأدوات الجراحية بهدف عزلها عن المؤثرات البكتيرية ورفع مقاومتها للفيروسات والميكروبات ومنع التصاقها بسطوح تلك الأدوات.
خواص كهربائية ومغناطيسية: العزل الكهربائي ومقاومة المولدات المغناطيسية.	صناعة مواد العوازل ذات الأسماك الرقيقة جداً والمستخدمه في عزل الكهرباء المؤثرة على حقول الترانزستورات، بياضات الذاكرة والأقراص الصلبة المستخدمة في حفظ البيانات.
خواص بصرية: مضادات الانعكاس الضوئي.	الأغلفة الرقيقة والأغشية المستخدمة كمضادات للانعكاس والمطبقة في دهان أسطح الشاشات والعدسات وغيرها وصناعة الخلايا الشمسية والخلايا الفوتوفولطية.

(Structure Properties)

(13-2) الخصائص التركيبية

تعد دراسة التركيب البلوري للمواد في غاية الأهمية وذلك لانتظام بلورات، ذرات، وإيجاد حجم أصغر خلية في البلورة ومعرفة مواضع الذرات داخلها، ويتم ذلك من خلال دراسة انماط حيود الأشعة التي تسقط على ذرات المواد، ويتطلب هذا استعمال أشعة ذات طول موجي مساو أو أقصر من المسافات البينية بين الذرات [64]

(X-Ray Diffraction)

(1-13-2) حيود الأشعة السينية

لمعرفة التركيب البلوري للمواد الصلبة فإن أفضل طريقة هي استعمال تقنية الأشعة السينية (X-Ray) ولقد تمكن (William Bragg & Lawtence Bragg) عام (1913) من استنتاج علاقة رياضية لتعيين المسافات البينية بين المستويات البلورية وذلك باستعمال تقنية الأشعة السينية، والشكل رقم (2-2) يبين حيود الأشعة السينية والصيغة الرياضية لقانون براك تكتب كالآتي [65]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2-9)$$

إذ أن :

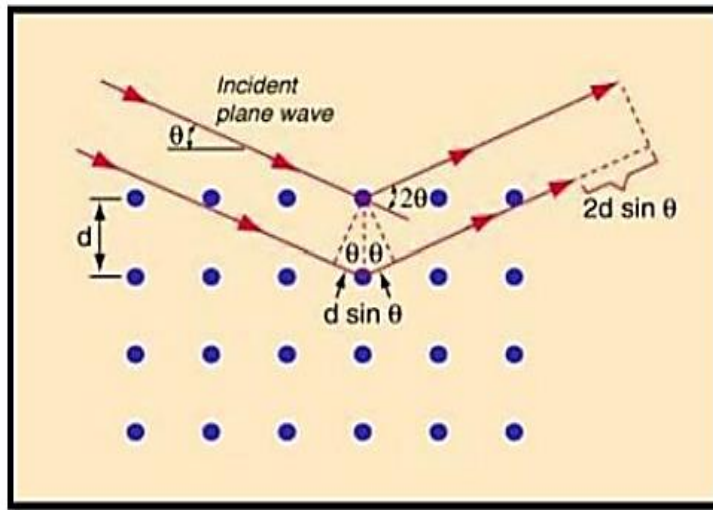
(θ) : زاوية براك

λ : الطول الموجي.

n : عدد صحيح يسمى رتبة الانعكاس ($n=1,2,3,\dots$).

d_{hkl} : المسافة البينية بين مستويين متوازيين داخل البلورة .

أن شرط انعكاس براك (Bragg's Reflection) هو أن يكون الطول الموجي (λ) للأشعة الساقطة والمنعكسة من مستو له أحداثيات ميلر (hkl) أصغر أو مساو لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متوازيين في البلورة كما موضح في الشكل (2-2).



الشكل (2-2) مخطط يوضح حيود الأشعة السينية [66].

(Structure Parameters)

(2-12-2) المعلومات التركيبية

(1-2-12-2) ثابت الشبكة (a_0) وحجم وحدة الخلية (V)

في حالة النظام المكعب متمركز الأوجه يتم حساب ثابت الشبكة من العلاقة الآتية [67]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \dots\dots\dots(2-10)$$

إذ أن:

(hkl) : معاملات ميلر.

a : ثابت الشبكة

d : البعد بين مستويين بلوريين متتاليين.

ومن المعادلة (2-9) نحصل على

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \dots\dots\dots(2-11)$$

بتعويض المعادلة (2-11) بالمعادلة رقم (2-10)

نحصل على

$$a = \left(\frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \right) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \dots\dots\dots(2-12)$$

وبالحصول على معاملات ميلر (hkl) ومن عملية الفهرسة يمكن حساب ثابت الشبكة، أما حجم وحدة الخلية للنظام المكعب فيتم حسابه وفق العلاقة الآتية [68]:

$$V = a^3 \quad \dots\dots\dots(2-13)$$

(2-2-12-2) معدل حجم البلوريات (D_{av}) (Average Crystallite Size)

تم احتساب معدل حجم البلوريات بطريقتين :

أولاً- طريقة (Scherrer method)

يحسب معدل حجم البلوريات للمادة النانوية (MgO) باستخدام طريقة شيرر حسب العلاقة

الآتية [69]:

$$D_{av} = K\lambda/\beta \cos\theta \quad \dots\dots\dots(2-14)$$

إذ إن

- K : عامل الهيئة او التشكيل (shape factor) وقيمته (0.94 – 0.9).
- λ : الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة على الهدف.
- β : أقصى عرض للمنحني عند منتصف الشدة (Full Width at Half Maximum) (FWHM) يقاس بالوحدات نصف القطرية (Rad).
- θ : زاوية سقوط الأشعة السينية.

ثانياً: طريقة (Williamson – Hall)

يتم حساب حجم البلوريات بهذه الطريقة التي لا تعتمد على عرض منتصف القمة فقط كما في طريقة شيرر بل تعتمد أيضاً على المطاوعة (Strain) داخل البلورة أي أن (FWHM) ناتج عن حجم البلوريات والإجهاد كما في المعادلة التالية [69]:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_s \quad \dots\dots\dots(2-15)$$

إذ أن :

β_{hkl} : أقصى عرض منتصف القمة .

β_s : العرض الناتج من الإجهاد.

β_D : العرض الناتج من حجم البلوريات.

والملاحظ من معادلة شيرر أنها تعتمد على $(1/\cos\theta)$ بينما معادلة (Williamson- Hall)

تعتمد على $(4 s \tan\theta)$ عند تعويض العلاقتين في معادلة (2-14) نحصل على:

$$\beta_{hkl} = \left[\frac{K \lambda}{D \cos \theta} \right] + 4 s \tan\theta \quad \dots\dots\dots(2-16)$$

وبضرب طرفي المعادلة اعلاه بالقيمة $(\cos\theta)$ ينتج

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \left[\frac{K \lambda}{D \cos \theta} \right] + 4 s \sin\theta \quad \dots\dots\dots(2-17)$$

وعند رسم $(\beta_{hkl} \cos\theta)$ مع $(4s \sin\theta)$ لجميع القمم الناتجة ولكافة النماذج المحضرة يمكن

حساب الحجم البلوريات (D_{av}) وكذلك المطاوعة (S) [70].

(Micro Strain)

(3-2-12-2) المطاوعة المايكروية (S)

تظهر المطاوعة المايكروية نتيجة الاجهادات المايكروية والشد المايكروية في الشبكة والتي

تسبب انحراف ثابت الشبكة (a_0) للتركيب المكعب متمركز الأوجه عن قيمته في البطاقة القياسية

(ICDD) ويُحسب هذا الانحراف على وفق المعادلة الآتية [70]:

$$S = \frac{a_0(\text{XRD}) - a_0(\text{ICDD})}{a_0(\text{ICDD})} \times 100\% \dots\dots\dots (2-18)$$

$a_0(\text{ICDD})$: قيمة ثابت الشبكة (a_0) في البطاقة القياسية (ICDD).
 $a_0(\text{XRD})$: القيمة المحسوبة لثابت الشبكة (a_0) [71].

(Texture Coefficient) (Tc) عامل التشكيل (4-2-12-2)

يستعمل مصطلح عامل التشكيل لوصف الاتجاه السائد في المواد المتعددة التبلور، فإذا كانت قيمته أكبر من واحد ($Tc > 1$) تؤكد أن نمو البلوريات للمستويات المفضلة تكون ضمن هذا الاتجاه، إما إذا كانت أقل من واحد ($Tc < 1$) فهي متعددة التبلور ولكن بعدة اتجاهات ويمكن حساب عامل التشكيل وفق العلاقة الآتية: [72]

$$T_C(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N_r^{-1} \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \dots\dots\dots (2-19)$$

إذ أن:

N : عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية .

$I_{(hkl)}$: الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl) .

$I_{0(hkl)}$: الشدة القياسية للمستوي (hkl) المأخوذ من بطاقة (ICDD).

(14-2) التقنيات المستخدمة للتحليل (Techniques Used For Analysis)

(1-14-2) طيف الاشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)

Energy – Dispersive X – ray Spectroscopy

وهي تقنية تحليلية تستعمل لغرض معرفة نوع العناصر الكيميائية الموجودة في العينة، ويعتمد مبدأ عملها على تأثير متبادل بين حزمة الالكترونات المنبعثة من فتيل الجهاز ومادة العينة ، وبما ان لكل مادة تركيباً ذرياً مختلفاً فإنها كذلك لها مجموعة من القمم تختلف في طيف الاشعة السينية [72].

(2-14-2) قياسات المجهر الالكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscope

يُعد المجهر الالكتروني من أهم التقنيات العلمية في العصر الحديث ولا سيما الأنواع المطورة منه، فهو أداة رائعة لمشاهدة العالم غير المرئي من الأجسام الدقيقة جداً ولا سيما فيما يتعلق بالتركييب النانوية، وذلك عن طريق صور مفصلة ثلاثية الابعاد ومكبرة بدرجات تفوق تلك الناتجة عن المجاهر الضوئية، وتكون باللونين الاسود والابيض، وهذه الالكترونات تنتج بواسطة المدفع الالكتروني ويتم توجيهها للعينة ومسح سطحها وبالتالي عمل نسخة طبق الاصل تظهر على الشاشة بدلاً من ان يقوم

الشعاع الالكتروني بمسح سطح العينة في بعد واحد فانه يقوم بمسح ثلاثي الابعاد لينتج صورة ثلاثية الابعاد بكل تفاصيل من تجاويف وخدوش وشقوق، وهذا كله يتم عندما يمسخ الشعاع سطح العينة فانه يتفاعل مع السطح وينتزع الكترونات من سطح العينة بشكل محدد، وهذه الالكترونات المنتزعة يتم كشفها بوساطة الكاشف عن طريق جذب الالكترونات المتشتتة وبالاتماد على عدد الالكترونات التي تصل للكاشف، فانه تسجل درجة معينة من مستوى الاضاءة على الشاشة، وباستعمال مجسات اضافية يتم الكشف عن الالكترونات المتشتتة بالانعكاس عن سطح العينة (Back Scattered) وكذلك الاشعة السينية المنبعثة عن العينة . وبالطبع لا يمكن ان يقوم جهاز (SEM) بعمله دون ان يتم التحكم في حركة الشعاع الالكتروني والذي يتم التحكم فيه من خلال المجال المغناطيسي وباستعمال فرق جهد متغير، اذ تقوم ملفات توليد المجال المغناطيسي بإنتاج المجال المغناطيسي اللازم لمسح الشعاع الالكتروني بشكل دقيق ذهاباً وإياباً على العينة، ولأجل زيادة قوة التكبير يجب ان يكون الشعاع الالكتروني ماسحاً منطقة اصغر على العينة [67,73] .

(Mechanical Properties)

(15-2) الخواص الميكانيكية

Surface Hardness Test

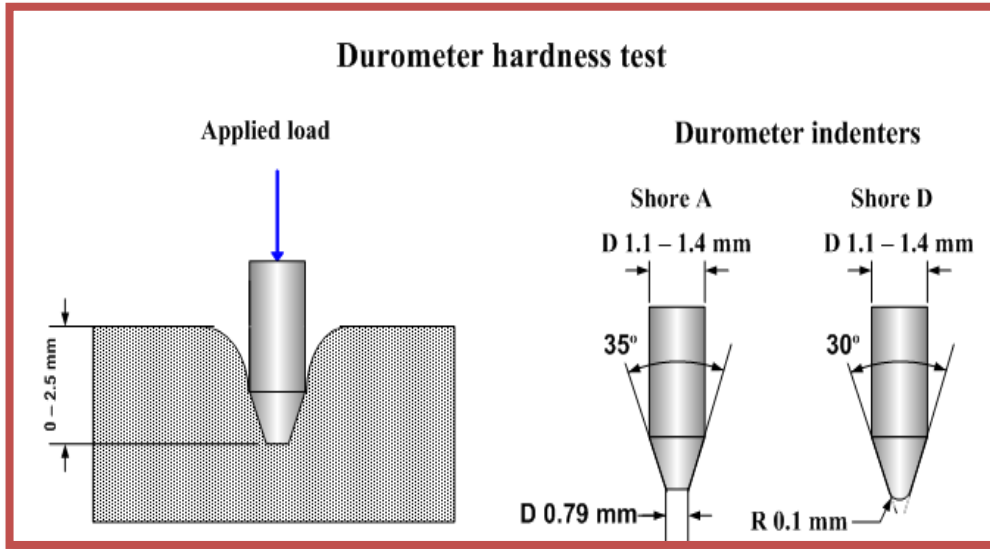
(1-15-2) اختبار الصلادة السطحية

من الخواص الميكانيكية السطحية المهمة للمواد الصلادة السطحية والتي تعريف بأنها مقاومة المادة للغرز والنقر (Indentation) في المناطق السطحية منها وتعرف ايضاً انها مقاومة سطح المادة بالتشوه اللدن الذي ينتج عن الخدش (Scratching)، القطع (Cutting) أو الاختراق (Penetration). وان قيمة الصلادة تعطي دليلاً للمقاومة (Index of strength) ومتانة وتماسك التركيب (Structure Coherence). وتبرز اهمية الصلادة في كونها تعطي الصورة الواضحة عن نتائج التغيرات التي تحدث على سطح المادة نتيجة معاملة تلك السطوح حرارياً أو كيميائياً [74] .

ومن اهم الطرائق الشائعة لقياس الصلادة السطحية [75]

- صلادة فيكرز (Vickers Hardness)
- صلادة برينل (Brinell Hardness)
- صلادة روكويل (Rockwell Hardness)
- صلادة شور (A,D) (Shore(A,D) Hardness)
- صلادة شور سكليرسكوب (Shore Scleroscope Hardness)
- صلادة نوب المايكروية (Knoop Micro Hardness)

وفي هذا البحث تم قياس الصلادة باستخدام طريقة شور (Shore D) لان صلادة شور تستعمل لقياس صلادة المواد البوليمرية وتعتمد في قياسها على مقدار نزول المغرز (Indenter) المثبت بالجهاز في سطح النموذج. فكلما اصبحت الصلادة السطحية للعينة اكبر امتلكت العينة مقاومة سطح اعلى لرفض المغرز. والشكل (2-3) يوضح كيفية اختراق مغرز جهاز فحص لسطح المادة.



الشكل (2-3): مخطط اختبار صلادة التحمل لشور [76].

(Thermal Properties)

(16-2) الخواص الحرارية

Thermal Conductivity

(1-16-2) التوصيلية الحرارية

تعد التوصيلية الحرارية احدى ظواهر الانتقال الحراري في المواد الصلبة، وهي ظاهرة انتقال الحرارة، فانتقال الطاقة يتم من موقع إلى اخر نتيجة لما يحصل من تهيج للجزيئات ويكون مصحوباً بتغير بالدرجات الحرارية، وتختلف آليه توصيل الحرارة باختلاف حالات المادة (صلبة وسائل وغازية) والذي من خلاله تصنف المادة على انها موصل أو عازلة للحرارة [75]. في المواد الصلبة الموصلية يتم التوصيل الحراري وذلك بانتقال كلاً من الفوتونات والالكترونات الحرة ويعبر عنها من خلال تطبيق قانون فورير (Fourier's Law) [77]:

$$Q = -k A \frac{dT}{dx} \quad \dots\dots\dots(2-20)$$

حيث أن:

- Q : كمية الحرارة المنتقلة بوحدة (J/sec).
- k : التوصيلية الحرارية بوحدة (W/m.K).
- A : مساحة المقطع العمودي على اتجاه انتقال الحرارة بوحدة (m²).
- $\frac{dT}{dx}$: الانحدار الحراري (Thermal Gradient) في الوسط بوحدة (°C/m).

تشير الإشارة السالبة الى ان الانتقال الحراري يكون من المنطقة ذات درجات الحرارة العالية الى المنطقة ذات درجات الحرارة الواطئة. تعتمد التوصيلية الحرارية في الراتنجات (راتنج الايبوكسي) على عدة عوامل هي توجيه الجزيئات ، الحجم البلوري ، درجة النقاوة في المواد غير المعدنية ومن ضمنها الراتنجات التي يكون انتقال الالكترونات فيها ضعيفاً (وهو احد اساليب انتقال الحرارة او لا يكون هناك انتقال الكتروني لذلك فان التوصيل الحراري يتحدد بالاهتزازات الهيكلية (structure vibration) وهو السبب الذي يجعل من المواد الراتنجية اقل توصيلاً للحرارة من المعادن [78] بصورة عامة تختلف طرائق قياس التوصيلية الحرارية (k) تبعا لنوع المادة موصلة كانت أم عازلة وكما يأتي:

وتقاس لمادة رديئة التوصيل الحراري على شكل قرص مثل المواد ذات الأساس البوليمري باستعمال (Lee's Disc Method) كما في الشكل (2-4) وفيها يوضع النموذج (S) بين قرصين من النحاس (A,B) ويمس القرص (B) المسخن الكهربائي (H) ثم يليه القرص (C) وبالاعتماد على حساب كمية الحرارة المارة خلال عينة من المادة والمتمثلة بالقرص (S)، إذ يتم حساب قيمة (k) من العلاقة الآتية [79]:

$$K\{(T_B-T_A) / ds\} = e\{ T_A + r/2 (d_A + ds/4) T_A + ds T_B/2r \} \dots\dots\dots(2-21)$$

إذ إن e: تمثل كمية الطاقة الحرارية المارة عبر وحدة مساحة مادة القرص لكل ثانية (W/m².K) وتحسب من العلاقة الآتية:

$$IV = \pi r^2 e (T_A+T_B) + 2\pi r e \{d_A T_A + ds /2 (T_A+T_B +d_B T_B +d_C T_C\} \dots\dots(2-22)$$

حيث إن:

T_A, T_B, T_C : تمثل درجة حرارة القرص (A,B and C) على التوالي.

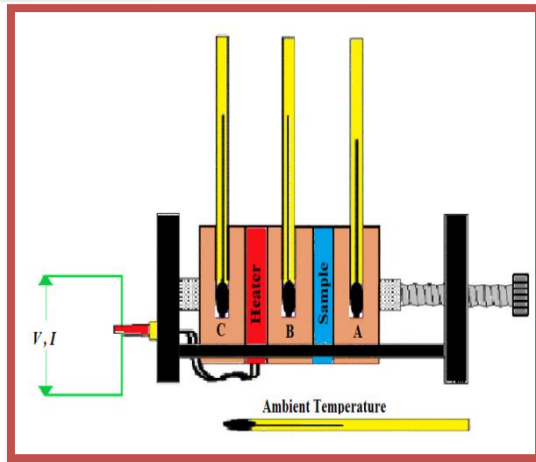
d : سمك القرص بوحدات (m).

r : نصف قطر القرص بوحدات (m).

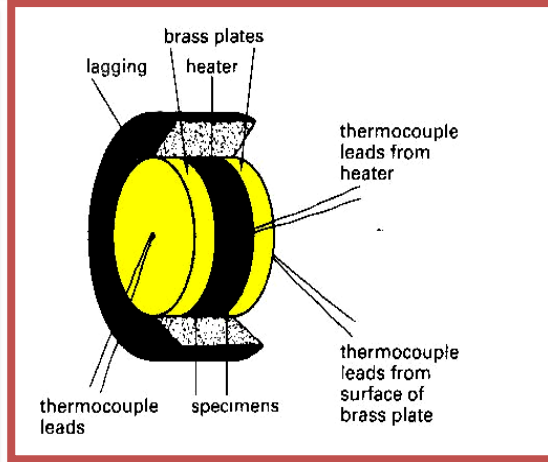
I : التيار المار في ملف المسخن بوحدات (Ampere).

V : فرق الجهد على طرفي ملف المسخن بوحدات (Volt).

تقاس التوصيلية الحرارية لمادة جيدة التوصيل الحراري مثل النحاس باستعمال طريقة (Searle's Bar Method) إذ إن مبدأ القياس هو تطبيق لقانون فورير.



(a)



(b)

الشكل (4-2): a- مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي)
b- الحالة المثالية للقرص [80,81]

(Corrosion Rate)

(17-2) معدل التآكل

يعرف معدل التآكل بأنه معدل التناقص في وزن وحدة المساحات عبر وحدة الزمن أو بعبارة أخرى هو معدل انتقال الكتلة من الجسم الفلزي عبر وحدة المساحات في وحدة الزمن [4].

$$\text{معدل التآكل} = \frac{\text{وزن العينة قبل إجراء التجربة} - \text{وزن العينة بعد إجراء التجربة}}{\text{مساحة العينة السطحية} \times (\text{زمن التجربة})} \quad (2-23)$$

$$\frac{g}{cm^2 \cdot h} = \text{يقاس معدل التآكل بوحدات}$$

هناك أيضاً وحدات كثيرة أخرى منها : (mpy , mdd , mmpy , gmd)

(18-2) طرائق قياس معدل التآكل (Measurments methods of corrosion rate)

توجد عدة من الطرائق لقياس معدل تآكل إلا أن أبسطها وهي الطريقتان [4,52] :

1. طريقة وزنية والتي تعتمد على مقدار ما يفقد المعدن من مادة لكل وحدة مساحة خلال فترة زمنية.

2. طريقه كهربائية وتعتمد على مقدار تيار والإلكترونات الذي يفقده المعدن.

وطريقة قياس معدل التآكل بواسطة النقص في الوزن يمكن اجمالها بالآتي:

غمر عينة موزونة من معدن مراد قياس معدل تأكله لوسط الأكل لفترة معلومة من الزمن و ثم وزنها بعد مضي هذه الفترة وذلك بعد رفعها من الوسط الأكل وغسلها جيداً بالماء العادي والماء

المقطر والكحول والإيثر بقصد تجفيفها ، ولا ينصح بتجفيفها بالتسخين حتى لا يتعرض معدن للتأكسد، الفرق في وزن معدن قبل وبعد غمره لوسط الأكل ممثلاً للكمية الذائبة نتيجة لعملية التآكل.

وأهم مميزات طريقة قياس معدل التآكل بواسطة النقص في الوزن.

سهولة إجرائها وخلوها من التعقيدات و لا تتطلب أجهزة خاصة.

ومن أهم مساوئ طريقة قياس معدل التآكل بواسطة النقص في الوزن.

من مساوئها أنها لا تصلح لقياس معدل التآكل لجميع الفلزات لا سيما تلك التي تتعرض للتآكل عن طريق تكوين الثغرات أو الفجوات وذلك لأن مساحة انتقال الكتلة في هذه الحالة تكون مستمرة التغير فضلاً عن أن هذه الثغرات قد تكون عميقة إلى القدر الذي يسمح لها باحتواء قدر من الإلكتروليت، مما يؤثر في دقة النتائج. وتوجد عدة من الطرائق أخرى التي تستخدم في قياس معدل تآكل وتكون أفضل من حيث الدقة من طريقة الفقدان في الوزن.

يمكن تفسير سلوك المعدن أثناء تعرضه لدرجات حرارة مختلفة وفق (Arrhenius. Equation) والتي تربط طاقة التنشيط (E_a) مع معدل التآكل ودرجة الحرارة (T) بوحدة كلفن (K) والموضحة أدناه [82]:

$$\text{Corrosion rate} = A \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \dots \dots \dots (2 - 24)$$

اذ أن :

E_a : هي طاقة التنشيط وتعرف بأنها الحد الأدنى من الطاقة اللازمة التي يجب أن تمتلكها المواد لكي يكون التصادم فيها فعالاً (جول/ مول).

A : ثابت ارينوس .

R : هو الثابت العام للغازات وقيمته ($R=8.314 \text{ J/ K.mol}$).

يمكن تحويل هذه المعادلة إلى الصيغة الخطية وكالاتي:

$$\ln \text{Corrosion rate} = \ln A - E/ RT \dots \dots \dots (2 - 25)$$

الفصل الثالث

الجانِبِ العِلْمِي

(1-3) مقدمة

(Introduction)

يتضمن هذا الفصل وصفاً للأجهزة المستعملة في العمل وطريقة تحضير أوكسيد المغنسيوم (MgO) ذو التركيب النانوي ودراسة بعض القياسات التركيبية والميكانيكية والحرارية وتجهيز العينات (النماذج) من الحديد الكربوني المستعملة في البحث الحالي وطريقة تحضير المحاليل المستعملة (الحامضية – الملحية).

(2-3) المواد الاولية

(Raw Materials)

بناء على ما تطلبه مشروع البحث، فقد تم اختيار المواد الاولية المستعملة في تحضير أوكسيد المغنسيوم ذو التركيب النانوي (MgO) داخل المختبر وتم الحصول على طلاء راتنج الأيبوكسي (Epoxy Resin) من نوع (Polyprime-EP) مع المصلد من شركة تركية مختصة بصناعة الطلاءات وحبيبات (MgO) النانوية التركيب من شركة (Himedia Labratories) إذ يستعمل الأيبوكسي كمادة اساس في المادة المترابكة البوليمرية وهو عبار عن المكونين (A and B) والشكل (1-3) يبين ان المكون A هو راتنج الأيبوكسي والمكون B هو المصلد للراتنج، والأيبوكسي عبارة عن سائل شفاف متوسط اللزوجة له قابلية التصاق عالية وقليل الانكماش قابل للمعالجة إلى الحالة الصلبة عند تصليده باضافة محلول مصلد (Hardne) والحديد الكربوني عن طريق تقطيع انبوب فولاذي (St:37) المجهز من شركة صينية الذي تم استخدامه كنماذج، والجدول رقم (1-3) يبين خصائص راتنج الأيبوكسي.



الشكل (1-3) راتنج الأيبوكسي مع المصلد نوع (Polyprime-EP) .

جدول (1-3) خصائص راتنج الأيبوكسي

Properties of Epoxy Resin	
Density	1.04 g/cm ³
Thermal Conductivity	0.1 W /m. °C
Electrical Resistance	High
Shrinkage on Curing	1%
Chemical Resistance	Good in water attacked by strong acids
Solid Content	100%

(Instruments Used)

(3-3) الأجهزة المستعملة

استعملت بعض الأجهزة المهمة في البحث لتحضير أوكسيد المغنسيوم النانوي وكذلك مواد البحث الأخرى ولإجراء تجارب فقدان في الوزن وهي:-

(Sensitive Electronic Balance)

(1) الميزان الإلكتروني الحساس

وهو من الأجهزة المهمة والضرورية المستعملة لقياس كتل المواد الأولية ضمن عملية التحضير بشكل مباشر ولأربع مراتب بعد الفارزة، وهو ذو مقدرة على تحديد الكتل بدقة عالية، وقد تم استعماله في جميع القياسات لتقليل الأخطاء المحتملة في القياس، والجهاز ذو منشأ أمريكي مصنع من شركة (GENEX Laboratories)، كما في الشكل رقم (2-3).



شكل رقم (2-3) الميزان الإلكتروني الحساس

(2) الخلاط المغناطيسي

(Magnetic Stirrer)

وهو جهاز يستعمل لخلط وتجانس المحاليل الكيميائية ويتكون من محرك كهربائي مثبت به مغناطيس دائمي وأطباق حرارية أو وسيلة أخرى لتسخين السائل، إذ يغمر قضيب مغناطيسي في السائل فعند حركة المغناطيس في الأسفل والمتصل بالمحرك الكهربائي عندها سيؤدي مجاله المغناطيسي إلى تدوير القضيب المغناطيسي حول نفسه في السائل من دون أي اتصال ميكانيكي بينهما وهذا يساعد على خلط السائل والجهاز ذو منشأ كوري، كما في الشكل (3-3).



شكل رقم (3-3) الخلاط المغناطيسي

(3) الفرن المختبري

(Laboratory Oven)

وهو عبارة عن جهاز كهربائي ذي عازل حراري تتم السيطرة على درجة حرارته بواسطة منظم حراري ، ويستعمل للتجفيف والتسخين كما في الشكل رقم (3-4)، وفي دراستنا الحالية تم استعمال فرن من نوع (LabTech) مجهز من شركة كورية وتصل درجة حرارته (1200°C).



شكل رقم (3-4) الفرن الحراري المختبري

(4) مقياس الأس الهيدروجيني

(pH Meter)

هو عبارة عن جهاز يستعمل لقياس درجة الحمضية أو القاعدية لسائل معين ويتكون من قطب زجاجي متصل بمقياس إلكتروني يقيس النتيجة ويعرضها بشكل رقمي والجهاز ذو منشأ روماني مجهز من شركة (HANNA)، كما في الشكل رقم (3-5).



الشكل (3-5) مقياس الأس الهيدروجيني.

(5) الحمام المائي

(Water Bath)

يستعمل الحمام المائي في المختبر للسيطرة على درجة حرارة التجربة ضمن درجة حرارة معينة، ويستعمل في عمليات التسخين غير المباشر تفادياً للنتائج السلبية التي قد ترافق عمليات التسخين المباشرة من جهة، مثلاً انكسار الأوعية الزجاجية، أو انسكاب المواد، كما يستعمل الحمام المائي للتسخين لفترات طويلة وهو يؤمن درجات حرارة أقل من (100 °C). وهو يتكون من حوض معدني على شكل متوازي المستطيلات يوجد في أخره سخان (Heater) مرتبط بمنظم لدرجة الحرارة لتحكم في درجة الحرارة مؤقت زمني لضبط الوقت.

وفي دراستنا الحالية تم استعمال حمام مائي من نوع (Thermostatic Water Bath) مجهز من شركة (BioSan). كما في الشكل (3-6).



الشكل (6-3) جهاز الحمام المائي

(4-3) تجهيز وتنظيف العينات: (Processing and Cleaning of Samples)

١. تم تهيئة عينات من الحديد الكربوني وتقطيعها بواسطة جهاز القطع (CNC) المائي المنشأ بقياس $2 \times 3 \text{ cm}^2$ وثقبها من إحدى النهايات لغرض تعليقها.
٢. وضعت العينات في الفرن الكهربائي لمدة ساعة واحدة عند حرارة (600°C) درجة مئوية لغرض تقسيئها (Annealing) وإزالة الإجهادات من العينات.
٣. تم تنظيف العينات باستعمال (دريل فرشاة) ثم تنعيمها وتلميسها باستعمال ورق الزجاج القياسي وبالتدرج (100,200,400,800) .
٤. تم حساب المساحة السطحية للعيينة بتطبيق العلاقة:-

$$\text{Surface area} = 2[L + W + T - \pi r^2]$$

L : طول العينة (3 cm)

W : عرض العينة (2 cm)

T : سمك العينة (0.225 cm)

r : نصف قطر الثقب (0.35 cm)

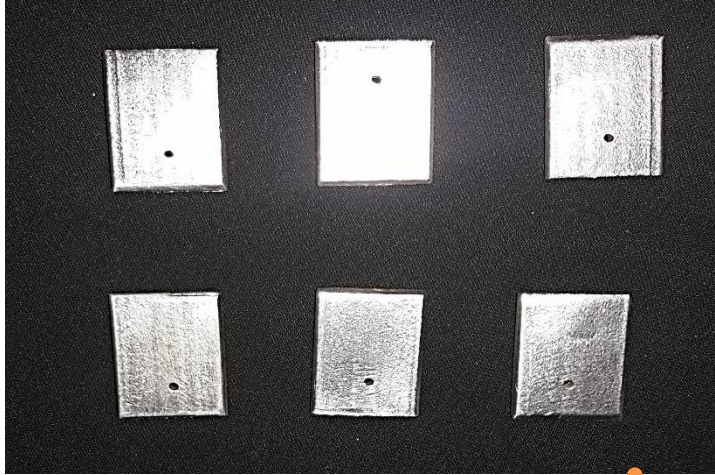
π : النسبة الثابتة (3.14)

باستعمال القدمة الالكترونية لقياس الطول وعرض وسمك العينة .

٥. تم تنظيف العينات بالماء العادي ثم الماء المقطر تنظيفاً جيداً ثم جُففت جيداً.

٦. تم غمر العينات في البنزين (C_6H_6) لإزالة الشحوم والدهون، ثم بالاسيتون لتجفيف العينات منها ثم جففت جيداً.

بعد تحضير العينات تم قياس وزنها باستعمال الميزان الحساس ثم وضعها في حافظات بلاستيكية وتدوين المعلومات الضرورية عليها، والشكل (3-7) يبين صورة فوتوغرافية للعينات.



شكل رقم (3-7) صورة فوتوغرافية للعينات

(5-3) تحضير أكسيد المغنسيوم النانوي MgO:

(Preparation of nano Magnesium Oxide)

هنالك العديد من الطرائق لتحضير أكسيد المغنسيوم النانوي MgO وذلك تبعاً للمواد الكيميائية الداخلة في التفاعل إذ تم استعمال مادة نترات المغنسيوم المائية ذات الوزن الجزيئي (256.426 g/mol) المجهزة من شركة (Himedia Laboratories) وبنقاوة (99%) وكذلك حامض الستريك ذي الصيغة الجزيئية (C₆H₈O₇.H₂O) المجهز من شركة (Alpha Chemika) بنقاوة (99.5%) وقد استعملت طريقة المحلول الغروي (Sol-Gel) ذات الاحتراق التلقائي وسأتناول الاجراءات والخطوات للحصول على MgO وكما يأتي:-

1. حساب المولارية :

(Molar Calculation)

المولارية هي عدد من المولات المذابة في لتر من المحلول وتقاس بوحدة mol/Litter ، وفق العلاقة الآتية:

$$M = \frac{n}{V} \quad \dots\dots\dots (1-3)$$

اذ أن:

V : الحجم ويقاس بوحدة Litter.

n : عدد المولات هي النسبة بين كتلة المذاب إلى الوزن الجزيئي للمذاب، وتقاس بوحدة mol.

$$n = \frac{m}{M_{wt}} \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

بالتعويض معادلة رقم (1-3) في معادلة رقم (2-3) نحصل على:

$$M = \frac{m}{M_{wt} \times V} \quad \dots\dots\dots (3-3)$$

(Perparation Method)

2. طريقة التحضير:

لتحضير أوكسيد المغنسيوم النانوي MgO بطريقة المحلول الغروي ذات الاحتراق التلقائي تم اتباع الخطوات الآتية:-

A. إذابة (40 g) من نترات المغنسيوم $Mg(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ في (60 mL) من الماء المقطر، وبتركيز مولاري (2.6 M) محسوبة من المعادلة (3-3).

B. إذابة (16.4g) من حامض الستريك $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ في (60 mL) من الماء المقطر، وبتركيز مولاري (1.3 M) محسوبة من المعادلة (3-3)، وهنا لابد من الإشارة الى انه لأول مرة يتم استعمال حامض الستريك كوقود لعملية الاحتراق التلقائي عند تحضير اوكسيد المغنيسيوم النانوي .

C. خلط المحلولين في ورق مقاوم للحرارة بواسطة الخلاط المغناطيسي لمدة (30 min) بدرجة حرارة الغرفة لضمان تجانس المحلولين بالكامل.

D. تعديل الدالة الحامضية بواسطة مقياس الأس الهيدروجيني لحين الوصول إلى ما يقارب (7) وذلك بإضافة محلول الأمونيا (NH_4) بشكل قطرات.

E. وضع المحلول الناتج على الخلاط المغناطيسي ورفع درجة الحرارة وتثبيتها عند $(80^\circ C)$ ونلاحظ أنه بعد مدة زمنية تبدأ الغازات بالتصاعد ومن ثم يترك التفاعل لمدة مع استمرار تحريك المحلول حتى يتكون الشكل الهلامي (gel) للمحلول.

F. بعد حوالي (40min) نلاحظ أنه بدأ الهلام بالاشتعال لتتكون هلامة جافة (xerogel) ثم نطفأ المسخن ونترك المادة لتبرد وأخيراً تم جمعها ومن ثم طحنها بهاون سيراميكي طحناً جيداً كي يتجانس المسحوق للتخلص من التكتلات التي حدثت أثناء عملية التلدين .

G. نضع المسحوق الناتج في وعاء من البورسلين المقاوم للحرارة العالية، ثم أدخله في الفرن لغرض الكلسنة (Calcination) بدرجة حرارة $(600^\circ C)$ لمدة ساعتين وبذلك تنتهي عملية تحضير مسحوق أوكسيد المغنسيوم النانوي MgO الذي يكون بشكل مسحوق أبيض اللون كما هو مبين في الشكل (3-8).



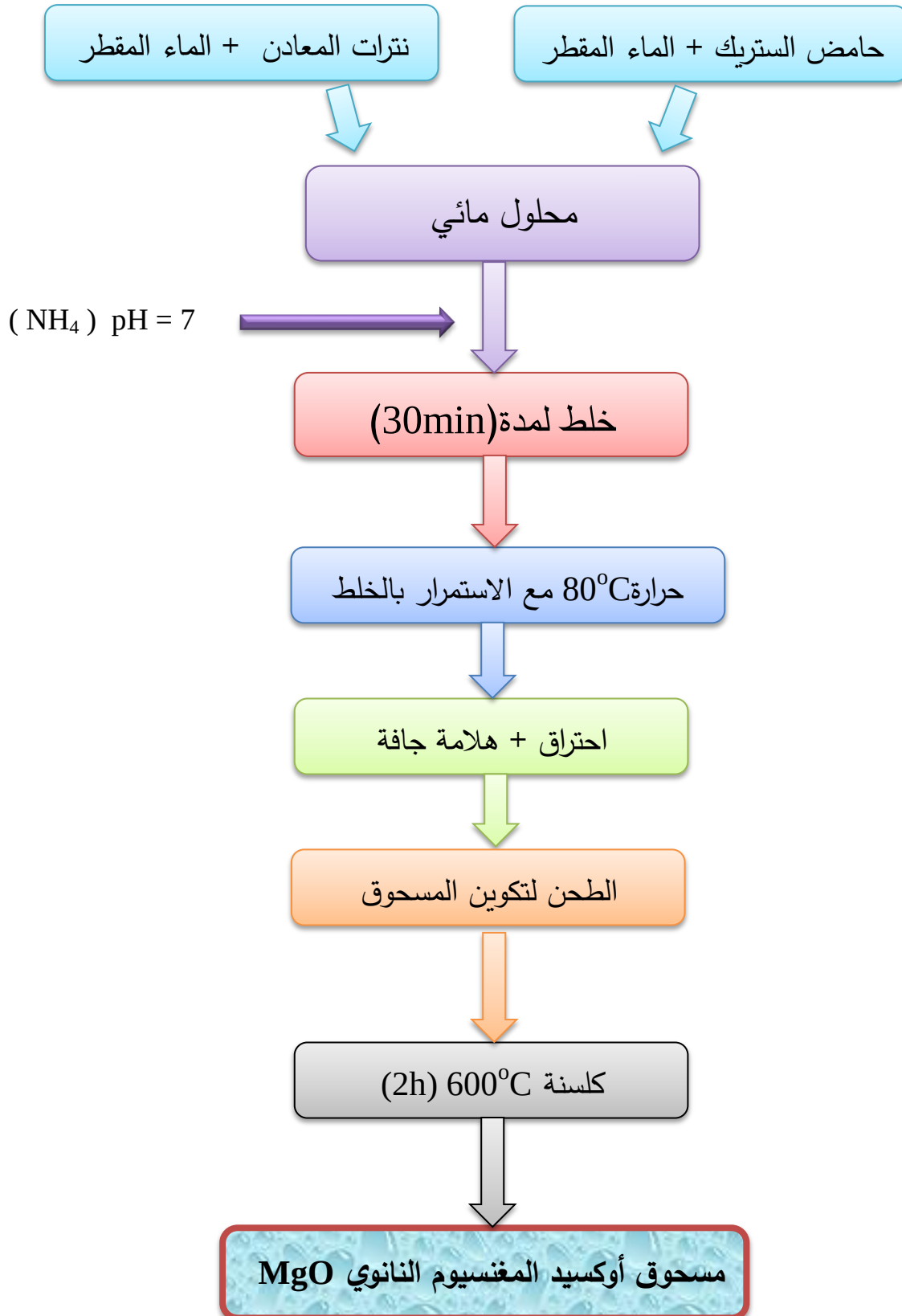
التجاري



المحضر

شكل رقم (8-3) حبيبات (MgO) ذو التركيب النانوي

كما يمكن تلخيص طريقة العمل كما في الشكل (9-3) مخططاً للخطوات المتبعة في تحضير الـ (MgO) ذو التركيب النانوي بطريقة المحلول الغروي ذات الاحتراق التلقائي.



الشكل (9-3) مخطط للخطوات المتبعة لتحضير (MgO) ذو التركيب النانوي بطريقة المحلول الغروي ذات الاحتراق التلقائي.

(6-3) تحضير المحاليل الحامضية والملحية: (Solution Preparation of Salty and Acidic)

تم تحضير المحاليل الحامضية من أجل اختبارات التآكل ، وكانت الدالة الحامضية pH (1,2,3) إذ تم إضافة (HCl) إلى الماء المقطر إلى أن تصبح قراءة الأس الهيدروجيني (1,2,3) أما المحاليل الملحية فقد تم تحضيرها أيضاً بتركيز % (1,2,3) وذلك بخلط ملح الطعام (NaCl) بنسبة (1g %) منه مع (99ml) ماء مقطر، مع (2g) من (NaCl) مع (98ml) من الماء المقطر و(3g) من (NaCl) مع (97ml) من الماء المقطر وخلط المحلول خلطاً جيداً لمدة نصف ساعة باستعمال الخلاط المغناطيسي.

(Experimental Procedure)

(7-3) طريقة العمل

(1-7-3) العينات غير المطلية:

تم إجراء اختبارات التآكل للعينات غير المطلية في الأوساط الملحية والحامضية حيث تم إجراء هذه الاختبارات في درجات حرارة مختلفة °C (30,40,50,60) باتباع الخطوات كالآتي :

- 1- تم وضع المحاليل الملحية بتركيز (1,2,3%) من (NaCl) في دوارق زجاجية تحتوي على (200ml) من هذه المحاليل.
 - 2- تم تعليق هذه العينات بواسطة خيط بلاستيك (لمقاومة التآكل) في هذه المحاليل.
 - 3- تم وضع الدوارق في حمام مائي (water bath) مجهز مسبقاً على الدرجة المطلوبة لمدة (4 ساعات).
 - 4- بعد انتهاء الوقت المحدد تم تنظيف العينات بالماء العادي والماء المقطر تنظيفاً جيداً ثم جُففت وغمرت بالبنزين (C₆H₆) والاستون (Acetone) وجُففت أخيراً.
 - 5- تم حساب وزن العينات بعد انتهاء التجارب باستعمال الميزان الحساس وتسجيل الوزن الجديد على حافظة العينة.
- وقد تم إعادة الخطوات السابقة لكن باستعمال المحاليل الحامضية بدالة pH (1,2,3) وأيضاً بدرجة °C (30,40,50,60) درجة مئوية وحساب الوزن الجديد وتسجيله.

(Samples Painted)

(2-7-3) العينات المطلية

للقيام باختبارات التآكل للعينات المطلية قمنا بتحضير طلاء الأيوكسي المدعم بـ (MgO) بالنسبة لطلاء الأيوكسي غير المدعم، إذ جهز هذا الطلاء الذي يحتوي على مادة بوليمر كيسيولين و أوكسيرين بخلطة مع المصلب (hardener) بنسبة 1:2 (2 للأيووكسي ، 1 للمصلب) باستعمال الخلاط المغناطيسي حتى امتزج جيداً.

أما الطلاء المدعم بـ (MgO) النانوية فقد تم تحضيره بإضافة نسب مختلفة من MgO المحضرة مسبقاً (% 1,2,3) ويتم خلطها مع طلاء الأيوكسي باستعمال الخلاط الكهربائي.

تم طلاء العينات بطريقة الغمر لكل من الطلاء المدعم بالمادة النانوية MgO بتركيز % (1,2,3) وغير المدعم بها ثم علقت العينات كلاً على حدة (المدعمة وغير المدعمة) في الشمس

حتى جفت تماماً كما في الشكل (3-10) يبين صورة فوتوغرافية العينات المطلية بطلاء الايبوكسي (A) المدعم بـ (MgO) و (B) غير المدعم. ثم تم حساب وزن هذه العينات وحفظها في حافظات مناسبة مدون عليها المعلومات المهمة (نوع الطلاء ، مدعم ، غير مدعم) ونسبة الـ (MgO) ووزن العينة .

تم إجراء اختبارات التآكل ذاتها التي اجريت على العينات غير المطلية وهي كالآتي:

1. اختبارات التآكل في الأوساط الملحية إذ تم إجراؤها في درجات حرارة

°C (30,40,50,60) ولكل من العينات المدعمة وغير المدعمة وهي كالآتي:-

A. وضع المحاليل الملحية بتركيز (1,2,3%) من NaCl في دوارق زجاجية تحتوي (200ml) من المحلول الملحي.

B. علقت العينات بخيط بلاستيك في هذه المحاليل.

C. تم وضع الدوارق في حمام مائي (Water bath) مجهز مسبقاً على الدرجة المطلوبة لمدة (4 ساعات) متواصلة.

D. بعد الانتهاء تنظف العينات بالماء العادي ثم الماء المقطر تنظيفاً جيداً.

E. تغمر العينات بـ البنزين (C_6H_6) والاسيتون (Aceton) وتُجفف جيداً.

تم حساب الوزن الجديد باستعمال ذات الميزان المستعمل قبل التجربة وتسجيل البيانات الجديدة. وقد تمت هذه الخطوات لكل من الطلاء المدعم وغير المدعم في المحاليل الحامضية بدالة حامضية (pH=1,2,3) وبدرجة حرارة °C (30,40,50,60)، وحساب الوزن الجديد وحفظه.



(B) غير المدعم



(A) المدعم بـ (MgO)

الشكل (3-10) صورة فوتوغرافية العينات المطلية بطلاء الايبوكسي (A) المدعم بـ (MgO) و (B) غير المدعم.

(Structural Measurements)

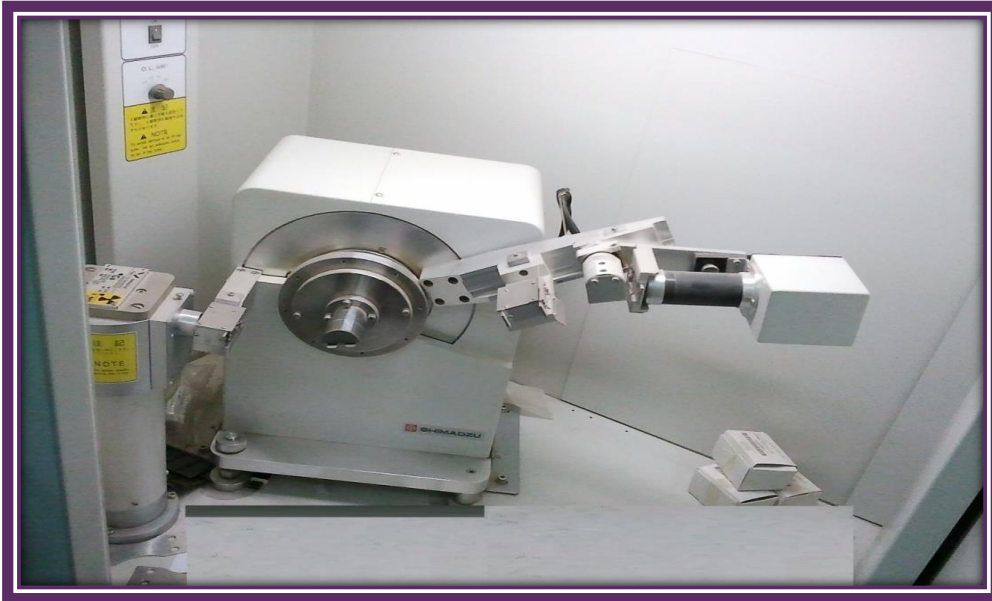
(8-3) القياسات التركيبية

(X-Ray diffraction)

(1-8-3) تقنية حيود الأشعة السينية

لكي ندرس التركيب البلوري لـ (MgO) المحضرة وكذلك حيود الاشعة السينية، فقد شخص الجهاز نمط حيود الاشعة السينية ضمن المدى الزاوي ($2\theta = 10^\circ - 140^\circ$) وذلك لبيان المسافة بين المستويات البلورية واقصى عرض لمنتصف القمة (FWHM) مع بيان الشدات النسبية لكل ذروة. ومن خلال هذه المعلومات المهمة امكن اجراء العديد من الحسابات التركيبية في دراستنا الحالية، وبالمقارنة مع بطاقات (ICDD) امكن التأكد من دقة النتائج تم أستعمال جهاز حيود الاشعة السينية الموجود في المختبر الخدمي في جامعة بغداد كلية التربية للعلوم الصرفة أبن الهيثم قسم الفيزياء والمبين في الشكل (11-3) ويتصف بالصفات الآتية:

- Type : XRD – 6000, SHIMADZU, JAPANESE ORIGIN.
- Target :Cu.
- Wavelength : 1.5406 Å
- Speed : 5 deg/min.
- Voltage : 40 kV.
- Current : 30 mA.



الشكل (11-3): جهاز حيود الاشعة السينية.

(9-3) قياسات المجهر الالكتروني الماسح

(Scanning Electron Microscope (SEM) Measurements)

المجهر الالكتروني الماسح هو تقنية تزودنا بصورة مجسمة ثلاثية الابعاد لسطح العينة ويصل تكبير المجهر الالكتروني إلى 100.000 ألف مرة لذا يمكن مشاهدة العالم غير المرئي ولا سيما التركيب، وعند تسخين فتيل المجهر تنبعث الالكترونات ذات الطاقة العالية باتجاه بقعة صغيرة لسطح العينة، وذلك من خلال تفاعل الالكترونات مع الذرات، اذ تمتص الذرات هذه الطاقة وتبعث اشعة سينية لها خصائص مختلفة لكل ذرة ويمكن ان تعطي معلومات كاملة عن سطح العينة وبشكل صورة باللونين الاسود والابيض لأنها لا تعتمد على الموجات الضوئية [17]. والجهاز ذو منشأ (usa) الشركة (angstrom advanced) (model: Ais2300C)، كما في الشكل (12-3).

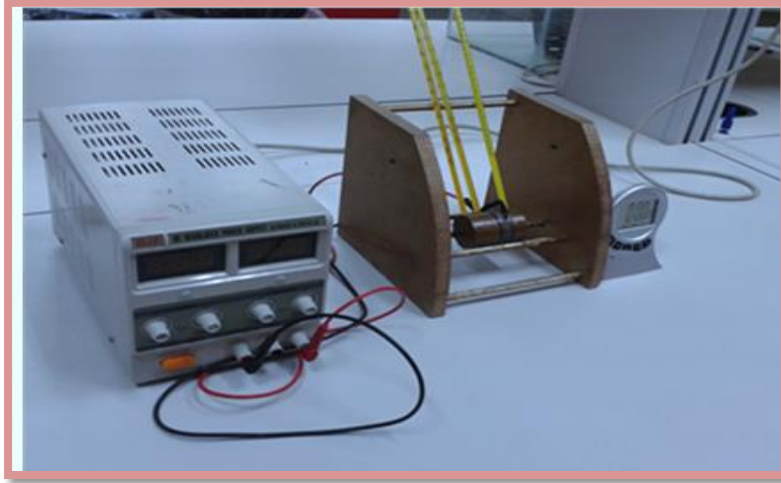


الشكل (12-3): جهاز المجهر الالكتروني الماسح .

(10-3) اختبار التوصيلية الحرارية

Thermal conductivity test

في هذا الاختبار تم استخدام طريقة قرص لي (Lee's Disk) الخاصة بحساب التوصيلية الحرارية للمواد العازلة وذلك باستخدام الجهاز المصنع في شركة (Griffen and George) الانكليزية المبين في الشكل (13-3) تم حساب معامل التوصيل الحراري لعينة من طلاء الايوكسي واخرى طلاء الايوكسي المدعم بالـ (MgO) ذو التركيب النانوي تم تحضيرها وصبت بشكل يماثل الاقراص المكونة لهذا الجهاز، اذ يتكون الجهاز من ثلاثة اقراص (A,B,C) ومسخن كهربائي (Heater) يربط إلى دائرة كهربائية، بحيث توضع العينة بين القرصين (A,B)، ويوضع المسخن الكهربائي بين القرصين (B,C)، وعند مجهز القدرة لتشغيل المسخن الكهربائي تسخن الاقراص ويبدأ انتقال الحرارة من المسخن إلى القرص الذي يليه حتى تصل إلى القرص الاخير وعند الوصول إلى حالة الاتزان تسجل قراءة المحارير الموجودة في كل قرص وهي (Ta, Tb , Tc)



الشكل (3-13) : جهاز قياس التوصيلية الحرارية.

Hardness Test

(11-3) اختبار الصلادة

لأجل اجراء اختبار الصلادة للعينات المطلية بطلاء الايوكسي والمدعم بأوكسيد المغنيسيوم النانوي تم استخدام جهاز (Shore D) من نوع (Check-line dd-100) ذو المنشأ الامريكي، الموجود في الجامعة التكنولوجية قسم العلوم التطبيقية وهو عبارة عن جهاز يدوي يتكون من نابض ممثّل بأداة غرز بشكل ابره تخترق سطح العينة ويسجل الرقم الذي يظهر على الشاشة الموجودة في الجهاز، الشكل (3-14) يوضح مخطط جهاز اختبار الصلادة (Shore D) المستخدم.



الشكل (3-14) : جهاز قياس الصلادة نوع شور (D).

Thickness

(12-3) فحص قياس السُمك

تم اجراء فحص سُمك الطلاء باستخدام جهاز السُمك (Model-TT260) ذي المنشأ الايطالي المتوافر في المركز الوطني للتعبئة والتغليف في وزارة الصناعة والمعادن واساس عمله يعتمد على مبدأ الحث الكهرومغناطيسي، اذ يتكون من جسم الجهاز والمتحسس. كما موضح في الشكل (15-3)



شكل رقم (15-3) جهاز قياس السُمك

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

(1-4) المقدمة

(Introduction)

نستعرض في هذا الفصل القياسات التركيبية لأوكسيد المغنسيوم (MgO) ذو التركيب النانوي التجاري والمحضر الذي حصلنا عليه من نتائج حيود الأشعة السينية والنتائج التي تم الحصول عليها من خلال اختبار الصلادة والسُّمك والتوصيلية الحرارية وايضاً من خلال دراسة معدلات التآكل للحديد الكربوني في الأوساط المائية الملحية بنسبة (1%، 2%، 3%) والأوساط المائية الحامضية بنسبة (pH=1, pH=2, pH=3) وكلاهما بدرجات حرارية مختلفة (30, 40, 50, 60)°C

(2-4) القياسات التركيبية

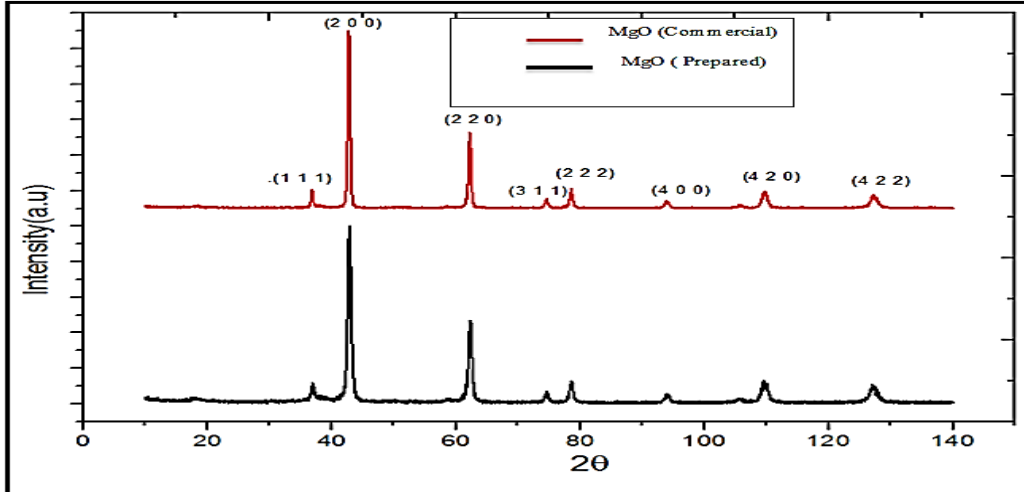
(Structural Measurements)

تم دراسة الخصائص التركيبية لأوكسيد المغنسيوم (MgO) (التجاري والمحضر) باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وذلك لغرض تشخيص تركيبها البلوري وحساب بعض المعلمات التركيبية المهمة والـ (EDX) لمعرفة نسب الذرية والوزنية للعناصر المكونة للمادة.

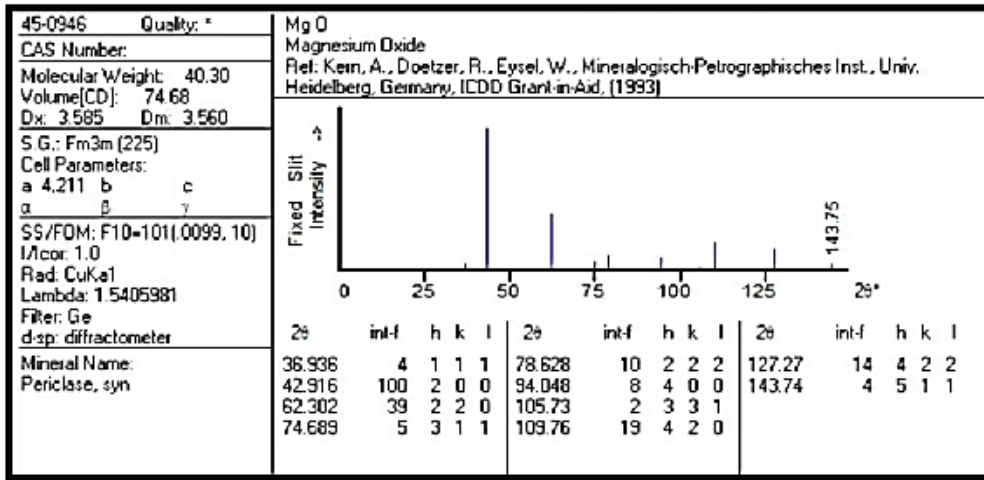
(1-2-4) نتائج حيود الأشعة السينية

(X-Ray Diffraction Results)

أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لمادة أوكسيد المغنسيوم (MgO) (التجاري والمحضر) باستعمال طريقة المحلول الغروي (Sol-gel) أنها جميعاً ذات تركيب نانوي واضح إذ كانت ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع المكعب متمركز الأوجه (fcc) ويبين الشكل (1-4) أنماط حيود الأشعة السينية للمادة (MgO) التجاري والمحضر، ومن خلال تحليل هذه الأنماط تم معرفة مواقع القمم (Peaks) ذوات أعلى شدة لأوكسيد المغنسيوم (MgO) ضمن المدى (10° – 140°) والتي تعود للسطوح البلورية (200) (220) (222) على التوالي وأن الاتجاه السائد فيها هو (200)، ووجدنا أيضاً أن هذه النتائج متفقة إلى حد كبير مع البطاقة الدولية القياسية (ICDD Card no; 00-045-0946) كما موضحة في الشكل (2-4)، ولوحظ أيضاً هناك عرض واضح كان عند منتصف الشدة (FWHM) وهذا يدل على أنها تمتلك أصغر حجم حُببي إذ يزداد عرض منتصف الشدة (FWHM) بنقصان حجم البلوريات وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحث احمد [17].



الشكل (1-4) يوضح انماط حيود الأشعة السينية لأوكسيد المغنسيوم التجاري والمحضر



الشكل (2-4) البطاقة الدولية القياسية (ICDD) المرقمة (00-45-0946) لأوكسيد المغنسيوم

(2-2-4) حساب المعلومات التركيبية

تم حساب بعض المعلومات التركيبية من حيود الأشعة السينية وكما يأتي:

(1-2-2-4) المسافة بين المستويات البلورية $d_{(hkl)}$:

تمّ حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية التي لها نفس معاملات ميلر (hkl) لمادة أوكسيد المغنسيوم (MgO) ذات التركيب النانوية التجاري والمحضر باستخدام قانون براك من علاقة (2-9)، إذ وجد أن قيمة $d_{(hkl)}$ والمبينة في الجدول (1-4) متقاربة وتتفق إلى حد كبير مع البطاقة الدولية القياسية لمادة (MgO) ذات الرقم التسلسلي (ICDD-00-054-0946) كما في الجدول (1-4) يمثل المقارنة بين جزء هذه البطاقة والنتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لمادة أوكسيد المغنسيوم (MgO) التجاري والمحضر.

جدول رقم (1-4) مقارنة بين جزء (ICDD) لمادة (MgO) و (MgO) التجاري والمحضر

Sample	2θ	d _{hkl} (Å)	(hkl)
MgO ICDD (00-045-0946)	42.916	2.1056	(200)
	62.302	1.4890	(220)
	78.628	1.2157	(222)
	109.760	0.9417	(420)
MgO (Commercial)	42.807	2.1107	(200)
	62.177	1.4917	(220)
	78.491	1.2175	(222)
	109.601	0.8601	(420)
MgO (Prepared)	42.882	2.1072	(200)
	62.243	1.4903	(220)
	78.519	1.2172	(222)
	109.605	0.9426	(420)

(The lattice Constant)

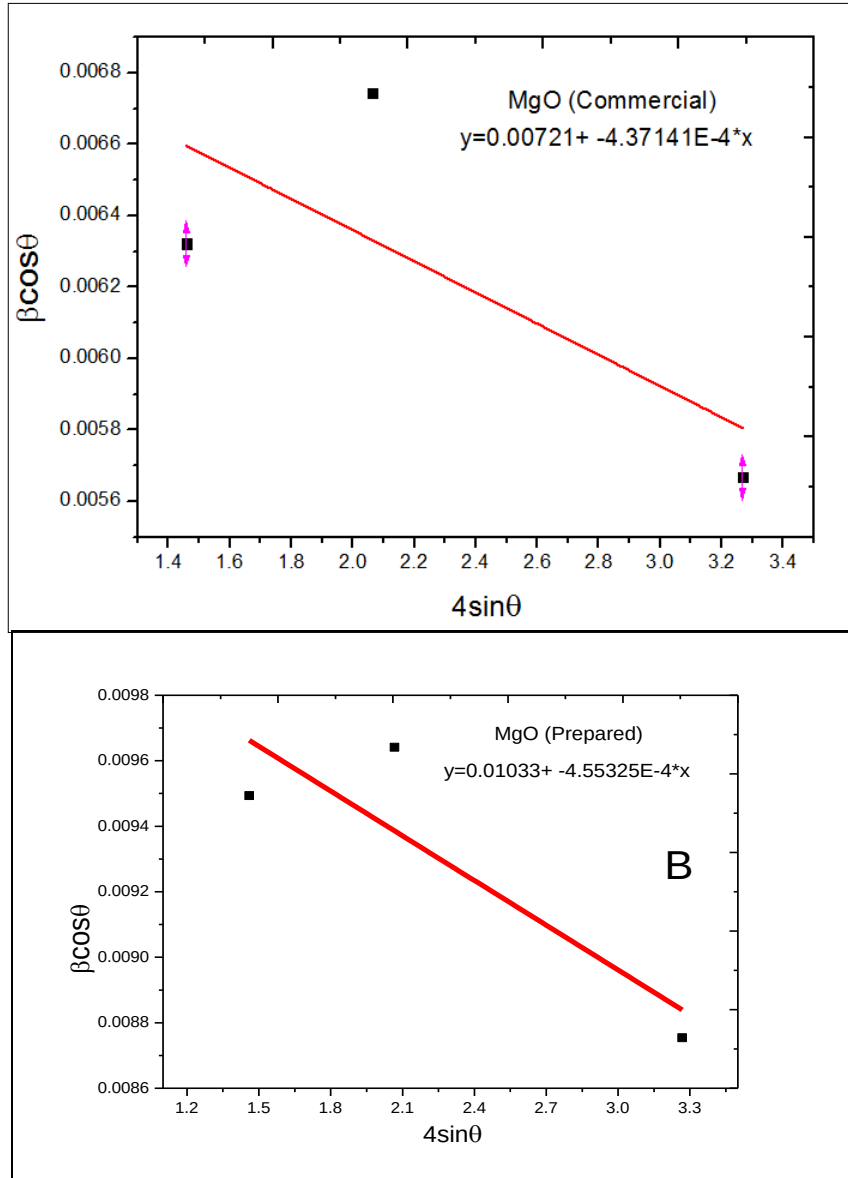
(2-2-2-4) ثابت الشبكة (a₀)

تمّ حساب ثابت الشبكة (a₀) لمادة أكسيد المغنسيوم ذات التركيب النانوي التجاري والمحضر باستخدام المعادلة (2-12)، ودونت جميع النتائج في جدول (2-4) اذ نلاحظ أن قيم ثابت الشبكة (a₀) مقارنة لقيم بطاقة (ICDD) .

(Average Crystalites Size)

(3-2-2-4) معدل حجم البلوريات (D_{av})

تمّ حساب قيم معدل حجم البلوريات (D_{av}) للاتجاه السائد (200)، وذلك باستخدام معادلة (Debye Scherer) وطريقة (Williamson–Hall) حسب المعادلتين (2-14) و (2-16) على الترتيب، وقد وجد ان المسحوق (MgO) المحضر والتجاري يمتلك حجم بلوري بالمدى النانوي كما مبين بالجدول (2-4) ومن خلال تحليل انماط حيود الاشعة السينية نلاحظ ان قمم الحيود تنحرف باتجاه الزوايا الكبيرة مما يسبب انضغاط في وحدة الخلية ويمكن تحليل عرض القمة من خلال تأثير الاجهادات الداخلية للشبيكة، فالقيمة السالبة للانفعال الداخلي تدل على انضغاط الشبيكة الذي يؤدي إلى تقليل المسافة بين مستويات السطوح (d) اي انكماش الشبيكة. اما القيمة الموجبة فانها تدل على اتساع الشبيكة اي (وجود تباعد بين مستويات السطوح (d)) والشكل (3-4) يوضح رسم مخطط بياني بين (β cosθ) على محور الصادات و (4sinθ) على محور السينات ومن خلال القطع الذي يساوي (Kλ/ D_{av}) يمكن حساب معدل حجم البلوريات.



الشكل (3-4) العلاقة بين المتغيرات التي من خلالها تم حساب معدل حجم البلوريات حسب طريقة (Williamson – Hall)

(Micro Strain)

(4-2-2-4) المطاوعة المايكروية (S)

هي مقياس لتشوه البلورة وتحدث على سطحها إذ تنشأ من توسع أو انضغاط الشبكة مما ينتج عن ذلك تشوهات فيها وتغير في الاجهادات المايكروية ويعزى سبب تشوه الشبكة هو تغير المسافات البينية (d) تتغير من نقطة إلى كل نقطة من نقاط البلورة فيؤدي ذلك إلى ان يعكس كل جزء من اجزاء البلورة في الاشعة السينية بصورة مختلفة عن باقي الاجزاء فيما لو انعكست بزاوية تختلف في البلورة.

تم حساب قيمة المطاوعة المايكروية باستخدام المعادلة (2-18) كما مبينة في الجدول (2-4) لمادة أكسيد المغنسيوم ذات التركيب النانوي (التجاري والمحضر) .

(5-2-2-4) عامل التشكيل (T_c) (Texture Coefficient)

تم حساب عامل التشكيل لمادة (MgO) ذو التركيب الحبيبي النانوي (التجاري والمحضر) باستخدام العلاقة (2-19)، كما مبين في الجدول (2-4)، إذ نجد أن قيمة (T_c) للمستوى (200) هو (1.955) لـ (MgO) التجاري و (1.863) للمستوى نفسه لـ (MgO) المحضر ومن خلال الموازنة بينهما نجد أنهما متقاربان لحد ما.

لوحظ من خلال القيم (T_c) للمادة (MgO) التجاري والمحضر بأنها أكبر من (1) وهذا يؤكد أن نمو البلوريات للمستويات المفضلة يكون ضمن الاتجاه السائد.

جدول (2-4) قيم المعلمات التركيبية لأوكسيد المغنيسيوم النانوي (MgO) التجاري والمحضر

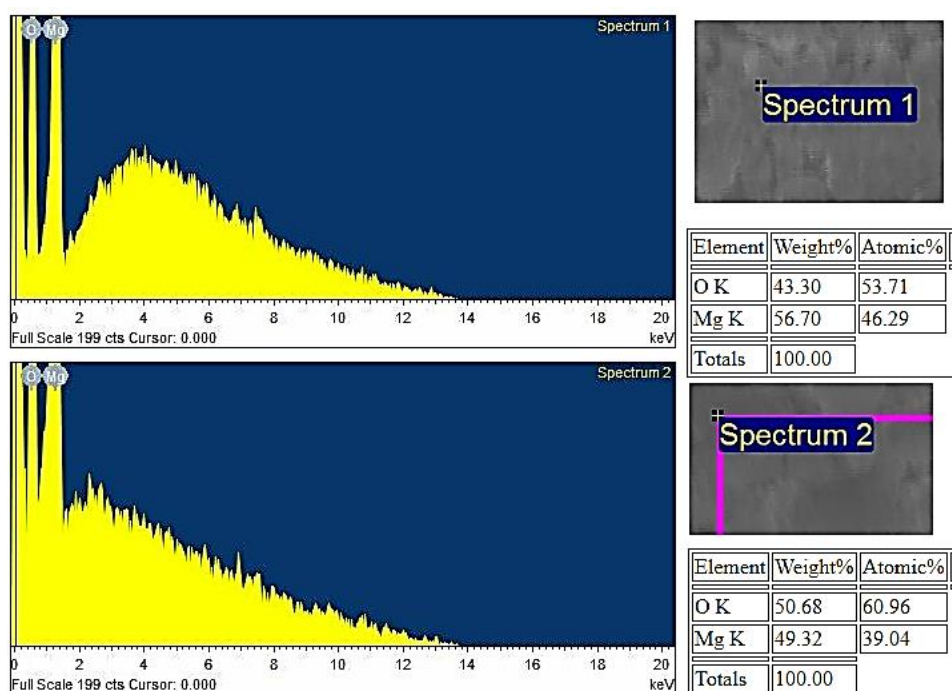
Samples	MgO (Commercial)	MgO (Prepared)
2 θ (deg)	42.8072	42.8828
hkl	(200)	(200)
d (Å)	2.11079	2.10724
(FWHM) (rad)	0.0067	0.0101
D(nm) Scherrer	22.2	14.7
D(nm) W-H	19.2	13.4
Micro strain (S) (W-H)	-4.3×10^{-4}	-4.5×10^{-4}
Lattice Constant a. (Å)	4.22158	4.21448
T_c	1.955	1.863

(3-4) فحوصات تحليل (EDX)

تم إجراء فحص (EDX) الملحق مع المجهر الإلكتروني (SEM) وبينت نتائج (EDX) نسب كل من O و Mg لمادة أوكسيد المغنيسيوم ذات التركيب النانوي المحضر والتجاري كما في الجدول (3-4) أما الشكل (4-4) يُوضح صور تحليل (EDX) لـ (MgO) التجاري والمحضر، لذلك يعد هذا النوع من التحليل ضرورياً لمعرفة نوعية الشوائب الموجودة والتي يتعذر معرفتها ضمن تحليل (XRD).

جدول رقم (3-4)
النسب الذرية والوزنية لمكونات (MgO) ذو التركيب النانوي

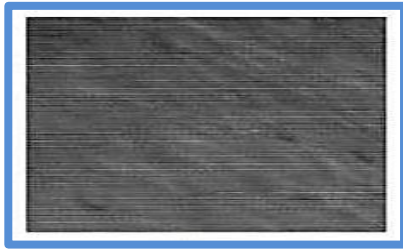
MgO (Prepared) 2			MgO (Commercial) 1		
Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
O K	50.68	60.96	O K	43.30	53.71
Mg K	49.32	39.04	Mg K	56.70	46.29
Totals	100.00	100.00	Totals	100.00	100.00



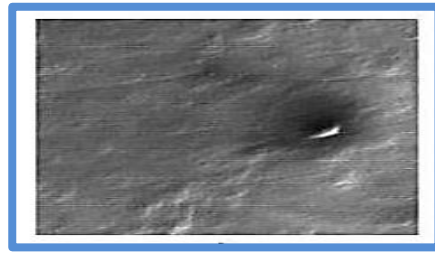
الشكل (4-4) صور تحليل (EDX) لـ (MgO) التجاري والمحضر

(4-4) فحوصات المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

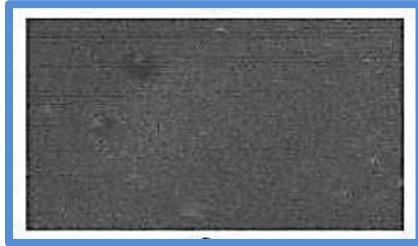
تم فحص العينات (a,b,c,d,e,f) بتقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، الشكل يوضح (5-4) هذه صور سطح الحديد الكربوني في الظروف (درجة الحرارة 60 °C ، تركيز الملح 3% ، نسبة التدعيم بـ 3% MgO) (a) قبل التعرض لوسط التآكل والصورة (b) توضح العينة في الصورة (a) قد تآكلت بشدة لعدم وجود طلاء كمادة عازلة ونلاحظ ان تآكل العينة في الصورة (d) كان اقل من العينة (a) وذلك لوجود طلاء الايبوكسي كمادة عازلة، اما عند تدعيم طلاء الايبوكسي بحبيبات MgO النانوية ادى هذا إلى زيادة مقاومة تآكل الحديد وهذا واضح في العينة (f) اذ كان تأكلها اقل بكثير من العينتين السابقتين (b,d) وهذا يثبت ان زيادة كفاءة طلاء الايبوكسي بعد تدعيمه بحبيبات MgO النانوية.



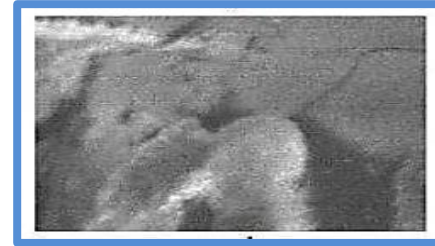
(a) عينة بدون طلاء قبل التآكل



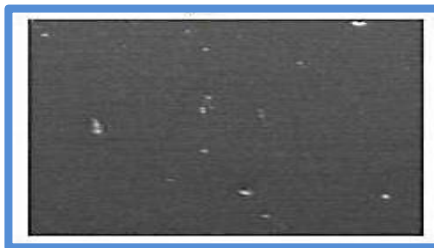
(b) عينة بدون طلاء بعد التآكل



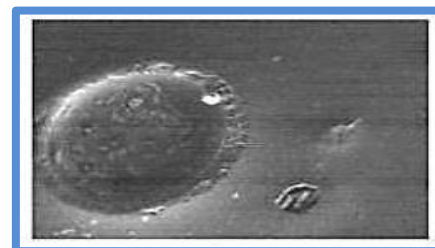
(c) عينة مطلية بطلاء الأيوكسي قبل التآكل



(d) عينة مطلية بطلاء الأيوكسي بعد التآكل



(e) عينة مطلية بطلاء الأيوكسي المدعم بحبيبات (MgO) النانوية قبل التآكل



(f) عينة مطلية بطلاء الأيوكسي المدعم بحبيبات (MgO) النانوية بعد التآكل.

الشكل (5-4) صور (SEM) للعينات

(5-4) فحص التحليل الكيميائي للعينات الفولاذية

تم اجراء عملية فحص التحليل الكيميائي لمعرفة نسب العناصر ونوع الفولاذ المستخدم في دائرة جهاز التقطيس والسيطرة النوعية وقد اتضح لنا انواع العناصر الداخلة ضمن هذا الفولاذ ونسبها ومن خلال ملاحظة نسبة الكربون الموجودة في الفولاذ والتي قيمتها (0.04%) فقد تبين ان الفولاذ المستخدم هو فولاذ منخفض الكربون (Low Carbon Steel) [6] كما مبين في الجدول (4-4).

الجدول (4-4) : التركيب الكيميائي للفولاذ المستخدم

Metal	Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
Compositions	Rem.	0.040	0.309	0.004	0.005	0.007	0.021	0.0009	0.010	0.004

Surface Hardness Test

(6-4) اختبار الصلادة السطحية

يتضح من قيم النتائج المستحصلة من اختبار فحص الصلادة السطحية جدول رقم (5-4) لطلاء الايبوكسي تحسناً في قيم الصلادة السطحية مع زيادة نسبة التدعيم بحبيبات (MgO) ذات التركيب النانوي المحضر وكذلك التجاري. فعند زيادة النسبة الوزنية كمضافات التدعيم ترتفع قيم الصلادة للطلاء الايبوكسي في حالة الطلاء غير المدعم وصولاً إلى أعلى قيمة لها وهي (93.1) عند نسبة التدعيم الوزنية (3%) وهي نسبة التدعيم المثلى لطلاء الايبوكسي المدعم.

ان ارتفاع قيم الصلادة هذا يعود إلى ان الخواص الميكانيكية للمواد المدعمة بمواد نانوية التركيب تتحسن وبنحو ملحوظ، وبذلك يساعد حجمها (النانوي) الصغير إلى الدخول والتغلغل داخل المادة الاساس المكونة لطلاء الايبوكسي، اذ تدخل هذه الحبيبات في الفراغات البينية والمسامات الدقيقة التي تتكون في اثناء عملية تحضير الطلاء وبالتالي يؤدي ذلك إلى زيادة مساحة التماس بين المادة الاساس ومادة التدعيم، وبالنتيجة الحصول على طلاء ذي مقاومة عالية اتجاه الغرز والخدش في مقاومة التشوه اللدن وهذا يتفق مع الباحثين (خالد) (محمد) [34,37].

جدول (5-4) قيم الصلادة السطحية للطلاء الايبوكسي المدعمة (MgO) عند النسب المفضلة مقارنة بالغير مدعمة.

الصلادة السطحية (No.shore.D)	طلاء الايبوكسي	(MgO)
70.6	غير المدعم	
91.7	3%MgO. Nano particles	المحضر
93.1	3%MgO. Nano particles	التجاري

Thickness

(7-2) قياس السُمك للطلاءات المترابطة

ان السُمك صفة الطلاء للتآكل تأثير واضح في تحسين مقاومة مادة خصوصاً بعد التدعيم بمادة (MgO) ذات التركيب النانوي المحضر والتجاري، اذ سجلت الطلاءات ذات السُمك العالي تفوقاً في مقاومتها للوسط الأكل. ومن الجدير بالذكر ان زيادة السُمك تقود إلى رفع الخشونة السطحية ولهذا فان لزيادة سُمك طبقة الطلاء تأثير واضح لمقاومة التآكل كما في الجدول (6-4).

جدول (6-4) قيم السُمك للطلاءات الايبوكسي غير المدعم والمدعم بـ (MgO) ذو التركيب النانوي المحضر

سمك الطلاء (μ m)	طلاء الايبوكسي	MgO
25.5	غير المدعم	
40	المدعم بنسبة 3%MgO. Nano	المحضر والتجاري

(8-4) فحص التوصيلية الحرارية لطلاء الايبوكسي المدعم وغير المدعم بمادة (MgO) ذات التركيب النانوي

اعطى فحص التوصيلية الحرارية الذي اجرى باستخدام جهاز (قرص لي) بتسليط جهد مقداره (6 volt) من مصدر التجهيز إلى المسخن، وتمرير تيار مقداره (1.5A) لمدة (30 min) على نموذجين من الاقراص لطلاء الايبوكسي المدعم وغير المدعم بـ (MgO) ذات التركيب النانوي انخفاضاً ملحوظاً في قيم التوصيلية الحرارية، وجدول رقم (4-7)، إذ تم تحديد التوصيلية الحرارية عند تدعيم عند النسبة المثلثي (3% MgO) وكانت (0.22445 w/m.k) قبل تدعيم الطلاء الايبوكسي بمادة (MgO) ذات التركيب النانوي وسجلت توصيلية حرارية اقل عند تدعيم بـ (MgO) المحضر ذات التركيب النانوي حيث كانت (0.096673 w/m.k). ويعزى ذلك إلى تأثير المادة المضافة (المغنيسيا النانوية التي تعمل على اعاقه الاهتزازات الحاصلة بذرات طلاء الايبوكسي نتيجة لارتفاع درجة الحرارة، فضلاً عن ان مسحوق اوكسيد المغنيسيوم بوصفه كمادة سيراميكية رديئة التوصيل للحرارة وهذا يتفق مع الباحث (فراس وآخرون) [82] مما يدل على ان التدعيم بمادة (MgO) ذات التركيب النانوي ادى إلى تحسن خواص طلاء الايبوكسي وهنا يبرز دور الحجم النانوي للمضافات.

جدول رقم (4-7) قيم التوصيلية الحرارية لطلاء الايبوكسي المدعم وغير المدعم بـ (MgO) ذو التركيب النانوي

التوصيلية الحرارية (w/m.k)	طلاء الايبوكسي	MgO Nano
0.22445	غير المدعم	
0.096673	المدعم 3% MgO.Nano	المحضر والتجاري

(9-4) حساب معدلات التآكل

تم حساب معدلات تآكل الحديد الكربوني بظروف مختلفة من درجة الحرارة وتركيز الوسط بوجود وعدم وجود طلاء الايبوكسي وبوجود طلاء الايبوكسي المدعم بالمواد النانوية بتطبيق المعادلة (2-23). يوضح الجدول رقم (4-8) معدلات تآكل الحديد الكربوني بوجود وعدم وجود طلاء الايبوكسي عند درجات حرارية مختلفة ودالة حامضية متغيرة، ومن خلال هذه النتائج نلاحظ أن معدلات التآكل قبل الطلاء تزداد بزيادة درجة الحرارة وثبوت الدالة الحامضية وأن إضافة طلاء الايبوكسي أدت إلى تقليل معدلات التآكل بشكل ملحوظ، أن تأثير طلاء الايبوكسي على معدلات التآكل تم تحديده باستخدام معادلة رقم (8-2) والتي تمثل كفاءة طلاء الايبوكسي.

جدول رقم (8-4)
معدل التآكل كدالة لدرجة الحرارة ودرجة الحموضة بوجود وعدم وجود طلاء الأيوكسي

No.	Temp. (°C)	pH	Corrosion rate (gmd)		Coating efficiency (%)
			Without coating	coating	
1	30	1	65.76	1.98	97
2	40		90.216	3.55	96
3	50		190.66	7.104	96.3
4	60		410.232	28.44	93.1
5	30	2	49.34	1.32	97.3
6	40		67.99	2.21	96.7
7	50		102.2	3.55	96.5
8	60		288.8	15.09	94.7
9	30	3	22.76	0.88	96.1
10	40		30.11	1.776	94.1
11	50		44.26	3.01	93.2
12	60		103.07	11.54	88.8

ومن خلال الجدول (8-4) نلاحظ أن مادة الأيوكسي مقاومة جداً للتآكل إذ بلغت أعلى كفاءة (97.3%) عند درجة حرارة 30 °C و pH مساوي إلى (2)، بينما أقل قيمة كفاءة كانت (88.8%) عند درجة حرارة (60°C) ودالة حامضية (3) وهو الأمر الذي يدل على مقاومة الأيوكسي العالية للوسط الحامضي. ويعزى ذلك لكون أن مادة الأيوكسي تكون طبقة رقيقة على سطح العينة تعمل على إعاقة التآكل على السطح وإن كفاءة الطلاء تقل بزيادة درجات الحرارة وهذا يتفق مع الباحث (Kadum)[23].

جدول رقم (9-4)
معدل التآكل كدالة لدرجة الحرارة وتركيز الملح بوجود وعدم وجود طلاء الأيوكسي

Table No.	Temp. (°C)	Salt concentration (%)	Corrosion rate (gmd)		Coating efficiency (%)
			Without coat	With coat	
1	30	1	4.87	2.113	56.6
2	40		8.91	4.44	50.2
3	50		9.77	5.328	45.5
4	60		10.19	6.648	34.8
5	30	2	8.56	3.09	63.8
6	40		10.34	5.76	44.3
7	50		11.06	6.21	43.5
8	60		13.77	9.31	32.4
9	30	3	11.47	4.44	61.3
10	40		11.68	6.67	42.6
11	50		13.03	7.99	38.7
12	60		14.56	10.22	29.8

أن الجدول رقم (4-9) يوضح تأثير درجة الحرارة وتركيز الوسط الملحي على معدلات تآكل الحديد الكربوني بوجود وعدم وجود طلاء الأيوكسي، إذ نلاحظ ازدياد معدلات التآكل بزيادة درجة الحرارة وزيادة تركيز الوسط الملحي، وأن وجود طلاء الأيوكسي أدى إلى تقليل معدلات التآكل.

تم احتساب كفاءة طلاء الأيوكسي بالمعادلة رقم (4-1) والتي مر ذكرها سابقاً نلاحظ أن كفاءة طلاء الأيوكسي في الوسط الملحي كانت أقل مما عليه في الوسط الحامضي، إذ بلغت أعلى كفاءة (63.8%) عند درجة حرارة (30°C) وتركيز ملح (2%)، بينما أوطأ قيمة كانت (29.8%) عند درجة حرارة (60°C) وتركيز ملح (3%) وهي النتيجة التي بينت أن مقاومة طلاء الأيوكسي للوسط الملحي أقل من الوسط الحامضي. يعزى ذلك إلى أن الوسط الملحي يعد وسطاً نشيطاً في التفاعل الكهروكيميائي، إذ تعمل الأملاح المذابة فيه ولا سيما الكلوريد (Cl^-) على نشر التفاعل في معظم المساحات السطحية من خلال التوصيل الكهربائي، وكما أيضاً تعمل على تقليل المقاومة النوعية لوسط التآكل من خلال التوصيل الكهربائي ليصبح وسط التآكل اشد تأثير في نماذج الحديد الكربوني المستخدم وهذا يتفق مع الباحث (ابو بكر) [83].

من خلال الجدول (4-8) والجدول (4-9) نلاحظ أن أعلى معدل التآكل في الوسط الحامضي كان gmd (410.232) عند درجة حرارة (60°C) و ($pH = 1$) أما في الوسط الملحي فقد كان أعلى معدل للتآكل gmd (14.56) عند درجة حرارة (60°C) وتركيز ملحي (3%) وبعدم وجود طلاء الأيوكسي في كلا الحالتين، ومن هذه النتائج نؤكد أن التآكل يعتمد على درجة الحرارة وتركيز الوسط، التآكل في الوسط الحامضي أكثر بمعامل مقداره (28.2) عن التآكل الملحي، ألا أن مقاومة الأيوكسي في الوسط الحامضي كانت أفضل وحسب قيمة الكفاءة.

أن التأثير المشترك للملح والحامض في الظروف السيئة (3% ملح و pH يساوي 1) تمت دراسته في مجموعة تجارب أخرى وأن نتائج هذه التجارب موضحة في الجدول (4-10).

جدول رقم (4-10)

معدل التآكل كدالة لدرجة الحرارة وتركيز الملح ودرجة الحموضة بوجود وعدم وجود طلاء الأيوكسي.

No.	Temp. (°C)	pH	Salt concentration(%)	Corrosion rate (gmd)		Coating efficiency (%)
				Without coat	coat	
1	30	1	3	163.11	24.88	84.5
2	40			178.65	28.89	83.9
3	50			553.34	34.65	90.1
4	60			887.11	97.34	89.1

اذ أن الجدول رقم (4-10) يوضح التأثير المشترك للدالة الحمضية وتركيز الملح على معدلات تآكل الحديد الكربوني بوجود وعدم وجود طلاء الأيوكسي، اذ نلاحظ الزيادة الكبيرة في معدلات تآكل الحديد الكربوني نتيجة التأثير المشترك لأيون الهيدروجين (H^+) الموجود نتيجة وجود الحامض وأيون الكلور (Cl^-) الموجود نتيجة وجود الملح، بينما تراوحت كفاءة طلاء الأيوكسي ما بين (84.5%) و (89.1%).

أن تأثير الوسط الملحي على كفاءة عمل طلاء الأيوكسي كان أكثر من تأثير الوسط الحامضي، ولغرض تحسين مقاومة طلاء الأيوكسي ضد تأثير الوسط الملحي تم تدعيم طلاء الأيوكسي بمادة حبيبات أكسيد المغنسيوم النانوي.

يوضح الجدول (4-11) تأثير درجة الحرارة والتركيز الملحي على معدلات تآكل الحديد الكربوني مع وبدون طلاء الأيوكسي المدعم بالمواد النانوية وبتركيز مختلفة اذ نلاحظ زيادة معدلات التآكل بزيادة درجة الحرارة وزيادة تركيز الوسط الملحي.

أن وجود طلاء الأيوكسي المدعم بالمواد النانوية قد أدى إلى تقليل معدلات التآكل، وكانت أعلى كفاءة طلاء تم الحصول عليها كانت حوالي (93.7%) عند درجة حرارة (40 °C) وتركيز ملحي (1%) وبوجود مادة نانوية بتركيز (3%) مضافة إلى طلاء الأيوكسي، علماً أن الكفاءة بنفس الظروف وبوجود طلاء الأيوكسي فقط كانت (50.2%) وهو الشيء الذي يؤدي إلى تحسين مواصفات طلاء الأيوكسي بوجود المادة النانوية (MgO). وهذا يتفق مع الباحث (خالد)[31].

جدول رقم (4-11)

معدل التآكل كدالة لدرجة الحرارة وتركيز الملح في وجود طلاء الايبوكسي المدعم بـ (MgO) ذات التركيب النانوي وغير المدعم

No.	Temp. (°C)	MgO-nanoparticles (%)	Salt concentration (%)	Corrosion rate (gmd)		Nano Coating efficiency (%)
				Without coating	With nanoparticles coating	
1	30	1	1	4.87	1.12	77.1
2	40			8.91	2.23	74.9
3	50			9.77	2.66	72.7
4	60			10.19	3.55	65.1
5	30		2	8.56	2.23	73.9
6	40			10.34	3.12	69.8
7	50			11.06	4.01	63.7
8	60			13.77	7.10	48.4
9	30		3	11.47	3.55	69.1
10	40			11.68	5.33	54.4
11	50			13.03	6.22	52.3
12	60			14.56	9.34	35.9
13	30	2	1	4.87	0.97	80.1
14	40			8.91	2.23	74.9
15	50			9.77	2.51	74.3
16	60			10.19	2.84	72.1
17	30		2	8.56	1.78	79.3
18	40			10.34	2.66	74.2
19	50			11.06	3.12	71.8
20	60			13.77	4.01	70.9
21	30		3	11.47	2.66	76.8
22	40			11.68	3.55	69.6
23	50			13.03	4.44	65.9
24	60			14.56	5.33	63.4
25	30	3	1	4.87	0.35	92.9
26	40			8.91	0.56	93.7
27	50			9.77	0.89	90.9
28	60			10.19	1.78	82.5
29	30		2	8.56	0.89	89.6
30	40			10.34	2.24	78.3
31	50			11.06	2.51	77.34
32	60			13.77	3.38	75.46
33	30		3	11.47	3.54	69.1
34	40			11.68	4.04	65.42
35	50			13.03	4.65	64.3
36	60			14.56	5.41	62.81

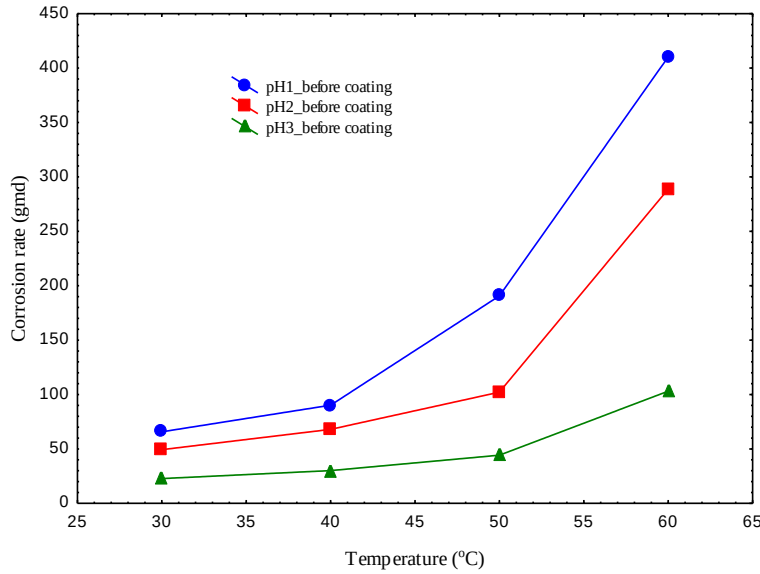
ويوضح الجدول نفسه كذلك تأثير إضافة المادة النانوية إلى طلاء الالايوكسي في معدلات تآكل الحديد الكربوني، إذ بينت النتائج وجود انخفاض في معدلات تآكل الحديد الكربوني. وكذلك يبين تأثير درجة الحرارة والتركيز الملحي على معدلات تآكل الحديد الكربوني دون طلاء وبوجود طلاء الالايوكسي النانوي وبتركيز مختلفة حيث نلاحظ زيادة معدلات التآكل بزيادة درجة الحرارة وزيادة تركيز الوسط الملحي.

أن وجود طلاء الالايوكسي المدعم بحبيبات الـ (MgO) ذات التركيب النانوي أدى إلى تقليل معدلات التآكل، إذ أن معدلات التآكل للحديد الكربوني في المحلول الملحي بتركيز (1%) بدرجة حرارة (30°C) كانت 4.87 gmd أما بعد طلاءها بالأيوكسي المدعم بمادة حبيبات (MgO) النانوية وتعرضها لنفس الظروف لوحظ انخفاض معدل التآكل إلى 1.12 gmd وهذا يدل على أن تدعيم طلاء الالايوكسي بـ (MgO) النانوية عمل على تحسين وتطوير خواص طلاء الالايوكسي كالصلادة وزيادة مقاومة السطح للخدش وخصائص كهربائية أخرى مهم. وهذا يتفق مع الباحثة (سجى) [84].

(10-4) تأثير الدالة الحامضية pH (pH Effect)

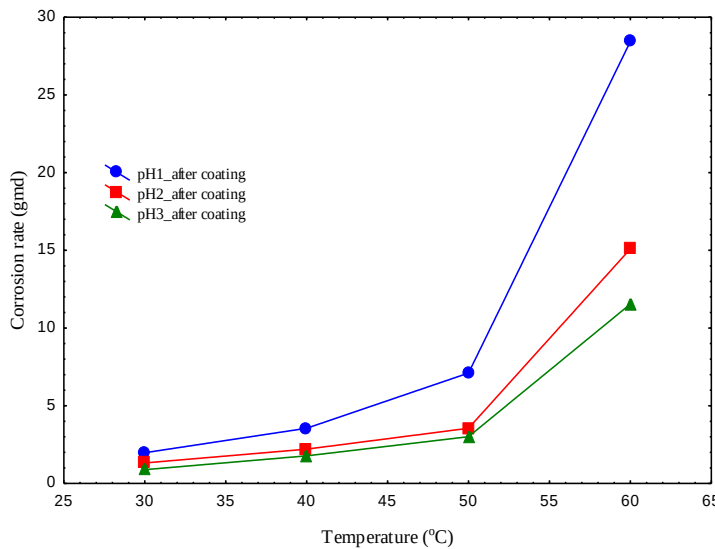
أن معدل تآكل معدن معين في وسط ما يعتمد على عوامل غالباً ما تكون غير ثابتة وفي حالة تغير مستمر ومن هذه العوامل التي تؤثر على تآكل المعادن بشكل اساس هو تأثير تركيز وسط التآكل (Effect Of Corrosion Concentration) [23].

أن معدل التآكل في الأوساط الحامضية ليس ثابت بل يعتمد على تركيز الحامض إذ يبدأ التآكل بالازدياد اعتماداً على الزيادة الحاصلة في تركيز pH إذ عندما يكون الحامض مركزاً يتآكل الحديد بشدة والتفسير المنطقي لهذا التفاوت هو أن المادة المتكونة من تفاعل الحديد مع الحامض تذوب عندما يكون الحامض مركزاً بينما لا تذوب وتترسب على سطح المعدن عندما يكون الحامض مخفف، إذ أن وجود الحديد في حامض الهيدروكلوريك يزداد معدل تأكله تدريجياً بازدياد الحامض وأن سبب ذلك هو زيادة أيونات الهيدروجين التي هي المسبب الرئيسي للتآكل [40]، وكما موضح ذلك في الجدول رقم (4-8)، الشكل (4-6) يوضح العلاقة بين معدل التآكل ودرجة الحرارة عند دالة حامضية متغيرة بعدم وجود طلاء، والشكل (4-7) بوجود طلاء الالايوكسي.



شكل رقم (6-4) تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل عند قيمة دالة حامضية متغيرة بعدم وجود طلاء الايبوكسي.

من خلال الشكل رقم (6-4) واعتماداً على نتائج الجدول (8-4) نلاحظ زيادة معدل التآكل بزيادة درجة الحرارة وبثوت الدالة الحامضية بصورة خاصة، ولكل القيم (ph = 1,2,3) ونلاحظ كذلك زيادة معدل التآكل بزيادة درجة الحرارة وتناقص الدالة الحامضية بصورة عامة اذ تراوحت قيمة معدلات تآكل الحديد الكربوني بعدم وجود طلاء الايبوكسي ما بين (22.76 - 410.232 gmd)، بينما في الشكل رقم (7-4) تراوحت القيمة بين (0.88 - 28.44 gmd) بوجود طلاء الايبوكسي، أي أن طلاء الايبوكسي خفض من معدلات التآكل والسبب يعود إلى عزل المعدن عن أيون الهيدروجين الموجود في المحلول، وهذا يتفق مع الباحث (Sontwell)[85].

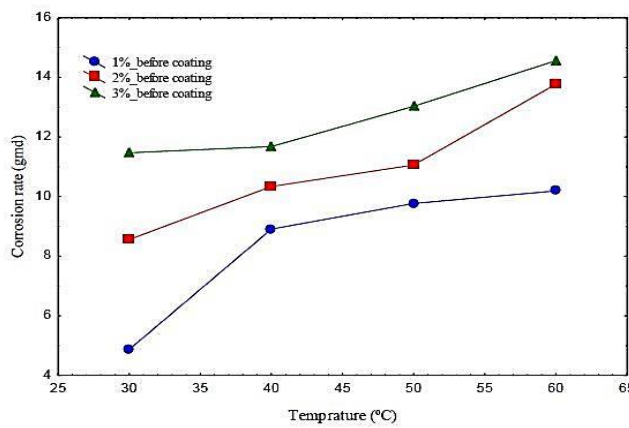


شكل رقم (7-4) تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل عند قيمة دالة حامضية متغيرة بوجود طلاء الايبوكسي.

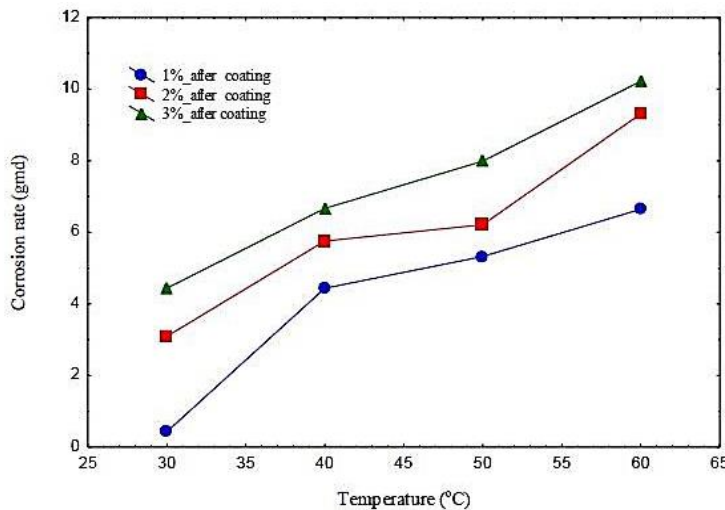
(Effect of Salt Solution)

(11-4) تأثير تركيز الوسط الملحي

الشكل (8-4) يُبين تأثير معدل التآكل مع درجة الحرارة في محلول (NaCl) 3% وزناً على التغير في الوزن لعينة وعند درجات حرارة مختلفة قبل الطلاء بطلاء الايبوكسي، ويبدو واضحاً من الشكل الزيادة المستمرة في الوزن المفقود مع زيادة معدل التآكل بزيادة درجة الحرارة في المحلول الملحي، أن التناقص المستمر في الوزن يعزى إلى التنقر (Pitting) الحاصل بسبب وجود أيون الكلوريد وهذا يتفق مع ما أشار إليه الباحث (Rustandi et al.) [86]، أما الشكل (9-4) يوضح تأثير المحلول الملحي بتركيز (3%) وزناً، عند وجود طلاء الايبوكسي.



شكل رقم (8-4) تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل الحديد الكربوني عند تراكيز ملحية مختلفة وبعدم وجود طلاء الايبوكسي.



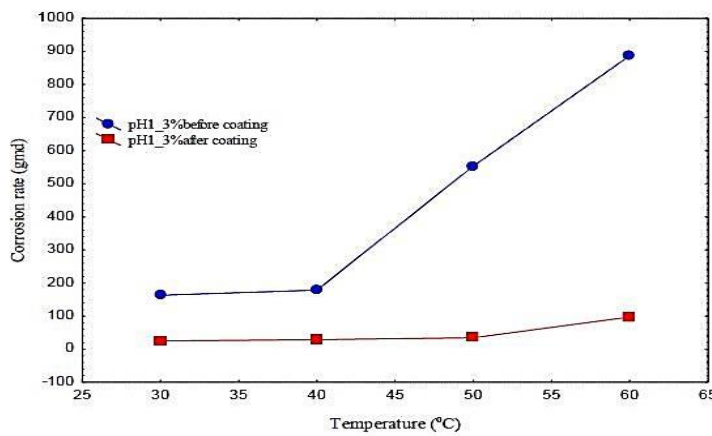
شكل (9-4) تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل للحديد الكربوني عند تراكيز ملحية مختلفة عند وجود طلاء الايبوكسي.

في الشكل (4-8) نلاحظ زيادة التآكل بزيادة درجة الحرارة وارتفاع التركيز الملحي للمحلول، اذ تزداد قيم معدلات التآكل بعدم وجود طلاء الايبوكسي ما بين (4.87 و 14.56 gmd). بينما الشكل (4-9) تراوحت قيم معدلات التآكل (1.12 و 9.34 gmd) أي أن معدلات تآكل الحديد الكربوني قد قلت عند وجود طلاء الايبوكسي لأنه قد شكل طبقة حماية ضد تآكل المعدن وهذه إحدى المميزات الأساسية لاستخدام طلاء الأيبوكسي ، وطلاء الايبوكسي خفض معدلات التآكل والسبب يعود إلى عزل المعدن من أيون الكلوريد Cl^- .

(12-4) التأثير المشترك للدالة الحامضية وتركيز الوسط الملحي:

(Dual Effect of pH and Salt Concentration)

تم دراسة معدلات التآكل لعينات الحديد الكربوني تحت التأثير المشترك للدالة الحامضية ($pH=1$) وتركيز الوسط الملحي (3%) اعتماداً على النتائج المذكورة في الجدول (4-10) اذ تبين أن هناك زيادة في معدلات التآكل قبل طلاء الايبوكسي عما هي عليه ما بعد طلاء الايبوكسي بصورة عامة كما أن الشكل (4-10) يبين العلاقة بين معدلات التآكل مع درجة الحرارة.



الشكل (4-10) تأثير درجة الحرارة على معدلات التآكل للحديد الكربوني في المحلول المشترك في الدالة الحامضية وتركيز الوسط الملحي

ونلاحظ في الشكل (4-10) ارتفاع معدلات تآكل الحديد الكربوني قبل طلاء الايبوكسي مع زيادة درجات الحرارة في المحاليل ذات ($pH=1$) وتركيز الملح (3%) من (163.11 - 887.11gmd). أما بعد طلاء الايبوكسي نلاحظ انخفاض معدلات تآكل الحديد الكربوني من (24.88-97.34gmd) إذا ما قورنت قبل طلاء الايبوكسي على الترتيب كما في الجدول (4-10) بنفس الظروف يعود السبب إلى عزل طلاء الايبوكسي لأيون (H^+) وأيون (Cl^-). وهذا يتفق مع الباحث (Holl)[87].

(Effect of temperature)

(13-4) تأثير درجة الحرارة

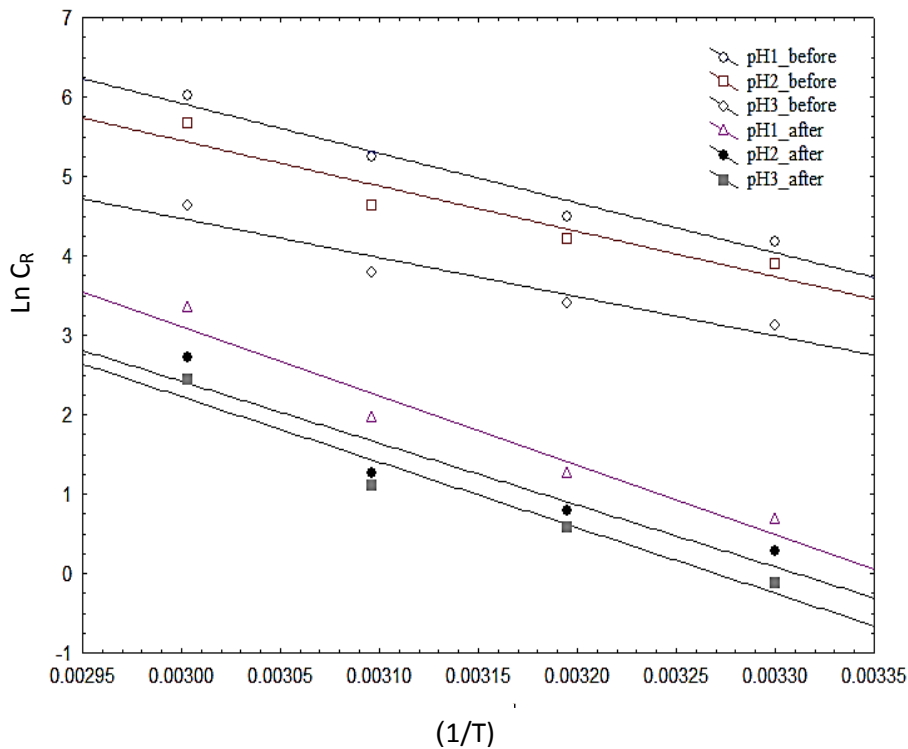
يؤدي ازدياد درجة الحرارة إلى زيادة معدل التآكل لمعظم التفاعلات الكيميائية والكهربائية تقريباً وهناك نوعان من السلوك يمكن ملاحظتهما عند ازدياد درجة الحرارة اذ يزداد معدل التآكل زيادة سريعة ومثل هذا السلوك يبيده الفولاذ المقاوم للصدأ في حامض الهيدروكلوريك (HCl) عند ازدياد درجة الحرارة.

أما السلوك الثاني فهو بقاء معدل التآكل منخفض في البداية ثم يعقب ذلك زيادة مفاجئة وعالية في معدل التآكل بازدياد درجة الحرارة، هذا يتفق مع الباحث (ابو بكر) [83].

والشكل (10-4) يوضح العلاقة بين $\ln C_R$ و $(1/T)$. ان قيم طاقات التنشيط موضحة في الجدول (4 - 7). اذ نلاحظ ان طاقة التنشيط التي تم حسابها من المعادلة (24 - 2) قبل استخدام طلاء الايبوكسي في الوسط الحامضي و الملحي كانت اقل من القيم بعد استخدام طلاء الايبوكسي وتقل مع زيادة pH وتركيز الملح قبل وبعد طلاء الايبوكسي. ان السبب يعود الى ان التفاعل يحتاج الى طاقة اقل لكي يحدث في حالة عدم وجود طلاء الايبوكسي وهذا يتفق مع الباحث (Holl)[87].

الجدول رقم (4-12) طاقات التنشيط بظروف مختلفة.

Coating	pH	E_a (kJ/mol)	Salt conc. (%)	E_a (kJ/mol)
Before	1	52.07	1	15.64
	2	47.47	2	12.51
	3	40.92	3	6.86
After	1	72.43	1	22.57
	2	64.78	2	18.95
	3	68.59	3	16.69

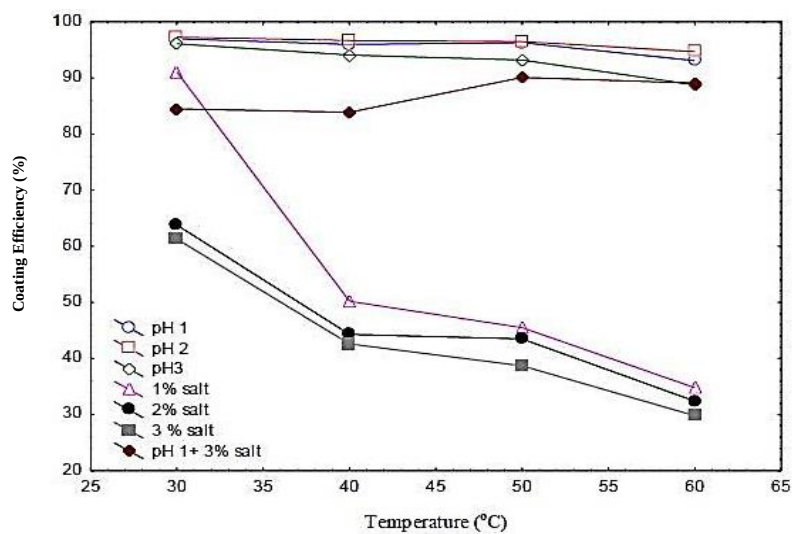


الشكل (11-4) العلاقة بين $\ln C_R$ مع $(1/T)$

(14-4) كفاءة طلاء الايبوكسي وتأثير إضافة الحبيبات النانوية:

(Efficiency Epoxy Coating and Effect Adding Nanoparticles)

تم حساب كفاءة طلاء الايبوكسي وفق المعادلة (2-8) والشكل (12-4) يوضح علاقة الكفاءة مع درجة الحرارة.



الشكل (12-4) علاقة الكفاءة مع درجة الحرارة

يوضح الشكل اعلاه العلاقة بين درجة الحرارة وكفاءة طلاء الايبوكسي قبل اضافة الحبيبات النانوية إذ تكون العلاقة عكسية إذ تنخفض كفاءة طلاء الايبوكسي بارتفاع درجة الحرارة ولا سيما بالأوساط الملحية وكذلك فإن لتركيز الوسط الأكال (حامضي وملحي) أثراً كبيراً على كفاءة طلاء الايبوكسي، إذ أن كفاءة طلاء الايبوكسي ضمن الوسط الحامضي في درجة حرارة (30°C) و (pH=1) تساوي (97%).

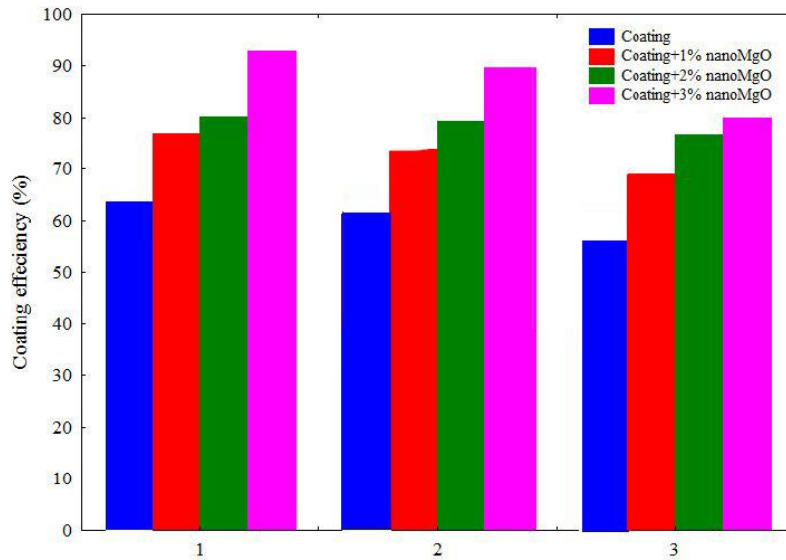
أما عند نفس درجة الحرارة مع انخفاض تركيز (pH=3) فإن كفاءة طلاء الايبوكسي تصبح (96.1%) لكن التأثير الأكبر للتآكل يعود إلى ارتفاع درجة الحرارة، إذ أن كفاءة طلاء الايبوكسي عند درجة حرارة (60°C) و (pH=1) تساوي (93.11%) وعند درجة حرارة (60°C) و (pH=3) فإن كفاءة طلاء الايبوكسي تصبح (88.8%)، وهذا يدل على أن كفاءة طلاء الايبوكسي تقل كلما ارتفعت درجة الحرارة وانخفاض الدالة الحامضية (pH).

أما بالنسبة لكفاءة طلاء الايبوكسي في الأوساط الملحية فإنها تكون أقل بصورة عامة إذ تساوي (56.6%) عند درجة حرارة (30°C) وتركيز ملحي (1%).

أما عند نفس درجة الحرارة وتركيز ملحي (3%) فإن كفاءة طلاء الايبوكسي تساوي (61.3%) لكن هذه النسب تتأثر تأثيراً كبيراً عند ارتفاع درجة الحرارة فعند التركيز الملحي (1%) ودرجة حرارة (60°C) تصبح كفاءة طلاء الايبوكسي (34%) وعند تركيز ملحي (3%) ودرجة حرارة (60°C) فإن كفاءة طلاء الايبوكسي تنخفض إلى (29.8%) وهذا يدل على أن كفاءة طلاء الايبوكسي في الأوساط الحامضية تكون أكبر بكثير من الأوساط الملحية، مما يدل على أن طلاء الأيبوكسي مقاوم للأوساط الحامضية أكثر من الأوساط الملحية.

اذ انه في الأوساط الملحية كفاءة طلاء تقل كلما ارتفعت درجة الحرارة وزيادة تركيز الوسط الملحي. وقد أظهرت النتائج أن إضافة المادة النانوية لطلاء الأيبوكسي عملت على زيادة كفاءة طلاء الايبوكسي كما في الجدول (4-11).

ان الشكل رقم (4-13) يعطي موازنة بين كفاءة طلاء الايبوكسي بعدم وجود المادة النانوية و بوجود تراكيز مختلفة من المادة النانوية. اذ نلاحظ بان اعلى كفاءة تم الحصول عليها عند اضافة 3% من تركيز المادة النانوية الى طلاء الايبوكسي.



Salt concentration (%)

الشكل (4-13) يوضح العلاقة بين كفاءة طلاء الأيوكسي مع المادة النانوية (MgO)

Conclusions

(4-15) الاستنتاجات

من خلال العمل الحالي تم استنتاج النقاط أدناه:-

- ١- يتأثر تآكل العينات تأثيراً كبيراً بتركيز الوسط ونوعه ودرجة الحرارة وهذا ما أظهرته نتائج البحث إذ يتغير ويتأثر مع هذه العوامل.
- ٢- أظهرت النتائج أن كفاءة طلاء الأيوكسي في الأوساط الحامضية كانت جيدة جداً إذ تصل إلى 97% ، أما في الأوساط المالحة فكان تأثيرها قليلاً ، وهذا يدل على أن طلاء الأيوكسي مناسب للأوساط الحامضية.
- ٣- أظهرت النتائج بأن لإضافة حبيبات (MgO) النانوية إلى طلاء الأيوكسي وبتراكيز مختلفة (1,2,3 %) أدت إلى تحسن كفاءة طلاء الأيوكسي بشكل كبير في الأوساط المالحة.
- ٤- بينت النتائج بأن معدلات التآكل تختلف باختلاف وسط التآكل (حامضي أو ملحي) وهذا يدل على الدور المهم الذي يؤديه وسط التآكل في التأثير في معدلات التآكل.
- ٥- زيادة الدالة الحامضية تؤدي إلى تناقص معدلات التآكل.
- ٦- تتحسن الصلادة السطحية والتوصيلية الحرارية لطلاء الأيوكسي بإضافة حبيبات أكسيد المغنيسيوم النانوية.

(Future work)

(16-4) المشاريع المستقبلية

- ١- تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لطلاء الأيوكسي الراتنجي المدعم بحبيبات
او كسيد النحاس (CuO) النانوية التركيب لمقاومة تآكل الحديد الكربوني في الأوساط المائية.
- ٢- تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حامضي باستخدام مستخلص بعض المواد النانوية
النباتية.
- ٣- تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لطلاء الايوكسي المدعم بالمواد النانوية
والميكروية.



المصادر

REFERENCES

- [1] M. G. Fontana, "**Corrosion Engineering**", 3rd ed., McGraw-Hill, (1989).
- [2] د. حسين باقر رحمة الله "التآكل"، مطبعة بغداد، الجامعة الاردنية، (1996).
- [3] W. Bolten, "**Enginecring Materrial technology**" 3rd, U.K. (1998).
- [4] الاستاذ الدكتور قحطان خلف الخزرجي، عبد الجواد محمد الشريف، " التآكل – اسبابه – انواعه – طرق الحماية منه"، كلية الهندسة، جامعة بغداد (1988).
- [5] الاستاذ الدكتور جلال محمد صالح " الكيمياء الكهربائية " الطبعة الثانية المحدثه. سنة (1992).
- [6] S. K. jaypuria, "**Heat Treatment of low carbon steel**" Department Mechanical Enginerring National Institute of Technology, (2008).
- [7] الدكتور ذنون محمد بيرياوي " كيمياء اللواصق والاصباغ والاطلية البوليميرية " جامعة بغداد، كلية العلوم، مطبعة دار الحكمة (1990).
- [8] Hassan Talal Jaafar Abd Al- Hassan, " **study The Effect of Coating Agents on the physical properties of polymer composite Materials**" Athesis submitted to the Separtment of Applied Sciences of university of technology, (2013).
- [9] Q. Zhu, A.R Oganov and A.O. Lyakhov, " **Novel stable compounds in Mg-O System under high Pressur** " physical. Chemistry.chemical.physics Journal, vol.15, No.20, pp.7696-7700,(2013).
- [10] G. Dercz, K. Prusik, L.pajaki, R. Pielaszek, J.J.Malinowski, W.pudlo, " **Structure Sludies On NanoCrystalline Powder of MgO Xerogel Prepared By The Sol-Gel Method**" Journal of Materials Science-Poland, Vol.27 No.1, PP.202-207, (2009).
- [11] F. A. Cotton, G WIilkinson, C.A.Murillo and M.Bochmann " **Advanced In organic Chemistry** ", John wiley & sons (1999).
- [12] [https://www. Britannica. Com/ Science/ magnesium-oxide](https://www.Britannica.Com/Science/magnesium-oxide).
- [13] Thomas Ihn " **Semicondustors Nanostructures**" oxford University press, New-york, (2010).
- [14] C. Jagadish, S. Pearton " **Zinc oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**" Elsevier Limited, (2006).

- [15] Hwaiyu Geng and Linzhou " **Semicondustors ManuFacturing Handbook** " The Mc Graw-Hill Company, (2004).
- [16] Gomme,C. J. Roberts A, " **Structure Development of Resorciol-Formldehde Gels: microphase Separation or colloid Aggregation. Physical Review** ", (2008).
- [17] احمد حامد عبد حبيب، " دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد المغنيسيوم (MgO) النانوي المطعم بأيوني السيريوم والحديد المحضر كيميائياً " رسالة ماجستير مقدمة إلى مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى (2016).
- [18] N. Rosa-fox, M. Pinero, L. Esquivias, " **Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sol gels** ", (2002).
- [19] J. D. wright, N.A.J.M. Sommerdi JK, " **Sol-Gel Materials: chemistry And Applicatiopn** ", (2000).
- [20] M. A. Aegerter, M.Menning, " **Sol-Gel Technologies for Galss Producers And users** ", (2004).
- [21] C. A. Mila, C. Bogatu, A. Duta, " **The Influence of Para meters in silica sol-Gel Process** ", Bulleton of the Tran silvania University of Brasov, vol.4, No.53, PP. 60-66, (2011).
- [22] T. X. Hang, T.A. Tranc, T.H. Nam, V.K. oanh, " **Corrosion Protection of Carbon steel by an epoxy resin containing organically modifieddd clay** " Surface, and Coatings Technodgy, Vol.201, NO.16, P.7408 – 7415. (2007).
- [23] Yaro, A. Kadum, A.S. ALTaie and A.Y. Musa, " **The Effect of Temperature And Acid concentration on Corrosion of Low carbon steel In Hydrochloric Acid Media** " American Journal of Applied Science, Vol. 6, No.7, (2009) .
- [24] زهير طالب الطائي " دراسة تأثير درجة الحرارة على السلوك التآكلي للسببكية (AL – 2Cu – 2Mg) في المحلول الحامضي " **The Iraqi Journal for Mechanical and Material Engineering**", Vol.9, No.3, p.p.(642-657), (2009).
- [25] شيماء جابر كريم " دراسة تأثير اضافة البولي استر غير المشبع في السلوك التآكلي للفلوذا " **The Iraqi Journal for Mechanical and Material Engineering**", Vol.10, No.3, (2010).

- [26] N. Hammouda, H.chadli, G. Guillemot, K. Belmokre, " **The Corrosion protection Behaviour of Zinc Rich Epoxy Paint in 3% Nacl Solution**", advances in chemical Engineering and science, Vol- 1, p.p.(51 – 60), (2011).
- [27] باسم محمد محيسن الزبيدي " دراسة تأثير الملح المزدوج $(KAL(SO_4)_2.12H_2O)$ في سلوك التآكل للفولاذ واطئ الكربون " المجلد التاسع عشر (2011).
- [28] S. A. Ajeel, H.M. waadulah, D.A. Sultan, " **Effects of H_2SO_4 And HCl Corrosion Resistance of protected Low Carbon Steel** ", Al- Rafidain Engineering, Vol.20, No.6, p.p.(70 – 76), Dec (2012).
- [29] فراس فرحان سيد " تقييم مقاومة التآكل لفولاذ متوسط الكربون باستخدام اساليب حماية مختلفة " مجلة الهندسة التكنولوجية، المجلد الثلاثون، العدد السابع، (2012)، p.p.(158 – 168).
- [30] مالك نعمة حواس، بشرى رشيد محمد، نوال حمودي موسى " تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهروكيميائي لفولاذ عالي الكربون "، مجلة القادسية للعلوم الهندسية، المجلد الخامس، العدد الثالث، (2012)، p.p.(95 – 105).
- [31] د. خالد رشاد الراوي، هدى محمد جعفر، " دراسة تحسين المواصفات الحرارية لمركب الايبوكسي (EP.Taic powder) "، مجلة جامعة دمشق للعلوم الاساسية، المجلد (30)، العدد (2)، (2012)، p.p.(348 – 351).
- [32] Y. Liag, F.Lin, M: Nie, S.Zhao, J.Lin, & E.Han,"**In fluence of nano-Alconcentrates on the Corrosion resistance of epoxy coating**". Jaournal of Materials Science & Technology, Vol 29, No 4, p.p. (355-358), (2013).
- [33] رشا عبد جاسم، " حماية التآكل لبعض الفلزات والسبائك في الماء المالح بواسطة الطلاء بالمواد النانوية " رسالة ماجستير مقدمة إلى كلية العلوم للبنات – جامعة بغداد، (2013).
- [34] خالد رشاد الراوي، رفعة عامر سلمان " دراسة بعض الخواص الميكانيكية لمركب Epoxy-MgO "، مجلة جامعة النهرين للعلوم، المجلد السابع عشر، العدد الاول، اذار، (2014)، p.p.(10 – 14).
- [35] طيبة مجيد حميد " دراسة تأثير المواد النانوية على الخصائص الفيزيائية لخلط الايبوكسي "، اطروحة دكتوراه مقدمة إلى الجامعة التكنولوجية، بغداد، (2016).

- [36] نور حاتم خورشيد، " تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حامضي باستخدام مستخلص اوراق النارج " رسالة ماجستير، قسم علوم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة ديالى، (2016).
- [37] محمد عبدالله ياسين، " دراسة امكانية تثبيط التآكل المعدني في الانابيب النفطية " رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة – ابن الهيثم، جامعة بغداد، (2017).
- [38] J.E. Scully, " **The Fundamental of Corrosion** ", 3rd ed., Pergamon Press, (1990).
- [39] د. باقر حسين رحمة الله " هندسة التآكل وحماية سطوح المعادن "، الجامعة التكنولوجية، اللجنة الجامعية للشؤون العلمية (1989).
- [40] د. معتز الحيدري " اختبارات المواد الهندسية"، دار المعتز للنشر والتوزيع، الطبعة الاولى، (2004).
- [41] K. R. Tretheway & J.chamberlain, " **Corrosion for Science And Engineering** " 2nd ed., Printed In Singapore, (1996).
- [42] P. A. Thornton & V.J. coangelo, " **Fundamentals of Engineering Materials** ", Prentice hall/Nc, (1985).
- [43] R. S. khurmi & R.S. Sedha, " **Material Science** " . Chand & Company. Ltd, (1995).
- [44] P. A. Schweitzer "corrosion Engineering Handbook", second Edition- 3 volume set, CRC press, 1996.
- [45] E. E. Sainsbury & R.A. Buchawan, " **Fundamentals Electro chemical corrosion** ", ASU, Internation The Materials Information society, (2000).
- [46] H. H. Uhlig & R.W. Revie, " **Corrosion And Corrosion Control** ", 3rd ed., John Wiely & Sons, Inc, (1985)
- [47] Astm Special Technical Publiction 567 " **Evosion wear Interface with corrosion** ", by American socity for Testing and materials printed in philadelphia, Second printing, (1974).
- [48] T. K. Namboodhhiri & Deonath, " **Some corrosion charaeterristice of Aluminum-Maca Particulate Composites** ", corr-sci, vol.29, No.10, PP.125-1229, (1989)

- [49] ابراهيم منصور، " هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له " ، جامعة الاسكندرية، مصر، (1996).
- [50] نوال محمد داود الكروي، " مثبط عضوي جديد لحماية الفولاذ الكربوني في اوساط مختلفة"، رسالة ماجستير مقدمة إلى كلية الهندسة قسم المواد، جامعة بابل، (2006).
- [51] الدكتور عبدالله بن عمر الهزازي " اسس ومبادئ الكيمياء الكهربائية"، الطبعة الاولى، جامعة ام القرى، (2017).
- [52] I. L. Rozenfeld, " **Green Inhibitors** ", McGraw-Hill, (1981).
- [53] Y. Yee, " **Green Inhibitor for Corrosion Control** ", Corrosion And Protection Center, May, 2004.
- [54] K. Abiola N.C. Oforka & E.Ebenso, "**The Inhibition of Mild steel Corrosion In An Acidic Medium by Fruit Juic of Citruc Paradisi**", The Journal of Corrosion Science And Engineering, Vol.15, No.10, PP.1.7, (2004).
- [55] محمد احمد السيد خليل "الحماية من التآكل" دار الكتب العلمية – بيروت (2014).
- [56] حسين محمد جمعة " موسوعة الدهون والورنيشات المعمارية والصناعية " ، (2007).
- [57] زياد طارق خضير " تصميم وتصنيع التراكيب النانوية بتقنية APCVD ودراسة بعض الخواص الفيزيائية وظروف الترسيب للمركب (ZNO:FE) " اطروحة مقدمة إلى مجلس كلية التربية- ابن الهيثم – جامعة بغداد (2011).
- [58] محمد شريف الاسكندراني، " تكنولوجيا النانو من اجل غداً افضل " المجلس الوطني للثقافة والاداب، الكويت، (2010).
- [59] T. Pradeep, " **Nano The Essentials, Understanding Nano Science And Nano technology** ", Tata. McGraw-Hill Pubishing company limited, New Delhi, (2007).
- [60] د. قحطان خلف الخزرجي واخرون " التقنية النانوية " مطبعة دار دجلة، العراق، (2010)
- [61] Mzsua Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokaazu Yokoyama " **Nano partiale Technology Handbook** " British library Cataloguing in Publication Data, 1st edition, (2007).
- [62] R. A. smith, " **Semiconductors** ", 2nd edition, Cambridge University press, (1987).

- [63] C. Kittel, " **Intrduction To Solid State physics** ", 8th Edd John wiley & Sons Inc, (2005).
- [64] يحيى نوري الجمال "فيزياء الحالة الصلبة" مطبعة جامعة الموصل، (1990).
- [65] S. O. Kasap, " **Principles of Electronic material And Device** " 2nd edition Mc Graw-Hill, Higher Education, (2002) .
- [66] F. Sher, " **Crystal structure Determination I** ", Pakistan Institute of Engineering And Applied Science, (2010).
- [67] متي ناصر مقادسي " علم المواد"، جامعة بغداد، (1990).
- [68] B. D. Cullity, S.R. stock, " **Elements of X-Ray Diffraction** ", 3rd ed., prentice Hall, New York, (2001).
- [69] Y. T. prophu, K.V. Rao, V.S. kumar and B.S. kumara, "**X-Ray Analysis by williamson-Hall and size – Strain polt Methods of zno nanoparticles with Fuel variation** " world Jurnal of Nano Science and Engineering , Vol.14, P.P(21-28),(2014).
- [70] T. Obata, K.Komeda, T. Nakao, H.Ve, C.Tatsuyama, " **Structural characterization of Si_{0.7} Ge_{0.3} Layers Grown on Si(001) Substrates By Molecular Beam Epitaxy** ", Journal Applied physics, 81, (1997) 199.
- [71] C. Barret, B.T.Massalki, " **Structure of Metals** ", Book, Oxford pergamon, (1980).
- [72] M. Santiago, " **Introduction to X-Ray Diffraction meter**" University of Puerto Rico, (2006).
- [73] Sajjad Hussain " **Investigation of structural and optical properties of Nanocrystalline ZnO**", D. Dissertation, Linkopings University, (2008).
- [74] R. J. C. Ford, "**Plastics Engineering**", 2nd Ed., Pergamon Press, U.K., (1987).
- [75] بيلي ف. ، ترجمة الدكتور حسين باقر رحمة الله، "مبادئ هندسة المواد"، جامعة البصرة، (1985).
- [76] D. Kopeliovich, "**Shore (Durometer) Hardness Test**", Subs & Tech Last Modification. 28, Apr., (2012).

- [77] W. D. Callister and G. David, "**Material Science and Engineering , An Introduction**", 9th Ed., John wiley and Sons Inc, (2014).
- [78] Z. Han and A. Fina, "**Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and their Polymer Nanocomposites**", Progress in Polymer Science, Vol. 36, No.7, pp. 914-944, (2011).
- [79] A. M. Collieu and D. J. Powny, "**The Mechanical and Thermal Properties**", Butter and Tanner, London, (1973).
- [80] T. B. Akrill, G. A. Bennet and G. J. Millar, "**Plastics**", Edward Arnold, London, (1979).
- [81] K. W. Whitten, R.E. Davis and M.Peck, " **Ganeral chemistry** ", 7th ed. Holt Rinehart and Winston, , New-York, (2010).
- [82] فراس البلخي، محمد علي السيد علي، خالد ميا " تنفيذ نظام طلاء عازل حراري TBC (7YSZ-FeCrAl y) باستخدام تقنيتي CA-PVD وال EB-PVD ، ودراسة خواصه" مجلة جامعة دمشق، المجلد 28، العدد2، (2012).
- [83] ابو بكر الشريف، فاطمه التوهامي، مريم يوسف، منال اوحيدة، " دراسة تأثير الملوحة ودرجة الحرارة على معدل تآكل الحديد الصلب " بحث مقدم إلى كلية العلوم، قسم الكيمياء، جامعة سبها، ليبيا، (2016).
- [84] سجي اياد العباسي " تحضير مواد متراكبة مدعمة بالكاربون لمعالجة تآكل ابراج التصفية النفطية " ، رسالة ماجستير ، قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية (2015)
- [85] E. R. Southwell, A. L. Alexander, " **Corrosion of Metals in Tropical water. Structural and ferrous Metals.Mater ials Protection**", Vol. 9, No. 1, pp. 14 – 23.
- [86] A. Rustandi, M.Adytatama, E.Fadly, N.Stubekti, " **Corrosion rate of carbon steel for flowline and pipeline as Trausmission pipe in Natural Gas production with CO₂ content**", Makara teknologi. VOL.16, P.P.57-62, (2012).
- [87] American Holl-Dip Galvanizers Assn-(AHDGA) Galvanized steel in Soils, AHDGA, Market, New-York, winter.(1982).