SUMMARY AND CONCLUSIONS

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Metals play a major role in manufacturing and construction. Among the vast variety of metals available, carbon steel is used widely due to its low cost; processability, strength, and mature technology.

The present study is concerned with electrochemical behavior of carbon steel alloy in sea water, and providing corrosion protection to it by polymeric coatings. The work done may be divided into three parts:

The first part deals with the corrosion behavior of carbon steel alloy. This behavior was investigated by three different techniques: Open circuit, potentiodynamic, and weight loss Techniques.

The results obtained from all the above techniques showed that, when carbon steel alloy is immersed in sea water for a prolonged period of time, the metal will suffer corrosion for the first 6 months of immersion. Then a noticeable decrease in corrosion rate is observed during 9 – 12 months interval, which is explained by the formation of protective passive layer on the surfaces of carbon steel electrodes. Upon increasing the exposure time, an increase in corrosion rate is detected due to the breakdown of protective oxide layer, by the action of chloride ions, and a progress in corrosion reaction is noticed.

Then the proposed corrosion mechanism was evidenced by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction examination.

The second part of the study reveals the physicochemical properties of EPDM/PE blends, where Ethylene propylene diene monomer (EPDM) and

low density polyethylene (LDPE) were blended together in five different ratios (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, and 60/40) respectively.

Then the blends were submitted to the following measurements:

1) Physicochemical measurements (Swelling).

2) Mechanical measurements (Stress – strain).

3) Electrical measurements (electrical conductivity).

4) Morphological studies by spectroscopic techniques (SEM, and FTIR).

All the blends showed excellent swelling behavior and very low values of penetration rate and average diffusion coefficient in seawater medium. It was found that addition of PE into EPDM matrix enhances the mechanical properties of the blends such as, tensile strength, modulus of elasticity and permanent set. Also EPDM/PE blends show sufficient degree of toughness to act as efficient coatings. Electrical conductivity measurements showed that incorporation of PE into rubber matrix increases the electrical conductivity of the composite, indicating the change of conduction mechanism from hopping to tunneling mechanism.

Scanning electron microscope (SEM) examination of EPDM / PE blends showed uniformly distribution of EPDM and PE, forming a co- continuous phase morphology.

Polymers are widely used for outdoor applications, hence they are exposed to solar radiation which may cause degradation of polymer blends, so the effect of UV exposure on chemical stabilization of blends was studied. EPDM/PE blends were exposed to UV radiation, and the effect of exposure was investigated by the use of fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

The results obtained showed that UV radiations do not induce chemical degradation of the blends, indicating high stability of EPDM/PE blends against UV exposure. However a slight unsaturation is observed, which may be resulting from breaking of crosslinks between macromolecules.

The third part of the study is directed to evaluate the efficiency of EPDM/PE coatings by different techniques. The blends were applied on carbon steel electrodes with 3 different thicknesses 1, 2, and 3 mm, then all the samples were immersed in sea water for 24 months to be evaluated monthly.

Open circuit and potentiodynamic measurements showed that EPDM/PE blends are good barriers and do not allow corrosive ions to penetrate the substrate, hence, they can act as effective protective coatings. This was evidenced from the significant decrease in the values of corrosion current densities of coated samples in comparison with uncoated ones.

The effect of blend ratio on corrosion protection efficiency was investigated. It was found that EPDM / PE blend with ratio 80 / 20 provides the best protection as indicated from the high value of polarization resistance (Rp). Also, it was observed that samples with thickness 2 mm. showed the best efficiency in corrosion control.

The results obtained reveal that applying adhesive on the substrate increases the protective properties of EPDM / PE coatings. In general, the excellent electrochemical results indicate the good efficiency of EPDM / PE blends as protective coatings.

The high efficiency of coatings was evidenced by ICP analytical technique where, the immersion solutions were analyzed, periodically, to

detect any increase in iron concentration along 24 months. The results showed that there is no metal dissolution after ageing indicating the excellent protection provided by EPDM/PE blends for carbon steel alloy.

EPDM/PE blend with the deduced promising ratio (80 / 20) was examined, after ageing, by (SEM) and no delamination or cracking is observed. Also, the substrate was examined after peeling the coating and no pitting is detected.

The presence of corrosion products on the substrate, after peeling the coating is investigated by X-ray diffraction technique, and there were not any iron oxides phases detected, and the only phase appeared is the iron phase.

Finally, the results obtained during the course of this study enable us to state the following conclusion, that EPDM/PE blends can act effectively as protective coatings for carbon steel alloy in sea water, and that the best qualified blend ratio is (80/20), which provides excellent corrosion protection, in addition to its superior physical properties.

REFERENCES

REFERENCES

(1) S.P. Sitaram, J.O. Stoffer and T.J. O'keefe, J.Coat. Tech. Vol. **69,** 866, (1997).

(2) V. Delinder, "Corrosion Basics – An introduction", L.S. ed. (NACE), (1984).

(3) C. H. Hare, J. Prot. Coat. Lin., Feb, 59 – 69, (1989).

(4) E. J. Claaseen, "Corrosion Fundamentals and treatment", (1977).

(5) L. L. Shreir, "Corrosion, Vol. **1** Metal / Environment Reactions", Newnes-Butterworths, London, Boston, (1979).

(6) L. I. Antropov, "Theoretical Electrochemistry", Mir Publishers, Moscow, (1972).

(7) M. Henthorne, "Fundamentals of Corrosion", NACE, Refresher, (1971).

(8) U. R. Evans, "An Introduction to Metallic Corrosion", Edward Arnold LTD ,(1981).

(9) J. C. Scully, "The Fundamentals of Corrosion", Pergamon Press, (1990).

(10) M. Barbosa and J. C. Scully, "Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials", (1979).

(11) R. W. Staehle, B.F. Brown, J. Kriger and A. Agrawal, "Localized Corrosion", NACE, Houston, Texas, (1974).

(12) M. O. Speidel, "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", NATO, Brussels, (1971).

(13) C. Leygraf and T. Graedel, "Atmospheric Corrosion", John Wiley and Sons, New York, (2000).

(14) P. R. Roberge, "Hand Book of Corrosion Engineering", McGrow Hill, (1999).

(15) D. Fyfe, "The Atmosphere, Corrosion", 2nd ed. , (L. L. Shreir), (1976).

(16) K. L. Money, "Corrosion Testing in the Atmosphere, in Metals Handbook: Corrosion Metals", Park, Ohio, ASM International, (1987).

(17) W. C. Robinson, Materials Performance, Vol. **32**, 56- 58, (1993).

(18) D. H. Pope and E. A. Morris, Materials Performance, Vol. **34**, 23 – 28, (1995).

(19) P. Wagner and B. Little, Materials Performance, Vol. **32**, 62 – 66, (1993).

(20) R. H. Cole, R. E. Frederick and R. P. Healy, Journal of the Water Pollution Control Federation, Vol. **56**, 898 – 908, (1984).

(21) F. L. Laque, "Marine Corrosion Cause and Prevention", Wiley – Interscience Publication (1975).

(22) C. G. Munger, "Corrosion Prevention by Protective Coatings", Houston, Texas, NACE International, (1999).

(23) M. Schumacker, "Seawater Corrosion Hand Book", Park Ridge, N. J. Noyes Data Corporation, (1979).

(24) J. Lichtenstein, Materials Performance, April, 46 – 49 , (2001).

(25) R. Walker, R. A. Jarman and G. T. Burstein, "Corrosion Controls", Oxford, U. K., Butterworths Heinemann, (1994).

(26) N. Hackerman and E.S. Snaveley, "Corrosion Basics", Houston, Texas, (NACE) International, (1984).

(27) A. D. Mercev, "Corrosion Inhibition Principals and Practice", (1994).

(28) G. Kortum, "Treatise on Electrochemistry", Elsevier Pub. Co., London, (1965).

(29) L. W. Jones, "Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers", Tulsa, Okla, Oil and Gas Consultants International, (1988).

(30) J. A. Lehman, Mater. Protect., Feb, 36 – 41, (1964).

(31) R. Ferry, Mater. Protect., Aug., 27 – 29, (1968).

(32) M. F. Parker, Mater. Protect., Feb., 21 – 25, (1969).

(33) C. Edeleanu, "Anodic Protection", Chem. Ind., London, 301 – 308, (1961).

(34) M. Henthorne, Chem. Eng., 99 – 104, (1971).

(35) J. D. Sudbury and C. E. Locke, Chem. Eng., 268 – 272, (1963).

(36) M. Survey, "Maintenance Coatings", WEH Corporation, San Francisco, (1997).

(37) G. H. Here, "Protective Coatings, Fundamentals of Chemistry and Composition", Technology Publishing Company, (1994).

(38) A. W. Peobody, "Control of Pipe Line Corrosion", (NACE), Houston, Texas, (1970).

(39) G. E. Weismantel, "Paint Handbook", McGrow – Hill, (1981).

(40) L. D. Lou vincent, Materials Performance, May, 38 – 41, (2000).

(41) R. Menrel, C. Duret and R. Pichoir, Mat. Sci. Tech., Vol. **2**, 201, (1986).

(42) Jr. R. F. Brady, "In search of Non-Stick Coatings Chemistry", Britain, (1997).

(43) J. I. Kroschwitz, "High Performance Polymers and Composites", Wiley Interscience Publication, (1991).

(44) M, Chanda and S. K. Roy, "Plastics Technology Hand book", Marcel Dekker, Inc., (1997).

(45) A. Kumar and R. K. Gupta, "Fundamentals of Polymers", The McGraw – Hill, Inc., (1998).

(46) D. I. Power, "An Introduction to Polymer Physics", Cambridge University Press, (2002).

(47) J. Bicerano, "Prediction of Polymer Properties", 2nd ed., Marcel Dekker, New York, (1996).

(48) C. M. Blow and C. Hepburn, "Rubber Technology and Manufacture", Butterworths, (1985).

(49) D. Schwank, Modern Plastics, Aug., Vol. **49**, (1993).

(50) C. Vasile and R. B. Seymour, "Hand Book of Polyolefins", Marcel Dekker, New York, (1993).

(51) L. Mommerie, "Automistic Modeling of Physical Properties, Advances in Polymer Science", U. W. Suter , (1993).

(52) M. Fedtke, "Hand book of Polymer Science", H. R. Kricheldrof, New York, 1992.

(53) G. O. Shonaike and G. P. Simon, "Polymer Blends and Alloys", Marcell Dekker, Inc., (1999).

(54) K. C. Dhingra "Handbook on Rubber and Rubber Good Industries", Small Industry Research Institute (SIRI).

(55) C. W. Evans, "Practical Rubber Compounding and Processing " Applied Science Publishers LTD, (London), (1981).

(56) A. Rudin, "The Elements of Polymer Science and Engineering – An Introductory Text for Engineers and Chemists", (1982).

(57) SBP Board of Consultants and Engineering "SBP Handbook of Rubbers Projects, Technol. And Product Formulary" 3rd ed., SBP house, Delhi, India ,(1991).

(58) R. Blodgett, Rubber Chem. Tech., Vol. **52**, (1979).

(59) J. E. Mark, B. Erman and F. R. Eirich "Science and Technology of Rubber", Acad. Press, Inc. London (1994).

(60) S. AL – Malaika, "Reactive Modifiers for Polymers", Blackie Academic and Professional, (1997).

(61) L. Karasek and M. Sumita, J. Material Science, Vol. **31**, 281, (1996).

(62) A. Whelan and K. S. Lee, "Developments in Rubber Technology, 1- Improving Product Performance", Applied Science Publishers LTD, London, (1981).

(63) T. M. F. Diniz and M. B. Tavares, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **85**, 2820 – 2823, (2002).

(64) R.B. Seymour and C. E. Carraher, "Polymer Chemistry: An Introduction", 3rd ed., Marcel Dekker, New York, USA (1992).

(65) A. Y. Coran "Hand book of Elastomers New Development and Technology", New York, (1987).

(66) L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", New York, Hanser, (1990).

(67) G. Palma, M. Carenza and C. Rollini, Europ. Polym. J., Vol. **16**, 339 (1980).

(68) G. G. A. Bohm and J. O. Tweekreen, Rubber Chem. Technol. , Vol. **55**, 575, (1982).

(69) R. K. Gupta, "Plastics Coatings and Lamination Technology", (1981).

(70) Y. Huang, J. Duan and S. Ma, Mater. and Corr., Vol. **55**, 46, (2004).

(71) Y. Wan, C. Yan, C. Cao and J. Tan, Mater. and Corr., Vol. **55**, 119, (2004).

(72) R. E. Melchers, Corr. Sci, Vol. **45**, 2609, (2003).

(73) Ph. Refait, J. B. Memet, C. Bon, R. Sabot and J. M. R. Genin, Corr. Sci., Vol. **45**, Issue 4, 833 – 845, (2003).

(74) R. Vera, B. M. Rosales and C. Tapia, Corr. Sci., Vol. **45**, Issue 2, 321 – 337, (2003).

(75) J. S. Rodriguez, F. J. Hernández and J. E. González., Corr. Sci. ,Vol. **44**, Issue 11, 2425 – 2438, (2002).

(76) J. Kobus, Mater. and Corr., vol. **51**, Issue 2, 104 – 108, (2000).

(77) E. Almeida, M. Morcillo, B. Rosales and M. Marrocos, Mater. and Corr., Vol. **51**, Issue 12, 859 – 864, (2000).

(78) A. D. Mercer and E. A. Lumbard, Brit. Corr. J., Vol. **30,** no. 1, 43 – 55, (1995).

(79) H. K. S. Roy, Brit. Corr. J.,Vol. **29**, no. 3, 233 – 236, (1994).

(80) A. M. F. Bera and S. Leistikow, Journal of Nuclear – Materials, Vol. **185**, no 1, (1991).

(81) B. B. Chernov, Prot – Met., Vol. **26**, no 2, 238 – 241, (1990).

(82) M. S. Chandra, M. Alagar and A. A.Prabu, Eur. Polym. J. ,Vol. **39**, Issue 4, 805 – 816, (2003).

(83) I. L. Hosier, A. S. Vaughan and S. G. Swingler, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., Vol. **38**, 2309 – 2322, (2000).

(84) H. L. Chul and S. W. Kim, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **78**, 2540 – 2546, (2000).

(85) Z. Bartczak, As. Argon, RE. Cohen and M. Weinberg, Polymer, Vol. **40**, no. 9, 2331, (1999).

(86) A. Viksne, L. Rence and M. kalnins, Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied chemistry, Vol. **35**, no. 7-8, 1165 – 1185, (1998).

(87) K. H. Kim, W. J. Cho, C. S. Ha, T. K. Kang and Y. Kim, Journal of Elastomers and Plastics, Vol. **29**, 69, (1997).

(88) A. Manzur, R. Olayo and E. Ramos, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **65**, no. 4, 677 – 683, (1997).

(89) W. Jia and X. Chen, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **66**, 1885 – 1890, (1997).

(90) K. H. Kim, W. J. Cho and C. S. HA, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **59**, 407 – 414, (1996).

(91) L. Slusarski, D. Bielinskii, A. Wlochowicz and C. Slusarczyk, Polym. Int.J. ,Vol. **36**, 261, (1995).

(92) P. Ghosh, B. Chattopadhyay and A. kumar Sen, Polymer, Vol. **35**, no. 18, 3958 – 3965, (1994).

(93) F. Bourges and O. Savadogo, J. Coat. Tech., Vol. **70**, (1998).

(94) K – Möller, T. Gevert and A. Holmström, J. Polym. Degrad. and Stab., Vol. **73**, Issue 1, 69 – 74, (2001).

(95) M. A. Golozar and B. Rouhallah, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **70**, no. 12, 2507 – 2513, (1998).

(96) K. Takayuki, K. Hirofumi, S. Yoshitaka and Y. Akira, Sumitomo – Search, no. 58, 17 – 23, (1996).

(97) M. Yoshihiro, F. Shinichi, E. Eichi, K. Toshihisa and I. Masami, Nippon Steel Technical Report, Vol. **63**, 48, (1994).

(98) T. Anderson, B. Stalbom and B. Wesslen, J. Appl. Polym. Sci, Vol. **91**, 1525, (2004).

(99) C. H. Chang, J. H. Park, J. S. Kim, M. K. Joo, G. D. Lee, K. Y. Kim, A. Nioshikata and T. Tsuru, Corr. Sci., Vol. **45**, Issue 11, 2689, (2003).

(100) K. Idla, A. Talo, H. M. Niemi, O. Forsen and S. Ylasaari, Surface – and Interface Analysis, Vol. **25**, no. 11, 837 – 854, (1997).

(101) H. Kishikaw, K. Takayuki, T. Tomoyuki, S. Yoshitaka and S. Ichiro, Sumitomo Metals, Vol. **48**, no. 2, 39 – 45, (1996).

(102) GR. Guidetti, GL. Rigosi and R. Marzola, Prog. in Org. Coat., Vol. **27**, 79 – 85, (1996).

(103) C. Liu, Q. Bi, A. Leyland and A. Matthews, Corr. Sci., Vol. **45,** Issue 6, 257 – 1273, (2003).

(104) A. Miszczyk and K. Darowicki, Prog. in Org. Coat., Vol. **46**, Issue 1, 49 – 54, (2003).

(105) M. Kralji, Z. Mandi and Lj. Dui, Corr. Sci., Vol. **45**, Issue 1, 181 – 198, (2003).

(106) C. K. Tan and D. J. Blackwood, Corr. Sci., Vol. **45**, Issue 3, 545 – 557, (2003).

(107) M. Fahlman, H. Guan, J. Smallfield and A. Epstein, Annual Technical Conference ANTEC, USA Conference Proceedings, Vol. **2**, 1238 – 1241, (1998).

(108) J. R. Santos, L. H. C. Mattoso and A. J. Motteo, Electrochem. Acta, Vol. **43,** no. 3 – 4, 309 – 313, (1998).

(109) A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsen and S. Ylassari, Synthetic - Metals, Vol. **85**, no. 1-3, 1333 – 1334, (1997).

(110) D.Kotnarowska, J.Corr.Sci. and Eng. (JCSE) ,septemper,1999.

(111) M. V. Popa, P. Drob, E. Vasilescu, M. Anghel, I. Mirza - Rosca and A. S. Lopez, Mater. and Corr., Vol. **53**, Issue 2, 91 – 97, (2002).

(112) S. Y. Zhang, Y. F. Ding, S. Jun Li, X. Wen Luo and W. Zhou, Corr. Sci., Vol. **44**, Issue 4, 861 – 869, (2002).

(113) E. Almeida, D. Santos, F. Fragata, O. Rincon and M. Morcillo, Mater. and Corr., Vol. **52,** Issue 12, 904 – 919, (2001).

(114) P. Drob, E. Vasilescu, M. V. Popa, M. Anghel and A. Santana Lopez, Mater. and Corr., Vol. **51**, Issue 7, 486 – 490, (2000).

(115) J. Jang and E. Kim, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **71**, Issue 4, 585 – 593, (1999).

(116) S. Msiscovic, D. M. Drazic and M. J. Teodorovic, Corr. Sci., Vol. **37**, no. 2, 241 – 252, (1995).

(117) A. Cory, Civil Engineering, Vol. **68**, no. 9, 59 – 61, (1998).

(118) M. Dhanalakshmi, M. Selvaraj, S. A. Syed and P. Jayakrishnan, Anti – Corr. Meth. and Mater., Vol. **44**, no. 6, 361 – 367, (1997).

(119) M. K. Harun, S. B. Lyon and J. Marsh, Prog. in Org. Coat., Vol. **46**, 21 – 27, (2003).

(120) P. Sere, A. Armas, C. Elsner and A. Disarli, Corr. Sci., Vol. **38**, no. 6, 853 – 866, (1996).

(121) H. Leidheiser, "Polymeric Materials for Corrosion Control", R. A. Dickie and F. Louis Floyd, ACS Symp. Ser., (1986).

(122) A. S. Krisher, Materials Performance, Vol. **21**, 9, (1982).

(123) A. Whelan and K. S. Lee, "Developments in Rubber Technology 2-Synthetic Rubbers", Applied Science Publishers LTD, London, (1981).

(124) J. J. Meister, "Polymer Modification Principals, Techniques, and Applications", (2000).

(125) Jianjunlu, H. J. – SUE, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., Vol. **40**, 507 – 518, (2002).

(126) A. I. Medalia, E. M. Dannenberg, F. A. Heckman and G. R. Cotton, Rubber Chem. Technol., Vol. **46**, 1239, (1973).

(127) G. Rabilloud, "High Performance Polymers, **1**- Conductive Adhesives, Chemistry and Application", Editions Technip, Paris, (1997).

(128) ASTM Designation, D – 2084, (1972).

(129) R. H. Norman, "Conductive Rubber and Plastics", Appl. Sci. Pub. LTD, London, (1970).

(130) C. D. Craver, "Polymer Characterization Spectroscopic Chromatographic and Physical Instrumental Methods", (1983).

(131) M. Markovic, N. R. Choudhury, M. Dimopoulos and J. G. Matisons, Polym. Degrad. and Stab. ,Vol. **69**, 157 – 168, (2000).

(132) O. Savadogo and S. Lévesque, CDT Report ,no. 1959, March, (1994).

(133) A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, "Standard Potentials in Aqueous Solutions", Marcel Dekker, New York, (1985).

(134) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Houston, Texas, NACE, (1974).

(135) S. Ahmed and A. U. Malik, J. Appl. Electrochem, Vol. **31**, 1009 – 1016, (2001).

(136) C. S. Brossia and G. A. Gragnolino, Corrosion, Vol. **50**, 505 – 514, (2000).

(137) A. M. S. AbdennAbi, A. I. Abdulhadi, S. T. Abu–Orabi and H. Saricimen, Corr. Sci., Vol. **38**, no. 10, 1791 – 1800, (1996).

(138) G. Okamoto, Proceedings, 5th International Congress of Metal Corrosion, Houston, NACE, (1974).

(139) J. E. Castle and G. M. W. Mann, Corr. Sci., Vol. **6**, 253, (1966).

(140) J. Robertson, Corr. Sci, Vol. **29**, 1275, (1989).

(141) J. Jelinek and P. Neufield, Corrosion, Vol. **38**, 98, (1982).

(142) G. Butler, H. C. K. Ison and A. D. Mercer, Brit. Corr. J., Vol. **6**, 23, (1971).

(143) G. T. Burstein and G. W. Ashely, Corrosion, Vol. **39**, 241, NACE, (1983).

(144) G. W. Ashley and G. T. Burstein, Corrosion, Vol. **47**, 908, NACE, (1991).

(145) K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects", Academic Press, New York, (1967).

(146) H. Gohr and H. E. lange, J. Electrochem. Soc., Vol. **103**, 1291, (1957).

(147) Philipe Marcus, "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", Marcel Dekker, (2002).

(148) J. N. Al – Hajji and M. R. Reda, Corrosion, Vol. **49**, no. 5, 363 – 371, (1993).

(149) V. Jovancicevic, j. O' M. Bockris, J. L. Carbajal, P. Zelenay and T. Mizuno, J. Electrochem. Soc., Vol. **133**, 2219, (1986).

(150) J. Robertson and J. E. Forrest, Corr. Sci. , Vol. **32**, no. 516, 521 – 540, (1991).

(151) G. W. Walter, Corr. Sci, Vol. **26**, no. 1, 39 – 47, (1986).

(152) M. Kendig and H. Leidheisier, J. Electrochem. Soc., Vol. **123**, 982, (1976).

(153) B. J. Heburn, K. R. Gowers and J. D. Scantleburg, Brit. Corr. J., Vol. **21**, 105, (1986).

(154) M. Janik – Czachor, J. Electrochem. Soc., Vol. **129**, 513, (1981).

(155) O. J. Murphy, T. E. Pou, E. V. Young, J. O' M Bockris and L. L. Tongson, J. Electrochem. Soc., Vol. **131**, 1243 - 1251, (1984).

(156) S. A. Sakura and K. Nobe, J. electrochem. Soc., Vol. 118, 13, (1971).

(157) J. A. Richardson and G. C. Wood, Corr. Sci., Vol. **10**, 313, (1970)

(158) K. Hashimoto and K. Asami, Corr. Sci, Vol. **19**, 251, (1979).

(159) C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. MacDonald, J. Electrochem. Soc., Vol. **128**, 1187 – 1194, (1981).

(160) J. Robinson and F. Walsh, Corr. Sci, Vol. **35**, no. 1- 4, 791 – 800, (1993).

(161) S. Rajendran, B. Apparao, A. Mani and N. Palaniswamy, Anti -Corr. Meth. and Mater., Vol. **45**, no. 1, 25 – 30, (1998).

(162) T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka and S. Shimodaira, Corr. Sci, Vol. **11**, 35, (1971).

(163) C. Wagner and B. Bunsenges, Phys. Chem., Vol **77**, 1090, (1973).

(164) M. Cohen, D. Mitchell and K. Hashimoto, J. Electrochem. Soc., Vol. **126**, 442, (1979).

(165) K. Kuroda, B. D. Cahan, Gh. Nazri, E. Yeager and T. E Mitchell, J. Electrochem. Soc., Vol. **129**, 2163, (1982).

(166) S. B. Lalvani and G. Zhang, Corr. Sci, Vol. **37**, no. 10, 1567 – 1582, (1995).

(167) M. G. Fontant and N. D. Greene, "Corrosion Engineering", 2nd ed., McGraw – Hill, New York, (1978).

(168) G. C. Sarti, C. Gostoli and G. Riccioli, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **32**, 3627, (1986).

(169) A. N. Gent and G. L. Liu, J. Poly. Sci., Part B: Poly. Phys, Vol. **29**, 1313, (1991).

(170) S. R. Khinnavar and M. T. Aminabhavi, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **46**, 909 – 920, (1992).

(171) J. G. Osanaiye, J. Appl. Polym. Sci. Vol. **32**, 4465 – 4471, (1986).

(172) K. Hatada, T. Kitayama and O. Vogl, "Macro Molecular Design of Polymeric Materials", Marcel Dekker, (1997).

(173) Florian, Muller and plathe., "Swelling of Plastics", Nov, (1998).

(174) G. W. Walter, Corr. Sci, Vol. **26**, no. 1, 27 – 38, (1986).

(175) D. Greenfield and D. Scantlebury, J. Corr. Sci. and Eng. (JCSE), A review, (2000).

(176) S. A. Abdel – Ghani, T. M. Madkour, H. M. Osman and A. R. Mohamed, Egypt. J. Sol., Vol. **23**, no. 2, 307 – 316, (2000).

(177) J. Parks and H. Leidheiser, Ind. Eng. Chem.. Prod. Res. Dev., Vol. **25**, no.1, (1986).

(178) F. Bellucci and L. Nicodemo, Corrosion, Vol. **49**, 235, (1993).

(179) E. P. M. Van Westing, G. M. Ferrari and J. H. W. de Wit, Corr. Sci., Vol. **36**,957, (1994).

(180) B. Boukamp, Sol. St. Ionics, Vol. **20**, 31, (1986).

(181) V. B. Miskovic – stankovic, D. M. Drazic and Z. K. Popovic, Corr. Sci., Vol. **38**, no. 9, 1513 – 1523, (1996).

(182) S. N. Lawandy and M. T. Wassef, J. Appl. Polym. Sci., Vol. **40**, 323, (1990).

(183) E. Abdel – Bary, W. von Soden and W. Pechhold, J. Polym. Int., Vol. **48**, 855 – 860, (1999).

(184) R. B. Seymour and H. F. Mark, " Organic Coatings: Their Origin and Development", Elsevier Science, New York, (1990).

(185) L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites, Vol. 1", Marcel Dekker, (1974).

(186) S. Krausse, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., Vol. **7**, 251, (1972).

(187) J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum, New York (1976).

(188) K. H. Nitta and T. Ishiburo, J Poly. Sci. ,part B: Polym. Phys. ,Vol. **40**, 2018 – 2026, (2002).

(189) L. B. Odell and A. L. Siegmund, "Pipeline Coatings, in Paint and Coating Testing Manual", 14th ed., J. V. Koleske, ASTM, Philadelphia, (1995).

(190) Odian and George, "Principles of Polymerization", 3rd ed., J. Wiley, New York, (1991).

(191) P. R. Guevin, " Hardness, in Paint and Coating Testing Manual," 14th ed., J. V. koleske, ASTM, Philadelphia, (1995).

(192) L. Fengkui, I. Richard and C. Larock, J. Polym. Sci., part B: Poly. Phys., Vol. **39**, 60 – 77, (2001).

(193) GW. Knight and C. B. Arends, "Polymer Toughening", New York,: Marcel Dekker, (1996).

(194) H. G. Kilian, Colloid – Polym. Sci., Vol. **262**, 374, (1984).

(195) K. J. Janczak, T. Janczak and L. Slusarski, Wear, Vol. **130**, 93 – 101, (1989).

(196) R. R. Juengel, Rubber World, Vol. **192**, 30, (1985).

(197) A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Mir Puplisher, Moscow, (1972).

(198) D. A. Seanor, "Electrical Properties of Polymers", Acad. Press, London, (1982).

(199) J. M. Schultz, "Polymer Materials Science" Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, NewJersey, (1974).

(200) R. W. Warfield and B. Hartemen., Polymer, Vol. **21**, 31, (1980).

(201) C. M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", New York, Hanser, (1994).

(202) R. M. HO, CH. Wu and A. C. Su, Polym. Eng. Sci., Vol. **30**, 511, (1990).

(203) N. J. Mills, "Plastics, Microstructure, Properties and Applications", ELBS, Edward Arnold, (1980).

(204) D. I. Bower and W. F. Maddams, "The Vibrational Spectroscopy of Polymers", Cambridge, University Press, (1992).

(205) C. Bonnerup and P. Gatenholm, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., Vol. **31**, 1487 – 1494, (1993).

(206) D. Sek and B. Kaczmarczyk, Polymer, Vol. **38**, no 12, 2925 – 2931, (1997).

(207) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Chapman Andhall, (1980).

(208) U. Rammelt and G. Reinhard, Prog. Org. Coat., Vol. **21**, 205, (1992).

(209) F. L. Floyd, R. G. Groseclose and C. M. Frey, JOCCA, Vol. **66**, 329, (1983).

(210) D. V. S. Gupta, J. Coat. Tech, Vol. **53**, 41, (1981).

(211) J. Wolsten holme, Corr. Sci., Vol. **13**, 521, (1973)

(212) Y. Wei, J. Wang, X. Jia, J. Yeh and P. Spellane, Polymer, Vol. **36**, no. 23, 4535, (1995).

(213) J. E. O. Mayne, JOCCA, Vol. **32**, 481, (1949).

(214) A. D. Wilson, J. W. Nicholson and H. Y. Prossereds., " Surface Coatings", Elsevier Appl. Sci, Amsterdam., Vol. **1** (1987), Vol. **2** (1988).

(215) O., Ferraz, E. Cavalcanti and A. R. Disarli, Corr. Sci., Vol. **37**, no. 8, 1267, (1995).

(216) M. L. Varsanyi and D. Hanzel, Corr. Sci., Vol. **41**, 1585, (1999).

(217) J. E. O. Mayne and D. J. Mills, JOCCA, Vol. **58**, 155, (1975).

(218) J. E. O. Mayne, Anti – Corr. Oct, 3, (1973).

(219) M. D. Maksimovic and V. B. Miskovic – stankovic, Corr. Sci., Vol. **33**, no. 2, 271, (1992).

(220) J. A. Von Fraunhofer and J. Boxall, "Protective Paint Coatings for Metals", Portcullis Press, U. K., (1976).

(221) Y. Wei, J. M. Yeh, H. Wang, X. Jia, C. Yang and D. Jin, Polym. Mater. Sci. Eng., Vol. **74**, 202, (1996).

(222) L. Fedrizzi, F. Deflorian and P. L. Bonora, Electrochem. Acta, Vol. **44**, 4251, (1999).

(223) U. Steinsmo and E. Bardal, Corrosion , Vol. **48**, no. 11, 910, NACE ,(1992).

(224) M. W. Kendig, H. S. Ryang, T. L. Liao and S. L. Jeonjaquet, Corrosion, Vol. **222**, March, NACE (1999).

(225) Jr. H., Leidheiser, Croat. Chem. Acta, Vol. **53**, 197, (1980).

(226) P. Walker, J. Oil Col. Chem Assoc. Vol. **65**, 415, (1982).

(227) P. L. Bonora and F. Deflorian, Pitture Vernici, Vol. **9**, 5, (1993).

(228) K. R. Gowers and J. D. Scantlebury, JOCCA. Vol. **4**, no. 17, 114, (1988).

(229) A. Dominis, M. G. Spinks and G. G. Wallace, ANTEC, 1229, (1998).

(230) A. E. Kuzmak, P. K. Agasyan and A. V. Kozheurov, Zashchita Metallov, Vol. **25**, no. 2, 179, (1989).

(231) F. Garbassi, M. Morra and E. Ochiello, "Polymers Surfaces from Physics to Technology", John Wiley, New York, (1998).

ARABIC SUMMARY

دراسة السلوك الكهروكيميائي والحماية من التآكل لسبيكة الحديد الكربوني وتطبيقاتها

رسالة مقدمة

إلى

كلية العلوم – جامعة القاهرة

مقدمة من

أمل حمدي عوض الله

للحصول علي درجة دكتوراه الفلسفة

في العلوم

(كيمياء)

٢٠٠٥

بسم الله الرحمن الرحيم

قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا
عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ

صدق الله العظيم
البقرة (٣٢)

مستخلص

الاســـــــــم : أمل حمدي عوض الله خليل

عنوان الرسالة : "دراسة السلوك الكهروكيمائي والحماية من التآكل لسبيكة الحديد الكربوني وتطبيقاتها".

الدرجـــــــة : دكتوراه الفلسفة في العلوم (كيمياء فيزيائية).

ملخص البحث :

تضمن هذا البحث دراسة السلوك الكهروكيميائي لسبيكة من الحديد الكربوني في مياه البحر وإمكانية إمدادها بالحماية من التآكل وذلك عن طريق استخدام التغطية بالبوليمرات.ولقد تم استنباط السلوك التآكلي لسبيكة الحديد الكربوني وذلك بخمس طرق تقنية مختلفة هي: قياسات الجهد في دائرة مفتوحة، الجهد الديناميكي، فقد الوزن، الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) وحيود الأشعة السينية (XRD). وقد تم خلط الإيثيلين بروبيلين دايين مع البولي ايثيلين منخفض الكثافة بنسب مختلفة لكل منهما ثم تمت دراسة الخواص الطبيعية لهذه الخلطات حيث أوضحت النتائج أن إضافة البولي ايثيلين إلي الإيثيلين بروبيلين دايين يحسن من الخواص الميكانيكية والكهربائية للخلطات. أيضاً أظهرت الخلطات درجات منخفضة من التورم ومعدل الاختراق ومعامل الانتشار لمياه البحر خلال الخلطات بالإضافة إلي تمتعها ببنية داخلية متجانسة ومتواصلة كما أظهرت الخلطات قدرة عالية علي الثبات أمام التعرض للأشعة فوق البنفسجية.ولقد تم تقييم كفاءة الخلطات كمواد عازلة وحامية من التآكل وذلك باستخدام طرق كهر وكيميائية وتحليلية ومطيافية. ولقد أوضحت النتائج أن خلطات الإيثيلين بروبيلين دايين والبولي ايثيلين لديها قدرة فعالة للعمل كمواد عازلة وحامية للحديد الكربوني ضد التآكل في مياه البحر .

الكلمات الدالة: (١) حديد كربوني ، (٢) التآكل ، (٣) الحماية
(٤) العزل ، (٥) ايثيلين بروبيلين دايين ، (٦) بولي ايثيلين

"توقيع السادة المشرفون"

(١) أ.د./ محمد صابر البسيوني (٢) أ.د./ حسام حامد حسن

(٣) أ.د./ ماجدة محمد عثمان

يعتمد،،،

أ.د./ حمدى على حمودة

رئيس مجلس قسم الكيمياء

كلية العلوم ــ جامعة القاهرة

الملخص العربى

للمعادن دور أساسي و هام فى التصنيع و التشييد ، و يعتبر الحديد الكربونى من المعادن المتوفرة بكثرة و التى لها استخدامات واسعة و منتشرة و يرجع ذلك إلي مميزاتها المتعددة مثل التكلفة المنخفضة و القابلية للتصنيع و المتانة .

لقد تضمن هذا البحث دراسة السلوك الكهروكيميائى لسبيكة من الحديد الكربونى فى مياه البحر و إمكانية إمدادها بالحماية من التآكل و ذلك عن طريق استخدام التغطية بالبوليمرات .

و قد تم تقسيم العمل إلى ثلاثة أقسام:

يتعلق الجزء الأول بدراسة السلوك التآكلى لسبيكة الحديد الكربونى و قد تم استنباط هذا السلوك بثلاث طرق تقنية مختلفة للقياس هى:

١ ـ قياسات الجهد فى دائرة مفتوحة

٢ ـ قياسات بطريقة الجهد الديناميكى

٣ ـ قياسات بطريقة الفقد فى الوزن

أوضحت النتائج الخاصة بكل الطرق السابقة انه عند غمر سبيكة الحديد الكربونى فى ماء البحر لفترة طويلة من الوقت فان المعدن يخضع لعملية تآكل لمدة الستة أشهر الأولى و يتبع ذلك انخفاض ملحوظ فى معدل التآكل خلال الفترة الزمنية من تسعة إلي أثنتى عشر شهرا ، و يعزى هذا الانخفاض إلى تكون طبقة من الأكسيد الخامل فوق أقطاب الحديد الكربوني ، و بزيادة زمن التعرض لماء البحر فان معدل التآكل يرتفع مرة أخرى و ذلك نتيجة تكسر طبقة الأكسيد الحامية للمعدن بفعل أيونات الكلوريد مما يؤدى إلى زيادة فى سرعة تفاعلات التآكل.

و قد تم تأكيد الآلية المقترحة لنظام التآكل باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح **(SEM)** و حيود الأشعة السينية **(XRD)** .

يكشف الجزء الثانى من الدراسة بعض الخواص الطبيعية لخلطات الايثيلين بروبيلين دايين مع البولى ايثيلين منخفض الكثافة ، حيث تم عمل خمس خلطات بنسب مختلفة لكل منهما هى : (٠/١٠٠ ، ١٠/٩٠ ، ٢٠/٨٠ ، ٣٠/٧٠ ، ٤٠/٦٠) على الترتيب .

و قد تم إجراء القياسات التالية على جميع الخلطات :

١ ـ قياسات فيزيوكيميائية (درجة الانتفاخ)

٢ ـ قياسات ميكانيكية (الشد و الإجهاد)

٣ ـ قياسات كهربائية (قابلية التوصيل للكهرباء)

٤ ـ دراسة البنية الداخلية بواسطة وسائل التحليل الطيفى (الميكروسكوب الإلكتروني الماسح ـ الأشعة فوق البنفسجية ـ الأشعة تحت الحمراء)

تميزت كل الخلطات بدرجات تورم (الانتفاخ) منخفضة و أيضا بقيم منخفضة لمعدل الاختراق و معامل الانتشار لمياه البحر خلال الخلطات .

و قد وجد أن إضافة البولى ايثيلين إلى النسيج المطاطى لايثيلين البروبيلين دايين يحسن من الخواص الميكانيكية للخلطات مثل قوة الشد و معامل المرونة و وضع الثبات كما أظهرت الخلطات درجة كافية من المتانة تمكنها من الأداء بكفاءة كمواد عازلة للمعادن . و أيضا أظهرت قياسات خاصية التوصيل الكهربائى أن دمج البولى ايثيلين مع الايثيلين بروبيلين دايين يؤدى إلى زيادة التوصيل الكهربائى للخلطات و ذلك يرجع إلى تغير آلية التوصيل من الوثب إلى المرور النفقى.

كما تم فحص عينات من الخلطات باستخدام الميكروسكوب الالكترونى الماسح (**SEM**) و أظهرت النتائج تكوين بنية داخلية متجانسة و متواصلة لجميع الخلطات .

تستخدم خلطات البوليمرات فى العراء على نطاق واسع مما يعرضها لأشعة الشمس التى قد تسبب تفكك فى تلك الخلطات ، و لهذا عرضت الخلطات للأشعة فوق البنفسجية (**UV**) لدراسة تأثير هذه الأشعة على ثبات التركيب الكيميائى للخلطات ، ثم تم فحص أثر التعرض لهذه الأشعة على الخلطات بواسطة استخدام جهاز فوريه لتحول الأشعة تحت الحمراء (**FTIR**) و لقد أظهرت نتائج الفحص أنه على الرغم من وجود نسبة بسيطة من عدم التشبع (التى قد تكون نتجت عن تكسر بعض التشابك بين الجزيئات) إلا انه لم يحدث آي تفكك كيميائى فى الخلطات مما يدل على القدرة العالية للخلطات على الثبات أمام التعرض للأشعة فوق البنفسجية .

فى الجزء الثالث من الدراسة تم تقييم كفاءة الخلطات كمواد عازلة و حامية من التآكل و ذلك بطرق قياسية مختلفة . و قد تم وضع الخلطات فوق أقطاب الحديد الكربونى بثلاثة درجات من السمك (١،٢،٣) مم ، ثم تم غمر جميع العينات فى مياه البحر لمدة ٢٤ شهرا ليتم تقييمها شهريا .

قياسات الجهد فى الدائرة المفتوحة و قياسات الجهد الديناميكى أوضحت أن خلطات الايثيلين بروبيلين دايين مع البولى ايثيلين تشكل حواجز فاصلة قوية تمنع اختراق الأيونات المسببة لتآكل المعدن مما يؤهلها للعمل بكفاءة كمواد عازلة و حامية للحديد الكربونى ضد التآكل . وقد اتضح ذلك من القيم المنخفضة لكثافة تيار التآكل التى تم قياسها للعينات المغطاة بالمقارنة بقيم التيار للعينات الغير مغطاة .

تمت دراسة تأثير النسب المكونة للخلطات على كفاءتها كمواد عازلة وقد وجد أن الخلطة ذات النسبة (٢٠/٨٠) تحقق للمعدن أفضل حماية حيث اتضح ذلك من القيمة العالية لمقاومة الاستقطاب (R_P) كما لوحظ أن سمك (٢ مم) يظهر أعلى كفاءة فى السيطرة على عملية التآكل . أيضا أوضحت النتائج أن وضع مادة لاصقة على سطح المعدن قبل تغطيته بالمادة العازلة يحسن من قدرة الخلطات على توفير الحماية ضد التآكل.

وبصفة عامة ، فان كل نتائج القياسات الكهروكيميائية أظهرت فعالية الخلطات فى حماية الحديد الكربونى و لقد تم تأكيد تلك الفعالية باستخدام جهاز الانبعاث الحرارى للبلازما (**ICP**) حيث تم تحليل مياه البحر المستخدمة فى غمر العينات دوريا طوال ٢٤ شهرا لتعيين مدى زيادة نسبة الحديد بها ، و قد أظهرت النتائج عدم حدوث أى ذوبان للمعدن مما يؤكد كفاءة الخلطات كمواد عازلة .

أيضا تم فحص خلطة الايثيلين بروبيلين دايين مع البولى ايثيلين ذات النسبة الواعدة المستنتجة (٢٠/٨٠) باستخدام الميكروسكوب الالكترونى الماسح (**SEM**) بعد التعرض لمياه البحر لمدة ٢٤ شهر و قد لوحظ عدم وجود أي تشققات فى الخلطة أو انفصالها إلى طبقات . و تم فحص سطح المعدن بعد نزع المادة العازلة و لم توجد أى آثار للتآكل الثقبى أو نقر على السطح و لقد تم استخدام جهاز حيود الأشعة السينية (**XRD**) للتأكد من عدم وجود أى نواتج تآكل على سطح المعدن بعد إزالة المادة العازلة و بالفعل لم توجد أى آثار لأكاسيد الحديد على السطح.

إن النتائج التى تم الوصول إليها عبر هذه الدراسة تمكننا من القول بان خلطات الايثيلين بروبيلين دايين و البولى ايثيلين لديها قدرة فعالة للعمل كمواد عازلة و حامية للحديد الكربونى ضد التآكل فى مياه البحر و إن افضل نسبة لمكونات الخلطة هى (٢٠/٨٠) حيث أظهرت افضل حماية ضد التآكل ، بالإضافة إلى تميزها بخواص طبيعية ممتازة .