حماية السبائك غير الفولاذية من التآكل في الأوساط البحرية باستخدام الطلاءات النانومترية الهجينة

مازن عزيزي

قسم علم المواد الهندسية، كلية الهندسة الميكانيكية، جامعة حلب

الملخص

تضمن هذا البحث دراسة حماية أربعة سبائك غير فولاذية من التآكل (المنيوم – نحاس- Cu+Zn (لاتون) – زنك) وذلك بتطبيق طلاء سيليكاتي نانومتري هجين (عضوي-لاعضوي) ومقارنة نتائج حماية هذا الطلاء بالطلاءات التقليدية التي تستخدم محليا للحماية من التآكل.

استخدم في هذا البحث محلول اصطناعي مشابه في التركيب الكيميائي لمياه البحر (مياه البحر الإصطناعية) لدراسة عملية التآكل بالأضافة الى الدراسة الكهركيميائية.

اظهرت هذه الدراسة انه عند استخدام الطلاء النانومتري الجديد يمكن التوصل الى حماية جيدة من التآكل بالنسبة الى جميع السبائك المستخدمة، حيث تصل الى 13 ضعفا في حالة الألمنيوم.

1- مقدمة:

على الرغم من ان مياه البحر نظام كيميائي شديد التعقيد حيث تؤثر عليه الكثير من الظروف الخارجية كنسبة الاكسجين المنحل والفعالية البيولوجية، فان المركبات الكيميائية الاساسية تتشابه في جميع انحاء العالم الى حد كبير. مخبريا يستخدم محلول كلوريد الصوديوم 3.5%NaCl كوسط مخرش مشابه لمياه البحر. بالاضافة الى ذلك يستخدم (ماء البحر الإصطناعي) الوارد في الجمعية الأمريكية

الكلمات المفتاحية: الطلاءات النانومترية، الطلاءات الهجينة، التآكل البحري.

ورد البحث للمجلة بتاريخ ـــا / /2011

قبل للنشر بتاريخ ـــا / /2011

للاختبار والمواد ذو الرقم ASTM D 1141 والذي هو عبارة عن تركيب كيميائي مشابه الى حد كبير لتركيب مياه البحر الطبيعية ولكن من دون وجود المواد الحيوية التي تتواجد عادة في مياه البحر الطبيعة [1]. يعتبر المحلول الأول أكثر تخريبا على بعض السبائك وذلك لاحتواء المحلول الثاني على شوارد Ca^{2+}, Mg^{2+} التي يمكن ان تترسب بنتيجة ارتفاع pH الوسط وتشكل الرواسب الجيرية على سطح المعدن [2].

تستخدم المعادن الصناعية كالألمنيوم والنحاس والزنك وسبائكها في عدد لا يحصى من الهياكل والقطع البحرية وفي تطبيقات الطيران..الخ. يعود استخدام هذه المعادن بسبب صفاتها الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية المهمة. تعتبر معظم المعادن عالية الحساسية للتآكل في الأوساط المخرشة وخاصة في الاوساط البحرية. احدى الطرائق العامة لحماية لمعادن من التآكل هو تطبيق فيلم حماية او طلاء. هناك تقنيات عدة لترسب الطلاء على المعادن ومنها الترسيب الفيزيائي للبخار (PVD)، الترسيب الكيميائي للبخار(CVD)، الترسيب الكهركيميائي (galvanic)، والرش بالبلازما، وطريقة جديدة باستخدام الحلالات الهلامية الغروية (sol–gel) [3].

يمكن من خلال طريقة الحلالات الهلامية الغروية (sol–gel) انتاج مركبات نانومترية هجينة (hybrid) عضوية–لاعضوية، وذلك بهدف الإستفادة من كلا الخواص العضوية (كالمرونة، قابلية السحب، العزل الكهربائي..الخ)، ومن المواصفات اللاعضوية لهذه المواد (الصلابة، الثباتية الحرارية ومقاومة الأشعاع، القوة والصلابة..الخ) [4,5].

يستخدم كمواد تقنية أولية في عملية الحلالات الهلامية الغروية مركبات غير عضوية قابلة للحلمهه. يأتي في المرتبة الأولى مركبات الألكوكسيد لمواد مختلفة. اكثر هذه المواد استخداما الكوكسيدات السيليسيوم $Si(OR)_4$، التيتانيوم $Ti(OR)_4$، والزركونيوم $Zr(OR)_4$.

تمر عملية تحضير الطلاءات النانومترية بخطوتين اساسيتين: كمثال على ذلك نأخذ الكوكسيد السيليسيوم. تتم حلمهة الكوكسيد السيليسيوم بالماء وبشكل جزئي لتشكيل الروابط (Si-OH) الفعالة وذلك حسب المعادلة التالية:

$$Si(OR)_4 + nH_2O \rightarrow Si(OR)_{4-n}(OH)_n + nROH$$

تقود هذه الحلمهه الى تشكيل الحلالة الغروية المرحلية الفعالة. تحصل في الخطوة الثانية عملية تكاثف وتحول هذه الحلالة الى جل، بهذا تتشكل لدينا بنية بوليميرية اكسيدية غير عضوية وذلك حسب المعادلات التالية:

$$(OR)_3Si-OR + HO-Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3Si-O-Si(OR)_3 + ROH$$
$$(OR)_3Si-OH + HO-Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3Si-O-Si(OR)_3 + H_2O$$

بهذا يرتبط القسم العضوي مع القسم اللاعضوي بروابط كيميائية مشتركة. ان هذا الدمج يمنح السطح المطلي بالمواد الهجينة الصفات الهيدروفوبية (الكارهه للماء)، بالأضافة الى ذلك فانها تشكل طبقة كثيفة وجيدة الألتصاق بالمعدن بسبب نشوء الروابط المشتركه من الشكل (Si-O-Me) [6].

2- أهمية البحث وأهدافه:

تتعرض السبائك المعدنية عند وجودها في الأوساط المخرشة وخاصة في البيئة البحرية الى التآكل. يعتبر التآكل هو السبب الرئيس لخسارة المواد والطاقة حيث تشمل هذه الخسائر تطبيقات الحماية من التآكل (الدهان، معالجة السطوح.. الخ) فحص واصلاح السطوح والهياكل المتآكله، والتخلص من المواد والنفايات الخطيرة. يعتبر دهان هذه السبائك بالطلاءات التقليدي من الطرائق الشائعة لحماية المعادن من التآكل وذلك على الرغم من الحماية المتواضعة والديمومة المنخفضة التي تقدمها هذه الطلاءات.

ان الهدف الأساسي لهذا البحث هو القيام باختبارات للتآكل على بعض السبائك غير الفولاذية والمطلية بطبقات نانومترية ومقارنتها من حيث الحماية والديمومة بتلك التقليدية. ان اختبارات التآكل في الأوساط البحرية لم تجرى على هذا النوع من الطلاءات، وكان لا بد من تجربتها في البيئة البحرية شديدة

التخريش، لما اثبتته هذه الطلاءات من مقاومة عالية للتآكل في الأوساط الجوية العادية.

لتحقيق هذا الهدف تم تقييم وبشكل عملي لحد انواع هذه الطلاءات النانومتريه ومقارنة النتائج بطلاء تقليدي مستخدم محليا في حماية المعادن في الأوساط البحرية من التآكل. سوف تعالج هذه الدراسة عدة نقاط و هي:

- سبائك غير فولاذية مختلفة.
- دراسة تأثير تآكل البيئة البحرية الإصطناعية ومقارنة ذلك بالمحلول الملحي 3.5%NaCl.
- مقارنة الحماية والديمومة بين الطلاء التقليدي والنانومتري على السبائك غير الفولاذية المختارة.

3- الاختبارات والمواد:

3-1- أنوع السبائك المعدنية: Metal Alloys

تم إختيار أربعة سبائك غير فولاذية مختلفة والتي يمكن ان تكون من ضمن الهياكل والسفن التي تتعرض للوسط البحري المخرش. النوع الأول هو عبارة عن الألمنيوم (Al)، اما النوع الثاني والثالث فهما عبارة عن سبيكتين مختلفتين للنحاس الأولى نقية (Cu) والثانية تحتوي على الزنك والنحاس (Cu-Zn)، اما السبيكة الرابعة فهي فولاذ مطلي بالزنك وسيرمز لها في هذا البحث برمز (Zinc). يبين الجدول (1) نتائج التحليل الطيفي للعناصر الأساسية المكونة لهذه السبائك الأربعة.

الجدول (1): التركيب الكيميائي للسبائك غير الفولاذية المستخدمة

Zn%	Al%	Cu%	Fe%	Sn%	P%	Si%	C%	
0.0116	99.4	0.0023	0. 375	0.0015	<0.0005	0.0855	-	**Al**
0.0013	0.0124	99.7	0.0406	0.107	<0.0001	0.0009	0.003	**Cu**
26.71	<0.001	73.1	0.0266	0.0089	<0.0001	<0.0005	<0.0005	**Cu-Zn**
99.3	<0.0001	<0.0001	0.0345	0.0047	0.362	0.165	<0.0001	**Zinc**

تم تأمين هذه العينات من السوق المحلية وقصها بابعاد 6x9cm و كانت بسماكات مختلفة: عينة الـ Al 0.75mm وعينة الـ Cu 0.85mm وعينة الـ (Cu-Zn) 0.25mm و عينة الـ Zinc 3mm. تم قياس سماكة طبقة الزنك على

الفولاذ باستخدام جهاز CMI900 XRF spectrometer من شركة Oxford Instruments. بلغ متوسط سماكة الغلفنة 21.34± 1.1µm. لا تلعب سماكة العينة أي دور في التجارب التي ستجرى وذلك لأن الأختبارات ستجرى على الطبقة السطحية.

3-2- ماء البحر الإصطناعي: Artificial sea water

تم الأعتماد على الإختبار الوارد في الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد ذو الرقم ASTM D 1141) Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water) وذلك لتحضير محلول الإختبار (ماء البحر الإصطناعي). يتألف ماء البحر الإصطناعي استنادا لهذا الإختبار بشكل اجمالي من عدة أملاح ومن شوارد بعض المعادن الثقيلة ولا يحتوي على أية من المركبات الحيوية وذلك كما هو مبين من الجدول التالي (2).

الجدول (2): التركيب الكيميائي لماء البحر الإصطناعي (ASTM D 1141)

المركب	التركيز g/l	المركب	التركيز g/l
NaCl	24.53	$SrCl_2$	0.025
$MgCl_2$	5.20	NaF	0.003
Na_2SO_4	4.09	$Ba(NO_3)_2$	0.0000994
CaCl2	1.16	$Mn(NO_3)_2$	0.0000340
KCl	0.695	$Cu(NO_3)_2$	0.0000308
$NaHCO_3$	0.201	$Zn(NO_3)_2$	0.0000096
KBr	0.101	$Pb(NO_3)_2$	0.0000066
H_3BO_3	0.027	$AgNO_3$	0.00000049

3-3- الطلاءات المستخدمة:

تم اختبار نوعين من الطلاءات وذلك بهدف المقارنة. النوع الأول هو طلاء تقليدي يستخدم في الأسواق المحلية حيث يدهن بها المعادن كأساس للحماية من التآكل. سيرمز لهذا الطلاء بالطلاء التقليدي (Traditional-Paint). النوع الثاني هو طلاء نانومتري سيليكاتي من صنع شركة nanoproofed® GbR الألمانية. تم اختبار هذا الطلاء ضد التآكل الجوي لبعض السبائك المعدنية في الشركة المصنعة (المانيا) ولم تجرى عليه أية أختبارات في البيئة البحرية، وهو ما سيتم أختباره في هذا البحث بالتعاون مع الشركة الألمانية المصنعة. يتألف هذا الطلاء من مزيج من الالكوكسيدات قوامها الأساسي الأوريثان. يبلغ المحتوى الصلب لهذا الطلاء -69

73% ولا يتجاوز حجم جسيمات السيلكا (Particle size) في هذا الطلاء القيمة 25nm. تم تقديم هذا الطلاء مع المُقسي المناسب له من شركة nanoproofed. سيرمز لهذا الطلاء في هذا البحث بالرمز Nano-Paint.

3-4- تقنيات اختبارات البحث: Tests Technique

تمت دراسة تآكل السبائك الأربعة باستخدام طريقتي اختبار، الأولى جهاز الرذاذ الملحي، والثانية باستخدام الطرائق الكهركيميائية (منحنيات الاستقطاب).

- طريقة الرذاذ (الضباب) الملحي Salt Spray (Fog) Testing: تعتمد هذه الطريقة على استخدام جهاز (Q-Fog Cyclic Corrosion Testers) من شركة Q-Lab والذي يمكن بواسطته ضبط نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة ووجود الشوارد المخرشة والجفاف...الخ.

شكل (1): جهاز الرذاذ الملحي والعينات المطليه بداخله

بعد رش العينات توضع على حوامل خاصة داخل حجرة الجهاز وبشكل موحد وماثل بزاوية 45°. يتم تعريض العينات داخل هذه الحجرة الى ظروف مناخية يتم تحديدها مسبقا وبشكل دوري ومستمر ولمدة يحددها الباحث حسب مقاومة العينات للتآكل. في هذا البحث تم الإعتماد على الإختبار الوارد في الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد ذو الرقم ASTM G 85 (Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing) واعتمادا على المرفق الثالث (ANNEXES-3: Acidified synthetie sea water (Fog) testing) وهو عبارة

عن اختبار مخرش ومعدل، حيث يكون ماء البحر الذي تم تحضيرة حسب ASTM D 1141 عوضا عن ماء الملح 3.5%NaCl وتضبط درجة حموضة الوسط pH على (2.8-3.0) باستخدام حمض الخل الثلجي. تتألف دورة الإختبار هذا من ساعتين كالتالي: 30 دقيقة ضباب من ماء البحر المعدل بدرجة حراره 35°C تليها 90 دقيقة رطوبة عالية بنسبة 98% وبنفس درجة الحرارة السابقة. تكرر دورة الأختبار نفسها بعدد الساعات المحددة للإختبار. تم ضبط ضغط الرذاذ (Spray Pressure) على 8psi وسرعة المضخة على 24 وهو ما يعادل ضخ 500ml/hour من ماء البحر الإصطناعي لتشكيل ضباب ملحي على العينات المختبرة.

- الطريقة الكهركيميائية Electrochemical Test Methods: تم استخدام تقنية الاستقطاب الكهربائي Polarization measurements من أجل دراسة السلوك الكهركيميائي لهذه العينات غير الفولاذية، قبل الطلاء وبعده ودراسة مدى امكانية اختراق الشوارد المخرشة من خلال هذا الطلاء. لهذا الغرض استخدامت المحطة الكمونية (VoltaLab 10) من شركة (Radiometer analytical). يمكن من خلال هذه المحطة تطبيق فرق كمون متغير ومجهول على مساحة محددة بدقة من العينة المختبرة (المسرى العامل Working Electrode) وقياس الكمون الناتج بينه وبين المسرى المرجعي Reference Electrode وبنفس الوقت قياس التيار الناتج بين المسرى العامل والمسرى المساعد Auxiliary Electrode. تم استخدام مسرى الكالوميل القياسي (Saturated calomel electrode (SCE)) كمسرى مرجعي والبلاتين كمسرى مساعد.

وحسب نوع السبيكة تم تغيير مجال المسح (Scan range) ليتوافق معها وبمعدل مسح ثابت (Scan rate) 20mV/sec وزمن قياس كمون الدارة المفتوحة (Open-Circuit potential ((OCP)) 1min وبمعدل قراءة كل 0.2sec.

من خلال منحنيات الاستقطاب الناتجة ومن خلال الرسم بين لوغارتيم كثافة التيار مقابل الكمون و رسم مماسات تافل (Tafel slopes) وأخذ التقاطع بينها واسقاطه على المحورين X و Y يمكن أن نحصل على القيم التالية:

CCD [A/cm²]	تيار التآكل	(Corrosion current Density)
E_{corr} [V]	كمون التآكل	(Corrosion Potential)
R_p [ohm.cm²]	مقاومة الاستقطاب	(Polarisation resistant)
C_R [mm/year]	معدل التآكل السنوي	(Corrosion rate)

تستنتج كل القيم السابقة من منحني تافل عدا عن معدل التآكل السنوي C_R فهو يحسب من خلال العلاقة التالية وذلك بعد تعويض قيمة تيار التآكل الناتجة من منحني تافل:

$$C_R = \frac{CCD\left[\mathrm{A/cm^2}\right].M\left[\mathrm{g}\right].3270}{D\left[\mathrm{g/cm^3}\right].n}$$

حيث M هي الكتلة الذرية للمعدن المدروس، و D كثافته، و n عدد الألكترونات المتبادله.

4- تنفيذ الإختبارات:

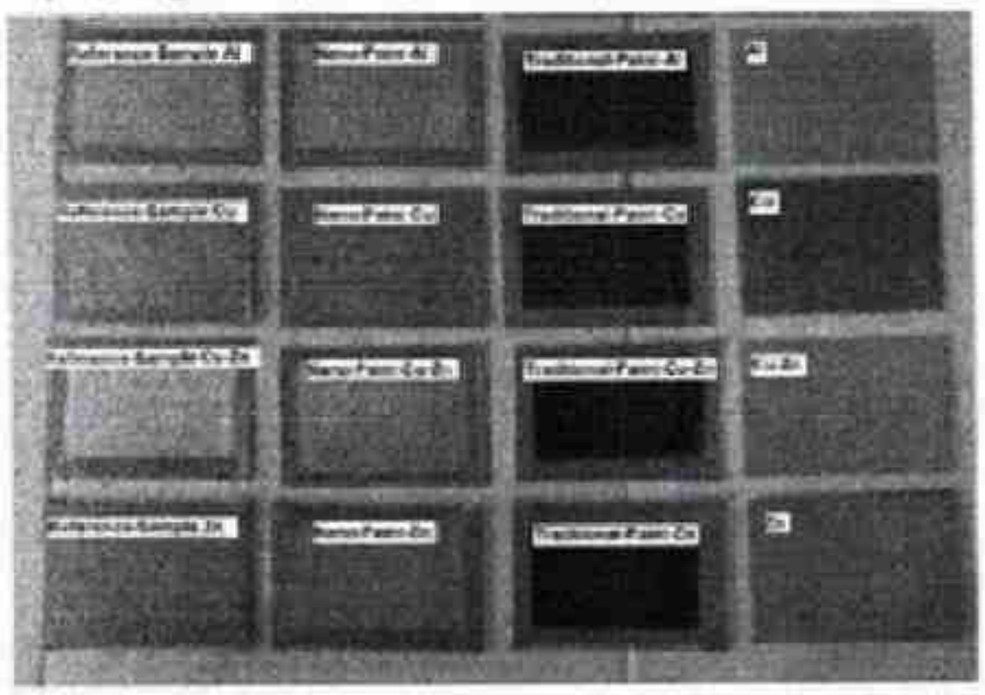
4-1- تحضير العينات: Sampels preperation

لتحسين الإلتصاق بين الطلاء والمعدن فانه يجب تحضير العينات قبل طلاؤها بشكل جيد وذلك للتخلص من أية شوائب وأكاسيد ملتصقة على سطح المعدن والتي تمنع الإلتصاق المباشر بين الطلاء والمعدن. لهذا الغرض تمت معالجة العينات من خلال ثلاثة أحواض تنظيف مختلفة ولمدة 60 ثانية لكل حوض، وبين كل حوضين تم غسيل العينات بشكل جيد بالماء المقطر. يحتوي الحوض الأول على منظف كحولي (ايثانول نقي) وذلك للتخلص من أية شوائب دهنية أو زيتية، اما الحوض الثاني فيحتوي على منظف قلوي (50%NaOH) وذلك للتخلص من بواقي الملوثات الدهنية والتي لم يتم التخلص منها بشكل كامل في المعالجة الأولى. اما الحوض الثالث فيحتوي على منظف حمضي وهو عبارة عن حمض كلور الماء الممدد بنسبة (1:1) وذلك للتخلص من اكاسيد المعادن التي قد تكون موجودة على سطح العينات. بعد غسيل العينات وبشكل جيد بالماء المقطر تم

تجفيفها مباشرة بالهواء الساخن وتم طلاؤها خشية من عودة تشكل اكاسيد المعدن ثانية وذلك بنتيجة تلامس الرطوبة الجوية بسطح المعدن.

4-2- طلاء العينات: Paint of samples

طليت العينات باستخدام جهاز رش ذو (فالة) 1.5mm وبضغط الهواء يعادل 2.5bar. تم رش العينات على الوجهين وبشكل منتظم حتى لا يحصل فرق في سماكة الطلاء بين العينات. بعد الإنتهاء من عملية الرش تم تجفيف العينات في مكان مغلق وبعيد عن الأتربة لمدة 48 ساعة. لتجنب تأثير حواف العينات والتي لم تعزل بشكل جيد، والتي تعتبر مراكز فعالة للتآكل فأنه تم عزلها بلاصق مضاد للرطوبة وجيد الألتصاق بالمعدن. لمعرفة مدى تأثر العينات مع الزمن فانه تم طلاء عينات اضافية (Reference Sample) لأستخدامها كعينات مرجعية (شكل 2).



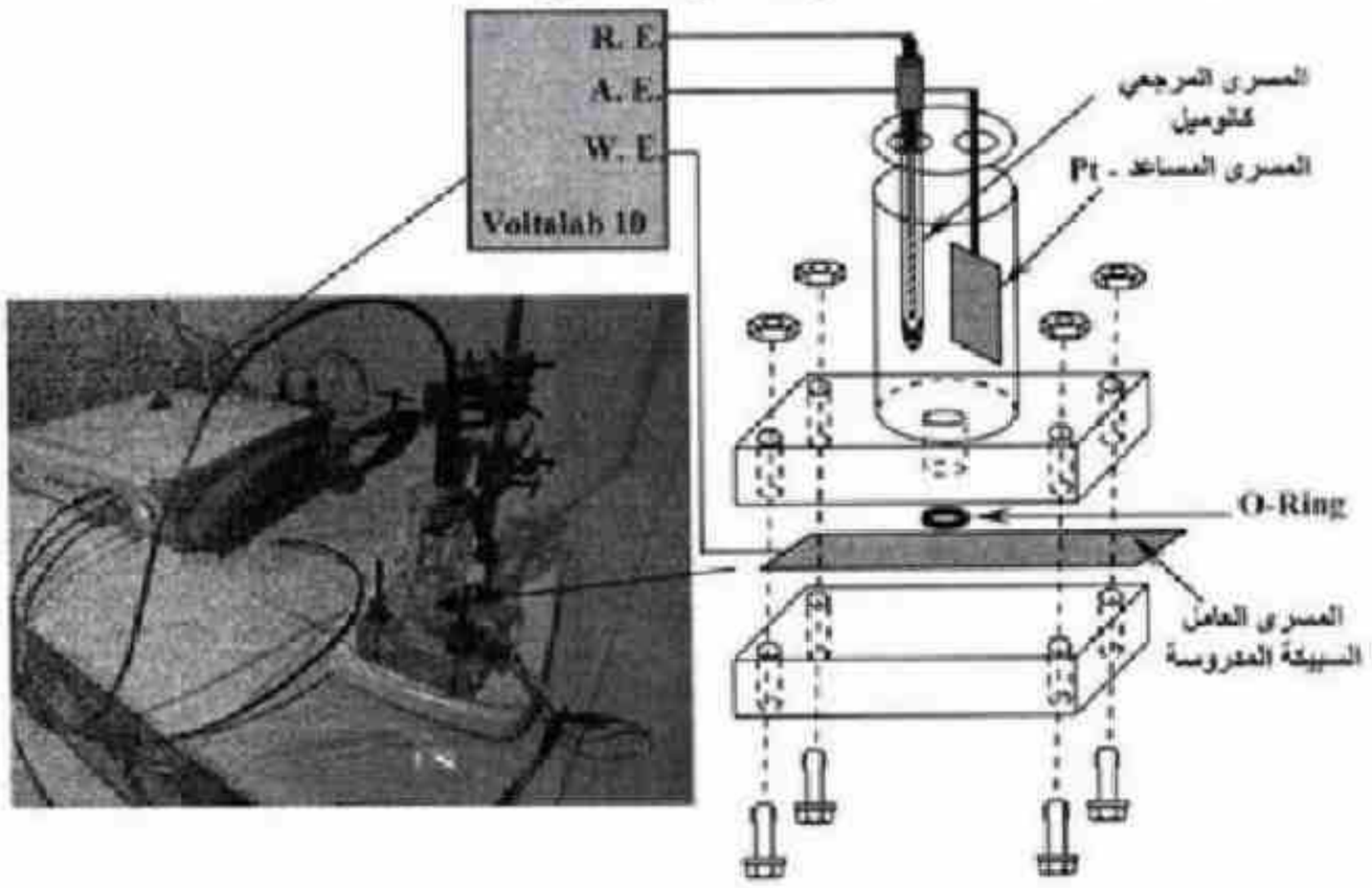
شكل (2): العينات المطلية بالطلاء التقليدي والنانومتري والعينات المرجعية

بعد تمام الجفاف تم قياس سماكة طبقة الطلاء التقليدي والنانومتري على العينات. بلغت سماكة الطبقة النانومترية ($7.98 \pm 0.5\mu m$) وسماكة الطبقة التقليدية ($21.75 \pm 0.9\mu m$).

4-3- الدراسة الكهركيميائية: Electrochemical study

تم تصنيع خلية خاصة محليا من اجل الدراسة الكهركيميائية (شكل 3). تتألف هذه الخلية من اسطوانة الأختبار حيث تحتوي بداخلها على الكهرليت الذي ستجري عليه الدراسة والمسرى المساعد (Pt) والمسرى المرجعي (SCE). يوجد

في اسفل هذه الأسطوانة فتحة تنتهي بالسبيكة التي ستتم عليها الدراسة (المسرى العامل). لمنع تسرب الكهرليت بين السبيكة والخلية، ولتحديد مساحة محددة بدقة للدراسة فأنه يتم وضع حلقة مطاطية (O-Ring) بين جسم الخلية والسبيكة المعدنية. تبلغ المساحة المحصورة لهذه الحلقة $0.785cm^2$. صنعت هذه الخلية من مواد مقاومة للمواد الكيميائية المختلفة (البلكسي غلاس).



شكل (3): الخلية الكهركيميائية – المحطة الكمونية VoltaLab 10

5- النتائج والمناقشة:

5-1- اختبار الرذاذ الملحي:

تم في هذا الإختبار تقييم مقاومة السبائك للتآكل وديمومة الحماية في الوسط المخرش. يمكن اجمال النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الجدول التالي:

الجدول (3): نتائج اختبار الرذاذ الملحي

زمن التجربة	السبيكة	عينات عيارية	طلاء تقليدي	طلاء نانومتري
24 ساعة	Al	رواسب بيضاء هلامية	لا يوجد تغير	لا يوجد تغير
	Cu	راسب أزرق مخضر	لا يوجد تغير	لا يوجد تغير
	Cu+Zn	راسب أزرق مخضر	لا يوجد تغير	لا يوجد تغير
	Zn	لا يوجد تغير	لا يوجد تغير	لا يوجد تغير

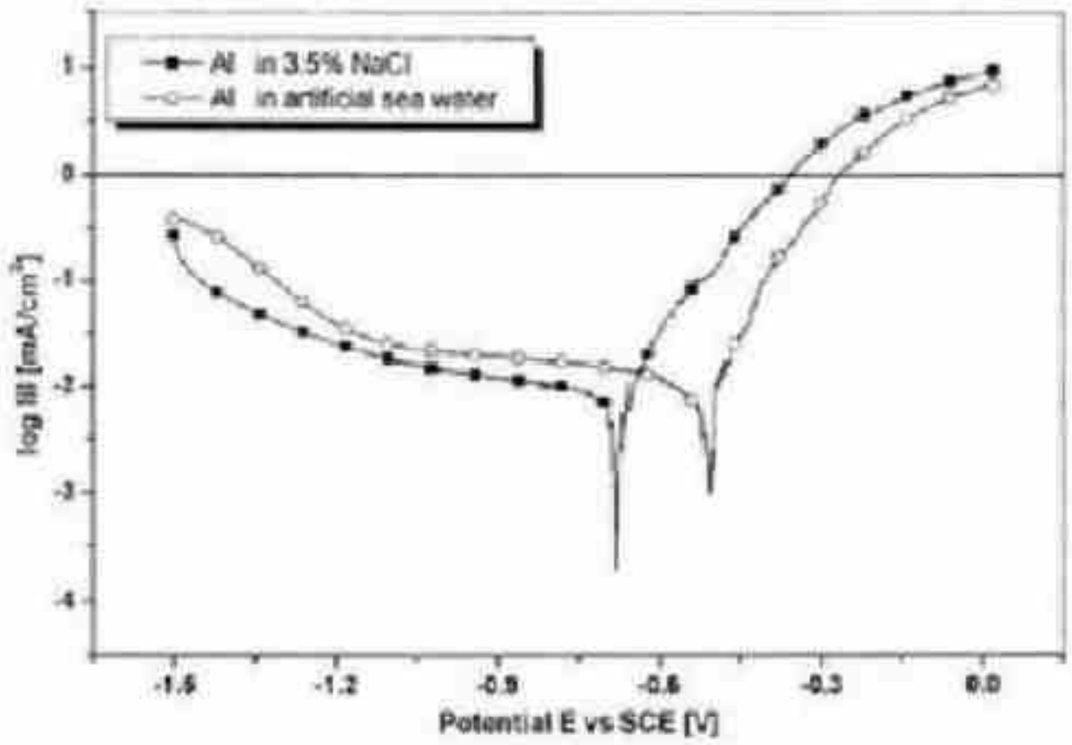
72 ساعة	Al	رواسب بيضاء شديدة	لا يوجد تغير	لا يوجد تغير
	Cu	تآكل شديد راسب أزرق مخضر	ظهور انتفاخات في طبقة الطلاء	لا يوجد تغير
	Cu+Zn	تآكل شديد راسب أزرق مخضر	ظهور انتفاخات في طبقة الطلاء	لا يوجد تغير
	Zn	رواسب بيضاء	ظهور انتفاخات في طبقة الطلاء	لا يوجد تغير
216 ساعة	Al	تآكل - ظهور ثقوب رواسب بيضاء شديدة	انتفاخات بسيطة	لا يوجد تغير
	Cu	تآكل شديد راسب أزرق مخضر	انتشار الانتفاخات في طبقة الطلاء- أوكسيد أزرق مخضر	ظهور بثور صغيرة
	Cu+Zn	تآكل شديد راسب أزرق مخضر	انتشار الانتفاخات في طبقة الطلاء- أوكسيد أزرق مخضر	ظهور بثور صغيرة
	Zn	رواسب بيضاء شديدة	انتشار الانتفاخات في طبقة الطلاء- ظهور الاوكسيد الأبيض	ظهور بثور صغيرة
360 ساعة	Al	تآكل - ظهور ثقوب رواسب بيضاء شديدة	انتشار الانتفاخات في طبقة الطلاء- ظهور الاوكسيد الأبيض	ظهور بثور صغيرة
	Cu	تآكل شديد راسب أزرق مخضر	انتفاخات في طبقة الطلاء-أكسيد أزرق مخضر	ظهور انتفاخات في طبقة الطلاء
	Cu+Zn	تآكل شديد راسب أزرق مخضر	انتفاخات في طبقة الطلاء-أكسيد أزرق مخضر	ظهور انتفاخات في طبقة الطلاء
	Zn	رواسب بيضاء شديدة	انتفاخات في طبقة الطلاء-أكسيد أبيض	ظهور انتفاخات في طبقة الطلاء

5-2- الاختبارات الكهركيميائية:

تم اجراء دراسة مقارنة لتوضيح التأثير المخرش لمياه البحر الإصطناعية على السبائك المختارة قبل الطلاء ومقارنة ذلك بمحلول ملحي وبتركيز 3.5% NaCl. لهذا الغرض تم دراسة منحنيات الاستقطاب جميع السبائك المختاره في مياه البحر الإصطناعية وفي المحلول الملحي 3.5% NaCl.

5-2-1- منحنيات الأستقطاب قبل الطلاء:

يوضح الشكل (4) منحني الأستقطاب لسبيكة الألمنيوم في المحلول الملحي ومحلول البحر الإصطناعي. يبين الشكل انزياح منحني المحلول الملحي الى القيم الأكثر سلبية.



الشكل (4): منحنيات الاستقطاب لسبيكة الألمنيوم في الماء الملحي 3.5%NaCl والمحلول الإصطناعي لمياه البحر

يظهر الجدول (4) انزياح بسيط في كمون التآكل (170.6mV) بالإتجاه الإيجابي لمياه البحر الإصطناعي. يرافق ذلك ارتفاع معدل التآكل وبشكل طفيف من 57.44µm/year الى 67.144µm/year في حالة مياه البحر الإصطناعية.

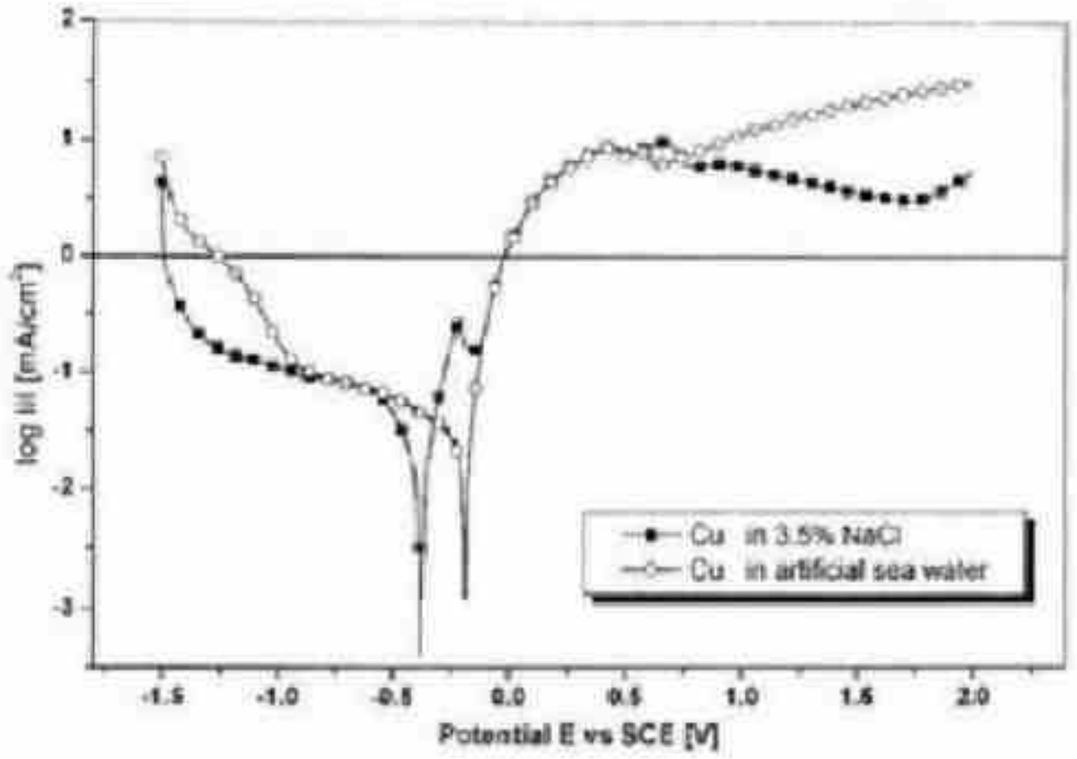
الجدول (4): نتائج استقطاب سبيكة الألمنيوم في الماء الملحي 3.5%NaCl والمحلول الإصطناعي لمياه البحر

	R_p (Kohm.cm²)	$E_{i=0}$ (mV)	CCD (µA/cm²)	CR (µm/year)
3.5% NaCl	3.85	-683.1	5.27	57.44
Artificial seawater	3.07	-512.5	6.16	67.14

يوضح الشكل (5) منحني الأستقطاب لسبيكة النحاس في المحلول الملحي والمحلول الإصطناعي لمياه البحر. تسلك هذه السبيكة نفس سلوك سبيكة الألمنيوم حيث ينزاح منحني المحلول الإصطناعي الى القيم الأكثر ايجابية.

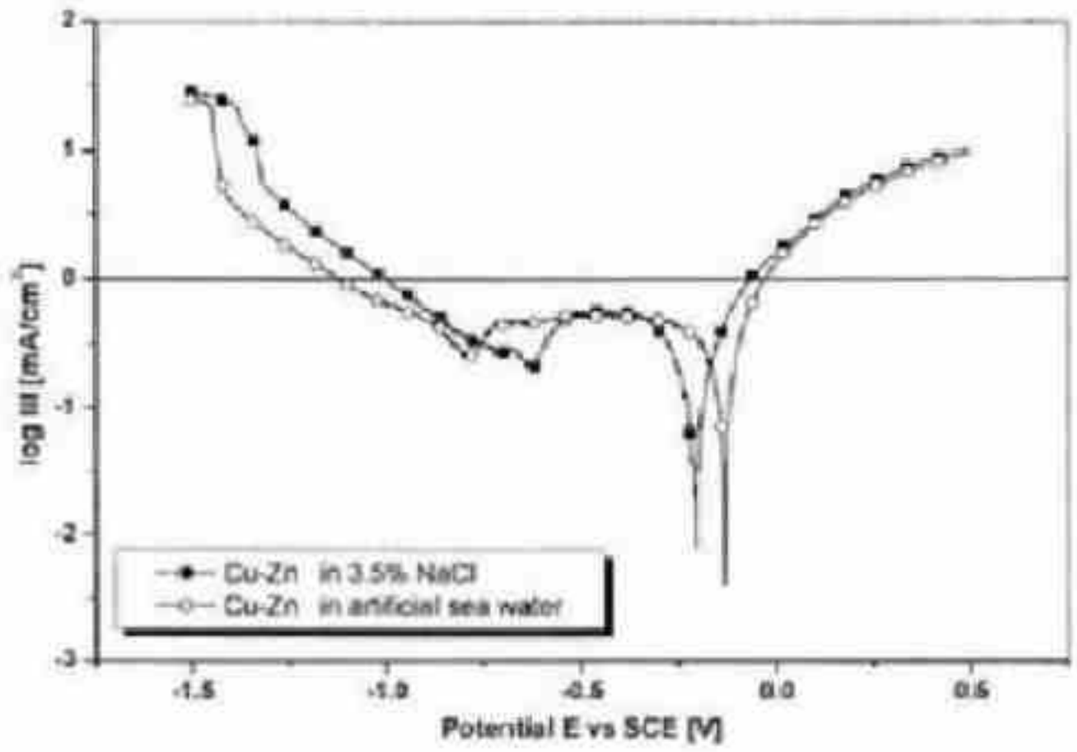
الجدول (5): نتائج استقطاب سبيكة النحاس في الماء الملحي 3.5%NaCl والمحلول الإصطناعي لمياه البحر

	R_p (Kohm.cm²)	$E_{i=0}$ (mV)	CCD (µA/cm²)	CR (µm/year)
3.5% NaCl	2.09	-378.9	17.42	202.40
Artificial seawater	1.20	-190.3	21.62	251.32



الشكل (5): منحنيات الاستقطاب لسبيكة النحاس في الماء الملحي 3.5%NaCl
والمحلول الإصطناعي لمياه البحر

يظهر الجدول (5) ان تآكل سبيكة النحاس في المحلول الملحي هو أقل وبشكل بسيط من محلول مياه البحر الإصطناعي. حيث نلاحظ ارتفاعا بسيطا في تيار التآكل عند استخدام مياه البحر الإصطناعية يرافقه انخفاضا بسيطة في مقاومة الأستقطاب.



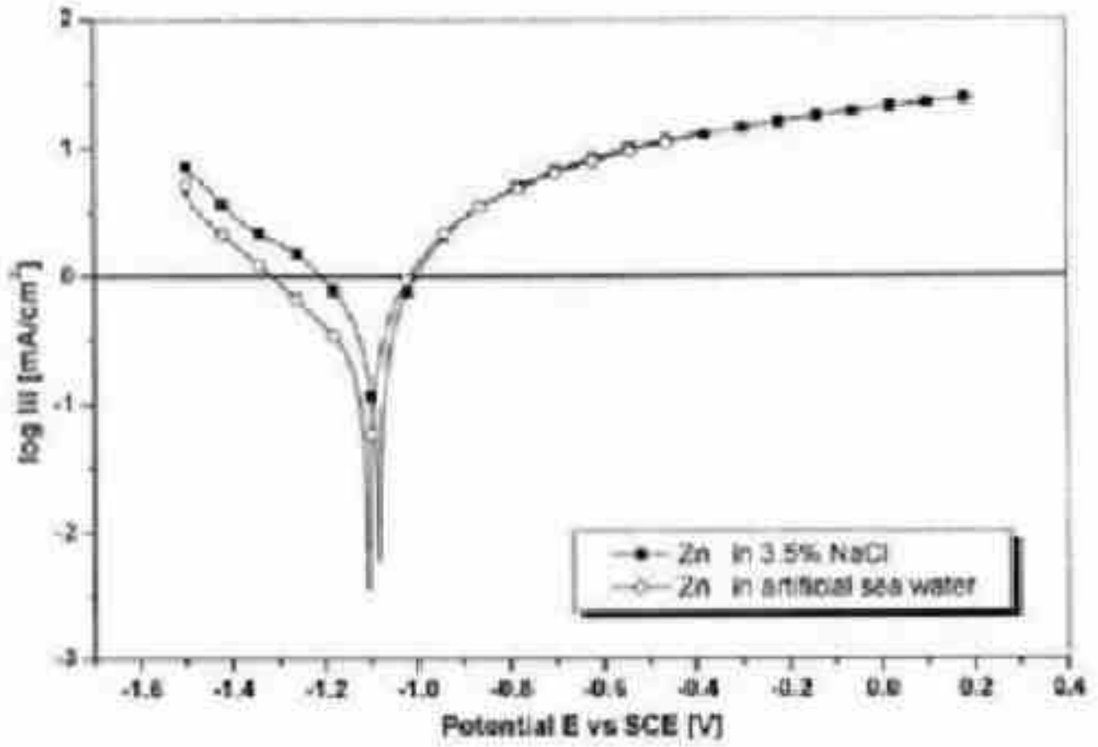
الشكل (6): منحنيات الاستقطاب لسبيكة Cu-Zn في الماء الملحي 3.5%NaCl
والمحلول الإصطناعي لمياه البحر

يبين الشكل (6) منحني الأستقطاب لسبيكة النحاس والزنك (Cu-Zn) في المحلول الملحي والمحلول الإصطناعي لمياه البحر. نلاحظ هنا نفس سلوك سبيكتي النحاس والالمنيوم حيث نلاحظ انزياحا بسيطا لمنحني محلول مياه البحر الإصطناعي الى القيم الأكثر ايجابية.

الجدول (6): نتائج استقطاب سبيكة Cu-Zn في الماء الملحي 3.5%NaCl والمحلول الإصطناعي لمياه البحر

	R_p (Kohm.cm²)	$E_{i=0}$ (mV)	CCD (μA/cm²)	CR (mm/year)
3.5% NaCl	0.198	-210.2	140.93	1.77
Artificial seawater	0.135	-134.8	176.60	2.22

يظهر الجدول (6) القيم الخاصة لسبيكة Cu-Zn. تظهر هذه السبيكة مقاومة أخفض للتآكل من سبيكتي الالمنيوم والنحاس مقابل المحلول الملحي ومياه البحر الإصطناعي. وبنفس السلوك السابق بنزاح منحني مياه البحر الإصطناعي الى القيم الأكثر ايجابيه ويكون تآكل اكبر من مياه المحلول الملحي.



الشكل (7): منحنيات الاستقطاب لسبيكة الزنك في الماء الملحي 3.5%NaCl والمحلول الإصطناعي لمياه البحر

يظهر الشكل (7) منحني الاستقطاب لسبيكة الفولاذ المطلي بالزنك Zn. نلاحظ من الشكل تطابقاً كبيراً لتآكل هذه السبيكة في المحلول الملحي ومياه البحر الإصطناعي مع انزياح طفيف جدا لمنحني المحلول الملحي الى الاتجاه الموجب.

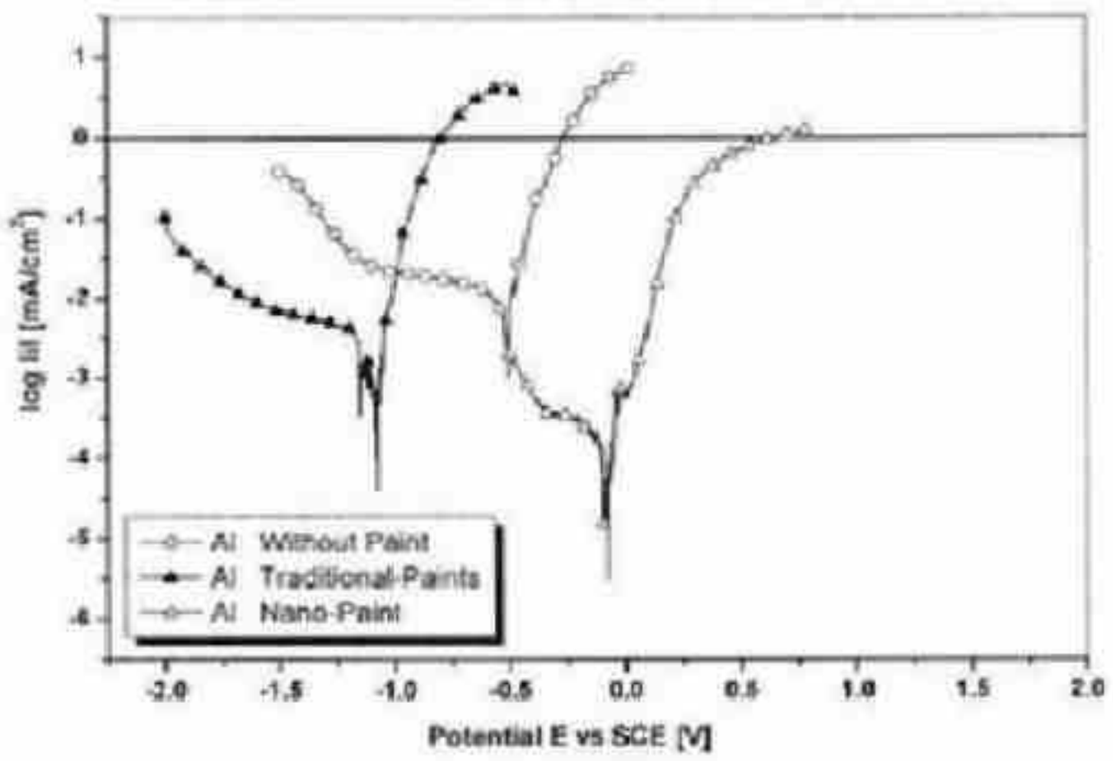
الجدول (7): نتائج استقطاب سبيكة الزنك في الماء الملحي 3.5%NaCl والمحلول الإصطناعي لمياه البحر

	R_p (Kohm.cm²)	$E_{i=0}$ (mV)	CCD (μA/cm²)	CR (mm/year)
3.5% NaCl	0.144	-1088.4	155.23	1.95
Artificial seawater	0.177	-1114.3	115.61	1.45

يبين الجدول (7) قيم التآكل لسبيكة الزنك. نلاحظ من الجدول شدة تآكل هذه السبيكة حيث يصل الى 1.95mm/year في المحلول الملحي وتنخفض قليلا في مياه البحر الإصطناعي لتصل الى 1.45 mm/year.

5-2-1- منحنيات الأستقطاب بعد الطلاء:

يظهر الشكل (8) منحني الأستقطاب لسبيكة الألمنيوم في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري. يظهر الشكل انزياح منحني الطلاء التقليدي الى القيم السلبية بينما الطلاء النانومتري الى القيم الايجابية.



الشكل (8): منحنيات الاستقطاب لسبيكة الألمنيوم في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري

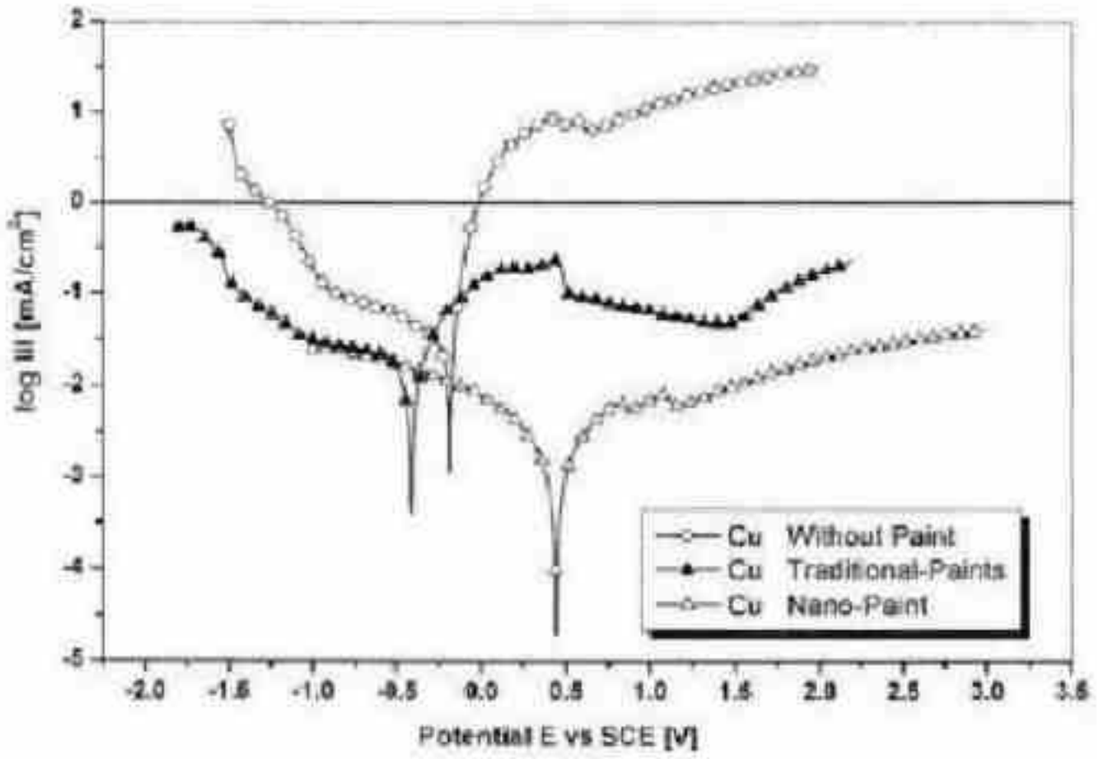
يوضح الجدول (8) انخفاضا مقبولا لتآكل هذه السبيكة عند طلاؤها بالطلاء التقليدي وانخفاضا شديدا عند الطلاء بالطلاء النانومتري. ان الطلاء النانومتري

يقاوم التآكل بمعدل 14 ضعفاً من مقاومة الطلاء التقليدي وذلك كما تظهره معدلات التآكل وتيار التآكل.

الجدول (8): نتائج استقطاب سبيكة الألمنيوم في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري

	R_p (Kohm.cm²)	$E_{i=o}$ (mV)	CCD (µA/cm²)	CR (µm/year)
Without Paint	3.07	-512.5	6.16	67.14
Traditional-Paints	8.95	-1088.4	1.31	14.37
Nano-Paint	18.01	-75.83	0.1	1.09

يظهر الشكل (9) منحني الأستقطاب لسبيكة النحاس Cu في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري. كما في حالة الالمنيوم يظهر الشكل انزياح منحني الطلاء التقليدي الى القيم السلبية بينما الطلاء النانومتري الى القيم الايجابية.

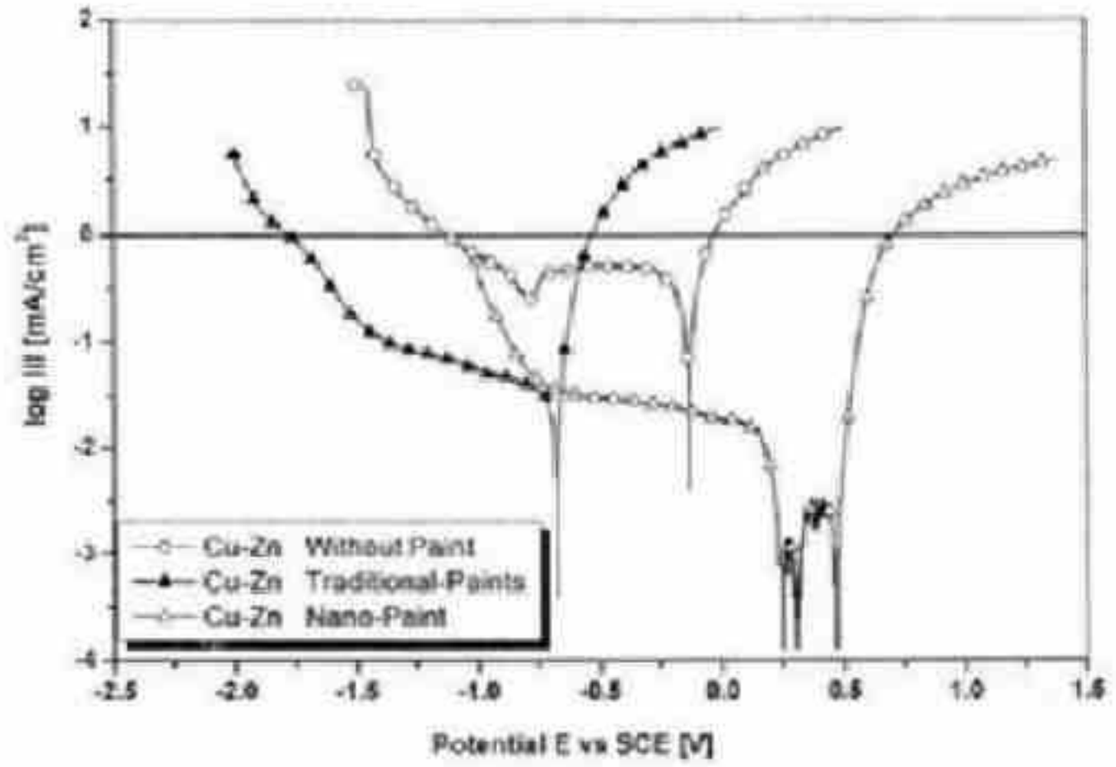


الشكل (9): منحنيات الاستقطاب لسبيكة النحاس Cu في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري

الجدول (9): نتائج استقطاب سبيكة النحاس Cu في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري

	R_p (Kohm.cm²)	$E_{i=o}$ (mV)	CCD (µA/cm²)	CR (µm/year)
Without Paint	1.20	-190.3	21.62	251.32
Traditional-Paints	3.97	-398.52	5.26	61.12
Nano-Paint	5.03	+461.19	0.567	6.59

يوضح الجدول (9) انخفاضا كبيرا لتآكل هذه السبيكة عند طلاؤها بالطلاء التقليدي وانخفاض أكبر عند الطلاء بالطلاء النانومتري. ان الطلاء النانومتري هنا لم يصل الى درجة حماية كما هو في حالة الالمنيوم، حيث ان مقاومة التآكل هنا ازدادت بقيمة عشرة أضعاف الطلاء التقليدي.



الشكل (10): منحنيات الاستقطاب لسبيكة Cu-Zn في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري

يبين الشكل (10) منحني الأستقطاب لسبيكة Cu-Zn في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري. كما في حالة الالمنيوم والنحاس يظهر الشكل انزياح منحني الطلاء التقليدي الى القيم السلبية بينما الطلاء النانومتري الى القيم الايجابية.

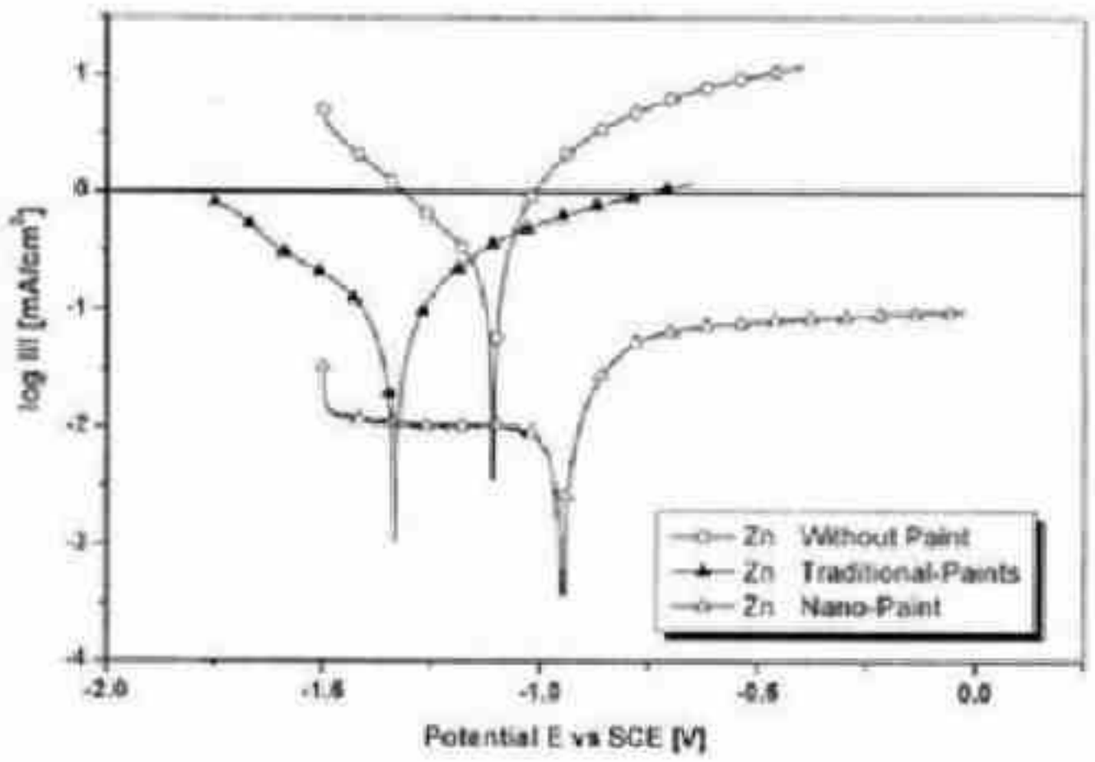
الجدول (10): نتائج استقطاب سبيكة Cu-Zn في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري

	R_p (Kohm.cm²)	$E_{i=0}$ (mV)	CCD (μA/cm²)	CR (μm/year)
Without Paint	0.135	-134.8	176.60	2220
Traditional-Paints	1.07	-682.32	20.89	262.71
Nano-Paint	4.66	+454.42	1.95	24.57

الجدول (10) يوضح انخفاضاً كبيراً لتآكل هذه السبيكة عند طلاؤها بالطلاء التقليدي وانخفاض أكبر عند الطلاء بالطلاء النانومتري. ان تيار التآكل

انخفض من 176.6µA/cm² الى 20.89µA/cm² ومن ثم الى 1.95µA/cm² عند الأنتقال من السبيكة غير المطلية الى المطلية بالطلاء التقليدي ثم الطلاء النانومتري.

يبين الشكل (11) منحني الأستقطاب لسبيكة الزنك Zn في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري. يظهر الشكل سلوك متشابه للسبائك السابقة حيث ينزاح منحني الطلاء التقليدي الى الاتجاه السالب ومنحني الطلاء النانومتري الى الاتجاه الموجب.



الشكل (11): منحنيات الاستقطاب لسبيكة الزنك في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري

يوضح الجدول (11) قيم التآكل لسبيكة الزنك حيث نلاحظ انخفاضا كبيرا لمعدل التآكل (من 1452µm/year الى 38.10µm/year) بعد استخدام الطلاء النانومتري. يرافق ذلك ارتفاع كبير في مقاومة استقطاب المعدن.

الجدول (11): نتائج استقطاب سبيكة الزنك Zn في المحلول الإصطناعي لمياه البحر قبل وبعد طلاؤها بالطلاء التقليدي والنانومتري

	R_p (Kohm.cm²)	$E_{i=0}$ (mV)	CCD (µA/cm²)	CR (µm/year)
Without Paint	0.177	-1114.3	115.61	1452
Traditional-Paints	0.981	-1340.7	23.38	294.02
Nano-Paint	6.13	-957.74	3.03	38.10

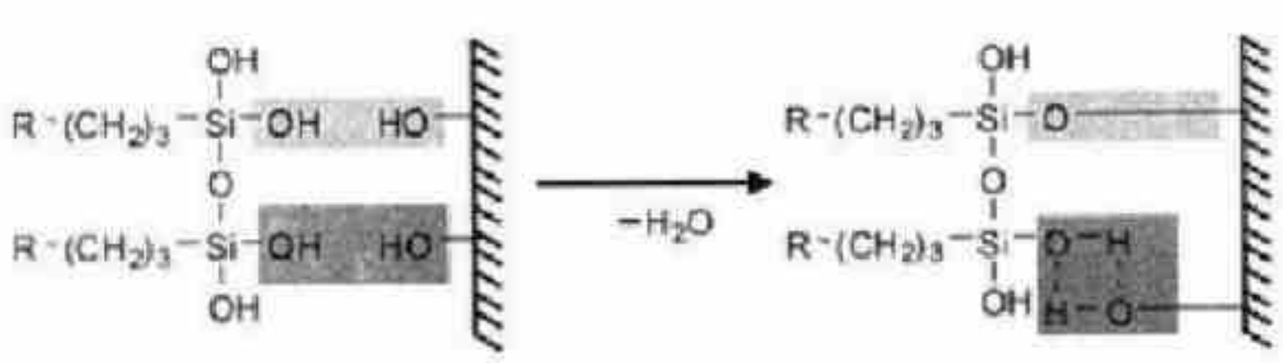
6- الاستنتاجات و التوصيات:

- ابدى الطلاء النانومتري سماكة أقل، ومظهر أفضل، ومقاومة وديمومة اعلى للتآكل من الطلاء التقليدي وذلك بنتيجة أختبار الرذاذ الملحيي.

- ان معدل تآكل السبائك الثلاث الأولى (Al, Cu, Cu+Zn) في مياه البحر الإصطناعية أكبر وبشكل طفيف من المحلول الملحي 3.5%NaCl ويمكن ان يعود ذلك الى ان معدل التآكل غير كافي لتغيير pH الوسط والوصول به الى القيمة التي يحتاجها لتشكيل الرواسب الجيرية.

- بعد استخدام الطلاء التقليدي ينخفض معدل التآكل بشكل كبير على الرغم من انزياح كمون التآكل الى القيم الأكثر سلبية والذي يمكن ان يعلل بنتيجة انحلال بعض المواد الفعالة الموجودة في الطلاء (كأوكسيد الزنك مثلا) وهو الذي اكسب الكمون الإجمالي قيمة أكثر سلبية.

- انخفاض كبير جدا في معدل التآكل عند استخدام الطلاء النانومتري ويعود ذلك الى انخفاض مسامية هذا الطلاء والى الالتصاق الجيد بالمعدن. ان انزياح كمون التآكل الى الجهة الأكثر ايجابية يعبر عن الحجز الجيد والمسامية المنخفضة لهذه الطلاءات وذلك بسبب تشكل الروابط (Si-O-Me) بين الطلاء والمعدن حسب الشكل التالي (شكل 12).



شكل (12): الروابط بين الطلاء والمعدن

- بالرغم من المقاومة العالية لهذا الطلاء النانومتري، ولكن لم تصل درجة الحماية للحد الذي كان متوقع منها، يمكن ان يعلل ذلك للمقاومة الضعيفة للبولي اوريثان (أساس هذا الطلاء) لحمض الخل. تم تزويد الشركة الألمانية المصنعة لهذا الطلاء

بهذه النتائج حيث سيتم اجراء التعديل اللازم بزيادة تركيز المواد غير العضوية (جسيمات السيلكا) أو بتغيير مادة البوليمر وهو ما سيتم دراسه تأثيره لاحقاً.

References

[1] ASTM D 1141 – 98., **Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**, United States, 3 pages

[2] MÖLLER, H., BOSHOFF, E.T., FRONEMAN, H., 2006 - **The corrosion behaviour of a low carbon steel in natural and synthetic seawaters**. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 106, South African, 585 - 592.

[3] SALEH, A. A., ANEES, U. M., 2008 - **Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloys**. *Desalination*, 228, Saudi Arabia, 61 - 67.

[4] YONGCHUN, C., SHUXUE, Z., HAIHUA, Y., GUANGXIN, G., LIMIN, W., 2004 - **Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, China, 370 - 378.

[5] GUODONG, C., SHUXUE, Z., GUANGXIN, G., HAIHUA, Y., LIMIN, W., 2005 - **Effects of surface properties of colloidal silica particles on redispersibility and properties of acrylic-based polyurethane/silica composites.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, China, 339 - 350.

[6] WAGNER, G., 2002 - **Anorganisch-organische Hybrid-Beschichtungen.** *Nanotechmologie*, 56, Germany, 36 - 40.

Corrosion Protection of non-steel alloys from marine environment by using hybrid nano coatings

Mazen Azizi
Dept. of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering,
University of Aleppo

Abstract

Inorganic-organic hybrid coatings have attracted researchers interest in the recent years since the combined performance was derived from organic and inorganic groups. The advantage of hybrid sol-gel conversion coatings is attributed to tailorable chemical structure design, creating a way to develop long-live, environmentally compliant coating for protection of steel and non-steel alloys.

Seawater is inherently chemically aggressive, and therefore, construction materials used in seawater should be protected effectively from corrosion.

The aim of this study is to apply new hybrid nano-coatings on non-steel alloys for corrosion protection in the aggressive seawater environment and comparison between the behavior of this coating and a local traditional paint.

In this study four different non-steel alloys; Aluminum, Copper, Brass (Cu+Zn) and Steel coated with Zinc where coated using the new hybrid nano-coatings and the traditional paint to compare their corrosion behavior.

The process of corrosion was studied through the use of artificial solution similar in chemical composition to sea water (artificial sea water) and by ensuring an atmosphere similar to the marine environment, in addition to the Electrochemical study.

The results proved that by using hybrid nano-coatings can get high corrosion protection when applied to all studied non-steel alloys.

Key words: hybrid nano-coatings, seawater corrosion, artificial seawater, electrochemical corrosion.

Received //2011
Accepted //2011