الجمهورية العربية السورية
جامعة دمشق
كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية
قسم هندسة التصميم الميكانيكي

الحد من التآكل الفيزيا–كيميائي والحيوي في هياكل السفن البحرية باستخدام تقانة النانو

دراسة أُعدت لنيل درجة الدكتوراه في هندسة التصميم الميكانيكي
اختصاص "علم المواد وهندستها"

إعداد المهندس: عمار محسن زهور

المشرف المشارك
أ.د. علي محمد علي
(جامعة طرطوس)

المشرف العلمي
أ.د. محمد علي سلامة
(جامعة دمشق)

عام: (1447 هـ/ 2025 م)

كلمة الشكر

(وَاشْكُرُوا نِعْمَةَ اللَّهِ إِن كُنتُمْ إِيَّاهُ تَعْبُدُونَ)

أحمد الله عز وجل على أن يسر لي الانتهاء من هذا البحث، وأتوجه بخـــالص الشـــكر والتقدير إلى الأيادي الكريمة وأصحاب الفضل في، الـذين لم يبخلوا بأي جهدٍ من علمهم ووقتـهم الثمين لإنجاح هذا البحث، حتـى أنجز علـى هـذا النحو، وأخص بالذكر الأستاذ الدكتور محمد علي سلامة والأستاذ الدكتور علي محمد علي.

ويسرني تقديم خالص الشكر والامتنان للكادر التدريسي في قسم التصميم الميكانيكي في جامعة دمشق الذين يرجع لهم الفضل بعد الله عز وجل في تلقيني العلوم، كما أقدم الشكر والتقدير لرئيس القسم وعميد كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية على جهودهم الطيبة المباركة لتوفيرهم وتسـهيلهم الخدمات العلمية ومسـاعدتهم في إنجاز هذا البحث، كما أتقدم بجزيل الشـكر إلى السادة أعضـاء لجنة الحكم الموقرة، والزملاء في مركز البحوث على مساعدتي في إجراء التجارب، وفي النهاية أوجه شكري وتقديري واحترامي لكل من ساهم في إنجاح هذا البحث.

تعهد وتصريح بالملكية الفكرية

أنا الموقع أدناه أصرح بعلمي الكامل وقبولي أن كل ما قد ينتج عن هذا البحث والأطروحة التي تحمل العنوان: " **الحد من التآكل الفيزيا–كيميائي والحيوي في هياكل السفن البحرية باستخدام تقانة النانو** "

1. هو ملكية فكرية ومالية لجامعة دمشق حصراً، وأنني ألتزم بأخذ موافقة الجامعة في حال رغبتي بنشر هذا البحث أو الأطروحة أو جزء منها نصاً أو مضموناً خارج إطار الجامعة (من دور نشر أو مكتبات أو مواقع إلكترونية أو غيرها من وسائل النشر).

2. لا يوجد أي جزء من هذه الأطروحة أقتبس من عمل علمي آخر أو أنجز للحصول على شهادة آخرى في جامعة دمشق أو آية جامعة أو معهد تعليمي داخل الجمهورية العربية السوريَة أو خارجها.

م. عمار محسن زهور

جدول المحتويات

فهرس البحث	V
فهرس الأشكال	VIII
فهرس الجداول	XII
جدول الاختصارات والمصطلحات الواردة في البحث	XIII
جدول الرموز وواحدات القياس المستخدمة في البحث	XIV
الملخص باللغة العربية	1
الملخص باللغة الإنكليزية (abstract)	2
الفصل الأول: مقدمة عامة	3
1-1) مقدمة.	4
الفصل الثاني: المشكلة العلمية ومبررات واهداف البحث والدراسات المرجعية.	7
2-1) المشكلة العلمية في البحث.	8
2-2) مبررات البحث.	9
2-3) أهداف البحث.	12
2-4) الدراسات المرجعية.	13
الفصل الثالث: المواد النانوية والفولاذ الانشائي المستخدمين والتآكل الكيميائي للفولاذ.	17
3-1) المواد النانوية	18
3-1-1) أهمية المواد النانوية المستخدمة في البحث لحماية المعادن والسبائك من التآكل.	20
3-1-2) مسحوق الألمنيوم النانوي.	20
3-1-3) مسحوق الزنك النانوي.	22
3-1-4) مسحوق النحاس النانوي.	23
3-1-5) تأثير الجسيمات النانوية على التركيب البنيوي للطلاءات.	25
3-2) الفولاذ الانشائي	25
3-2-1) اختبار الشد للفولاذ الانشائي.	27
3-3) التآكل.	29
3-4) أنواع التآكل في البيئة البحرية.	30

3-4-1) التآكل العام (المنتظم) Uniform Corrosion.	31
3-4-2) التآكل الموضعي Localized Corrosion.	32
3-4-3) التآكل الغلفاني Galvanic Corrosion.	34
3-4-4) التآكل الإجهادي التشققي Stress corrosion cracking.	36
3-4-5) التآكل المكروبي (الجرثومي)microbial corrosion .	37
3-5) العوامل المؤثرة في تآكل السفن والقوارب البحرية.	39
3-5-1) درجة الملوحة.	39
3-5-2) درجة الحرارة.	40
3-5-3) التلوث.	41
2-5-4) العوامل الميكانيكية.	42
3-6) تقنيات قياس مقاومة التآكل (Corrosion Resistance)	42
3-6-1) تقنية الجهد الديناميكي (Dynamic Voltammetry).	42
3-6-2) تقنية مقاومة الاستقطاب الخطية (Linear Polarization Resistance) .	43
3-6-4) سرعة التآكل حسب الكتلة المفقودة.	45
3-6-3) تقنية استقراء تافل (Tafel Extrapolation Method) .	45
3-7) آليات وتقنيات الحماية من التآكل:	46
3-7-1) الحماية الميكانيكية والهيكلية.	46
3-7-2) الحماية الكاثودية أو الآنودية.	47
3-7-3) أنظمة الطلاء الواقية.	48
3-7-4) تقنيات التفتيش والصيانة الاستباقية.	50
الفصل الرابع: تطبيقات تكنولوجيا النانو والمنظومات المستعملة وتحضير العينات	51
4-1) مقدمة.	52
4-2) تطبيقات تكنولوجيا النانو	52
4-3) الخواص الميكانيكية والتركيب الكيميائي للركيزة ST52-3 المستخدمة في هذا البحث.	53
4-3-1) سبيكة الفولاذ الإنشائي ST52-3.	53
4-4) المنظومات والأجهزة المستعملة لتمثيل البيئة البحرية.	57
4-4-1) منظومة تمثيل البيئة البحرية.	57
4-4-2) وسط التآكل.	58

4-5) الأغلفة (الطلاءات) المستخدمة والأجهزة المستعملة لتوصيفها.	58
4-5-1) المواد الداخلة في تحضير الأغلفة (الطلاءات).	58
4-5-2) جهاز قياس القساوة الميكروية.	64
4-5-3) المجاهر والأجهزة المستخدمة.	65
4-5-3-1) المجهر الضوئي.	65
4-5-3-2) المجهر الإلكتروني(SEM) .	65
4-5-4) مطيافية EDX:التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة.	67
4-6) الطلاءات الحاوية على مواد نانوية.	69
4-6-1) طرائق تحضير الطلاءات الحاوية على مواد نانوية.	69
4-7) تحضير العينات.	71
4-7-1) خطوات تحضير العينات النهائية مع ترميزها.	73
الفصل الخامس: العمل التجريبي.	75
5-1) مقدمة.	76
5-2) نتائج اختبارت الشد للعينات المحضرة من الزوايا الفولاذية.	76
5-3) تحضير الطلاءات الحاوية على مواد نانوية (زنك – نحاس – ألمنيوم).	79
5-4) دراسة الخواص السطحية لأنواع الطلاءات النانوية المُوضَّعة على الفولاذ ST52-3 المسُتخدم في إنشاء هياكل السُفن.	93
5-4-1) دراسة سطح العينات باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX.	93
5-4-2) اختبار القساوة الميكروية.	101
5-4-3) اختبار سماكة طبقة الطلاء.	103
5-4-4) حساب معدل التآكل للعينات.	103
5-5) مناقشة النتائج.	106
الفصل السادس: الاستنتاجات والتوصيات	109
6-1) الاستنتاجات.	110
6-2) التوصيات.	112
6-3) الخاتمة.	112
المراجع.	113

قائمة الأشكال

الشكل (1–1). تآكل معدن هياكل السفن وتراكم الأشنيات والحشف على هذه الهياكل.	5
الشكل (1–2). تأثير الطلاءات التي تحتوي على الرصاص في هياكل السفن البحرية.	6
الشكل (2–1). غلاف مضاد للحشف.	14
الشكل (3–1). مسحوق الألمنيوم النانوي المستخدم.	21
الشكل (3–2). مسحوق الزنك النانوي من إنتاج شركة Segma Aldrich.	22
الشكل (3–3). مسحوق الزنك النانوي.	24
الشكل (3–4). منحنى الإجهاد–الإنفعال لسبيكة فولاذية.	28
الشكل (3–5) التآكل الكيميائي للمعادن في محلول مائي. تحدث الأكسدة في موقع القطب الموجب، حيث يكون تركيز الأكسجين في المحلول منخفضاً.	30
شكل (3–6). تآكل عام في هيكل سفينة.	31
الشكل (3–7). أنواع التآكل الموضعي.	33
الشكل (3–8). حُفر ناتجة عن التآكل الموضعي في هيكل معدني لسفينة.	36
الشكل (3–9). التشقق الناتج عن التآكل الإجهادي في هيكل معدني.	36
الشكل (3–10). تآكل التعب fatigue corrosion .	37
الشكل (3-11). التآكل المكروبي.	38
الشكل (3–12). التآكل بفعل البكتيريا في أنابيب على متن سفينة.	38
الشكل (3–13). تأثير الملوحة على التآكل في السفن البحرية.	39
الشكل (3–14). تأثير درجة الحرارة قي تآكل المعادن البحرية.	40
الشكل (3–15). تسريع عملية تآكل السفن والقوارب نتيجةً للتلوث البيئي.	41
الشكل (3–16). كمون الاستقطاب مع التيار.	44
الشكل (3–17). منحني الاستقطاب وثوابت تافل β_a ،β_c.	44
الشكل (3–18). منحني الاستقطاب ومنحنيات تافل.	45
الشكل (3–19). رسم بياني يوضح معدل تآكل أقل في السفن التي تتبع نمط تصاميم انسيابية حديثة مقارنة بالسفن التقليدية.	47
الشكل (3–20). مقارنة بين استهلاك أنودات التضحية وأنظمة الحماية الكاثودية بالتأثير الحالي (ICCP)خلال فترة تشغيل مدتها10 سنوات.	48
الشكل (3–21). أنواع الطلاءات العضوية وخواصها.	50
الشكل (4–1). a.الحوض البلاستيكي قبل ملئه بمياه البحر. b. الحوض مغمور بالماء مع المراوح وتعليق العينات فيه.	55
الشكل (4–2). الأكيدات المُستخدمة في البحث.	56
الشكل (4–3). القطران المُستخدم في البحث.	57
الشكل (4–4). الأيبوكسي المُستخدم في البحث.	58
الشكل (4–5). a– المُذيب العضوي المُستخدم (التنر) b– المواد النانوية المُستخدمة (Zn, Cu, Al).	60
الشكل (4–6). a– الميزان الميلي غرامي المُستعمل لوزن مكونات الطلاء. b– الخلاط المُستخدم لخلط الطلاء.	62

الشكل (4–7). a) جهاز قياس القساوة الميكروية نوع Galileo. b) أثر الهرم والقطرين d1. d2	62
الشكل (4–8). صورة للمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) .	64
الشكل (4–9). صورة لإحدى العينات ملتقطة بالمجهر الماسح الإلكتروني SEM.	64
الشكل (4–10). يبين جهاز SEM المستخدم في البحث ويركب عليه جهاز EDX والمتواجد في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.	65
الشكل (4–11). الرسم البياني لطيف EDX.	67
الشكل (4–12). بخّ العينات بالهواء المضغوط.	71
الشكل (4–13). a– زوايا من الفولاذ (ST52-3) قبل اقتطاع عينات اختبار على الشد منها. b– قص الزوايا المتبقية من أجل صقلها وتحضيرها لاختبار الطلي. c– عينات اختبار الشد المُحضرة من هذه الزوايا.	72
الشكل (4–14). a– العينة بعد الطلاء. b– العينة بعد التجفيف لمدة 7–10 أيام وظهور الرمز عليها. c– الضاغط المُستخدم لبخ العينات.	73
الشكل (4–15). العينات بعد قصها وصقلها وترميزها لمعرفة الطلاء المغلفة فيه بعد الطلاء.	74
الشكل (5–1). آلة الشد TINUS OLSEN TESTING MACHINES.	72
الشكل (5–2). a– العينات المحضرة من الزوايا، والتي تم إجراء اختبار الشد عليها المجموعة (1). b– العينات المحضرة من الزوايا، والتي تم إجراء اختبار الشد عليها المجوعة (2). c,d– العينات بعد اجراء اختبار الشد عليها.	72
الشكل (5–3). المخطط المُتّبع لتحضير أنواع الطلاءات.	79
الشكل (5–4). أنواع الطلاءات المُحضّرة حسب طريقة التصنيع.	80
الشكل (5–5). مخطط a– عملية تحضير الطلاء. b– عملية تهيئته قبل البخ في المرحلة الثانية.	81
الشكل (5–6). توزيع خلطات الطلاء على العينات.	82
الشكل (5–7). العينات بعد الطلاء وعملية التجفيف.	82
الشكل (5–8). تعليق العينات في الحوض بعد عملية البخ والتجفيف.	83
الشكل (5–9). العينة المرجعية من الفولاذ الإنشائي ST52–3 بدون طلاء والغمر a– مدة ثمانية أيام. b– مدة 18 يوم.	83
الشكل (5–10). مظهر العينات ومراكز (أنوية) التآكل الواضحة عليها بعد أسبوع من الغمر بمحلول التآكل.	84
الشكل (5–11). مظهر العينات ومناطق التآكل الواضحة عليها بعد 18 يوم من الغمر بالوسط الآكال.	85
الشكل (5–12). مظهر العينات ومراكز (أنوية) التآكل الواضحة عليها بعد 31 يوم من الغمر بالوسط الآكال.	86
الشكل (5–13). العينة المرجعية من الفولاذ الإنشائي ST52–3 بدون طلاء والغمر مدة 31 يوم في الوسط الآكال.	87
الشكل (5–14). مظهر العينات ومراكز (أنوية) التآكل الواضحة عليها بعد 30 يوم من الغمر بالوسط الآكال.	88
الشكل (5–15). العينة المرجعية من الفولاذ الإنشائي ST52-3 بدون طلاء والغمر مدة 30 يوم في الوسط الآكال.	89
الشكل (5–16). مظهر العينات ومراكز (أنوية) التآكل الواضحة عليها بعد 25 يوم من الغمر بالوسط الآكال.	90
الشكل (5–17). العينة المرجعية من الفولاذ ST52-3 بدون طلاء والغمر لمدة 25 يوم في الوسط الآكال.	91
الشكل (5–18). مظهر العينات والتآكل الحاصل بها بعد 50 يوم من الغمر بالوسط الآكال.	92
الشكل (5–19). العينات بعد تنظيفها وقصها لإجراء الاختبار.	93

الشكل (5-20). الشكل الخارجي للعينة رقم (2) بعد الطلاء.	93
الشكل (5-21). صورة مجهرية SEM لسطح العينة المطلية رقم (2).	94
الشكل (5-22). توزع العناصر في العينة رقم (2).	95
الشكل (5-23). تحليل EDX لمناطق مختلفة من سطح العينة المطلية رقم (2).	95
الشكل (5-24). الشكل الخارجي للعينة بعد الطلاء رقم (7).	96
الشكل (5-25). صورة مجهرية SEM لسطح العينة المطلية رقم (7).	96
الشكل (5-26). توزع العناصر في العينة رقم (7).	97
الشكل (5-27). تحليل EDX لمناطق مختلفة من سطح العينة المطلية رقم (7).	98
الشكل (5-28). الشكل الخارجي للعينة بعد الطلاء رقم (9).	98
الشكل (5-29). صورة مجهرية SEM لسطح العينة المطلية رقم (9).	99
الشكل (5-30). توزع العناصر في العينة رقم (9).	100
الشكل (5-31). توزع ذرات الألمنيوم في العينة رقم (9).	100
الشكل (5-32). توزع ذرات الزنك في العينة رقم (9).	100
الشكل (5-33). تحليل EDX لمناطق مختلفة من سطح العينة المطلية رقم (9).	101
الشكل (5-34). الأثر المبين على العينة بالمجهر الضوئي خلال قياس القساوة الميكروية.	102
الشكل (5-35). جهاز قياس سماكة طبقة الطلاء.	103
الشكل (5-36). العينات الموضوعة في الماء المقطر وحمض الكبريت.	104
الشكل (5-37). شكل بعض العينات بعد عملية التجفيف من الماء المقطر وحمض الكبريت.	104

قائمة الجداول

الجدول (3-1). خواص المواد النانوية.	19
الجدول (3-2). التركيب الكيميائي لبعض أنواع الفولاذ المستخدم في بناء السفن (%).	26
الجدول (3-3). التركيب الكيميائي لثلاث أنواع من الفولاذ (%).	26
الجدول (3-4). سلسلة القوة المحركة الكهربائية القياسية (EMF) .	35
الجدول (3-5). ميّزات أنواع الطلاءات المستخدمة.	49
الجدول (4-1). التركيب الكيميائي للفولاذ الإنشائي ST52-3.	54
الجدول (4-2). بعض الخواص الميكانيكية للفولاذ ST52-3	54
الجدول (4-3). مقارنة مواصفات الطلاءات البحرية الرئيسية	59
الجدول (4-4). مواصفات مسوق الألمنيوم النانوي من إنتاج شركة Segma Aldrich المستخدم.	60
الجدول (4-5). مواصفات مسوق الزنك النانوي من إنتاج شركة Segma Aldrich المستخدم.	61
الجدول (4-6). مواصفات مسحوق النحاس النانوي من إنتاج شركة Segma Aldrich المستخدم.	61
الجدول (4-7). أبعاد العينات المحضرة.	72
الجدول (5-1). ترميز عينات اختبار الشد.	78
الجدول (5-2). نتائج اختبارات الشد للعينات المحضرة من الزوايا الفولاذية	78
الجدول (5-3). تركيب خلطات الطلاء حسب وزن المواد لتحضير 100 غرام من الطلاء لكل خلطة.	80
الجدول (5-4). تركيب خلطات الطلاء (المرحلة الثالثة) حسب وزن المواد لتحضير(99-109) غرام من الطلاء لكل خلطة.	89
الجدول (5-5). نتائج اختبار القساوة الميكروية.	102
الجدول (5-6). تركيب العينات ومعدل التآكل وفقدان الوزن الحاصل.	105
الجدول (5-7). تركيب الطلاءات التي أبدت مقاومة تآكل ممتازة.	107
الجدول (5-8). تعليل وجود مكونات الطلاء مقارنةً مع نتائج تحليل EDX.	108

جدول الاختصارات الواردة في البحث

الرمز	باللغة الإنكليزية	باللغة العربية
SEM	Scanning Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح
EDX	Energy-Dispersive X-Ray spectroscopy	التحليل الطيفي المشتت لطاقة الاشعة السينية
------	Quenching, Thermos	المعالج بالسقاية والإرجاع
TMCP	Thermo-Mechanical Controlled Process	الفولاذ المعالج بالتحكم الميكانيكي والحراري
HR	Hot Rolled	الفولاذ المدرفل على الساخن
P/M	Powder Metallurgy	تعدين المساحيق
GOM	Grain Orientation Maps	خرائط انتشار اتجاه الحبيبات
EMF	Electro Motive Forc	القوة الدافعة الكهربائية
MIC	Microbiologically Influenced Corrosion	التآكل البكتيري
-----	Thermosetting Plastics	اللدائن المُصلّبة بالحرارة
------	Tafel Extrapolation Method	تقنية استقراء تافل
XRD	X-Ray Diffraction	انعراج الأشعة السينية
-----	Ultrasound Testing	الأمواج فوق الصوتية
-----	Eddy Current	التيارات الدوامة
-----	X-ray	التصوير الشعاعي
PVD	Physical Vapor Deposition	التوضيع الفيزيائي للبخار
CVD	Chemical Vapor Deposition	التوضيع الكيميائي للبخار
SAMs	Self-Assembled Monolayers -	الطبقات الأحادية ذاتية التجميع
-----	Anti-Scratch & Wear Resistance	مقاومة الحت والخدش
-----	Air Compressing Spray	البخ بالهواء المضغوط
-----	Electrostatic Spray	الرش الكهروستاتيكي
-----	Barrier Protection	الحماية الحاجزية
-----	Anti-Fouling	منع الترسبات البحرية
-----	Hydrophobic Surfaces	الأسطح الكارهة للماء

جدول الرموز والمصطلحات و واحدات القياس المستخدمة في البحث

الرمز	المصطلح	واحدة القياس
σ	إجهاد هندسي	Pa
P	الحمل المطبق على العينة	N
A_0	مساحة المقطع الأولي	m^2
ε	الانفعال الهندسي	---
σ_y	حد الخضوع	Pa
σ_u	إجهاد الشد الأعظم	Pa
σ_f	إجهاد الانهيار (الكسر)	Pa
I_{corr}	كثافة تيار التآكل	A/cm^2
t	الزمن	s
d	الكثافة	g/cm^3
$\Delta E_{applied}$	فرق الكمون المطبق	V
$\Delta I_{applied}$	فرق التيار المطبق	A
β_a	ثابت تافل وهو ميل مماس منحني تافل المصعدي (anodic)	V
β_c	ثابت تافل وهو ميل مماس منحني تافل المهبطي (cathodic)	V
Θ	الزاوية بين الحزمة الواردة والسطح العاكس	°
d	المسافة بين مستويين بلوريين	nm
λ	طول موجة الأشعة السينية	nm
$FWHM$	العرض الكامل لمنتصف النبضة (القمة) الأعظمية	----
T	درجة الحرارة	°C
E	معامل يونغ	Pa
HV	القساوة المقاسة للطلاء	HV
E_{corr}	كمون التآكل	V
i_{corr}	تيار التآكل	A
I_{corr}	كثافة تيار التآكل	A/cm^2
Rp	مقاومة التآكل	Ohm
C.Rate	معدل التآكل	mm/y_r
Ew	الوزن المكافئ	M/n
I/S	كثافة تيار التآكل	A/cm^2
S	مساحة سطح العينة	cm^2

الملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تطوير طلاءات واقية من القطران الممزوج بمواد نانوية لتعزيز مقاومة تآكل الفولاذ الإنشائي ST52-3 المستخدم في القوارب وهياكل السفن البحرية. اعتمد المنهج التجريبي في تحضير طلاءات حاوية على مواد نانوية. مزج راتنج الإيبوكسي والقطران كمادة أساسية، مع تعزيزها بجسيمات نانوية معدنية (ألمنيوم، زنك، نحاس) بتراكيز وزنية مدروسة. كما جرى تحضير الطلاءات بعشر تركيبات مختلفة وتشتيتها بمواد نانوية. لضمان التوزيع الأمثل للجسيمات النانوية ضمن الوسط البوليمري (الإيبوكسي/القطران)، استخدمت تقنيات خلط ميكانيكية. أشارت النتائج إلى إمكانية تحسين التشتيت في المستقبل باستخدام تقنيات أكثر تطوراً مثل التشتيت بالأمواج فوق الصوتية أو استخدام عوامل فعالة سطحياً مصممة خصيصاً لتتوافق كيميائياً مع الإيبوكسي، مما يمنع تكتل الجسيمات النانوية ويعزز تجانسها. تم استخدام تقنيتات مختلفة لتطبيق الطلاء، حيث بعد فشل طريقة الطلاء بالفرشاة في تحقيق تغطية متجانسة، تم اعتماد تقنية الرش بالهواء المضغوط. مكّنت هذه التقنية من الحصول على طبقات طلاء ذات ثخانة موحدة بلغت حوال 100 ميكرومتر، مع تحقيق تغلغل أفضل للجسيمات النانوية في بنية الطلاء .عُرّضت العينات المطلية لبيئة بحرية محاكاة (ماء البحر مع تحريك مستمر) لمدة 110 يوم. استخدم للتحليل المورفولوجي والكيميائي الدقيق :المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتقييم بنية السطح ومدى تجانس توزيع الجسيمات النانوية. كما كشف تحليل التحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDX) عن وجود عنصري الألمنيوم والزنك في سطح الطلاء، مما يؤكد نجاح دمجها، على الرغم من ملاحظة بعض التراكيز السطحية الناتجة عن عملية التجفيف. أُجري اختبار القساوة الميكروية بطريقة فيكرز، حيث أظهر القياس تحسناً ملحوظاً في قساوة العينات المطلية بالتركيبات النانوية المثلى، وسجلت قيماً تراوحت بين HV 93–99 ، مما يشير إلى متانة سطحية عالية. تم تحديد التركيبات المثلى حيث أثبتت ثلاث تركيبات تفوقها في مقاومة التآكل: العينة 2 (0.5% ألمنيوم نانوي) سجلت أقل معدل تآكل (0.01951 مم/سنة) وأعلى قساوة ميكروية (97 HV)، وأظهرت العينتان 7 و 9 (0.25% ألمنيوم + 0.25% زنك نانوي) مقاومة ممتازة للتآكل بمعدل (0.02011 و 0.02127 مم/سنة على التوالي)، مما يؤكد على التأثير التآزري للخليط النانوي. يمكن أن تعمل الجسيمات النانوية تعمل على ملء المسامات الدقيقة في بنية الإيبوكسي، مما قد يخلق حاجزاً فيزيائياً أكثر كثافةً ضد أيونات الكلور، مما يُحسن معدل تآكل الفولاذ المطلي بنحو 7 أضعاف، مما يبرز الكفاءة العالية للطلاءات المطورة. أظهرت الطلاءات المحتوية على النحاس النانوي أداءً ضعيفاً، مما يتوافق مع الأدبيات العلمية التي تشير إلى تسريعه لعملية التآكل في الأوساط البحرية.

الكلمات المفتاحية: طلاءات نانوية، جسيمات الألمنيوم والزنك النانوية، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، التحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDX) ، القساوة الميكروية، الفولاذ ST52-3.

Abstract

This study aimed to develop tar-based protective coatings infused with nanomaterials to enhance the corrosion resistance of ST52-3 structural steel used in boats and marine hulls. An experimental approach was employed to prepare the nanomaterial-containing coatings. Epoxy resin and tar were mixed as the base material, reinforced with metallic nanoparticles (aluminum, zinc, and copper) at carefully determined weight concentrations. Ten different formulations of the coatings were prepared and dispersed with nanomaterials. Mechanical mixing techniques were used to ensure optimal nanoparticle distribution within the polymer medium (epoxy/tar). The results indicated the potential for future improvement in dispersion using more advanced techniques such as ultrasonic dispersion or the use of surfactants specifically designed to chemically complement the epoxy, thus preventing nanoparticle agglomeration and promoting uniformity. Various coating application techniques were employed. After the brushing method failed to achieve uniform coverage, a compressed air spraying technique was adopted. This technique enabled the creation of coatings with a uniform thickness of approximately 100 micrometers, while also achieving better nanoparticle penetration into the coating structure. The coated samples were exposed to a simulated marine environment (seawater with continuous agitation) for 110 days. For precise morphological and chemical analysis, scanning electron microscopy (SEM) was used to assess the surface structure and the uniformity of nanoparticle distribution. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) revealed the presence of aluminum and zinc in the coating surface, confirming their successful integration, although some surface concentrations resulting from the drying process were observed. Microhardness testing using the Vickers method was performed, and the measurement showed a significant improvement in the hardness of the samples coated with the optimized nanostructures, recording values ranging from HV 93 to 99, indicating high surface toughness. Optimal formulations were identified, with three formulations demonstrating superior corrosion resistance: Sample 2 (0.5% nano-aluminum) exhibited the lowest corrosion rate (0.01951 mm/yr) and the highest microhardness (HV 97), while Samples 7 and 9 (0.25% aluminum + 0.25% nano-zinc) showed excellent corrosion resistance (0.02011 and 0.02127 mm/year, respectively), confirming the synergistic effect of the nanocomposite. The nanoparticles can fill the micropores in the epoxy structure, potentially creating a denser physical barrier against chloride ions, thus improving the corrosion rate of coated steel by approximately sevenfold, highlighting the high efficiency of the developed coatings. Coatings containing nano-copper showed poor performance, consistent with scientific literature indicating that it accelerates corrosion in marine environments.

Keywords: Nano-coatings, aluminum and zinc nanoparticles, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDX), microhardness, ST52-3 steel.

الفصل الأول: مقدمة عامة

1-1) مقدمة.

1-1) مقدمة:

تُعَدُّ مشكلة تآكل الهياكل المعدنية في البيئات البحرية من أبرز التحديات التي تواجه الصناعات البحرية عالمية، لا سيما في مجال بناء وتشغيل السفن. ينشأ التآكل نتيجة تفاعلات كيميائية أو كهروكيميائية معقدة بين مكونات الهياكل والعناصر الكيميائية الآكلة في مياه البحر، مدعومة بعوامل بيئية قاسية مثل الملوحة العالية، وتقلبات درجات الحرارة، والتلوث البيئي، والنشاط البكتيري. تؤدي هذه الظاهرة إلى تدهور الخصائص الميكانيكية للمواد، وتقليل العمر الافتراضي للمنشآت، وزيادة تكاليف الصيانة، بل وقد تشكل تهديداً خطيراً للسلامة الهيكلية البيئية.

لم يعد التآكل مشكلة تعاني منها المنشآت الصناعية وحسب، وإنما تعدى الأمر ذلك بكثير ليصبح مشكلة تهدد حياتنا العملية وبيئتنا التي نعيش فيها [1]. وتشير الدراسات الإحصائية إلى أن الخسائر المادية التي تتكبدها الدول الصناعية بسبب التآكل تقدر بمليارات الدولارات سنوياً، ويتمّ هدر ما لا يقل عن (10%) من المعادن لتعويض ضياعات المعدن الناتجة عن التآكل [2]. قدم الباحث عام (2021) دراسة على أن التآكل عمليّة معقدة لها مظاهر فيزيائية وكيميائية وحركية وترموديناميكية، وتعتمد بشكل كبير على الخواص الميكانيكية للمعدن، وهو لا يشمل صدأ الفولاذ وحسب كما يعتقد بعض الناس، بل إنّ التآكل يفسد ويتلف غالبية المعادن الطبيعية والسبائك، وتتأثر هياكل السفن البحرية المغمورة بمياه البحر، والتي تُعد وسطاً شديد التآكل لمعدن السفينة، ويتسارع هذا التآكل والاهتراء بتأثير الأشنيات والطحالب البحريّة [3].

يقدم البحث تقنية حديثة لحماية الهياكل والمنشآت المعدنية المستخدمة في البيئات البحرية العدوانية من التآكل وذلك بسبب قساوة البيئة المحيطة والمناسبة لنمو وانتشار التآكل بشكل سريع. ويتكون الطلاء المقترح من هذه المكونات: إيبوكسي، ومزجها بالمادة المذيبة المناسبة ومن ثم إضافة القطران والمواد النانوية بنسب معينة والغاية منها حماية الهيكل من التلف جراء التآكل الفيزياكيميائي. سيتم توضيح الخواص التقنية لكل المكونات المستخدمة، بالإضافة إلى مزايا هذا الطلاء مقارنةً بالطلاء التقليدي: هذا ما يؤدي إلى انخفاض التكلفة عدة مرات بالنسبة للعمر المديد للطلاء المقترح نسبة لأعمار الطلاءات التقليدية. تم التأكيد على مقاومة المكونات للمياه المالحة والحشف وحماية البيئة عند استخدام هذه الطلاءات المقترحة.

يؤدي التآكل في كثير من الأحيان إلى حصول كوارث إذا لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بإيقافها أو الحد منها؛ وبالتالي فلا بدّ من استعمال أغلفة تمنع تراكم الطحالب والأشنيات على هياكل السفن، وتقلل

معدل التآكل والاهتراء الذي يصيب هياكل السفن. يُبين الشكل (1–1). تآكل هياكل السفن وتراكم الأشنيات والحشف على هذه الهياكل [4].



الشكل (1–1). تآكل معدن هياكل السفن وتراكم الأشنيات والحشف على هذه الهياكل [4].

تعمل الطلاءات البحرية كغلاف واقٍ في البيئة البحرية لحماية السفن والقوارب من المياه المالحة والكائنات البحرية، وتوفر هذه الطلاءات حماية فائقة للسطوح المغمورة في مياه البحر من التآكل. وقد بلغ حجم سوق الأغلفة البحرية العالمية عام(2020) نحو (12) مليار دولار أمريكي، ووفقاً للاعتبارات المتعلقة بالصدأ والتآكل تستخدم أغلفة خاصة أثناء العمليات الإنشائية وذلك للتقليل من تآكل هيكل السفينة. وبعد بناء وتشييد هيكل السفينة يجري فحص السفينة بشكلٍ دوريٍ للتأكد من جاهزيتها [5].

وقد استخدمت الأغلفة البحرية منذ العام(1950) والتي تحتوي على الرصاص أو الزنك أو راتنجات الفينول النفطي مع أكسيد النحاس، وتم استخدام هذه الأغلفة بشكلٍ واسعٍ، لكن مع مرور الزمن لوحظ

التأثير البيئي الضار لهذه الأغلفة على الكائنات البحرية وهياكل السفن البحرية، إذ كان لا بدّ من القيام بالعمل والبحث عن أغلفة حديثة غير ضارة للبيئة البحرية ولهياكل هذه السفن، وتعدُ تقنية المواد النانوية من التقنيات الواعدة في هذا المجال، فالأغلفة الحاوية على مواد نانوية صديقة للبيئة كونها تحافظ على الأعشاب والكائنات البحرية، وفعالية أعلى في مقاومة التآكل كما هو مبين في الشكل (1–2) [6].



الشكل (1–2). تأثير الطلاءات التي تحتوي على الرصاص في هياكل السفن البحرية [6].

الفصل الثاني: المشكلة العلمية ومبررات واهداف البحث والدراسات المرجعية.

2-1) المشكلة العلمية في البحث.

2-2) مبررات البحث.

2-3) أهداف البحث.

2-4) الدراسات المرجعية.

2-1) المشكلة العلمية في البحث:

يبلغ عدد السفن التجارية في العالم نحو 100 ألف سفينة، كما يوجد ما يقرب من 4.6 مليون سفينة صيد ويخت، ومع تزايد الطلب على النفط والغاز، انتقلت أنشطة الاستكشاف والتنقيب عنه لعرض البحر وإلى مناطق المياه الأعمق وإلى حقول جديدة تقع في أماكن نائية يصعب العمل فيها ولم تشهد في الماضي أي نشاط يذكر للاستكشاف والتنقيب، حيث يوجد نحو 12 ألف منصة نفطية بحرية حول العالم تتركز أغلبها في بحر الشمال وخليج المكسيك وحول استراليا، وجميع هذه المنشآت والسفن بحاجة إلى حماية من التآكل والانهيار جراء البيئة المثالية لتآكل المنشآت والهياكل المعدنية وبالتالي المحافظة على سلامة الأرواح والمنشآت، ولذلك، فإن الطلب في السوق على المواد النانوية وخاصة المستخدمة لتصنيع الطلاءات والأغلفة ضخم جداً، وفي تزايد مستمر، وذلك للأسباب التالية:

1. تقليل التآكل والضرر البيئي الناتج عن الأغلفة التقليدية التي تستخدم مواد كيميائية ملوثة للبيئة البحرية.
2. استخدام المواد النانوية في الحصول على أغلفة صديقة للبيئة وبتكاليف مادية منخفضة، وهذه الأغلفة تحمي هياكل السفن المغمورة بمياه البحر من التآكل والصدأ، وتمنع تراكم الحشف والأشنيات على هيكل السفينة.
3. تختلف الطرائق المستخدمة في معالجة السطح المراد تغليفه وفقاً لبارامترات طريقة المعالجة وطبيعة السطوح المراد معالجتها.

يتميز كلٌ من الفولاذ (ST52-3) قيد الدراسة والسبائك الفولاذية المشابهة لإنتاج الهياكل والمنشآت البحرية بمقاومة تآكل جيدة في معظم الأوساط الآكالة، ويعود ذلك إلى أنه فولاذ منخفض السبائكية (تركيبه الكيميائي وخاصةً وجود المنغنيز من جهة ومحتواه منخفض من الكربون من جهة أخرى)، ويتصف هذا الفولاذ بأنه عالي المتانة، وتعمل هذه المكونات على منع التآكل الناتج عن المحلول أو الغاز وانتشارها على سطح المعدن وبالتالي حمايته من الانهيار والفشل، ويعدُّ ذلك من أهم تطبيقات هذه المعادن في مجالات مختلفة كالهندسة البحرية وتصنيع السفن والآلات الثقيلة والرافعات والجسور والمعدات الصناعية. ومع ذلك فإن مقاومة التآكل لهذه المعادن غير فعّالة في بعض الحالات وعند الاستخدام طويل الأمد في المناطق المُعزِّزة للتآكل والبيئات المعرضة للرطوبة المستمرة كالمنشآت البحرية، ويُعدُّ هذا العيب الرئيس لهذه السبائك. وتكمن إحدى أهم الأسباب الشائعة لفشل تلك المعادن إلى التلف الناتج عن التآكل، وهذا التآكل للمعادن المذكورة وغيرها لا يمكن تفاديه بالكامل، لكن يمكن التقليل قدر الإمكان من معدل التدهور

نتيجة هذا التآكل، وذلك من خلال اختيار خلطات مناسبة لتطبيق طلاءات للحد من تأثير البيئة المحيطة في هذه المعادن، واستخدام طلاءات جديدة، وطبقات حماية ذات مقاومة عالية وعمر طويل، وطلاءات وأغلفة تتوضَّع على سطح الفولاذ بشكل خاص ذات مقاومة تآكل عالية في البيئات الآكالة [7].

نتج عن الوضع الاقتصادي الصعب الذي نعيشه في الجمهورية العربية السورية الكثير من الانعكاسات على الصعد كافةً مثل الاجتماعية والاقتصادية والثقافية، ما برر الحاجة الماسة للاعتماد على الذات لإنتاج مواد كثيرة كانت تستورد وخاصة القطع التبديلية وطلاءات الحماية من التآكل للمنشآت بشكل عام وللبحرية منها بشكل خاص.

2-2) مبررات البحث:

تسعى معظم الدول المتقدمة الى استخدام تقنيات النانو في تطوير شتى المجالات، وتكمن أهمية هذه التقنيات في تحسين الطلاءات بشكل عام وخاصةً البحرية منها، حيث تعد الطلاءات البحرية خط الدفاع الأول لهياكل السفن والمنشآت البحرية ضد البيئة القاسية للمياه المالحة. ومع توسع التجارة البحرية عالمياً وزيادة عمر السفن، أصبح تطوير طلاءات أكثر فعالية أمراً حيوياً للاقتصاد والأمن القومي. حيث تواجه الطلاءات التقليدية تحديات كبيرة في مقاومة التآكل والترسبات الحيوية، مما يفرض الحاجة لإيجاد حلول مبتكرة.

المبررات الرئيسية للبحث:

أ. المبررات الاقتصادية:

1. تكاليف الصيانة الباهظة:

- تبلغ تكاليف صيانة هياكل السفن بسبب التآكل 30-40% من إجمالي تكاليف التشغيل
- تخسر الصناعة البحرية العالمية مليارات الدولارات سنوياً بسبب التآكل والترسبات البحرية

2. توفير الوقود وتحسين الكفاءة:

- الترسبات البحرية تزيد مقاومة الماء للسفينة بنسبة تصل إلى 40%
- هذا يؤدي لزيادة استهلاك الوقود بنسبة 15-20%
- الطلاءات النانوية المانعة للترسبات توفر 8-12% من استهلاك الوقود

ب. المبررات البيئية:

3. تقليل الملوثات الكيميائية:

- الطلاءات التقليدية تحتوي على مركبات قصدير عضوية سامة (TBT) محظورة دولياً
- المواد النانوية توفر بدائل أقل سمية وأكثر استدامة
- تقليل انبعاثات الكربون بسبب تحسين كفاءة استهلاك الوقود

4. الحفاظ على الأنظمة البحرية:

- منع تسرب المعادن الثقيلة من الطلاءات المتآكلة
- تطوير طلاءات ذاتية التنظيف تقلل من الحاجة للمنظفات الكيميائية

ج. المبررات التقنية والتكنولوجية:

5. عيوب الطلاءات التقليدية:

- محدودية عمرها الافتراضي (3–7 سنوات للطلاءات التقليدية)
- ضعف مقاومتها للتآكل في المناطق الحرجة
- عدم فعاليتها في منع الترسبات الحيوية على المدى الطويل

6. ثورة المواد النانوية:

- خصائص فريدة للمواد النانوية (مساحة سطحية كبيرة، خصائص ميكانيكية محسنة)
- إمكانية تصميم طلاءات ذكية تستجيب للتغيرات البيئية
- تحسين الخصائص الحاجزية للطلاءات بمعدل 5–10 أضعاف

د. المبررات العلمية والمعرفية:

7. فجوة في المعرفة:

- نقص الدراسات الشاملة حول تفاعل المواد النانوية المختلفة في البيئة البحرية
- عدم وجود معايير عالمية موحدة لاختبار فعالية الطلاءات النانوية البحرية
- حاجة ماسة لفهم آليات التآكل على المستوى النانوي

8. الابتكار في التركيبات:

- إمكانية تطوير تركيبات هجينة تجمع مميزات مواد متعددة
- دراسة التأثير التآزري للمواد النانوية المختلفة
- تحسين تقنيات التطبيق والتشتيت للمواد النانوية

هـ. المبررات التشغيلية والأمنية:

9. سلامة السفن والطواقم:

- منع التآكل الهيكلي الذي يهدد سلامة السفينة
- تقليل فترات التوقف للإصلاح والصيانة
- تحسين موثوقية المعدات البحرية

10. الأمن القومي:

- تعزيز قدرات الأساطيل البحرية العسكرية والتجارية
- إطالة عمر المنشآت البحرية الاستراتيجية
- تقليل الاعتماد على التقنيات الأجنبية

و. المبررات التنظيمية والاستراتيجية:

11. الامتثال للوائح الدولية:

- تلبية متطلبات المنظمة البحرية الدولية (IMO) والاتحاد الأوروبي
- تطوير طلاءات متوافقة مع اتفاقية التنوع البيولوجي
- الاستعداد للقوانين البيئية المستقبلية الأكثر صرامة

12. التنمية المستدامة:

- المساهمة في تحقيق أهداف التنمية المستدامة للأمم المتحدة
- دعم الاقتصاد الأزرق والصناعات البحرية المستدامة
- تعزيز السياحة البحرية وحماية السواحل

ز. المبررات التنافسية:

13. تعزيز القدرة التنافسية:

- تطوير منتجات وطنية ذات قيمة مضافة عالية
- تقليل الاعتماد على استيراد الطلاءات المتطورة
- فتح أسواق تصديرية جديدة للتكنولوجيا البحرية

14. الريادة التكنولوجية:

- وضع الدولة في مصاف الدول المتقدمة في تكنولوجيا الطلاءات البحرية
- تطوير براءات اختراع وطنية في مجال المواد النانوية البحرية
- بناء كفاءات وطنية متخصصة في التكنولوجيا النانوية البحرية

يمكن تلخيص هذه المبررات بالتالي:

1. الخسائر الاقتصادية الضخمة الناتجة عن تآكل الهياكل البحرية
2. الاستهلاك المرتفع للوقود بسبب مقاومة الماء الناتجة عن الترسبات
3. الآثار البيئية السلبية للطلاءات التقليدية المحتوية على مواد سامة
4. القصور التقني للطلاءات الحالية وعدم تلبيتها للمتطلبات الحديثة
5. الفرصة التكنولوجية التي توفرها المواد النانوية بخصائصها الفريدة
6. نقص المعرفة العلمية حول سلوك المواد النانوية في البيئة البحرية
7. متطلبات السلامة البحرية والحاجة لحماية الأرواح والمعدات
8. الالتزام بالأنظمة والقوانين الدولية المتعلقة بالبيئة البحرية
9. التنمية المستدامة والحفاظ على الموارد البحرية للأجيال القادمة
10. التحديات الأمنية والاستراتيجية المتعلقة بالبنية التحتية البحرية
11. الميزة التنافسية التي يمكن تحقيقها عبر الابتكار التكنولوجي
13. التكلفة الباهظة للصيانة الدورية وإعادة الطلاء
14. التلوث البصري والجمالي الناتج عن تراكم الترسبات على الهياكل
15. الحاجة لتقليل الاعتماد على المواد المستوردة وتطوير منتجات محلية

يعدُّ هذا البحث ليس مجرد دراسة أكاديمية، بل هو استثمار استراتيجي في المستقبل الاقتصادي والبيئي والأمني للدولة، ومساهمة في الثورة التكنولوجية العالمية في مجال المواد المتقدمة.

2-3) أهداف البحث:

- ❖ يوجد في الوقت الحاضر اهتمام كبير بتطوير التقانة النانوية، جرى تحضير أنواع مختلفة من المواد النانوية. ويتم تحضير هذه المواد لأهداف عديدة، ومن أهم هذه الاهداف الحماية من التآكل في التطبيقات المختلفة. وعليه هناك حاجة للاستجابة إلى متطلبات العديد من التطبيقات الجديدة لحماية المواد المعدنية من التآكل عند تعرضها للبيئات الآكالة. ومن ثُمَّ توسيع استخدامها في قطاعات الصناعة المختلفة وخاصةٍ الصناعات البحرية (صناعة السفن) والمنشآت الهيكلية الحساسة (منصات استكشاف واستخراج النفط البحرية) وخاصة في أعماق البحار.
- ❖ إنتاج أغلفة للسفن البحرية محلية الصنع وتوطين هذه التقانة في إنتاج هذه الأغلفة للسفن البحرية وتصنيعها.

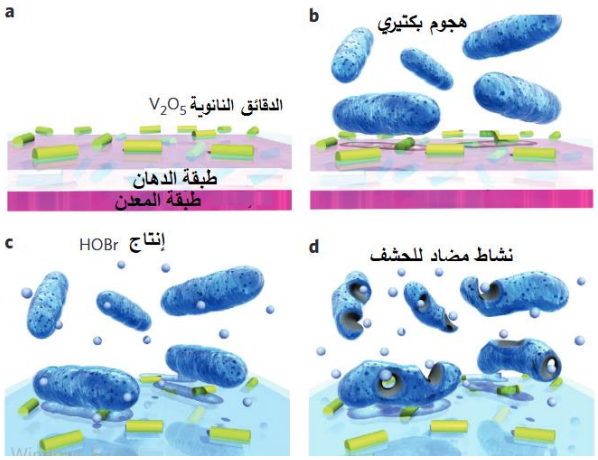
- ❖ المحافظة على البيئة البحرية، وذلك من خلال الحد من استخدام الأكاسيد المعدنية السامة المستعملة حالياً في تغليف هياكل السفن مثل أكاسيد الكاديوم والرصاص والزرنيخ، واستخدام مبيدات عضوية محلية المنشأ عوضاً عن المبيدات الكيماوية المستخدمة حالياً مع هذه الأغلفة في هياكل السفن البحرية.
- ❖ حماية السفن البحرية من التآكل الحيوي الناجم عن نشاط الأشنيات والطحالب.
- ❖ خفض استهلاك الوقود في السفن البحرية عند استخدام هذا النوع من الأغلفة المحلية المنتجة، نتيجة نعومة سطح هيكل السفن وعدم تشكل رسوبيات أو أشنيات على سطحها.
- ❖ توصيف المواد النانوية المستخدمة لإنتاج طلاءات متعددة التكوين والنسب وذلك لاختيار الطلاء الأمثل لحماية المعادن المستخدمة لتصنيع هيكل السفينة (ST52-3).
- ❖ دراسة تأثير توضيع الطلاءات الحاوية على مواد نانوية في مقاومة التآكل للمعدن (ST52-3) الموصّف آنفاً.
- ❖ إجراء مقارنة بين مقاومة الفولاذ الأساسي ST52-3 للتآكل ومثيله المؤَضع عليه طلاءات حاوية على مواد نانوية مختلفة التركيب.
- ❖ توسيع استخدام الطلاءات المقترحة، وذلك لاستخدامها بتطبيقات في أماكن أخرى من المنشآت وحمايتها من التآكل.

2-2) الدراسات المرجعية:

- ➢ تم تطوير غلاف لهيكل سفينة بحرية عام (2020) مضاد للحشف يعتمد في تركيبه على بوليمر حيوي ألجيني باستخدام طريقة الترسيب الكهربائي، وتم تعديله بكاتيونات الزنك والكالسيوم لتحسين خواصه المضادة للطحالب والبكتيريا. أظهرت نتائج الاختبارات البيولوجية فعالية كبيرة للأغلفة في القضاء على البكتيريا البحرية والطحالب الدقيقة تفوق فعالية الأغلفة الجينية القائمة على النحاس. كان التأثير المضاد للحشف للأغلفة مكافئاً لفعالية تأثير (Hydrogel) كبير الحجم. إضافة إلى ذلك تتميز هذه الأغلفة بتكلفة منخفضة [8].
- ➢ عام (2022) تم تحضير غلاف بوليميري مضاد للحشف ذاتي التلميع يعتمد على ميثاكريلات الأوجينول (Eugenol Methacrylate)، تحدث عملية التلميع الذاتي للغلاف من خلال التحلل المائي لمجموعات (Phenol Ester) وإطلاق منتجات الفينول الطبيعية. كان معدل إطلاق

الأوجينول هو الأسرع في بداية غمر الغلاف، حيث وصل إلى 0.48 سم^2 بعد الغمر في مياه البحر الاصطناعية لمدة 15 يوماً، ويتمتع الراتنج بخواص جيدة مضادة للبكتيريا ومضادة للطحالب المسببة لتآكل هياكل السفن [9].

- عام (2019) حُضِر غلاف بوليميري مكون من بوليميرات فلورية مع PDMS (Polydimethylsiloxane) يتميز بتوتر سطحي منخفض، وتم توليف دقائق السيليكا النانوية ذات الطبيعة الهيدروفوبية، يجمع هذا الغلاف بين خواص مقاومة الحشف (antifouling) ومقاومة التآكل والصدأ، كما تحسن عملية المزج والإضافة قابلية التصاق بسطح هيكل السفينة، كما بينت التجارب توافق هذا الغلاف مع شروط الحماية المهبطية لمعدن السفينة [10].
- قام باحثان من الهند عام (2019) بتحضير غلاف معدّل بدقائق نانوية من (Vanadium Pentoxide) يعيق نمو البرنكل البحري (نبات بحري)، ومضاد للبكتيريا والجراثيم التي تشكل أغلفة حيوية على هيكل السفينة، وقد بينت نتائج التجارب عدم تشكل أي حشف بحري أو أفلام حيوية على هيكل السفينة بعد شهر من التغليف، على عكس عينات الشاهد التي غلفت بدهانات تقليدية، والتي لوحظ فيها تشكل شديد للحشف البحري، وتعزى القدرة المضادة للبكتيريا والطحالب لهذا الغلاف إلى تشكل حامض تحت بروموز (hypobromous acid) من تفاعل (hydrogen peroxide) الموجود في الأغلفة مع أيونات البروم (bromide ions) الموجودة بتراكيز عالية في مياه البحر، ويتمتع الحامض بفعالية عالية مضادة للبكتيريا والميكروبات والطحالب البحرية الشكل (2-1) [11].



الشكل (2-1). غلاف مضاد للحشف [19] .

- حضَّر باحث في جامعة(Wollongong) في استراليا عام (2017) أغلفة صديقة للبيئة مضادة للملوثات تعتمد في تركيبها على السيليكون، معدّلة بمجموعة من الأحماض الأمينية، تتميز بقوة التصاق كبيرة بالركيزة المعدنية للسفينة تصل إلى (2MPa)، من خلال رابطة الهيدروجين والتفاعل الأيوني الذي منح أيضًا خواص ميكانيكية جيدة. كان للغلاف طاقة سطحية منخفضة أقل من 30 ميلي جول/م. أعطى الغلاف خواصاً مقاومة للملوثات البحرية. وأظهرت فعالية في تثبيط البكتيريا (Pseudomonas)وصلت إلى (95%)، كما منع الغلاف تكوين الأغشية الحيوية. كان لهذا العمل تطبيقات واعدة في تحسين نوعية الأغلفة البحرية المضادة للحشف [12].
- ركزت دراسة قام بها الباحث (Zhao) وفريقه عام(2020) على الاستراتيجيات المانعة للحشف المستلهمة حيوياً كمضادات التلوث الطبيعية، والسطوح الدقيقة ذات البنية النانوية والهلاميات المائية والسطوح المسامية الزلقة المليئة بالسائل، والسطوح الديناميكية المستوحاة حيوياً.

تعرضت هذه الدراسة لأنواع الأغلفة المضادة للحشف وآليات عملها وطرائق تحضيرها والقضايا الحاسمة في تطوير الآليات المانعة لتشكل الحشف الحيوي على هياكل السفن والقوارب. كما ناقشت هذه الدراسة المشكلات الحالية والاتجاهات المستقبلية للأغلفة المضادة للحشف المستوحاة حيوياً في التطبيقات العملية. وساهمت في الجمع بين نقاط القوة التآزرية للاستراتيجيات المتعددة المضادة للحشف، مما يحتمل أن يعزز القدرات المضادة للحشف ويطيل عمر الأغلفة [13].

- في عام (2021) حضر غلافاً مضاداً للحشف ذي تأثير يمتد لثلاث سنوات على الأقل بعد التطبيق، ويعتمد في تركيبه على مزائج بوليميرية معدّلة بدقائق النحاس النانوية، وقد أثبتت الدراسة أن استخدام النحاس على المستوى النانوي يكون ذا تأثير أقل بكثير على البيئة البحرية، وأثبت الغلاف فعاليته بمنع تشكّل الأغشية الحيوية والتصاق البكتيريا، بالإضافة إلى تعلق الحشوات الكبيرة. كما خفّض معدّلات التلوث مقارنة باستخدام الأغلفة التقليدية [14] .
- عام (2021) تم تتطوير تركيبات غلاف مضادة للحشف لهياكل السفن البحرية باستخدام جسيمات نانوية كإضافات وظيفية. تم تحضير الأغلفة النانوية من خلال دمج الجسيمات النانوية ZnO و Fe_2O_3 في راتنج الكيد بذر الكتان. باستخدام تركيبات الأغلفة النانوية المختلفة هذه، تم تقليل الملوثات البحرية العالقة بهيكل السفينة مع زيادة الخواص المضادة للبكتيريا. تشير النتائج، التي تم الحصول عليها إلى أنه مع زيادة تركيز الجسيمات النانوية، كان هناك تحسن في مقاومة الحشف ومقاومة التآكل. وقد لوحظ أيضاً أن عينات الفولاذ الطري كانت مطلية بتركيبات غلاف مانع

للحشف عند غمرها في مياه البحر لمدة (120) يوماً للاختبار، ودُرست خواص السطح باستخدام بالمجهر الإلكتروني الماسح ومطيافية تبدد طاقة الأشعة السينية SEM-EDX (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-Ray) ، وجهاز انعراج الأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD)، وتحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء للتحليل الطيفي. وقد وُجد تحسن في مجال تخفيض التلوث أظهرته الطلاءات المعدّلة بجزيئات Fe_2O_3 و ZnO عند مقارنته بالطلاءات التقليدية [15] .

الفصل الثالث:

المواد النانوية والفولاذ الإنشائي والتآكل الكيميائي للفولاذ

3-1) المواد النانوية

3-2) الفولاذ الإنشائي

3-3) التآكل.

3-4) أنواع التآكل في البيئة البحرية.

3-5) العوامل المؤثرة في تآكل السفن والقوارب البحرية.

3-6) تقنيات قياس مقاومة التآكل.

3-7) آليات وتقنيات الحماية من التآكل.

3-1) المواد النانوية:

المواد النانوية هي مواد يتم تصميمها وتصنيعها على المقياس النانوي، حيث يتراوح حجمها بين 1 إلى 100 نانومتر في بعد واحد على الأقل. النانومتر الواحد يساوي جزءاً من مليار من المتر (10^{-9} متر)، وهو أصغر بحوالي 80,000 مرة من قطر شعرة الإنسان. عند هذا الحجم المتناهي في الصغر، تظهر المواد خصائص فريدة ومختلفة جذرياً عن نظيراتها ذات الحجم الأكبر، حتى لو كانت تتكون من نفس العناصر الكيميائية.

تمثل المواد النانوية ثورة علمية وتقنية تغير وجه العالم كما نعرفه. إنها ليست مجرد مواد مصغرة، بل هي مواد جديدة بخصائص فريدة تفتح آفاقاً غير مسبوقة في جميع مجالات الحياة. ومع أن التحديات كبيرة، إلا أن الفوائد المحتملة تجعل الاستثمار في أبحاث وتطبيقات النانو تكنولوجي استثماراً استراتيجياً للمستقبل.

تستمر الأبحاث في هذا المجال بوتيرة متسارعة، حيث يتوقع الخبراء أن تشكل المواد النانوية حجر الزاوية للتقنيات المتقدمة في القرن الحادي والعشرين، بدءاً من الطب الشخصي وصولاً إلى استكشاف الفضاء، مروراً بحلول مستدامة لأكبر التحديات البيئية والطاقية التي تواجه البشرية.

عند تقليل حجم المادة إلى المقياس النانوي، تحدث ظاهرتان رئيسيتان: الأولى زيادة نسبة المساحة السطحية إلى الحجم حيث تصبح نسبة السطح إلى الحجم كبيرة جداً مما يؤدي الى تعرض نسبة عالية من الذرات للبيئة المحيطة وتزداد التفاعلات الكيميائية والفيزيائية بشكل ملحوظ والثانية تأثيرات الكم الميكانيكية حيث تصبح الخصائص الإلكترونية معتمدة على الحجم ويحصل تغير في مستويات الطاقة الإلكترونية وظهور خصائص بصرية ومغناطيسية غير عادية

أنواع المواد النانوية الرئيسية

1. من حيث الأبعاد:

نقاط نانوية (D0): ثلاثية الأبعاد في المقياس النانوي (مثل النقاط الكمومية)

أسلاك نانوية (D1): ذات بعد واحد خارج المقياس النانوي (أنابيب نانوية، أسلاك)

صفائح نانوية (D2): ذات بعدين خارج المقياس النانوي (الجرافين، كبريتيد الموليبدينوم)

مواد نانوية ثلاثية الأبعاد (D3): ذات بنية نانوية في جميع الاتجاهات

2. من حيث التكوين:

نانوية كربونية: أنابيب الكربون النانوية، الجرافين، الفوليرينات

نانوية معدنية: جسيمات الفضة، الذهب، الحديد النانوية

نانوية سيراميكية: أكسيد التيتانيوم، أكسيد الزنك، أكسيد السيليكون

نانوية بوليميرية: دينديريميرات، جسيمات بوليميرية نانوية

مركبات نانوية: خليط من مواد نانوية مختلفة في مصفوفة واحدة

يبين الجدول (3-1) الخواص المميزة للمواد النانوية

الجدول (3-1) الخواص المميزة للمواد النانوية

الخاصية	أمثلة تطبيقية	التفسير
الخواص الميكانيكية	**مواد إنشاء فائقة القوة، طلاءات مقاومة للخدش**	**زيادة الصلادة والمتانة**
الخواص البصرية	**نقاط كمومية للشاشات، طلاءات مضادة للانعكاس**	**تغير اللون مع الحجم**
الخواص الكهربائية	**إلكترونيات مرنة، أقطاب فائقة التوصيل**	**تغير التوصيلية**
الخواص الحرارية	**سوائل تبريد محسنة، مواد عازلة**	**تغير التوصيل الحراري**
الخواص المغناطيسية	**تخزين بيانات عالي الكثافة، تطبيقات طبية**	**مغناطيسية فائقة**
النشاط الكيميائي	**محفزات فعالة، مرشحات تنقية**	**زيادة النشاط التحفيزي**

طرائق تحضير المواد النانوية

يمكن تقسيم هذه الطرائق إلى [16]:

1- طرائق الترسيب الفيزيائي من الطور البخاري (Physical Vapor Deposition - PVD):

تعتمد هذه الطرائق على تبخير المادة الصلبة (الهدف) ثم تكثيفها على سطح الركيزة لتشكيل طبقة رقيقة ولها نوعان:

1- الترسيب بالتبخير في الفراغ: طريقة تقليدية وفعالة لإنشاء طبقات رقيقة ونقية.

2- الترسيب بالتذرية: حيث تصطدم الأيونات عاليةً الطاقةً مع الهدف الصلب، مما يؤدي إلى اقتلاع ذراته وترسب على سطح الركيزة. تسمح هذه الطريقة بتحكم عالٍ في سماكة وتركيبة الطلاء.

2- طرائق الترسيب الكيميائي من الطور البخاري (Chemical Vapor Deposition - CVD):

تتضمن هذه الطرائق تفاعلات كيميائية غازية عند سطح الركيزة الساخنة لتشكيل طبقة الطلاء الصلب.

مثال: تفاعل غاز الميثان (CH_4) مع سطح ساخن من المعدن لتشكيل طبقة طلاء رقيقة من الجرافين (على ركيزة نحاسية درجة حرارتها 1000 °C) أو الألماس (على ركيزة من التنغستين أو التيتانيوم درجة حرارتها 400-800 °C).

3- الطرائق السائلة (الطلي بالغمر أو البخ بالهواء المضغوط):

تُوّصف هذه الطريقة بأنها أكثر الطرائق شيوعاً وتطبيقاً، حيث تتمتع ببساطة وتكلفة منخفضة، خاصةً الغمر للأسطح غير المنتظمة والبخ بالهواء المضغوط للأسطح الكبيرة كالسفن وغيرها. ويتم أولاً تحضير طلاءً ممزوجاً بمواد نانوية (مثل ثاني أكسيد التيتانيوم، أو الألمنيوم، أو الزنك النانوي) وإضافة مذيب مناسب. يوضع الطلاء في جهاز بخ (ضاغط هواء) لتوزيع طبقة الطلاء بشكل متجانس على كامل السطح. وأخيراً، يتم تجفيف الطلاء عادةً في الهواء الطلق (بالنسبة للتطبيقات ذات المساحة الكبيرة كالسفن أو في فرن لتبخير المذيب وتثبيت الطبقة، وأحياناً يتم معالجتها حرارياً لتحسين التصاقها ومتانتها).

4- الطرائق الكهروكيميائية:

مثل الطلاء الكهربائي(Electrodeposition) ، حيث يتم ترسيب أيونات معدنية من محلول على سطح موصل بتطبيق كمون كهربائي. يمكن التحكم بمقاس الحبيبات لتصبح في المقياس النانوي عن طريق التحكم بظروف الترسيب مثل شدة التيار الكهربائي ودرجة الحرارة.

5- الطلاءات الذاتية التجميع (Self-Assembled Monolayers - SAMs):

هي طريقة متطورة حيث تُرتب الجزيئات نفسها تلقائياً على سطح ما في طبقة واحدة منتظمة ومتراصة، مما يعطي تحكماً دقيقاً للغاية في الخواص السطحية على المستوى الجزيئي.

3-1-6) أهمية المواد النانوية المستخدمة في البحث لحماية المعادن والسبائك من التآكل:

تُعدّ المواد النانوية فئةً استثنائيةً من المواد تتميزُ بأبعادها المُتناهيةِ الصغر، حيث تتراوحُ أبعادُها بين (1 nm) حتى (100 nm)، وتُعزى خواص المواد النانوية الفريدة إلى صغرِ حجمها، ممّا يُؤثّرُ بشكلٍ جذريّ في سلوكها الفيزيائي والكيميائي. وتُعدّ هذه الخواص من أهم مميزات هذه المواد بالمقارنة مع ذاتِ الأبعادِ الأكبر.

3-1-2) مسحوق الألمنيوم النانوي:

تتميز المواد النانوية المصنوعة من الألمنيوم، الشكل(3-1)، بخواص فريدة مقارنة بنظيراتها المتوافرة في المعدن الأم، مثل متانة السطح العالية، وتحسن الخواص الميكانيكية، والتوصيل الكهربائي والحراري الجيد[8] . يتميز مسحوق الألمنيوم النانوي بالعديد من الخواص البارزة ويستخدم على نطاق واسع في التحفيز، وإعداد مواد جديدة كالطلاءات، ووقود الصواريخ، والمتفجرات، أشكال المواد النانوية من الألمنيوم وهي:

الجسيمات النانوية للألمنيوم (Aluminium nanoparticles): تُعد هذه الجسيمات من أكثر أشكال المواد النانوية للألمنيوم شيوعاً، وتتميز بخواص فريدة مثل مساحة سطح عالية، وتفاعلية كيميائية عالية، واستقرار حراري جيد.

أنابيب الألمنيوم النانوية (Aluminium nanotubes): تتشابه هذه الأنابيب في تركيبها مع أنابيب الكربون النانوية، ولكنها مصنوعة من الألمنيوم.

ألياف الألمنيوم النانوية (Aluminium nanofibres): تتميز ألياف الألمنيوم النانوية بنسبة عالية جدًا من مساحة السطح إلى الحجم، مما يجعلها مثالية لتطبيقات مثل الترشيح والمواد المركبة.

أسلاك الألمنيوم النانوية (Aluminium nanowires): تُستخدم أسلاك الألمنيوم النانوية في تطبيقات الإلكترونيات والضوئيات.

أغشية الألمنيوم النانوية (Aluminium nanoporous membranes): تُستخدم هذه الأغشية في تطبيقات الترشيح والفصل.

صفائح الألمنيوم النانوية (Aluminium nanosheets): تستخدم صفائح الألمنيوم النانوية في تطبيقات مختلفة مثل تخزين الطاقة والتحفيز.

بلورات الألمنيوم النانوية (Aluminium nanocrystals): تتميز بلورات الألمنيوم النانوية بخواص بصرية وكهربائية فريدة [17].



الشكل(3-1) مسحوق الألمنيوم النانوي المستخدم.

تطبيقات مسحوق الألمنيوم النانوي:

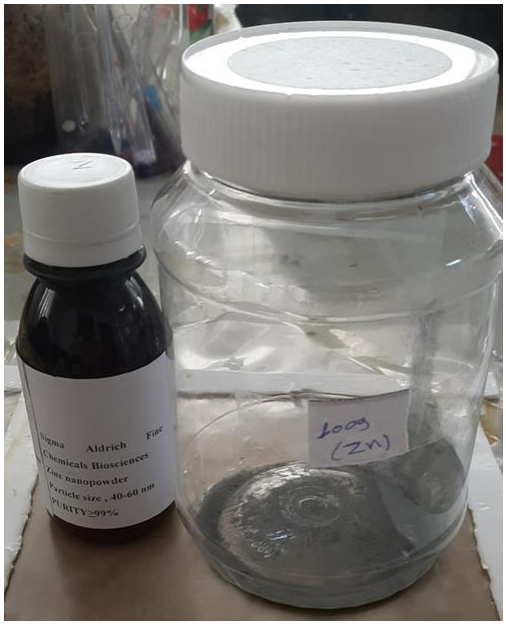
يوجد تطبيقات متنوعة لمادة الألمينوم النانوية وذلك بسبب خواصها الفريدة، وتشمل التطبيقات الرئيسة لمسحوق الألمنيوم النانوي إنتاج المواد النشطة والمحفزات والوقود الصلب والطلاءات المختلفة الاستخدام. في مجال المواد النشطة، يمكن استخدام مسحوق الألمنيوم النانوي كمادة مضافة لتحسين كفاءة الاحتراق وتعزيز إطلاق الطاقة. في التحفيز، يمكن أن يكون بمثابة داعم محفز أو محفز مساعد في تفاعلات كيميائية مختلفة. بالإضافة إلى ذلك، يمكن استخدامه أيضاً كمواد طلاء لتحسين مقاومة التآكل للأسطح في الأوساط الآكالة، ومقاومة الخدش [18].

تُعزى الخواص الفريدة لمسحوق الألمنيوم النانوي إلى تأثيرات حجم جزيئاته الصغير. هذا التأثير يمكن أن تعزز بشكل كبير التفاعل والتفاعل السطحي مع المواد المحيطة. لهذا، مع خواصه الفائقة وتطبيقاته المختلفة، أصبح مسحوق الألمنيوم النانوي مادة مهمة في العديد من المجالات، وخاصةً صناعة الطلاءات منه [19] .

3-1-3) مسحوق الزنك النانوي:

تتميز هذه المادة بعدة مزايا أهّلتها للاستخدام في هذا البحث، وأهمها أنها مضادة للميكروبات، ولها خواص في تنقية الأشعة فوق البنفسجية، وتعمل أيضاً كمحفز في التفاعلات الضوء–كيميائية (التفاعلات الكيميائية في النبات)، ويرجع ذلك إلى مزيج فريد من الخواص المثيرة للاهتمام لهذه المادة ومنها أنها قليلة السمية، وموصلة جيد للكهرباء، بالإضافة إلى انخفاض تكلفها [20] الشكل (3–2).





الشكل (3-2) مسحوق الزنك النانوي من إنتاج شركة Segma Aldrich.

تطبيقات مسحوق الزنك النانوي:

تمكّن الخواص الفريدة لمسحوق الزنك النانوي مثالياً للاستخدام في التطبيقات المختلفة. وتشمل بعض هذه التطبيقات [21]:

1. مستحضرات التجميل وخاصةً واقي الشمس: يُعرف الزنك بقدرته على حجب الأشعة فوق البنفسجية فئة A والأشعة فوق البنفسجية فئة B ، مما يجعله مكوناً أساسياً في معظم مستحضرات الوقاية من الشمس.
2. تغليف المواد الغذائية: يمكن استخدام مسحوق الزنك في صناعة المواد الغذائية لإطالة العمر الافتراضي للمنتجات. يمنع نمو البكتيريا، ويمنع تلف الطعام، ويستخدم كإضافات غذائية لزيادة الفوائد الغذائية والصحية للأغذية.
3. صناعة النسيج: يمكن إضافة مسحوق الزنك إلى القماش أثناء الإنتاج لإضفاء خواص مضادة للبكتيريا. وهذا يساعد على تقليل الرائحة ومنع نمو البكتيريا، مما يجعل الملابس والأقمشة أكثر صحية.
4. المحفز: تُظهر جسيمات الزنك النانوية نشاطاً محفزاً ممتازاً في التفاعلات الكيميائية ويمكن تطبيقها في مجالات مثل الهدرجة الحفزية، وتفاعلات الأكسدة والاختزال.
5. الطلاءات: يمكن استخدام جزيئات الزنك النانوية لتحضير مختلف الطلاءات المضادة للتآكل وطلاءات القفازات، مما يحسن متانة الطلاء ووظيفته.
6. الطب الحيوي: يمكن استخدام جزيئات الزنك النانوية في مجال الطب الحيوي، مثل علاج السرطان، وإعداد الأدوية النانوية، وإعداد مواد زراعة الفم، وما إلى ذلك.
7. الأجهزة الإلكترونية: يمكن استخدام جزيئات الزنك النانوية لتحضير الأجهزة والمواد الإلكترونية مثل الأحبار الموصلة، والمواد الإلكترونية البصرية، ومواد البطاريات.
8. إزالة الملوثات: يمكن لجزيئات الزنك النانوية أن تشكل مواد مركبة مع مواد أخرى لإزالة الملوثات العضوية ومعالجة مياه الصرف الصحي.

3-1-4) مسحوق النحاس النانوي:

تعتبر جسيمات النحاس النانوية الأصغر من 50 نانومتر مواداً أشد صلابةٍ والتي لا تتسم بنفس القابلية للطرق malleability والمطيلية ductility وهي سمة تطلق على المواد القابلة للتشكيل كالنحاس [22] الشكل (3-3).

خواص جسيمات النحاس النانوية:

تتمتع جسيمات النحاس النانوية بحساسية عالية للأشعة فوق البنفسجية، وخواص كهربائية وحرارية نتيجة للنسبة الكبيرة بين السطح والحجم وبينما تكون الخواص الفيزيائية للمادة الحجمية ثابتة بغض النظر عن حجمها، فإن تلك الخواص للمادة عندما تصل إلى مقياس النانو سوف تتغير وبالتالي تعتمد على حجمها، مثل التقييد الكمي في الجسيمات النانوية شبه الموصلة. تُعزى جميع الخواص إلى وجود عدد كبير من الذرات على السطح وذلك بسبب الجسيمات اللامتناهي في الصغر، وبذلك تختلف نسبة مساحة السطح إلى الحجم من الجسيمات باختلاف شكل وأبعاد الجسيمات النانوية. نذكر من الخواص المميزة مستويات الطاقة الإلكترونية وتقارب الإلكترونات والانتقالات الإلكترونية والخواص المغناطيسية ودرجة حرارة التحول الطوري ونقطة الانصهار والتقارب مع البوليميرات والجزيئات البيولوجية والعضوية والتي يتم تعديلها من خلال التغيير في مساحة السطح [23].



الشكل (3-3) مسحوق الزنك النانوي.

يُستخدم في التقانة الإلكترونية والصناعات الكيماوية وإنتاج المنتجات المعدنية والغرض الخاص منها لإنتاج مواد الطلاء ومواد البناء إلخ. تستخدم على نطاق واسع في إنتاج تعدين المساحيق وسبائك الصلب ومنتجات أدوات الماس والأجهزة الإلكترونية الدقيقة المستخدمة في تصنيع مكثفات السيراميك متعدد الطبقات، يمكن أن تستخدم في عملية تفاعل محفز ثاني أكسيد الكربون والهيدروجين مثل الميثانول ومعالجة الطلاءات السطحية المعدنية وغير المعدنية .وتستخدم كزيوت تشحيم وكذلك في الصناعات الدوائية، وإنتاج

مواد الطلاء والكيماويات الخاصة التي تم هدمها والوكلاء والمواد الكيميائية الصبغية ومواد التشحيم وما إلى ذلك.

3-1-5) تأثير الجسيمات النانوية على التركيب البنيوي للطلاءات:

تتلخص تأثيرات الجسيمات النانوية المكونة للطلاءات في ملء المسامات والفراغات حيث تعمل الجسيمات النانوية بشكل عام كحشوات نانوية تملأ المسامات والفراغات المجهرية في مصفوفة الطلاء ومكوناته، مما يؤدي إلى زيادة كثافة الطبقة وتقليل المسامية والنفاذية وإنشاء مسار متعرج يعيق انتشار أيونات الكلوريد والماء والأكسجين كما تحسن الالتصاق بالركيزة المعدنية مما ساهم في تعزيز الخواص الميكانيكية من خلال زيادة الصلادة والمتانة ومقاومة الخدش والخواص الكيميائية من خلال رفع المقاومة الكيميائية للحموضة والقلوية

3-2) الفولاذ الإنشائي:

تجدر الاشارة إلى أن الفولاذ المستخدم لبناء السفن يُعدُّ من المواد التقليدية الإنشائية وهو نوع من الفولاذ الهيكلي عالي القوة منخفض السبائكية، حيث أنَّ كلاً من المعادن والسيراميك والبوليمرات والمواد المركبة تقع ضمن قائمة المواد التقليدية الإنشائية. ولذلك فإن أي مادة هندسية إنشائية يمكن استخدامها في بعض الحالات كفولاذ بناء السفن، وذلك بعد اجراء المعالجات الضرورية لهذه المادة ووفقاً للمواصفات العالمية الناظمة لها، وبحيث تبدي هذه المادة الملائَمة للاستخدام من حيث خواصها الفيزيائية والميكانيكية. لهذا، ركز الباحثون في العقود الأخيرة من القرن الماضي على المواد المعدنية الفولاذية كونها أكثر رسوخاً من غيرها من المواد الأخرى [24].

يُعد اختيار الفولاذ الإنشائي أمراً بالغ الأهمية لبناء الهياكل الإنشائية، حيث يضمن الفولاذ سلامة هذه الهياكل ومتانتها ومقاومتها للظروف البحرية القاسية. تشمل أنواع الفولاذ الشائعة الاستخدام في بناء السفن أنواع الفولاذ (A , B , D , E , AH , DH , HH , EH , FH)، مع بيان تراكيبها الكيميائية مفصلة في الجدول (3-2). ومن بين هذه الأنواع تُعد الأنواع التالية (AH , EH , FH) مناسبة بشكل خاص لبناء هياكل السفن نظراً لارتفاع قيم اللدونة وطاقة الصدم عند درجات الحرارة المنخفضة دون الصفر المئوي، حيث تكون طاقة الفولاذ الصدمية حساسة للغاية لدرجات الحرارة، ففي درجات الحرارة المنخفضة تقل قدرة الفولاذ على امتصاص طاقة الصدم. وعلى العكس من ذلك، تزداد هذه القدرة في درجات الحرارة المرتفعة. ويُعرف هذا بالانتقال الحاد من السلوك اللدن إلى السلوك الهش، وهو أمر بالغ الأهمية عند اختيار أنواع الفولاذ لبناء هياكل السفن. وقد أدى استخدام أنواع الفولاذ تحت درجة حرارة الانتقال من اللدونة إلى الهشاشة تاريخياً إلى كوارث وغرق السفن [25].

سيتم استعراض الخواص الميكانيكية والبنية المجهرية لثلاث أنواع من الفولاذ الإنشائي وتقييم مدى ملائمتها للاستخدام في بناء هياكل السفن. تشمل أنواع المعالجة للفولاذ الإنشائي مايلي:

1) المعالج بالسقاية والإرجاع (Thermos , Quenching).

2) الفولاذ المعالج بالتحكم الميكانيكي والحراري TMCP (Thermo-Mechanical Controlled Process).

3) الفولاذ المدرفل على الساخن HR (Hot Rolled).

الجدول (3-2). التركيب الكيميائي لبعض أنواع الفولاذ المستخدم في بناء السفن (%) [25].

درجة الفولاذ	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Cu
A	0.21 max	2.5 min	0.035 max	0.035 max	0.5 max	-	-	-	-
B	0.21 max	0.8 max	0.035 max	0.035 max	0.35 max	-	-	-	-
D	0.21 max	0.60-0.90	0.035 max	0.035 max	-0.35 0.10	-	-	-	-
E	0.18 max	0.70-0.90	0.035 max	0.035 max	-0.35 0.10	-	-	-	-
AH/DH/EH	0.18 max	00.90-1.6	0.035 max	0.035 max	0.1-0.5	0.4 max	0.2 max	0.08 max	0.35 max
FH	0.18 max	00.90-1.6	0.025 max	0.025 max	0.1-0.5	0.8 max	0.2 max	0.08 max	0.35 max

يوضح الجدول (3-3) التركيب الكيميائي لأنواع الفولاذ الصلب (Q, T)،(TMCP) و(HR).

الجدول (3-3). التركيب الكيميائي لثلاث أنواع الفولاذ (%) [25].

درجة الفولاذ	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	Nb	V	Ti
(Q, T)	0.18	1.25	0.011	0.002	0.19	0.12	0.02	0.03	0.120	0.025	0	0.007	0.048
TMCP	0.05	1.37	0.009	0.002	0.31	0.08	0.08	0.08	0.060	0.033	0.038	0.043	0.002
HR	0.19	1.50	0.012	0	0.13	0.02	0.02	0.02	0	0.032	0.009	0.062	0.002

تُجرى الاختبارات الميكانيكية الشاملة للفولاذ الإنشائي بما في ذلك تقييمات الصلادة والشد واختبارات (Charpy) للصدم بدرجات الحرارة المختلفة. يتمتع الفولاذ الإنشائي المعالج بالسقاية والإرجاع (Q, T) بصلادة فائقة وإجهاد خضوع (σ_y) وإجهاد شد أعظمي (UTS) عاليتين، ولكنه أقل نسبة استطالة مئوية (%El). بينما الفولاذ المعالج بالتحكم الحراري الميكانيكي (TMCP) تتمتع بالقيم المثلى لجميع الواحدات (σ_y ، UTS، El %). أما بالنسبة لاختبارات الصدم (Charpy) يكون الفولاذ المعالج بالتحكم الحراري الميكانيكي (TMCP) له قدرة امتصاص أعلى لطاقة الصدم عبر مجموعة من درجات الحرارة. ونتيجةً لذلك، يمكن ان يكون الفولاذ المعالج بالتحكم الحراري الميكانيكي (TMCP) خياراً مثالياً لبناء السفن، حيث يستوفي جميع المتطلبات الإنشائية وذلك مع مزيج متوازن من القوة واللدونة وامتصاص طاقة الصدم. إضافة إلى ذلك، يتم دراسة التآكل للفولاذ الإنشائي باستخدام اختبار الاستقطاب الديناميكي الفعال. حيث يُبدي الفولاذ المعالج بالسقاية والإرجاع (Q, T) أعلى مقاومة للتآكل، وجاء فولاذ المعالج بالتحكم الحراري الميكانيكي (TMCP) في المرتبة الثانية من حيث مقاومة التآكل. تُوصَّف البنية المجهرية للفولاذ الإنشائي باستخدام الفحص المجهري البصري (Optical microscopy)، والفحص بالمجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope)، وانعراج الإلكترونات الخلفي (Electronic backscatter diffraction). يتم مقارنة هذه المعالجات للفولاذ بمتطلبات الخواص الميكانيكية التي حددها المكتب الأمريكي للشحن البحري ABS (American Bureau of Shipping). حيث يُظهر الفولاذ الإنشائي المعالج بالسقاية والإرجاع (Q, T) بنية مجهرية أكثر دقة، والتي تتميز بمزيج معقد من الفريت والمارتنسيت المقسى والبينيت العلوي وأطوار كربيدية (Fe_3C). وفي المقابل، تكون البنية المجهرية للفولاذ الإنشائي المعالج بالتحكم الحراري الميكانيكي (TMCP) من الفريت والبرليت، بينما يحتوى الفولاذ الإنشائي المدرفل على الساخن (HR) على حبيبات فريتية والبرليت المتناسق [26].

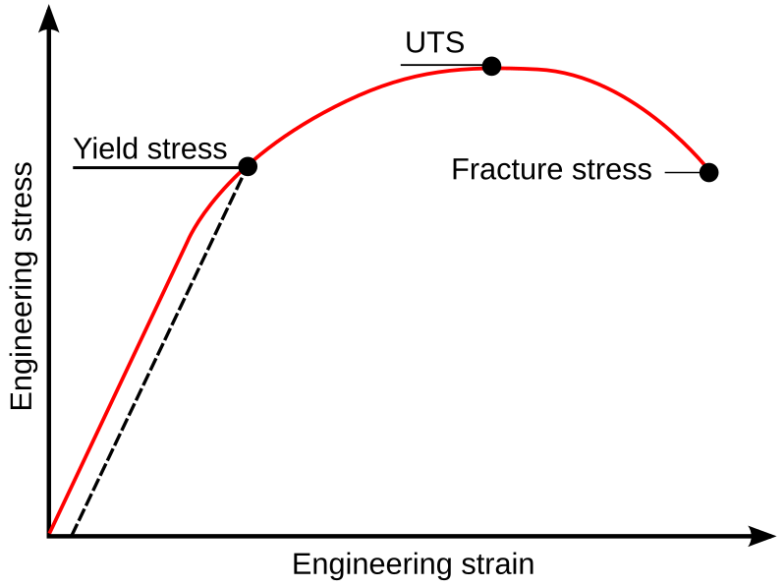
3-2-1) اختبار الشد للفولاذ الإنشائي:

يُعدُّ اختبار الشد البسيط من أهم الاختبارات الميكانيكية والذي يوفر المعلومات الأساسية حول السلوك الميكانيكي للمادة، ويشير هذا الاختبار على وجه التحديد إلى متانة المادة ومدى تشوهها. تكمن النتيجة العامة لاختبار الشد الكامل في منحنى الإجهاد – الانفعال. والمثال الأفضل على ذلك سبيكة صناعية نموذجية، حيث تمثل المحاور في الشكل (3-4) الإجهاد الهندسي والانفعال الهندسي. ويحسب الاجهاد والانفعال من المعادلتين التاليتين [27]:

$$\sigma = P/A_0 \qquad (1\text{-}3)$$

$$\varepsilon = (l - l_0)/l_0 = \Delta l/l_0 \qquad (2\text{-}3)$$

حيث P هو الحمل المطبق على العينة ذات مساحة المقطع الأولي (قبل الاختبار)A_0 ، l هو طول العينة الكلي، l_0 هو طول العينة الأصلي (قبل الاختبار). بالنسبة للمواد الإنشائية المعدنية، فإن السلوك الموضح في الشكل (4-2) يعد نموذجياً. يمثل الجزء الأولي الخطي من منحنى الإجهاد–الإنفعال انفعالاً مرناً، وهو مؤقت في طبيعتة ويرتبط بامتداد الروابط الذرية بين الذرات المتجاورة في السبيكة. ويتبع الانفعال المرن انفعال غير مرن يبقى بعد زوال الحمل المطبق على عينة الاختبار، ويرتبط هذا الانفعال بتشويه وإعادة الروابط الذرية خارج الحدود المرنة للسبيكة، إذ تنزلق المستويات الذرية بالنسبة لبعضها البعض متجاوزة العودة إلى الوضع الأولي وذلك وفقاً لمستوى الإجهاد الهندسي المُطبق المتزايد.



الشكل (4-3): منحنى الإجهاد–الإنفعال لسبيكة فولاذية [104].

يوجد أربع خواص ميكانيكية أساسية محددة يمكن استنتاجها من منحنى الإجهاد–الانفعال. ويلخص الشكل (4-3) هذه الخواص: معامل المرونة (معامل يونغ) E ويتحدد من خلال زاوية ميل منحنى الإجهاد–الإنفعال في المنطقة المرنة، بينما الخاصية الثانية، والمتجلية في حد الخضوع σ_y فهو عبارة عن الإجهاد المولد لانفعال قدرة (0.2٪) من مقدار الانفعال المتبقي. يستمر الانفعال غير المرن عند ازدياد قيم الإجهاد عن حد الخضوع، إذ يزداد هذا الإجهاد باتجاه الحدود القصوى، والتي يطلق عليها اجهاد الشد الأعظم (الحدي) σ_u. يحدث تصلب انفعالي في السبيكة في المجال الواقع بين حد الخضوع σ_y واجهاد الشد الأعظم σ_u. ويكون الانخفاض الواضح في الإجهاد، بعد اجهاد الشد الأعظم σ_u، نتيجة تقلص المقطع العرضي للعينة. ينخفض الإجهاد الهندسي، كما هو محدد في المعادلة (3–1)، لأن المقام A_0 أكبر من المساحة الفعلية بسبب تقلص المقطع العرضي للعينة. إذ يستمر الإجهاد الحقيقي ($\sigma_{actual} = P / A_{actual}$)

في الارتفاع إلى درجة الكسر أو الانهيار، وهذا الإجهاد هو عبارة عن اجهاد الانهيار (الكسر) σ_f. يؤدي تعقيد المراحل النهائية من تقلص المقطع العرضي إلى انخفاض قيمة إجهاد الانهيار σ_f انخفاضاً كبيراً من عينة إلى عينة [28].

3-3) التأكل:

يُعدُّ التآكل عملية طبيعية لتحول المعدن إلى الحالة الأكثر استقراراً (ثباتاً) حيث تكون المعادن بحالتها غير المستقرة فتميل إلى التفاعل مع الوسط المحيط لتصبح أكثر استقراراً، إذ تكوّن أكاسيد أو هيدروكسيدات، ويتم تحلل هذه المعادن عن طريق تفاعلات كيميائية أو كهروكيمياية مع العناصر الكيميائية المتوافرة في الوسط المحيط. يُعدُّ تآكل المعادن بشكل عام مكلفاً جداً. ففي عام 1980 قُدّرت الخسائر الناجمة عن التآكل في الولايات المتحدة الأمريكية بنحو 70 مليار دولار، وتُقدر حالياً بنحو 276 مليار دولار سنوياً. أما في بريطانيا فيتحول طن من الحديد الصلب كاملاً إلى صدأ كل تسعين ثانية، إضافة إلى خسارة الطاقة التي استُهلكت في إنتاجه، وقد قدُّرت تكاليف التآكل بنحو 1.4 مليار جنيه إسترليني عام 1971، أي تقريباً نحو 3% من الناتج الوطني [29]. أما في بلجيكا فقد قُدّرت كمية الحديد التي أتلفها التآكل بربع الإنتاج السنوي أو ثلثه. تُعَدُّ السفن والقوارب من أهم وسائل النقل البحري، وتلعب دوراً محورياً في التجارة العالمية والصيد والنقل العسكري. ومع التطور التقاني المستمر في تصميم هذه الوسائط، يظل التحدي الأكبر الذي تواجهه هو التآكل البحري الذي يؤدي إلى تلف الهياكل المعدنية، ويُضعف كفاءتها التشغيلية، ويُشكل تهديداً على السلامة العامة [29]. ظاهرة التآكل من أخطر الظواهر التي تؤثر سلباً في عمر السفن والقوارب، وتتسبب في خسائر اقتصادية جسيمة نتيجة أعمال الصيانة أو الاستبدال، فضلاً عن المخاطر البيئية الناتجة عن تسرب المواد الخطرة [30]. لذلك، فإن فهم آليات التآكل والعوامل المساعدة له وتحديد طرق الحماية منه، يُعد أمراً بالغ الأهمية للمهندسين البحريين وصُنّاع القرار.

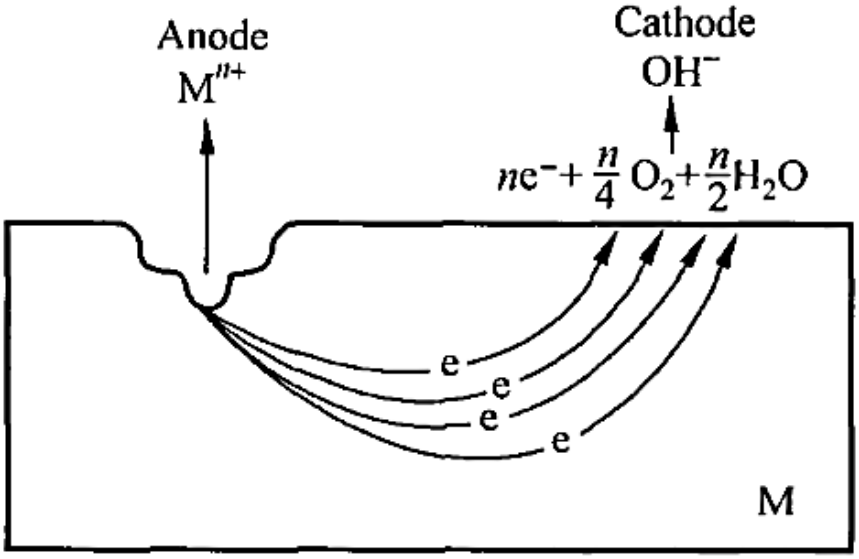
تعاني أنواع الفولاذ الإنشائي من مشاكل تآكل خطيرة في المحاليل المائية، على الرغم من خواصها الميكانيكية الممتازة. يؤدي التآكل إلى انخفاض قيم خواصها الميكانيكية، وبالتالي فإن مقاومة التآكل من المعايير الرئيسة في تحديد استخدام الفولاذ كمادة إنشائية. كما يتضمن التفاعل الكهروكيميائي إعادة نقل الإلكترونات من القطب الموجب إلى السالب. التآكل في البيئة الفيزيولوجية هو تفاعل كهروكيميائي ضمن السوائل الآكالة والمتواجد فيها الأكسجين المنحل بشكل طبيعي [31]. يوضح الشكل (3-5) آلية التآكل في محلول مائي. عندما يحيط بالمعادن محلول مائي، تحدث الأكسدة في موقع التلامس مع المحلول أي على سطح المعدن وتتركز في الشقوق الميكروية (منطقة تركيز التآكل الكيميائي)، ويصبح تركيز الأكسجين في المحلول أقل من المستوى الطبيعي بسبب استنفاذه عن طريق معادلات التفاعل (التآكل) الكيميائي (3-

3) و(3-4). يصبح مثل هذا المكان القطب الموجب للخلية الكهروكيميائية، حيث تفقد جزيئات المعدن إلكترونات التكافؤ في تفاعل الأكسدة حسب المعادلة (3-3) وتتحول إلى أيونات (شوارد) [32]:

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^- \qquad (3\text{-}3)$$

خلال ذلك، تتحرك الإلكترونات عبر الجسم المعدني إلى السطح حيث يكون تركيز الأكسجين أعلى. يصبح هذا السطح السالب للخلية الكهروكيميائية، حيث تتفاعل الإلكترونات مع جزيئات الأكسجين والماء لتشكيل أيونات هيدروكسيل في تفاعل الاختزال حسب المعادلة التالية [32] :

$$\frac{n}{4}O_2 + \frac{n}{2}H_2O \rightarrow nOH^- \qquad (4\text{-}3)$$



الشكل (3-5) التآكل الكيميائي للمعادن في محلول مائي. تحدث الأكسدة في موقع القطب الموجب، حيث يكون تركيز الأكسجين في المحلول منخفضاً [54].

3-4) أنواع التآكل في البيئة البحرية:

تُعدُّ البيئات البحرية من أكثر البيئات قساوة على المواد المعدنية، خاصةً في المنشآت التي تتعرض بشكل مستمر للتلامس مع مياه البحر الغنية بالأملاح والأكسجين والكائنات الحية الدقيقة مثل السفن وقواعد استخراج النفط البحرية [33].

يحدث التآكل في هذه البيئات القاسية بعدة طرائق، بل تتعدد أنواعه بتعدد العوامل البيئية والظروف التشغيلية، وهو ما يجعل فهم هذه الأنواع ضرورة حاسمة لتصميم أنظمة وقائية فعّالة [34] . سيتم تحليل أكثر أنواع التآكل شيوعاً وخطورةً في البيئات البحرية، مع التركيز على الآلية الفيزيائية والكيميائية لكل نوع، والمظاهر السطحية، وتأثيره في العمر التشغيلي للمعدات وطرق رصده ومعالجته [35].

3-4-1) التآكل العام (المنتظم) Uniform Corrosion :

يُعدُّ هذا النوع الأبسط من حيث الآلية، ويحدث عندما تتعرض السطوح المعدنية لتفاعل كيميائي موحد على كامل المساحة، مما يؤدي إلى نقصان متساوٍ في سماكة المعدن. غالباً ما يكون ناتجاً عن تعرض السطح بشكل دائم لمياه البحر المالحة أو الرطوبة المحمّلة بالكلور. ويعرّف بأنه ظاهرة تحدث عندما تتآكل أجزاء كبيرة من الهيكل المعدني للسفينة بشكل موحد ومتساوٍ. يبين الشكل (3-6) تآكلاً عاماً في هيكل سفينة، ويحدث هذا النوع من التآكل بسبب تفاعلات كيميائية بين سطح المعدن والوسط البحري، مما يؤدي إلى تدهور المادة وفقدانها بمرور الوقت. ولكن من ميزاته أنه سهل الرصد بواسطة الفحص البصري أو الأجهزة الميكانيكية [36].



شكل (3-6) تآكل عام في هيكل سفينة [36].

أسباب التآكل العام في السفن [37]:

1) البيئة البحرية: المياه المالحة والأملاح والرطوبة والأكسجين الموجود في البيئة البحرية هي عوامل رئيسة تساهم في تآكل المعادن.
2) التفاعلات الكهروكيميائية: عندما يتعرض معدن للماء المالح، تتشكل خلايا كهروكيميائية تؤدي إلى انتقال إلكترونات من المعدن إلى الماء، مما يسبب تآكل المعدن.
3) المواد المستخدمة: بعض أنواع الفولاذ المستخدمة في بناء السفن أكثر عرضة للتآكل من غيرها. كما أن استخدام مواد غير مناسبة في مناطق معينة من السفينة يمكن أن يُسرع عملية التآكل.
4) الصيانة غير الكافية: عدم إجراء صيانة دورية للسفينة، وتخدم تطبيق الطلاءات الواقية وتنظيف الأجزاء المتضررة، يمكن أن يؤدي إلى تفاقم التآكل.
5) التشوهات الهيكلية: قد تتشكل تشوهات في الهيكل المعدني للسفينة نتيجةً لظروف التشغيل أو الحوادث، مما يزيد من تعرض بعض المناطق للتآكل.

آثار التآكل العام على السفن :

- تدهور الهيكل المعدني: يؤدي التآكل العام إلى تآكل سطح السفينة وتقليل ثخانة معدن الإنشاء، مما يضعف من قدرتها على تحمل الضغوط والقوى الخارجية المختلفة.
- زيادة خطر الغرق: قد يؤدي التآكل الشديد إلى تسرب المياه إلى داخل السفينة، مما يزيد من خطر غرقها.
- زيادة تكاليف الصيانة: يتطلب التآكل العام صيانة دورية وإصلاحات متكررة مثل عمليات الصنفرة والشحذ والصقل، وأهم من ذلك أعمال الطلاء المكلفة، وهذا كُلُه يزيد من تكاليف تشغيل السفينة.
- تأثير بيئي: قد يؤدي تسرب المواد المتآكلة إلى البيئة البحرية إلى تلويثها [38].

طرائق مكافحة التآكل العام في السفن:

- الحماية الكاثودية: استخدام الأنودات أو نظام حماية كاثودي كهربائي لحماية الهيكل المعدني من التآكل.
- الطلاءات الواقية: تطبيق طلاءات مخصصة على أجزاء السفينة المعرضة للتآكل لحمايتها من العوامل البيئية.
- استخدام مواد مقاومة للتآكل: اختيار مواد بناء أكثر مقاومة للتآكل، مثل أنواع معينة من الفولاذ المقاوم للصدأ.
- الصيانة الدورية: إجراء فحوصات دورية للسفينة وتنظيفها وإصلاح أي أضرار في الوقت المناسب.
- التصميم الهندسي: مراعاة عوامل التآكل عند تصميم السفينة وتوزيع المواد والمكونات بشكل يقلل من تعرضها للتآكل[39].

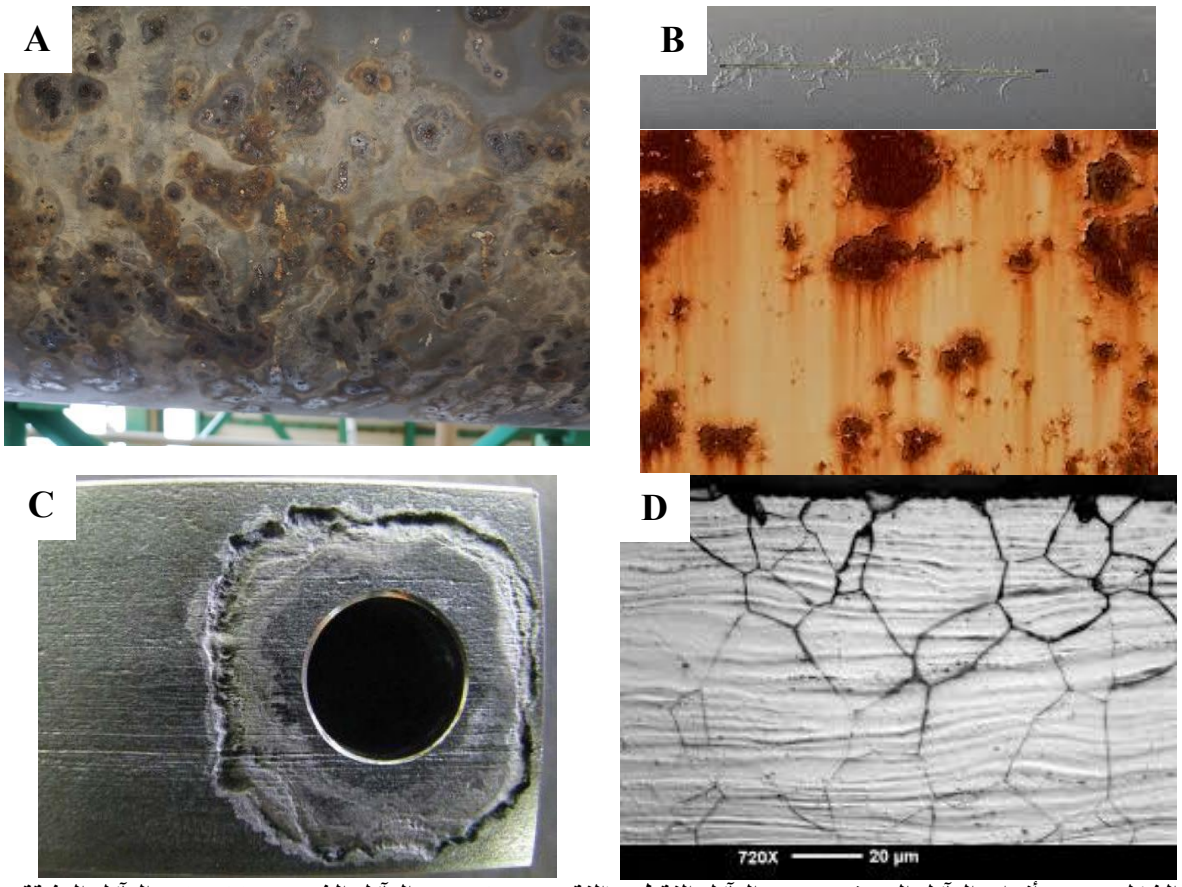
3-4-2) التآكل الموضعي Localized Corrosion :

يُعدُّ من أخطر أنواع التآكل لكونه يحدث في نقاط معينة دون أن يُلاحظ أو يُكتشف بسهولة، وقد يؤدي إلى ثقوب أو تصدعات مفاجئة في البنية وانهيار غير متوقع (فشل مفاجئ). وينقسم هذا النوع إلى:

- **التآكل النقري (Pitting Corrosion)** : يحدث في البيئات الغنية بالكلور، حيث يتكوّن ثقب صغير يبدأ بالاتساع عمودياً في المعدن، خصوصاً في الفولاذ المقاوم للتآكل عند فشل الطبقة الواقية السطحية، لكن يصعب إكتشافه إلا بعد حدوث الفشل، الشكل **(3-7-A)**، ويبدأ صغيراً وينمو بسرعة كبيرة [40].
- **التآكل الشعري (Filiform Corrosion) :** يحدث تحت طبقات الطلاء أو الطبقات الواقية للمعادن الشكل **(3-7-B)**، ويتخذ شكل خيوط أو خطوط دقيقة ومتعرجة. ويظهر أيضاً في الفجوات الصغيرة مثل المسامير أو بين الألواح، حيث يتجمع الماء ويُستهلك الأوكسجين، مما

يخلق بيئة محفزة للتآكل. ويعالج بتقليل الزوايا الحادة في التصميم وسد الفجوات بمواد مانعة للتسرب [41].

- **التآكل التشققي (Crevice Corrosion) :** يحدث عند السطوح الداخلية للشقوق السطحية. وبين المسافات الضيقة بين الأسطح المتلامسة الشكل **(C-7-3)** [42].
- **التآكل بين الحبيبات (Intergranular Corrosion):** يحدث على طول حدود الحبيبات في المادة. يحدث هذا النوع من التآكل نتيجةً لتفاعل كيميائي أو كهركيميائي عند حدود حبيبات المعدن. غالباً ما يحدث بسبب الشوائب في بنية المعدن والتي تركيزها عالٍ بالقرب من حدود الحبيبات التي تكون أكثر عرضة للتآكل بالمقارنة مع حبيبات المعدن نفسه الشكل **(D-7-3)** [43].



الشكل (3-7) أنواع التآكل الموضعي. A. التآكل النقطي (النقري) [40]. B. التآكل الشعري [41]. C. التآكل التشققي [42]. D التآكل بين الحبيبات [43].

أسباب التآكل الموضعي :

- الشوائب في المادة: يمكن أن تؤدي بعض الشوائب إلى تفاعلات تآكل موضعية.
- العيوب في الغشاء الواقي (الطلاء) : إذا كان هناك عيب في الغشاء الواقي لسطح المعدن، فقد يبدأ التآكل في هذه المنطقة.

- البنية المجهرية للمادة: يمكن أن يؤدي الاختلاف في البنية المجهرية للمادة إلى مناطق أكثر عرضة للتآكل.
- الوسط المحيط: يمكن أن تؤدي التغيرات في الوسط المحيط، مثل وجود مواد كيميائية معينة أو اختلاف في تركيز الأكسجين، إلى التآكل الموضعي[44].

3-4-3) التآكل الغلفاني Galvanic Corrosion :

هو تفاعل كهركيميائي يحدث عندما يتلامس معدنان مختلفان في إلكتروليت (مثل الماء المالح) أي يظهر هذا النوع من التآكل عند تلامس معدنين مختلفين في القوة المحركة الكهربائية وذلك في بيئة موصلة مثل المياه المالحة (إلكتروليت)، مما يؤدي إلى تآكل المعدن الأكثر نشاطاً (الأنود) بشكل أسرع [45]. هذا التفاعل مشابه لما يحدث في البطارية البسيطة، حيث يتولد تيار كهربائي ويتآكل الأنود بسرعة أكبر من المعدن الآخر الكاثود، هذا النوع شائع في السفن التي تحتوي على وصلات أو براغي من معادن مختلفة عن معدن الهيكل العام [46].

تتحرر أيونات المعادن نتيجة لتفاعلات الأكسدة في السائل المؤكسد، وتفقد المنشأة تدريجياً السلامة الميكانيكية. تُظهر المعادن المختلفة ميلاً مختلفاً لفقد إلكترونات التكافؤ (أي تأكسدها)، ويتم تصنيف قابلية المعدن للتأكسد تبعاً لقوته المحركة الكهربائية كما هو موضح في الجدول(3-4). إن المعدن الذي يحتوي على كمون قطب قياسي أعلى يكون أكثر مقاومة لفقدان إلكترونات التكافؤ، أي أنه أكثر مقاومة للتأكسد وبالتالي للتآكل الغلفاني [47].

الجدول(3-4) سلسلة القوة المحركة الكهربائية القياسية (EMF) [47].

كمون القطب الكهربائي القياسي

Metal ⟶ Metal Ion	Standard Electrode Potential (V)	
$Au \longrightarrow Au^{3+}$	+1.50	
$Pt \longrightarrow Pt^{2+}$	+1.2	
$Pd \longrightarrow Pd^{2+}$	+0.99	
$Ag \longrightarrow Ag^{+}$	+0.80	
$Cu \longrightarrow Cu^{2+}$	+0.34	
$H \longrightarrow H^{+}$	0	إزدياد التخامل
$Ni \longrightarrow Ni^{2+}$	−0.25	
$Co \longrightarrow Co^{2+}$	−0.28	إزدياد النشاط
$Fe \longrightarrow Fe^{2+}$	−0.44	
$Cr \longrightarrow Cr^{2+}$	−0.74	
$Al \longrightarrow Al^{3+}$	−1.66	
$Ti \longrightarrow Ti^{3+}$	−2.00	
$Mg \longrightarrow Mg^{2+}$	−2.36	

فعندما يوجد معدنان يتمتعان بقوه محركة كهربائية مختلفة في بيئة تآكل، فإن المعدن ذو الإمكانات العالية سيكون القطب السالب الذي يتم حمايته (ترسيب الشوارد عليه)، والآخر سيكون القطب الموجب الذي يتم تآكله (نزع الشوارد منه). يسمى التفاعل الكهروكيميائي لاثنين من المواد المختلفة بمثابة القطب الموجب والسالب، على التوالي، ينبغي تجنب وجود أكثر من نوع من المعادن في عملية الإنشاء لمنع حدوث التآكل الغلفاني. يمكننا أن نفهم من الجدول (3-4) سبب اختيار الفولاذ للتطبيقات الإنشائية، وذلك بسبب كمون القطب الكهربائي القياسي (Standard Electrode Potential) العالي، فهي خاملة في الأساس. في الواقع هناك نوعان من المواد المقاومة للتآكل الكيميائي: (أ) تلك الخاملة بشكل طبيعي (ب) تلك الخاملة وظيفياً بسبب تكوين غشاء سالب على السطح. الغشاء السلبي هو عبارة عن غشاء لأكاسيد كثيفة على السطوح المعدنية يمنع بشكلٍ فعال المعدن المتموضع تحت السطح من التأكسد، فعلى سبيل المثال، تُعزى مقاومة التآكل للقطع المصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ إلى غشاء من أكسيد الكروم المتشكل على سطحه، وبالمثل يحمي غشاء أكسيد التيتانيوم معدن التيتانيوم الأساس من الأكسدة. تسمى عملية تشكيل طبقة الأكسيد بالتخميل أو السلبية .[48]

مثال عملي على التآكل الغلفاني عند استخدام براغٍ من الفولاذ المقاوم للتآكل في هيكل من الألومنيوم، يُلاحظ تآكل الألومنيوم بشكل سريع. يُظهر الشكل (3−8): حُفر ناتجة عن التآكل الموضعي في الهيكل المعدني للسفينة.



الشكل (3–8): حُفر ناتجة عن التآكل الموضعي في هيكل معدني لسفينة [48].

3–4–4) التآكل الإجهادي التشققي Stress corrosion cracking:

يحدث التشقق الناتج عن التآكل الإجهادي التشققي عندما توجد مادة في بيئة أقرب ما يكون للخمول نسبياً، ولكنها يتفعّل التآكل نتيجةً لتطبيق إجهاد، فقد يكون هذا الإجهاد مُطبقاً خارجياً أو مُتبقياً. يُعدّ هذا النوع من التآكل خطيراً للغاية، لأنه قد لا يحدث في ظل ظروف مُحددة إلا بعد تطبيق الإجهاد الاسمي المُطبّق. ويتكون نتيجة تفاعل عوامل ميكانيكية مثل الإجهاد الداخلي (إجهادات متبقية) أو الخارجي (الحمولات)، مع الظروف البيئية المحيطة مثل الملوحة ودرجة الحرارة. هذا النوع من التآكل يؤدي إلى تصدع كافة أنواع المواد من معادن، سيراميك، بوليمرات وفشلها وانهيارها، وهذا غالباً ما يحصل دون تحذير مسبق [12]. يوضح الشكل (3–9) التشققات الناتجة عن التآكل الإجهادي في هيكل معدني [49].

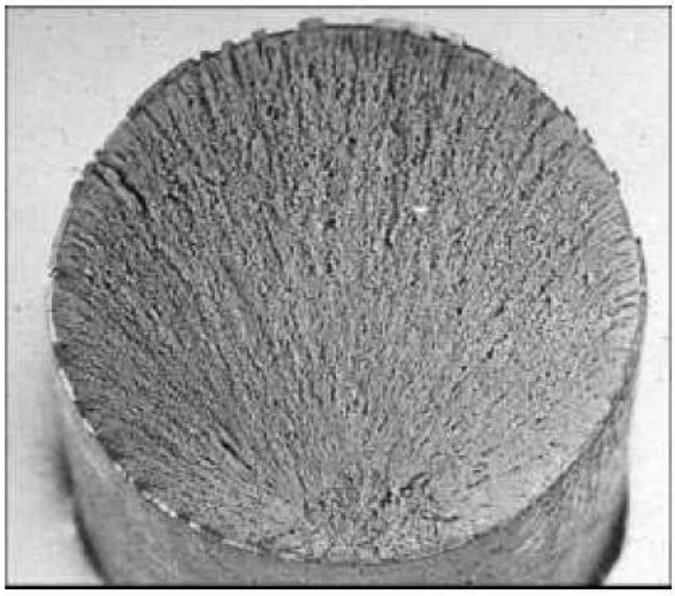


الشكل (3–9): التشقق الناتج عن التآكل الإجهادي في هيكل معدني [49].

وفيما يلي بعض النماذج من التشققات الناتجة عن التآكل الإجهادي:

تشقق الأنابيب في محطات الطاقة النووية بسبب الإجهاد الناتج عن الضغط الداخلي ووجود مواد كيميائية مسببة للتآك و انهيار جسر سيلفر في ولاية فرجينيا الغربية بالولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٦٧ [50]. وتآكل الأجزاء المعدنية في السفن بسبب الإجهاد الناتج عن العمليات البحرية والظروف البيئية الآكالة. من أحد أهم أنواع هذا التآكل هو التآكل التعبي (fatigue corrosion) وتُعد حالة خاصة من التآكل الناجم عن التأثير المشترك لإجهاد دوري ووسط آكل [51]. ولا يوجد حالياً معدن غير معرَّض لانخفاض مقاومته اتجاه الإجهاد الترددي في حال وجوده في وسط آكل الشكل(3-10) يظهر الفشل والانهيار الناتج عن التآكل التعبي.





الشكل (3-10) التآكل التعبي [51].

3-4-5) التآكل الميكروبي (الجرثومي)microbial corrosion :

ويدعى أيضاً التآكل بفعل الأحياء الدقيقة Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) الشكل(3-11)، إذ يؤدي نشاط أنواع البكتريا اللاهوائية المرجِعة (المختزلة) للكبريتات sulfate-reducing bacteria إلى تآكل المعدن، علماً أنها من التفاعلات التي تجري بصورة طبيعية، ولا يمكن التحكم فيها، فالتفاعلات التي تحدث بين الماء والحديد تساعد على تنشيط أنواع من البكتريا فتتوضع على سطح المعدن وتكون طبقة من الخلايا المتجمعة، أو ما يُعرف بالغشاء الحيوي biofilm، ويكون بعضها مؤكسد للحديد Iron Oxidizers، وأخرى مختزلة (مرجعة) للكبريتات Sulfate reducers، وتترافق مع تفاعلات أخرى بصورة طبيعية، وتؤدي دوراً في عملية تآكل المعادن [52].



الشكل (3-11) التآكل الميكروبي [52].

يُعدُّ التآكل البكتيري: والمعروف أيضا بالتآكل المتأثر بالميكروبيولوجيا (MIC) أو التآكل الحيوي. حيث تُسبب بعض أنواع البكتيريا تفاعلات كيميائية على سطح المعدن نتيجة مفرزاتها، تؤدي إلى تآكله بسرعة. وتظهر هذه الظاهرة بشكل أكبر في الأنابيب وأنظمة التبريد والوقود على السفن [53] الشكل (3-12).



شكل (3-12) التآكل بفعل البكتيريا في أنابيب على متن سفينة [53].

3-5) العوامل المؤثرة في تآكل السفن والقوارب البحرية:

3-5-1) درجة الملوحة:

تُعد درجة الملوحة من العوامل البيئية الرئيسية التي تساهم في حدوث التآكل في السفن البحرية. تحتوي المياه المالحة على تركيز عالٍ من أيونات الكلور (Cl^-) التي تلعب دوراً كبيراً في تسريع عملية التآكل. تتفاعل أيونات الكلور مع المعادن مثل الحديد والفولاذ لتشكيل أكاسيد معدنية هشة قابلة للتحلل في البيئة البحرية، وهو ما يؤدي إلى تدهور الهيكل المعدني للسفينة[54]. تزداد سرعة التآكل بشكل ملحوظ في المناطق الاستوائية أو القريبة من السواحل، حيث تحتوي المياه المالحة على تراكيز أعلى من الأملاح مقارنةً بالمناطق البعيدة عن السواحل. علاوة على ذلك، لا يقتصر تأثير الملوحة على المواد الحديدية فقط، بل يشمل أيضاً المعادن الأخرى مثل الألومنيوم والفولاذ المقاوم للصدأ، حيث يمكن أن تؤدي أيونات الكلور إلى تآكل هذه المواد أيضاً رغم الحماية السلبية لهذه المعادن [55].

تأثيرات الملوحة على السفن:

- تتسبب الملوحة في حدوث التآكل العام على الأسطح المعدنية التي تكون في اتصال مباشر بالمياه المالحة، مما يؤدي إلى فقدان الطبقات السطحية للمعدن بمرور الوقت الشكل (3-13).
- التآكل الموضعي مثل التآكل النقري(Pitting) والتآكل التشققي يزداد بشكل خاص في المناطق التي يكون فيها التدفق المائي ضعيفاً، مثل تحت البراغي أو في الأماكن الضيقة [56] .



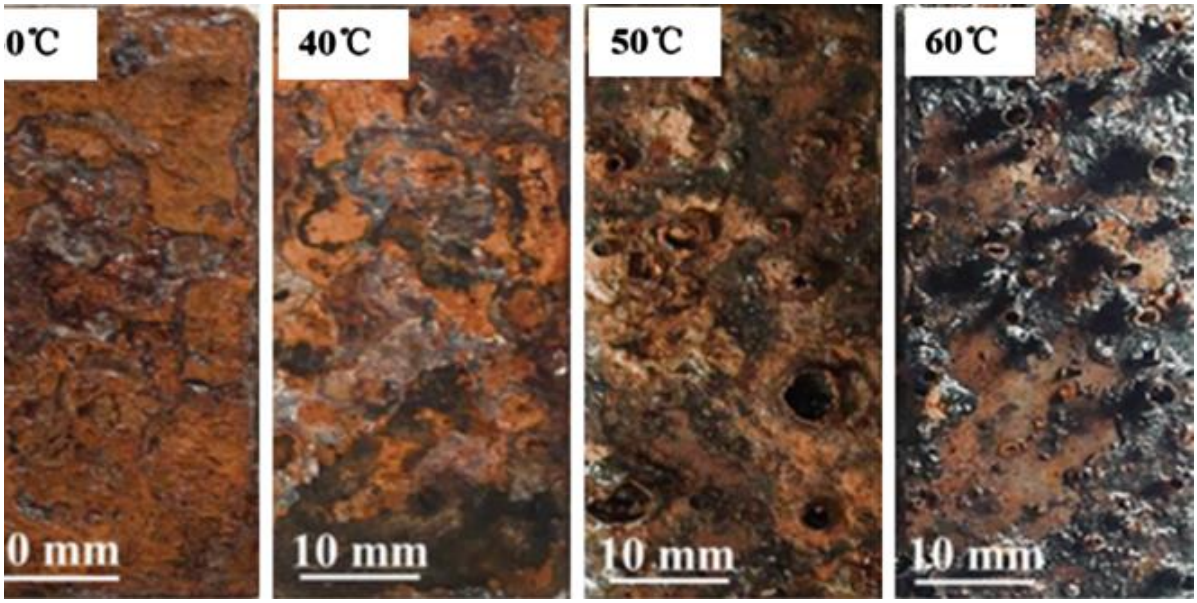
الشكل (3-13): تأثير الملوحة على التآكل في السفن البحرية [55].

3-5-2) درجة الحرارة:

تلعب درجة الحرارة دوراً مهماً في سرعة التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى التآكل. في المياه الدافئة، يزداد نشاط الأيونات في المياه المالحة، مما يجعل عملية التآكل تتسارع بشكل خطير. تزيد درجة حرارة المياه من قدرة الأوكسجين المذاب في الماء على التفاعل مع المعادن، مما يزيد من سرعة تآكل السطوح المعدنية للسفن[57]. أظهرت نتائج الدراسات أن معدلات التآكل ترتفع في البداية مع ارتفاع درجة الحرارة ثم تنخفض مع زيادة درجة الحرارة. بلغت معدلات التآكل ذروتها عند 100 درجة مئوية، وتكون منتجات التآكل هي FeS و$FeCO_3$ أي أن معدل التآكل عند درجة حرارة الغرفة أقل منه عند 100 درجة مئوية، وكان معدل التآكل عند درجة الحرارة $180\ C^{\circ}$ هو الأقل [58].

تأثيرات درجة الحرارة على السفن:

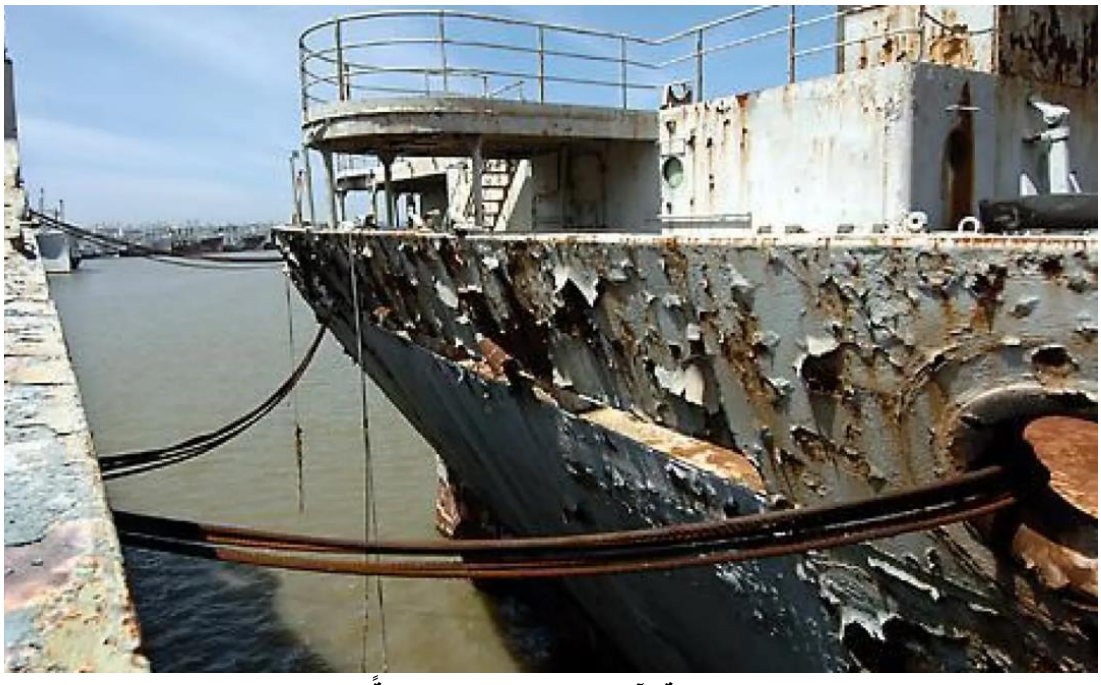
- ❖ المناطق الاستوائية التي تتميز بمياه دافئة على مدار السنة تشهد معدلات تآكل أعلى مقارنة بالمناطق الباردة.
- ❖ التأثيرات على الطلاءات الواقية: في المياه الدافئة، يمكن أن تتأثر الطلاءات الواقية بشكل أسرع، مما يقلل من فعاليتها في حماية السفن
- ❖ البكتيريا والفطريات: في درجات الحرارة المرتفعة، يمكن للبكتيريا والفطريات أن تنمو بسرعة على الأسطح المائية، مما يزيد من تأثير التآكل البكتيري(MIC). ويوضح الشكل (3-14) تأثير درجة الحرارة في تآكل المعادن البحرية [59].



الشكل (3-14): تأثير درجة الحرارة في تآكل المعادن البحرية [59].

3-5-3) التلوث:

تعد التلوث البيئي من العوامل المؤثرة بشكل كبير في تسريع عملية تآكل السفن والقوارب. تتضمن الملوثات البحرية العديد من المواد الكيميائية مثل الأحماض والكبريتات والفوسفات، وكذلك المخلفات النفطية التي تُسهم في تسريع التآكل. تغير المواد الملوثة من خواص المياه، مما يجعلها بيئة أكثر عدوانية بالنسبة للمعادن البحرية[8] الشكل (3-15) [60].



الشكل (3-15) تسريع عملية تآكل السفن والقوارب نتيجةً للتلوث البيئي [60].

أنواع التلوث التي تؤثر في التآكل [61]:

- التلوث الكيميائي: يشمل هذا النوع من التلوث المواد الكيميائية التي تتفاعل مع معادن السفينة، مثل الأحماض والقلويات والمواد السامة مثل الكبريتات والأحماض، مما يؤدي إلى تآكلها حيث تُهاجم هذه المواد الكيميائية المعادن بشكل أكثر عدوانية مقارنة بالمياه النظيفة. على سبيل المثال، يمكن للمواد الكيميائية الموجودة في مياه البحر أو الملوثات الصناعية أن تتسبب في تآكل الهيكل المعدني للسفينة بشكل خطير.
- المخلفات النفطية: تُعد المخلفات النفطية من الملوثات الكيميائية، ولكن يجب إفراده من ناحية كمياته الموجودة في المياه، وتُعدُّ السفن الطريقة الأساسية عالمياً لنقله، حيث يمكن أن يُقلل من فعالية الطلاءات الواقية على السفن ويؤدي إلى تشكيل طبقات لزجة يمكن أن تحتفظ بالماء المالح، مما يسهل التفاعلات الكيميائية مع المعدن.
- الملوثات الصناعية: بعض المواد الكيميائية الصناعية مثل الأمونيا أو الأحماض العضوية تتسرب إلى المياه البحرية، مما يُسرع من تفاعل المعدن مع الماء وبالتالي زيادة التآكل. في المناطق القريبة

من الشواطئ الصناعية أو بالقرب من الموانئ الكبرى، يتم ملاحظة تآكل أسرع للسفن بسبب تركيز الملوثات البحرية.

- ❖ التلوث الحيوي: يحدث هذا النوع من التلوث بسبب نمو الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا والفطريات والطحالب على سطح السفينة .يمكن أن تنتج هذه الكائنات الحية مواد كيميائية تسبب التآكل، كما أنها تزيد من الرطوبة على السطح مما يعزز التآكل.
- ❖ التلوث الميكانيكي: يتضمن هذا النوع من التلوث المواد الصلبة التي تتراكم على سطح السفينة وتتسبب في تآكل ميكانيكي .على سبيل المثال، يمكن أن يؤدي تراكم الرمال أو الرواسب البحرية على سطح السفينة إلى تآكلها بمرور الوقت.

3-5-4) العوامل الميكانيكية:

تُعد العوامل الميكانيكية، مثل الاحتكاك والضغط والصدم، من العوامل المساهمة بشكل كبير في التآكل في بيئة بحرية قاسية، تتعرض السفن لمؤثرات ميكانيكية مستمرة من الأمواج والأمواج العاتية والتي تصدمها بقوة وباستمرار، مما يزيد من إمكانية حدوث التآكل الموضعي (مثل الحفر) أو التآكل التشققي في الأماكن التي تشهد احتكاكاً أو ضغطاً عالياً [62].

التأثيرات على السفن[63]:

- ❖ الاحتكاك: السفن التي تتنقل بسرعة أو التي تتعرض لأمواج شديدة قد تشهد مزيداً من الاحتكاك بين هيكل السفينة والبيئة البحرية، مما يؤدي إلى تآكل المعادن بشكل أسرع.
- ❖ الضغط: السفن أو الغواصات التي تعمل في بيئات عميقة أو في ظروف مناخية شديدة قد تتعرض لضغط ميكانيكي، مما يسبب تصدعات في المعدن، مما يسهل التفاعل مع العوامل البيئية ويسرع من التآكل.
- ❖ التأثيرات على الهيكل: المواد المعدنية يمكن أن تصبح أكثر هشاشة عندما تتعرض لضغط ميكانيكي مستمر، مما يعزز من قدرة التآكل على التأثير بشكل أسرع.

3-6) تقنيات قياس مقاومة التآكل (Corrosion Resistance):

3-6-1) تقنية قياس الكمون الديناميكي (Dynamic Voltammetry):

تُعدُّ الطرائق الكهروكيميائية لحساب معدلات التآكل طرائق حديثة نسبياً، وتعتمد على استخدام قانون فاراداي الذي يعبر عن معدل انتقال الإلكترونات، ويرتبط معدل التآكل للمعادن والسبائك بتيار التآكل؛ أي معدل ذوبان أيونات المعدن أو سريانها من خلال ما قد يتكون على السطح من مواد صلبة، ولذلك فإن فاعلية هذه الطبقة في تسهيل سير الإلكترونات أو عرقلتها لإتمام التفاعلين الأنودي والكاثودي تؤدي بالضرورة إلى تغيير في معدلات التآكل، وترتبط الكتلة الذائبة من معدن ما بتيار التآكل، ويعطى معدل التآكل (C_R) مقدر بواحدة (cm/s) بالمعادلة التالية [64]:

$$C_R = \frac{M.I_{corr}}{F.d.n} \rightarrow C_R = f(I) \qquad (5\text{-}3)$$

حيث:

M :الوزن الجزيئي (g/mol).

I_{corr}: كثافة تيار التآكل (A/cm^2).

F: ثابت فاراداي (96500 C/mol).

d: الكثافة (g/cm^3).

n: عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل الناتج.

بتحويل الثواني إلى أعوام والسنتمتر إلى ميليمتر نحصل على C_R مقدراً بواحدة (mm/y) كما في المعادلة [64]:

$$C_R = \frac{K.I.E_w}{d.S} \qquad (6\text{-}3)$$

حيث:

S:مساحة سطح العينة مقدرة بواحدة cm^2.

$\frac{I}{S}$: كثافة تيار التآكل مقدرة بواحدة A/cm^2.

E_w: الوزن المكافئ ويقدر واحدة(M/n)

K: ثابت ويساوي(K=3272 mm/(A.cm.y وتختلف قيمته حسب معدل التآكل C_R.

2-6-3) تقنية مقاومة الاستقطاب الخطية (Linear Polarization Resistance):

تُعدُّ إحدى الطرائق الكهروكيميائية المستخدمة في تقدير معدلات التآكل، وهي طريقة سريعة سهلة الاستخدام في وجود أنظمة الحاسب المتطورة، ويتم حساب كثافة تيار التآكل من خلال مسح للكمون مع التيار للعينة المراد تقدير معدل تآكلها، ويتم رسم التيار الناتج مقابل الكمون كما في الشكل (3−16) فيكون ميل المستقيم هو عبارة عن مقاومة الاستقطاب الخطية حسب المعادلة الآتية(5-3) [65]:

$$\frac{\Delta E_{applied}}{\Delta I_{applied}} = R_p = \left(\frac{1}{2.3 \times I_{corr}}\right)\left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}\right) \qquad (7\text{-}3)$$

حيث:

$\Delta E_{applied}$: فرق الكمون المطبق مقدرة بالفولت V.

$\Delta I_{applied}$: فرق التيار المطبق مقدراً بالأمبير A.

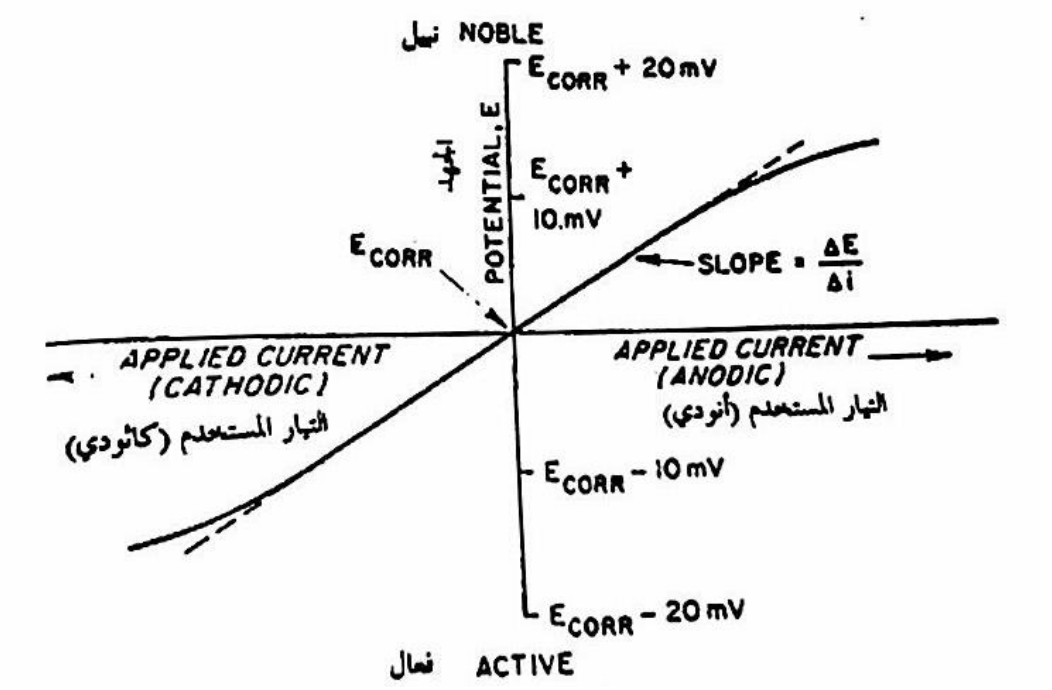
β_a : ثابت تافل وهو ميل مماس منحني تافل المصعدي (anodic) مقدَّراً بالفولت V.

β_c : ثابت تافل وهو ميل مماس منحني تافل المهبطي (cathodic) مقدَّراً بالفولت V.

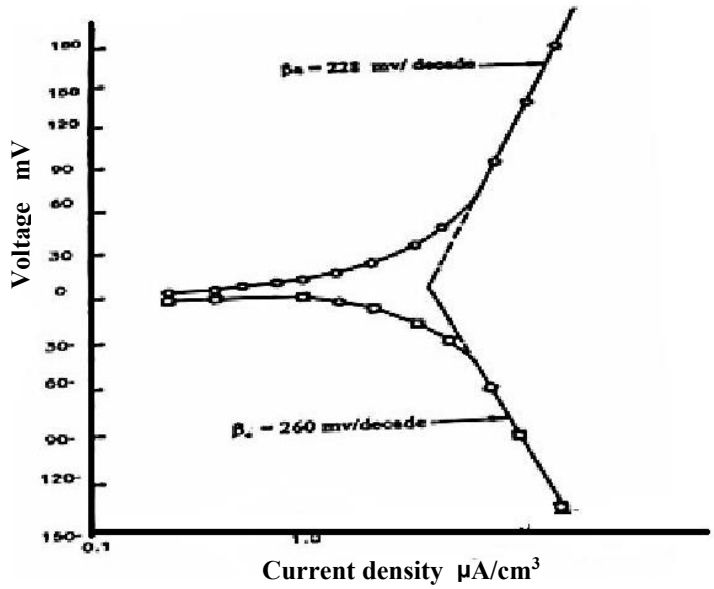
يبين الشكل (3−17) كيفية حساب ثوابت تافل β_a ،β_c من منحنيات الاستقطاب، وبترتيب العلاقة السابقة نحصل على الشكل النهائي الآتي [65]:

$$I_{corr} = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3 \times (\beta_a + \beta_c)}\right) . \frac{\Delta I_{applied}}{\Delta E_{applied}} \qquad (8\text{-}3)$$

يتم تعويضه بالعلاقة (3–6) بعد معرفة كثافة تيار التآكل، فنحصل على معدل التآكل.



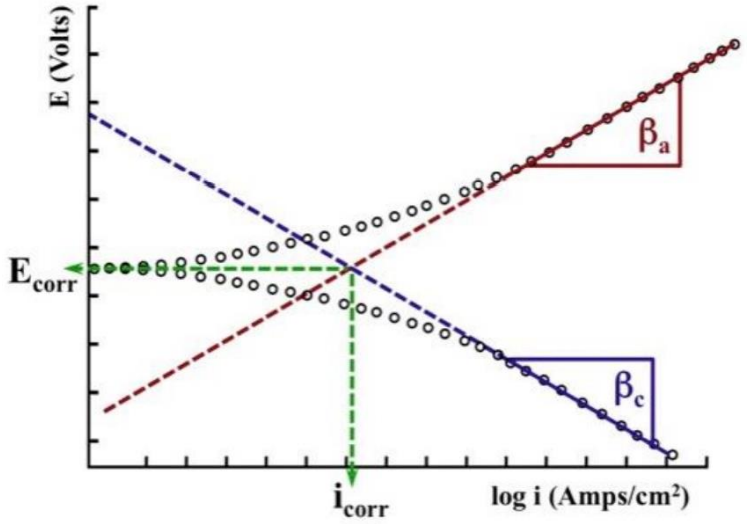
الشكل (3-16) كمون الاستقطاب مع التيار [65].



الشكل (3-17) منحني الاستقطاب وثوابت تافل β_a، β_c [65].

3-6-3) تقنية استقراء تافل (Tafel Extrapolation Method):

تم شرح البارامترات الكهروكيميائية المميزة في طريقة تافل من قبل Franke، يبين الشكل (3-18) منحني الاستقطاب وملاءمة ذلك المنحني باستخدام طريقة تافل، ويعبر المحور X عن كمون التآكل E_{corr} والمحور Y عن كثافة تيار التآكل i_{corr} في مقياس لوغاريتمي حيث تتقاطع خطوط تافل في نقطة إحداثيات (E_{corr}، i_{corr}) تمثل كثافة تيار التآكل وكمون التآكل للعينة [66]. تتناسب كثافة تيار التآكل المأخوذة من منحنيات الاستقطاب مع معدل التآكل [67]، وبتعويضها في العلاقة (3-6) نحصل على معدل التآكل.



الشكل (3-18) منحني الاستقطاب ومنحنيات تافل [66].

3-6-4) معدل التآكل حسب الكتلة المفقودة:

إن معدل التآكل هو سرعة تدهور المعدن في وسط محيط محدد. ويعتمد معدل التآكل على الشروط الجوية المحيطة وعلى نوع المعدن وخواصه. فيحسب معدل التآكل في الولايات المتحدة عادةً باستخدام واحدة ميلز في السنة(mils/yr) ، ويمكن تحويل هذه الواحدة إلى ما يعادلها من الوحدات المترية أي مليمتر في السنة (mm/yr) وفق المعادلة (3-7) [68]:

$$1\,\text{mils/y r} = 0.0254\,\text{mm/yr} = 25.4\,\mu m/\text{yr} \qquad (9-3)$$

ويحسب معدل التآكل من المعادلة (3-8) [90]:

$$\text{mm/y}r = 87.6 \times \left(\frac{\text{W}}{\text{D. A. T}}\right) \qquad (10-3)$$

حيث:

W :الفقد الوزني (انخفاض وزن المعدن خلال مدة محددة مقدراً mg).

D: وزن واحدة الحجوم من المعدن (الكثافة بواحدة g/cm^3).

A: المساحة (المساحة الكلية لقطعة المعدن) بواحدة cm^2.

T: زمن التعرض h.

استخدكت هذه الطريقة في البحث وذلك لأن الطلاء لا يسمح بنقل التيار الكهربائي لذلك تعذر استخدام الطرائق آنفة الذكر [68].

3-7) آليات وتقنيات الحماية من التآكل:

تُستعمل في الصناعة طرائق مختلفة لحماية المنتجات والمنشآت المعدنية مثل الجسور وناطحات السحاب والسفن وغيرها من التآكل وفقاً لأسباب حدوثه وشروطه. ونظراً لتعرض السفن البحرية المستمر إلى بيئة عدوانية تحتوي على أملاح ورطوبة ودرجات حرارة متغيرة وأحياناً ملوثات صناعية، حيث يؤدي التآكل في الهياكل البحرية إلى فقدان الخواص الميكانيكية للمواد، مثل المتانة والصلادة، ويزيد من احتمالية حدوث الفشل الهيكلي أو التقني في المكونات الأساسية للسفن والقوارب. من هنا، تنبع أهمية الحماية من التآكل باعتبارها جزءاً أساسياً من التصميم والتشغيل والصيانة [69]. وفقاً لدراسات حديثة، فإن التكلفة السنوية لخسائر التآكل في الأساطيل البحرية العالمية تتجاوز 50 مليار دولار، وتُعد الحماية الفعّالة أحد أهم الوسائل لخفض هذه الخسائر وتحقيق تشغيل مستدام وآمن. وبناءً عليه يوجد أربعة أنواع أساسية للحماية من التآكل [70].

3-7-1) الحماية الميكانيكية والهيكلية:

وقاية المعادن من الصدأ بإضافة عناصر خليطة: مثل إضافة عناصر الكروم والنيكل إلى الفولاذ، لتزيد من متانته وتشكيل الفولاذ المقاوم للصدأ، تمنع هذه العناصر الصدأ أو تخفف منه [71].

استخدام البطانة الداخلية(Lining)

استخدام بطانات بلاستيكية أو مطاطية داخل الخزانات أو الأنابيب يمنع التلامس المباشر مع الوسط المسبب للتآكل، وبالتالي يُخفض من تأثير المواد الآكالة على المعادن الإنشائية [72].

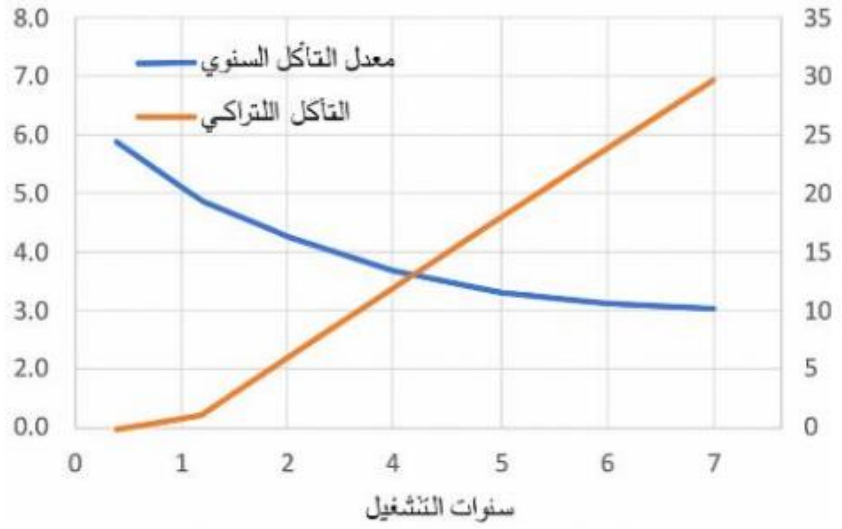
الاهتمام بالتصميم الهيكلي الذكي:

يُعدُّ التصميم وتشطيبات التصنيع من أهم العوامل التي تُقلل من تأثير التآكل للمعادن الإنشائية عامةً، ويمكن استخدام نماذج وطرائق مختلفة لتصميم وتصنيع السفن الحديثة، حيث تُراعى الأمور التالية خلالها [73]:

- ❖ تقليل الزوايا الحادة حيث يتجمع الماء.
- ❖ تحسين أنظمة التصريف.

❖ ضمان سهولة الوصول لمواقع التفتيش.

يوضح الشكل (3-19) أن معدل التآكل يكون أقل في السفن التي تتبع نمط تصاميم حديثة انسيابية مقارنة بالسفن التقليدية.



الشكل (3-19) مقارنة بين معدل تآكل السفن التي تتبع نمط تصاميم انسيابية حديثة مقارنة والسفن التقليدية [73].

3-7-2) الحماية الكاثودية أو الآنودية:

تُعد الحماية الكاثودية واحدة من أكثر الوسائل فعالية وانتشاراً في حماية الهياكل المعدنية البحرية، وتقوم فكرتها على تطبيق تياراً كهربائياً يجعل الهيكل المعدني يعمل ككاثود، وبالتالي يمنع حدوث عملية الأكسدة (التآكل) وتقسم إلى [74]:

❖ أنودات التضحية: تستخدم معادن أكثر نشاطاً من الحديد مثل الزنك أو المغنيسيوم أو الألمنيوم، حيث تتآكل هذه الأنودات بدلاً من الهيكل الأساسي للسفينة. يُفضل استخدام هذا النظام في السفن الصغيرة أو في البيئات ذات الصيانة المحدودة. وهي سهلة التركيب ولا تحتاج إلى مصدر طاقة خارجي، لكن من سيئاتها أنها تحتاج إلى استبدال دوري لأنودات ومن الممكن أن لا تكون فعالة في البيئات ذات الملوحة المنخفضة.

❖ الحماية الكاثودية بالتيار المسلط: يُستخدم هذا النظام مصدر تيار كهربائي خارجي مستمر (DC) يتحكم في تدفق التيار ويُرسل إلى ألواح أو أنودات (مثل التيتانيوم)، مما يسمح بتحكم أدق وأكثر استمرارية في الحماية. ويكون لها فعالية طويلة الأمد ومناسبة للسفن البحرية الكبيرة. لكن من سيئاتها أن تكلفتها عالية في البداية وتحتاج إلى نظام مراقبة وصيانة دورية. يوضح الشكل (3-20) مقارنة بين استهلاك أنودات التضحية ومخرجات نظام الحماية الكاثودية بالتأثير الحالي

ICCP والمعتمد على مصدر طاقة خارجي لتوفير التيار الوقائي خلال فترة تشغيل مدتها10 سنوات



الشكل (3-20) مقارنة بين استهلاك أنودات التضحية وأنظمة الحماية الكاثودية بالتأثير الحالي(ICCP) خلال فترة تشغيل مدتها10 سنوات [74].

3-7-3) أنظمة الطلاء الواقية:

يُعتبر الطلاء الواقي أحد أقدم وأكثر أساليب الحماية استخدامًا، حيث يعمل كحاجز مادي يمنع العوامل الخارجية (مثل الكلور والأكسجين) من الوصول إلى سطح المعدن. تتضمن أنظمة الطلاء عدة أنواع منها[75] :

1) **التغطية بالأكسدة أو الفسفتة:** هي تشكيل طبقة واقية على سطح الأجزاء المعدنية بالأكسدة أو الفسفتة تقي سطح المعدن من الصدأ جيداً، وتُعدّ أساساً جيداً لطلاء المنتجات أو تلوينها. وتتحقق الأكسدة بغمس المنتجات المعدنية في محاليل مؤكسدة قوية مثل محلول الصودا الكاوية أو أملاح أخرى (ملح البارود). على سبيل المثال؛ في عملية باريت Barret يتم تعريض الحديد المسخن للبخار لتشكيل طبقة من أكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4. وكذلك أكسدة المنتجات المصنوعة من الألمنيوم بتشكيل طبقة من أكسيد الألمنيوم التي تعمل مانعاً جيداً من التآكل بما يسمى الحماية المصعدية (anodizing). أما الفسفتة فتتم بغمس المنتجات المعدنية في محاليل ساخنة من حمض الفوسفور.
2) **الوقاية بالطلاء بطبقات معدنية:** يستعمل الطلاء على نطاق واسع في الصناعة، وذلك بتغطية المعدن بمعدن آخر بحيث يختلف كمون المعدن المطلي أو الأساسي عن كمون معدن التغطية، ويجب التمييز بين نوعين من أنواع الوقاية: المهبطية والمصعدية.

3) **التغطية الغلفانية:** يُعلق المنتج مهبطاً في حمام إلكتروليتي من محلول مائي لأحد أملاح المعدن المرسَّب. وتُعد الخواص الواقية للتغطية الغلفانية جيدة وبسيطة تقانياً.

4) **التغطية الانتشارية:** تنفذ بتغطية المنتج بطلاء ألوميني أو كرومي أو التلبيس بالكروم أو الغلفنة بطبقة واقية تحمي المعدن الداخلي من التآكل.

5) **التغطية بالبخ:** تتلخص في ضخ المعدن المصهور بوساطة هواء مضغوط من جهاز البخ إلى سطح المعدن الأساس الذي يجب أن ينظف قبل عملية البخ. يغذى الجهاز البخاخ بالمعدن إما شكل سلك يصهر بلهب غازي أو بقوس كهربائية، أو يغذى به على شكل مسحوق (powder). وتكون التغطية بهذه الطريقة مسامية، وهي أقل جودة من التغطية الغلفانية لهذا السبب، ويغطى الحديد صناعياً بهذه الطريقة.

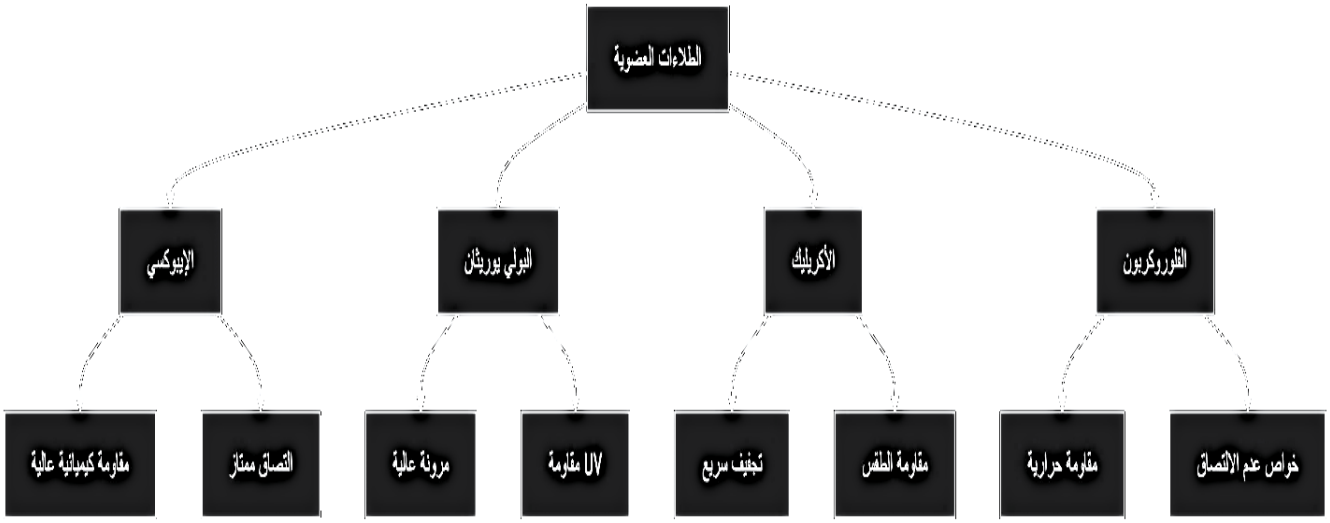
6) **التغطية بضغط صفيحة واقية:** وتتلخص بلصق طبقة رقيقة واقية على معدن المنتج من معدن آخر ليكوّن غلافاً متيناً، وعلى سبيل المثال تغطية الحديد بطبقة من نحاس.

7) **الوقاية بالتغطية غير المعدنية:** تتم بطلاء سطح المنتج المعدني بطبقة أو دهان عضوي أو لاعضوي، ويستعمل على نطاق واسع لبساطته، وهو في متناول اليد. وأكثر أنواع الطلاء انتشاراً الطلاء الزيتي والمينا. ومن عيوب التغطية بالطلاء تشقق طبقة الطلاء نتيجة اختلاف معامل التمدد الحراري وتسرب الرطوبة إلى سطح المعدن.

يوضح الجدول(3–5) ميّزات أنواع الطلاءات المستخدمة. بينما يبين الشكل (3–21) أنواع الطلاءات العضوية وخواصها.

الجدول(3–5) ميّزات أنواع الطلاءات المستخدمة [75].

نوع الطلاء	السماكة (ميكرون)	مقاومة التآكل (ساعة في محلول ملحي)	(°C) درجة حرارة التشغيل	التكلفة النسبية
إيبوكسي	50-300	1000-5000	120إلى 40-	متوسطة
بولي يوريثان	50-250	2000-6000	150إلى 50-	عالية
طلاء نانوي	1-50	3000-10000	300إلى 60-	مرتفعة جداً
زنك	5-25	500-2000	حتى 200	منخفضة
ألمنيوم	10-50	1000-4000	حتى 500	متوسطة



الشكل (3-21) أنواع الطلاءات العضوية وخواصها [75].

3-8-4) تقنيات التفتيش والصيانة الاستباقية:

تعتمد منهجية الحماية الحديثة على الكشف المبكر عن مناطق التآكل من خلال تقنيات متقدمة لتقليل الخطر مع الصيانة الدورية والمراقبة المستمرة للأماكن الخطرة. ومن أهم أنواعها:

1) التفتيش غير التخريبي (NDT):

تشمل التقنيات المتقدمة للكشف عن تراجع خواص المعادن مثل:

- ❖ الأمواج فوق الصوتية (Ultrasound Testing)
- ❖ التيارات الدوامة (Eddy Current)
- ❖ التصوير الشعاعي(X-ray)

حيث يتم استخدام هذه التقنيات لرصد التآكل والمسام تحت طبقة الطلاء دون التأثير على هيكل السفينة [76].

2) المستشعرات الذكية:

يتم تثبيت أجهزة استشعار في نقاط حرجة من بدن السفينة أو في الخزانات، وتقوم بجمع بيانات عن مستوى الرطوبة والملوحة ودرجة الحرارة ثم إرسالها إلى أنظمة مركزية للمراقبة اللحظية [77].

3) الذكاء الاصطناعي والتحليل التنبؤي:

تتم باستخدام الخوارزميات وتحليل البيانات الكبيرة، يمكن التنبؤ بمناطق التآكل قبل حدوثها فعلياً، مما يسمح بتخطيط الصيانة بطريقة ذكية [79][78].

الفصل الرابع:

تطبيقات تكنولوجيا النانو والمنظومات المستعملة وتحضير العينات

4-1) مقدمة.

4-2) تطبيقات تكنولوجيا النانو.

4-3) الخواص الميكانيكية والتركيب الكيميائي للركيزة ST52-3 المستخدمة في هذا البحث.

4-4) المنظومات والأجهزة المستعملة لتمثيل البيئة البحرية.

4-5) الطلاءات الحاوية على مواد نانوية.

4-6) تحضير العينات.

1-4) مقدمة:

كان استخدام الأغلفة أو الطلاءات النانوية فيما سبق مقتصراً على المجالات التقنية المتقدمة كالصناعات الفضائية والطيران والغواصات النووية (التي تقف كل 30 سنة لإجراء تزود بالوقود أو صيانة شاملة) والأمور التقنية المتقدمة الأخرى، أما حالياً فإن توافر المواد النانوية والتطور وتخفيض كلفة إنتاجها أدى إلى تحول في مجالات استخدامها، حيث كان من الصعب استعمالها في هذه القطاعات (نتيجة التكلفة العالية)، وأصبح استعمالها في مختلف أنواع الأغلفة وخاصةً بسبب مقاومتها العالية للتآكل وتطبيق هذه الأغلفة في قطاعات كثيرة ومنها طلاء السفن داخلياً وخارجياً لحمايتها من التآكل وزيادة عمرها الافتراضي، سيتم استعراض مواصفات المعدن المستخدم لبناء السفن قيد البحث وهو الفولاذ الإنشائي ST52-3 واختبار الشد عليه، والمنظومات والأجهزة المستخدمة لتمثيل البيئة البحرية ووسيط التآكل، والأجهزة المستخدمة لتوصيف خواص الأغلفة المُعدّة من المواد النانوية وغيرها والمُطبقة على عينات من المعدن المذكور بعد تعريضها لبيئة التآكل [80].

2-4) تطبيقات تكنولوجيا النانو:

تتنوع تطبيقات الطلاءات النانوية بشكل مذهل في العديد من الصناعات كالتالي:

1- مضادات الانعكاس والتوصيل الشفاف:

- التطبيق: طلاء شاشات الهواتف الذكية والألواح الشمسية ونظارات الكاميرا.
- المادة: ثاني أكسيد القصدير المشوب بالإنديوم (Indium Tin Oxide (ITO)) أو بدائله النانوية، والتي تكون شفافة وناقلة للكهرباء في نفس الوقت.

2- الحماية من التآكل(Anti-Corrosion) :

- التطبيق: حماية هياكل السيارات والسفن والمنشآت المعدنية (الهياكل الإنشائية) من التآكل بكافة أنواعه.
- المادة: طلاءات نانوية من الألمنيوم أو الزنك أو أكاسيدها (السيراميك) والتي تشكل حاجزاً كثيفاً وكتيماً (غير نفوذ) للماء والأكسجين.

3- الطلاءات ذاتية التنظيف Self-Cleaning coating ومضادة للضباب:

- التطبيق: زجاج المباني (الواجهات) والمركبات بأنواعها، مرايا الحمامات، النظارات.
- الخواص الميكانيكية إما محب للماء (Hydrophilic) مثل ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) الذي يحلل الأوساخ العضوية بوجود الأشعة فوق البنفسجية. أو كاره للماء(Hydrophobic) (مشابهة لأوراق نبات اللوتس) حيث تتدحرج قطرات الماء محملة بالأوساخ عن سطحه.

4- الحماية من الخدش (مقاومة الحت) (Anti-Scratch & Wear Resistance):

- التطبيق: طلاء النظارات، شاشات الهواتف، أجزاء المحركات.
- المادة: طلاءات نانوية من الألماس أو الكربون أو السيراميك عالي الصلادة.

5- التطبيقات الطبية والحيوية (Biomedical):

- التطبيق: طلاء الأجهزة الطبية المزروعة (مثل المفاصل الإصطناعية)، الأسطح المضادة للبكتيريا في المستشفيات والأدوات الجراحية.
- المادة: طلاءات من الفضة النانوية (مضادة للميكروبات) أو هيدروكسي الأباتيت (لتحسين التصاق العظم بالغرسات الطبية).

6- تطبيقات الطاقة:

- الألواح الشمسية: طلاءات مضادة للانعكاس لزيادة فعّالية امتصاص الضوء.
- البطاريات: طلاءات نانوية على الأقطاب الكهربائية لتحسين كفاءة وسرعة الشحن.

تمثل الطلاءات النانوية جسراً بين أبحاث النانوتكنولوجي والتطبيقات الصناعية والتجارية الواسعة. إن قدرتها على منح المواد التقليدية خواص "خارقة" تجعلها في صُلب الابتكار في مجالات مثل الطاقة والطب والإنشاء والإلكترونيات. وذلك مع تطور طرائق التحضير لتصبح أكثر كفاءة وأقل تكلفة، حيث من المتوقع أن تصبح هذه الطلاءات غير المرئية جزءاً لا يتجزأ من منتجات حياتنا اليومية، مما يساهم في حل العديد من التحديات التقنية والبيئية.

4-3) الخواص الميكانيكية والتركيب الكيميائي للركيزة ST52-3 المستخدمة في هذا البحث:

4-3-1) سبيكة الفولاذ الإنشائي ST52-3: يُعدُّ الفولاذ الإنشائي بشكلٍ عام عبارة عن فولاذ منخفض السبائكية وعالي المتانة، ويمكن لحامه بسهولة مع أي فولاذ آخر، ويتميز بقابلية التشكيل على البارد بشكل ممتاز، ويستخدم في التطبيقات الهيكلية مثل المباني والجسور والمعدات الثقيلة نظراً لتمتعه باللدونة والمتانة العاليتين [81].

الخواص الميكانيكية الرئيسية:

- حد الخضوع (Yield Strength): لا تقل عن 355 (MPa).
- متانة الشد (Tensile Strength): تتراوح من 490 إلى 630 (MPa).
- الاستطالة النسبية عند الكسر (Elongation): تختلف حسب السماكة، لكنها توفر متانة جيدة لا تقل عن (20%).

- الكثافة $7.85\ g/cm^3$.

الاستخدامات الشائعة:

- الهندسة الإنشائية: يُستخدم في المباني والجسور والمكونات الهيكلية الحرجة.
- المعدات الثقيلة: يدخل في تصنيع الآلات والمعدات المتحركة والرافعات.
- المواد الهيكلية: مناسب لتصنيع الصفائح المعدنية والأنابيب الهيكلية والسفن والمنشآت البحرية.

يوضح الجدول (4-1) التركيب الكيميائي للفولاذ الإنشائي ST52-3 المستخدم في هذا البحث، وفقاً للمواصفة الأمريكية AISI.

الجدول (4-1). التركيب الكيميائي للفولاذ الإنشائي ST52-3 [82].

Grade	Iron		C	Si	Mn	P	S	N	Cu
ST52-3	Balance	Max	max 0.22	max 0.55	max 1.6	max 0.04	max 0.04	max 0.012	max 0.55

يوضح الجدول (4-2) بعض الخواصّ الميكانيكية للفولاذ ST52-3.

الجدول (4-2). بعض الخواص الميكانيكية للفولاذ ST52-3 [82].

Grade	Tensile Str. (MPa) min	Yield Str. 0.2% Proof (MPa) min	Elong. (% in 50 mm) min	Hardness	
				Rockwell B (HR B) max	Brinell (HB) max
ST52-3	608	427	23	95	217

تكمن الايجابيات الرئيسة في استخدام الفولاذ ST52-3 في كلٍ من: مقاومته العالية للتآكل ومتانته العالية ووفرته وسهولة التعامل معه والكلفة المنخفضة وخواص تصنيع ممتازة، ومن ناحية أخرى قابلية اللحام الممتازة. أما السلبيات الرئيسة في استخدام هذا النوع من الفولاذ، فتكمن في تمتعه بمعامل مرونة مرتفع وهذه ميّزة سلبية عند استخدامه في المنشآت، بالإضافة الى ارتفاع مقاومته للتآكل وخاصةً عند تحميله بإجهاد مرتفع وتواجده في مناطق مُستنفذة للأوكسجين [82].

4-4) المنظومات والأجهزة المستعملة لتمثيل البيئة البحرية:

4-4-1) منظومة تمثيل البيئة البحرية:

جرى تجهيز حوض بلاستيكي وتعبئته بمياه البحر وتزويده بمروحتين تحتوي كل مروحة على ثلاث شفرات بلاستيكية تقوم بالدوران 50 دورة في الدقيقة لتمثيل أمواج البحر الشكل (4-1). ووضعت العينات المغلفة بالطلاءات النانوية بالإضافة إلى عينة معيارية غير مطلية ضمن الحوض على عدة مراحل في ثلاث مراحل: الأولى لمدة 30 يوم كل مرحلة مع التغيير في تركيب الطلاء وتراكيزه ودراسة التغيرات

الحاصلة الثانية لمدة 50 يوم، وفي المرحلة الأخيرة لأكثر من 3 أشهر (110 أيام) لحساب معدل التآكل الحاصل. تتحرك الشفرات بشكل مستمر لمُحاكاة أمواج البحر وتغيير الطبقة السطحية لوسط التآكل حول العينات الموضوعة فيه بشكل مستمر. تُعلّق العينات وتُربط من ثقب في العينة بحيث تكون نصف مغمورة لملاحظة التغيير الحاصل على الغشاء مع التعرُّض للوسط الآكال وبدون تعرض له.



الشكل (4-1): a.الحوض البلاستيكي قبل ملئه بمياه البحر. b. الحوض مغمور بالماء مع المراوح وتعليق العينات فيه.

4-4-2) وسط التآكل:

جرى استخدام ماء البحر الطبيعي نتيجة التواجد في طرطوس مع الحرص على عدم تنقيتها من الشوائب والطحالب والأشنيات والعوالق والرمال الموجودة فيها. حيث وضِعت عينات من الفولاذ (ST52-3) في مياه البحر وذلك بعد طليها بالطلاءات النانوية وعند درجة حرارة الغرفة 25°C.

4-5) الأغلفة (الطلاءات) المستخدمة والأجهزة المستعملة لتوصيفها:

4-5-1) المواد الداخلة في تحضير الأغلفة (الطلاءات):

جرى العمل على تحضير أغلفة (طلاءات) محلية الصنع وبتكلفة اقتصاديه أقل بكثير من مثيلاتها المستوردة وطلي المعدن الداخل في صناعة هياكل السفن البحرية، وتوطين تقانة النانو في إنتاج هذه الأغلفة للسفن البحرية وتصنيعها مع الأخذ بالحسبان المحافظة على البيئة البحرية، وذلك من خلال الحد من استخدام الأكاسيد المعدنية السامة والمستعملة حالياً بكثرة في تغليف هياكل السفن.

1- ألكيدات ماركة Robben:

تُعدَّ الألكيدات أحد أقدم أنواع الراتنجات الصناعية وأكثرها استخداماً على الإطلاق في مجال الطلاءات وهي عبارة عن راتنجات بوليستر معدلة تُصنع عبر تفاعل تكثيف بين كحول متعدد (Polyol)، وحمض (Polybasic acid)، وأحماض دهنية (Fatty acids) أو زيوت تجفيف (Drying oils). الاسم "Alkyd" نفسه هو (دمج كلمتين) مشتق من: Alk = Alcohol (كحول) yd = Acid (حمض). بالرغم من منافسة البوليمرات الأكثر تقدماً مثل الأكريليك واليوريثان، إلا أنها لا تزال تحتفظ بحصة سوقية كبيرة وذلك بسبب التوازن الممتاز بين الأداء وسهولة الاستخدام والفعالية من حيث التكلفة، خاصة في تطبيقات الصيانة والطلاءات الشكل (4-2) يُمثل الألكيدات المستعملة في هذا البحث [83].

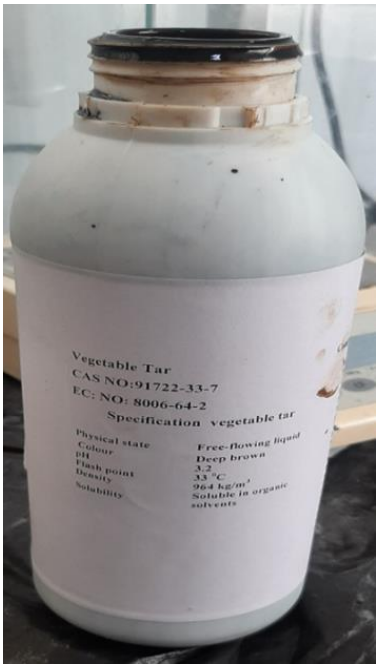


الشكل(4-2): الألكيدات المُستخدمة في البحث.

2- القطران:

القطران (أو القار) هو مادة سوداء لزجة وكثيفة، تشبه العسل الأسود الثقيل جدًا، رائحته قوية ومميزة (عادةً ما تكون كريهة). وهو من منتجات عملية تكرير النفط الخام، كما يمكن الحصول عليه من مصادر طبيعية مثل الفحم الحجري أو الخشب. يتكون القطران المستخدم في البحث من

الفينولات والراتنج ومواد هيدروكربونية وقطران الصنوبر، لونه بني غامق، درجة PH للقطران PH:3.2 درجة الاشتعال 33°C، الكثافة $964\ Kg/m^3$ [84] يبين الشكل (4–3) القطران المُستعمل.



الشكل(4–3): القطران المُستخدم في البحث.

3– الإبوكسي:

يُعدُّ الإبوكسي نوع من اللدائن المُصلّبة بالحرارة (Thermosetting Plastics) شديدة المتانة والإلتصاق. لا يشير مصطلح "إبوكسي" إلى مادة جاهزة واحدة، بل إلى عائلة من المواد التي تتكون من مكونين رئيسيين يتم خلطهما معاً لبدء تفاعل كيميائي [85]:

- راتنج الإبوكسي (Epoxy Resin)
- المصلب (أو المادة المتصلبة) (Hardener / Catalyst)

عند خلط هذين المكونين بنسبة محددة، يحدث بينهما تفاعل كيميائي (بلمرة) يتشكل خلاله بوليمر ثلاثي الأبعاد متشابك بشدة، مما ينتج عنه مادة صلبة وقوية للغاية، يبين الشكل (4–4) القطران المُستعمل.. أي أنه مادة متعددة الاستخدامات بشكل مذهل تجمع بين القوة الشديدة والإلتصاق الأستثنائي والمقاومة الكيميائية.

يأتي الإبوكسي في عدة أشكال لتتناسب مع الاستخدام [85]:

❖سائل لاصق: للالتصاق أو طلاء الأسطح.

❖معجون (أو بودرة): لملء الفراغات والشقوق (مثل إصلاح الشقوق في الخرسانة أو المعدن).

❖طلاء: يستخدم كطبقة واقية وجمالية للأرضيات والجدران.

❖ألواح وقضبان: تُصنع بالصب ثم التشغيل بالمكائن (يستخدم في بعض التطبيقات الصناعية والنماذج).



الشكل(4-4): الأيبوكسي المُستخدم في البحث.

4- المذيبات العضوية (التنر):

جرى استخدام مادة Dulux AKzNobel إنتاج هولندا الشكل (4-5-a)، وذلك عوضاً عن المذيبات المحلية لاحتواء الأخيرة على نسب كحول وماء عالية أدت في الخلطات الأولى من الطلاء الى حدوث شوائب وانتفاخات عند تطبيقها. ومن أهم المذيبات [86]:

1- الهيدروكربونات الآروماتية (العطرية): مثل التولي أو الزايلين أو الأقل استخداما بسبب سميته وهو البنزين.
2- الهيدروكربونات الأليفاتية (البارافينية): كالهكسان و البنتان.
3- الكيتونات: مثل الأسيتون المستخدم مع الدهانات والصبغات ومن ميزاته سرعة التطاير، وميثيل إيثيل كيتون.
4- الإيثيرات الجليكولية: مثل جليكول الايثيلين المستخدم كمذيب في الدهانات المائية أحياناً.
5- الإسترات: مثل إيثيل أسيتات.
6- الكحوليات كالميثانول أو الإيثاول أو الأيزوبروبانول.

يوضح الجدول (4-3) مواصفات ومقارنة بين أنواع الطلاءات البحرية المستخدمة بشكل عام في البحار.

جدول (4-3) مقارنة مواصفات الطلاءات البحرية الرئيسية

الخاصية	طلاءات الألكيد	طلاءات القطران	طلاءات الإيبوكسي	طلاءات البولي يوريثين
التكوين الأساسي	راتنجات زيتية معدلة	قطران الفحم أو البترول	راتنجات إيبوكسي + عامل معالجة	أيزوسيانات + بوليولات
آلية التجفيف	أكسدة الهواء + تبخر	تبخر المذيب	تفاعل كيميائي (بلمرة)	تفاعل كيميائي (بلمرة)
زمن المعالجة	بطيء (24-48 ساعة)	متوسط (12-24 ساعة)	متوسط إلى سريع (4-24 ساعة)	سريع (2-12 ساعة)
مقاومة الماء	متوسطة إلى جيدة	ممتازة	ممتازة	ممتازة
مقاومة الكيماويات	ضعيفة	جيدة للأحماض والقلويات	ممتازة	جيدة إلى ممتازة
مقاومة التآكل	متوسطة	عالية	عالية جداً	عالية
المرونة	جيدة	ضعيفة إلى متوسطة	صلبة (قابلة للتعديل)	ممتازة
مقاومة الأشعةUV	جيدة	ضعيفة (يتشقق مع الوقت)	متوسطة (يتصفر)	ممتازة (مقاوم للتصفير)
الالتصاق على المعدن	جيدة	ممتازة	ممتازة جداً	ممتازة
سهولة التطبيق	ممتازة (سائلة، جريان جيد)	متوسطة (لزج، رائحة قوية)	متوسطة (وقت عمل محدود)	متوسطة إلى جيدة
المتانة	2-5سنوات	5-10سنوات	10-20سنة+	7-15سنة
المقاومة الحيوية-Anti) fouling)	ضعيفة	متوسطة (سام للكائنات)	متوسطة (تعتمد على الإضافات)	جيدة (مع إضافات)
التكلفة	منخفضة	متوسطة	عالية	عالية
الاستخدام الشائع في السفن	المناطق فوق الماء الداخلية	البطانات الداخلية، خطوط الماء	الهياكل الخارجية، الصالات	الطوابق، المناطق المعرضة للاحتكاك
التوافق مع الإضافات النانوية	متوسطة (توافق محدود)	جيدة (خاصة مع المعادن)	ممتازة (مقبولية عالية)	ممتازة (تشتيت جيد)

5- المواد النانوية المستخدمة:

يبين الشكل (4-5-b) المواد النانوية المُستخدمة في هذا البحث (Zn, Cu, Al)، وتم استخدام خلطات متعددة منها أو بدونها ومقارنة نتائج توصيفها فيما بينها وذلك بُغية الحصول على التركيبة الأفضل للطلاءات المقاومة للتآكل والتي نستطيع تطبيقها لطلاء أبدان السفن مع مراعاة التكلفة.



A



b

الشكل (4–5): a– المُذيب العضوي المُستخدم (التنر) b– المواد النانوية المُستخدمة (Zn, Cu, Al).

تم استخدام مسحوق الألمنيوم النانوي من إنتاج شركة Segma Aldrich وكانت له المواصفات الموضحة بالجدول(4–4).

الجدول (4–4) مواصفات مسحوق الألمنيوم النانوي المستخدم إنتاج شركة (Segma Aldrich, ألمانيا، ميونخ).

مستوى الجودة	Quality Level	100
الفحص	Assay	99.7% trace metals basis
الشكل	Form	Granular (حبيبات)
الحالة الفيزيائية	Physical state	Solid
اللون	Color	Black
المقاومة	resistivity	2.6548 µΩ-cm
نقطة الانصهار	Melting point	660 °C
نقط الاحتراق	Burning point	2460 °C
درجة حرارة الاشتعال الذاتي	auto ignition temp	760 °C
الكثافة	Density	2. 7g/cm^3
مقاس الحبيبات	grain size	40-60 nm
الشوائب	impurities	≤10%

تم استخدام مسحوق الزنك النانوي من إنتاج شركة Segma Aldrich الشكل (4–7–b) ذي المواصفات الموضحة بالجدول(4–5).

الجدول (4-5) مواصفات مسحوق الزنك النانوي المستخدم إنتاج شركة (Segma Aldrich, ألمانيا، ميونخ).

مستوى الجودة	Quality Level	200
الفحص	Assay	99% trace metals basis
الشكل	Form	Nano powder
الحالة الفيزيائية	Physical state	Solid
اللون	Color	White
المساحة السطحية	Surface area	12 m^2/g
المقاومة	Resistivity	5.8 μΩ-cm
نقطة الانصهار	Melting point	420 °C
نقط الاحتراق	Burning point	907 °C
الكثافة	Density	7.133g/cm^3
متوسط مقاس الحبيبات	avg. grain. size	40-60 nm
الشوائب	Impurities	≤10%

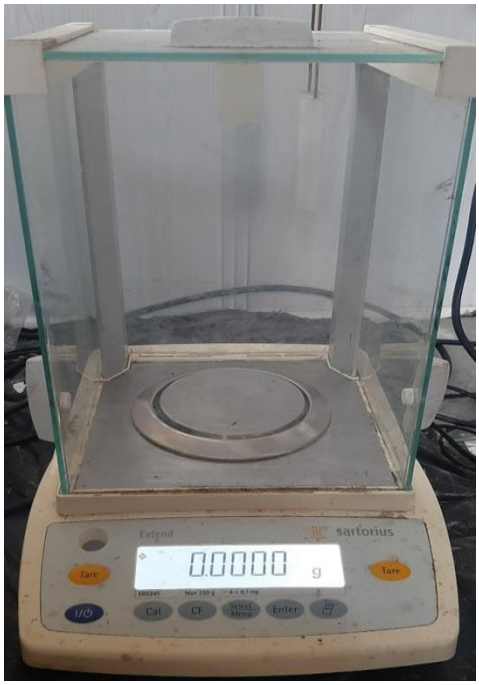
جرى استخدام مسحوق النحاس النانوي من إنتاج شركة Segma Aldrich الشكل (4-7-b) ذو المواصفات الموضحة بالجدول (4-6).

الجدول (4-6) مواصفات مسحوق النحاس النانوي المستخدم إنتاج شركة (Segma Aldrich, ألمانيا، ميونخ).

مستوى الجودة	Quality Level	100
الفحص	Assay	99% trace metals basis
الشكل	form	Nano powder
الحالة الفيزيائية	Physical state	Solid
اللون	Color	Broun
المساحة السطحية	Surface area	15 m^2/g
المقاومة	resistivity	1.673 μΩ-cm
نقطة الانصهار	Melting point	1083.4 °C
نقط الاحتراق	Burning point	2567 °C
الكثافة	Density	8.94 g/cm^3
مقاس الحبيبات	grain size	25 nm
الشوائب	impurities	≤10%

6-ميزان ميلي غرامي: لحساب وزن العناصر الداخلة في تشكيل خلطات الطلاء المُختلفة المستعملة لتغليف العينات الشكل(4-6-a).

7- خلاط: استطاعته 5000 W لمزج المواد المُكونة للطلاء مع بعضها وضمانة تجانُسها بشكل جيد الشكل(4-6-b).



a

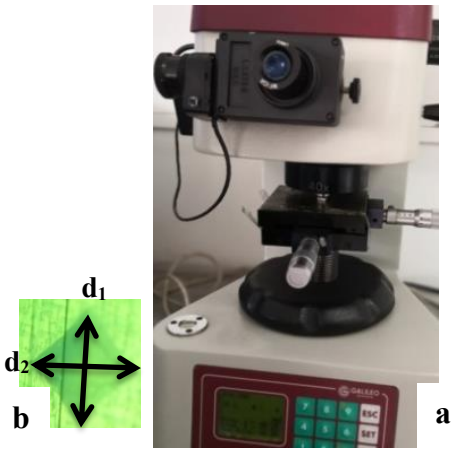


b

الشكل(4-6): a- الميزان الميلي غرامي المُستعمل لوزن مكونات الطلاء. b- الخلاط المُستخدم لخلط الطلاء.

4-5-2) جهاز قياس القساوة الميكروية:

أجريت تجارب القساوة وحساب القساوة الميكروية للأطلية باستخدام جهاز القساوة الميكروية نوع Galileo الشكل(4-7) المزود بهرم الماسي بزاوية 136° وذلك عند تحميله بأحمال مناسبة في المجال (25 – 1000) غرام مع زمن انغماس يتراوح بين (10 – 30) ثانية وذلك لقياس قساوة فيكرز الميكروية للطلاء الموضَّع.



الشكل(4-7): a) جهاز قياس القساوة الميكروية المستخدم نوع Galileo. b) أثر الهرم و القطرين d_1 وd_2

تم أخذ عدد من القراءات للقساوة الميكروية وحساب المتوسط الحسابي لهذه القراءات، ويتم حساب قساوة فيكرز من المعادلة بعد إدخال قيمة حمل الانغماس مقدر بواحدة kg_f والمسافة d هي المتوسط الحسابي للقطرين d_1 و d_2 مُقدراً بواحدة mm والموضحة بالشكل (4-9-b):

$$HV = 1.8544\frac{P}{d^2} \qquad (3\text{-}4)$$

4-5-3) المجاهر والأجهزة المستخدمة:

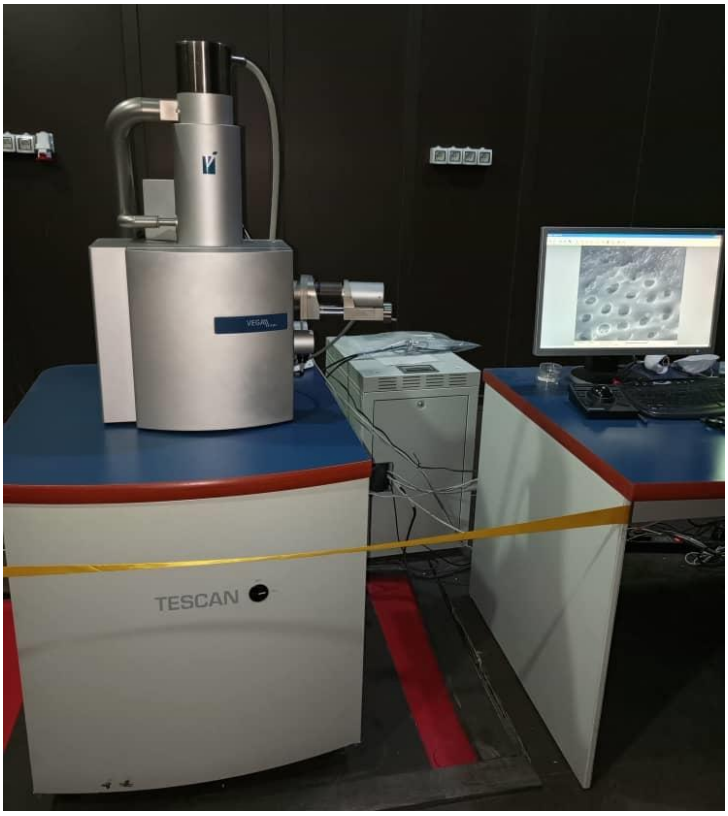
4-5-3-1) المجهر الضوئي:

جرت دارسة مورفولوجية سطح العينات المطلية والمغمورة بمياه البحر باستخدام المجهر الضوئي، وبنسبة تكبير (400x) من أجل معرفة نسبة تدهور الطلاء.

4-5-3-2) المجهر الإلكتروني (SEM):

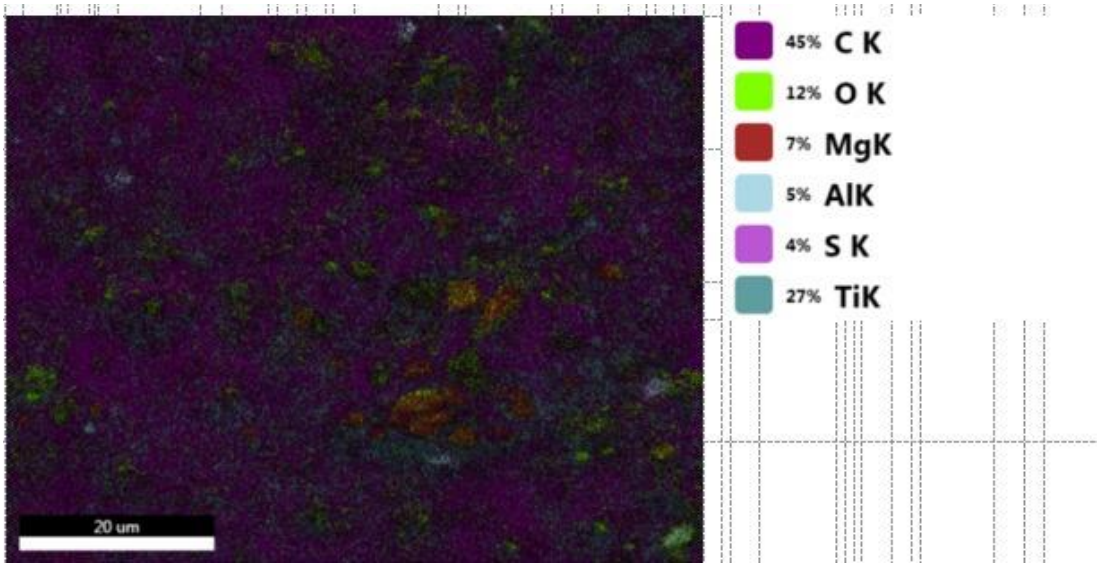
يفحص هذا النوع من المجاهر أسطح المواد والعينات البيولوجية، حيث يستخدم شعاعاً من الإلكترونات. يعود تطوير المجاهر الإلكترونية إلى عدم كفاءة الطول الموجي المستخدم في المجاهر الضوئية، وتتمتع المجاهر الإلكترونية بأطوال موجية قصيرة جداً مقارنة بالمجهر الضوئي وهذا ما يتيح لها درجات تكبير أفضل بكثير ومقدرة فصل أعلى.

يوضح الشكل (4-8) المجهر الإلكتروني الذي صوّرت فيه سطح العينات في هذا البحث والمُتواجد في هيئة الطاقة الذرية نوع TESCAN صنع تشيكي موديل VEGAII Xmu، بحيث تتعامل الإلكترونات مع الذرات المكوّنة لسطح العينة؛ فتنتج عنها إشارات تتضمّن معلومات عن طبوغرافية السطح وتركيبه وتحتوي أنواع الإشارات الناتجة عن إلكترونات ثانوية، وأخرى متشتتة إلى الخلف، وأشعة أكس المميزة، والضوء (التفلور المهبطي). وتنشأ هذه الإشارات من شعاع الإلكترونات الذي يصطدم بالعينة، ويتعامل مع سطحها [87].



الشكل (4-8): صورة للمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المستخدم .

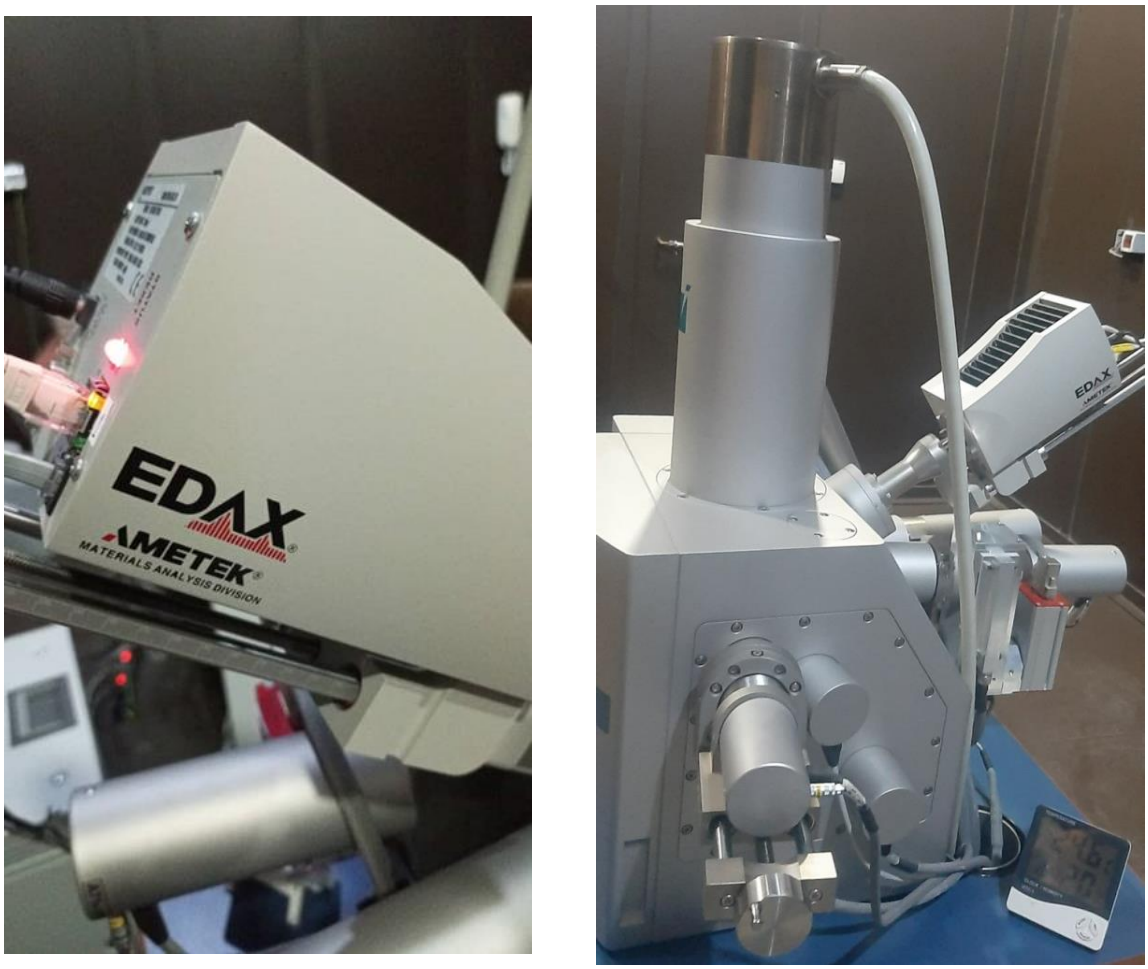
يُلاحظ أن نمط الكشف الرئيس، هو التصوير بالإلكترونات الثانوية، حيث يستطيع المجهر الإلكتروني الماسح إنتاج صور ذات تحليل عالٍ جداً لسطح العينة، وإظهار تفاصيل دقيقة له، قد تصل إلى دقة تتراوح ما بين 10 – 5 نانومتر. وتظهر الطريقة التي تتكوّن بها هذه الصور، أن الصور المجهرية للماسح تكون ثلاثية الأبعاد، فتساعد على فهم التركيب السطحي للعينة الشكل (4–9).



الشكل (4–9): صورة لإحدى العينات ملتقطة بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM.

4-5-4) مطيافية EDX: التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة:

يُعدُّ مطيافية EDX أو EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) تقنية تحليلية متقدمة تُستخدم للكشف عن التركيب العنصري (الكيميائي) لعينة ما. يعمل الجهاز على قياس طاقة وعدد الأشعة السينية المنبعثة من العينة عندما يتم اطلاق حزمة من الجسيمات عالية الطاقة، مثل الإلكترونات (في المجهر الإلكتروني) أو الفوتونات (الأشعة السينية). وعادةً يكون ملحقًا (كاشفاً) يُركب على أجهزة أخرى رئيسية مثل: -المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)-المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)- مجهر الحزمة الأيونية المركزة ((Focused Ion Beam (FIB) [88]. يبين الشكل (4-10) جهاز SEM المستخدم في البحث ومركب عليه مطيافة EDX والمتواجد في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.



الشكل (4-10): يبين جهاز SEM المستخدم في البحث ويركب عليه مطيافية EDX والمتواجد في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

المبدأ العلمي الأساسي :

يعتمد عمل جهاز EDX على خطوتين رئيسيتين [89]:

1. الإثارة (Excitation): تُقذف العينة بحزمة مركزة من الإلكترونات عالية الطاقة (عادةً في SEM/TEM). وعندما تصطدم هذه الإلكترونات بذرات العينة، فإنها تطرد إلكتروناً من الغلاف الداخلي (مستويات طاقيّة دنيا) للذرة (مثل المُستوى الذري K أو L).

2. الإصدار والكشف (Emission & Detection): تُترك الذرة في حالة غير مستقرة ("مُثارة") بسبب وجود فراغ في غلافها الداخلي. لتعود إلى حالة الاستقرار، ينتقل إلكترون من مُستوى طاقة أعلى (غلاف خارجي) ليملأ هذا الفراغ. عند انتقال الإلكترون من مستوى طاقة عالٍ إلى منخفض، يتم تحرير فرق الطاقة بين المستويين على شكل فوتون من الأشعة السينية.

الخاصية المهمة: طاقة فوتون الأشعة السينية المنبعثة خاصة ومميزة لكل عنصر في الجدول الدوري. على سبيل المثال، طاقة الأشعة السينية المنبعثة من ذرة الحديد (Fe) تختلف تماماً عن تلك المنبعثة من ذرة الأكسجين (O) أو الذهب (Au). يسجل كاشف الجهاز (المصنوع عادةً من السيليكون) هذه الأشعة السينية ويقيس طاقتها بدقة.

مكونات الجهاز الرئيسة [90]:

1. منبع الإثارة: مصدر الحزمة الإلكترونية في SEM أو TEM.
2. الكاشف (Detector): وهو قلب النظام. عادةً ما يكون كاشفاً من السيليكون المُشبع بالليثيوم ((Si(Li) أو كاشف من السيليكون المُنشط بطريقة التخميل. هذه الكواشف هي الأسرع والأكثر كفاءة حالياً.
3. مُبرِّد (Cryostat): يُبَرِّد الكاشف إلى درجات حرارة منخفضة جداً (بواسطة النيتروجين السائل أو نظام تبريد كهروحراري) لزيادة دقة القياس.
4. مضخم أولي (Preamplifier): يقوم بتضخيم الإشارة الضعيفة القادمة من الكاشف.
5. محلل الإشارة: يقيس طاقة كل فوتون من الأشعة السينية التي يتم كشفها.
6. حاسوب وبرمجيات: تعرض البرمجية الطيف وتحلله، وتقدم للمستخدم نتائج نوعية وكمية.

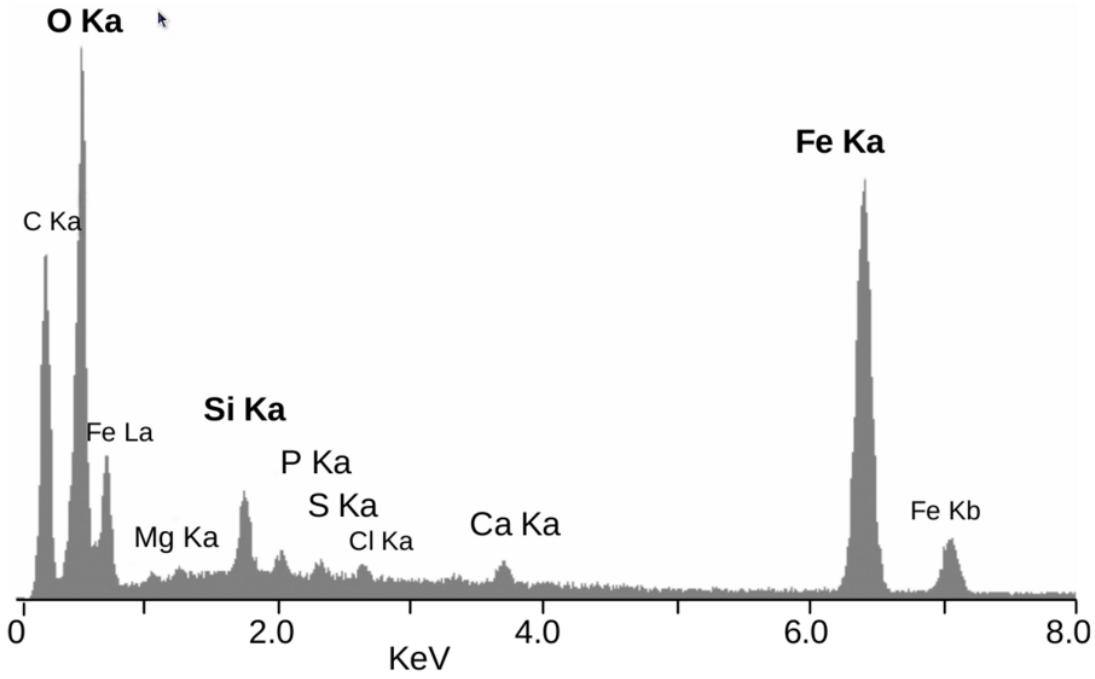
شكل الناتج (الطيف)

النتيجة الأساسية لتحليل EDX هي رسم بياني يسمى طيف EDX الشكل (4–11).

المحور X (X-axis): يُمثل طاقة الأشعة السينية (بالكيلو إلكترون فولت keV).

المحور Y (Y-axis): يُمثل العدد (الشدّة) للأشعة السينية المُكتشفة عند كل طاقة.

يظهر الطيف على شكل قمم (Peaks) عند طاقات محددة. تعود كل قمة إلى عنصر معين. تسمح البرمجيات بتحديد تلقائي لهذه القمم وتعيينها للعناصر الموجودة [91].



الشكل (4–11): الرسم البياني لطيف EDX [91].

أنواع المعلومات التي يوفرها EDX [92]:

1. التحليل الكيفي (Qualitative Analysis): تحديد هوية العناصر من خلال مواقع القمم في الطيف.
2. التحليل الكمي (Quantitative Analysis): حساب التركيز النسبي أو الوزني لكل عنصر (مثلاً: 50% ذهب، 50% فضة). يعتمد على مقارنة شدة قمم العناصر في العينة بشدة قمم لعينات قياسية معروفة التركيب، أو باستخدام برمجيات تعتمد على نماذج رياضية معقدة.
3. التوزيع العنصري (Elemental Mapping): إنشاء خريطة ثنائية الأبعاد تظهر التوزيع المكاني لعنصر (أو عدة عناصر) داخل العينة. تمسح الحزمة الإلكترونية نقطة بنقطة على مساحة من العينة، ويُسجل طيف EDX في كل نقطة. تخلق البرمجية بعد ذلك صورة حيث تكون إضاءة كل pixel متناسبة مع كثافة عنصر معين في تلك النقطة.
4. تحليل الخطي (Line Scan): يقوم بمسح خطي عبر منطقة معينة من العينة ويسجل تغير تركيز عنصر أو أكثر على طول هذا الخط. وهذا مفيد لدراسة الوصلات بين مادتين أو الطلاء على سطح.

مزايا وعيوب مطيافية EDX [93]:

المزايا:

- ❖ سريع: يمكن الحصول على تحليل عنصري في ثوانٍ أو دقائق.
- ❖ سهل الاستخدام: تفسير النتائج مباشر نسبياً.
- ❖ غير مدمر (في الغالب): التحليل لا يتلف العينة بشكل دائم (ما عدا العينات الحيوية الرقيقة في TEM التي قد تتلف بالحزمة الإلكترونية).
- ❖ حساس للعناصر من الصوديوم (11) فما فوق: يمكنه اكتشاف مجموعة واسعة من العناصر.
- ❖ يقترن بمجهر إلكتروني: يوفر معلومات تركيبية (صورة) ومعلومات كيميائية (EDX) في نفس الوقت ومن الموقع والجهاز نفسه.

العيوب:

- ❖ غير قادر على اكتشاف العناصر الخفيفة جداً: مثل الهيدروجين (H)، الهيليوم (He)، الليثيوم (Li). كما يصعب اكتشاف البورون (B) أو الكربون (C) أو الأكسجين (O) بدقة عالية، لكنه ممكن.
- ❖ دقة تحليلية منخفضة نسبياً (نحو 1 ميكرومتر في SEM) مقارنةً بتقنيات أخرى.
- ❖ أخطاء كمية محتملة: النتائج الكمية تقريبية وتتطلب معايرة دقيقة، خاصة للعينات غير المتجانسة.
- ❖ يحلل فقط التركيب العنصري، وليس الحالة التكافؤية أو الترابط الكيميائي: على عكس تقنية XPS على سبيل المثال.

يستخدم EDX على نطاق واسع في مجالات علمية وصناعية متعددة، منها [94]:

- ➢ علم المواد: تحليل السبائك والمركبات والطلاءات والمعادن.
- ➢ الجيولوجيا: تحديد تركيب المعادن والصخور.
- ➢ علم الأدوية: تحليل التلوث في العقاقير.
- ➢ الطب الشرعي: تحليل (evidence) مثل ألياف الملابس، شظايا الزجاج من الطلاء.
- ➢ صناعة الإلكترونيات: تحليل الرقائق، فحص اللحامات، قياس سمك الطلاءات المعدنية الرقيقة.
- ➢ علم الأحياء (Biology): تحليل الترسبات المعدنية في الأنسجة (مثل العظام).

باختصار، مطيافية EDX هي أداة قوية وضرورية في أي مختبر يحتاج إلى تحليل التركيب الكيميائي للمواد على المستوى المجهري.

4-6) الطلاءات الحاوية على مواد نانوية:

يُعد تطبيق الطلاءات الحاوية على مواد لنانوية على السفن من التطبيقات الحيوية والمتقدمة لمكافحة المشاكل الكلاسيكية التي تواجه الصناعات البحرية، مثل التآكل (Corrosion) والترسبات البحرية (Biofouling). حيث تتطلب هذه التطبيقات طرائق تحضير خاصة تكون مناسبة للأسطح كبيرة المساحة والظروف القاسية.

المتطلبات الأساسية لطلاءات السفن [95]:

- **متانة وقوة التصاق عالية:** لتحمل الظروف البحرية القاسية (أمواج، احتكاك، تقلبات درجات حرارة).
- **القدرة على طلاء أسطح كبيرة ومعقدة:** مثل هياكل السفن والتي عادةً ما تكون كبيرة وبها تفاصيل كثيرة (مثل اللحام والبراشيم).
- **مقاومة للعوامل الكيميائية:** وذلك لطبيعة بيئة العمل القاسية وهي مياه البحر المالحة والمُلوثات في البحار وخاصة على الشواطئ وفي موانئ الرسو.
- **فعالية من حيث التكلفة:** نظراً للمساحات الكبيرة والضخمة (داخلاً وخارجاً) والتي تحتاج إلى طلاء مُناسب.

4-6-1) طرائق تحضير الطلاءات الحاوية على مواد نانوية:

تُصنع معظم الطلاءات الحاوية على مواد لنانوية للسفن على شكل دهانات أو طلاءات سائلة (Liquid Coatings)يتم تطبيقها بطرائق الطلاء التقليدية أو المُعدلة، وذلك لملاءمتها للأسطح كبيرة المساحة [96] .

1-تحضير الطلاء السائل (التركيبة الأساسية):

تُعدُّ هذه الخطوة من أهم مراحل إنتاج الطلاء الحاوي على مواد نانوية، حيث يتم دمج المواد النانوية في مادة الطلاء.

- **الخطوة 1: اختيار المادة النانوية المُناسبة:**
  - ❖ الزنك أو أكاسيده (ZnO,Zn)، ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) لمقاومة التآكل والحماية من الأشعة فوق البنفسجية.
  - ❖ سيليكات الكالسيوم، أكسيد السيريوم (CeO_2) ، الألمنيوم وأكسيده تُستخدم كمواد معيقة للتآكل(Corrosion Inhibitors) .
  - ❖ جسيمات (النحاس أو الفضة) النانوية: لمقاومة الترسبات البحرية (مضادة للطحالب والكائنات الدقيقة).

- ❖ أنابيب الكربون النانوية (CNTs) أو الجرافين: لتعزيز المتانة الميكانيكية ومقاومة الاختراق (زيادة القساوة الميكروية السطحية) للطلاء.

- **الخطوة 2: تشتيت الجسيمات النانوية(Dispersion):**

- ❖ تُعدُّ هذه الخطوة التحدي الأكبر في عملية تصنيع الطلاء الحاوي على مواد نانوية، وذلك لأن الجسيمات النانوية تميل إلى التكتل (Agglomeration) مما يُفقدها خواصها وفعاليتها.
- ❖ يتم استخدام المواد المشتتة (Dispersants) والمزج عالي القص (الخلاط لا تقل استطاعته عن 5000 W) أو الطحن باستخدام المطحنة الكروية (Ball Milling) لتفكيك التكتلات والحصول على معلق متجانس ومستقر.
- ❖ يتم مزج المادة النانوية المشتتة مع الراتنج (Resin) أو المادة الرابطة (مثل الإيبوكسي، البولي يوريثين) والتي تشكل مادة (Matrix) الطلاء.

- **الخطوة 3: تكوين التركيبة النهائية:**

- ❖ يضاف إلى الخليط المذيبات (Solvents) للتحكم في اللزوجة، بالإضافة إلى مواد مساعدة أخرى مثل مُجففات ومُستحلبات.
- ❖ تكون التركيبة النهائية جاهزة للتطبيق على السطح المُراد طلاؤه في السفن.

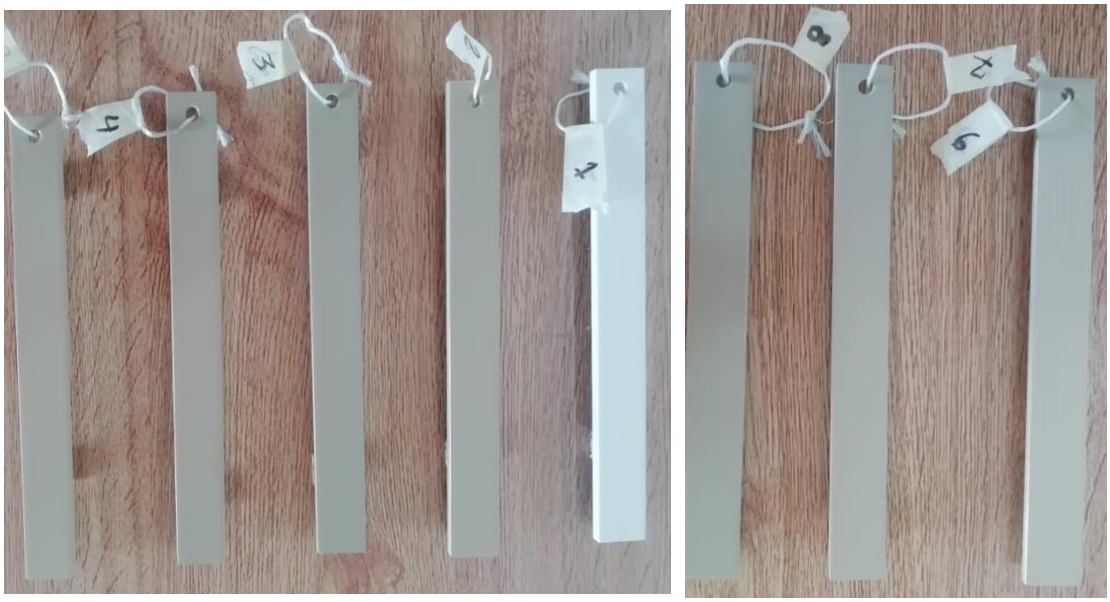
2- طرائق التطبيق على الهيكل:

يتم تطبيق الطلاء السائل بعد تحضير، باستخدام طرائق شائعة في صناعة السفن [97]:

- **الطلاء بالفرشاة أو الأسطوانة (Brushing/Rolling):**

- ❖ تُستخدم غالباً للإصلاحات الموضعية أو في المناطق الصغيرة التي يصعب رشها.
- ❖ عيوبها: قد تؤدي إلى عدم تجانس في ثخانة الطبقة وتوزيع الجسيمات النانوية وبالتالي سوء أداء طبقة الطلاء وانخفاض حمايتها والتقليل من عمرها الافتراضي .

- **البخ بالهواء المضغوط (Air Compressing Spray):** تُعد من الطرائق التقليدية، حيث يتم رش الطلاء باستخدام ضغط الهواء. وقد لا تكون الأكثر كفاءة للتوزيع المتجانس للطلاء وللجسيمات النانوية ولكنها الأكثر استخداماً لبساطتها هي وأدواتها وانخفاض تكاليفها مُقارنةً بالطرائق المُعقدة الأخرى ونتائجها المقبولة من حيث توزيع الجسيمات النانوية بشكل متجانس والأداء الممتاز لطبقة الطلاء والعمر الافتراضي الطويل لها. يوضح الشكل (4-12) العينات المُستخدمة بعد بخِّها بالهواء المضغوط.



الشكل (4-12): بخّ العينات بالهواء المضغوط.

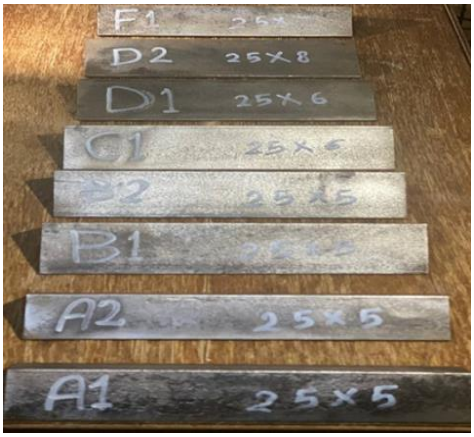
- **الرش الكهروستاتيكي (Electrostatic Spray):**
  - **مبدأ العمل :** يتم شحن جسيمات الطلاء كهربائياً (شحنة موجبة)، بينما يكون جسم السفينة (أو الجزء المراد طلاؤه) مؤرضاً (شحنة سالبة). يؤدي التجاذب الكهروستاتيكي إلى جذب جسيمات الطلاء إلى السطح بشكل منتظم.
  - **المزايا :** تقليل الهدر والضياع (توفير في مادة الطلاء)، تغطية أفضل للزوايا والأماكن المعقدة، وتشكيل طبقة أكثر تجانساً ومتانة.

3- المعالجة والتجفيف (Curing):

- يجب أن تخضع الطبقة بعد التطبيق لعملية معالجة لتصلُّبها وتشكيلها لطبقة متينة متماسكة.
- يمكن أن تتم المعالجة عند درجة حرارة الغرفة (للإيبوكسي أو البولي يوريثين المكون من جزئين) أو تتطلب تجفيفاً في أفران خاصة (لطلاءات معينة)، لكن هذا غير عملي للسفن الجاهزة، لذا الغالب هو استخدام طلاءات معالجة هوائياً.

4-7) تحضير العينات:

تم الحصول على زوايا فولاذية من الفولاذ الإنشائي ST52-3 الشكل (4-13) بأبعاد موضحة بالجدول (4-7) وتحضير عينات الشد، وقص عينات مستطيلة منها بأبعاد (20* 250) مم وثقبها من أحد الأطراف من المنتصف وذلك لتعليقها بعد الطلاء للتجفيف وغمرها في الحوض وابقائها لمدة أكثر من ثلاثة أشهر في مياه البحر.



b



A



C

الشكل (4-13): a- زوايا من الفولاذ (ST52-3) قبل اقتطاع عينات اختبار الشد منها. b- قص الزوايا المتبقية من أجل صقلها وتحضيرها لاختبار الطلي. c- عينات اختبار الشد المُحضرة من هذه الزوايا.

الجدول (4-7) أبعاد العينات المحضرة.

رمز العينة	نوع الاختبار	العينات الأساسية	عينات الشد	عينات للتغليف (الطلاء)
A1		L=50cm, t=5mm	L=50cm	L=25cm, t=5mm
A2		L=50cm, t=5mm	L=50cm	L=25cm, t=5mm
B1		L=63cm, t=5mm	L=63cm	L=25cm, t=5mm
B2		L=63cm, t=5mm	L=63cm	L=25cm, t=5mm
C1		L=65cm, t=6mm	L=65cm	L=25cm, t=6mm
C2		L=65cm, t=6mm	L=65cm	L=25cm, t=6mm
D1		L=75cm, t=6mm	L=75cm	L=25cm, t=6mm
D2		L=25cm, t=8mm	L=25cm	L=25cm, t=8mm
E		L=90cm, t=7mm	L=90cm	L=25cm, t=6mm
F		L=100cm, t=7mm	L=100cm	L=25cm, t=7mm

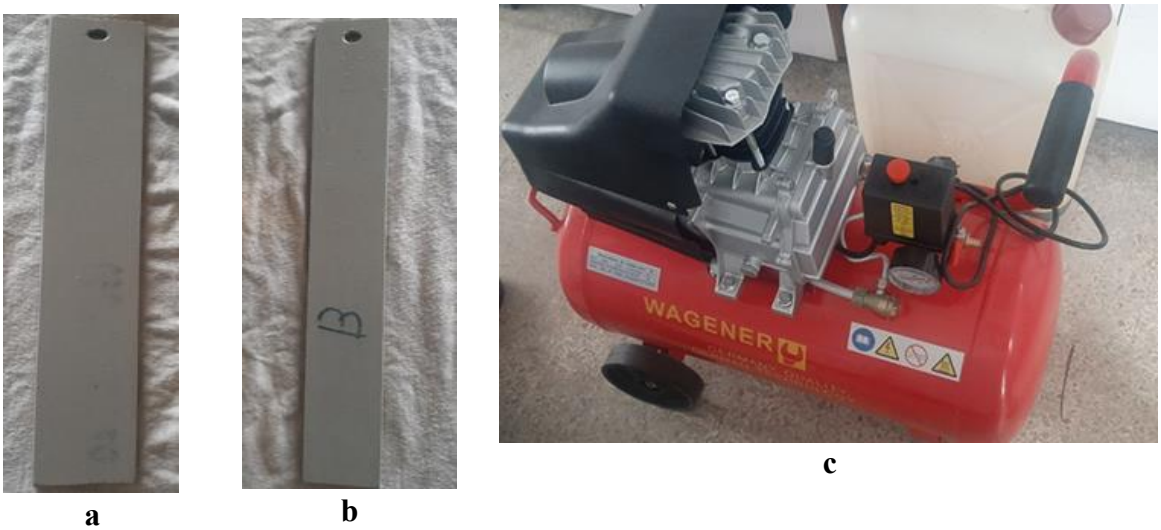
4-7-1) خطوات تحضير العينات النهائيه مع ترميزها:

1- **القص والتشذيب:** جرى قص عينات من المواد السابقة على شكل شرائح، فضلاً عن خراطة وتسوية سطوحها للحصول على أسطح مستوية من أجل المُعالجة اللاحقة للوصول إلى درجة نعومة تتناسب مع التطبيق العملي للفولاذ ومن أجل الحصول على صور سطحية بالمجهر الإلكتروني واضحة.

2- **الشحذ (الصقل):** جرى استخدام أوراق شحذ بدرجات نعومة مختلفة (120-150-400-800-1000-1500-2500) وذلك بهدف إزالة جميع النتوءات ليصبح السطح أملساً وناعماً قدر الإمكان.

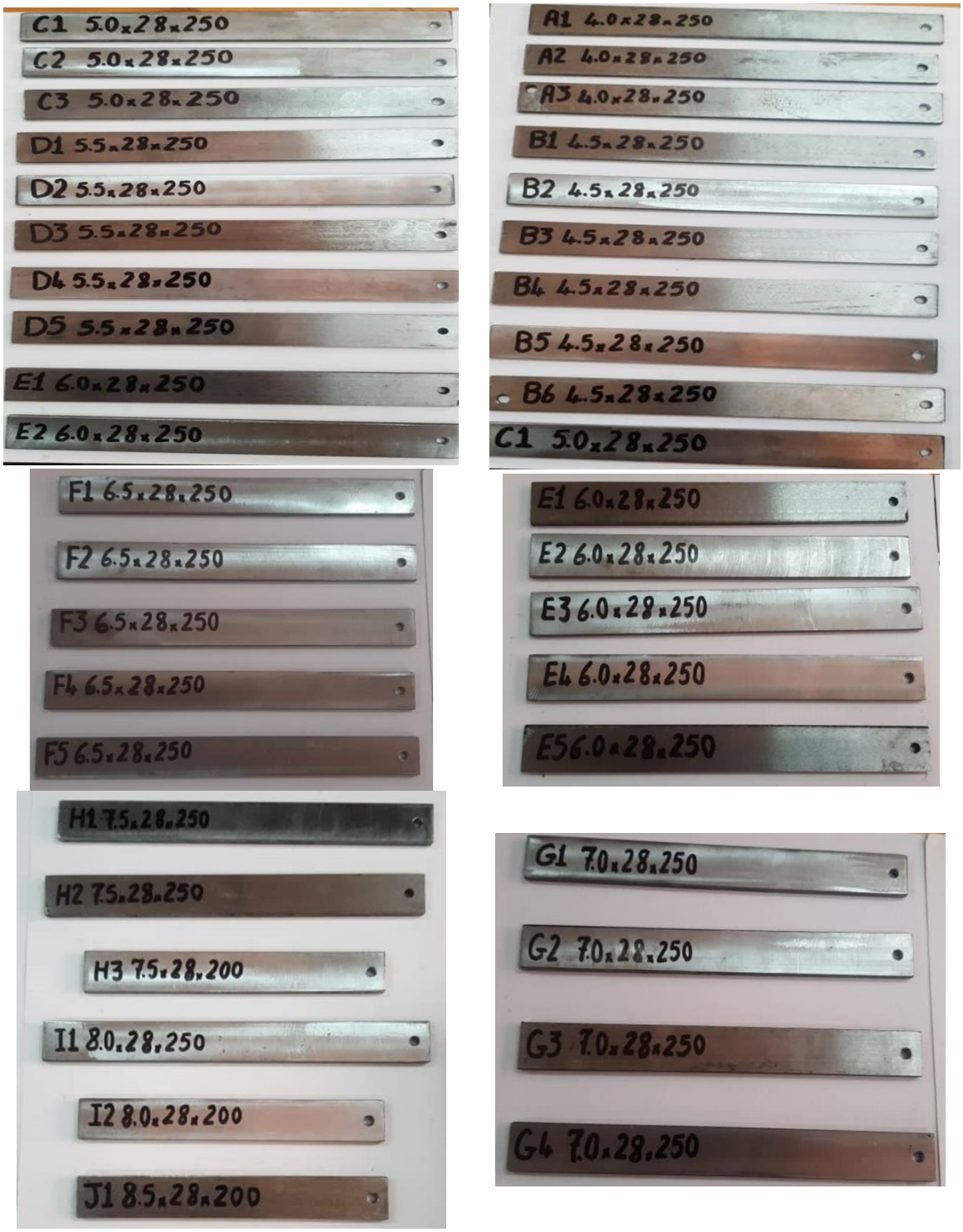
3- **بخ العينات:**

بعد طلاء العينات باستخدام الفرشاة وتركهم حتى الجفاف بمدة تتراوح من 7 إلى 10 أيام لوحظ أن هناك بعض العينات ظهرت عليها الرمز الذي كتب عليها باللون الأسود نتيجة عدم الطلاء بشكل جيد (طلاء يدوي) وعلى أثره تم إعادة طلاء جميع العينات مرة أخرى الشكلين (4-14-a) و (4-14-b). وبالرغم من ذلك لم نحصل على النتيجة المرجوة من الطلاء اليدوي بالفرشاة فتم استخدام جهاز بخ بالهواء المضغوط الشكل (4-14-c) وبخ العينات ومراقبتها فكانت النتائج أفضل بكثير وتم اعتماد هذه الطريقة في الطلاء لسهولة تطبيقها عملياً. كما يُبين الشكل(4-15) العينات بعد قصها وصقلها وترميزها لمعرفة الطلاء المُغلفة فيه بعد طلائها.



a b c

الشكل (4-14): a- العينة بعد الطلاء. b- العينة بعد التجفيف لمدة 7-10 أيام وظهور الرمز عليها. c- الضاغط المُستخدم لبخ العينات



الشكل(4-15): العينات بعد قصها وصقلها وترميزها لمعرفة الطلاء المُغلفة فيه بعد طلائها.

الفصل الخامس:

العمل التجريبي.

5-1) مقدمة.

5-2) نتائج اختبارات الشد للعينات المحضرة من الزوايا الفولاذية.

5-3) تحضير الطلاءات الحاوية على مواد نانوية (زنك – نحاس – ألمنيوم).

5-4) دراسة الخواص السطحية لأنواع الطلاءات النانوية المُوضَّعة على الفولاذ ST52-3 المسُتخدم في هياكل السُفن.

5-5) مناقشة النتائج.

5-1) مقدمة:

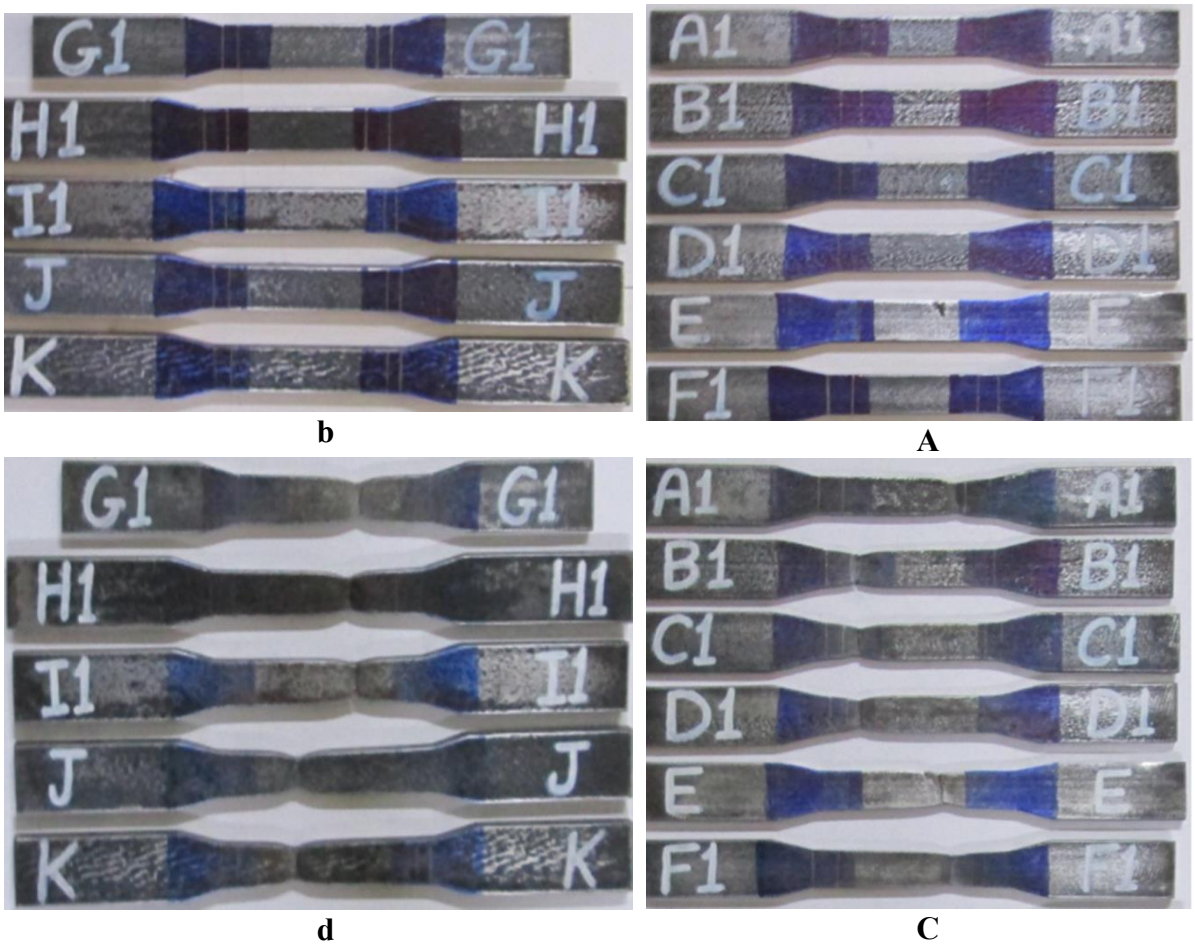
تمثل الطلاءات النانوية (Nanocoating's) ثورة حقيقية في عالم المواد والهندسة، حيث تفتح آفاقاً جديدة لتحسين خواص الأسطح بشكل غير مسبوق. تُعرَف الطلاءات النانوية على أنها طبقات رقيقة للغاية، ثخانتها بضعة نانومترات، وتحتوي على جسيمات نانوية (أصغر من 100 نانومتر) أو ذات بنية نانوية. لا تعتمد خواصها المميزة على التركيب الكيميائي فحسب، بل على الحجم الصغير والمساحة السطحية الهائلة لهذه الجسيمات، مما يمنحها خواص بصرية وميكانيكية وكهربائية وكيميائية فريدة. تكمن أهمية هذه الطلاءات في قدرتها على إضافة وظائف متقدمة لأي سطح دون التأثير بشكل كبير على حجمه أو وزنه. فهي يمكن أن تجعل الزجاج مضاداً للانعكاس، والمعدن مضاداً للخدش والتآكل والنسيج مضاداً للبكتيريا والماء (كارهاً للماء)، كل هذا بطبقة من مرتبة ثخن شعرة الإنسان أو أرق. تعتمد طرائق التحضير على طبيعة المادة المراد طلاؤها (الرَكيزة) والخواص المرغوبة للطلاء.

5-2) نتائج اختبارات الشد للعينات المحضرة من الزوايا الفولاذية:

يُبين الجدول (5-1) ترميز عينات اختبار الشد (إحدى عشر عينة) وأبعادها والتي شُكلت من زوايا الفولاذ الإنشائي ST52-3 وذلك لمعرفة حد الخضوع وحد المتانة للمعدن لم يتم إدراج منحني (Б_Ɛ) لنتائج اختبارات الشد، حيث أنه تم إجراء اختبارات الشد على الآلة الأميركية (TINUS OLSEN TESTING MACHINE) المتواجد في كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية في جامعة دمشق الشكل (5-1) ذات حمل أعظمي 30 طن فإن إجهاد الشد المطبق يعطى من خلال مؤشر وليس من خلال راسم منحني ميليمتري. ويُوضح الشكل (5-2) شكل عينات الشد (مع ترميزها) قبل اختبار الشد وبعده.



الشكل (5-1): آلة الشد TINUS OLSEN TESTING MACHINE.



b **A**

d **C**

الشكل(5-2): a- العينات المحضرة من الزوايا، والتي تم إجراء اختبار الشد عليها المجموعة (1). b- العينات المحضرة من الزوايا، والتي تم إجراء اختبار الشد عليها المجوعة (2). c,d- العينات بعد اجراء اختبار الشد عليها.

الجدول (5–1). ترميز عينات اختبار الشد

أبعاد الزوايا الفولاذية (mm) التي جرى تحضير عينات اختبار الشد منها وترميز هذه الزوايا	
A1: 50 x 50 x 5	G1: 80 x 80 x 8
B1: 63 x 63 x 5	H1: 90 x 90 x 9
C1: 65 x65x 6	I1: 110 x 110 x 10
D1: 75 x 75 x 6	J: 130 x130x 10
E: 90 x 90 x 7	K: 160 x 160 x 10
F1: 100 x100 x 7	

يُوضح الجدول (5–2) نتائج اختبارات الشد للعينات المحضرة من الزوايا الفولاذية (موضوع البحث). وقد حققت جميع هذه الزوايا الفولاذية المواصفات المُبينة في الجدول (5–2) وبالتالي فإن المعدن المُختبر هو من الفولاذ (ST52-3)، ذلك لأن الحدود الدنيا لقيم الخواص الميكانيكية لهذا الفولاذ هي [82]:

- $\sigma_U > 470\ N/mm^2, \varepsilon > 20\% , \sigma_Y > 345\ N/mm^2$

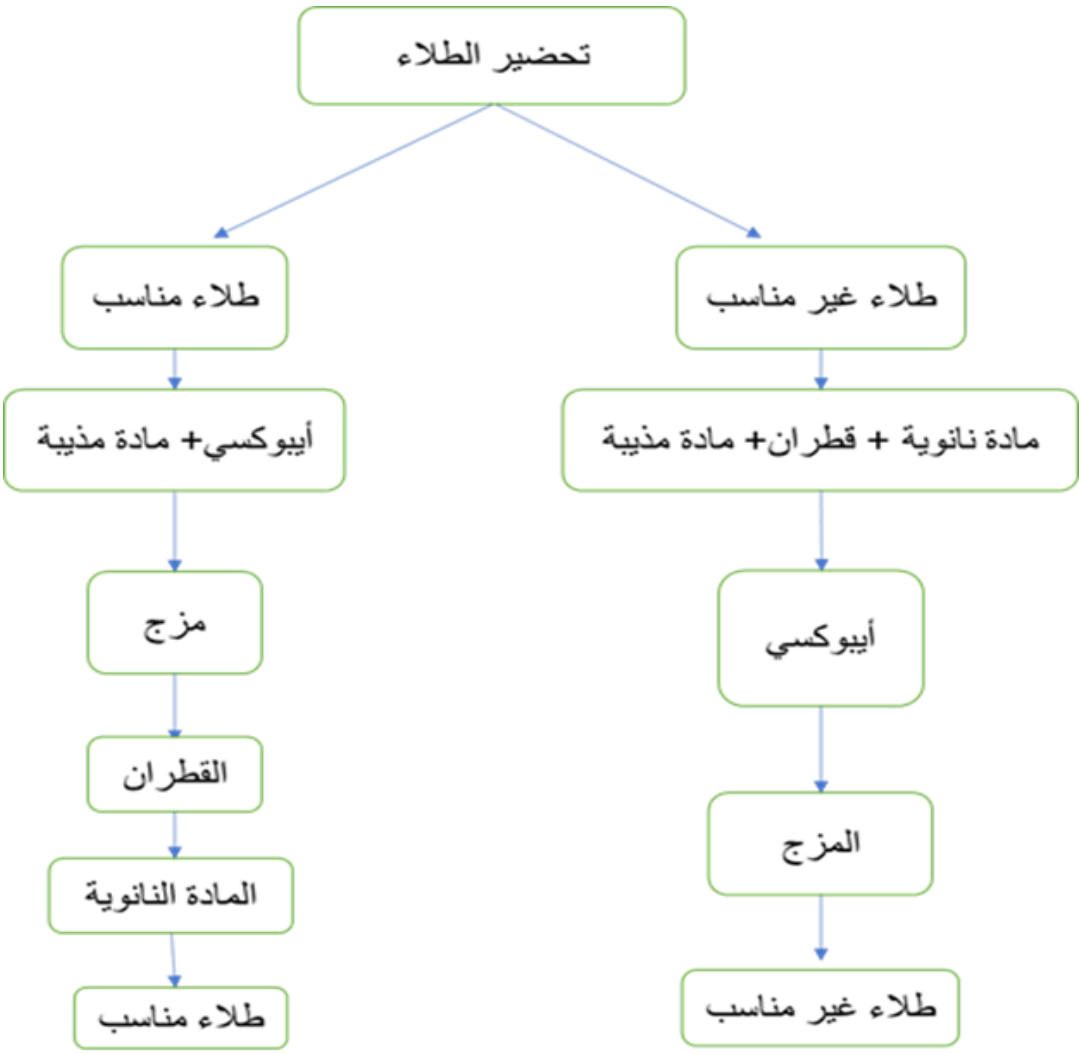
الجدول (5–2). نتائج اختبارات الشد للعينات المحضرة من الزوايا الفولاذية

المواصفات	A1	B1	C1	D1	E	F1
نوع العينة	عينات الشد، الأبعاد التي تم تحديدها في المواصفات العالمية، تم قصها وتحضيرها من الزوايا الفولاذية					
أبعاد المقطع العرضي (mm)	5 x 20		6 x 20		6.6 x 20	7 x 20
قياس L_0 (mm)	58.0	57.5	62.0		68.0	
حمل الخضوع Fy (Kgf)	4200	4300	4800	5800	6400	6500
حد الخضوع σ_y N/mm^2	412.02	421.83	392.24	474.15	475.63	455.46
الحمل الأعظم F_u (Kgf)	6200	6400	6950	8400	8950	8400
الإجهاد الأعظم σ_u N/mm^2	608.22	627.84	568.16	686.70	665.14	588.60
ΔL (mm)	14.10	12.10	15.30	14.30	15	15.70
الاستطالة النسبية ε (%)	24.31	21.04	24.68	23.07	22.06	23.09

المواصفات	G1	H1	I1	J	K
نوع العينة	عينات الشد، الأبعاد التي تم تحديدها في المواصفات المقترحة، تم قصها وتحضيرها من القطع الفولاذية				
أبعاد المقطع العرضي (mm)	8 x 20	9 x 20	10 x 20		
قياس L_0 (mm)	72.0	76.0	80.0		
حمل الخضوع F_y (Kgf)	7600	7650	8650	7550	8500
حد الخضوع σ_y N/mm^2	465.98	416.93	424.28	370.33	416.92
الحمل الأعظم F_u (Kgf)	10450	10650	12300	11850	11800
الإجهاد الأعظم σ_u N/mm^2	640.72	580.043	603.32	581.24	578.80
ΔL (mm)	19.40	20.70	17.80	23.30	23.40
الاستطالة النسبية ε (%)	26.94	27.24	22.25	29.00	29.25

5-3) تحضير الطلاءات الحاوية على مواد نانوية (زنك – نحاس – ألمنيوم):

جرى في هذا البحث تحضير عدة طلاءات حسب المخطط الموضح بالشكل (5-3)، حيث تم الحصول على نوعين من الطلاءات: نوع غير قابل للتطبيق بسبب ظهور تكتلات المادة النانوية فيه الشكل(5-4-b)، ونوع آخر من الطلاءات مناسب وقابل للتطبيق وذلك عند تغيير ترتيب إضافة المواد وأهم من ذلك هو اجراء عملية المزج مع إضافة المادة النانوية لمنع ظهور التكتلات والحصول على طلاء مناسب وجيد الشكل (5-4-a).



الشكل (5-3): المخطط المُتّبع لتحضير أنواع الطلاءات.



B **A**

الشكل (5-4): أنواع الطلاءات المُحضّرة حسب طريقة التصنيع.

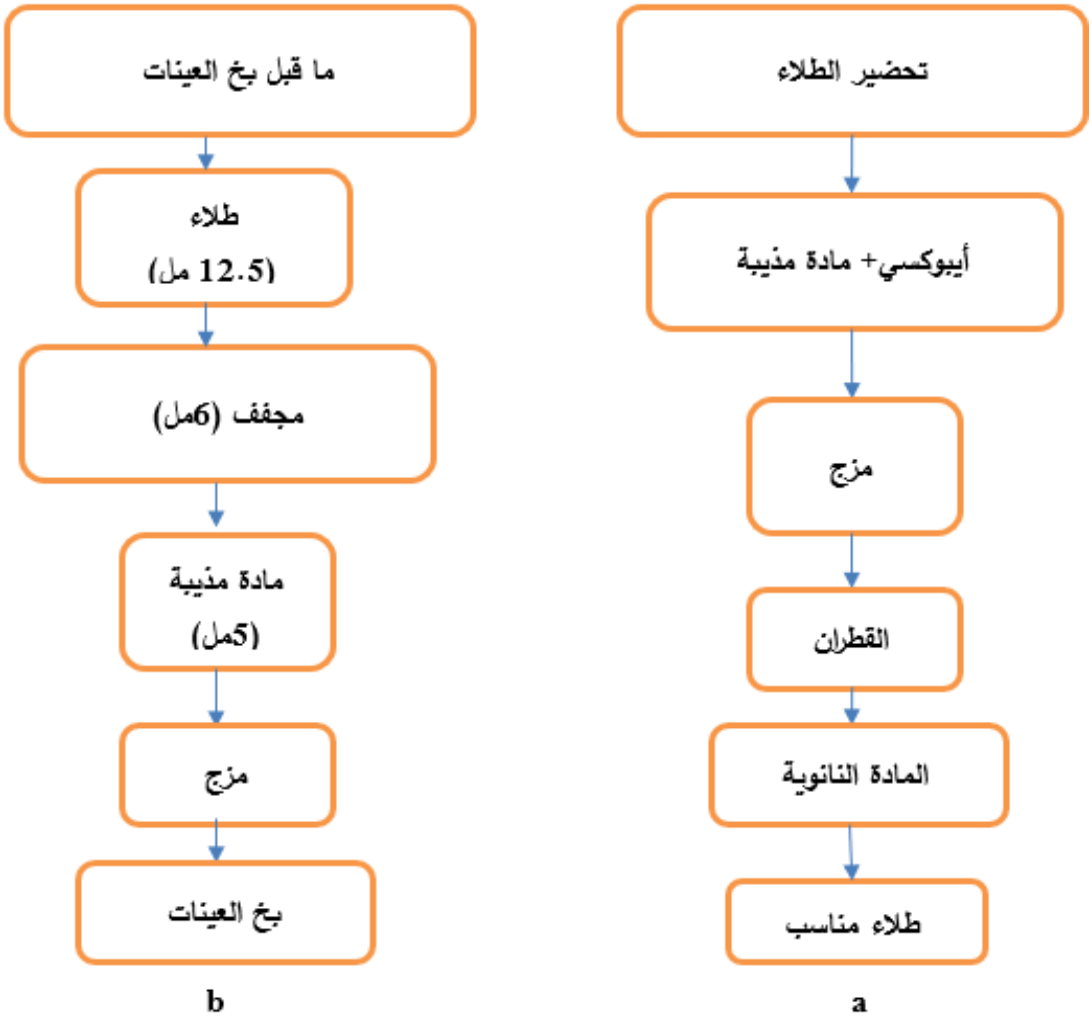
a- طلاء قابل للتطبيق ومُناسب (بدون تكتلات). b- طلاء غير مناسب وغير قابل للتطبيق (غير فعّال).

ذُكر سابقاً أنه سيتم تحضير عدة خلطات من الطلاءات والموضحة بالجدول (5-3). حيث حُضرت عشر خلطات مُختلفة التركيب والنسب من مُكونات الطلاء (حسب أوزان المواد للحصول على 100 g من الطلاء لكل خلطة) بالإضافة الى العينة الحادية عشر المرجعية.

الجدول (5-3). تركيب خلطات الطلاء حسب وزن المواد لتحضير 100 غرام من الطلاء لكل خلطة.

NO	Epoxy (mg)	Alked/Fe_3O_4	Nanomaterial (mg)	Tar (mg)	Solvent (mg)
1	84000	-	-	-	16000
2	78000	-	1000 (Zn)	5000	16000
3	78000	-	1000 (Al)	5000	16000
4	78000	-	1000 (Cu)	5000	16000
5	78000	-	-	5000	16000
6	78000	-	500 (Zn), 500 (Cu)	5000	16000
7	78000	-	500 (Zn), 500 (Al)	5000	16000
8	78000	-	500 (Al), 500 (Cu)	5000	16000
9	-	84000	-	-	16000
10	-	79000	-	5000	16000
11	-	-	-	-	-

جرى عملية تحضير الطلاء في المرحلة الثانية بأضافة مادة مجففة كما الشكل (5-5) الذي يُبين المخطط التقاني لتحضير الطلاء المُعتمد مسبقاً وعملية التهيئة قبل عملية البخ.



الشكل (5-5): المخطط التقاني a- عملية تحضير الطلاء . b- عملية تهيئته قبل البخ في المرحلة الثانية.

تم توزيع خلطات الطلاء على العينات حسب الشكل (5-6)



- **العينة C2 مع الطلاء 1**
- **العينة C3 مع الطلاء 2**
- **العينة D1 من دون طلي**
- **العينة D2 مع الطلاء 4**
- **العينة D3 مع الطلاء 5**
- **العينة D4 مع الطلاء 6**
- **العينة D5 مع الطلاء 7**
- **العينة E1 مع الطلاء 8**
- **العينة E2 مع الطلاء 3**
- **العينة E3 مع الطلاء 9**
- **العينة E4 مع الطلاء 10**

الشكل (5-6): توزيع خلطات الطلاء على العينات.

يُبين الشكل(5-7) العينات بعد الطلاء هي في مرحلة التجفيف وهي مرحلة مهمة ولا تقل أهمية عن نوعية الطلاء.



الشكل (5-7): العينات بعد الطلاء وعملية التجفيف.

تم الذكر سابقاً أن عملية الطلاء اليدوية (بالفرشاة) كانت غير متجانسة فتم إعادة الطلاء مرة أخرى يدوياً بالفُرشاة، وبعدها تُترك العينات لتجف ثم مُلئ الحوض بمياه البحر والتأكد من عمل المراوح بسرعة دوران 50 دورة في الدقيقة دون توقف، ووضعت العينات في حوض المياه البحرية في تاريخ 2024/5/30 الساعة الثانية عشر ظهرا وبدأت عملية المراقبة والمشاهدة العينية الشكل (5-8).



الشكل (5-8): تعليق العينات في الحوض بعد عملية البخ والتجفيف.

المشاهدة العينية بتاريخ 2024/6/7:

جرى في هذا التاريخ رفع العينات المطلية مرتين بالفرشاة (بشكل يدوي) متتاليتين من حوض الغمر وملاحظة التغيرات السطحية الحاصلة عليها خلال فترة الغمر كما هو موضح في الشكل (5-10) بعد التعرض لوسط التآكل لمدة ثمانية أيام. تمت ملاحظة نشوء جُزر(أنوية) من التآكل على كافة العينات بالرُغم من الفترة الزمنية البسيطة (ثمانية أيام)، وبالرغم من هذه النتيجة السيئة جرى الاستمرار في وضع العينات في الغمر وذلك للتأكد من أن العيوب من الطلاء نفسه أم من طريقة تطبيقه، يبين الشكل (5-9) العينة المرجعية بعد التعرض لوسط التآكل.

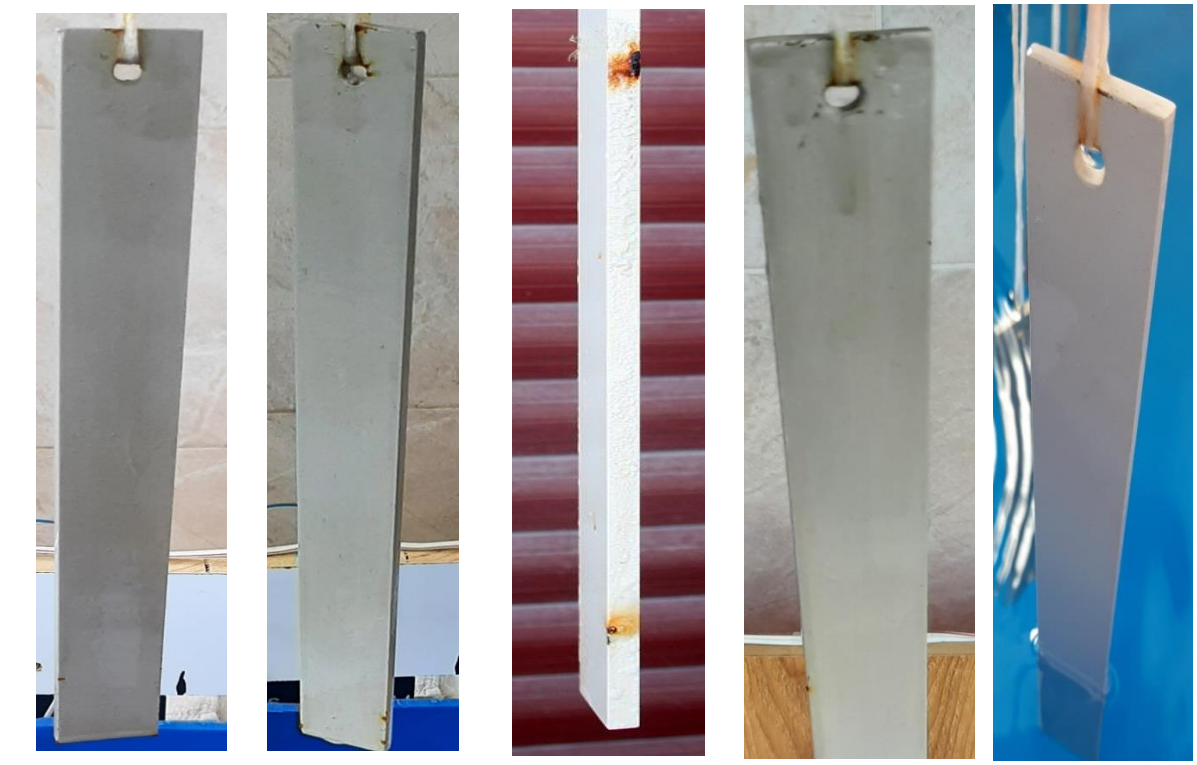


a

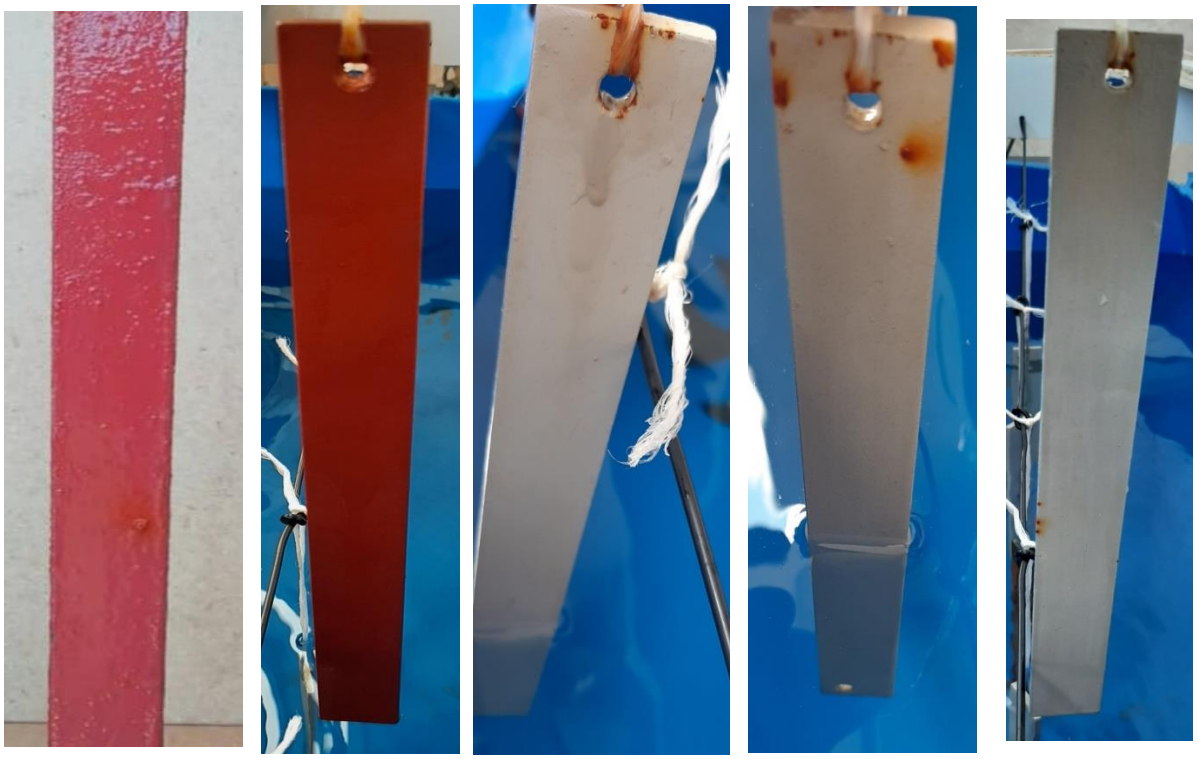


b

الشكل (5-9): العينة المرجعية من الفولاذ الإنشائي ST52-3 بدون طلاء والغمر a- مدة ثمانية أيام. b- مدة 18 يوم



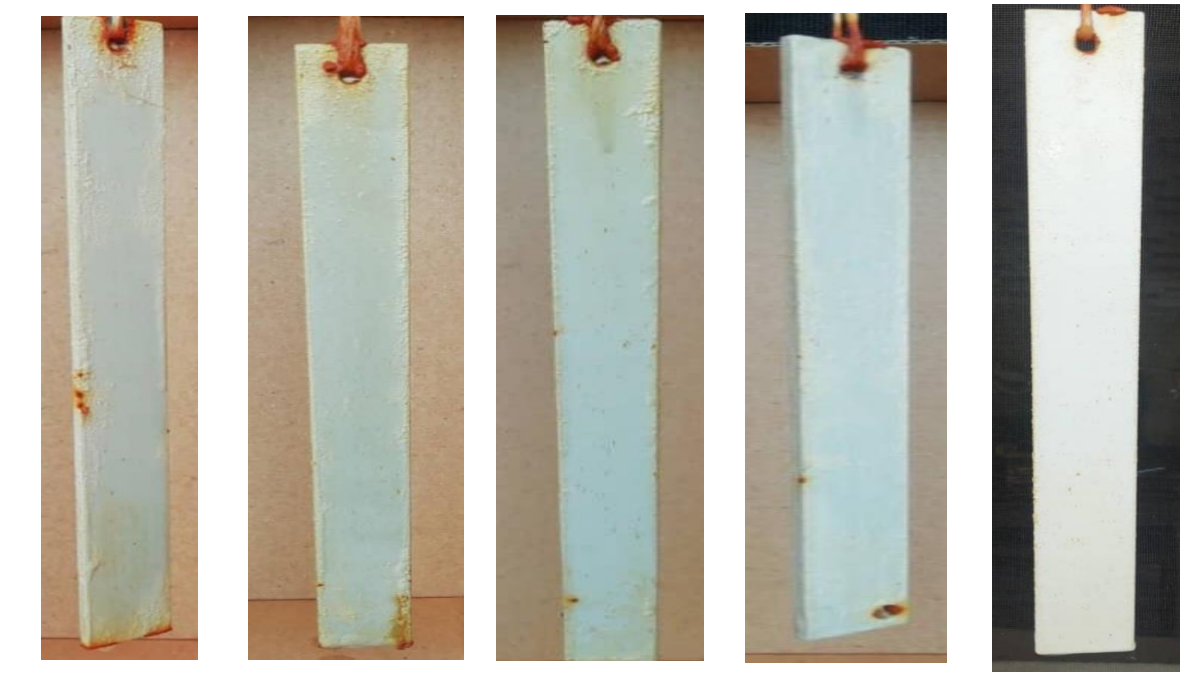
العينة 1 العينة2 العينة 3 العينة 4 العينة 5



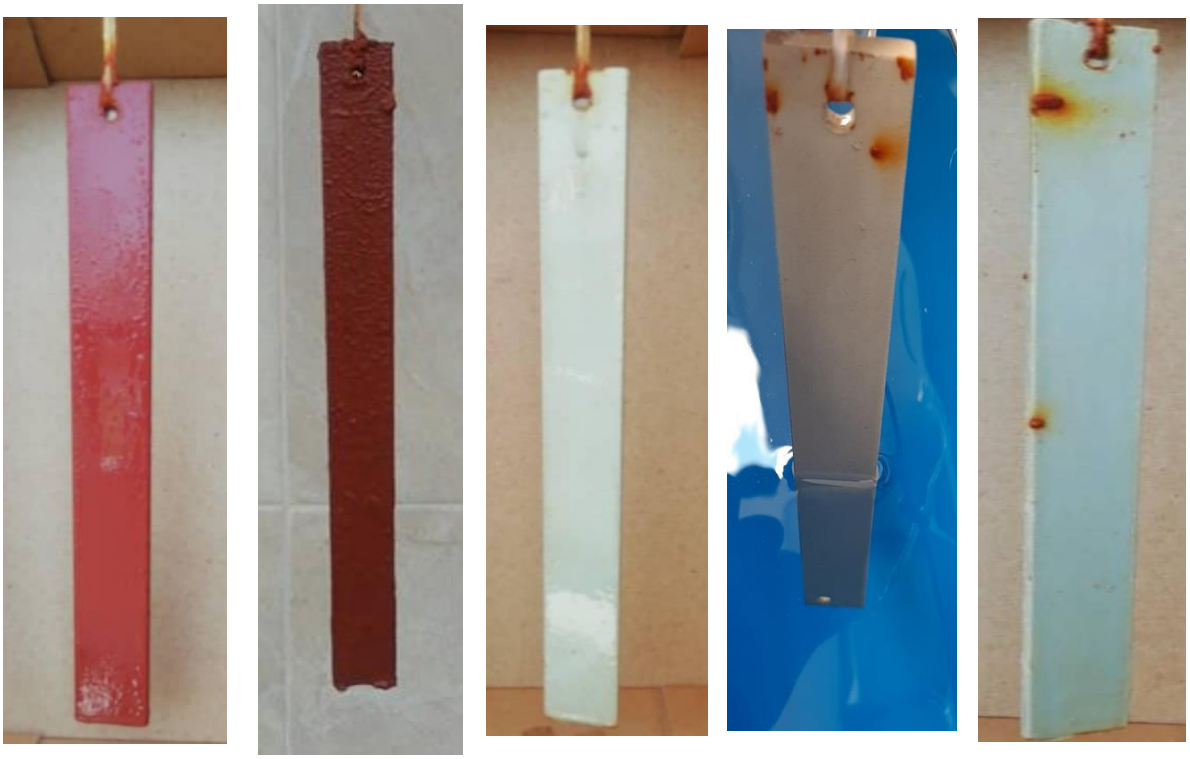
العينة 6 العينة 7 العينة 8 العينة 9 العينة 10

الشكل (5-10): مظهر العينات ومراكز (أنوية) التآكل الواضحة عليها بعد أسبوع من الغمر بمحلول التآكل.

المشاهدة العينية بتاريخ 2024/6/17: يوضح الشكل (5-11) العينات خلال فترة 18 يوماً من الغمر في الوسط الآكال والتغيرات السطحية الحاصلة عليها.



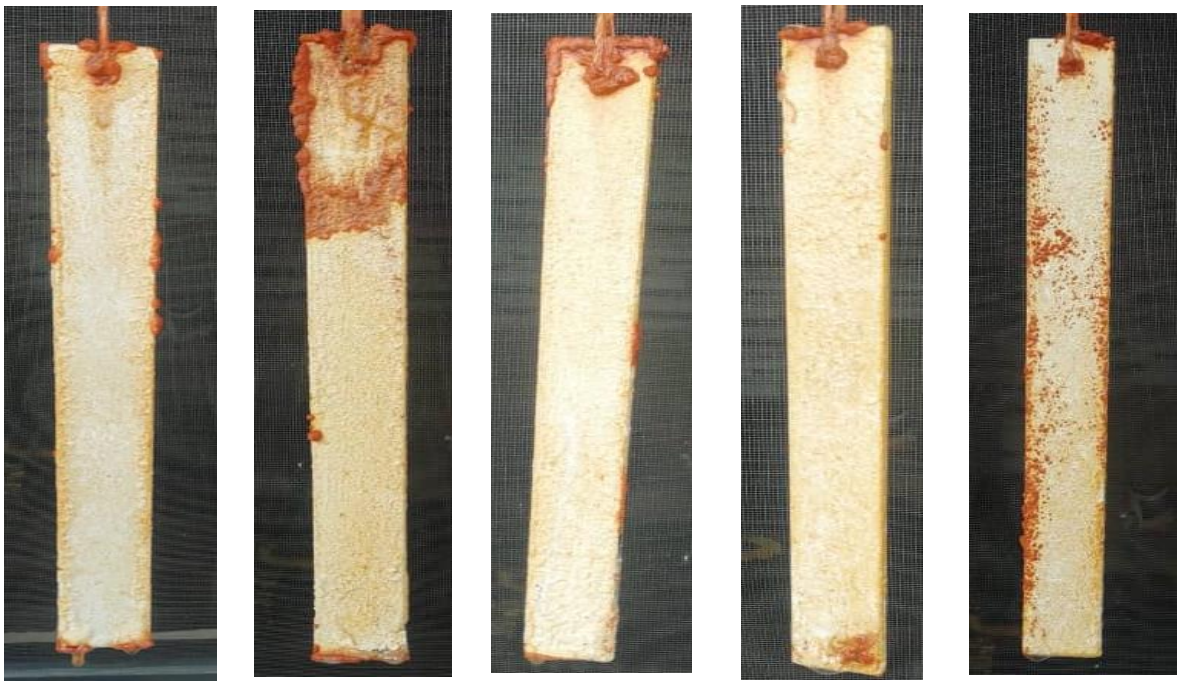
العينة 1 العينة2 العينة 3 العينة 4 العينة 5



العينة 6 العينة 7 العينة 8 العينة 9 العينة 10

الشكل (5-11): مظهر العينات ومناطق التآكل الواضحة عليها بعد 18 يوم من الغمر بالوسط الآكال.

النتائج النهائية للعينات بتاريخ 2024/6/30: يوضح الشكل (5-12) العينات خلال فترة 31 يوماً من الغمر وظهور التآكل الواضح عليها.



العينة 1 العينة2 العينة 3 العينة 4 العينة 5



العينة 6 العينة 7 العينة 8 العينة 9 العينة 10

الشكل (5-12): مظهر العينات ومراكز (أنوية) التآكل الواضحة عليها بعد 31 يوم من الغمر بالوسط الآكال.

يبين الشكل (5-13) العينة المرجعية بعد التعرض لوسط التآكل لمدة 31 يوماً.



الشكل (5-13): العينة المرجعية من الفولاذ الإنشائي ST52-3 بدون طلاء والغمر مدة 31 يوم في الوسط الآكال.

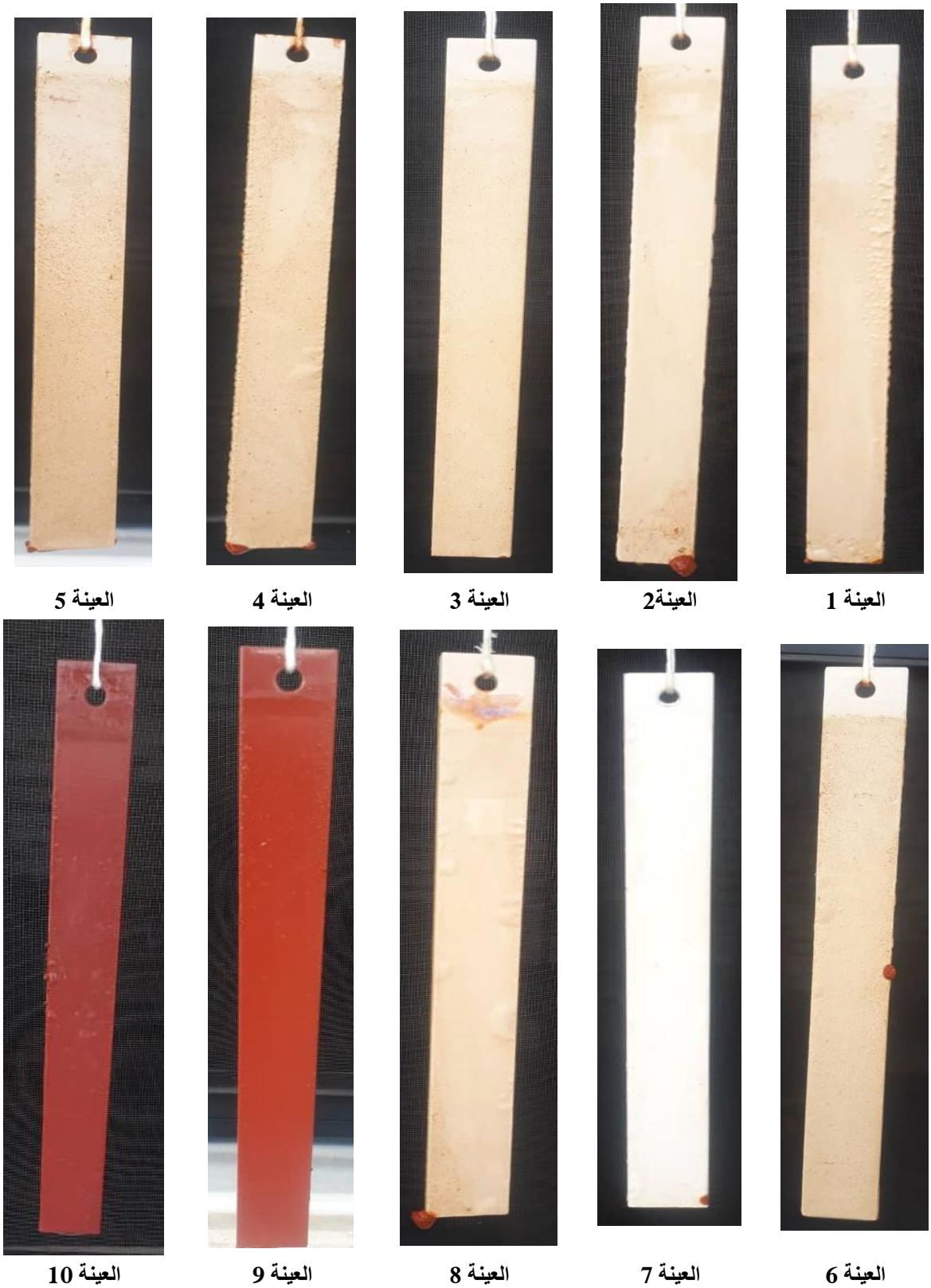
لوحظ بعد المشاهدة العينية الأخيرة حدوث عملية التآكل بشكل سريع على العينات جميعها ويعود ذلك الأمر إلى عدم الطلاء بشكل جيد باستخدام الفرشاة وبقاء بعض المناطق ف العينات غير مطلية لذلك تمت عملية التآكل بشكل فوري.

في التجربة الثانية تم استبدال الفرشاة باستخدام ضاغط هواء للبخ وذلك لعدم جدوى الطلاء اليدوي بالفُرشاة.

- تم إعادة تشكيل طلاء جديد وبنفس النسب السابقة وبخ العينات مع إضافة مادة مجففة.
- تمت دراسة الحالة والمشاهدة العينية للعينات خلال فترة التجربة الثانية.
- ملاحظة النتائج الحاصلة وإعادة تشكيل طلاء للبدء بالتجربة الثالثة.
- تمت دراسة الحالة والمشاهدة العينية للعينات خلال فترة التجربة الثالثة.
- حساب معدل التآكل الحاصل في التجربة الرابعة.

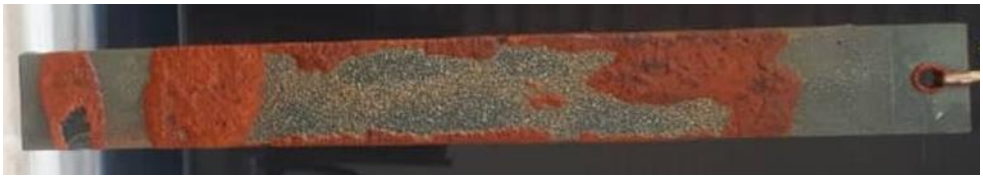
النسب المستخدمة لطلاء العينات: تم اعتماد نفس النسب الموجودة في الجدول (5-3) لتشكيل خلطات الطلاء حسب وزن المواد لتكوين 100 غرام من الطلاء لكل خلطة.

تم وضع العينات بتاريخ 2024/9/1 ثم المشاهدة العينية بتاريخ 2024/10/1 الواضحة بالشكل (5-14).



الشكل (5-14): مظهر العينات ومراكز (أنوية) التآكل الواضحة عليها بعد 30 يوم من الغمر بالوسط الآكال.

يبين الشكل (5-15) التآكل الحاصل على العينة المرجعية بعد الغمر في الوسط الآكال لمدة (30 يوم).



الشكل (5–15): العينة المرجعية من الفولاذ الإنشائي ST52-3 بدون طلاء والغمر مدة 30 يوم في الوسط الآكال.

الملاحظات الناتجة عن المشاهدة العينية:

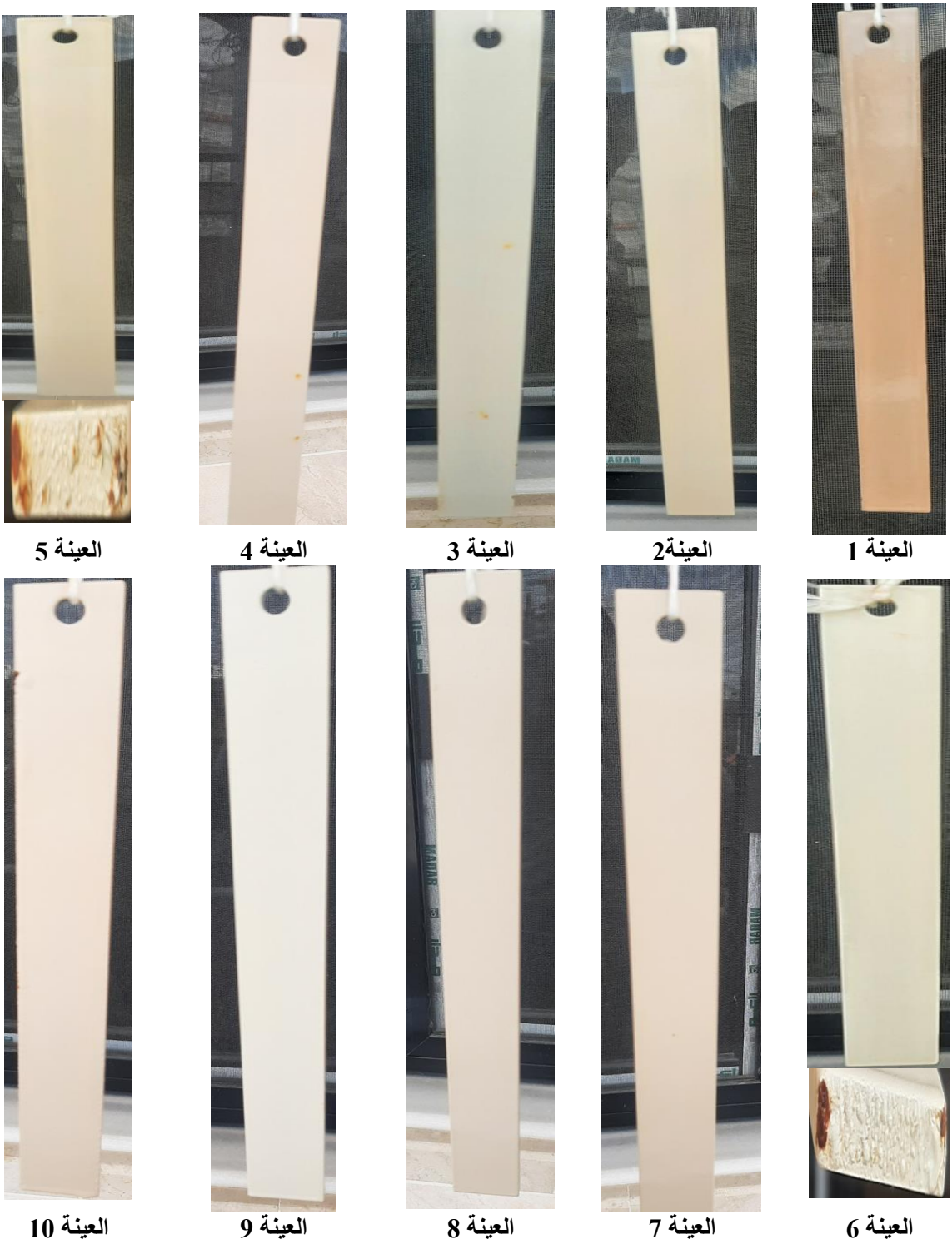
- ❖لوحظ أن العينة رقم (7) والمطلية بطلاء يحتوي على مادة نانوية من الألمنيوم والعينة رقم (3) ذات تركيبة طلاء يحتوي على المادة النانوية من زنك وألمنيوم في حالة ممتازة جداً (زيادة مقاومة التآكل).
- ❖العينات الحاوية على المادة النانوية من النحاس، ومن النحاس والزنك كانت في حالة تآكل شديد ولم يحمي الطلاء المعدن الأساس.
- ❖تم الاستغناء عن المادة النانوية للنحاس والألكيدات بشكل كامل وذلك لعدم اعطائهم نتائج جيدة في مقاومة التآكل (حصول تآكل كهروكيميائي بين المادة النانوية والألكيد مع الفولاذ الإنشائي)، كما تم الاستغناء عن المادة النانوية للزنك، مع البقاء على خلطها مع الألمنيوم لاستخدامها في خلطات طلاء جديدة ودراستها.
- ❖تشكيل تركيبات طلاء جديدة حاوية على المادة النانوية للألمنيوم بمفردها، وبالإضافة إلى خلطها مع المادة النانوية للزنك.
- ❖تم التغيير في التراكيز بين القطران والمادة النانوية للحصول على نتائج أدق.
- ❖تم وضع العينات في الوسط الآكال بتاريخ /2024/10/1 والبدء بالتجربة الثالثة.

النسب المستخدمة للطلاءات الجديدة: يُوضح الجدول (5–4) تركيب خلطات الطلاء حسب وزن المواد لتحضر من (99–109) غرام من الطلاء لكل خلطة.

الجدول (5–4). تكوين خلطات الطلاء (المرحلة الثالثة) حسب وزن المواد لتحضير من (99–109) غرام من الطلاء لكل خلطة.

NO	Epoxy (mg)	Nanomaterial (mg)	Tar (mg)	Solvent (mg)
1	87.500	0.500 (Al)	5000	16000
2	80.500	0.500 (Al)	3000	16000
3	82.500	0.500 (Al)	1000	16000
4	87.500	0.250 (Al)	5000	16000
5	80.500	0.250 (Al)	3000	16000
6	82.500	0.250 (Al)	1000	16000
7	87.500	0.250 (Zn), 0.250 (Al)	5000	16000
8	80.500	0.250 (Zn), 0.250 (Al)	3000	16000
9	82.500	0.250 (Zn), 0.250 (Al)	1000	16000
10	87.500	0.125 (Zn), 0.125 (Al)	5000	16000

المشاهدة العينية بتاريخ 2024/10/25: تم وضع العينات بتاريخ 2024/10/1 كما ذُكر سابقاً، ثم المشاهدة العينية بتاريخ 2024/10/25 الموضحة بالشكل (5-16).



الشكل (5-16): مظهر العينات ومراكز (أنوية) التآكل الواضحة عليها بعد 25 يوم من الغمر بالوسط الآكال.

يبين الشكل (5-17) التآكل الحاصل على العينة المرجعية بعد الغمر في الوسط الآكال لمدة الغمر نفسها للعينات المطلية (50 يوم).



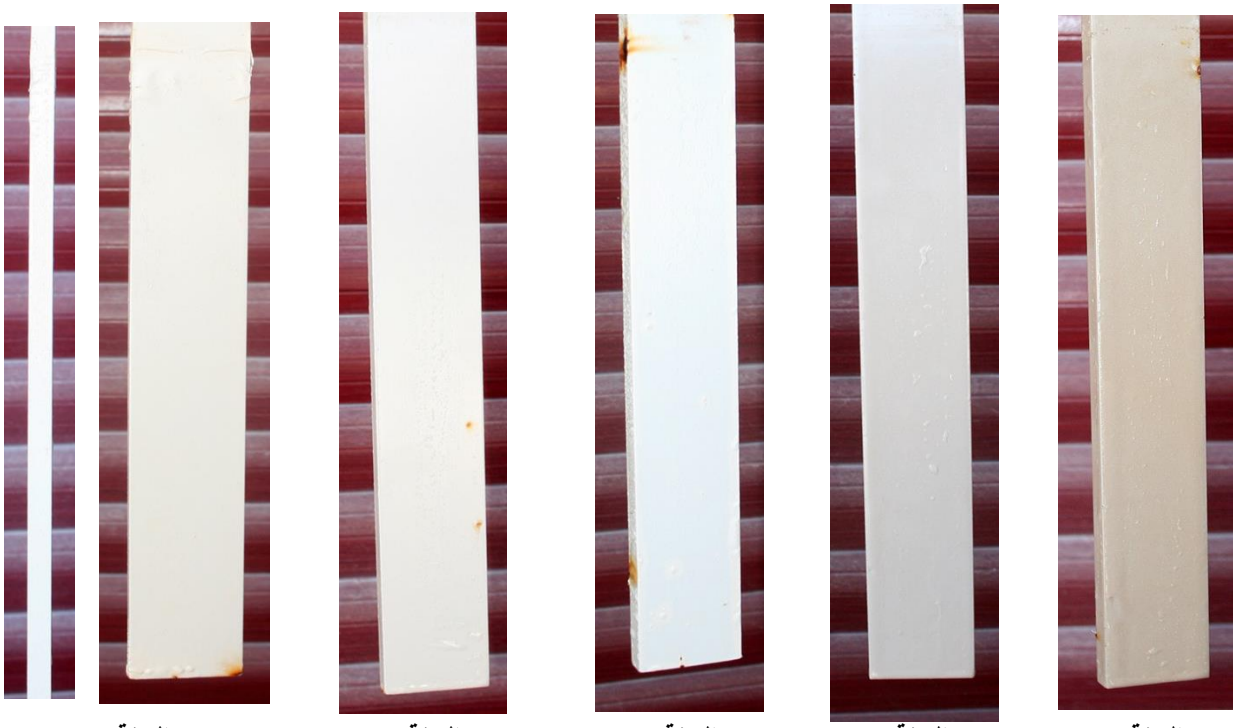
الشكل (5-17): العينة المرجعية من الفولاذ الإنشائي ST52-3 بدون طلاء والغمر لمدة 25 يوم في الوسط الآكال.

المشاهدة العينية بتاريخ 2024/11/20: يوضح الشكل (5-18) مظهر العينات المطلية بتركيبات الطلاء الجديدة المذكورة في الجدول (5-2) وتشكل التآكل عليها خلال فترة 50 يوماً من وضعها في الوسط الآكال.

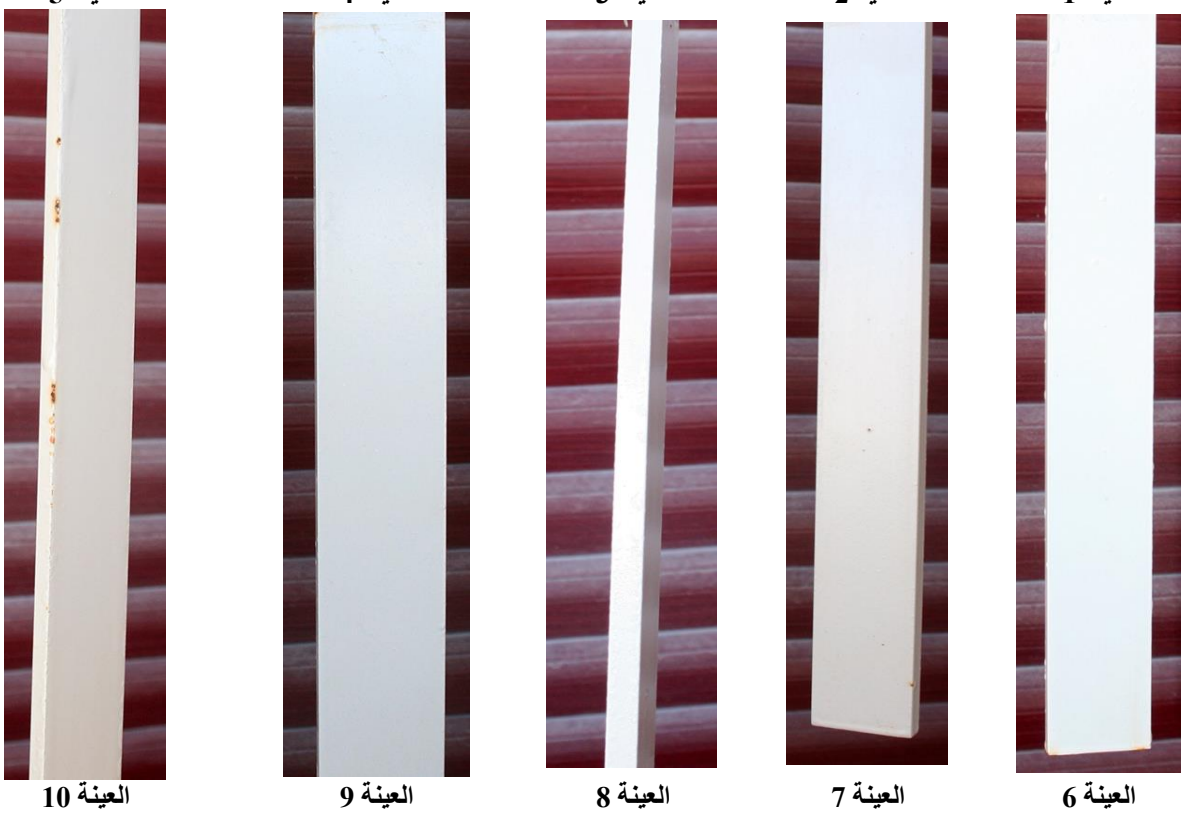
لوحظ في المشاهدة العينية بعد 50 يوم:

- العينة (1) جيدة جداً مع وجود حُفر تآكل (تنقُّر) على الحافة، حيث كان تركيب طلائها (0.5 Al، وايبوكسي 87.5، وقطران 5 غرام).
- العينة (2) ممتازة جداً وأبدت مقاومة تآكل عالية، حيث كان تركيب طلائها (0.5 Al وايبوكسي 80.5 وقطران 3 غرام).
- العينة (3) سيئة مع وجود حُفر تآكل (تنقُّر) على اسفل العينة، حيث كان تركيب طلائها (0.5 Al وايبوكسي 82.5 وقطران 1 غرام).
- العينة (4) جيدة مع وجود حُفر تآكل (تنقُّر) على الحافة، حيث كان تركيب طلائها (0.25 Al وايبوكسي 87.5 وقطران 5 غرام).
- العينة (5) سيئة مع وجود حُفر تآكل (تنقُّر) اسفل العينة، وهي المطلية بطلاء تركيبتُه (0.25 Al وايبوكسي 80.5 وقطران 3 غرام).
- العينة (6) جيدة بشكل عام من حيث مقاومة التآكل على السطوح لكن ظهرت على السطح السفلي بوادر تآكل، وكان تركيب طلائها (0.25 Al وايبوكسي 82.5 وقطران 1 غرام).
- العينة (7) ممتازة جداً من حيث مقاومة التآكل بشكل عام، مع وجود حُفر تآكل (تنقُّر) على الحافة، حيث كان تركيب طلائها (0.25Al, 0.25Zn) وايبوكسي 87.5 وقطران 5 غرام.
- العينة (8) جيدة جداً مع وجود حُفر تآكل (تنقُّر) على الحافة وكان تركيبها (0.25Al, 0.25Zn) وايبوكسي 80.5 وقطران 3 غرام.
- العينة (9) ممتازة جداً وأبدت مقاومة تآكل كبيرة (أي عدم ملاحظة تآكل واضح فيها)، وهي المطلية بطلاء تركيبتُه (0.25Al, 0.25Zn) وايبوكسي 82.5 وقطران 1 غرام.
- العينة (10) سيئة في مقاومتها للتآكل مع وجود تآكل نقري، حيث كان تركيب طلائها (0.125 Zn, 0.125 Al) وايبوكسي 87.5 وقطران 5 غرام.

أما بالنسبة للتآكل الحاصل على سطح العينة المرجعية للفولاذ الإنشائي ST52-3 بعد وضعها في الوسط الآكال لمدة 50 يوماً سيزداد بشكل كبير مع مرور الزمن.



العينة 1 العينة2 العينة 3 العينة 4 العينة 5



العينة 6 العينة 7 العينة 8 العينة 9 العينة 10

الشكل (5-18): مظهر العينات والتآكل الحاصل بها بعد 50 يوم من الغمر بالوسط الآكال.

5-4) دراسة الخواص السطحية لأنواع الطلاءات النانوية المُوضَّعة على الفولاذ ST52-3 المسُتخدم في هياكل السُفن:

سيتم دراسة وتوضيح الخواص السطحية للعينات التي أبدت مقاومة ممتازة للتآكل (العينات (2-7-9)) والتأكد من مطابقة النسب التجريبية المستخدمة للمواد النانوية مع توزعها على العينة، وذلك حسب المشاهدات والمراقبة لعملية التآكل الناتجة عن غمرها في الوسط الآكال.

5-4-1) دراسة سطح العينات باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX:

لإجراء اختبار (SEM) و (EDX) تم قص هذه العينات المطلية بإبعاد لا تتجاوز 1 * 1 سم وتنظيف سطح العينات بمنديل ناشف لإزالة الغبار الشكل (5-19).



الشكل (5-19): العينات بعد تنظيفها وقصها لإجراء الاختبار.

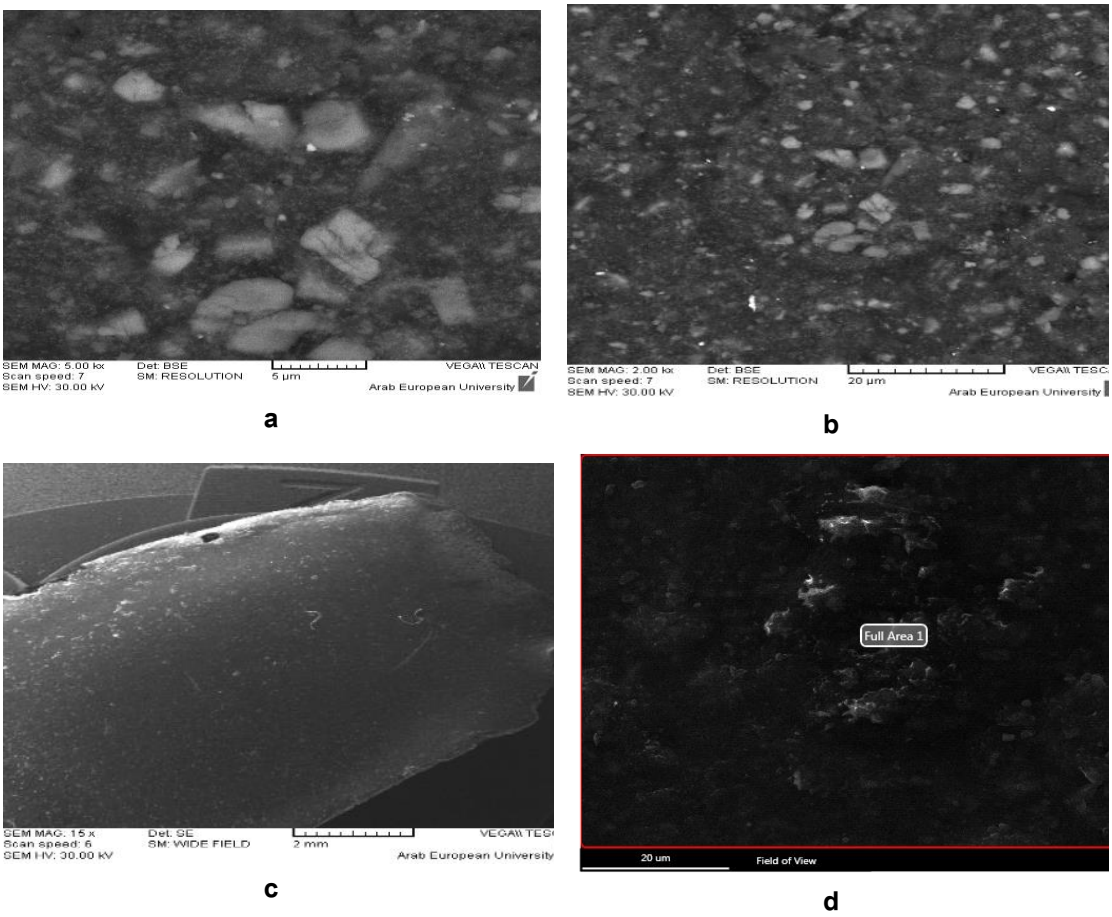
تحليل العينة رقم (2):

يبين الشكل (5-20) المظهر الخارجي للعينة رقم (2) المطلية بطلاء مُحضر من المواد التالية: 80,500 ملغ أيبوكسي، 0,500 ملغ ألمنيوم نانوي، 3000 ملغ قطران، 000. 1600 ملغ مادة مذيبة.



الشكل (5-20): الشكل الخارجي للعينة رقم (2) بعد الطلاء.

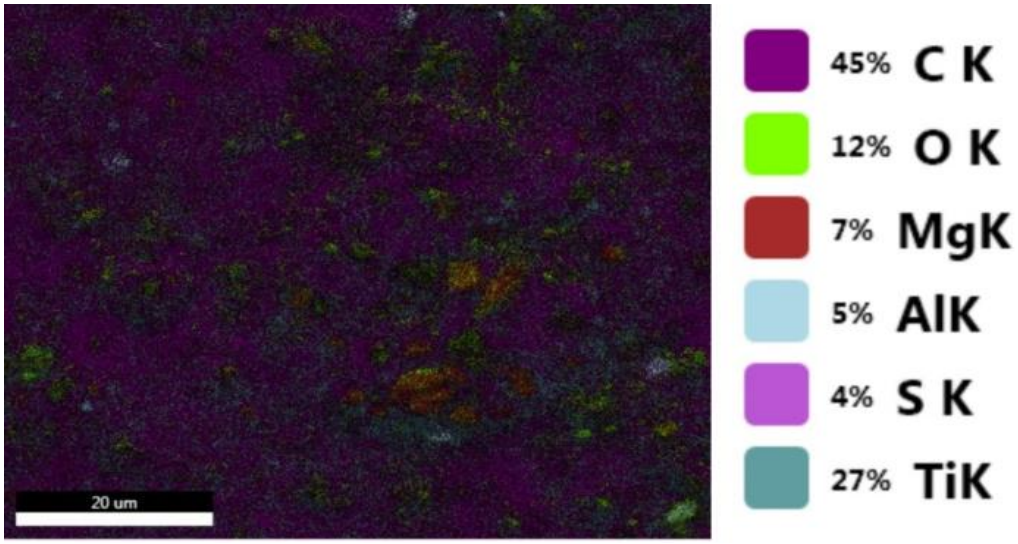
يظهر الشكل (5-21) الصورة المجهرية SEM لسطح العينة المطلية رقم (2) بنسب تكبير مختلفة وشكل بنية العينة تحت المجهر.



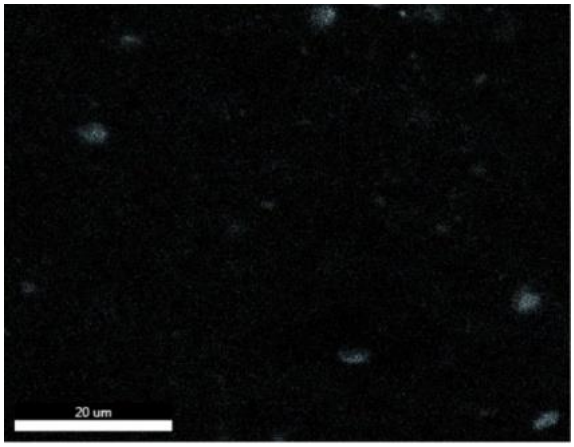
الشكل (5-21): صورة مجهرية SEM لسطح العينة المطلية رقم (2).

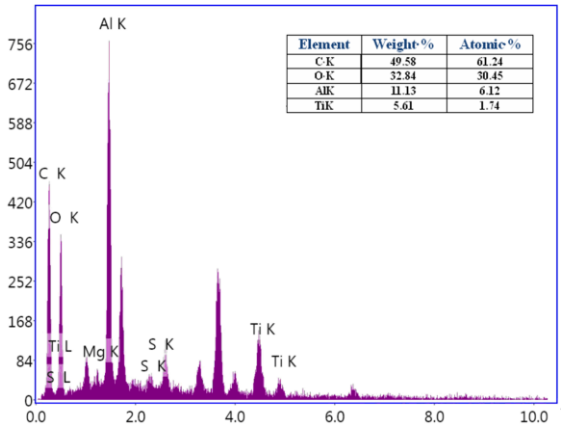
يوضح الشكل (5-21): a) تُظهر سطحاً متماسكاً بدون أي تشققات، وهذا دليل على أن البنية الحاجزية في العينة 2 قوية جداً، وهذا يتوافق مع نتيجة انخفاض معدل التآكل. b) النقاط المضيئة التي تمثل جسيمات الألمنيوم النانوية، انتشار هذه الجسيمات بشكل متجانس وعدم وجود تكتلات كبيرة يفسر لماذا العينة 2 أعطت أفضل مقاومة تآكل. c) المنطقة التي تم تحليلها بـ EDX وتبين أن السطح مغطى بالكامل بطبقة الطلاء دون أي انكشاف للحديد، وهو دليل إضافي على سلامة الطلاء. d) تُظهر البنية الداخلية للطلاء حيث تنتشر الجسيمات النانوية داخل المصفوفة. غياب المسامات الواضحة يفسر قدرة العينة 2 على منع وصول الماء والأملاح إلى المعدن.

كما يوضح الشكلان (5-22) (5-23) تحليل EDX للعينة المطلية رقم (2) وتوزع العناصر فيها وتوزع عنصر الألمنيوم النانوي Al وجود عنصري الكربون C والأوكسجين O نتيجة المكوّن الطبيعي للإيبوكسي والقطران، أما شوائب التيتانيوم Ti فتظهر نتيجة وجود أصباغ الطلاء (Titanium oxide) ويظهر عادة بكمية صغيرة.

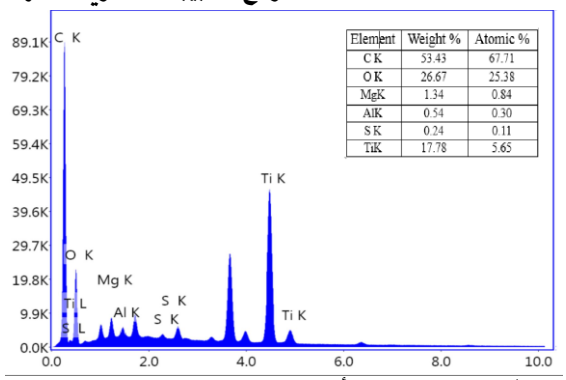


الشكل (5-22): توزع العناصر في العينة رقم 2.

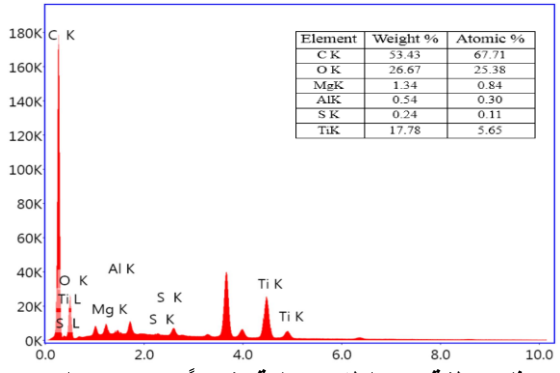




توزع ذرات الألمنيوم في العينة رقم 2 نلاحظ نقطة فيها تركيز أعلى للألمنيوم مقارنة بالنقطتين السابقتين. هذا التركيز يميز مواقع الحبيبات النانوية نفسها، ويؤكد وجودها الفعلي داخل البنية.



نلاحظ تركيز واضح للألمنيوم النانوي (Al Kα peak)، وهذا يثبت أن النانو موجود فعلاً على السطح وليس مترسّباً أو متكتّلاً في حواف العينة. وجود C وO طبيعي لأنه من المصفوفة البوليمرية.



تمثل منطقة من الطلاء خالية تقريباً من تجمع النانو، وهذا يبين أن الألمنيوم موزّع على كامل السطح وليس على شكل كتل كبيرة. هذه إشارة مهمة عن تجانس الطلاء.

الشكل (5-23): تحليل EDX لمناطق مختلفة من سطح العينة المطلية رقم (2).

يظهر التحليل وجود الألمنيوم موزعاً في كل من المناطق الثلاث بنسب مختلفة يؤكد أن الجسيمات النانوية لم تتكتل، بل اندمجت داخل شبكة الإيبوكسي–قطران بشكل منتظم. وهذا هو السبب المباشر لانخفاض معدل التآكل في العينة رقم 2 مقارنة بباقي العينات.

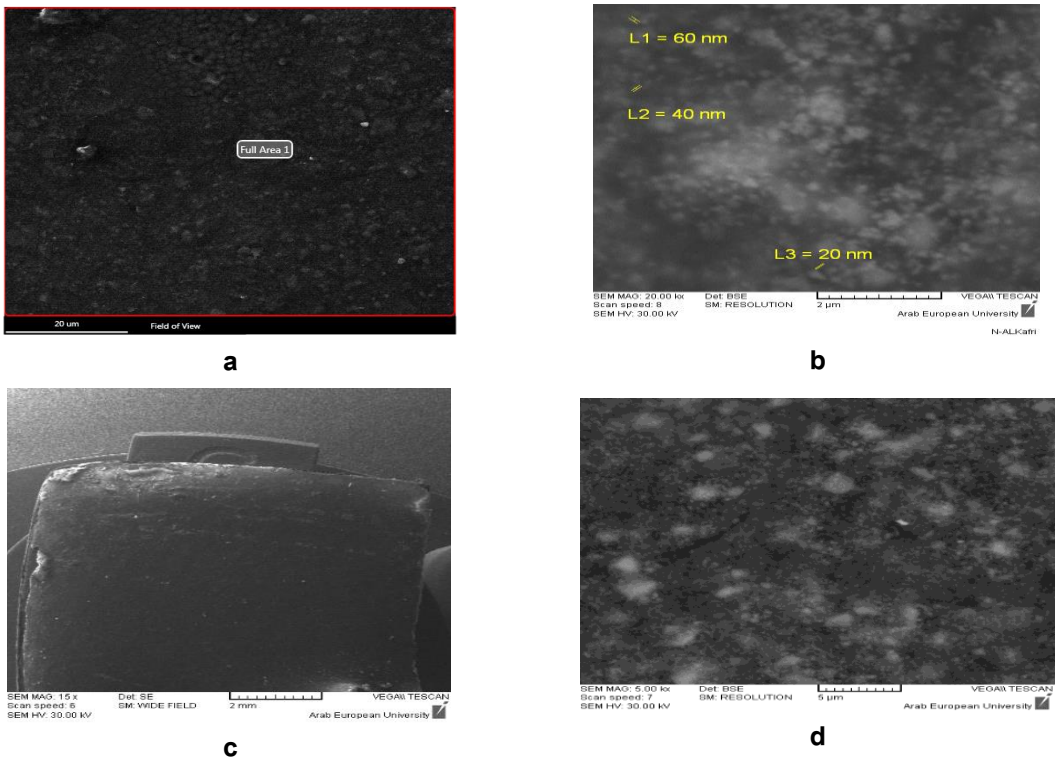
تحليل العينة رقم (7):

يبين الشكل (5–24) الشكل الخارجي للعينة رقم (7) المطلية بطلاء مُحضر من المواد التالية: 87,500 ملغ أيبوكسي، 0,250 ملغ ألمنيوم نانوية، 0,250 ملغ زنك نانوي، 5000.000 ملغ قطران، 1600.000 ملغ من مادة مذيبة.



الشكل (5–24): الشكل الخارجي للعينة بعد الطلاء رقم (7).

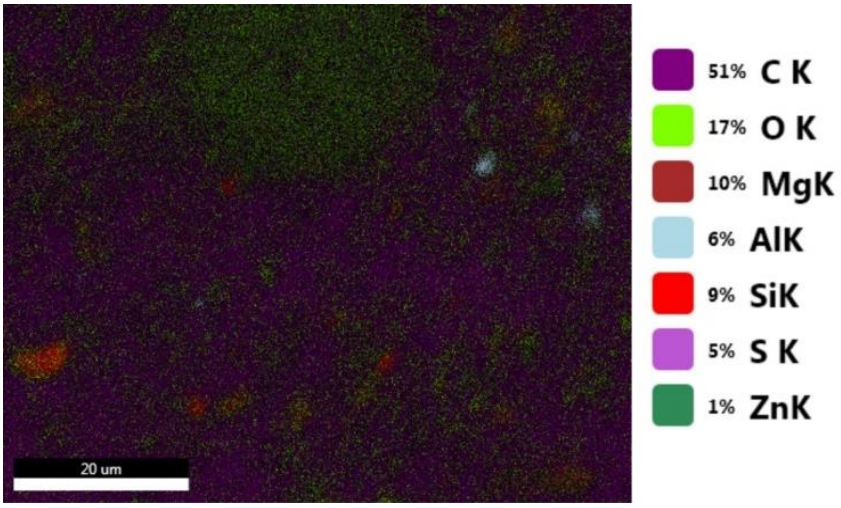
يظهر الشكل (5–25) الصورة المجهرية SEM لسطح العينة المطلية رقم (7) بنسب تكبير مختلفة وشكل بنية العينة تحت المجهر حيث تظهر سطح الطلاء بشكل ناعم ومتماسك جداً بدون تشققات واضحة والسطح سلس و"مبلول" (smooth & continuous) يدل هذا أن الإيبوكسي–قطران شكّل طبقة حاجزية ممتازة



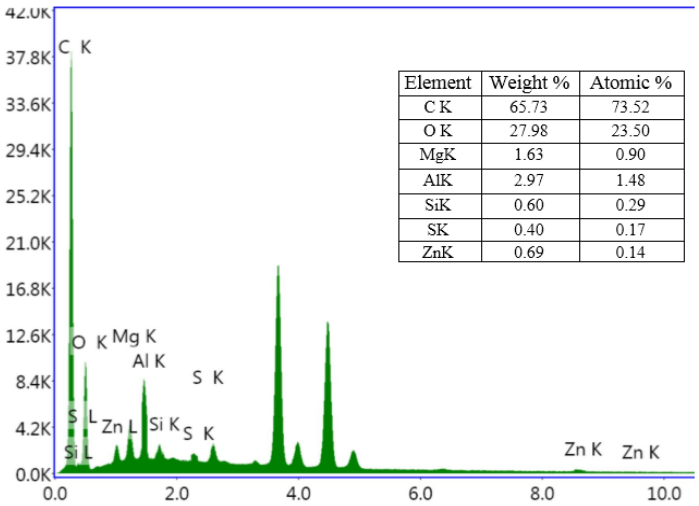
الشكل (5–25) صورة مجهرية SEM لسطح العينة المطلية رقم (7).

يوضح الشكل (5–25): a) المنطقة الكاملة تُظهر سطحاً متجانساً خالٍ من التشققات الواضحة، مما يدل على صلابة الطلاء وثباته بعد فترة الغمر.b) الجسيمات النانوية بحجوم بين 20–60 nm، وهذا يدل على أن النانو لم يتكتل، بل توزّع بشكل مقبول داخل المصفوفة، وهذا يفسّر الأداء الجيد للعينة.c) تُظهر التصاقاً جيداً بين الطلاء والمعدن بدون فراغات، مما يشير إلى جودة الالتصاق وعدم حدوث انفصال في العينة 7. d) تظهر بعض الحبيبات النانوية منتشرة بشكل واضح، مع وجود مسامية صغيرة، مما يجعل أداء العينة جيداً لكن أقل كثافة من العينة 2.

كما يوضح الشكلان (5–26) (5–27): تحليل EDX للعينة المطلية وتوزع العناصر للعينة رقم (7).

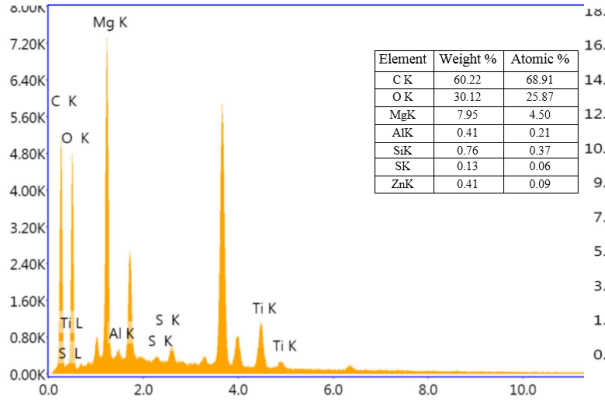


الشكل (5–26): توزع العناصر في العينة رقم 7

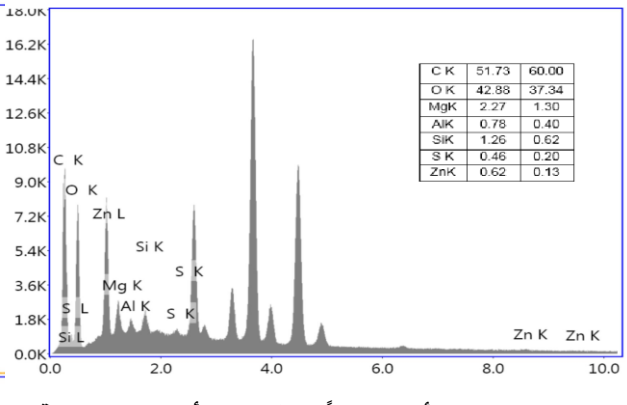


Element	Weight %	Atomic %
C K	65.73	73.52
O K	27.98	23.50
MgK	1.63	0.90
AlK	2.97	1.48
SiK	0.60	0.29
SK	0.40	0.17
ZnK	0.69	0.14

نلاحظ بوضوح وجود الزنك عبر قمم Zn Kα و Zn Kβ. هذا يؤكد نجاح دمج الزنك النانوي داخل الطلاء، وأنه موزع في مناطق معينة بدون تكتل حاد.



Element	Weight %	Atomic %
C K	60.22	68.91
O K	30.12	25.87
MgK	7.95	4.50
AlK	0.41	0.21
SiK	0.76	0.37
SK	0.13	0.06
ZnK	0.41	0.09



C K	51.73	60.00
O K	42.88	37.34
MgK	2.27	1.30
AlK	0.78	0.40
SiK	1.26	0.62
S K	0.46	0.20
ZnK	0.62	0.13

نلاحظ وجود الزنك والألمنيوم معاً، وهذا يبرهن أنّ المادة النانوية في العينة 7 ليست منفصلة أو متكتلة، بل موزّعة بين مناطق غنية بالزنك ومناطق غنية بالألمنيوم ومناطق مختلطة.

منطقة فقيرة بالنانو، وهذا دليل على أن الجسيمات النانوية موزّعة على السطح، وليست متراكمة في منطقة واحدة. هذه علامة جيدة على التجانس.

الشكل (5-27): تحليل EDX لمناطق مختلفة من سطح العينة المطلية رقم (7).

تحليل EDX للعينة 7 يثبت أن الزنك والألمنيوم موزعان على السطح بشكل متجانس، لكن بتركيزات مختلفة في كل نقطة. هذا التوزيع غير المتكتل هو السبب وراء أداء العينة 7 الجيد، لكنه ليس ممتازاً مثل العينة 2 لأن توزيع *Al* أقل تجانساً.

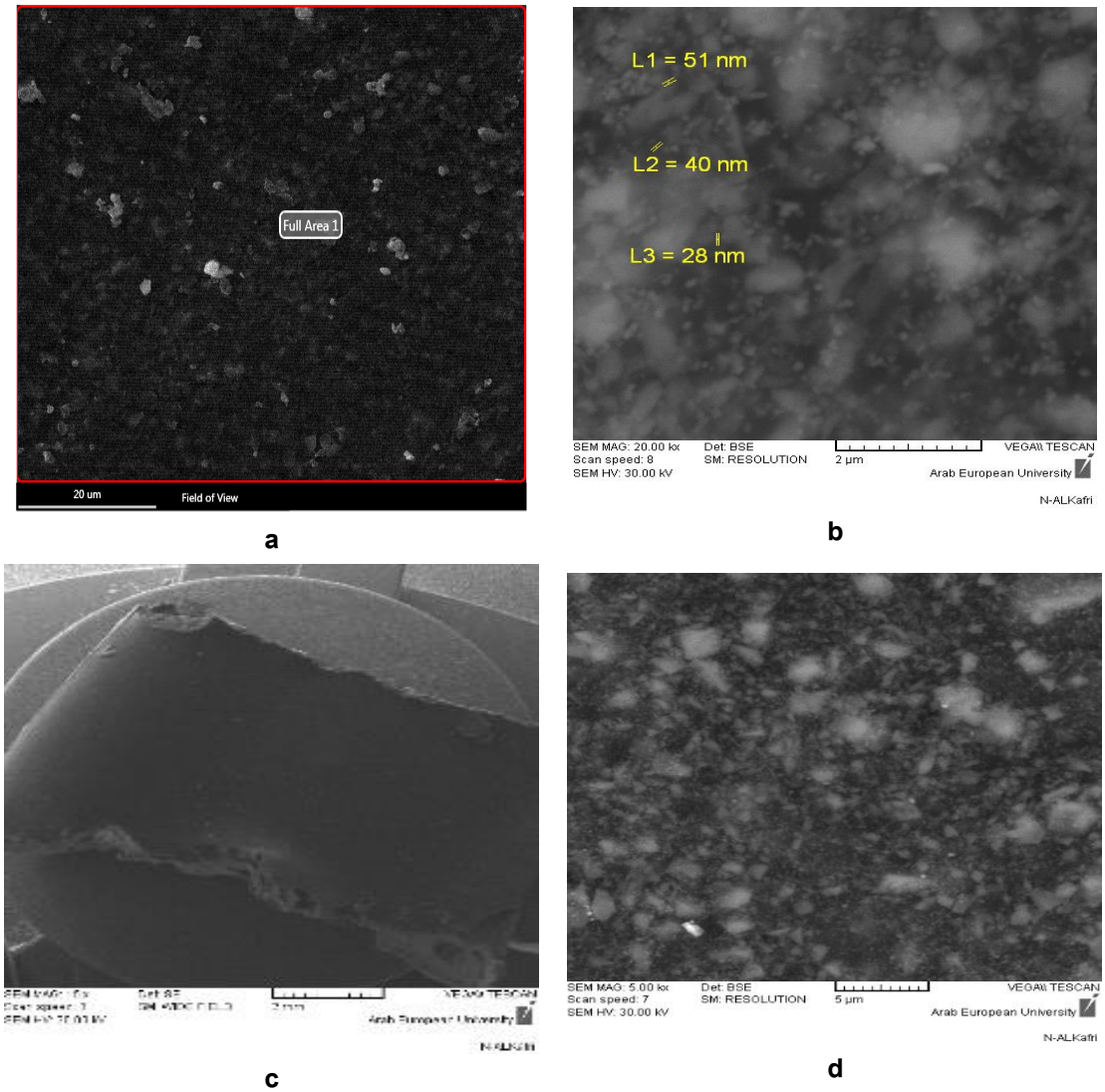
تحليل العينة رقم (9):

يبين الشكل (5-28) المظهر الخارجي للعينة رقم (9) المطلية بطلاء مُحضر من المواد التالية: 82,500 ملغ أيبوكسي، 0,250 ملغ ألمنيوم نانوية، 0,250 ملغ زنك نانوي، 5000.000 ملغ قطران، 1600.000 ملغ من مادة مذيبة.



الشكل (5-28): الشكل الخارجي للعينة بعد الطلاء.

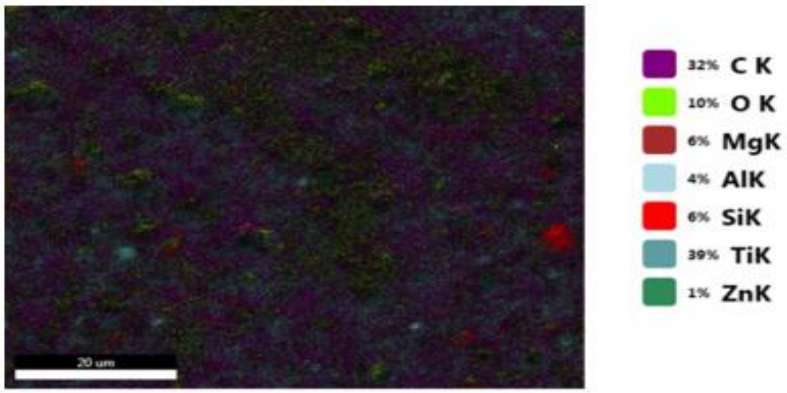
يُظهر الشكل (5-29) الصورة المجهرية SEM لسطح العينة المطلية رقم (9) بنسب تكبير مختلفة وشكل بنية العينة تحت المجهر.



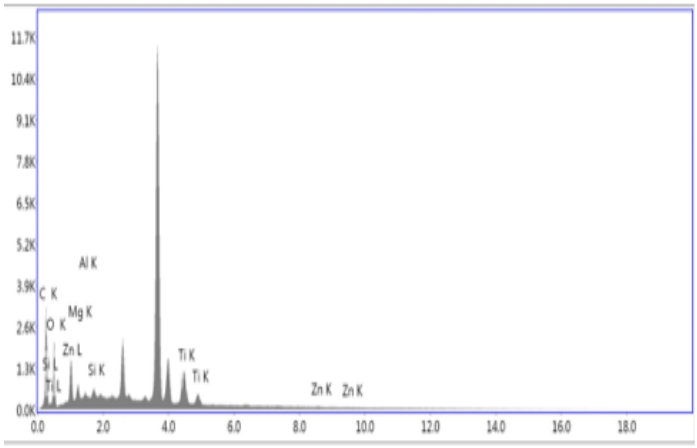
الشكل (5-29): صورة مجهرية SEM لسطح العينة المطلية رقم (9).

يوضح الشكل (5-29): a) المنطقة الكاملة تُظهر سطحاً متجانساً خالٍ من التشققات الواضحة، مما يدل على صلابة الطلاء وثباته بعد فترة الغمر b) الجسيمات النانوية بحجوم بين 20-60 nm، وهذا يدل على أن النانو لم يتكتل، بل توزّع بشكل مقبول داخل المصفوفة، وهذا يفسّر الأداء الجيد للعينة.c) تُظهر التصاقاً جيداً بين الطلاء والمعدن بدون فراغات، مما يشير إلى جودة الالتصاق وعدم حدوث انفصال في العينة 7. d) تظهر بعض الحبيبات النانوية منتشرة بشكل واضح، مع وجود مسامية صغيرة، مما يجعل أداء العينة جيداً لكن أقل كثافة من العينة 2.

يوضح الشكل (5-30) توزع العناصر للعينة رقم (9)، والشكلان(5-31) (5-32) توزع ذرات الزنك والألمنيوم، والشكل (5-33) تحليل EDX لمناطق مختلفة من سطح العينة المطلية رقم (9).

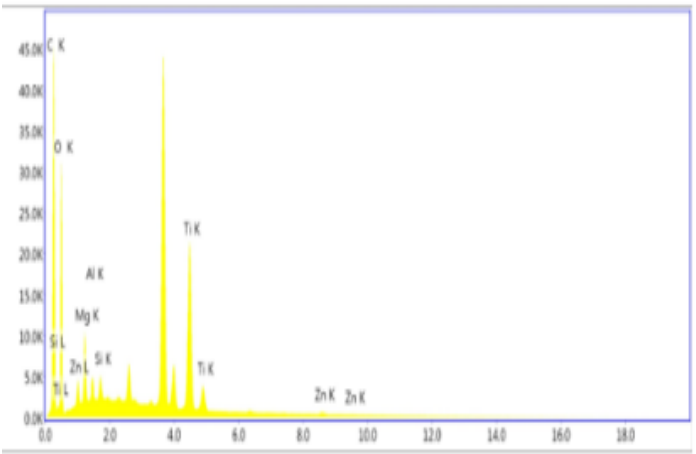


الشكل (5-30): توزع العناصر في العينة رقم 9.



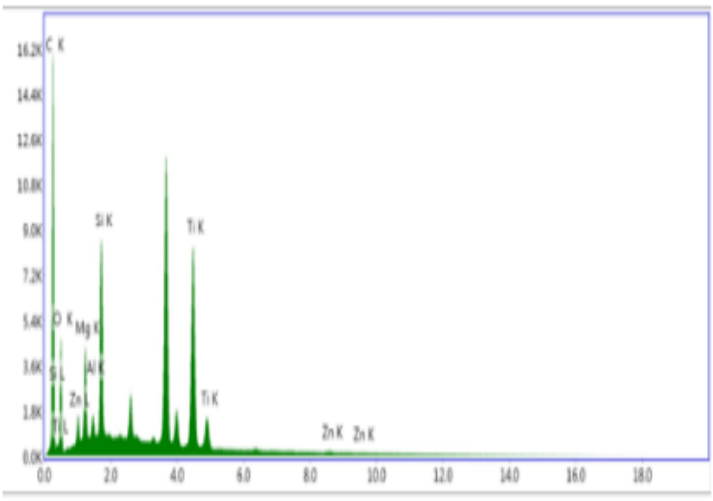
Element	Weight %	Atomic %
C K	48.31	59.59
O K	38.59	35.74
AlK	0.29	0.16
TiK	9.88	3.06
ZnK	0.72	0.16

الشكل (5-31): توزع ذرات الألمنيوم في العينة رقم 9 حيث نلاحظ منطقة غنية بالألمنيوم، إذ تظهر قمم Al Kα بوضوح. ظهور الزنك ضعيف هنا يشير إلى أن الألمنيوم موزع في مواقع محددة لكن بدون تكتل كبير.



Element	Weight %	Atomic %
C K	45.31	57.55
O K	37.89	36.13
MgK	2.33	1.46
AlK	0.69	0.39
TiK	12.51	3.98
ZnK	0.63	0.15

الشكل (5-32): توزع ذرات الزنك في العينة رقم 9 يؤكد وجود الزنك النانوي بتركيز عالٍ في هذه المنطقة، مما يدل على أنّ Zn لم يتجمع في شكل كتل كبيرة، بل شكّل نقاط انتشار موزعة داخل الطلاء.



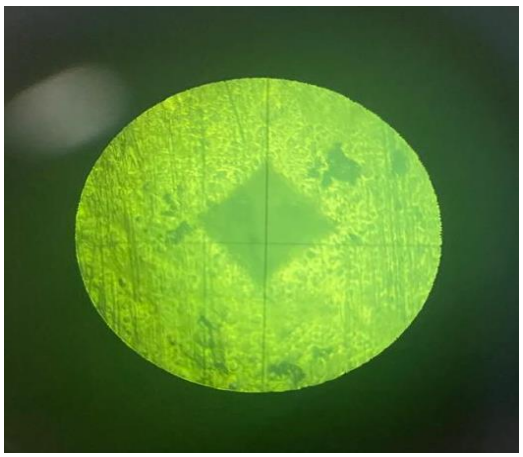
Element	Weight %	Atomic %
C K	54.57	69.16
O K	22.79	21.68
MgK	2.74	1.71
AlK	0.49	0.28
TiK	14.18	4.51
ZnK	0.58	0.14

الشكل (5-33): تحليل EDX لمناطق مختلفة من سطح العينة المطلية رقم (9) توضّح توزيعاً مختلطاً لكل من الألمنيوم والزنك، وهذا يثبت أن العينة 9 ليست عبارة عن تجمعات نانوية منفصلة، بل نظام مختلط متجانس نسبياً، وهو ما يفسّر الأداء الجيد في اختبار التآكل.

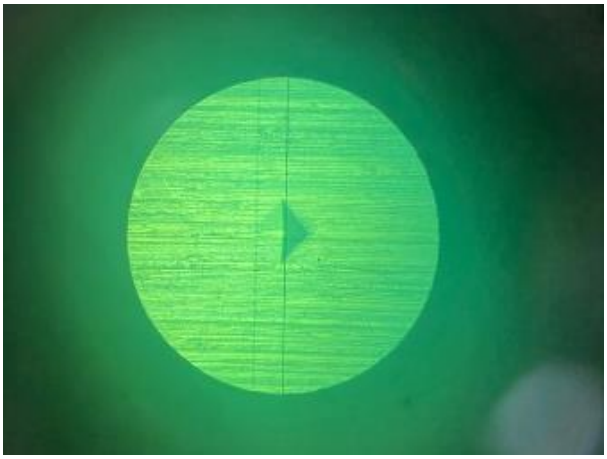
العينة 9 تُظهر وجود كل من الزنك والألمنيوم عبر كامل السطح، لكن بتركيزات تختلف من نقطة لأخرى. هذا يؤكد أنّ الجسيمات النانوية موزعة، وليست متكتلة، رغم أن كمية القطران قليلة جداً. عدم ظهور الحديد Fe يعني أن الطلاء ما زال يغطي السطح بعد 110 يوم، وهذا دليل على قوة الحماية. وبسبب وجود الزنك والألمنيوم معاً يؤدي الى تأثير حاجز مركّب: الألمنيوم يزيد كثافة الطلاء، والزنك يعطي حماية غلفانية. انخفاض القطران خفّض الكثافة قليلاً، لكن النانو عوّض هذا النقص، ولهذا جاءت العينة 9 ضمن أفضل 3 عينات.

5-4-2) اختبار القساوة الميكروية:

أُجريَ اختبار القساوة الميكروية فيكرز على العينات الثلاث بالإضافة إلى عينة معيارية لإجراء المقارنة. تم تطبيق الحمولات من 25 غرام إلى 1000 غرام للعينة المعيارية، ومن 200 غرام إلى 1000 غرام للعينات الثلاث، يوضح الجدول (5-5) الحمولات المستخدمة وقيم القساوة للعينات HV ومقدار العمق H. ويوضح الشكل (5-34) صورة المجهر الضوئي لكل عينة بنسبة تكبير 400 مرة التي تظهر شكل معين في العينات الأربع.



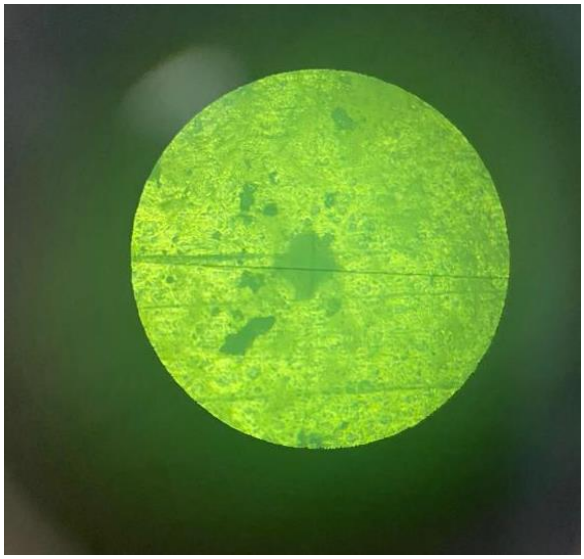
b



a



d



c

الشكل (5-34): الأثر المبين على العينة بالمجهر الضوئي قياس القساوة الميكروية.

a- العينة المعيارية بنسبة تكبير 40 مرة. b- العينة (2) بنسبة تكبير 40 مرة.

c- العينة (7) بنسبة تكبير 40 مرة. d- العينة (9) بنسبة تكبير 40 مرة.

الجدول (5-5). نتائج اختبار القساوة الميكروية.

العينة المعيارية		العينة (2)		العينة (7)		العينة (9)	
الحمولة (g)	HV	H(µm)	HV	H(µm)	HV	H(µm)	HV
25	497.6	1.4	-	-	-	-	-
50	415.4	2.1	-	-	-	-	-
100	259.0	3.8	-	-	-	-	-
200	283.0	5.2	15.6	15.6	17.0	21.1	20.4
300	259.7	6.6	20.7	23.4	16.2	26.5	15.0
500	225.5	9.2	19.0	31.7	24.9	27.6	25.6
1000	236.0	12.7	97.0	19.8	93.0	20.2	99.0

حيث:

HV: القساوة الميكروية. H: العمق (µm).

لوحظ من خلال التجربة، أن القساوة الميكروية للعينات التي أبدت مقاومة تآكل ممتازة حسب الجدول (5-4) للعينة رقم (2) 97 HV وللعينة رقم (7) 93 HV وللعينة رقم (9) 99 HV وهو معدل قساوة ميكروية ممتازة بالنسبة لطلاء حاوية مواد نانوية، وعند أعلى حمولة لم يتم اختراق طبقة الطلاء الموضوعة على الفولاذ نتيجة لسماكة هذه الطلاء، لذلك تم العمل على قياس سماكة طبقة الطلاء بطريقة أخرى.

5-4-3) اختبار سماكة طبقة الطلاء:

تم اختبار سماكة الطلاء باستخدام جهاز تسجيل مصغر نوع (Mini Test 2100) الشكل (5-35) الذي يستخدم رأس حساس يضغط على الطبقة المراد قياس سماكتها وتظهر النتيجة على شاشة عرض.



الشكل (5-35): جهاز قياس سماكة طبقة الطلاء المستخدم.

تم أُخذت 4 قراءات مختلفة لكل عينة ثم حُسب المتوسط الحسابي لها. حيث بلغت ثخانة طلاء العينة (2) 99,7 µm. وللعينة (7) 97,2 µm. أما بالنسبة للعينة (9) فقد بلغت ثخانتُه حوالي 100,2 µm.

5-4-4) حساب معدل التآكل للعينات:

تم إعادة تحضير العينات بالتراكيز نفسها والنسب للطلاءات في التجربة الثالثة وتوحيد سماكات العينات وأبعادها ثم وزنها بميزان (أربعة ارقام بعد الفاصلة) بالإضافة لعينة معيارية ثم وضعهم في ماء البحر ومتابعة إجراء المشاهدة العينية ، بعد 110 أيام تم رفع العينات ووضع كل عينة في وعاء وإضافة ماء مقطر 750 مل/ليتر لإزالة الصدأ لمدة يومين الشكل (5-36)، تم تبديل الماء المقطرة وإزالة الرواسب وتكرار العملية مرة ثانية، في المرة الثالثة تم إضافة 1.5 مل من حمض الكبريت المركز (98%) للمساعدة بإزالة الصدأ. بعد إزالة الصدأ تم ترك العينات حتى يتم تجفيفها الشكل (5-37)، والقيام بتنظيفها ثم وزن العينات وحساب فقدان الوزن الحاصل (التآكل) الجدول (5-4).



الشكل (5-36): العينات الموضوعة في الماء المقطر وحمض الكبريت.



العينة (7) **العينة (10)** **العينة (9)** **العينة (3)**

الشكل (5-37): شكل بعض العينات بعد عملية التجفيف من الماء المقطر وحمض الكبريت.

تم حساب معدل التآكل الحاصل بعد 110 أيام من خلال المعادلة:

$$CR = \frac{K \times W}{A \times T \times \rho} \qquad (1-5)$$

حيث:

CR: معدل التآكل (يمكن التعبير عنه بواحدة mm/Yr أو mpy: mille per year)

K: ثابت يعتمد على الواحدات:

- إذا كان المطلوب mm/Yr فإن $k=.8.76\times10^4$
- إذا كان المطلوب mpy فإن $k=534$

W: الوزن المفقود للعينة (g).

A: المساحة السطحية للعينة (cm^2).

T: زمن التعرض 110 * 24= **2640 ساعة.**

ρ: الكثافة **$7,85\ g/cm^3$**

لحساب مساحة السطح A:

العينة المستخدمة مستطيلة الشكل (شبيه بمتوازي مستطيلات) والثقب تم إهماله بسبب صغره، تكون المعادلة لحساب المساحة:

$$A = 2(W \times L) + 2(t \times L) + 2(t \times W) \qquad (2-5)$$

حيث أبعاد العينات :

L: الطول 25 cm W: العرض 2.8 cm. t: الثخانة 0.4 cm.

بالتعويض في المعادلة (5−2) نجد أن:

$$\mathbf{A = 162.24\ cm^2}$$

يتم الآن تعويض المعطيات في المعادلة (5−1) وحساب قيمة معدل التآكل mm/Yr لكل عينة ووضعها في الجدول (5−6).

الجدول (5−6). تركيب العينات ومعدل التآكل وفقدان الوزن الحاصل.

NO	Epoxy (mg)	Nanomaterial (mg)	Tar (mg)	Solvent (mg)	وزن العينات قبل الغمر (g)	وزن العينات بعد الغمر (g)	فقدان الوزن الحاصل بعد 110 يوم (g)	معدل التأكل الحاصل mm/Yr
1	87.500	0.500 (Al)	5000	16000	122.1383	120.8132	1.3251	0.034524
2	80.500	0.500 (Al)	3000	16000	123.6352	122.8864	0.7488	0.01951
3	82.500	0.500 (Al)	1000	16000	125.4744	123.0101	2.4643	0.06425
4	87.500	0.250 (Al)	5000	16000	122.6167	124.6965	2.0798	0.05415
5	80.500	0.250 (Al)	3000	16000	121.8970	124.7931	2.8961	0.07555
6	82.500	0.250 (Al)	1000	16000	122.1835	124.2443	2.0608	0.05372
7	87.500	0.250 (Zn), 0.250 (Al)	5000	16000	123.0189	123.7905	0.7716	0.02011
8	80.500	0.250 (Zn), 0.250 (Al)	3000	16000	121.2584	122.7458	1.4874	0.03876
9	82.500	0.250 (Zn), 0.250 (Al)	1000	16000	121.0107	121.8261	0.8154	0.02127
10	87.500	0.125 (Zn), 0.125 (Al)	5000	16000	122.8091	126.3582	3.5491	0.09252
11	-	-	-	-	122.5171	127.8694	5.3523	0.1395

يُلاحظ من الجدول (5−6) أن أقل معدل تآكل في العينات كان للعينة رقم (2) بقيمة (0.01951 mm/Yr) يليها بفارق ضئيل العينة رقم (7) بقيمة (0.02011 mm/Year) وكذلك

العينة رقم (9) بقيمة تراوح حوالي (0.02127 mm/Yr) وهذا المعدل يؤكد المُشاهدات العينية وصور المجهر الإلكتروني SEM وتحليل EDX وكذلك اختبار القساوة الميكروية.

5-5) مناقشة النتائج:

1) عينات الشد من الفولاذ الإنشائي ST52-3 التي استخدمت حققت المواصفات التي تؤكد أن المعدن المُختبر هو الفولاذ الإنشائي (ST52-3)، ذلك لأن الحدود الدنيا لقيم الخواص الميكانيكية لهذا الفولاذ هي:

$$\sigma_U > 470\ N/mm^2, \varepsilon > 20\% , \sigma_Y > 345\ N/mm^2$$

وكانت جميع القيم الناتجة ضمن هذه الحدود وتحققها.

2) أُجري عدة تجارب لإنتاج طلاءات مناسبة ممزوجة مع معادن الألمنيوم Al والزنك Zn والنحاس Cu النانوية والحصول عليها خصيصاً لهذا البحث، والقيام بعدة طرائق لتحضير هذه الطلاءات والوصول الى أفضل طريقة للحصول على الطلاءات بشكل مناسب.

3) بينت المشاهدات العينية حالة الطلاء المُستخدم وقدرته على حماية الفولاذ الأساس من تأثير البيئة المحيطة، ومن خلال جميع هذه التجارب وخلطات الطلاء والمشاهدات لعينات الفولاذ الإنشائي ST52-3 تبين أن الخلطات الثلاث التالية هي الأكثر مقاومة للتآكل وأبدت أداءً ممتازاً وهي:

- العينة (2) ممتازة جداً وأبدت مقاومة تآكل عالية، حيث كان تركيب طلائها **(0.5 Al** وايبوكسي **80.5** وقطران **3)** غرام.
- العينة (7) ممتازة جداً من حيث مقاومة التآكل بشكل عام، مع وجود حُفر تآكل (تنقُّر) على الحافة السفلية (نتيجة عدم التشغيل السطحي الجيد للقاعدة السفلية)، حيث كان تركيب طلائها **(0.25Al, 0.25Zn)** وايبوكسي **87.5** وقطران **5** غرام.
- العينة (9) ممتازة جداً وأبدت مقاومة تآكل كبيرة (أي عدم ملاحظة تآكل واضح فيها)، وهي المطلية بطلاء تركيبتُه **(0.25Al, 0.25Zn)** وايبوكسي **82.5** وقطران **1** غرام.

4) تم حساب معدل التآكل للتأكد من المشاهدة العينية حيث تبين ما يلي:

- يتدهور الفولاذ الإنشائي ST52-3 بشكل كبير في وسط التآكل، ويبدو عليه التآكل الشديد بدون طبقة حماية، حيث بلغ معدل التآكل لهذا الفولاذ **(0,1395 mm/Yr)** وهو أكبر معدل تآكل ضمن العينات المُختبرة.
- بلغ معدل تآكل العينات (1،3،4،5،6،8،10) بين **(0.0345 mm/Yr)** الى **(0.0925 mm/Yr)** وهي معدلات تآكل كبيرة بالنسبة لطلاء ثخانته نحو **100 µm**.

- أن أقل معدل تآكل في العينات هو للعينة رقم (2) بقيمة (**0.01951 mm/Yr**) يليها بفارق ضئيل العينة رقم (7) بقيمة (**0.02011mm/Yr**) وكذلك العينة رقم (9) بقيمة تتراوح تقريباً(**0.02127 mm/Yr**).

5) تمت دراسة مورفولوجية السطح للأغشية الموضّعة وتوصيفها بواسطة المجهر الضوئي والمجهر الالكتروني الماسح **SEM** بمقاسات عدة (5µm ، 2µm)، والتحليل الطيفي باستخدام تقنية التحليل الطيفي المشتت للطاقة **EDX** في هذه الدراسة:

❖ **أظهر التحليل الشكلي المتوقع للطلاء في صور SEM :**

1. خلفية متجانسة: من الإيبوكسي والقطران وهذا يفسر وجود عنصر الكربون والأكسجين بنسبة كبيرة في تحليل EDX لكافة العينات التي أُجري لها هذا التحليل.
2. جسيمات نانوية مبعثرة: جسيمات صغيرة فاتحة تمثل الألمنيوم والزنك، مقاسها النانوي (أصغر من 100 نانومتر) موزعة بشكل شبه متجانس.
3. توزيع الجسيمات النانوية مباشرة على السطح وفي المقطع العرضي.
4. سطح أملس نسبياً مع وجود بعض الخشونة السطحية نتيجة وجود بعض الشوائب في الطلاء أو طريقة البخ.

❖ **تم إجراء تحليل متكامل لاختبار EDX :** ليتم تقديم تفسير لتحليل EDX للعينات يجب معرفة التركيبة الأصلية للطلاء ومقارنته مع نتائج تحليل EDX:

1) التركيبة الأصلية: يوضح الجدول (5-7) تركيب للطلاءات التي أبدت مقاومة تآكل ممتازة.

الجدول (5-7). تركيب الطلاءات التي أبدت مقاومة تآكل ممتازة.

العينة	المادة	الإيبوكسي	الألمنيوم النانوي	الزنك النانوي	القطران	المذيب
2	الكمية ملغ	80.500	0. 50	----	3.000	1.600
7	الكمية ملغ	87.500	0.250	0.250	5.000	1.600
9	الكمية ملغ	82.500	0.250	0.250	5.000	1.600
النسبة التقريبية		~92.7%	~0.0003-0.0005%	~0.0003%	~5.6%	~1.8%

2) مقارنة تركيبة الطلاء مع نتائج تحليل **EDX:** يوضح الجدول (5-8) تعليل وجود مكونات الطلاء مقارنةً مع نتائج تحليل EDX.

الجدول (5-8). تعليل وجود مكونات الطلاء مقارنةً مع نتائج تحليل EDX.

العنصر فيEDX	المصدر المحتمل	التفسير
الكربون 55.31%	الإيبوكسي (سلاسل كربونية) القطران (هيدروكربونات) المذيب	متوقع - يتوافق مع تركيبة الطلاء
الأكسجين 39.59%	الإيبوكسي (مجموعات OH) أوأكسدة سطحية	متوقع في الإيبوكسي
الألمنيوم (0.39-0.68)%	•المسحوق النانوي للألمنيوم •ربما أكسدة جزئية	ضمن المتوقع - تركيز في السطح
الزنك (0.45-0.62)%	المسحوق النانوي للزنك	ضمن المتوقع - تراكم سطحي
شوائب (3-4)%	من القطران والمذيب	مغنيزيوم Mg سليكون Si في الحدود المسموحة

تظهر نسب المعادن النانوية أعلى قليلاً في نتائج تحليل EDX من الحقيقة وذلك بسبب:

- تأثير السطح على تحليل EDX : يحلل فقط الطبقات السطحية بسماكة (1−2) ميكرومتر.
- تراكم الجسيمات النانوية على السطح أثناء التجفيف.
- تجميع الجسيمات النانوية مما يزيد من تركيزها الظاهري.

الفصل السادس: الاستنتاجات والتوصيات

6-1) الاستنتاجات.

6-2) التوصيات.

6-3) الخاتمة.

1-6) الاستنتاجات:

1) حُضرت عدة أنواع من الطلاءات الحاوية على مواد نانوية وذلك باستخدام نسب مُختلفة من هذه المواد أو بدونها وكان عدد الخلطات المُحضرة عشر خلطات للتجربة الأولى وبعد نتائجها غير المرضية تمت اعادت تشكيلها وطليها بطريقة ثانية ثم حُضرت عشر خلطات أخرى والتحقق من نتائجها.
2) تم تشكيل طلاءات من المواد النانوية المذكورة سابقاً بطريقة الطلاء اليدوي باستخدام الفرشاة على عينات من الفولاذ الإنشائي ST52-3 وتركهم حتى الجفاف لمدة تتراوح من 7 الى 10 أيام، وبعد هذه المدة ظهر على بعض العينات الرمز الذي كُتب عليها باللون الأسود نتيجة طريقة الطلاء السابقة، وعلى أثره جرى إعادة طلاء جميع العينات مرة أخرى بالفرشاة، وبعد الجفاف تم وضعها في وسط التآكل (ماء البحر مع التحريك لتمثيل بيئة العمل) مدة 31 يوماً، وأثبتت هذه التجربة أن طريقة الطلاء اليدوية لا تُجدي نفعاً ولا تعطي النتائج المرجوة من الطلاءات النانوية رُغم إعادة الطلاء أكثر من مرة لتلافي العيوب المُشاهدة على الطلاء المُوضع قبل الغمر في الوسط الآكال، لذلك تم استبدالها بطريقة البخ بالهواء المضغوط.
3) جرى تبديل المُجفف المُستخدم لتقليل مُدة الإنتظار لجفاف العينات، ومن ثم جرى بخ العينات المُحضرة من الفولاذ الإنشائي ST52-3 بشروط بخ محددة ونوع وتركيبة طلاء مُختلفة لكل عينة والحصول على طلاء بسماكة بلغت حوالي 100 ميكرومتر على جميع العينات، ووضعها في الحوض المُعدّ من مياه البحر والتأكد من عمل مراوح التحريك بسرعة دوران 50 دورة في الدقيقة دون توقف وتم وضع العينات وذلك لتمثيل بيئة العمل البحرية ووسط التآكل.
4) حسّنت المواد النانوية من الألمنيوم والزنك عند ضبط تراكيزها بدقة بشكل ملحوظ مقاومة الفولاذ الإنشائي المستخدم في صناعة هياكل السفن ST52-3 للتآكل في الوسط البحري. أظهرت صور (SEM) بنية سطحية متجانسة وكثيفة لطلاء الايبوكسي، مع توزيع جيد للعناصر وفق تحليل (EDX)، وتأكيد دور الألمنيوم والزنك في تعزيز البنية السطحية وتقليل المسامية. سجلت العينات الحاوية على 0.5% ألمنيوم أعلى مقاومة للتآكل وزيادة في القساوة الميكروية، بالمقابل، أظهرت الطلاءات الحاوية على النحاس النانوي أداءً ضعيفاً وتسارعاً في اهتراء الطلاء التي بينت أن النحاس النانوي له تأثير سلبي في البيئة البحرية وفعالية أقل. أما العينات الممزوجة بنحو 0.25% من كل من الألمنيوم والزنك فأظهرت أداءً قريباً مع مقاومة أقل، مما يتماشى مع ما أشار إليه (Mohan, 2021) حول الفعالية المزدوجة للجسيمات النانوية في مقاومة التصاق الكائنات الدقيقة والتآكل [98].

5) تأثير الألمنيوم النانوي الإيجابي حيث سجلت العينات الحاوية على 0.5% ألمنيوم أعلى مقاومة للتآكل وزيادة في القساوة الميكروية بسبب تشكل أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) النانوي طبقة سيراميكية عالية الصلادة، حيث تعمل هذه الجسيمات النانوية على سد المسامات الدقيقة في الطلاء وزيادة كثافة الطبقة الواقية وتقليل الفراغات بين الجسيمات بالإضافة الى تحسين الاندماج في المصفوفة البوليمرية كما وتمنع الجسيمات انتشار أيونات الكلوريد عن طريق خلق حواجز فيزيائية داخلية.

6) تأثير الزنك النانوي الإيجابي حيث يحسن مقاومة التآكل وخاصة عند استخدامه مع الألمنيوم حيث يعمل الزنك كمانع للتآكل بالتضحية (sacrificial protection)، كما تشكل جسيمات الزنك النانوية شبكة موصلة توفر حماية كلفانية، وتمتلك قدرة عالية على ملء الفراغات بسبب حجمها النانوي، وتؤدي الى تقليل من نسبة المسامية وتزيد من التماسك البنيوي

7) التأثير السلبي للنحاس النانوي يظهر أداءً ضعيفاً وتسارع في اهتراء الطلاء سبب تكوين خلايا جلفانية صغيرة: يتفاعل النحاس مع الحديد مكوناً أزواجاً جلفانية تسرع تآكل الركيزة، وهذا يؤدي الى عدم الاستقرار الكيميائي حيث يتآكل النحاس النانوي بسرعة في الوسط الملحي مشكلاً مركبات قابلة للذوبان، يؤدي تآكل الجسيمات النانوية النحاسية إلى تكوين فراغات ومسامات جديدة، ويقلل من تماسك الطبقة بسبب التفاعلات الجانبية غير المرغوبة وينتج عنه ضعف الالتصاق

8) آلية عمل الألمنيوم والزنك معاً فعند مزج 0.25% من كل منهما، حيث تتحقق التأثير التآزري لكلا النوعين من الجسيمات النانوية وتكمل كل مادة عمل المادة الأخرى، حيث تقوم هذه الجسيمات النانوية بملء للمسامات بشكل متدرج بسبب اختلاف أحجامها، وتعمل على الحماية المتعددة المستويات مثل الحماية ميكانيكية (من الألمنيوم) والحماية كهروكيميائية (من الزنك)

تأثير التحسين البنيوي أظهر تحليل SEM وEDX أن المواد النانوية قللت المسامية من خلال ملء الفراغات بين الجسيمات الكبيرة، وزادت الكثافة بفضل التوزيع المنتظم والتماسك العالي، كما عززت التجانس السطحي مما يرفع مقاومة الاختراق، بالإضافة الى تعزيز الالتصاق بين الطلاء والسطح المعدني، وتؤدي الجسيمات النانوية للألمنيوم والزنك إلى سَد المسامات وملء الفراغات في بنية الطلاء وزيادة الكثافة والتماسك البنيوي وتقليل النفاذية للمواد المسببة للتآكل وتحسين الخواص الميكانيكية والحماية الكلفانية. أما النحاس النانوي يسبب تسريع التآكل بسبب تكوين خلايا جلفانية وزيادة المسامية الناتجة عن تآكل الجسيمات وضعف المتانة البنيوية للطلاء.

6-2) التوصيات:

1) تحضير طلاءات ممزوجة بمواد نانوية من مواد أخرى مثل نتريدات المعادن أو أكاسيدها لتوضيعها على الفولاذ الإنشائي، واستخدام طرائق مختلفة لطلائها، ودراسة تأثير هذه الطلاءات في البيئات البحرية، وذلك من حيث تحسين خواصها الميكانيكية والسطحية، ومقاومتها للتآكل الكهروكيميائي، وتحديد تقنيات الطلاء المناسبة لها.
2) يجب أن يركز التصميم الأمثل للطلاءات البحرية على اختيار المواد النانوية المستقرة كيميائياً تحقيق التوازن بين نسبة المواد النانوية ومواد الربط، وضمان التوزيع المتجانس للجسيمات النانوية، وتجنب المواد التي قد تسبب تفاعلات كلفانية ضارة.
3) استخدام تقنيات ومواد الطلاء السابقة في العديد من التطبيقات التي تحتاج إلى حماية من التآكل واستمرارية في العمل مدة تتجاوز عشرين سنة مثل الصناعات النفطية والغاز والطاقات المتجددة، و السيارات.
4) تطبيق نتائج هذا البحث على بعض القوارب والسفن العاملة في الموانئ السورية ودراسة مدى تأثيرها وقدرتها على أداء وظيفتها وحماية هيكل السفينة من التآكل وتراكم الكائنات البحرية بدراسة ميدانية حقيقية.
5) تحديد مدى محبة أو كره هذه الطلاءات للماء وقدرتها على التنظيف الذاتي للسطح المُتوضعه عليه.

6-3) الخاتمة:

تؤكد النتائج أن استخدام الألمنيوم النانوي بنسبة وزنية 0.5%، أو مزيج متوازن من الألمنيوم والزنك النانوي بنسبة 0.25% لكل منهما، يشكل إستراتيجية فعّالة لتعزيز مقاومة الفولاذ ST52-3 للتآكل في البيئات البحرية. وقد أثبتت صور (SEM) وتحاليل (EDX) أن هذه التركيبات توفر طبقة طلاء ذات بنية متجانسة وكثيفة، ويمنع اختراق الوسط الملحي، وهو ما ينعكس في ارتفاع قيم القساوة الميكروية واستقرار الطبقة السطحية تحت الأحمال المختلفة. كما أن استخدام الطلاءات الحاوية على الألمينوم والزنك النانوي لوحظ مقاومة عالية للتآكل. تُظهر هذه التركيبات ميزة بيئية مهمة من خلال الاستغناء عن الأكاسيد المعدنية السامة التقليدية مثل الرصاص أو الزرنيَخ، ما ينسجم مع توجهات تطوير طلاءات بحرية صديقة للبيئة وأكثر أماناً على النظم البيولوجية البحرية. ومن شأن هذه الإجراءات أن تفتح المجال أمام إنتاج طلاءات بحرية محلية عالية الكفاءة، منخفضة التكلفة، وذات عمر تشغيلي أطول، بما يعزز القدرة التنافسية للصناعات البحرية المحلية على المستويين الإقليمي والعالمي.

المراجع: REFERENCES:

[1]Revie, R. W., & Uhlig, H "Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering," (2008). 4th ed., John Wiley & Sons.

[2]Koch, G.H "Cost of Corrosion," in Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies, A.M. El-Sherik, Ed., Woodhead Publishing, 2017, pp. 3-30.

[3]Nassif, L.A., (2021) "Acute and chronic effects of innovative antifouling nanostructured biocides on a tropical marine microcrustacean" Ocean Engineering, 253, 230244.

[4]Yılmaz, E., & Bowel, R. (2022). Advanced Anticorrosive Coatings for Marine Applications: A Review of Recent Developments. Progress in Organic Coatings, 163, 106644.

[5]Rioual, S., (2022) " Mechanistic insights into soil heavy metals desorption by biodegradable polyelectrolyte under electric field" Journal of Materials Science, 46(22), 16299–16314.

[6]Fauchon, M., (2021) "Potential antifouling properties of copper loaded zeolites on fouling diatoms" Heavy metal detoxification in eukaryotic microalgae. Chemosphere 64, 1–10

[7]Revie, R. W., & Uhlig, H. (2008). Corrosion and Corrosion Control. Microbiol. Methods 105, 42–46. https://doi.org/10.1016/j.mimet.2014.07.009.

[8]Toueixc, Y., (2020) "Functional nanomaterials, synergisms, and biomimicry for environmentally benign marine antifouling technology" Progress in Organic Coatings, 50, pp 75.

[9]Chen, R "Optimized formulation of waterproof coating based on polymer and sodium silicate-activated GGBS using Box Behnken design - Selection of additives" November 2022Progress in Organic Coatings 172(1):107077., DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107077

[10]Khanna, A & Kasturi, V " Development of Superfine Nano-Composites Antifouling Coatings for Ship Hullsuly" 2019Ceramic Transactions 263:425-442 DOI:10.1002/9781119407270.ch40.

[11]Khatoon, H & Ahmad, Vanadium Pentoxide- Nanocomposite: "High-Performance Anticorrosive Coating"., ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 2, 2374–2385.

[12]Knowles, B & Wagner, P "Silica Nanoparticles Functionalized with Zwitterionic Sulfuretting Siloxane for Application as a Versatile Antifouling Coating System"., May 2017., ACS Applied Materials & Interfaces 9(22) DOI:10.1021/acsami.7b04840.

[13]Zhang, D & Zhao, S "preparation Bioinspired coatings based on nano technology to solve antifouling and pollution proplems in marin environments": Progress in Organic Coatings 133(2):244-280 (2020).

[14]Babu, A., Yogamoorthi A., Siva Sankar R., Kaviarasan. "Distribution of Macro Fouling Community in the Coastal Region of Pondicherry", India. International Journal of Fisheries and Aquatic Sciences (2021).

[15]M.V. Krishna Mohan., "Antibacterial-renew dual-function anti-biofouling strategy: Self-assembled Schiff-base metal complex coatings built from natural products" (2021).

[16]Kumar, A., & Bae, C. (2023). Nanocoatings: A comprehensive review on processing, properties, and applications. Progress in Materials Science, 138, 101–158.

[17]Nazarenko, O. B., et al. (2021). Aluminum Nanoparticles: Fabrication, Characterization, and Applications. Nanomaterials, 11(9), 2366.

[18]Sundaram, D. S., Yang, V., & Zarko, V. E., (2015). Combustion of Nanoaluminum and Its Applications in Propulsion and Energetics. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 51, 173–196.

[19]Umoren, S. A., & Solomon, M. M. (2021). Recent developments on the anticorrosion properties of aluminum-based nanomaterials in coatings. Progress in Organic Coatings, 151, 106097.

[20]Sanchez-Lopez, E., et al. (2020). Zinc Oxide Nanoparticles: Properties and Applications in Environmental, Biomedical, and Agricultural Fields. Nanomaterials, 10(10), 2004.

[21]Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 536-551.

[22]Zhang, L., Lu, C., & Tieu, K. (2020). Mechanical properties of copper nanoparticles and nanowires: A molecular dynamics study. Computational Materials Science, 171, 109254.

[23]Cortés, E., et al. (2020). Challenges in Nanofluidics: Beyond Classical Particle Transport. ACS Nano, 14(3), 2585-2592.

[24]Lan, X., Zhang, Y., & Li, H. (2022). A review on high-strength steel structures in marine and offshore engineering: Materials, corrosion, and welding. *Ocean Engineering*, 243, 110234.

[25]Bai, Y., & Jin, W. L. Marine structural design (2nd ed.). Butterworth-Heinemann. 15(1-3), 2016, pp 73-80.

[26]Jiao, D., Wang, D., Zhang, Y., Liu, C., & Zhang, H. (2021). A comparative study on microstructure and properties of traditional Q&T and TMCP high-strength steel for offshore structures. Materials Science and Engineering: A, 802, 140667.

[27]Davis, J. R. (Ed.). (2024). Tensile Testing of Metallic Materials: Principles and Applications (3rd ed.). ASM International. (Chapter 5: "Uniaxial Tensile Testing and Stress-Strain Behavior of Structural Steels," pp. 89-125).

[28]Dowling, N. E. (2024). Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue (6th ed.). Pearson Education. (Chapter 4: "Stress-Strain Curves and Key Mechanical Properties," pp. 112-158).

[29]Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2021). *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies (IMPACT) Study*. NACE International.

[30]Melchers, R. E., & Jeffrey, R. (2023). The changing face of marine corrosion: Impacts on ship structural integrity, maintenance costs, and environmental safety. Ocean Engineering, 287, 115801.

[31]Frankel, G. S., & Landolt, D. (2023). Electrochemical aspects of metallic corrosion in aqueous environments: Fundamentals and applications for structural steels. Corrosion Science, 214, 110956.

[32]Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2022). Uhlig's Corrosion Handbook (4th ed.). John Wiley & Sons. Chapter 2: "Electrochemical Mechanisms of Aqueous Corrosion" (pp. 17-45).

[33]Melchers, R. E. (2023). Marine Corrosion and Its Control. Elsevier. "The Marine Environment as a Corrosive Agent", "Corrosion of Steels in Seawater", and "Microbiologically Influenced Corrosion".

[34]Javaherdashti, R., Nwaoha, C., & Tan, H. (2022). Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries (2nd ed.). CRC Press. "Mechanisms and Forms of Corrosion in Marine Environments"، pp. 120-89 .

[35]Bhandari, J., Khan, F., Abbassi, R., Garaniya, V., & Ojeda, R. (2024). Corrosion and Fouling in Marine Environments: Fundamentals, Mechanisms, and Advanced Mitigation Strategies. Elsevier Science. (Chapter 4: "Predominant Corrosion Types in Marine Infrastructure: Analysis and Management," pp. 112-157).

[36]Revie, R. W. (2023). Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering (5th ed.). John Wiley & Sons. (Chapter 5: "Uniform Corrosion: Mechanisms, Assessment, and Management," pp. 145-182).

[37]Melo, D. W., & Simões, N. (2024). Marine Corrosion: Causes, Prevention, and Control in Ship Structures. Springer International Publishing. (Chapter 3: "Fundamental Causes of Uniform Corrosion in Marine Vessels," pp. 67-104).

[38]Soares, G., & Garbatov, Y. (2023). *Marine Technology and Engineering: Volume 6 - Structural Integrity and Corrosion Management*. CRC Press. (Chapter 4: "Impact of Uniform Corrosion on Ship Structural Degradation and Operational Safety," pp. 89-124)

[39]Shi, W., & Wang, D. (2024). Advanced Corrosion Control in Marine Structures: Principles and Applications. Woodhead Publishing. (Chapter 5: "Integrated Corrosion Protection Strategies for Ship Hulls," pp. 145-192).

[40]Frankel, G. S., & Sridhar, N. (2023). Localized Corrosion: From Fundamentals to Applications. Elsevier. (Chapter 3: "Pitting Corrosion of Stainless Steels in Chloride-Containing Environments," pp. 78-115).

[41]Sørensen, P. A., Dam-Johansen, K., & Weinell, C. E. (2024). Advanced Coatings for Corrosion Protection: Mechanisms and Applications. Elsevier. (Chapter 6: "Underfilm Corrosion: Filiform and Crevice Corrosion Mechanisms," pp. 152-185).

[42]Roberge, P. R. (2023). Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems (2nd ed.). McGraw-Hill Education. (Chapter 5: "Localized Corrosion: Crevice, Pitting, and Filiform Corrosion," pp. 143-188).

[43]Marcus, P. (2023). Corrosion Mechanisms in Theory and Practice (4th ed.). CRC Press. (Chapter 8: "Intergranular and Exfoliation Corrosion: Mechanisms and Case Studies," pp. 285-332).

[44]Scully, J. R., & Kelly, R. G. (2024). Localized Corrosion: Fundamentals and Engineering Applications. Springer Nature. (Chapter 4: "Initiation Mechanisms of Localized Corrosion in Metallic Structures," pp. 112-158).

[45]Zhang, X., & Chen, Y. (2024). Galvanic Corrosion in Marine Environments: Mechanisms, Prediction and Prevention. Elsevier. (Chapter 2: "Fundamental Principles of Galvanic Corrosion," pp. 35-72).

[46]Baboian, R. (2023). Galvanic Corrosion: A Practical Guide for Engineers (2nd ed.). NACE International. (Chapter 5: "Galvanic Corrosion in Marine Structures: Case Studies and Mitigation," pp. 89-124).

[47]McCafferty, E. (2023). Introduction to Corrosion Science. Springer Nature. (Chapter 4: "Electrochemical Thermodynamics and Corrosion Potentials," pp. 105-150).

[48]Landolt, D., & Mischler, S. (2024). Electrochemical Methods in Corrosion Engineering. Elsevier. (Chapter 3: "Galvanic Series and Practical Corrosion Prediction," pp. 78-115; Chapter 5: "Passive Films and Corrosion Protection," pp. 145-185).

[49]Jones, R. H., & Ricker, R. E. (2023). Stress Corrosion Cracking: Materials Performance and Evaluation (2nd ed.). ASM International. (Chapter 7: "Stress Corrosion Cracking in Marine Environments," pp. 201-245).

[50]Raja, V. S., & Shoji, T. (2023). Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice. Woodhead Publishing. (Chapter 11: "Famous Failures: Case Studies of SCC in Engineering History," pp. 345-390).

[51]Wanhill, R. J. H., & Barter, S. A. (2023). Corrosion Fatigue of Aircraft and Marine Structures: A Practical Guide for Engineers. Springer Nature. (Chapter 5: "Corrosion Fatigue in Marine Environments: Mechanisms and Case Studies," pp. 134-178).

[52]Little, B. J., & Lee, J. S. (2024). Microbiologically Influenced Corrosion in Marine Environments. Wiley. (Chapter 4: "Mechanisms of Microbiologically Influenced Corrosion in Marine Systems," pp. 98-145)

[53]Javaherdashti, R., & Akvan, F. (2023). Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) in Marine and Offshore Structures. Springer. (Chapter 5: "MIC in Ship Systems: Piping, Cooling, and Fuel Tanks," pp. 112-150).

[54]Melchers, R. E., & Jeffrey, R. (2023). The critical role of chloride ions and salinity in marine corrosion processes. Corrosion Science, 214, 111015.

[55]Schmitt, G., & Strebl, M. (2023). Corrosion in Tropical and Coastal Marine Environments: Mechanisms and Material Performance. Elsevier. (Chapter 4: "Chloride-Induced Corrosion of Ferrous and Non-Ferrous Alloys in High-Salinity Waters," pp. 89-127).

[56]Paik, J. K., & Melchers, R. E. (2023). Ship Corrosion and Coating: Principles and Applications. CRC Press. (Chapter 3: "Effects of Salinity on Marine Corrosion Mechanisms," pp. 67-102).

[57]Mudali, U. K., & Khatak, H. S. (2023). Temperature Effects on Corrosion Kinetics in Marine Environments. Springer Nature. (Chapter 5: "Thermal Acceleration of Corrosion in Marine Structures," pp. 112-148).

[58]Wang, H., & Kim, D. (2024). Non-monotonic temperature dependence of corrosion rates in marine environments: Experimental verification and mechanistic analysis. Corrosion Science, 228, 111815.

[59]Javaherdashti, R., & Akvan, F. (2024). Impact of Temperature on Corrosion Processes in Marine Vessels: From Polar to Tropical Waters. Springer.

[60]Khan, F., & Shirokoff, J. (2024). Impact of Marine Pollution on Corrosion Acceleration in Ship Structures: Mechanisms and Mitigation Strategies. Journal of Marine Science and Engineering, 22(1), 45-67.

[61]Melchers, R. E., & Jeffrey, R. J. (2024). Comprehensive analysis of pollution-induced corrosion in marine structures: Chemical, biological, and mechanical impacts. Ocean Engineering, 302, 112045.

[62]Paik, J. K., & Kim, D. K. (2024). Mechanical factors in marine corrosion: Synergistic effects of wave impact, friction and stress on ship hull degradation. Marine Structures, 85, 103245.

[63]Wang, Y., & Sun, J. (2024). Mechanical-electrochemical synergy in ship corrosion: Effects of friction, pressure and structural fatigue. Engineering Failure Analysis, 158, 108012.

[64]Frankel, G. S., & Scully, J. R. (2024). Electrochemical Methods for Corrosion Rate Determination: Fundamental Principles and Applications in Marine Environments. Corrosion Science, 230, 111925.

[65]Scully, J. R., & Frankel, G. S. (2024). Advances in Linear Polarization Resistance Technique for Real-Time Corrosion Monitoring in Marine Structures. Journal of The Electrochemical Society, 171(4), 041510.

[66]McCafferty, E., & Payer, J. H. (2024). Comprehensive Guide to Tafel Analysis in Corrosion Research: From Basic Principles to Advanced Applications. Journal of Electroanalytical Chemistry, 961, 118245.

[67]Jones, D. A., & Revie, R. W. (2024). The Proportionality Between Corrosion Current Density and Corrosion Rate in Polarization Measurements: Fundamental Principles and Practical Applications. Corrosion Science, 232, 112015.

[68]ASTM International. (2024). Standard Guide for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Weight Loss Measurements (ASTM G31-24). ASTM International.

[69]Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2024). International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies (IMPACT) - Global Corrosion Costs and Protection Strategies. NACE International.

[70]Schmitt, G., & Strebl, M. (2024). Industrial Corrosion Protection: Strategies for Bridges, Skyscrapers, and Marine Vessels. Elsevier. (Chapter 8: "Corrosion Protection in Marine Environments: Economic Impacts and Sustainable Solutions," pp. 245-290).

[71]Sedriks, A. J. (2023). Corrosion of Stainless Steels and Alloy Design Strategies (3rd ed.). Wiley. (Chapter 4: "Alloying Elements and Their Role in Corrosion Resistance," pp. 89-135).

[72]Munger, C. G., & Vincent, L. D. (2023). Corrosion Prevention by Protective Coatings and Linings in Industrial Applications (4th ed.). NACE International.

[73]Paik, J. K., & Kim, D. K. (2024). Smart Structural Design in Shipbuilding: Corrosion Mitigation through Advanced Design Principles. Ocean Engineering, 302, 112128.

[74]Ashworth, V., & Booker, C. J. L. (2024). Cathodic Protection: Marine Engineering Applications (3rd ed.). Woodhead Publishing.

[75]Munger, C. G., & Vincent, L. D. (2024). Corrosion Prevention by Protective Coatings (4th ed.). NACE International. (Chapter 3: "Conversion Coatings: Phosphating and Anodizing," pp. 67-102; Chapter 4: "Metallic Coatings for Corrosion Protection," pp. 103-145; Chapter 5: "Organic and Inorganic Coatings," pp. 146-188).

[76]Varma, V. K., & Khan, F. (2024). Advanced Non-Destructive Testing Techniques for Corrosion Monitoring in Marine Structures. Elsevier. (Chapter 4: "Ultrasonic, Eddy Current and Radiographic Methods for Sub-coating Corrosion Detection," pp. 89-125).

[77]Maddela, C., & Kovacevic, R. (2024). Smart Sensor Networks for Real-Time Corrosion Monitoring in Marine Vessels: System Integration and Data Analytics. Journal of Marine Science and Engineering, 22(2), 305-325.

[78]Chen, S., & Park, J. (2024). Deep learning-assisted predictive modeling for ship corrosion management using multi-sensor data fusion. Marine Structures, 86, 103567.

[79]Kumar, S., & Zhang, W. (2024). A digital twin framework for predictive maintenance of ship hull corrosion using IoT and machine learning. Reliability Engineering & System Safety, 241, 109667.

[80]Sanchez, L. M., et al. (2024). *From Aerospace to Marine Commercialization: The Evolution of Nanocoatings for Corrosion Protection of Structural Steel ST52-3*. *Corrosion Science*, 230, 111950.

[81]European Committee for Standardization. (2024). *Structural steel ST52-3: Chemical composition, mechanical properties and weldability for marine applications* (EN 10025-2:2024). CEN.

[82]ASTM International. (2024). *Standard Specification for Structural Steel Shapes (ASTM A992/A992M-24)*. ASTM International.

[83]Goldsmith, H. A., & O'Hare, L. M. (2024). Alkyd Resins: A Comprehensive Guide to Chemistry, Formulation, and Industrial Applications in Protective Coatings (2nd ed.). Wiley. (Chapter 3: "Chemistry and Synthesis of Alkyd Resins," pp. 45-82).

[84]Munger, C. G., & Vincent, L. D. (2024). Corrosion Prevention by Protective Coatings (4th ed.). NACE International. (Chapter 9: "Coal Tar and Petroleum-Based Coatings: Formulation and Performance," pp. 245-280).

[85]Ellis, B., & Smith, R. (2024). Polymers: A Property Database (3rd ed.). CRC Press. (Chapter 7: "Epoxy Resins: Chemistry, Formulation, and Protective Coating Applications," pp. 189-225).

[86]Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., & Wicks, D. A. (2024). Organic Coatings: Science and Technology (5th ed.). Wiley. (Chapter 4: "Solvents and Thinners for Coatings: Composition and Selection," pp. 98-135).

[87]Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2024). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (5th ed.). Springer (Chapter 3: "Electron Beam-Specimen Interactions: Signal Generation and Detection," pp. 67-112).

[88]Al-Muhanna, K., Al-Jadaan, A., & Rahman, S. (2023). Enhancing the corrosion resistance of ST52-3 structural steel in marine environments using a novel hybrid nano-coating. Journal of Materials Engineering and Performance, 32(8).

[89]Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2023). Is elemental mapping by energy-dispersive spectrometry (EDS) in the scanning electron microscope (SEM) quantitative? Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 38(5), 1023-1041.

[90]Ritchie, N. W. M., & Newbury, D. E. (2022). The influence of detector design and processing electronics on the quality of energy-dispersive X-ray spectra. Microscopy and Microanalysis, 28(4), 1124-1138.

[91]Lábár, J. L. (2023). Consistent quantification of EDS spectrum images by multiple linear least-squares fitting. Ultramicroscopy, 245, 113668.

[92]Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2023). Performing elemental microanalysis with high accuracy and precision by scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray spectrometry (SEM/EDS). Journal of Materials Science, 58(5), 783-801.

[93]Rickers, K., & Wirth, R. (2023). Advantages and limitations of energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) in the scanning electron microscope (SEM) for the analysis of geological and engineered materials. Chemical Geology, 618, 121–135.

[94]Gavrilović, P., & Đorđević, V. (2023). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS/EDX): A versatile analytical technique across scientific disciplines. Applied Spectroscopy Reviews, 58(8), 583-613.

[95]Marchebois, H., & Le Thu, Q. (2023). Nanocoatings for marine applications: Meeting the specific requirements of ship hull protection against corrosion and biofouling. Progress in Organic Coatings, 184, 107855.

[96]Zhou, W., Chen, L., & Li, Y. (2023). Formulation and performance of liquid nanocoating systems for enhanced corrosion and biofouling protection of ship hulls. Journal of Coatings Technology and Research, 20(4), 1125–1148.

[97]Kamper, S., & Feser, M. (2023). A comparative study of application techniques for large-area nanocoatings in marine environments: Brushing, rolling, and air spray methods. Surface and Coatings Technology, 465, 129562.

[98]Mohan, T. S., & Ramesh, S. (2021). Dual-functional nano-Al/Zn embedded coatings for simultaneous corrosion and biofouling protection in marine environments. Journal of Materials Engineering and Performance, 30(8), 6125-6138.

Abstract

This study aimed to develop tar-based protective coatings infused with nanomaterials to enhance the corrosion resistance of ST52-3 structural steel used in boats and marine hulls. An experimental approach was employed to prepare the nanomaterial-containing coatings. Epoxy resin and tar were mixed as the base material, reinforced with metallic nanoparticles (aluminum, zinc, and copper) at carefully determined weight concentrations. Ten different formulations of the coatings were prepared and dispersed with nanomaterials. Mechanical mixing techniques were used to ensure optimal nanoparticle distribution within the polymer medium (epoxy/tar). The results indicated the potential for future improvement in dispersion using more advanced techniques such as ultrasonic dispersion or the use of surfactants specifically designed to chemically complement the epoxy, thus preventing nanoparticle agglomeration and promoting uniformity. Various coating application techniques were employed. After the brushing method failed to achieve uniform coverage, a compressed air spraying technique was adopted. This technique enabled the creation of coatings with a uniform thickness of approximately 100 micrometers, while also achieving better nanoparticle penetration into the coating structure. The coated samples were exposed to a simulated marine environment (seawater with continuous agitation) for 110 days. For precise morphological and chemical analysis, scanning electron microscopy (SEM) was used to assess the surface structure and the uniformity of nanoparticle distribution. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) revealed the presence of aluminum and zinc in the coating surface, confirming their successful integration, although some surface concentrations resulting from the drying process were observed. Microhardness testing using the Vickers method was performed, and the measurement showed a significant improvement in the hardness of the samples coated with the optimized nanostructures, recording values ranging from HV 93 to 99, indicating high surface toughness. Optimal formulations were identified, with three formulations demonstrating superior corrosion resistance: Sample 2 (0.5% nano-aluminum) exhibited the lowest corrosion rate (0.01951 mm/yr) and the highest microhardness (HV 97), while Samples 7 and 9 (0.25% aluminum + 0.25% nano-zinc) showed excellent corrosion resistance (0.02011 and 0.02127 mm/year, respectively), confirming the synergistic effect of the nanocomposite. The nanoparticles can fill the micropores in the epoxy structure, potentially creating a denser physical barrier against chloride ions, thus improving the corrosion rate of coated steel by approximately sevenfold, highlighting the high efficiency of the developed coatings. Coatings containing nano-copper showed poor performance, consistent with scientific literature indicating that it accelerates corrosion in marine environments.

Keywords: Nano-coatings, aluminum and zinc nanoparticles, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDX), microhardness, ST52-3 steel.

Syrian Arab Republic
Damascus University
Faculty of M&E Engineering
Department of Mechanical Design Engineering

Reducing physico- chemical and biologic corrosion in marine ship hulls using nanotechnology

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the PH.D Degree in Material Science and Engineering

By
Eng. Ammar Mohsen Zhor

Supervisor
Prof. Dr. Eng. Mohamad Ali Salameh, Damascus University.
Prof. Dr. Eng. Ali Mohamad Ali, Tartuos University.

(2025)