

Coating Graphene Oxide On Bronze (G-CU SN10) By Using Electrochemical Deposition To Improve Its Corrosion Resistance

Dr. Ali Hatra*

Dr. Izat Hasan**

Humam Mahmoud Mosalem***

(Received 15 / 3 / 2024. Accepted 19 / 5 / 2024)

□ ABSTRACT □

This research aims to shed light on the role of graphene in resisting corrosion occurring in DIN1705 graded bronze, which is widely used in manufacturing pump impellers. A layer of graphene oxide prepared using Hummer's method was deposited on the surface of the metal using electrochemical deposition technology, and The covering layer was confirmed using an X-ray diffraction device (XRD) and electron microscope (SEM). An immersion corrosion test was conducted on the metal in a medium containing a sodium hypochloride solution. The rate of corrosion resulting from the decrease in weight was calculated, and the results were compared to a non-corrosive sample. Covered, as the results indicated an increase in the corrosion resistance of the sample covered with graphene oxide at the expense of the other sample, which clarifies the importance of graphene oxide as a corrosion resistant.

Keywords: Grapheme oxide, Electrochemical deposition , General corrosion ,Pitting corrosion, Corrosion rate.

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Professor - Design and Production Engineering Dep -Mechanical & Electrical college - Tishreen University- Lattakia – Syria.

** Professor – Electrical power Engineering Dep -Mechanical & Electrical college - Tishreen University- Lattakia – Syria

***Postgraduate Student (master) - Design and Production Engineering Dep - Mechanical & Electrical college- Tishreen University- Lattakia – Syria. Humammosalem@gmail.com

تحسين مقاومة التآكل لبرونز (G-CU SN10) بتغطيته بأكسيد الغرافين باستخدام الترسيب الكهروكيميائي

د. علي هترة *

د. عزت حسن **

همام محمود مسلم ***

(تاريخ الإيداع 15 / 3 / 2024. قُبِلَ للنشر في 19 / 5 / 2024)

□ ملخص □

يهدف هذا البحث إلى تسليط الضوء على دور الغرافين في مقاومة التآكل الحاصل في البرونز المصنّف وفق DIN1705، والمستخدم في تصنيع شفرات المضخات على نطاق واسع، حيث تم ترسيب طبقة من أكسيد الغرافين المحضر بطريقة هومر (Hummer's method) على سطح المعدن باستخدام تقنية الترسيب الكهروكيميائي، و تم التأكد من طبقة التغطية عن طريق جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)، و المجهر الالكتروني (SEM)، تم اجراء اختبار التآكل بالغمر على المعدن ضمن وسط يحتوي على محلول هيبوكلوريد الصوديوم، وتم حساب معدل التآكل الناتج عن النقصان في الوزن، ومقارنة النتائج بعينة غير مغطاة، حيث كانت النتائج تشير إلى زيادة مقاومة التآكل للعينة المغطاة بأكسيد الغرافين على حساب العينة الأخرى، مما يوضح أهمية أكسيد الغرافين كمقاوم للتآكل.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الغرافين، الترسيب الكهربي، تآكل عام، تآكل تقري، معدل التآكل

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

*أستاذ -قسم هندسة التصميم والانتاج - كلية الهندسة الميكانيكية و الكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية-سورية.

**أستاذ- قسم الطاقة الكهربائية - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

***طالب دراسات عليا ماجستير- قسم هندسة التصميم والانتاج - كلية الهندسة الميكانيكية و الكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية-

سورية. Humammosalem@gmail.com

مقدمة:

يعتبر الطلاء من الطرق المعتمدة في مقاومة التآكل، ولا يقصد بالطلاء إضافة مواد على سطح المعدن المراد حمايته من التآكل فحسب، بل يتعداها إلى عملية الترسيب وتغلغل المواد المضافة داخل معدن الركيزة [1]. سابقاً كان يستخدم طلاء أساسه مواد لاعضوية كـ بعض أنواع الدهانات المقاومة للتآكل، ولكنها لم تكن ذات عمر مديد وحتى أنها لم تكن آمنة على الصحة البشرية [2]. لذا تم العمل على استخدام طلاءات أكثر ثباتاً وأقل ضرراً على صحة الإنسان، خصوصاً عندما تكون التجهيزات المراد حمايتها من التآكل تعطي منتج للاستهلاك البشري المباشر، كمصانع الأغذية والمشروبات [3]. منذ أن تم اكتشاف الغرافين والعلماء في بحث حثيث لاستثمار هذه المادة المميزة في مجال الحماية من التآكل، وذلك لما أعطته من نتائج مخبرية ممتازة مقارنة مع باقي الطرق المعتمدة في مقاومة التآكل. كما أولى العلماء آلية الترسيب اهتماماً كبيراً، فعملوا على تطوير آليات مختلفة تسهم في تسهيل ترسيب الغرافين ومركباته على الركائز المعدنية المراد حمايتها من التآكل [4]. سيتم العمل في هذا البحث على ترسيب أكسيد الغرافين المصنوع باستخدام طريقة هامر [5]، وذلك بطريقة الترسيب الكهروكيميائي على ركائز من البرونز (G-CU SN10) المستخدم في تصنيع شفرات مضخات المياه المصنعة من قبل شركة OMEGA-KSB العالمية، ودراسة مدى جدوى تغطية معدن الشفرات في مقاومة التآكل الحاصل فيها .

أهمية البحث وأهدافه:**1- هدف البحث :**

يهدف هذا البحث إلى دراسة مدى فاعلية أكسيد الغرافين كطبقة تغطية سطحية لمعدن البرونز في زيادة مقاومته للتآكل عند اجراء اختبار الغمر لعينة من المعدن في وسط يحتوي على محلول هيبوكلوريد الصوديوم، وإظهار مدى كفاءة هذه الطبقة في تثبيط التآكل المنتظم (General corrosion) والنقري (Pitting corrosion) الناتج عن اختبار الغمر، كما يبرز دور هذه الطبقة في زيادة قساوة المعدن مما يحسن من مقاومته لتآكل الاحتكاك (Erosion).

2- أهمية البحث :

تكمن أهمية هذا البحث في استخدام مادة جديدة من مثبطات التآكل وهي أكسيد الغرافين، ودراسة مدى كفاءة هذه المادة في تحسين خواص معدن البرونز نوع (Cu-Sn10) المستخدم على نطاق واسع في مجال تصنيع شفرات مضخات المياه، وكون شفرات المضخات تتعرض لتآكل مركب ناتج عن ظروف التشغيل، سيعمل هذا البحث على إبراز دور طبقة أكسيد الغرافين في حال تطبيقها على معدن الشفرات، في زيادة كفاءة عمل المضخات من خلال زيادة العمر الافتراضي للشفرات والحفاظ على غزارة ثابتة للمضخات، من خلال تقليل تآكل شفرات المضخات.

3- منهجية البحث:

يتبع هذا البحث المنهجية التجريبية، حيث سيتم ترسيب طبقة من أكسيد الغرافين على عينات من البرونز وذلك باستخدام تقنية الترسيب الكهروكيميائي، ومن ثم دراسة مدى تحسن مقاومة التآكل لهذه العينات مقارنة بعينات غير مغطاة.

طرائق البحث ومواده:

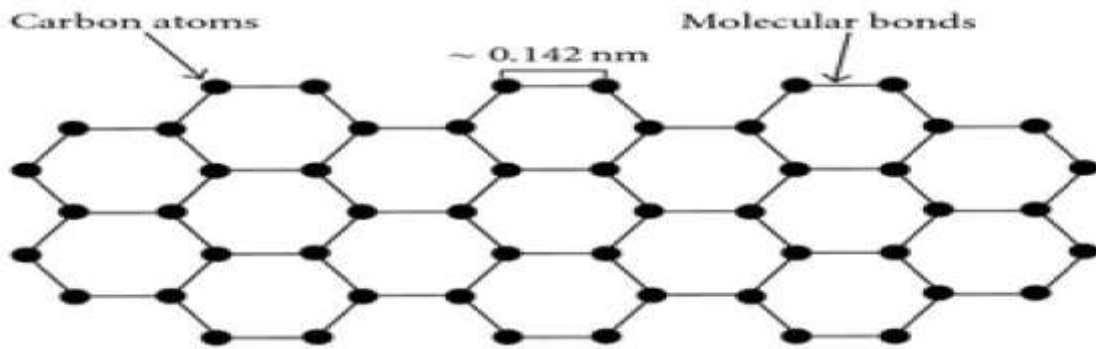
كون البحث يعتمد المنهجية التجريبية، سنعتمد في دراستنا تجريب أثر تغطية البرونز بأكسيد الغرافين في زيادة مقاومته للتآكل.

وسيتم العمل وفق التالي:

- 1- توصيف البرونز المستخدم في تصنيع شفرات المضخات لمعرفة التركيب الكيميائي الخاص به.
- 2- ترسيب أكسيد الغرافين على شريحة من معدن البرونز، باستخدام خلية ترسيب كهربائية منزلية الصنع، مكونة من مصعد ومهبط ووسط ناقل هو ماء مقطر وأكسيد الغرافين.
- 3- فحص العينة المغطاة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية نوع (PHILIPS-PW3850-X-Ray-Diffractometer)
- 4- فحص البنية المجهرية باستخدام مجهر فحص الكتروني (SEM) نوع (Tescanvega-II XMU5336)
- 5- قياس قساوة العينات بجهاز قياس قساوة حقلي نوع LY530، مجال عمل HB(19~683)
- 6- إجراء اختبار الغمر وفق (G48) لعينة مغطاة وأخرى دون تغطية.
- 7- حساب معدل التآكل بشكله العام والنقري للعينتين.
- 4- ما هو الغرافين؟ .

الغرافين هو المادة الأكثر شفافية والأقوى والأخف وزناً، والأكثر توصيلاً للكهرباء في العالم. في عام 2004 قام عالمان روسيان بالعمل على استخلاص الغرافين، وهو أحد صور الكربون (Allotropic) (الغرافيت و الألماس والفوليرين و الأنابيب الكربونية ورقائق الغرافين) حيث تمكنا في نهاية سلسلة من التجارب من استخلاص رقائق الغرافين بسماعة تعادل قطر ذرة واحدة، وذلك عن طريق استخدام شريط لاصق عادي بتقشير مادة الغرافيت المستخدمة في أقلام الرصاص، وبالرغم من أنه إحدى صور الكربون، ولكنه ذو بنية بلورية سداسية ثنائية الأبعاد وكأنه شريحة من خلية نحل كما هو موضح في الشكل (1). [6]

تمتلك مادة الغرافين بنية هيكلية قوية تجعل شريحة رقيقة منه بسمك ذرة واحدة أقوى ب 300 مرة من الفولاذ بنفس السمك (هذا إذا افترضنا نظرياً أنه يمكن تصنيع شريحة فولاذ بنفس الأبعاد) [7] وهذا ما أظهرته إحدى الاختبارات التي أجريت في عام 2009 مما دعا لتصنيف الغرافين على أنه أحد أقوى المواد المعروفة حتى الآن، بالإضافة إلى ذلك فهو موصل ممتاز للكهرباء أفضل بكثير من النحاس، وتكاد مادة الغرافين أن تكون شفافة تماماً وهذا يتيح استخدامه في صناعة شاشات اللمس والخلايا الضوئية. [8]



الشكل (1) البنية السداسية للغرافين، حيث تبلغ المسافة بين ذرات الكربون 0.142 nm.

❖ يتميز الغرافين بمجموعة من الخواص التي تجعله مادة فريدة في مختلف المجالات ومن أهم تلك الخواص: [9]

خواص ميكانيكية	خواص كهربائية	خواص بصرية	خواص حرارية
قوة شد تبلغ 130 GPA معامل يونغ 1Tpa	مقاومة نوعية $1 \times 10^{-8} \Omega.M$ عند $25C^{\circ}$	شفافية تبلغ 98%	الناقلية الحرارية 5300W/M.K

مما سبق يتبين أن الغرافين يمتلك مجموعة من الخواص التي تتفوق على المواد التقليدية والمواد المركبة، وهذه الخواص دفعت العلماء إلى الاستثمار في هذه المادة والذهاب بعيداً لتشمل مختلف النواحي الصناعية، وهذا ما يتم التطرق إليه في بحث تطبيقات الغرافين.

ومن الجدير بالذكر أن الغرافين يتم الحصول عليه من أكسيد الغرافين المحضر بطريقة هومر، حيث يتم ترشيح هذا الأكسيد للحصول على رقائق الغرافين. [10]

5- الدراسات المرجعية:

أولى الباحثون دراسة خواص الغرافين كمادة مقاومة للتآكل لأهمية كبيرة، حيث تم استخدام هذه المادة ومركباتها في مجالات مختلفة، وضمن أوساط آكالة متنوعة، وعلى مواد معدنية عديدة بحيث يمكن الإستفادة من هذه الدراسات في توقع النتائج التي يمكن الحصول عليها عند التغطية بأكسيد الغرافين.

ومن هذه الدراسات مايلي:

[11]	Corrosion inhibition properties of graphene oxide on mild steel in 3.5% NaCl	2021	Prem Anandh senthilvasan
------	--	------	--------------------------

تم في هذه الدراسة تغطية عينة من الفولاذ بطبقة من أكسيد الغرافين وغمرها في كلوريد الصوديوم 3.5% وتم دراسة التآكل بناءً على دراسة كهربائية تظهر قيم تيار التآكل وجهد التآكل (طريقة تافل) وتم مقارنة النتائج بين المعدن المغطى بأكسيد الغرافين والمعدن غير المغطى، حيث بينت النتائج انخفاض في جهد التآكل (E_{corr}) و تيار التآكل (I_{corr}) كما هو موضح في الجدول التالي:

Table 1. Corrosion potential and corrosion currents from Tafel polarisation study

S. No	Surface	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Corrosion Inhibition Efficiency
1	Bare Mild steel	-692.5	68.75	-
2	GO-Mild steel	-647.7	26.85	61%

خلصت الدراسة السابقة أن الفولاذ المغطى بطبقة من أكسيد الغرافين ازدادت مقاومته للتآكل بنسبة 61% .

[12]	Mechanical and Anticorrosive Properties of Graphene/Epoxy Resin Composites Coating Prepared by <i>in-Situ Method</i>	2020	Zhiyi Zhang
------	--	------	-------------

تم في هذه الدراسة تغطية عينات من epoxy resin بطبقة من graphene nanosheets (GNS) حيث تم تغطية ثلاث عينات بنسب مختلفة من صفائح الجرافين بهدف اظهار الخواص الميكانيكية لطبقة التغطية ،مما يعزز امكانية استخدام هذه المادة في مقاومة الإحتكاك والنتائج مبينة كما يلي:

Loading	Er (GPa)	Young's Modulus (GPa)	Hardness (GPa)
0	2.90	2.44	0.17
0.1%	3.10	2.60	0.19
0.4%	4.33	3.64	0.41
0.7%	6.69	5.62	0.51

N. Usha Kiran, Zhang	2023	Graphene Coating on copper by Electro deposition for corrosion prevention <i>thod</i>	[13]
----------------------	------	---	------

تم في هذا البحث تغطية قطعة من النحاس بطريقة الترسيب الكهربائي باكسيد الجرافين ووضع هذه العينة في محلول حمضي هو 3.5 wt % NaCl لمدة ثلاثة أيام عند درجة حرارة الغرفة 25C⁰ ثم دراسة التآكل الحاصل بطريقة تافل لتبيان مدى تحسن مقاومة العينة للتآكل في الأوساط الحمضية ومقارنة النتائج على ثلاث عينات ،عينة تم تغطيتها بالجرافين، وعينة تم تغطيتها بالجرافين ومعالجتها بمحلول بورهريد الصوديوم (NaBH₄) وعينة من النحاس الغير مغطى وكانت النتائج وفق التالي:

Sample	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A/cm ²)	Corrosion Rate (mm/year)	Inhibition Efficiency (%)
Bare copper	-235.3	15.375	0.18	-
GO Coated copper	-182.2	12.44	0.15	19.08
GO Coated Cu after reduction	-145.4	7.01	0.08	54.40

يلاحظ من النتائج أن مقاومة التآكل تحسنت مقدار 54.4% للمعدن المغطى بالجرافين والمعالج بمحلول Na BH₄ كما انخفض تيار التآكل وجهد التآكل بشكل كبير .

Kh. El-Sayedang	2022	Anti-Corrosion Nickel/Reduced Graphene Oxide-Titanium Dioxide Coating for Mild Steel in Organic Acids <i>thod</i>	[14]
-----------------	------	---	------

تم في هذه الدراسة اجراء إختبار الغمر على العينات الفولاذية التالية:عينة من الفولاذ دون تغطية ،عينة مغطاة بالنيكل ،عينة مغطاة بالنيكل وأوكسيد الجرافين وأوكسيد التيتانيوم،ووضعها في وسط حمضي هو حمض الستريك 0.06 M citric acid عند درجة حرارة 25C، وتم دراسة التآكل وفق طريقة تافل وكانت النتائج كما يلي:

Sample	RGO-TiO ₂ in the bath, g L ⁻¹	E _{corr} , V (SCE)	I _{corr} , (A/cm ²)	C. R. mm/y
Mild Steel	-	-0.578	7.222× 10 ⁻⁵	4.252
Ni/mild steel	-	-0.282	5.917× 10 ⁻⁶	0.348
Ni-RGO-TiO ₂	0.4	-0.144	2.52× 10 ⁻⁶	0.148

كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة على معدل التآكل عند نفس التركيز للحمض للعينات الثلاثة وكانت النتائج وفق التالي:

Temperature	E _{corr} , V (SCE)	I _{corr} , (A/cm ²)	C. R. mm/y
25 °C	-0.144	2.52× 10 ⁻⁶	0.148
35°C	-0.260	4.2×10 ⁻⁵	0.452
45°C	-0.275	2.1×10 ⁻⁴	2.26
55°C	-0.273	0.0003	3.3

حيث أن C.R هو معدل التآكل مقدراً بالمم/سنة

ZaemUrRehman ng	2022	Graphene Oxide Coatings Deposited on Steel Substrate Using Electrophoretic Deposition and Electrochemical <i>hod</i> Evaluation of Coatings in Saline Media	[15]
-----------------	------	---	------

تم في هذه الدراسة تبيان تأثير تغطية الفولاذ باكسيد الغرافين ومدى مقاومته للتآكل وكانت النتائج كما يلي:

Sample	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV)	Corrosion rate (mpy)
Bare mild steel	94.6	-617	43.6
mild steel.GO	55.4	-586	24.1

من الدراسات السابقة يمكن استنتاج الآتي:

- الغرافين شكل تطوراً مهماً في مجال الحماية من التآكل كمادة تغطية للمعادن.
- باختلاف أنواع المعادن التي تمت التجارب عليها لوحظ انخفاض معدل التآكل بشكل ملحوظ.
- تم دراسة التغطية بالغرافين في أوساط مختلفة كالماء والحموض المختلفة وعند درجات حرارة مختلفة وبقيت طبقة التغطية تقوم بعملها بكفاءة جيدة.
- لم تتطرق أي من الدراسات التي تمت مراجعتها إلى إجراء ترسيب كهروكيميائي على البرونز، وبالتالي يمكن القول أن هذا البحث سيقدم تصور عن مدى كفاءة أكسيد الغرافين كطبقة تغطية مقاومة للتآكل تحسن من خواص البرونز.

6- الدراسة العملية:

من خلال مراجعة الدراسات السابقة وخصوصاً الدراسات التي تحدثت عن طرق ترسيب الغرافين باستخدام الخلايا الكهروكيميائية (EDP)، تمكنا من اجراء الترسيب اللازم للوصول لطبقة تغطية سطحية للعينة ،ثم قمنا بفحص هذه الطبقة للتأكد من وجودها باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (X-DR)، ثم قمنا بفحصها باستخدام مجهر الفحص الالكتروني (SEM) لنوضح البنية الناتجة بعد الترسيب ، ويمكن تلخيص المراحل بما يلي:

(1-6) الترسيب الكهروكيميائي (Electrophoretic Deposition): لإجراء الترسيب الكهروكيميائي قمنا بمايلي:

1- تحضير صفيحة من معدن البرونز (G-CU SN10) الذي له التركيب الكيميائي التالي: [16]

الجدول (1) التركيب الكيميائي للمعدن المدروس

Weight%	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	P	AL	Mn	Si	Sb	S
	88	8.2	0.5	0.5	0.2	2	0.2	0.03	0.1	0.02	0.2	0.05

وذلك وفق الأبعاد التالية (50mm*30mm*4mm)، حيث تم تنظيفها بشكل جيد باستخدام الايتانول بهدف إزالة أي أوساخ سطحية، سنستخدم هذه الصفيحة كمصعد (قطب موجب) في خلية الترسيب الكهروكيميائية.

2- تم تحضير صفيحة من الألمنيوم بأبعاد مطابقة لأبعاد صفيحة البرونز، وستستخدم كقطب سالب في الخلية، وذلك بعد تنظيفها باستخدام الايتانول.

3- الوسط الناقل ضمن الخلية هو أكسيد الغرافين المحضر بطريقة هومر [17]، والمجفف والمشتت بالماء المقطر، حيث يتم مزج 20mg من أكسيد الغرافين مع 50ml من الماء المقطر. [18]

4- تم استخدام منبع جهد مستمر طراز (YAOGONG-1502DD)، لتأمين التيار اللازم لإتمام عملية الترسيب. وكانت مراحل الترسيب كما يلي:

تم تعليق الصفيحتين بشكل شاقولي في وعاء زجاجي تم ملأه بأكسيد الغرافين الذي تم الحصول عليه من المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجية قسم الفيزياء التطبيقية- دمشق.

وقمنا بتوصيل صفيحة البرونز كقطب موجب في الخلية وصفيحة الألمنيوم كقطب سالب، والمسافة بين القطبين 10mm، ثم قمنا بتطبيق جهد مستمر قيمته 10v لمدة 15 دقيقة، وذلك وفقاً لدراسة مرجعية [19]

بعد الانتهاء من عملية الترسيب، تم اخراج صفيحة البرونز وتجفيفها في درجة حرارة الغرفة لمدة 12 ساعة، والشكل التالي (2) يوضح أكسيد الغرافين، ومنبع الجهد المستخدم .



الشكل (2) يوضح منبع الجهد، وأكسيد الغرافين المحضر باستخدام طريقة هامر

(2-6) فحص العينة:

يهدف التحقق من سلامة وخواص مادة التغطية الناتجة عن الترسيب الكهروكيميائي قمنا بإجراء الاختبارات التالية:

(1-2-6) اختبار انعراج الأشعة السينية (XRD):

لإجراء هذا الاختبار قمنا باستخدام جهاز انعراج من طراز (PHILIPS-PW3850-X-Ray-Diffractometer) -

هيئة الطاقة الذرية - حيث يعمل هذا الجهاز على تسليط حزمة من الأشعة، ثم يقوم برصد انعكاسها عن سطح العينة، بحيث تتميز العناصر العاكسة للحزمة الضوئية بزوايا مختلفة تحدد نوع العنصر، حيث يعمل هذا الجهاز بجهد عالي مقداره 60KV، وبطول موجة ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) يسجل انعراج الأشعة من الزاوية 2^0 حتى 80^0 ، وتكون العينة محمولة على قرص دوار، حيث تعالج الحزمة الضوئية كامل سطح العينة.

وبعد الانتهاء من الاختبار، تعالج النتائج عن طريق شاشة اظهار تسجيل مخطط بياني يربط بين زاوية الانعراج، وشدة الشعاع، حيث تبين زاوية الانعراج شكل البنية البلورية التي تنعكس عنها الأشعة السينية، وتقيد شدة القمة الناتجة بتحديد موضع الذرة الواحدة المكونة للشكل البلوري. [20]





الشكل (3) جهاز انعراج الأشعة السينية (PHILIPS-PW3850-X-Ray-Diffractometer)

(2-2-6) فحص البنية المجهرية:

تم اجراء الدراسة الميتالوغرافية باستخدام مجهر الفحص الالكتروني (SEM) نوع (Tescanvega-II XMU5336)-هيئة الطاقة الذرية-، وذلك بهدف اظهار التغير في البنية المجهرية للبرونز بعد تغطيته بطبقة أكسيد الغرافين، مما يوضح شكل الطبقة المترسبة . والشكل (4) يوضح المجهر المستخدم في المسح.



الشكل (4) مجهر المسح الالكتروني نوع (Tescanvega-II XMU5336)

(3-2-6) اختبار القساوة:

يهدف هذا الاختبار إلى إظهار مدى تحسن القساوة السطحية للعينة المغطاة بأكسيد الغرافين، وكون المعدن المراد تغطيته يستخدم على نطاق واسع في صناعة شفرات مضخات المياه، ففي حال زاد أكسيد الغرافين قساوة المعدن، سيعزز مقاومته للتآكل الناتج عن الاحتكاك، ولإجراء هذا الاختبار تم استخدام جهاز قياس قساوة حثلي نوع (LY530)- صيني المنشأ)- موجود في شركة مصفاة بانياس -يعمل ضمن المجال التالي HV(80~1042)

والشكل (5) يوضح جهاز القساوة المستخدم.



الشكل (5) جهاز قساوة نوع LY530

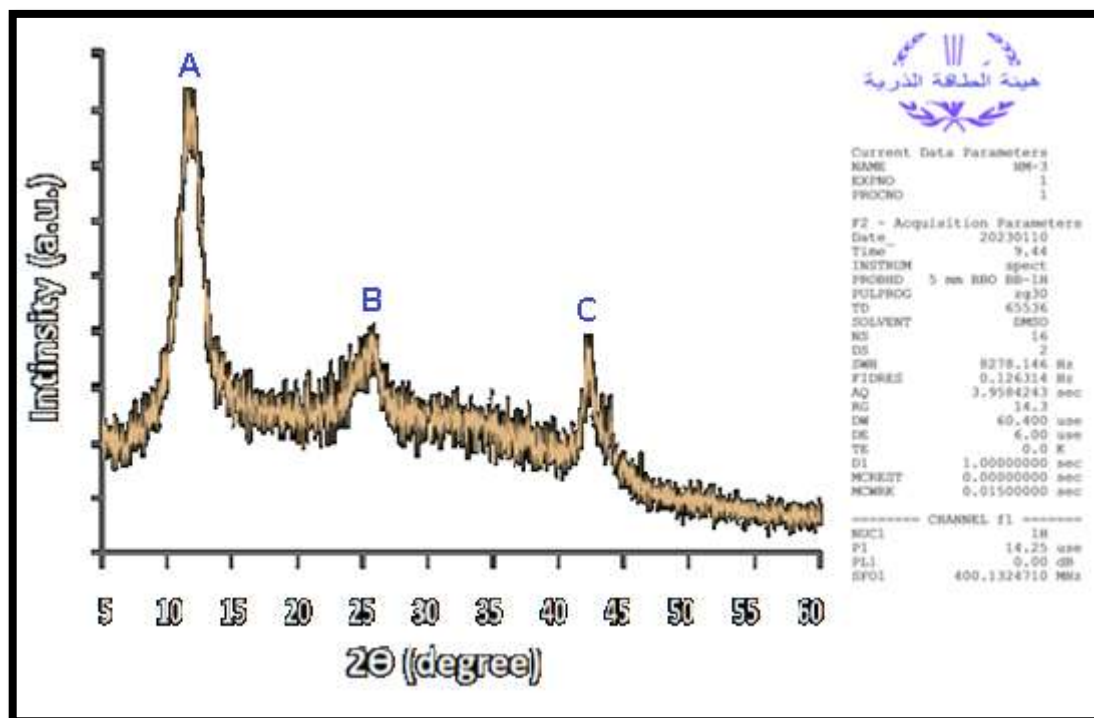
(3-6) اختبار الغمر:

بعد التأكد من أن طبقة التغطية المتشكلة على سطح العينة هي طبقة أكسيد الغرافين، تم إجراء اختبار الغمر للعينة المغطاة ولعينة دون تغطية، في وسط يحتوي محلول هيبوكلوريد الصوديوم، حيث تم قياس تركيز الكلور في المحلول وكانت (0.60 mg/L)، وتم قياس معدل التآكل من خلال حساب النقصان في الوزن بين العينتين عند انتهاء مدة الإختبار التي بلغت 60 يوم، كان اخراج العينات ووزنها يتم كل 20 يوم وتم تسجيل مقدار النقصان في الوزن. كما تم حساب معدل التآكل التقريبي الناتج عن عملية الغمر.

النتائج والمناقشة:

(1) نتائج الفحص بجهاز انعراج الأشعة السينية XRD:

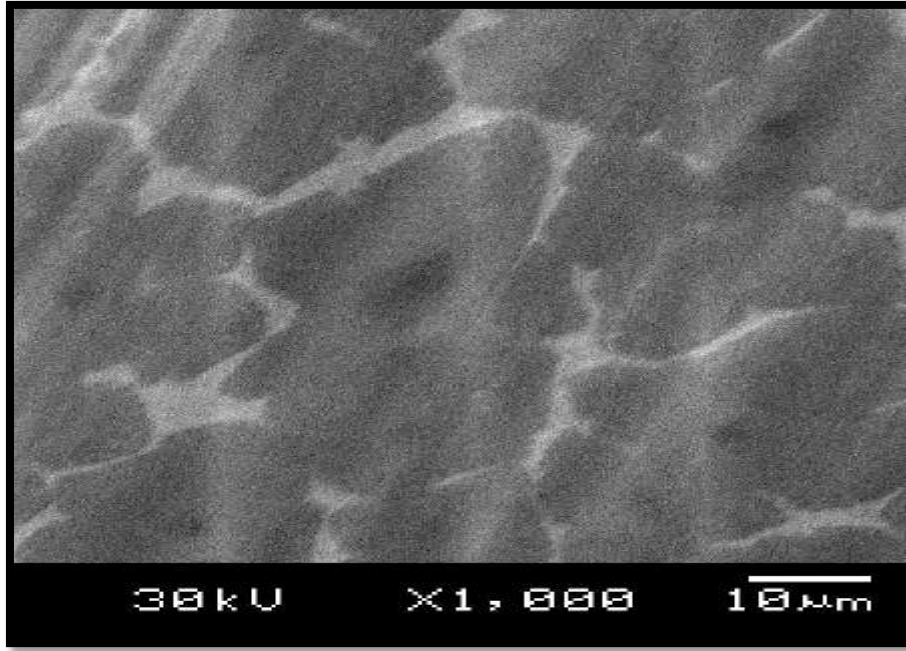
كان الهدف من إجراء هذا الفحص التأكد من نقاوة طبقة التغطية التي تم ترسيبها، وقد سجل جهاز الانعراج المخطط التالي:



الشكل (6) شكل انعراج الأشعة السينية عن سطح العينة المغطاة بأكسيد الزنك

نلاحظ من الشكل السابق ظهور ثلاث قمم هي (A.B.C) وكانت هذه القمم كما يلي:

- 1- القمة (A): هي قمة عالية ظهرت عند زاوية انعراج مقدارها (12°)
 - 2- القمة (B): وهي قمة متوسطة ظهرت عند زاوية انعراج مقدارها (26°)
 - 3- القمة (C): وهي قمة متوسطة ظهرت عند الزاوية (43°)
- بمطابقة هذه النتائج مع دراسات سابقة يتبين أن القمم الناتجة تتوافق مع الدراسات المرجعية حيث بينت دراسة مرجعية [21] ، أن القمم المميزة لأكسيد الزنك تقع في المجالات التالية:
- القمة (A) تقع ضمن مجال انعراج مقداره $(15^{\circ}-10^{\circ})$ ، القمة B تقع ضمن مجال انعراج مقداره $(28^{\circ}-25^{\circ})$ والقمة C تقع ضمن مجال مقداره $(44^{\circ}-41^{\circ})$.
- يعود سبب التفاوت في مقدار زاوية الانعراج لنقاوة الأكسيد المستخدم ،حيث بلغت نقاوة الأكسيد المستخدم في بحثنا 96%،وعليه يمكن القول أن الطبقة المترسبة تطابق مواصفات أكسيد الزنك الموصوف في الدراسات المرجعية.
- (2) نتائج فحص البنية المجهرية (SEM):
- يهدف اظهار البنية النانوية المتشكلة على سطح معدن الترسيب ،تم فحص سطح العينة باستخدام الماسح الإلكتروني، وكانت نتائج الفحص كما هو موضح في الشكل (7)



الشكل (7) يظهر البنية المجهرية لطبقة أكسيد الغرافين المترسبة على البرونز

من خلال الشكل السابق، نلاحظ ترسب أكسيد الغرافين على شكل صفائح بتباعد منتظم فيما بينها، ولم نلاحظ وجود مناطق متبعثرة وفراغات كبيرة على كامل سطح العينة المغطاة، إذاً فعلمية التغطية كانت منتظمة، وهذا يساعد في حماية سطح المعدن من المواد الآكلة.

(3) اختبار القساوة:

تم إجراء اختبار القساوة على العينة المغطاة والعينة المجردة وكانت نتائج الاختبار كما يلي:

الجدول (2) نتائج اختبار القساوة

العينة المغطاة بأكسيد الغرافين	العينة غير المغطاة	مقدار القساوة
HV 270	HV120	

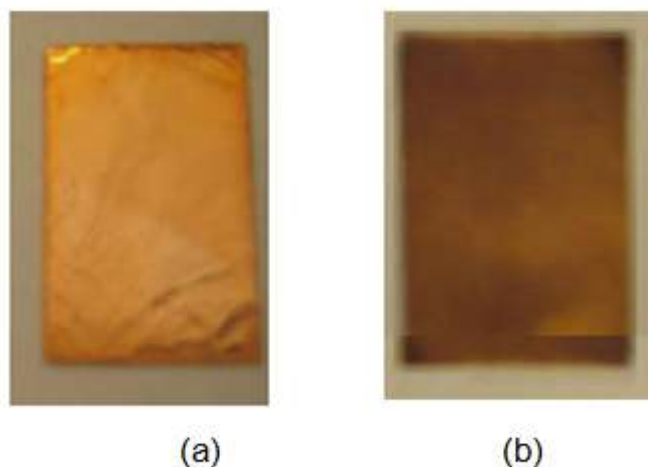
من الجدول (2) يتبين لدينا أن قساوة العينة المغطاة قد تحسنت بمقدار 125%، وهذه الزيادة تحسن من المقاومة السطحية للمعدن وتقلل من خدشه وبالتالي من حدوث ثقب له، مما يقلل التآكل التقريبي التي قد تصيب المعدن

(3) نتائج اختبار الغمر:

قبل البدء بالاختبار تم تنظيف العينات بالماء، ووزنهما باستخدام ميزان الكتروني، ثم وضعت كل عينة على حدا في وسط يحتوي ماء معقم بهيبو كلوريد الصوديوم، تم قياس نسبة الكلور الحر الموجود في المحلول باستخدام جهاز قياس نسبة الكلور الحر المتبقي في الماء من نوع (Hach) - موجود في مخبر التحليل الكيميائي الخاص بنبع السن - حيث كانت كمية الكلور 0.6 Mg/l

تم وضع العينات بحالة الغمر الكامل في عبوات زجاجية محكمة الإغلاق.

الشكل التالي يبين جهاز التحليل المستخدم، وعينتي الاختبار.



(a)

(b)



(c)

الشكل (8): (a) عينة من البرونز غير مغطاة، (b) عينة مغطاة بأوكسيد الغرافين، (c) جهاز قياس الكلور

وكانت نتائج وزن العينتين كما هو مبين في الجدول التالي:

الجدول (3) نتائج وزن عينات الدراسة خلال فترة اختبار الغمر

الوزن (4)	الوزن (3)	الوزن (2)	الوزن (1)	أبعاد العينة mm	العينة	مدة الاختبار
47.2g	47.33g	47.42g	47.58g	(50*30*4)	A	60 يوم
46.58g	46.82g	47.18g	47.36g	(50*30*4)	B	

* الوزن (1): وزن العينة قبل البدء بالاختبار، الوزن (2): وزن العينة بعد 20 يوم، الوزن (3): وزن العينة بعد 40 يوم، الوزن (4): وزن العينة بعد 60 يوم. العينة (A) عينة مغطاة بأوكسيد الغرافين، العينة (B) عينة غير مغطاة.

من الجدول السابق نلاحظ حدوث نقصان في الوزن الابتدائي لكلتا العينتين، وعليه سيتم حساب معدل التآكل الناتج عن النقصان في الوزن باستخدام القانون التالي:

$$[22] \quad CR = \frac{\Delta W}{A.T}$$

حيث ΔW : مقدار النقصان في الوزن.

A: مساحة السطح المعرض للوسط الأكل (أكبر مساحة تعرض).

T: زمن الاختبار وهو 60 يوم.

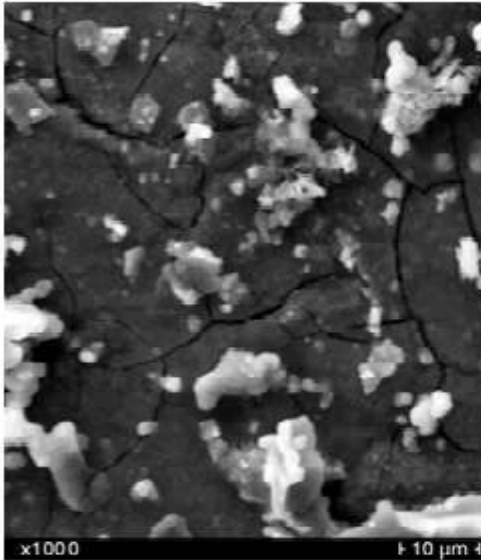
وعليه يكون معدل التآكل للعينتين بعد اتمام اختبار التآكل بالغمر كما هو موضح في الجدول التالي:

الجدول (4) يوضح معدل التآكل للعيونة (A) والعيونة (B)

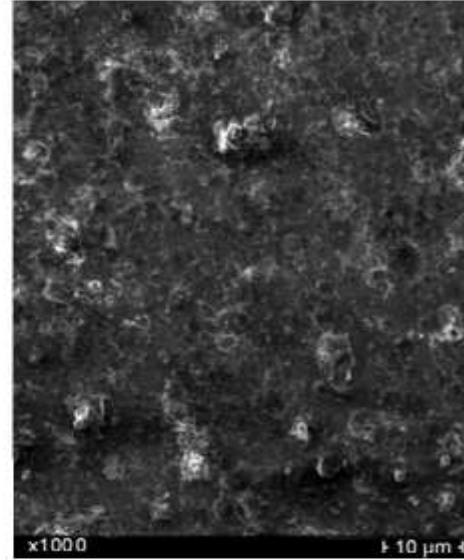
العيونة	ΔW	A	T	CR ³ (g/m.day)
A	380 mg	1500 mm ²	60 day	4.22×10 ⁻³
B	780 mg	1500 mm ²	60 day	8.66×10 ⁻³

نلاحظ من النتائج السابقة أن مقاومة التآكل للعيونة المغطاة قد ازدادت بمقدار 48%، عن العيونة غير المغطاة، وهذا يبرز دور طبقة التغطية في حماية سطح المعدن من الوسط الأكل .

وتم فحص العينتين تحت المجهر الإلكتروني لتوضيح شكل السطح بعد التآكل وكانت النتائج كما يلي:



العيونة (B)



العيونة (A)

الشكل (9) يظهر الصورة المجهرية للعينتين (A) و (B) بنسبة تكبير 1000 مرة

نلاحظ من الصورة المجهرية للعينتين أن العيونة المغطاة (A) لم يظهر فيها تشققات واضحة ولا أكاسيد كما ظهر في العيونة غير المغطاة (B)، مما يؤكد أهمية طبقة أكسيد الزرنيق في حماية سطح المعدن من الوسط الأكل، حيث قاوم ميكانيزم التآكل وخفف قدر الإمكان من انتشاره.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

مما سبق نستنتج التالي:

- 1- كانت طبقة التغطية المرسبة باستخدام تقنية (EDP) على ركيزة البرونز هي طبقة أكسيد الغرافين، تم التحقق منها من خلال تطابق الذرى الناتجة عن جهاز (XRD) مع الدراسات المرجعية.
- 2- لعبت هذه الطبقة دوراً هاماً في تحسين مقاومة المعدن المدروس للتآكل، حيث شكلت طبقة حماية سطحية منعت التفاعل الكيميائي بين الوسط الأكال و سطح المعدن.
- 3- كما حسنت هذه الطبقة من قساوة سطح المعدن بنسبة عالية جداً، مما يحسن مقاومة سطح المعدن لأشكال مختلفة من التآكل، كالتآكل النقري (pitting corrosion) والتآكل بالاحتكاك (erosion).
- 4- بقيت هذه الطبقة متماسكة خلال فترة الغمر، أي أنها لم تكن طبقة قشرية سطحية، بل تماسكت مع الركيزة البرونزية ولم تنفصل عنها.

التوصيات:

- 1- نوصي بإجراء دراسة تآكل كهربائي باستخدام جهاز تافل، حيث يمكّن هذا الجهاز من تغيير ظروف التآكل من حرارة وتركيز الوسط الأكال، مما يوضح سلوك طبقة التغطية في تراكيز ودرجات حرارة مختلفة، حيث أفادت هذه الدراسة عن نجاح طبقة التغطية في درجة حرارة ثابتة وهي 25°C .
- 2- كما نوصي بإجراء دراسة تحليلية متعمقة لطبقة التغطية من خلال استخدام جهاز رامان، وذلك قبل دراسة التآكل وبعد الانتهاء منه، حيث يوفر هذا الجهاز معلومات دقيقة عن التغيرات الحاصلة في طبقة التغطية، في حال وجودها.
- 3- نوصي باستخدام تقنية الترسيب البخار (CVD)، ومقارنة نتائج هذه التقنية مع نتائج الترسيب الكهروكيميائي.

References:

- [1]- Thomas, J. 2019- Corrosion Protection Basic corrosion theory and protection methods. USA.
- [2] –F. Maia, K.A. Yasakau, J. Carneiro, S. Kallip, J. Tedim, T. Henriques, A. Cabral, J. Venâncio, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira. 2020- Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules. Chem. Eng. J. **283**, 1108–1117.
- [3]- F. Zhang, P. Ju, M. Pan, D. Zhang, Y. Huang -2018. healing mechanisms in smart protective coatings: A review. Corros. Sci. **144**, 74.
- [4] - Zhiyi Zhang. 2021- Mechanical and Anticorrosive Properties of Graphene/Epoxy Resin Composites Coating Prepared by *in-Situ Method*. China.
- [5]-Chen J , Yao B , Li C , Shi G . An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. Carbon 2013;64:225–9 .
- [6]- Zhu, C.; Zhai, J.; Wen, D.; Dong, S. 2012- grapheme Electrochemical Doping, Coating and Synergistic Effect for Energy Storage. *J. Mater. Chem* .
- [7]-S. Eigler and A. Hirsch, Angew. Chem., Int. Ed., 2014, 53,7720–7738.
- [8]- J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, Nature, 2007, 446, 60–63.
- [9] Cho. Hyeonwoo, Gaeun. BAE, Engineering functionalization and properties of graphene quantum dots (GQDs) with controllable synthesis for energy and display applications, Nano scale, 2024.

- [10] Nestor Mendez, ECo-Friendly Approach for Graphene Oxide Synthesis by Modified Hummers Method, MDPI, 2022. VOL (15).
- [11]- P, Senthilvasan. 2021-Corrosion inhibition properties of graphene oxide on mild steel in 3.5% NaCl. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- [12]- Zhiyi Zhang. 2020- Mechanical and Anticorrosive Properties of Graphene/Epoxy Resin Composites Coating Prepared by *in-Situ Method*. China.
- [13]- N. Usha Kiran. 2023-Graphene Coating on copper by Electro deposition for corrosion prevention.
- [14]- - Kh. El-Sayed. 2022- Anti-Corrosion Nickel/Reduced Graphene Oxide-Titanium Dioxide Coating for Mild Steel in Organic Acids .
- [15]- Zaeem Ur Rehman. 2022-Graphene Oxide Coatings Deposited on Steel Substrate Using Electrophoretic Deposition and Electrochemical Evaluation of Coatings in Saline Media
- [16]- www.omega ksb.com – KSB, product introduction omega- ksb.
- [17]- Yoon G , Seo D-H , Ku K , Kim J , Jeon S , Kang K . Factors affecting the exfoliation of graphite intercalation compounds for graphene synthesis. Chem Mater 2015;27:2067–73 .
- [18]- Bhawal P , Ganguly S , Chaki TK , Das NC . Synthesis and characterization of graphene oxide filled ethylene methyl acrylate hybrid nanocomposites. RSC Adv 2020;6:20781–90 .
- [19]- Archana Mallik, 2020, Electrophoretic Deposition of Graphene on Copper and its Corrosion Behaviour.
- [20]- Epp, J., *X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*, in *Materials characterization using Nondestructive Evaluation (NDE) methods*. 2024, Elsevier. p. 81-124.
- [21]- Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., & Nutt, S. "Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites." *Journal of Materials Chemistry* 19.38 (2020): 7098-7105.
- [22]- Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions," National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 2018.

