



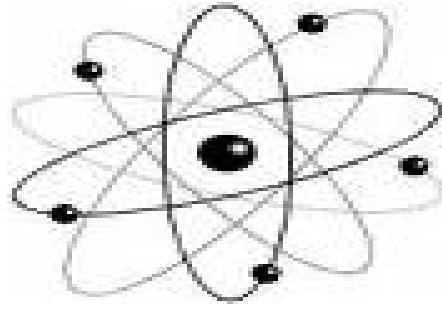
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد خيضر - بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة



ميدان علوم المادة

قسم علوم المادة

شعبة الفيزياء
تخصص علوم المادة



أطروحة نهاية الدراسة في الماستر
بعنوان :

**تحضير وتوصيف راسب مركب Ni-TiO₂ بتقنية
الترسيب الكهربائي**

مقدمة من طرف الطالب :

دخية مريم عبير

بحضور أعضاء اللجنة المكونة من :

الرئيس
المقرر
الممتحن

أ.ختار عائشة أ.م.أ جامعة محمد خيضر بسكرة
أ.أوحباب نور الدين أ.م.أ جامعة محمد خيضر بسكرة
أ.زرمان سميرة أ.م.ب جامعة محمد خيضر بسكرة

السنة الجامعية

2019-2018

شكر

بداية احمد الله الذي انعم علي التوفيق، و أعانني على إتمام هذا العمل راجية منه أن يكون

الانجاز منفعة لغيري و بعد :

أتقدم بالشكر و العرفان إلى الأستاذ الفاضل أوحباب نور الدين على قبوله تأطيري و إشرافه على هذا البحث و توجيهاته القيمة و مساعدته لي في كل خطوة من بداية البحث إلى آخر نقطة فيه .

كما أتوجه بتحيةة احترام و تقدير و عظيم الامتنان إلى أعضاء لجنة المناقشة :

الأستاذة ختار عائشة أستاذ مساعد بجامعة بسكرة قبولها ترأس اللجنة .

الأستاذة زرمان سميرة أستاذ محاضر بجامعة بسكرة قبولها مناقشة و تميمين هذا

الانجاز.

كما أتوجه بالشكر إلى الأستاذ قانة عبد الرحمان على مساعدته و نصائحه جزاه

الله ألف خير.

و إلى كافة أساتذة قسم علوم المادة ومسؤولي مخابر الفيزياء .

إهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"وَعَلَّمَكَ مَا لَمْ تَكُنْ تَعْلَمُ وَكَانَ فَضْلُ اللَّهِ عَلَيْكَ عَظِيمًا"

إلى نبع الحنان وبر الأمان إلى التي دعاؤها سر نجاحي " أمي الغالية " .

إلى من ألبسني ثوب مكارم الأخلاق والأدب ويمدني بالقوة والاطمئنان " أبي الغالي " أطل الله في عمره .

إلى سندي في الحياة إخوتي الأعمام " عبد الحفيظ ونور الإسلام ووسيم " .

إلى مصدر النبل والعطاء إلى رفيقة دربي وأختي التي لم تتجبه لي أمي " بثينة " أدامها الله لي .

إلى جوهرتي الغالية " جهينة " .

إلى عائلتي الكريمة كبيرها وصغيرها .

إلى رفيقاتي " سارة، وفاء، رحمة، خديجة ، أسماء "

مريم عبيد

الفهرس

i.....	الإهداء:
iii.....	الشكر:
iv.....	قائمة الجداول:
vii.....	قائمة الاشكال:
viii.....	الفهرس.....
1.....	المقدمة العامة
	الفصل الأول: مفاهيم أولية
2.....	1.I. مقدمة.....
2.....	2.I. تعريف التآكل.....
5.....	3.I. تفاعلات التآكل.....
6.....	4. I. قياس شدة تيار التاكل.....
15.....	5. I. طرق الحماية من التآكل.....
23.....	6. I. الصلادة.....
2.....	7. I. انعراج الأشعة X وقانون براغ.....
	الفصل الثاني: الطرق التجريبية
32.....	1.II. مقدمة.....
32.....	2. II. إعداد سطح.....
33.....	3. II. تنظيف السطوح.....
36.....	4. II. نظرية الترسيب المشترك.....
36.....	5.II. عوامل الترسيب الكهروليتي.....
39.....	6.II. الجانب العملي.....
43.....	7. II. التوصيف.....
43.....	8.II. اختبار الاستقطاب بمقياس الجهد.....
44.....	9. II. مطيافية الممانعة الكهروكيميائية.....
44.....	10.II. الصلادة المجهرية.....
	الفصل الثالث: النتائج و المناقشة
54.....	1.III. مقدمة.....

46 تأثير كثافة التيار على طلاءات Ni النقي	2.III
48 توصيف جسيمات TiO ₂ النانوية	3.III
49 تأثير كثافة التيار على طلاءات المركب Ni-5g TiO ₂	4.III
54 تأثير تركيز TiO ₂ على طلاءات المركب Ni-TiO ₂	5.III
56 الصلادة	6.III
59 التآكل	7.III
62 الخلاصة العامة	

المراجع

قائمة الأشكال

الصفحة	الشكل
	الفصل الأول
3	الشكل 1.I مخطط أشكال التآكل
3	الشكل 2.I التآكل بالغرغز للوح من فولاذ 304 غير قابل للصدأ بواسطة محلول حمض الكلوريد
4	الشكل 3.I تآكل نقري (بالغرغز) (تخطيطي)
4	الشكل 4.I خلايا التآكل الغلفاني
6	الشكل 5.I رسم تخطيطي للتآكل
6	الشكل 6.I منحنيات الشدة - الكمون (الجهد)
7	الشكل 7.I مخطط تركيب الكمون الحركي (potentiocinétique)
8	الشكل 8.I منحني إجمالي شدة - كمون عندما $E_A < E_K$
8	الشكل 9.I منحنيات أولية عندما $E_A > E_K$
10	الشكل 10.I منحني شدة - كمون في حالة استقطاب تركيز
12	الشكل 11.I تعيين شدة تيار التآكل
13	الشكل 12.I مختلف نماذج منحنيات شدة - كمون
15	الشكل 13.I رسم نظري لمخطط ممانعة
15	الشكل 14.I مخطط طرق الحماية من التآكل
17	الشكل 15.I مبدأ تقنية CVD
17	الشكل 16.I رسم تخطيطي للطلاء باستعمال الرش
18	الشكل 17.I رسم تخطيطي للطلاء باستعمال الرش الحراري بشكل مفصل للحالتين A و B
18	الشكل 18.I مخطط توضيحي لعملية رش البلازما
19	الشكل 19.I أمثلة على طرق المعالجة للحصول على طلاءات sol-gel
20	الشكل 20.I PVD بواسطة التبخر الحراري
20	الشكل 21.I PVD بواسطة رذاذ مهبطي
21	الشكل 22.I PVD بواسطة ترسيب شاردي
22	الشكل 23.I خلية الترسيب الكهروكيميائي
24	الشكل 24.I التكدس (تخطيطي)
26	الشكل 25.I تأثير مقياس حبيبية على إجهاد خضوع (yield stress)
27	الشكل 26.I صورة مجهرية إلكترونية لنحاس مشوه يحوي تشتت جسيمات السيليكا
27	الشكل 27.I تتالي المراحل (events) عندما ينحني انخلاع مرورا بجسيمات بواسطة آلية Orowan
28	الشكل 28.I مخطط يوضح تشكيل سطوح بينية جديدة قالب - راسب عندما تُقطع جسيمات بواسطة انخلاع
29	الشكل 29.I انعراج أشعة X بواسطة مستويات من الذرات ($A - A'$ و $B - B'$)
31	الشكل 30.I رسم تخطيطي لمقياس انعراج أشعة X، T

الفصل الثاني

- 34 الشكل 1.II شكل تخطيطي يوضح تنظيف سطوح أثناء إزالة الشحم كهروكيميائياً
 40 الشكل 2.II جهاز عملية الصقل الميكانيكي
 40 الشكل 3.II التعرية الكيميائية
 43 الشكل 4.II تركيب أجهزة الترسيب الكهربائي لـ Ni و Ni-TiO₂

الفصل الثالث

- 45 الشكل 1.III مخطط XRD للفولاذ اللين
 45 الشكل 2.III صورة بالمجهر الضوئي لـ BS2
 46 الشكل 3.III مخططات انعراج أشعة X للطلاء Ni النقي
 48 الشكل 4.III مورفولوجيا سطح مصور بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
 49 الشكل 5.III مخطط XRD لمسحوق TiO₂
 94 الشكل 6.III مخططات أشعة X لمسحوق TiO₂ و Ni - 5 g TiO₂
 51 الشكل 7.III الترسيب الكهروكيميائي لـ Ni-5 g TiO₂ على ركيزة BS₂ كثافات تيار مختلفة
 52 الشكل 8.III SEM (a) لـ Ni - 5 g.l⁻¹ TiO₂ . (b) تحليل EDS لخريطة العناصر Ni, Ti, O
 53 الشكل 9.III التحليل الطيفي بتشتت الطاقة (EDS) لتركيبات كيميائية لطلاءات مركبة عند كثافات تيار مختلفة
 54 الشكل 10.III كمية TiO₂ بالنسبة الوزنية بدلالة كثافة التيار
 54 الشكل 11.III DRX لثلاث تركيبات مختلفة
 56 الشكل 12.III الترسيب الكهروكيميائي لـ Ni-(5,10,15)g TiO₂ عند كثافة تيار 3A/dm²
 56 الشكل 13.III صورة ميتالوغرافية تم أخذها بالمجهر الضوئي ، لأثر المثقب على طلاء Ni النقي
 57 الشكل 14.III صلادة Vickers بدلالة كثافة التيار لطلاء Ni النقي.
 58 الشكل 15.III صورة ميتالوغرافية تم أخذها بالمجهر الضوئي ، لأثر المثقب على طلاء المركب
 58 الشكل 16.III صلادة Vickers بدلالة كثافة التيار لطلاء المركب Ni-TiO₂
 59 الشكل 17.III صورة ميتالوغرافية تم أخذها بالمجهر الضوئي ، لأثر المثقب على طلاء المركب
 60 الشكل 18.III مخطط الكمون الديناميكي مقارن لـ BS2، Ni النقي وطلاءات المركب Ni-TiO₂
 61 الشكل 19.III بيانات توضح التناسب العكسي بين تيار التآكل (i_{corr}) وكمون التآكل (E_{corr})

مقدمة عامة

دراسة ظاهرة التآكل تدخل في مجال علوم المواد التي تستخدم كل من الكيمياء والفيزياء، حيث يمثل التآكل مشكلة صناعية مهمة لأنه يمكن أن يكون سبباً لحوادث خطيرة عقب تمزق جزء أو هيكل متآكل. من ناحية أخرى، يمثل التآكل تكلفة اقتصادية مهمة للغاية. في الواقع تشير التقديرات إلى أن كل ثانية تتلف 5 أطنان من الصلب في العالم بسبب التآكل، والذي يمثل ما يعادل 2 % من إجمالي الناتج العالمي [1]. مقاومة التآكل تتطلب جهوداً كبيرة، سواء كان ذلك بتعويض الآلات والمنشآت التالفة، أو الإنفاق على الحماية، زيادة على خطر تلوث البيئة. استعمل الإنسان لمقاومة التآكل طرق عديدة مثل الطلاء والواقيتين المهبطية والمصعدية واستعمال المثبطات.

في السنوات الأخيرة، تم استخدام الطلاء الكهربائي بكثرة لأنه يحتوي على مزايا معينة، فهو أكثر اقتصاداً من حيث المواد والمعدات، كما أنه سهل الاستخدام ويسمح استعمال أسطح كبيرة من الأشكال الهندسية المعقدة. فهو أيضاً تقنية قابلة للتكيف مع الصناعة. تمت دراسة التفرغ (الترسيب) الكهربائي للمعادن على ركائز مختلفة على نطاق واسع.

استخدمت المواد الفولاذية في مختلف القطاعات بسبب مقاومتها الميكانيكية الجيدة. إلا أن مقاومتها ضد التآكل ضعيفة بسبب عدم استقرارها التيرموديناميكي عند التعرض للوسط المحيط مثل درجة الحرارة العالية، الرطوبة ودرجة الحموضة المرتفعة [2]. لحماية الأسطح الفولاذية، توجد طرق كثيرة، منها استعمال طلاءات معدنية مثل Ni، Zn، Cu وطلاءات سبائك مثل Zn-Ni، Ni-Co الخ. وقد وُجد أن إدراج جسيمات بمقاس نانو ميكروني في طلاء يحسن مقاومة التآكل للفولاذ [3]. تعرف هذه الطلاءات باسم الطلاءات المركبة وتُظهر مقاومة تآكل أعلى مع تحسن في الصلادة، التزبييت وخواص التحفيز الضوئي. تعتمد هذه الخصائص أساساً على الوسائط التجريبية مثل كثافة التيار، pH، تركيز مكونات الحمام وأيضا على طبيعة الجسيمة [4].

وعليه فإن بحثنا يهدف إلى إعداد وتوصيف الطلاء المركب Ni-TiO₂ بتقنية التغليف (الترسيب) الكهروكيميائي فوق قطعة فولاذ لين (BS2) وتحديد تأثير كثافة التيار والتركيز، حيث تم استخدام أساليب للتوصيف منها: انعراج الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، الصلادة وطريقة الاستقطاب الديناميكي.

يتدرج هذا العمل ضمن ثلاث فصول، حيث سنتناول في:

- ◀ الفصل الأول مفاهيم أولية شاملة.
- ◀ الفصل الثاني نذكر فيه تقنيات تحضير الركييزة المستخدمة (الفولاذ) والجانب العملي.
- ◀ الفصل الثالث نتطرق فيه إلى دراسة النتائج ومناقشتها.

قائمة الجداول

الصفحة	الجدول
	الفصل الأول
	الجدول 1.I تقنيات اختبار الصلادة
	الفصل الثاني
23	الجدول 1.II مكونات الركيزة المستعملة (BS2)
39	الجدول 2.II جدول يوضح الأجهزة المستعملة نوعها
39	الجدول 3.II المركبات وتراكيز Ni النقي و المركب Ni-TiO ₂
41	
	الفصل الثالث
47	الجدول 1.III تأثير كثافة التيار على معامل التركيب النسبي (RTC) لكل اتجاه بلوري للطلاء Ni النقي
47	الجدول 2.III تأثير كثافة التيار على مقياس حبيبات Ni للطلاء Ni النقي
50	الجدول 3.III تأثير كثافة التيار على معامل التركيب النسبي (RTC) لكل اتجاه بلوري للطلاء Ni-TiO ₂
50	الجدول 4.III تأثير كثافة التيار على مقياس حبيبات Ni-TiO ₂ للطلاء Ni-TiO ₂
53	الجدول 5.III النسبة المئوية الوزنية والذرية للعناصر المكونة لطلاءات المركب Ni- 5 g TiO ₂ عند كثافات تيار مختلفة.
55	الجدول 6.III تأثير تركيز TiO ₂ على RTC لكل توجيه بلوري لطلاء Ni
55	الجدول 7.III تأثير كثافة التيار على مقياس Ni لطلاءات المركب Ni-TiO ₂
57	الجدول 8.III الصلادة المتوسطة بدلالة كثافة التيار لطلاء النيكل النقي
58	الجدول 9.III منحنى Hv بدلالة كثافة التيار المركب Ni-5g TiO ₂
60	الجدول 10.III E _{corr} (mV) و I _{corr} (μA) محسوبة من منحنيات الكمون الديناميكي للاستقطاب

I.1 مقدمة

تم استخدام طلاءات (coatings) أساسها Ni بشكل واسع في عديد من التطبيقات في شكل أحادي الطور (Ni وسبائك Ni) ومركبات (composites)/ مركبات قالب Ni النانوية بسبب خواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومة حت (wear)، وتآكل عاليتان. تم بحث العديد من التقنيات، مثل الرش الحراري والبلازما، ترسيب كيميائي للبخر (chemical vapor deposition)، ترسيب فيزيائي للبخر (physical vapor deposition)، سائل - هلام (sol-gel) والترسيب الكهربائي لإنشاء الطلاءات المركبة [5].

اكتسب الترسيب الكهروكيميائي من محاليل الإلكتروليت المائي أهمية جذابة وكتقنية إتقان السطح متعددة الجوانب. تعتبر هذه التقنية واحدة من التقنيات المتميزة لإنتاج المواد المركبة بسبب المزايا الرائعة، مثل البساطة، التكلفة المنخفضة، معدل الترسيب العالي، سمك منتظم، النقاوة العالية، المسامية المنخفضة، عدم وجود قيود على الشكل، سهولة التحكم في البنية المجهرية والتركيب الكيميائي للرواسب، ويمكن إجراؤها تحت الضغط الطبيعي ودرجة حرارة المحيط مع انخفاض التكلفة، معدلات ترسب عالية وتوزيع الجسيمات متجانس [6].

يتألف الترسيب الكهربائي لطلاءات مركبة لإنتاج مركبات قالب معدني من كهروليت، قالب معدني وجسيمات طور ثاني مشتتة. إدخال مجموعة متنوعة كبيرة من الجسيمات، مثل أكاسيد وكربيدات صلدة (SiO_2 ، Al_2O_3 ، TiO_2 ، CeO_2 ، SiC و WC)، ومواد التشحيم الصلبة (PTFE، الغرافيت و MoS_2)، وأنابيب نانوية متعددة الجدران للكربون، الجرافين والماس في قالب معدني توم استعمالها لتعزيز مدة الحياة، الأداء، مقاومة التآكل وصلادة طلاءات مركب القالب المعدني [7].

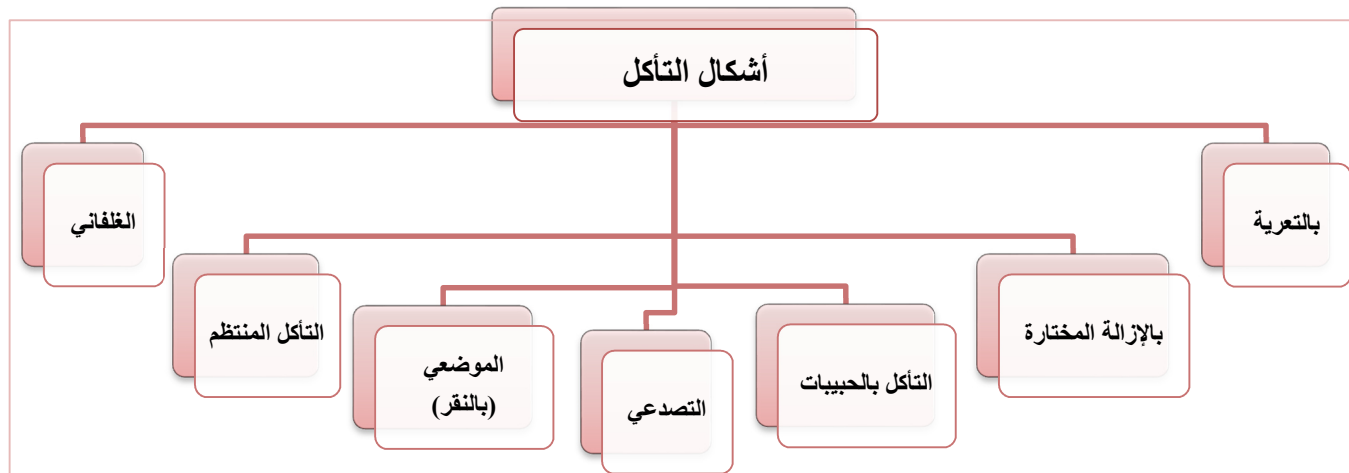
I.2 تعريف التآكل

التآكل هو تفاعل فيزيوكيميائي بين المعدن والوسط الذي يتعرض له، والذي يؤدي إلى تغيرات في خصائص المعدن وغالبا ما يسبب تدهورا وظيفيا للمعدن في حد ذاته وللوسط المحيط به أو للنظام التقني المكون من كلا العاملين.

عرف (K.E.HELDER) التآكل على أنه تفاعل بيني غير عكوس للمادة مع الوسط المحيط بها الذي يستلزم نقص المادة أو انحلال المادة المكونة للمحيط [8].

التآكل

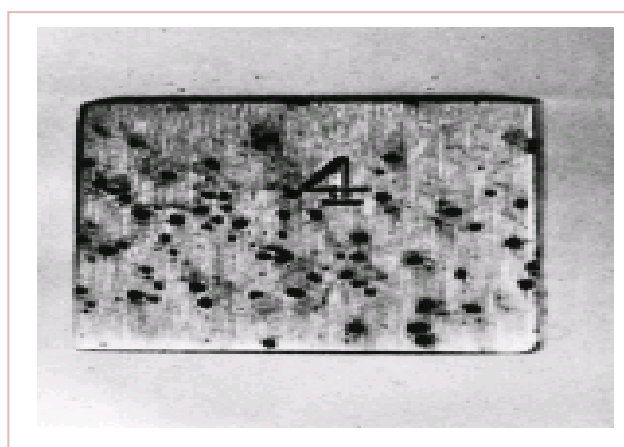
1.1.2 أشكال



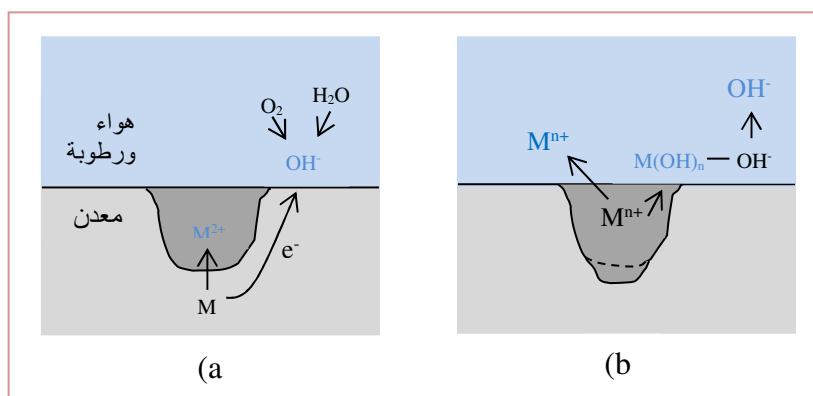
الشكل 1.I : مخطط أشكال التآكل

1.2.2 التآكل بالغرز

الغرز هو شكل آخر من أشكال هجوم تآكل موضعي إلى حد بعيد الذي تتشكل فيه غرز صغيرة أو نُقر. تخترق هذه الأخيرة عادة من أعلى سطح أفقي إلى أسفل في اتجاه عمودي تقريبا. إنه نوع غادر للغاية من التآكل، غالبًا لا يتم اكتشافه ومع ضياع قليل جدًا من المادة إلى أن يحدث الانهيار. مثال على تآكل بالغرز موضح في الشكل (2.I). من المحتمل أن تكون آلية الغرز هي نفس آلية تآكل شقي (صدعي) في تلك يحدث التآكسد داخل النقرة نفسها، مع إرجاع مكمل في السطح. أنه تم فرض أن الجاذبية تسبب في نمو الغرزات نحو الأسفل، ويصبح المحلول الموجود في طرف الغرزة أكثر تركيزًا وكثافة مع تقدم نمو الغرزة. قد تبدأ الغرزة بعيب سطح موضعي مثل الخدش أو اختلاف طفيف في التركيب. في الواقع، لوحظ أن العينات ذات الأسطح المصقولة تظهر مقاومة أكبر للتآكل. الفولاذ المقاوم للصدأ عرضة إلى حد ما لهذا النوع من التآكل؛ ومع ذلك، خلطها مع 2% Mo يعزز مقاومتها بشكل كبير [9].



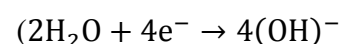
الشكل 2.I : التآكل بالغرز للوح من فولاذ 304 غير قابل للصدأ بواسطة محلول حمض الكلوريد.



الشكل 3.I : تآكل نظري (بالغرز) (تخطيطي).

إذا بدأ بأي نموذج لا انتظامي، تصبح البقعة المتآكلة مصعدية أكثر.

(a) - يمكن للإلكترونات أن تتحرك نحو الأكسجين المتاح والماء وفقا للمعادلة



(b) - يستمر التآكل في المنطقة الخالية من الأكسجين. تنتشر شوارد المعدن وشوارد الهيدروكسيل داخل الكهروليت أو تتحد لتشكل هيدروكسيديا (مثلا صدأ الحديد). تستمر الغرزة المعبأة بالنفاية بالتعمق بتآكل موضعي.

3.2.I خلايا التآكل الغلفاني (Galvanic Corrosion Cells)

يمكننا تصنيف أزواج التآكل، تسمى الخلايا الغلفانية، في ثلاث مجموعات منفصلة: (1) خلايا التركيب، (2) خلايا الإجهاد، و (3) خلايا التركيز.

يمكن أن تكون الخلايا الغلفانية مجهرية في البعد، لأن كل طور له تركيبه وبنيته خاصان به؛ لذلك، كل واحد يمتلك جهد مسراه الخاص. نتيجة لذلك، يمكن أن تنشأ خلايا غلفانية في خلايا ثنائية الطور عندما تتعرض تلك المعادن لكهروليت. على سبيل المثال، يُبرز البرليت (الشكل 3.I) الكريبيد لأن الكريبيد كان مصعدا في الكهروليت المستخدم في التنميش الكيميائي (محلول التنميش الكيميائي هو 4% nital الكريبيدات داكنة لأن منتج تفاعل التآكل يبقى على السطح. كمونات مسريي الفريت والكريبيد قريبة من بعضهما بما فيه الكفاية بحيث، كهروليتات أخرى، قد يتم تبديل أدوارها الكاثودية والأنودية) [10].



الشكل 4.I : خلايا التآكل الغلفاني

I.4.2. العوامل المؤدية إلى التآكل بالغرغز

إن التآكل بالتنقيير هو على الأرجح الأكثر كلفة من أي نوع آخر من أنواع التآكل، وذلك بسبب صعوبة التنبؤ به قبل حدوثه وتعذر قياسه، واختلاف عمق النقرات التي كثيراً ما تكون مغطاة بنواتج التآكل والمواد الأخرى، وعدم ظهور النقرات إلا في المراحل المتقدمة منه. هناك عدة عوامل تؤدي إلى التآكل بالتنقيير منها ما يأتي:

✚ وجود المعدن في السوائل الراكدة وخاصة تلك التي يزداد فيها تركيز الشوائب مثل حالات التكتيف والتبخير.

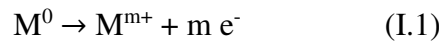
✚ المعادن المغمورة في التربة تعاني من التآكل بالتنقيير لعدة أسباب منها اختلاف التهوية أو وجود المركبات الكبريتية.

✚ تراكم الترسبات والمواد العضوية والطحالب والفطريات على الهياكل المعدنية يساعد على نشوء خلايا موضعية بسبب اختلاف التهوية) وتحفز التآكل بالتنقيير للمعدن.

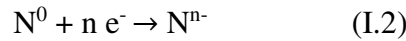
✚ تعتبر المعادن المغطاة بغشاء سالب (Passive Film) مثل الصلب المقاوم للتآكل أكثر عرضة للتآكل بالتنقيير من المعادن الأخرى [11].

I.3 تفاعلات التآكل

التآكل هو عملية تلف تدريجي (deterioration) لسطح المعادن والمواد ذات الصلة. يحدث التغيير بواسطة المعدن، M، فاقدًا إلكترونات ويصبح أيونًا موجبًا:



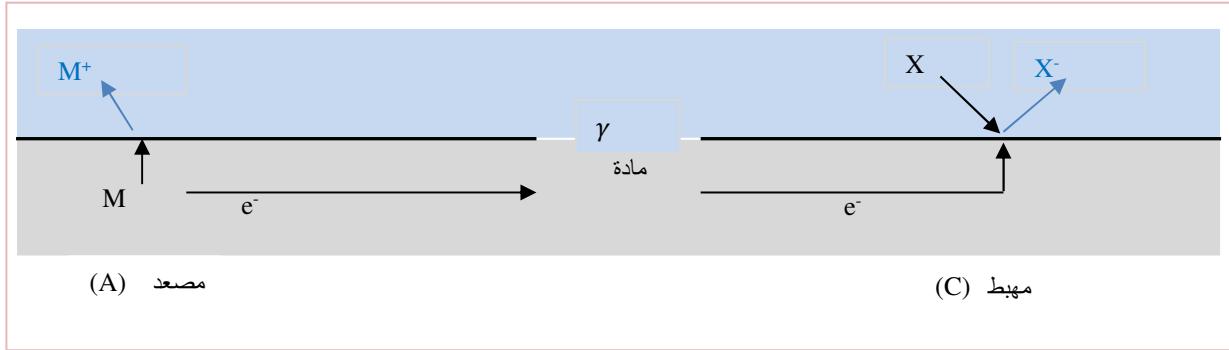
لكي يستمر التفاعل، يجب إزالة كل من الإلكترونات وأيونات المعادن (وإلا، يصبح التفاعل العكسي مهمًا ويتحقق التوازن). تُكتسب الإلكترونات بواسطة عنصر غير معدني، N، أو أيونات معدنية أخرى، M⁺:



أيونات المعادن للمعادلة (I.1) إما تذوب في الكهروليت المحيط، أو تتحد مع أيونات غير معدنية لتشكيل راسب سطح.

يبين الشكل (5.I) تفاعل التآكل بشكل تخطيطي. يُسمى موقع تفاعل فقدان-إلكترون (تأكسد) الأنود (المصعد). تفاعل اكتساب-إلكترون (إرجاع) يسمى الكاتود (المهبط). يمكن أن يستمر التفاعلان في مكانين متجاورين، كما في الشكل (5.I)، أو يمكن فصلهما بمسافة معتبرة، بشرط أن يكون بينهما توصيل

كهربائي منخفض المقاومة (لتحويل إلكترونات). مع ذلك، يجب أن يحدث التفاعل في آن واحد إذا كان التآكل ليستم [10].



الشكل 5.I: رسم تخطيطي للتآكل

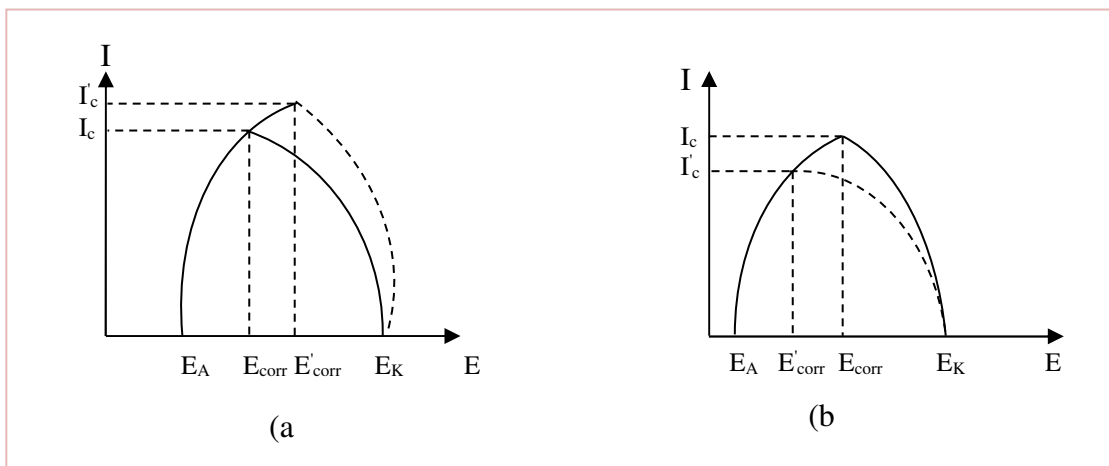
في المهبط (C) معادلة: $(X + e^- \rightarrow X^-)$

في المصعد (A) معادلة: $M^0 \rightarrow M^{m+} + m e^-$

المادة (عموما معدن) يجب أن يوفر مسارا كهربائيا مستمرا بين المهبط والمصعد. المحيط (البيئة) (عموما كهروليت سائل) يستقبل نتاج التآكل ويمد (يزود) المهبط بالمادة المتفاعلة (reactant).

I.4 قياس شدة تيار التآكل

إن انتقال كمون انحلال معدن نحو قيم موجبة لا يعني أن المعدن أصبح أكثر مقاومة للتآكل [12]. أنظر (الشكل 6.I).



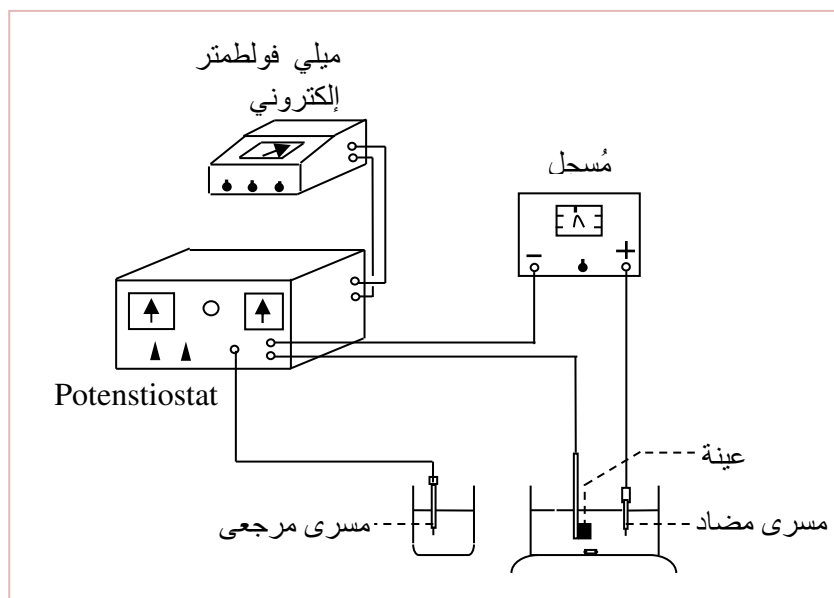
الشكل 6.I: منحنيات الشدة - الكمون (الجهد)

- المنحنى (a): إن كمون التآكل تغير نحو قيم موجبة (أصبح نفيسا أكثر $E'_{corr} > E_{corr}$) لكن ازدادت شدة تيار التآكل ($I'_c > I_c$).
- المنحنى (b): رغم أن كمون التآكل تغير نحو قيم سالبة (أصبح نفيسا بشكل أقل $E'_{corr} < E_{corr}$) إلا أن شدة تيار التآكل تتناقص ($I'_c < I_c$).

إذن معرفة تغير كمون التآكل غير كافية لتعيين الاتجاه الذي يتم فيه تقدم ظاهرة التآكل وبالتالي إنه من الضروري قياس بالتوازي قيمة شدة تيار التآكل.

1.4.I. منحنيات شدة تيار - كمون :

تعطي هذه المنحنيات تغير شدة التيار التي تسري بين مسرى الدراسة ومسرى البلايتين بدلالة الكمون المفروض على مستوى الدراسة المعلم بالنسبة لمسرى مرجعي، [12] أنظر (الشكل 7.I).



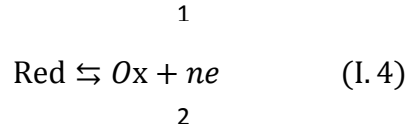
الشكل 7.I : مخطط تركيب الكمون الحركي (potentiocinétique)

Potenstioat: يُعطي الكمون المفروض على معدن. يتغير خطيا بدلالة الزمن.

يكون المعدن في بداية التجربة مهبط الخلية ثم يصبح الكمون المطبق عليه موجبا أكثر فأكثر، وانطلاقا من كمون ما يكون المعدن مصعد الخلية، أنظر الشكل (7.I).

1- معدن لم تتم مهاجمته

نفرض أن المعدن المستعمل لا يُهاجم من طرف الكاشف (المحلول) الذي يحوي نظاما أكسيدو-إرجاعيا:



1: تفاعل إرجاع

2: تفاعل أكسدة

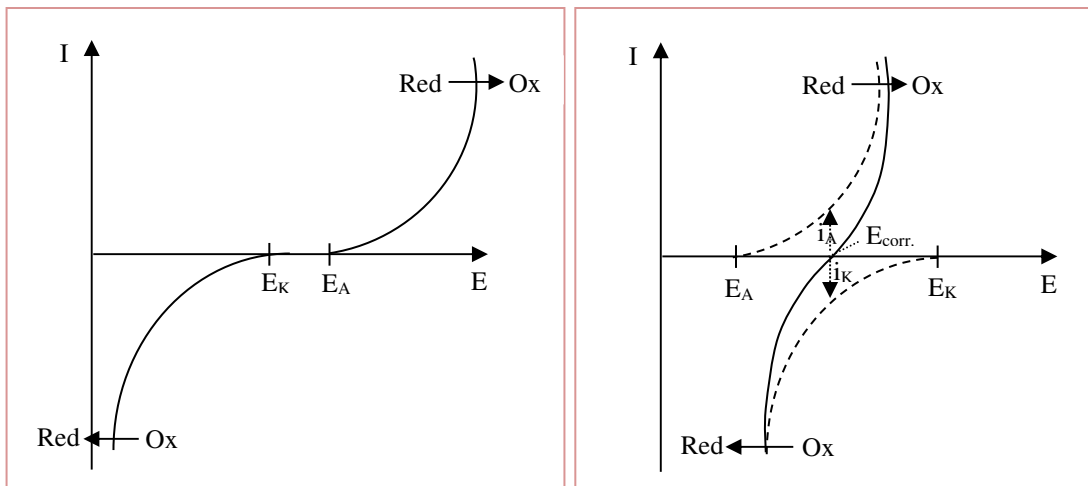
- غياب التيار المفروض: يحدث بين المعدن والكاشف تبادل في الإلكترونات وفي الأخير التبادل في الاتجاه 1 يساوي التبادل في الاتجاه 2، أي $I + (-I) = 0$.

إذن يأخذ المسرى بالنسبة للكاشف كمونا معرفا بعلاقة Nerst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})} \quad (I.5)$$

Ox و Red: فعاليات المؤكسد والمرجع.

- حضور التيار المفروض (ممد من طرف الـ potentiostat): أي نفرض كمونا يختلف عن E على المسرى. يمكن رسم المنحني $I = f(E)$ مهبط والمنحني $I = f(E)$ مصعد، ويسمى المنحنيان الأوليان المهبطي والمصعدي ويقبلان محور الكمونات كخط مقارب، أنظر الشكل (9.I).



الشكل 9.I : منحنيات أولية عندما

$$.E_A > E_K$$

الشكل 8.I : منحني إجمالي شدة - كمون

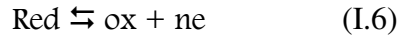
$$.E_A < E_K$$

في حالة الشكل (8.I) ، $E_A < E_K$ ، يمكن أن يتدخل التفاعل في نفس الوقت. المنحنى الإجمالي هو مجموع المنحنيات الأولية.

في النقطة E التي من أجلها $I = 0$ ، يكون $|i_K| = |i_A|$.

2- معدن قابل للتآكل

نضيف في هذه الحالة للمعادلات:

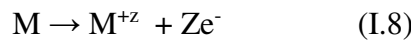


المعادلات الموافقة للاتزان:



Z: تكافؤ المعدن المتآكل

إذا غيرنا، بواسطة الـ potentiostat، الكمون المطبق على معدن مدروس (حضور التيار المفروض)، نتحصل كما في الحالة السابقة على المنحنيات الأولية:



و



كل واحد يملك عتبة كمون E_A و E_K معرفة كالسابق.

بتغيير الكمون المطبق (المفروض) باستمرار على المسرى من المجال المهبطي حتى المجال المصعدي، نتحصل على منحنى إجمالي أين يرتبط شكله بالموضع النسبي للمنحنيات الأولية الأربعة.



و



في الحقيقة، يمكن إهمال التفاعلين $\text{M}^{z+} + \text{Ze}^- \rightarrow \text{M}$ و $\text{Red} \rightarrow \text{ox} + ne$ ونعتبر التفاعلين الأولين (I.10) و (I.11) إذا كان المحلول لا يحوي إلا حدا أدنى من الشوارد M^{z+} ومن النوع Red (هي الحالة الغالبة).

نميز حالتين :

⚡ إذا كان E_K (تفاعل (I.11) $E_A >$ (تفاعل (I.10) E_A) لا يهاجم المعدن ما دام الكمون المطبق على المسرى محصور بين E_A و E_K .

⚡ بالمقابل إذا كان $E_A < E_K$ ، هناك تآكل المسرى من أجل كمون $E : E > E_A$.

(أ) الإستقطابية

الإستقطابية هي التغير بين كمون المسرى في وجود التيار والكمون في غياب التيار ويعبر عنها بالعلاقة التالية [13]:

$$\eta = E - E_{i=0} \quad (I.12)$$

ويعرف فرق الجهد η على أنه :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (I.13)$$

(ب) مختلف نماذج الاستقطاب

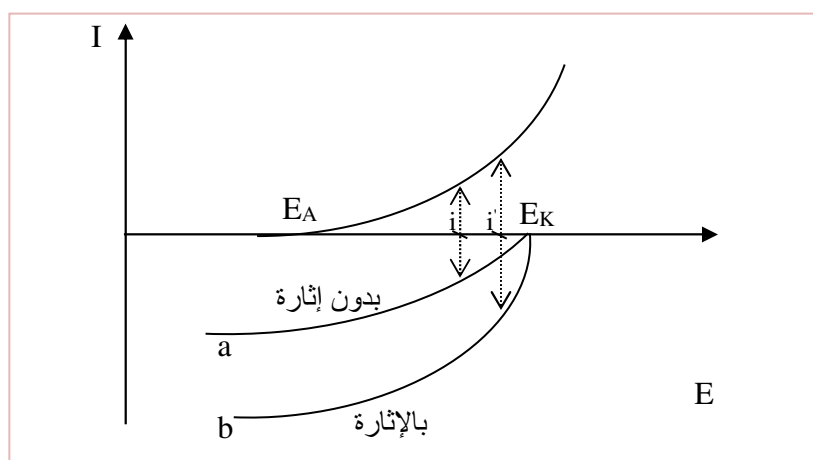
توجد ثلاثة نماذج أساسية للاستقطاب :

❖ استقطاب بالمقاومة

ناتج عن تشكيل فلم جامد (أوكسيد) أو غازي (هيدروجين أو أوكسجين ممتز مثلا) على سطح المسرى. يقدم هذا الفلم مقاومة إضافية لمرور التيار وبالتالي تكون شدة تيار التآكل ضعيفة أكثر. على الخصوص يُمتز الهيدروجين الذري أو الجزيئي الناتج عن إرجاع الشوارد H^+ بسهولة على سطح المهابط التي يستقطبها بقوة. في بعض الحالات يمكن أن يُوقف الهجوم على المعدن.

❖ استقطاب التركيز

قيمة حدية حساسة جدا للتحريك (للإثارة) الشكل (10.I).



الشكل 10.I : منحنى شدة- كمون في حالة استقطاب تركيز

- يبين المنحنى a (استقطاب التركيز المهبطي) أنه يمكن إعطاء مباشرة شدة تيار التآكل بترتيب مسطحة الانتشار.

- عندما يُحرك المحلول تكون شدة تيار التآكل أكثر ارتفاعا ($i^0 > i$) (المنحنى b).

- يسمح الشكل (10.I) بأن نبين دور الأكسجين المزدوج كمسرّع أو مبطئ للتآكل.

- عند غمس عينتين من الحديد في محلولين بنفس الملح أحدهما فقير من الأوكسجين المذاب، والآخر غني بالأوكسجين المذاب، سيهاجم الثانية بسرعة أكبر ($i^0 > i$).

- بالمقابل، إذا وصلنا، من جهة، بين المسريين بناقل كهربائي، و، من جهة أخرى، المحلولين بواسطة جسر سائل، فإن المسرى المغموس في المحلول الأكثر فقرا من الأوكسجين المذاب هو المصعد، إذن مُهاجم، لأنه ذو كمون تآكل الأكثر سلبا.

❖ استقطاب التنشيط :

يوافق هذا الاستقطاب تغيرات الطاقة الحرة للسطح البيئي معدن- محلول مرتبطة بمرور ذرات المعدن إلى حالة شاردة أو بالعكس. غالبا هي التي تتدخل في ظواهر التآكل.

تعطي علاقة Tafel

$$\eta = a + b \log I \quad (I.14)$$

η : كمون فوقي.

I: الشدة المتغيرة للتيار المفروض.

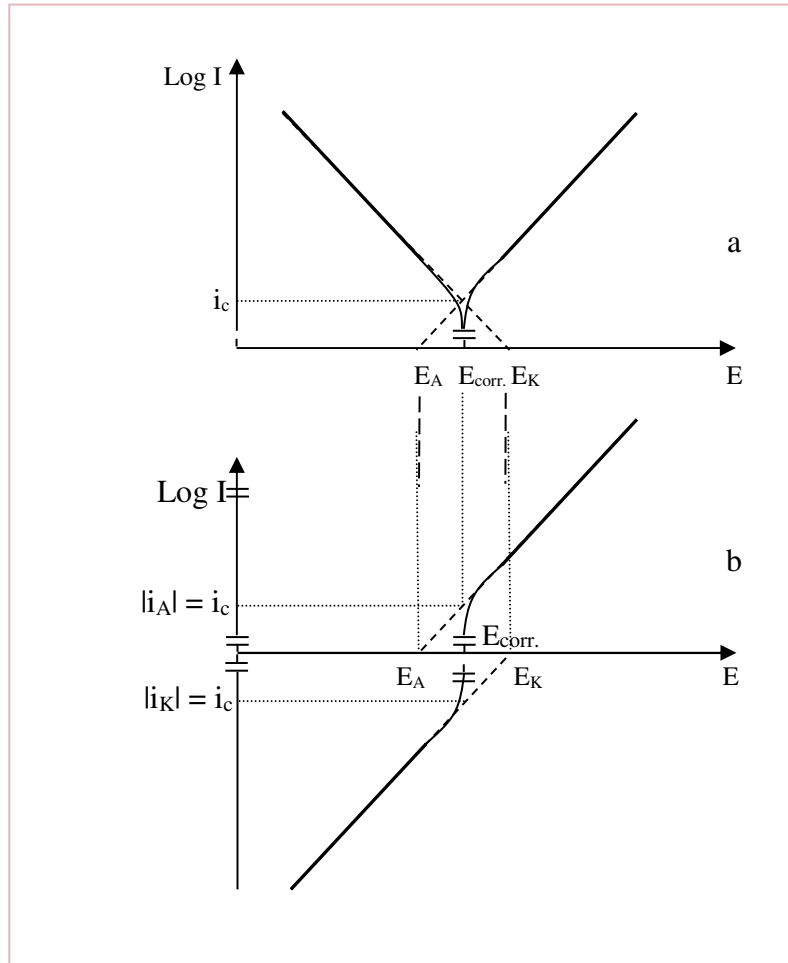
العلاقة صالحة من أجل تدخل تفاعل أولي واحد فقط، أي:

- من أجل $E > E_K$ في حالة استقطاب مصعدي.
- من أجل $E < E_K$ في حالة استقطاب مهبطي.

3- تعيين شدة تيار التآكل

إذا رسمنا المنحنى الإجمالي بأخذ $\log I$ بدلالة E ، نحصل على مستقيم، مهبطي أو مصعدي، وذلك حسب الحالة عندما يتدخل تفاعل وحيد مهبطي أو مصعدي.

يمكن تعيين شدة تيار التآكل، إذا رسمنا المنحنى $\log I = f(E)$ بالاستكمال بالاستقراء مستقيم Tafel، المهبطي أو المصعدي أو الاثنين معا حتى كمون التآكل E_{corr} ، انظر الشكل (11.I).



الشكل 11.I : تعيين شدة تيار التآكل

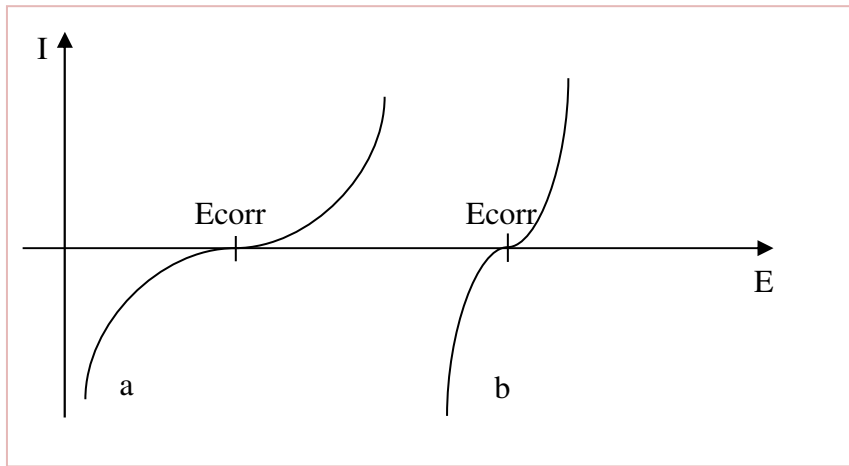
يبين الشكل (11.I) كيف يمكن انجاز البناء بيانيا بطريقتين مختلفتين. في حالة الشكل a(11.I) تم رسم تناظر المنطقة المهبطية للمنحنى شدة- كمون بالنسبة لمحور الكمونات.

4- طريقة الحصول على المنحنيات شدة- كمون :

يمكن أن تُرسم المنحنيات بطريقتين أساسيتين

- تغيير الكمون المطبق على معدن الدراسة بواسطة الـ potentiostat و، لكل قيمة كمون تُسجل شدة التيار التي تسري بين المعدن ومسرى مضاد من البلاتين (طريقة كمون و حركي). تستعمل عندما يوافق تغير كبير في E تغيرا طفيفا في I (الشكل (a)(12.I)).

- تغيير شدة التيار التي تسري بين المسريين ويُسجل تغير الكمون المأخوذ من طرف المعدن (طريقة شدة تيار و حركية). تستعمل عندما توافق قيمة صغيرة لـ E تغيرا كبيرا في I (الشكل (b)(12.I)).



الشكل 12.I : مختلف نماذج منحنيات شدة - كمون

5- تعيين شدة تيار التآكل بواسطة طريقة مقاومة الاستقطاب

هذه الطريقة تقدم فائدة إدخال منحنى الاستقطاب عند الجوار المباشر لكمون تآكل المعدن، في المنطقة أين يكون هذا المنحنى خطيا. إذا كانت القياسات منجزة عند $\pm 10 \text{ mV}$ حول كمون التآكل، نبين أنه:

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta I} = \frac{1}{2.3} \frac{\beta_a \beta_c}{i_c \beta_a + \beta_c} \quad (\text{I.15})$$

β_c و β_a تمثل أميال لمستقيمات Tafel المصعدية والمهبطية. الميل $\frac{\Delta\eta}{\Delta I}$ للجزء الخطي لمنحنى الاستقطاب يمكن تحديده تجريبيا. إن للميل أبعاد المقاومة، وهذا ما يفسر أخذ الطريقة لهذا الاسم. كلما كانت قيمة $\frac{\Delta\eta}{\Delta I}$ كبيرة كلما كانت شدة التيار i_c ضعيفة.

لا تحتاج هذه الطريقة إلى تحديد الأميال β_c و β_a . بينما، عندما لا تكون الدقة ضرورية، يمكن أخذ القيم من المراجع. الأهمية الأساسية لهذه الطريقة تكمن في أنها تسمح بالحصول على عدد كبير من القياسات

وبسرعة والمقارنة بينها وبين قيم شدة تيار التآكل عندما يُغير عامل، مثلا حالة سطح معدن، أو تركيب كاشف بإضافة مانع (مثبط) التآكل.

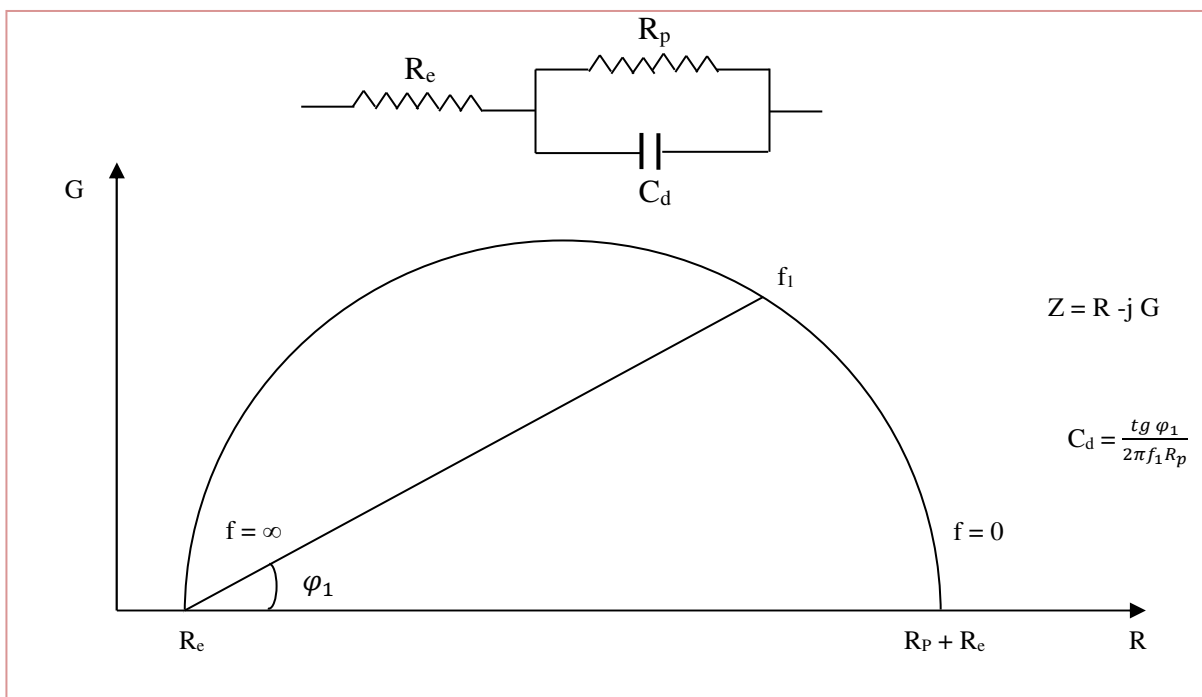
6- استعمال قياسات الممانعة

طريقة أخرى لدراسة العمليات الكهروكيميائية والتآكل مؤسّسة على قياس ممانعة مسرى. تعتمد هذه الطريقة على المبدأ الآتي.

بترابك جهد متناوب بسعة صغيرة وتواتر f واستقطاب مستمر لمسرى، نلاحظ تغيرا في تيار ناتج عن التغير في الجهد (الكمون) متغير الطور بالنسبة لهذا الأخير. النسبة $\frac{\Delta V}{\Delta I}$ تسمى الممانعة Z ، مقدار مركب طويلته، عكسا لشبكة كهربائية صرفية، يمكن أن تتعلق بالتواتر حسب الآليات التفاعلية المستعملة عند التواتر المدروس. نتيجة هذه القياسات، منجزة بطريقة Lissajoux أو بمساعدة محلل دالة تحول، تُترجم بالرسم، عند جهد (كمون) معطى، لمخطط ممانعة أين في الفواصل والتراتب مآخوذ على الترتيب الأجزاء الحقيقية والتخيلية لـ Z عند تواترات مختلفة.

مخططات الممانعة المسجلة في مجال واسع من التواترات (10^{-3} إلى 10^5 Hz) هي بالأخص مفيدة من أجل فصل عملية التفاعليات التسلسلية أو المتوازية التي لها أزمنة استرخاء مختلفة. هكذا، الممانعة الكهروكيميائية الإجمالية يمكن أن تحوي مركبات كثيرة مرتبطة، مثلا، بعملية الانتشار (ممانعة انتشار Z_d)، و / أو لتحويل شحنة (ممانعة فارادية Z_f)، و / أو للإمتزاز. تسمح طريقة الممانعة أحيانا لتثبيت أو لإلغاء صلاحية النماذج التفاعلية المقترحة.

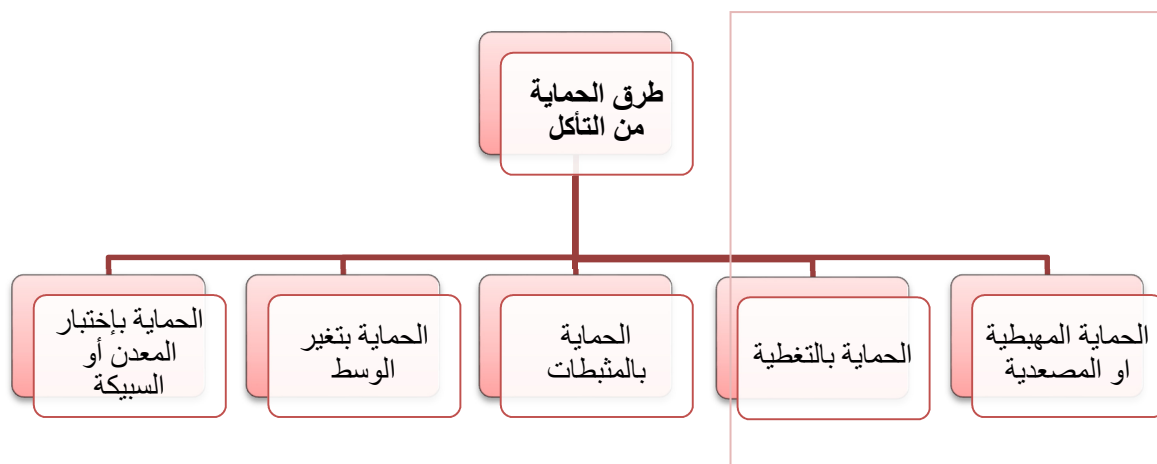
تطبيق آخر لمخططات الممانعة هو تعيين مقاومة الكهروليت (R_e)، مقاومة الاستقطاب (R_p)، سعة الطبقة المضاعفة (C_d)، مثلما يبين الشكل المبسط في الشكل (13.I)، التمثيلي لممانعة نظرية لمسرى ومخططها [12].



الشكل 13.I : رسم نظري لمخطط ممانعة

I.5 طرق الحماية من التآكل

هناك عدة طرق وأساليب مختلفة للحماية أو التقليل من التآكل نلخص أهمها في المخطط الموالي:



الشكل 14.I : مخطط طرق الحماية من التآكل

1.5. I. الحماية بالتغطية باستعمال الطلاء

هناك عدة أنواع من التغطيات التي تستخدم لعزل المعدن عن الوسط الأكال كتقنية التغطية بالطلاء، وهذه الأخيرة تقلل من معدل التآكل. رغم اختلاف أنواع الطلاء من حيث التركيب إلا أنها غالباً ما تكون في وسط عضوي عبارة عن زيت قابل للجفاف أو راتنجات صناعية يعلق بها اللون مثل أكسيد التيتانيوم TiO_2 وكبريتيد الانتيموان SbS [14].

2.5. I. تقنيات توضع الطلاءات

يمكن تصنيف الطلاءات المختلفة انطلاقاً من الطبيعة الفيزيائية للأنواع المرسبة، رواسب الذرات، الجزيئات أو الأيونات تشمل هذه الفئة الطرائق الأساسية التالية:

- رواسب فيزيائية للبخار (يرمز لها PVD من Physical Vapor Deposition)؛
- رواسب كيميائية للبخار (يرمز لها CVD من Chemical Vapor Deposition)؛
- رواسب كهروكيميائية.
- رواسب جسيمات صلبة أو سائلة.

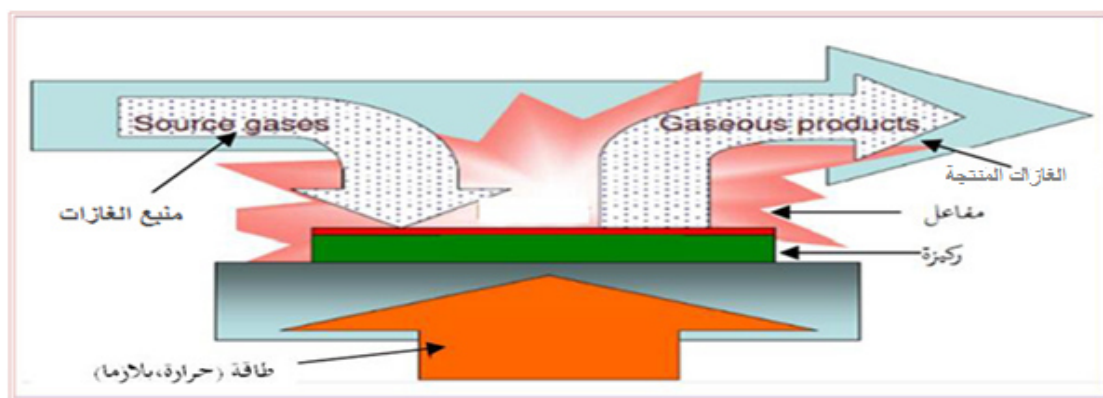
تشمل هذه الفئة جميع أنواع طرائق الرواسب بواسطة قذف حراري التي يمكن أن نضيف إليها التصفيح وإعادة الشحن باللحام

1.2.5.I. الطرق الكيميائية:**1.1.2.5.I. الترسيب الكيميائي للبخار (CVD)**

هي عملية كيميائية تستخدم لإنتاج مواد صلبة عالية الأداء وعالية النقاوة. وغالباً ما يكون لهذه العملية تطبيقات في مجال أشباه الموصلات وإنتاج الطبقات الرقيقة ولتحضير الأنابيب النانوية الكربونية.

تجري في عملية الترسيب الكيميائي للبخار تعريض الركازة (substrate) إلى مركب أو عدة مركبات طليعية متطايرة والتي تتفاعل و/أو تتفكك على سطح الركازة لتعطي المادة المرغوبة. يصاحب العملية نشوء منتجات ثانوية، والتي تُزال من حجرة التفاعل بواسطة تدفق تيار غازي.

يعتمد مبدأ الترسيب الكيميائي للبخار على تشكل طبقة صلبة من الطور الغازي نتيجة تفاعل كيميائي على سطح الركازة الساخن. من الشروط الواجب توافرها أن تكون المواد المكونة للطبقة المراد وضعها ذات تطايرية عالية.



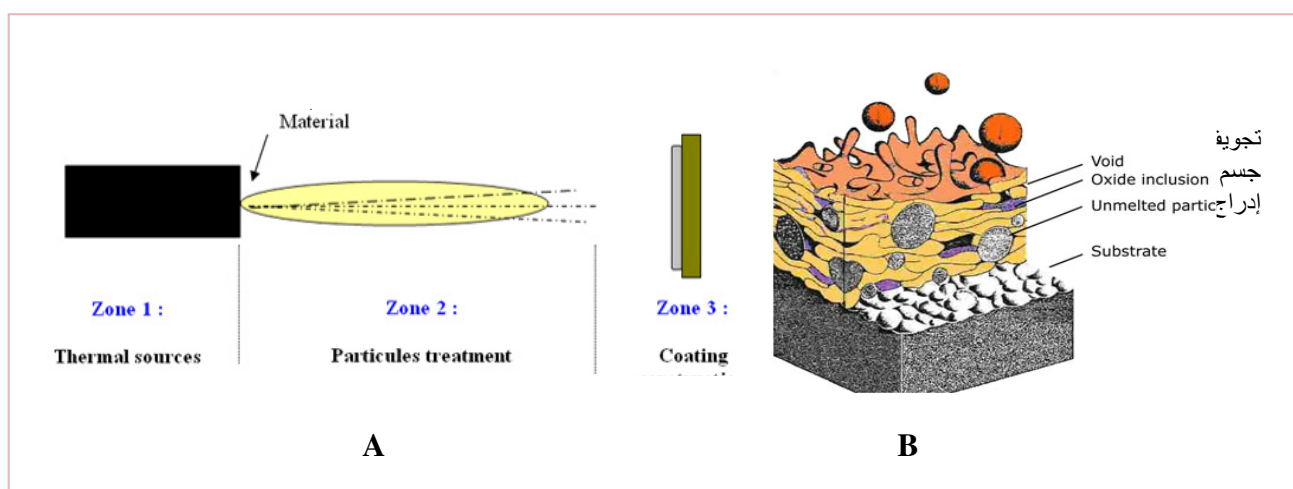
الشكل 15.I : مبدأ تقنية CVD

2.1.2.5.I. عملية الرش (الرد) الحراري

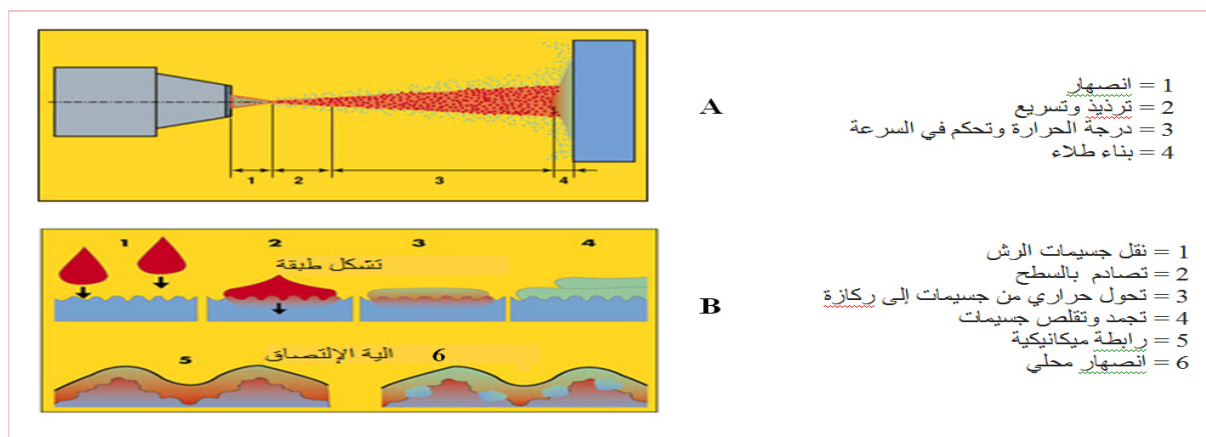
تعتمد جميع عمليات الرش (الرد) الحراري على نفس مبدأ تسخين مادة مخزون التغذية (مسحوق أو سلك) وتسريعها إلى سرعة عالية و ثم السماح للجسيمات بضرب (باصطدام ب) سطح الركازة الشكل (16.I). سئشوه بعدئذ الجسيمات وتتجمد على الركازة. ميزة مألوفة لكل الطلاءات بالرش الحراري هي بنيتها العدسية أو بنيتها الحبيبية الصفيحية (الرقائقية) الناتجة عن التجمد السريع لكريات صغيرة، تسطحت من ضرب سطح بارد بسرعات عالية. يتشكل الطلاء عندما تترسب ملايين الجسيمات فوق بعضها البعض. يتم ثني هذه الجسيمات بواسطة الركازة إما عن طريق الانحناء الميكانيكي أو المعدني.

3.1.2.5.I. عملية رش البلازما

تستخدم عملية رش البلازما قوسا كهربائيا DC لتوليد غاز بلازما مؤين بدرجة حرارة عالية، الذي يعمل كمصدر للحرارة بالرش. يتم إجراء مادة الطلاء، في شكل مسحوق، في تيار غاز حامل داخل نفث البلازما أين يتم تسخينها ودفعها نحو الركازة.



الشكل 16.I : رسم تخطيطي للطلاء باستعمال الرش



الشكل 17.I : رسم تخطيطي للطلاء باستعمال الرش الحراري بشكل مفصل للحالتين A و B

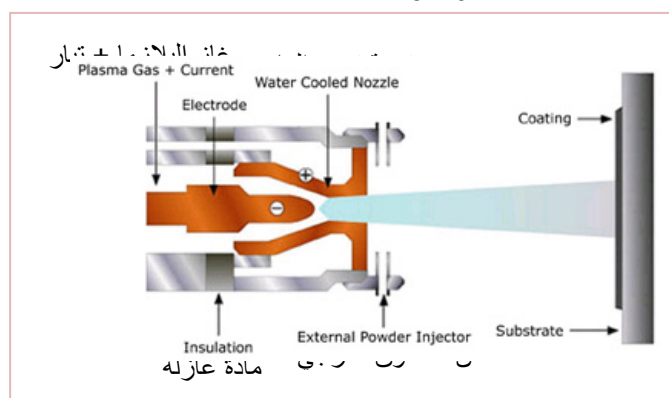
بسبب ارتفاع درجة الحرارة ($15000\text{ }^{\circ}\text{C}$) والطاقة الحرارية العالية لنفث البلازما، يمكن رش مواد بدرجات حرارة انصهار عالية.

تشمل مدفعة رش البلازما مصعد Cu ومهبط W، وكلاهما مبرد بالماء. يتدفق غاز البلازما (الأرجون، النيتروجين، الهيدروجين، الهيليوم) حول المهبط وعبر المصعد المشكل كفوهة (كفتحة) ضيقة.

يشار إلى البلازما عن طريق تفريغ الجهد العالي الذي يسبب تأينا موضعيا ومسار موصل لقوس التيار المستمر (DC) ليتشكل بين المهبط والمصعد. تتسبب مقاومة التسخين للقوس في وصول الغاز إلى درجات حرارة قصوى تنفصل وتتأين لتشكيل البلازما. يخرج البلازما من فوهة (فتحة) المصعد كلهب بلازما حر أو متعادل (بلازما لا يحمل تيارا كهربائيا).

ينتج رش البلازما طلاءً عالي الجودة من خلال مزيج من درجات الحرارة المرتفعة ومصادر الحرارة العالية الطاقة والسرعة العالية نسبياً، والتي تتراوح من 200 إلى 300 m/s.

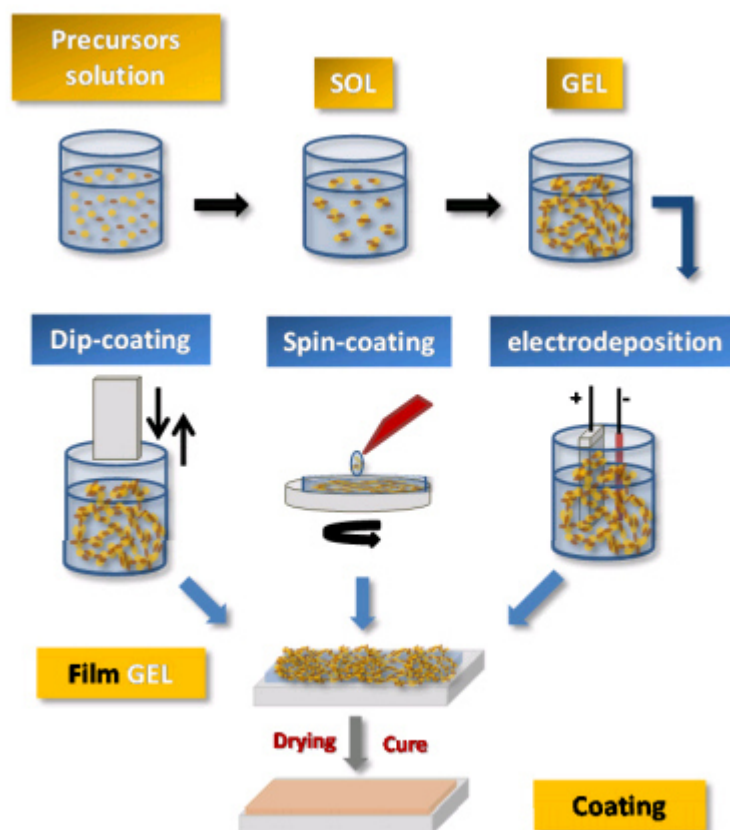
يتمتع رش البلازما بميزة أنه يستطيع رش مواد بدرجات حرارة عالية جداً مثل المعادن المقاومة للحرارة مثل W والسيراميك مثل Zr . احتمالاً طلاءات رذاذ البلازما تُحسب لمجال واسع من طلاءات رذاذ حراري وتطبيقات وتجعل هذه العملية الأكثر تنوعاً.



الشكل 18.I : مخطط توضيحي لعملية رش البلازما

4.1.2.5.I. تقنية سائل - هلام (sol-gel):

يتم أولاً اختيار المركبات الكيميائية، المعروفة باسم سوابق (precursors) (الشكل 19.I) التي تتحد مشكّلة هذا sol.



الشكل 19.I : أمثلة على طرق المعالجة للحصول على طلاءات sol-gel [15].

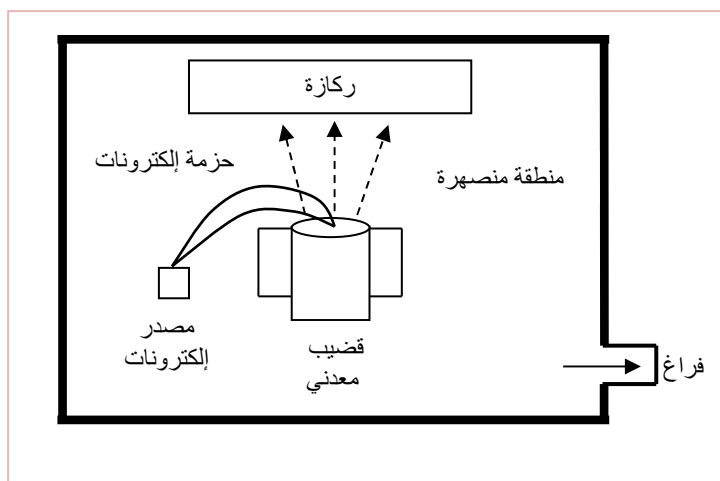
المصطلح يعين تعليقا مستقرا جزيئات غروية داخل سائل [16,17]. بما أن sol عبارة عن سائل، إذن يمكن صبه في قالب، أو تطبيقه على سطح باستخدام تقنيات تشكيل مختلفة، مثل الرش على سطح، غمس أو برم بواسطة مجموعة من الفوهات الدوارة (الشكل 19.I). لبلوغ الهلام، يجب السماح للتحويلات الكيميائية للـ sol في الـ gel أن تتم حتى تتشكل شبكة فريدة و مترابطة فيما بينها، محاطة فقط بجدران الحاوية وكتلة المزيج التفاعلي. هناك خطوة أخرى في تقنية sol-gel هي التجفيف، وهي خطوة مهمة للغاية. في كثير من الحالات، يحتاج الـ gel الجاف إلى مزيد من المعالجة الحرارية ليتم تكثيفه [18].

2.2.5.I. الطرق الفيزيائية:

1.2.2.5.I. الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD)

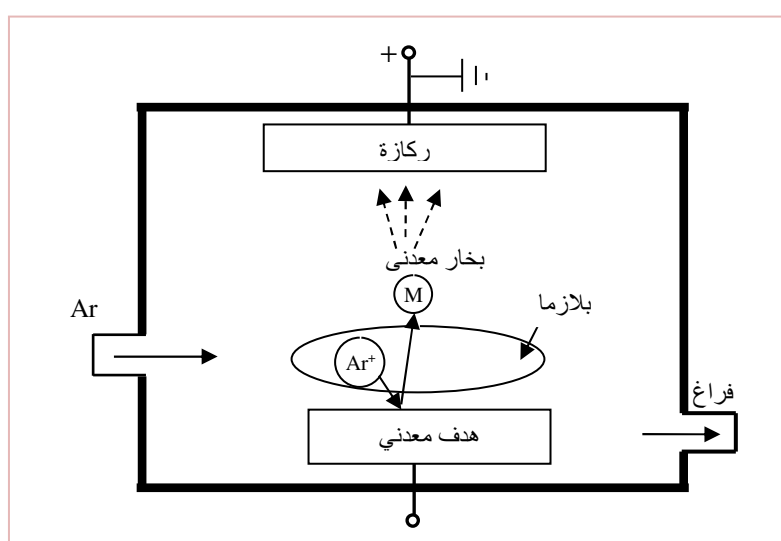
يتم الحصول على الأنواع التي سترسب بواسطة " طريقة فيزيائية ":

- بواسطة تبخر حراري فراغي لمادة صلبة يتكثف بخارها على الركازة (substrate)، (الشكل 20.I)؛



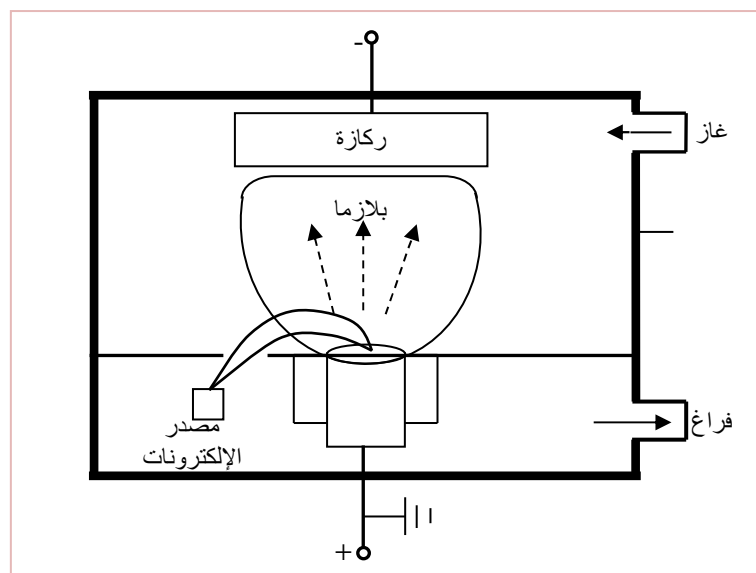
الشكل 20.I : PVD بواسطة التبخر الحراري

- عن طريق رذاذ مهبطي فراغي لمادة المصدر مقصوفة بواسطة الأيونات الموجبة لبلازما غازي نادر مثل الأرجون، Ar؛ الذرات المنزوعة من المصدر تتكثف لاحقاً على الركازة (الشكل 21.I).



الشكل 21.I : PVD بواسطة رذاذ مهبطي

- عن طريق الترسيب الشاردي حيث يتم الحصول على النوع المراد ترسيبه عن طريق تبخر حراري تحت فراغ و يتكثف على الركازة في بلازما غازي نادر (Ar)، مما يحسن من نوعيات الراسب مثل الالتصاق (الشكل 22.I)



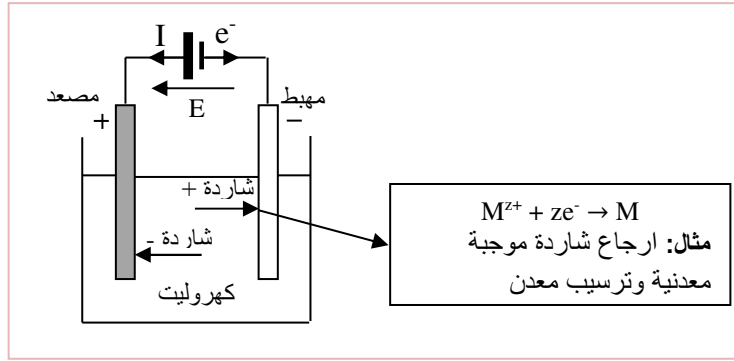
الشكل 22.I : PVD بواسطة ترسيب شاردي

3.2.5.I. الطلاءات الكهروكيميائية:

تنتج العمليات الكهروكيميائية طلاءات من إلكتروليت (كهروليت) مائي أو عضوي أو إلكتروليت منصهر. إنه في كثير من الحالات يمكن إجراء المعالجة عند درجة حرارة الغرفة وعند الضغط الجوي وهو ما يجعل هذه الطرق جذابة.

الرواسب الأكثر شيوعاً هي معادن نقية وسبائك معدنية ومواد مركبة. أدى إدخال تقنيات جديدة مثل استخدام التيارات النابضة ومباشرة عمل طرق التحكم على الإنترنت أدت إلى زيادة بشكل معتبر عدد الطلاءات مطبقة على أي نوع من الركازة.

تُنجز الرواسب الكهروكيميائية في خلية التحليل الكهربائي، القطعة التي ستعالج تشكل المهبط في تلامس مع ماذا؟ ليحدث الإرجاع (الشكل 23.I).



الشكل I.23 : خلية الترسيب الكهروكيميائي

- يتم التعبير عن الجهد E عبر الخلية التي يمر بها تيار شدته I بالعلاقة:

$$E(I) = [|\varepsilon_A + \eta_A(I)| - |\varepsilon_C + \eta_C(I)|] = RI \quad (I.16)$$

ε_A : الكمون المصعدي.

ε_C : الكمون المهبطي.

- التوترات الفائقة (surtensions) هي مجموع المساهمات العديدة، على سبيل المثال من أجل توتر فائق مهبطي:

$$\eta_C = \eta_C^{\text{act.}} + \eta_C^{\text{conc.}} + \eta_C^{\text{cris.}} \quad (I.17)$$

- تُعطي علاقة Tafel التوتر الفائق للتنشيط.

- يرتبط التوتر الفائق للتركيز بنقل الأنواع النشطة للمحلول باتجاه المسرى من خلال طبقة هيدروديناميكية سمكها δ ، الذي يفرض كثافة تيار حدية:

$$i_{\text{lim}} = \frac{96485 zDC_{\text{sol}}}{(1-\tau)\delta} \quad (I.18)$$

(D و τ : معامل الانتشار وعدد النقل.)

- التوتر الفائق للتبلر مرفق بالصعوبات الطاقوية التي تواجهها عمليات الإنتاش والنمو. وجود بعض المواد، حتى بكميات صغيرة، يمكن أن يزيد بها بشكل معتبر.

- كمية المادة المترسبة في مهبط بعد زمن t تُعطى بواسطة علاقة Faraday:

$$m = \frac{M}{96485 z} It \quad (I.19)$$

تكون صالحة إذا تم إرجاع نوع واحد فقط. عندما يتم إرجاع عدة أنواع في آن واحد، كل واحد "يستهلك" جزء من إجمالي كمية الكهرباء. مردود التيار من أجل نوع معطى هو نسبة الكتلة الفعالة المترسبة إلى الكتلة النظرية المترسبة إذا حدثت وحدها [19].

6.1 الصلادة:

خاصية ميكانيكية تُعبّر عن مقاومة مادة لتشوّه بلاستيكي محلي (مثلا، ثلم، أخدود صغير). تم ابتكار نظام كمي لتأشير الصلادة يسمى سلم Mohs [من 1 للطلق (talc: سيليكات المغنيزيوم الطبيعية وهي مادة لينّة) إلى 10 للماس].

المبدأ: دخول مثقب (باعج) بقوة في سطح مادة بالتحكم في شروط الحمل وسرعة التطبيق. يُقاس عمق أو بُعد الثلم الناتج ويُنسب إلى عدد الصلادة؛ المادة أكثر ليونة، الثلم أكبر وأعمق وعدد تأشير الصلادة أقل.

تُستعمل اختبارات الصلادة كثيرا من أي اختبار ميكانيكي آخر لهذه الأسباب:

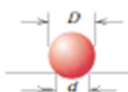

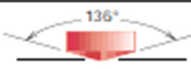

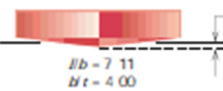

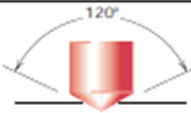
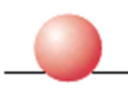


1- بسيطة – بسعر منخفض: عموما، ليس من الضروري استعمال عينة خاصة وأجهزة الاختبار أقل ثمنا نسبيا.

2- الاختبار غير هدام: العينة لا تنقطع ولا تتشوّه كثيرا، التشوّه الوحيد هو الثلم الصغير.

3- تُقدّر الخواص الميكانيكية الأخرى من معطيات الصلادة وبالأخص المقاومة للشد.

إن أهم تقنيات اختبار الصلادة ملخصة في الجدول الآتي [9]:

الجدول 1.1: تقنيات اختبار الصلادة

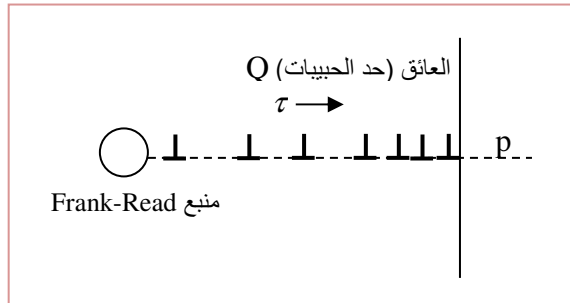
Test	Indenter	Shape of Indentation		Load	Formula for Hardness Number ^a
		Side View	Top View		
Brinell	10-mm sphere of steel or tungsten carbide			P	$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
Vickers microhardness	Diamond pyramid			P	$HV = 1.854P/d_1^2$
Knoop microhardness	Diamond pyramid			P	$HK = 14.2P/l^2$
Rockwell and Superficial Rockwell	{ Diamond cone { 1/8, 1/4, 1/2 in. diameter steel spheres	 	 	60 kg } 100 kg } Rockwell 150 kg } 15 kg } 30 kg } Superficial Rockwell 45 kg }	

1.6.I. التكديس (pile-up)

تحت تأثير τ (إجهاد قص) يُصدر منبع Frank-Read سلسلة من الحلقات في مستوى الانزلاق P. إن وجود عائق (حد الحبيبات، طور أجنبي، ...) يعارض مرور هذه الانخلاعات الصادرة وبالتالي تتكدس في مقابل هذا الحاجز (العائق). يوجد هذا التكديس فقط تحت تأثير τ (لأن الانخلاعات هنا تتنافر). إن الإجهاد المطبق على العائق يساوي $n\tau$ أين n عدد انخلاعات التكديس (هناك مفعول تركيز الإجهادات الناظمية والقص) ونتيجة لهذا التكديس في:

- المعدن المتعدد البلورات، أين تلعب حدود الحبيبات دور العائق، يسمح الإجهاد $n\tau$ بإحداث الانزلاق في الحبيبة المجاورة.

- يمكن للإجهادات في مقدمة التكديس أن تبلغ المقاومة النظرية عند انقطاع البلور وبالتالي تبدأ التشققات المجهرية التي هي بداية انقطاع المعدن [20].



الشكل 24.I : التكديس (تخطيطي)

2.6.I. التقسية بحد الحبيبة (Grain boundary hardening)

* نعرف أن حدود الحبيبات تعمل كحواجز فيزيائية للانخلاعات المرسلّة من طرف منبع تحت تأثير σ (أو τ)، فتتكدس عليها دون تجاوزها في الوهلة الأولى. تتنافر هذه الانخلاعات فيما بينها حيث تُدفع إلى الأمام بـ σ وتُوقف بـ σ_{gb}

(gb: grain boundary). يتشكل تكديس طوله L يحوي n انخلاعا. كل واحد منها يخضع لقوة وحدة الطول $F = \sigma b$ (شعاع Burgers b). إذا كان التكديس ينتقل في مجموعته بـ dx ، العمل المقدم هو: $nFdx = n\sigma bdx$ ويساوي إلى العمل المنفّذ من طرف انخلاع الرأس وليكن $\sigma^* bdx$: $\sigma^* = n\sigma$ رأس التكديس إذن: $\sigma^* = n\sigma$ حيث يتصرف التكديس كمرکز إجهاد (stress raiser).

* σ : يسمح للانخلاعات لأن تجتاز الحد عندما يكون مساويا لـ σ_{gb} أو إحداث عن بعد، منبع في الحبيبة المجاورة، بانتشار إذن للتشوه.

نقبل أن طول التكديس يتناسب مع العدد n للانخلاعات التي تكونه ويتناسب عكسيا مع الإجهاد الذي يضغطه σ . $L: L = C^{te} n / \sigma$. إن الإجهاد الذي سيطبق للتغلب على "مقاومة" الحد هو:

لدينا :

$$\sigma^* = \sigma_{gb} = n\sigma \rightarrow \sigma = \frac{\sigma_{gb}}{n} \propto \frac{\sigma_{gb}}{L\sigma} \rightarrow \sigma \propto L^{-1/2} \propto \Phi^{-1/2} \quad (I.20)$$

إذا أضفنا لهذا الإجهاد، الإجهاد الضروري لانزلاق الانخلاعات في بلور أحادي وليكن σ_0 (على الأقل يساوي σ_{PN} (PN: Piers Nabarro)، حد المرونة (إجهاد الخضوع σ_y) لمتعدد البلورات يأخذ الشكل:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K\Phi^{-1/2} \quad (I.21)$$

قانون Hall et Petch ، يصف على العموم النتائج التجريبية. أنظر الشكل (25.I) .

K = ثابت: مرفق بسهولة عملية منابع الانخلاعات.

σ_0 : قياس المقاومة الذاتية للمادة لحركة الانخلاع.

ϕ : قطر الحبيبة المتوسط.

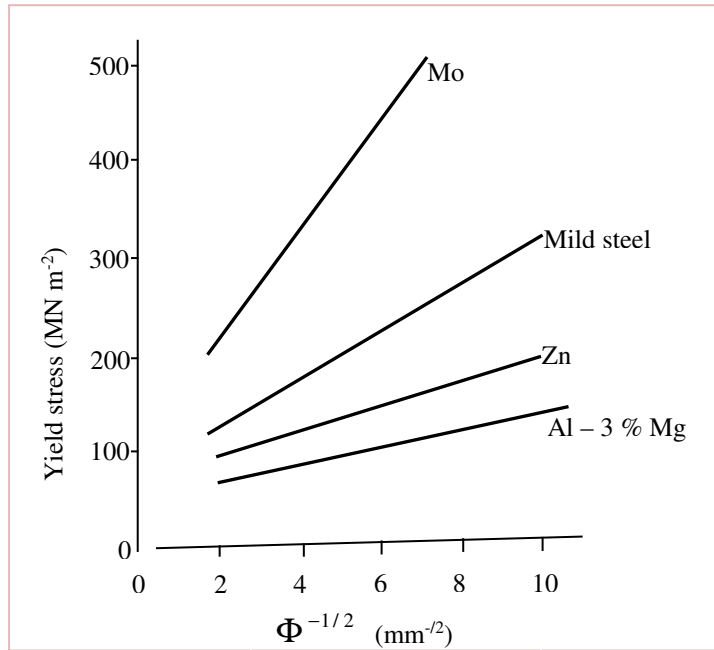
يعبر هذا القانون بوضوح على ما يلي: أن متعدد البلورات بحبيبات دقيقة أقسى من متعدد بلورات بحبيبات كبيرة أو بالأحرى من البلور الأحادي.

σ_i هو قياس للمقاومة الذاتية للمادة لحركة الانخلاع، بينما يرتبط k_y بسهولة تشغيل مصادر الانخلاعات. يوضح الشكل (25.I) أن العلاقة الخطية بين إجهاد الخضوع $\Phi^{-1/2}$ و يتم الحصول عليها لمجموعة متنوعة من المعادن وفقاً لهذه العبارة.

3.6.I التقسية بالتشتت (Dispersion hardening)

تتكون العديد من المواد من طورين أو أكثر وغالبًا ما يكون أحد الأطوار في شكل جسيمات صغيرة موزعة في كل مكان من المادة. يزيد وجود تشتت جسيمات صغيرة من مقاومة المادة بكمية والتي ترتبط بجزء حجم ومقاس الجسيمات، وإذن بالمسافة بين الجسيمات S_p . يوضح (الشكل (a) 27.I) انخلاعاً يقترب من صف من الجسيمات [21]. إذا لم يتمكن الانخلاع من قطع الجسيمات، فيجب أن ينحني بينهما والإجهاد الأقصى المطلوب لذلك هو عندما يكون نصف قطر الانحناء $R = S_p/2$ (الشكل (b) 27.I) وبالتالي، باستخدام المعادلة :

$$\sigma_0 = \frac{T}{bR} = \frac{Gb}{R} \quad (I.22)$$



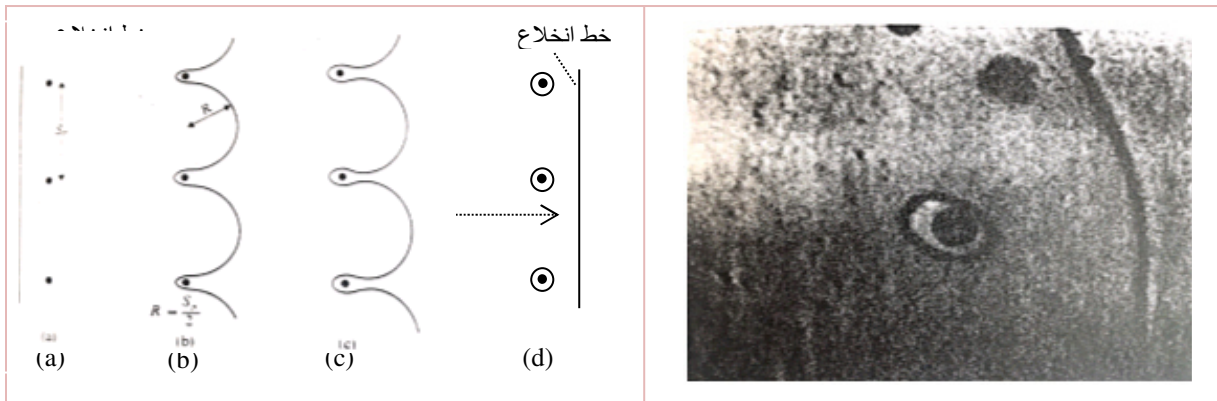
الشكل 25.I : تأثير مقاس حبيبية على إجهاد خضوع (yield stress)

الإجهاد المطلوب هو

$$\tau = \frac{Gb}{R} = \frac{2Gb}{s_p} \quad (I.23)$$

يحدث تتالي النتائج الموضحة في الشكلين (27.I (c)) و (27.I (d)) عند إجهادات أقل من $2Gb/s_p$ ، وبالتالي فإن الانخلاع يتجاوز الجسيمات تاركًا حلقات حولها. هذه العملية من الانحناء فوق الجسيمات وترك حلقة تسمى آلية Orowan. الشكل (26.I) عبارة عن صورة مجهرية إلكترونية من النحاس المشوه تحتوي على جسيمات من سيليكيا المشتتة وحلقة انخلاع حول جسيم السيليكيا في مركز الصورة المجهرية.

تشنت SiO_2 (السيليكيا) في Cu (النحاس) الناتج عن تأكسد داخلي (الشكل 26.I). يتم إنتاج Al_2O_3 (الألومينا) مشتتة في Ag (الفضة) بهذه الطريقة وغالبًا يستخدم للتلامس في المعدات الكهربائية. طريقة أخرى شائعة لتشكيل تشنت هي عن طريق المعالجة الحرارية لمحلول صلب (جامد) شبه مستقر بحيث يترسب الطور الثاني. هذا يسمى التقسية بالترسيب (precipitation hardening).

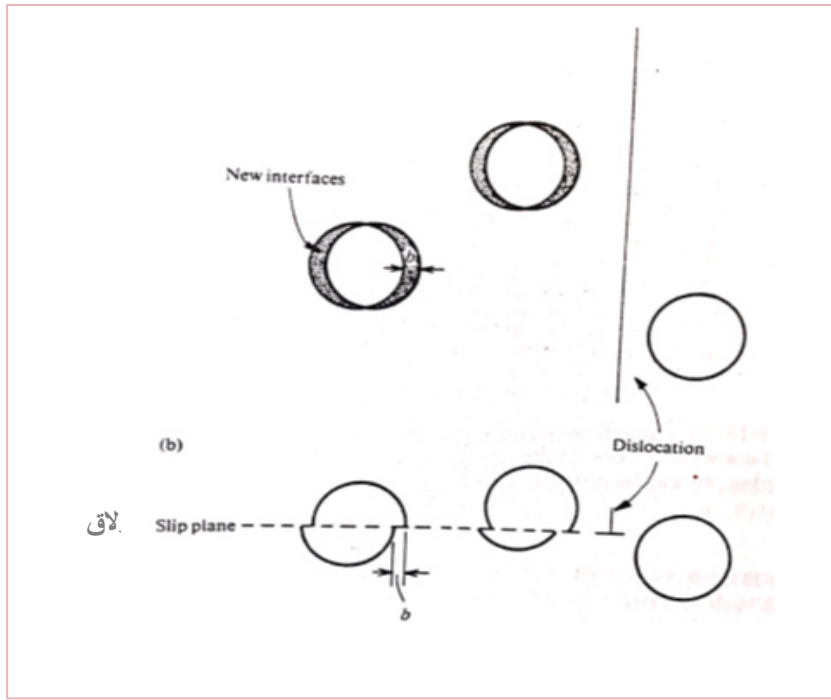


الشكل 27.I : تتالي المراحل (events) عندما ينحني انخلاع مرورا بجسيمات بواسطة آلية Orowan.

الشكل 26.I : صورة مجهرية إلكترونية لنحاس مشوه يحوي تشنت جسيمات السيليكيا.

في حالة أنظمة مقساة بالترسيب، قد تكون الجسيمات شبه مستقرة ويمكن أن يكون لها سطح بيني متناسق مع القالب. يقال إن السطح البيني متناسق عندما يكون هناك تطابق عند السطح البيني لمستويات البلور في القالب مع تلك الموجودة في الراسب. قد تكون الرواسب شبه المستقرة عبارة عن مجموعات (تراكمات) صغيرة تحتوي على حوالي 100 ذرة مذاب فقط أو قد تحتوي على بنية بلورية ناشئة مختلفة عن تلك للقالب. يتم قطع كلا النوعين من الجسيمات عن طريق الانخلاعات بدلا من الانخلاعات المنحنية المجاوزة للجسيمات بواسطة آلية Orowan. يمكن أن يعطي تقطيع الجسيمات تقسية معتبرة وقد ثبت أن

هناك عدة آليات مختلفة تساهم في التقسية. نذكر آليتين فقط لإظهار المبادئ العامة. أولاً، يمكن أن يؤدي السطح البيني المتناسق إلى تشوهات مرنة في القالب لأن المسافات بين المستويات a_m و a_p ليست متماثلة تماماً. تتفاعل الانخلاعات مع هذه التشوهات المرنة، والمعروفة باسم التشوهات المتناسقة، بطريقة مشابهة (ولكن بقوة أكبر) لتشوهات المرنة حول ذرة ذائبة. تم توضيح المساهمة الثانية في (الشكل 28.I) ، والذي يوضح أن سطوح القالب - الراسب الجديدة تنتج عندما تقطع الجسيمات. هناك طاقة لكل وحدة مساحة مرتبطة بهذه السطوح وبالتالي هناك حاجة إلى عمل إضافي، أي إجهاد أعلى، لتحريك الانخلاع [21].



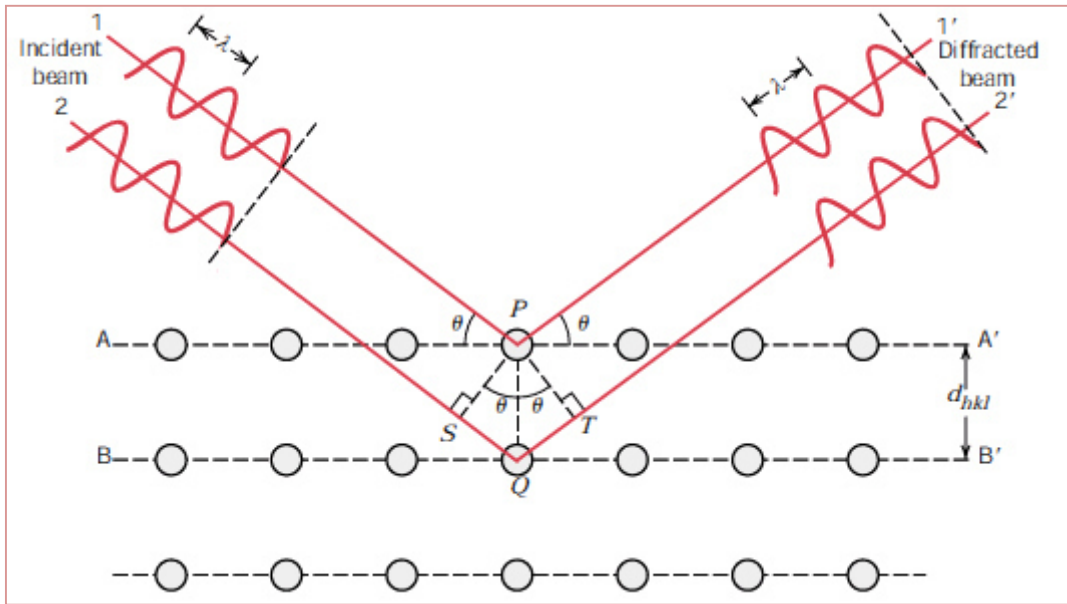
الشكل 28.I : مخطط يُوضح تشكيل سطوح بينية جديدة قالب - راسب عندما تُقطع جسيمات بواسطة انخلاع. (a) منظر مستوي لمستوي الانزلاق، (b) منظر جانبي لمستوي الانزلاق.

7.I انعراج أشعة X وقانون Bragg:

تاريخيا الكثير من فهمنا فيما يتعلق بالترتيبات الذرية والجزيئية في المواد الصلبة نتجت عن أبحاث انعراج الأشعة السينية. علاوة على ذلك، الأشعة السينية لا تزال مهمة جدا في تطوير مواد جديدة. لمحة موجزة عن ظاهرة الانعراج وكيف، باستخدام الأشعة السينية، المسافات بين المستويات الذرية والبنى البلورية تُستنتج سعطى الآن.

أشعة X هي شكل من أشكال الإشعاع الكهرومغناطيسي بطاقات عالية وأطوال الموجة قصيرة. أطوال موجية من رتبة التباعد الذري للمواد الصلبة. عندما تصطدم حزمة من أشعة X بمادة جامدة، جزء من هذه الحزمة تشتتها الإلكترونات، المرفقة بكل ذرة أو شاردة التي توجد في مسار الحزمة، في كل الاتجاهات [9].

إن الشروط الضرورية لانعراج أشعة X بواسطة تنظيم دوري للذرات، بالاستعانة الشكل (29.I) .



الشكل 29.I : انعراج أشعة X بواسطة مستويات من الذرات (A -A' و B -B').

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (I.24)$$

أو

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (I.25)$$

الشرط الثاني هو قانون Bragg.

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

λ : طول موجة أشعة X.

θ : زاوية الانعراج.

d_{hkl} : المسافة بين المستويات الذرية و (hkl) هي قرائن Miller لهذه المستويات. مثلاً، من أجل بنى بلورية لها تناظر مكعبي.

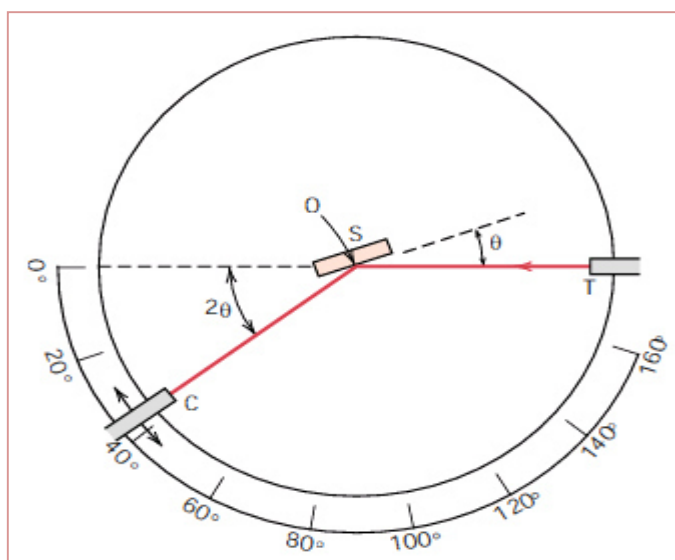
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (I.26)$$

أين a هو ثابت البنية المكعبة. توجد علاقات مماثلة لهذه العلاقة، لكن أكثر تعقيداً، من أجل الأنظمة البلورية الست الأخرى.

1.7.I تقنيات الانعراج:

تقنية الانعراج المألوفة تستخدم عينة من مسحوق أو بليرات متعددة متكونة من جسيمات كثيرة دقيقة وموجهة عشوائياً (لضمان الانعراج من كل مجموعة المستويات البلورية) والتي تتعرض لأشعة X أحادية اللون.

مقياس الانعراج هو جهاز يستخدم لتعيين الزوايا التي يحدث عندها الانعراج من أجل عينات مسحوق؛ مثلت ميزاته بشكل تخطيطي في الشكل (30.I).



الشكل 30.I : رسم تخطيطي لمقياس انعراج أشعة X، T.

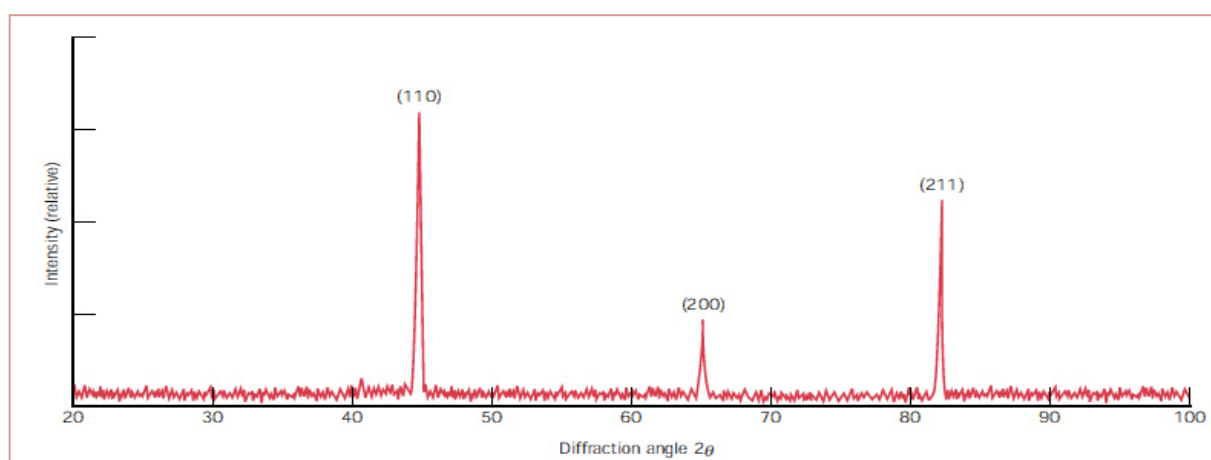
X: منبع أشعة .

S: عينة.

C: كاشف.

O: المحور الذي يدور حوله الكاشف والعينة.

أثناء تحرك العداد بسرعة زاوية ثابتة، يرسم مسجل شدة الشعاع المنعرج أليا (التي يتحكم فيها العداد) كدالة لـ 2θ ؛ تُسمى زاوية الانعراج، التي تقاس تجريبيا. يُظهر الشكل (31.I) مخطط انعراج لعينة متعددة البلورات من الحديد. شدة العالية القمم تنتج عندما يكون شرط انعراج Bragg محققا عن طريق مجموعة من المستويات البلورية. تم إعطاء قرائن هذه القمم في الشكل.



الشكل 31.I : مخطط انعراج من أجل حديد α متعدد بلورات

1.II. مقدمة

في هذا الفصل، سنكشف عن تقنية الطلاء الكهربائي و ظاهرة الترسيب المشترك، ومن ثم بعض مفاهيم تقنيات تحضير الركيعة المستخدمة (BS2)، لحمايتها بتقنية الترسيب الكهربائي بالمركب $Ni-TiO_2$.

2.II. إعداد سطح

تعريف

معالجة سطح هي عملية ميكانيكية، كيميائية، كهروكيميائية أو فيزيائية لها كنتيجة تعديل مظهر أو وظيفة سطح المواد من أجل تكييفها مع ظروف الاستخدام المحددة. يتميز نشاط المعالجة السطحية بتعديل سطحي لحالة سطح القطع المراد معالجته. يمكن الحصول على هذا التعديل بوسائل كيميائية. لكن هذه الطرائق تولد أيضًا تلوثًا مائيًا كبيرًا محملاً بمعادن. أهداف المعالجة السطحية متعددة [22]:

- ❖ الحماية ضد التآكل.
- ❖ الديكور (تلوين، راسب لامع، وما إلى ذلك).
- ❖ التقنيات (تسميد بالفوسفات).
- ❖ ميكانيكية (غمس في الكروم الصلب، تنكيل كيميائي: طلي كيميائي بطبقة من النيكل).

1.2.II. الصقل

في سلسلة عمليات إعداد السطح، يُعد الصقل أساسًا عملية إتقان (finition)، تهدف إلى [22]:

- ✚ تقليل من الخشونة (الحرشة).
- ✚ تقليل من طوبولوجيا السطح عن طريق إزالة العيوب السطحية التي تبرزها عملية القشر (décapage) مثل:

- التشققات المجهرية.
- المسامات.
- المواد الدخيلة.

1.1.2.II. الصقل الميكانيكي

يُنتج الصقل الميكانيكي سطحًا مُقوَّبًا لا بلوريا تحت تأثير ضغط ودرجات حرارة موضعية مرتفعة. يتم التعامل مع كل ركيزة بشريط كاشط محدد تماما، ثم يتم صقله بمعجون صَنْفَرَة مطبق على أقراص من قماش، مما يسمح بإزالة الآثار الخفيفة والحصول على صقل مُتقن عالي الجودة. تُنجز هذه العمليات بشكل أقل شيوعًا لأن تقنيات الإنتاج الحديثة تسمح بإنتاج مركبات مُصنعة ذات جودة أعلى مما كانت عليه في الماضي، أو استخدام مواد بديلة، مثل المواد البلاستيكية، التي يمكن تشكيلها (قولبتها) بدقة. من أجل المعالجة باليد لكميات كبيرة من قطع تصنيع، عادة يكون العمل بالشريط الكاشط والصقل أليان [22].

2.1.2.II. الصقل الكهروليتي والكيميائي

بالإضافة إلى العمليات الميكانيكية، تُستخدم المعالجات الكهروكيميائية والكيميائية للحصول على أسطح ناعمة ولامعة. على الرغم من أن وظيفتها في القطاع متشابهة، إلا أن مبدأ تنفيذ الصقل مختلف تمامًا. بينما يُنتج الصقل الميكانيكي سطحًا لا بلوريا مُقوَّبًا تحت تأثير الضغط العالي ودرجات حرارة موضعية مرتفعة، فإن الصقل الكيميائي والصقل الكهروليتي يعتبران علاجين انتقائيين للذوبان يتم فيه إذابة النقاط العالية من السطح الخشن بشكل أسرع من المنخفضة. المزايا الأساسية لهذه الطرق هي [22]:

- ✚ أن يكون سلوكها مشابهًا لسلوك طرائق الأكسدة (anodisation) والترسيب الكهروليتي، يمكن استخدامها معًا على نفس خط (سلسلة) الإنتاج، مخفضًا بشكل معتبر من حجم التركيب ومبسطة الضوابط (التحكمات)، مع استبدال غالبًا طريقة الصقل الميكانيكي بأكملها؛
- ✚ أنها مكيّفة للمعالجة بلا تعبئة (en vrac) وتكاليف العمالة منخفضة بشكل كبير، خاصة بالنسبة للمكونات غير المكيّفة لآلات الصقل الآلية؛
- ✚ يتم تنظيف السطح وبالتالي يوفر التصاق أفضل للرواسب، بالإضافة إلى مقاومة عالية ضد للتآكل؛
- ✚ غالبًا تكون قدرة الانعكاس واللون بجودة ولا تميل إلى الصمود.

3.II. تنظيف السطوح

يمثل التنظيف مرحلة في سلسلة من التحولات التي تعطي للسطح المعالج حالة ضرورية وكافية لضمان جودة المرحلة التالية وبهذه الطريقة حتى لمنتج تام.

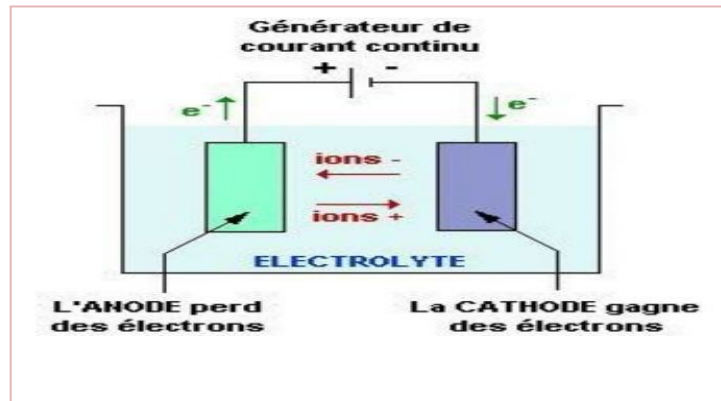
1.3.II. إزالة الشحم

تمارس إزالة الشحم إلى درجة ما في صناعة تحويل معادن (بعد تصنيع أو تشويبه على البارد أو على الساخن، قبل وبعد المعالجات الحرارية، قبل اللحام أو لحام بواسطة معدن آخر - نشر ...) أم في ورشة

معالجات سطح بالمعنى الدقيق (قبل غلفنة (طلاء بالتوتيا في محلول الكتروليتي)، رواسب معدنية، طلي بالمينا (émailage)، تحويلات كيميائية أو الكتروليتية). تطبيقات أخرى أكثر هامشية مثل التنظيف قبل الإصلاح أو تجميع (تركيب) القطع الإلكترونية أو الكهروكيميائية قد تتطلب أيضاً هذه المرحلة [23].

1.1.3.II. إزالة الشحم الكتروليتيا

تختص الطريقة بتنظيف الدقة. يجب ألا تكون طبقات الأوساخ سميكة جداً لأنها ستمنع تدفق التيار الضروري للتنظيف. تستخدم هذه العملية بشكل أساسي بعد تنظيف خشن (grossier) بمذيبات أو في حمام قلوي، كآخر مرحلة تنظيف قبل الغلفنة. أثناء التنظيف، تلعب القطعة دور مصعد أو مهبط. يتم وضعها، مع مسرى بقطبية معاكسة، في حوض (وعاء) يحوي كهروليتا. يؤدي تطبيق التيار المستمر إلى تشكيل أكسجين في المصعد وهيدروجين في المهبط (الشكل 1.II). يُشكل الغاز فقاعات صغيرة مباشرة على سطح المعدن، تحت طبقة الأوساخ. ترتفع هذه الفقاعات نحو السطح، والتي لها تأثير إزالة من سطح القطع الأوساخ التي تدوب من بعد أو تُستحلب في محلول إزالة الشحم. كل القطع المكونة من مواد ناقلة يمكن أن تُنظيف بتحليل كهروكيميائي. يمكن تحديد القطبية وفقاً للمادة. تستغرق دورة التنظيف عموماً أقل من دقيقتين [23].



الشكل 1.II: شكل تخطيطي يوضح تنظيف سطوح أثناء إزالة الشحم كهروليتيا.

2.1.3.II. إزالة الشحم كيميائيا

الغرض من حمام إزالة الشحم هو إزالة الزيوت والشحوم. يمكن أن يكون لهذه الزيوت والدهون أصول مختلفة جداً عن بعضها البعض: ✓ زيوت القطع والتصنيع.

✓ الزيوت المعدنية تتأتى عن ضياعات من دارات هيدروليكية لأدوات الماكينات – زيوت وشحم الوقاية (الحماية) لتجنب التآكل. هذه الحمادات عبارة عن حمادات قلووية مركبة من أملاح تحتوي على الفوسفات، الصودا أو البوتاس، أحياناً كربونات وسيليكات، توتريية فعالة (tensioactif). من وقت لآخر هناك منتجات معقّدة (EDTA)، غلوكونات، إلخ.

عموماً، تُنجز إزالة الشحم عند درجة حرارة تتراوح بين 40 °C و 70 °C حسب الركائز، القطع وحالة الوسخ. يسمى انتقال فلم الدهن من القطعة نحو الحمام استحلاباً. المنتجات المسؤولة عن هذا النموذج من التنظيف هي توتريية فعالة. هناك أربعة أصناف من التوترييات الفعالة :

✚ شارديية سالبة.

✚ شارديية موجبة.

✚ غير شارديية.

✚ مذذببات (amphotères).

تُستعمل الشوارد السالبة كثيراً لأنها مستقرة عند درجات حرارة عالية و pH مرتفع ولا تعطي رواسب مع ماء ثقيل (يحتوي على أملاح معدنية). لا تستخدم الشوارد الموجبة إلا قليلاً في إزالة شحم القلوي لأنها يمكن أن تترسب في وجود شوارد ما حاضرة حتمياً. مواد غير شارديية قليلة الذوبان في المقابل، لا تُرغ وتتعلق قدرة تنظيفها بدرجة الحرارة. تتعلق المذبذببات بالـ pH (شارديية سالبة عند pH مرتفع؛ شارديية موجبة عند الـ pH متعادل أو حمضي) [22].

2.3.II. القشر (التعريية)

1.2.3.II. القشر الميكانيكي

يسمح بحذف الطبقات الملتصقة لمنتجات التآكل، من الكالامينات و، بشكل أعم، من أكاسيد أو من طلاءات واقية قديمة ولكن متضررة. غالباً تستخدم مصطلحات خاصة مثل إزالة المترسب، تنظيف (أو تلميع) المعادن بالحمض، إزالة فسفتة (إزالة طلاء سطح المعادن)، إزالة أكسيد، إزالة صدأ، تلميع، تنشيط، في تطبيق صناعي. تتم عملية القشر الميكانيكية، بالفرشاة، بالحك (بالكشط)، ترميل، تحبيب (تحويل سطح أملس إلى محبب)، جرة مجهرية (microbillage) ... على جفاف أو في طور رطب (ترميل رطب). في هذه الحالة الأخيرة، يضاف عامل تخميل إلى الماء "لإبطاء" تفاعلية الجو المحيط مع السطح المكشوف حديثاً بالقشر [24].

2.2.3.II. القشر الكيميائي

عن طريق إذابة الطبقات الملتصقة على السطح و / أو الركييزة التحتية، يؤدي القشر الكيميائي إلى نفس نتيجة القشر الميكانيكي. يستخدم الحمام الحمضي لقطع من فولاذ أو تيتانيوم وحمام قلوي لقطع من سبائك ألومنيوم. تحتوي الحمامات الحمضية غالباً على مواد مساعدة (للسطح) للتوترية الفعالة وما يسمى بمثبطات ترقيف، والتي تمنع الهجوم المفرط على الركييزة عندما يكون السطح مقشراً جزئياً وموضعيًا [24].

3.2.3.II. القشر الكهروكيميائي

في الحمام، عموماً حمض، يتم وضع قطعة في موضع مهبط. بالإضافة إلى التأثير الميكانيكي الملائم للتخلص من الغاز، تسمح هذه الطريقة بتحكم أفضل في شروط القشر وريح في الإنتاجية [24].

3.3.II. غسل، شطف، تجفيف

تسمح عمليات الغسل والشطف بحذف التلوثات الضعيفة الالتصاق، هي ضرورية بشكل خاص في حالة الرواسب والمعالجات عن طريق الرطوبة، حيث تشتمل هذه الأخيرة عموماً على عدة مراحل متعاقبة للغمر في حمامات مختلفة، بين كل مرحلة، ينبغي القيام بالغسل والشطف بعناية لتجنب نقل المادة بين كل حمام [25].

4.II. نظرية الترسيب المشترك

يعتمد مبدأ الترسيب المشترك الكهروليتي على إمكانية دمج رواسب كهروليتيية (أو تحفيزية) لجسيمات صلبة التي تبقى معلقة في الحمام الكهروليتي. درجة هذا الدمج هي، من بين أشياء أخرى، دالة لشدة التيار وتركيز الجسيمات في الحمام ونقل كتلة على طول المهبط.

الترسيب المشترك الكهروليتي الذي يهمننا في عملنا هو دمج الجسيمات النانوية الصلبة في الترسيب المهبطي. في هذا الصدد، فإن الجسيمات الأكثر استعمالاً هي أكاسيد مثل الألومين، السيليكا وأوكسيد التيتانيوم، كربيدات مثل كربيد الكروم، كربيد السيليكون وكذلك البوليمرات. تضاف هذه الجسيمات الصلبة بحرية إلى حمامات الكهروليت ويتم إبقاؤها معلقة عن طريق التحريك المغناطيسي [26].

5.II. عوامل الترسيب الكهروليتي**1.5.II. طبيعة الكهروليت**

استخدام الأملاح المعقدة يعطي رواسب متنسقة للغاية وتلتصق جيداً بالمعادن. بينت التجربة أن كهروليت الأملاح المعقدة يعطي رواسب ذات جودة أفضل من تلك التي يتم الحصول عليها بأملاح بسيطة. هكذا، راسب الفضة المنجز بكهولة (بتحليل بالكهرباء) محلول من ملح بسيط (على

سبيل المثال، نترات الفضة ($AgNO_3$) يتشكل من إبر طويلة وأقل اتساقا بينما بمحاليل تحوي السيانور، الراسب متراص للغاية وملتصق جدا. البلورات إذن صغيرة. رواسب الحديد المتحصل عليها انطلاقا من محلول كلوريدريكي أكثر أغلظ من تلك التي يتم الحصول عليها انطلاقا من محلول كبريتيكي [27].

2.5.II. إثارة الكهروليت

أثناء التحليل الكهربائي (الكهولة)، ينخفض تركيز الكهروليت على مستوى المصعد. من الضروري الحفاظ على إثارة معينة لتوحيد التركيزات من أجل الحصول على راسب مستمر ومنتظم. بالإضافة إلى ذلك، هذا يسهل نشر الأيونات ويعارض نفاذ طبقة الانتشار [27].

3.5.II. ناقلية الكهروليت

إن إضافة كهروليات دون تمييز، أي التي لا تشارك في العملية الإلكتروليتية ولكن تسمح بإنفاص مقاومة الإلكتروليت، غالبا مهمة. قد يكون الجهد المطبق على الخلية أصغر في هذه الحالة و، نتيجة لهذا، تكون الطاقة المستهلكة أقل [27].

4.5.II. درجة حموضة (pH) الحمام:

تلعب أيضا دورا هاما. في حمامات تنكيل (طلاء بالنيكل)، يعطي pH مرتفع راسبا كامدا. لتجنب هذه المساوئ، يتم الحفاظ على محاليل الكهروليات عند pH ثابت بإضافة مواد صمامات. هذا يسمح بتجنب التغييرات في نوعية الراسب التي تنجم عن التغييرات في الحموضة [27].

5.5.II. درجة الحرارة

يمكن توقع اثنين من الآثار المعاكسة. إذا زادت درجة حرارة الحمام، تزداد سرعة انتشار الأيونات وموصلية الحمام أيضا، فهذا يسرع من عملية التبلور المجهرية. مع ذلك، في نفس الوقت، فإن فرط الجهود (الكمونات) يتناقص وهذا يدعم نمو الحبيبات. في الواقع، تزيد درجة الحرارة من الحركية الجانبية لذرات معدنية في طبقة النمو ويمكن للذرات أن تصل بسهولة أكبر إلى المراكز النشطة (الفعالة) لنمو بلورات. هكذا، فإنها تعزز نمو بلورات صغيرة [27].

6.5.II. كثافة التيار

إذا ازدادت كثافة التيار، يمكن ملاحظة تأثير ملائم في البداية: تزداد سرعة تكوين رُشيمات بدون تغيير في سرعة نموها. في الواقع، من خلال تسريع التحليل الكهربائي، من الممكن الحصول على زيادة في سرعة انتشار الشوارد .

مع ذلك، إذا أصبحت كثافة التيار كبيرة جداً، يكون نمو البلورات غير منتظم. وراء عتبة، يتشكل راسب ذرور (مغبرّ) الذي لا يتخلف عن التفتت [21].

7.5.II. التركيز

عموماً، تؤدي الزيادة في التركيز إلى تبلور مجهري جيد، في حين يعطي انخفاض التركيز راسب غير متناسقة. في الواقع، إذا زاد التركيز، يصبح عدد الأيونات أكبر، وتزداد سرعة تفرغها وهذا ما يُدعم ترسب الحبيبات الدقيقة. على سبيل المثال، من الممكن الحصول على راسب متراسة من القصدير باستخدام محاليل شديدة التركيز من كلوريد قصديري، ولو أن هذا المعدن يعطي عمومًا راسب بحبيبات غليظة. مع ذلك، عندما يتجاوز التركيز حداً معيناً، لا يمكن للرشيمات أن تتضخم والراسب يصبح ذرورا [27].

8.5.II. معدن الأساس

غالبًا ما تكون بنية الراسب مشابهة ببنية السطح المعدني المراد تغطيته (تأثيرات نمو فوقي (épitaxie)). ترتبط خواص الطبقة من أجل خلايا كثيرة من السطح المعدني الذي يجب أن يكون نظيفًا للغاية ومصقولًا تمامًا [27].

6.II. الجانب العملي:

1.6.II. الركيزة المستعملة:

استخدمنا الفولاذ من نوع BS2 كركيزة ذات شكل متوازي المستطيلات بأبعاد (10×6,3×2,4 mm³) تطبيقات الفولاذ منخفض الكربون BS2 .

يستخدم هذا النوع من الفولاذ في تصنيع أوعية الضغط مثل أسطوانات الغاز وفقاً للطريقة التالية: - تشكيل (تطريق) على البارد من أسفل وعنق الاسطوانة - اللحام تحت التدفق ومعالجة حرارية للمعادلة. فواليد أسطوانات الغاز الملحومة تتميز بثبات مستوى مقاومتها حتى بعد المعالجة الحرارية للحامات (تلدين المعادلة أو تلدين الاستراحة (الإسترخاء))، والذي يضمن سلامتها. تقدم هذه النوعيات قدرة جيدة للحام وقيم الرجوعية والمقاومة عالية. إنها مناسبة للتشكيل العميق ولا تشيخ.

الجدول 1.II: مكونات الركيزة المستعملة (BS2)

الكشف		التحليل الكيميائي						الخصائص الميكانيكية			
السمك	النوع	C%	Mn %	Si %	S %	P %	Al %	Eta t	Re N/m ²	Rm N/m ²	A %
3,4	BS2	0,15	0,75	0,02	0,015	0,012	0,043	N	334,9	436,9	36

2.6.II. الأجهزة المستعملة:

الجدول 2.II: جدول يوضح الأجهزة المستعملة و نوعها

نوعه	الجهاز
IKA-COMBIMAG.RCT	آلة الخلط المغناطيسي
Model 1601	مولد التيار المستمر
HANNA instruments 2211	pH- متر
MECAPOL P 260	آلة الصقل

3.6.II. تحضير الركييزة

1.3.6.II. قطع العينات والصقل الميكانيكي

قطعت الركييزة الفولاذية اللينة المستخدمة ببعدها مناسب (20 mm × 6.3 mm × 2.4 mm)، لتلائم بشكل صحيح مع حامل الركييزة في جهازي المجهر الالكتروني الماسح (MEB) وجهاز انعراج أشعة X. صُقلت عينات الفولاذ اللين بأوراق كشط بحبيبات من SiC مختلفة الدقة (من 80 إلى الرقم 1000 وحتى إلى 1200) يلي ذلك التنظيف بالماء المقطر والتجفيف بآلة تجفيف وأخيرا يتم وضعها في الأسيتون لتفادي تفاعلات إضافية مع الوسط المحيط وإلى أن يحين وقت التجربة الموالية.



الشكل 2.II: عملية الصقل الميكانيكي

2.3.6.II. إزالة الشحوم كهربائيا:

بعد قطع العينات وصقلها يتم إخضاعها قبل إجراء الترسيب لإزالة الشحوم كهربائيا بوضعها في محلول كهربائي (محلول قلوي) يحتوي على خليط من هيدروكسيد الصوديوم (2g من NaOH) و بركبونات الصوديوم (6g من Na₂CO₃) ، حيث تم إجراء هذه العملية لمدة 3 دقائق، بتطبيق كثافة تيار 2 A/dm² وعند درجة حرارة المحيط.

3.3.6.II. التعرية الكيميائية (الكشط الكيميائي):

بعد إزالة الشحوم كهربائيا للركييزة يتم كشطها كيميائيا بغمسها في محلول حمضي مخفف 10% HCl وذلك لإزالة آثار الأكاسيد.



الشكل 3.II: التعرية الكيميائية

4.3.6.II. الشطف

بعد إجراء الكشط الكيميائي على العينات، تم شطفها على الفور في الماء المقطر والأسيتون ثم في محلول الحمام الخاص بنا.

4.6.II. الحمام الكهربائي

الحمام الكهربائي هو خليط معقد من الأنواع القابلة للذوبان من المعدن التي يتم ترسيبه ، المنحل والجزئيات الصلبة للحصول على الخصائص والمميزات المطلوبة.

5.6.II. سلسلة التجارب لطلاء Ni النقي و المركب Ni-TiO₂

يلخص الجدول التالي المركبات والتراكيز المستخدمة في الرواسب الإلكتروليتيية المختلفة [1] :

الجدول 3.II: المركبات وتراكيز Ni النقي و المركب Ni-TiO₂

23.7728 21.405 18.5435 5.8517	NiCl ₂ .6H ₂ O NH ₄ Cl H ₃ BO ₃ NaCl	تراكيز المركبات (g/l)	السلسلة 1
4, 3, 2.4 A/dm ² 4±0.2 1h 45±1C° اثارة مغناطيسية	كثافة التيار PH متر الزمن درجة الحرارة خلط المحلول الإلكتروليتي	الشروط التجريبية	
23.7728 21.405 18.5435 5.8517 5	NiCl ₂ .6H ₂ O* NH ₄ Cl H ₃ BO ₃ * NaCl TiO ₂	تراكيز المركبات (g/l)	السلسلة 2
3, 2.8, 2.4A/dm ² 4±0.2 30 min 45±1C° اثارة مغناطيسية	كثافة التيار PH متر الزمن درجة الحرارة خلط المحلول الإلكتروليتي	الشروط التجريبية	
23.7728 21.405 18.5435 5.8517 10, 15	NiCl ₂ .6H ₂ O NH ₄ Cl H ₃ BO ₃ NaCl TiO ₂	تراكيز المركبات (g/l)	السلسلة 3
3A/dm ² 4±0.2 30 min 45±1C° اثارة مغناطيسية	كثافة التيار PH متر الزمن درجة الحرارة خلط المحلول الإلكتروليتي	الشروط التجريبية	

سولفات النيكل ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (22.3% Ni)) متوفر تجاريا في أشكال نقية، غير غالي الثمن نسبيا، وهو المصدر الأساسي لشوارد النيكل في المحلول؛ يُستعمل تركيز عالي لسولفات النيكل عندما تكون كثافات تيار عالية مطلوبة.

* يُفيد كلوريد النيكل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (24.7% Ni)) أولا في تحسين تآكل المصعد، لكن أيضا يزيد في ناقلية واتساقية توزيع سمك طلاء. كميات زائدة من كلوريد تزيد من قابلية تآكل المحلول والإجهاد الداخلي للرواسب (يعود الإجهاد الداخلي للقوى المولدة في داخل الراسب كنتيجة لعملية التبلور الكهربائي و/ أو الترسيب المشترك لشوائب مثل الهيدروجين، الكبريت وعناصر أخرى. الإجهاد الداخلي هو إما شد (مقلص)، أو انضغاطي (تمددي)، ويمكن أن يسبب مشاكل طلائية إذا كان عاليا إلى حد بعيد.

* يتم استعمال حمض البوريك (H_3BO_3) في محاليل طلاء النيكل لأهداف التلميع (buffering)، يمكن أن يؤثر تركيزه في المظهر الخارجي للرواسب. يمكن للراسب أن يصبح أولا صقيعيا (frosty) في مناطق ذات كثافة تيار عالية عند 30 g/l من حمض البوريك، وبعدها عندما يقترب تركيز حمض البوريك من 15 إلى 23 g/l، قد يحترق الراسب وينصدع. لا أثر على المظهر الخارجي يلاحظ عند تركيزات عالية حتى 45 g/l لحمض البوريك. عوامل الترطيب أو surfactants صيغت خصوصا لمحاليل طلاء النيكل، هي تقريبا دائما تُضاف للتحكم في التنقير؛ وظيفتها هي لتقليل توتر السطح لمحلول الطلاء بحيث لا تلتصق فقاعات الهيدروجين والهواء بالأجزاء التي تم طلاؤها. حمض البوريك فعال في استقرارية الـ pH في فلم المهبط في داخل مجالات مطلوبة اعتياديا من أجل أداء ترسيب أفضل. متوفر في شكل مُنقى ورخيص الثمن [44].

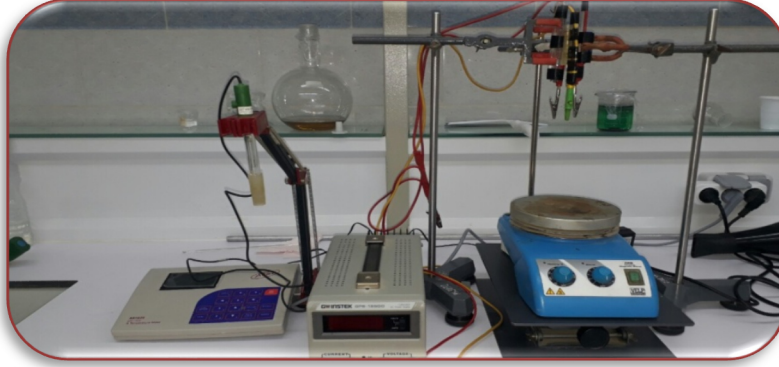
ملاحظة: الخواص الميكانيكية والفيزيائية للنيكل المرسب من محاليل كهروليتية تتأثر بواسطة شروط العملية ومحتوى الكلوريد في المحلول. تُنتج رواسب مرنة أكثر وبمطولية (ductility) قصوى عندما يكون 25% من النيكل في المحلول حاضرا ككلوريد النيكل.

6.6.II. الترسيب الكهربائي للنيكل:

تم إجراء التركيب الكهروكيميائي لجميع عمليات الترسيب الكهربائي (الشكل 4.II) حيث يؤخذ الفولاذ (الركيزة) كمهبط، بينما كمصعد استخدمنا صفيحتين نيكل مستطيلة الشكل.

يتم غمر هذه الأقطاب الكهربائية في حمام التحليل الكهربائي بمقياس حرارة وقطب زجاجي لقياس pH، يخضع الحمام لإثارة مغناطيسية خلال جميع عمليات الطلاء الكهربائي، يحدث التآكل الكهربائي عند كثافة

تيار مختلفة $2.4, 3, 4$ و A/dm^2 ، درجة الحموضة التي تساوي حوالي $4 (\pm 0.2)$ ودرجة حرارة حوالي $45\text{ C}^\circ (\pm 1)$.



الشكل 4.II: تركيب أجهزة الترسيب الكهربي لـ Ni و Ni-TiO₂

7.II. التوصيف

تخضع العينات بعد الترسيب الكهربي لتحليل انعراج أشعة X. تم الحصول على مخططات XRD عند درجة حرارة المحيط بخطوة مسح على مقياس انعراج أشعة X (MiniFlex) باستخدام إشعاع $CuK\alpha$ أحادي اللون ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) في المجال $10^\circ - 90^\circ = 2\theta$ بمقاس خطوة 0.03° . تم توصيف مورفولوجيا المركبات والطلاءات باستعمال SEM (JEOL JSM 5800) عند كمون تسريع 20 kV .

8.II. اختبار الاستقطاب بمقياس الجهد

تم إنجاز قياسات استقطاب الجهد الديناميكي في محطة عمل كهروكيميائية (GAMRY INSTRUMENTS Reference 3000) متكونة من مسرى مضاد سلكه KCl، مسرى مرجعي Ag / AgCl و ركائز من فولاذ مطلي بالغرافيت التي اتخذت بدورها كمسرى الشغل. كل الاختبارات الكهروكيميائية تم إنجازها عند درجة حرارة المحيط بمحلول $3.5\% \text{ NaCl}$ كالإتروليت (300 ml) ثم دراسة ظواهر استقطاب الفولاذ والفولاذ المطلي بمسح معدله 1 mV/s . قبل البدء في القياسات؛ كل العينات تم غمرها في محلول $3.5\% \text{ NaCl}$ لمدة 10 min لبلوغ شرط الحالة المستقرة. تم قياس كمون الدارة (OCP) بعد بلوغ الحالة المستقرة ثم تم إجراء قياسات الاستقطاب. تم حساب كمون التآكل (E_{corr}) و تيار التآكل (i_{corr}) من تقاطع منحنيات Tafel المهبطية والمصعدية باستخدام طريقة استقراء Tafel. مقاومة الاستقطاب (R_p) تم تعيينها باستخدام معادلة Stren - Geary (1.II).

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1.II)$$

أين β_a و β_c هما ميلي Tafel المصعدي والمهبطي. معدل التآكل (i_{corr} (mm/y)) يحسب بالمعادلة التالية.

$$r_{\text{corr}} = \frac{0.00327(i_{\text{corr}}M)}{nd} \quad (2.II)$$

أين M ، n ، و d هي الكتلة المولية، عدد الشحنات الإلكترونية وكثافة المعدن المختبر، على الترتيب.

9.II. مطيافية الممانعة الكهروكيميائية

تم إجراء التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) على العينات المطلية في مجال التردد بين 0.2 Hz و 20 kHz

باستخدام محطة العمل الكهروكيميائية (GAMRY INSTRUMENTS Reference 3000) عند درجة حرارة المحيط.

تمت القياسات مقابل كمن دائرة مفتوحة. تم استعمال الدائرة المكافئة لتعيين النتائج عن طريق المطابقة باستخدام البرمجيات المتاحة في محطة العمل وإذن يتم الحصول على بيان Nyquist.

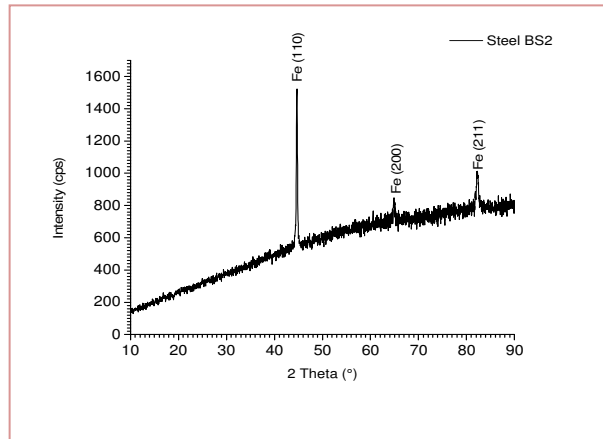
10.II. الصلادة المجهرية

تم اختبار الصلادة المجهرية بواسطة جهاز مقياس الصلادة Vickers microhardness tester type (Wolpert Wilson Instruments model 402UD) تحت حمل 50 g وزمن الإبقاء 10 s، وأن الصلادة المجهرية المتوسطة تم حسابها من قياسات عديدة وذلك حسب القيم العديدة المتقاربة المتحصل عليها وحسب العينة المدروسة وطبيعة سطحها.

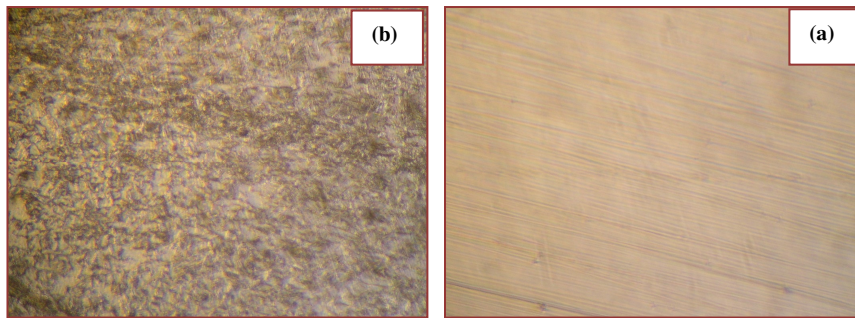
1.III مقدمة

في هذا الفصل، تم تقديم النتائج التي تم الحصول عليها بعد سلسلة من التجارب المخبرية على شكل جداول ورسومات بيانية ثم مناقشتها. إن هذه التجارب، في الحقيقة، متنوعة نظرا لتعدد وسائط الكهروليت التي يمكن تغييرها وهي كثافة التيار، نموذج التيار، مقاس الجسيم، تركيز الجسيم، سرعة التحريك، تركيب الحمام، الزمن ودرجة الحرارة. هذه كلها يمكن أن تحسن نوعية الراسب مثل الالتصاق، المظهر، السمك والخواص مثل الصلادة، المقاومة للتآكل والمقاومة للتلف. لكن هنا تم التطرق فقط لوسيطين لإيجاد الشروط المثلى التي تفي بهذا الغرض. قبل إعطاء النتائج التي تخص تأثير الوسيطين على نوعية الرواسب الكهروكيميائية لطلاءات Ni ولطلاءات المركبة $Ni-TiO_2$ ، نعطي ما أبرزته نتائج التوصيف عن الركيزة من الفولاذ اللين (BS2) المستعملة ليتم الترسيب عليها.

يوضح الشكل 1.III مخطط XRD لـ BS2، حيث يُبرز ثلاث قمم للانعراج (110)، (200) و (211) موافقة لثلاث زوايا انعراج 44.64، 64.85 و 82.41 على الترتيب. بعد صقل العينة ميكانيكيا، تمت مشاهدتها بالمجهر الضوئي قبل وبعد التتميش، الشكل III.1.



الشكل 1.III : مخطط XRD للفولاذ اللين



الشكل 2.III: صورة بالمجهر الضوئي لـ BS2، (a) خطوط الصقل قبل التتميش، (b) بنية فيريتوبرليتية بعد التتميش.

2.III. تأثير كثافة التيار على طلاءات Ni النقي

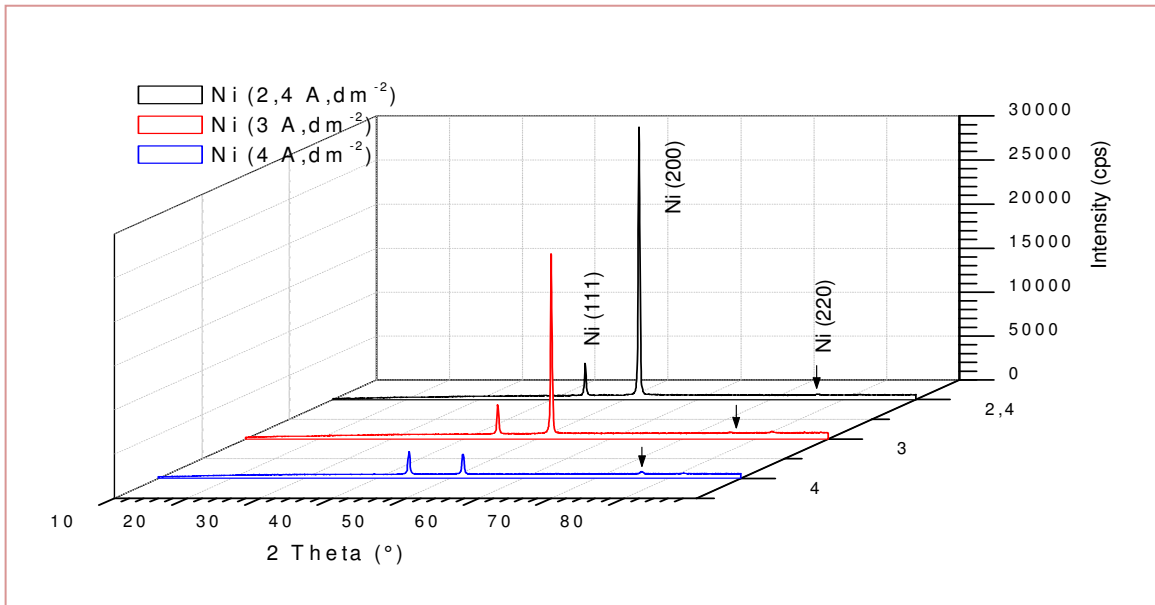
لأجل دراسة تأثير كثافة التيار في حضور جسيمات نانوية لـ TiO_2 على مورفولوجيا وبنية سطح المركب $Ni-TiO_2$ ، تم طلاء العينات عند كثافات تيار 2.4، 3 و $4 A.dm^{-2}$. مخططات انعراج أشعة X لسطح النيكل النقي مبينة في الشكل 3.III. بيانات الانعراج مميزة أساسا بقمطين للانعراج والتي توافق المستويين (111) و (200). يُمثل الجدولان الاتجاه التفضيلي للمستويات المتحصل عليها بواسطة طريقة معامل التركيب النسبي (relative texture coefficient (RTC) المعطى بالمعادلة (1.III)، [28]

$$RTC_{(hkl)} (\%) = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\sum_1^n I_{hkl}/I_{hkl}^0} \times 100 \quad (1.III)$$

أين I_{hkl} هي الشدات النسبية لشدات (hkl). $\sum I_{hkl}$ هو مجموع كل الشدات [29].

في حالتنا تم اعتبار خطوط الانعكاس (111)، (200) و (220) من أجل النيكل. يعود الدليل 0 للشدات النسبية لمسحوق نيكل موجه عشوائيا ((high score plus (HSP) (ICDD 00-004-0850)).

توضح النتائج التي ظهرت في طلاءات النيكل النقي أن البليرات نمت، بشكل مسيطر، في اتجاه الخط (200) عند كثافات تيار 2.4 و $3 A.dm^{-2}$ وتصبح أصغر من أجل نفس المستوي (200) عندما تُصبح الأخرى من أجل المستويات (111) و (220) أكبر عند $4A.dm^{-2}$ ، الجدول 1.



الشكل 3.III: مخططات انعراج أشعة X للطلاء Ni النقي مُنتجة عند درجة حرارة $(45 \pm 1^\circ C)$ ، $pH (4 \pm 0.2)$ وسرعة المزج ثابتة عند كثافات تيار مختلفة، (2.4، 3 و 4 $A.dm^{-2}$).

الجدول 1.III. تأثير كثافة التيار على معامل التركيب النسبي (RTC) لكل اتجاه بلوري للطلاء Ni النقي، عند درجة حرارة (45±1° C)، و pH (4± 0.2) وسرعة المزج ثوابت عند كثافات تيار مختلفة، (2.4، 3 و 4 A.dm⁻²).

RTC (%)			كثافة التيار (A.dm ⁻²)
(111)	(200)	(220)	
4.7430	94.6372	0.6198	2.4
6.2026	93.3769	0.4204	3
27.9906	58.2236	13.7858	4

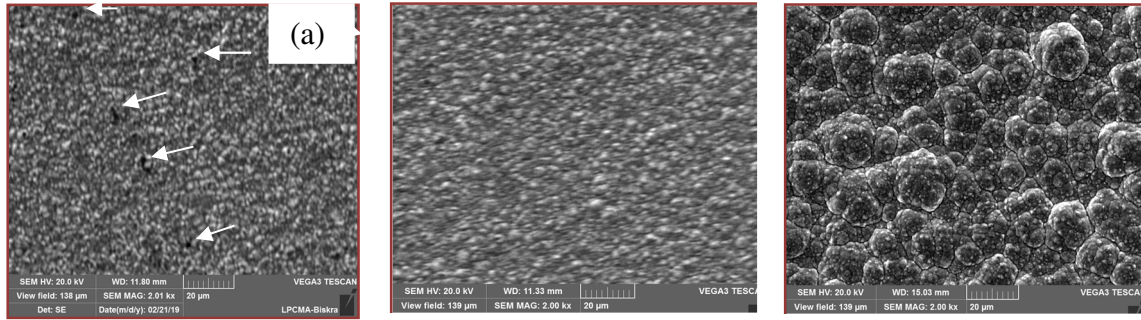
لتقدير مقاس بليرة طلاء النيكل، تم استعمال معادلة Scherrer (2.III)، [30].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.III)$$

أين k ثابت (معامل الشكل، حوالي 0.89)، λ طول موجة أشعة X ($\lambda_{Cu\ k\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$) في حالتنا، β العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM) لخط الانعراج (بـ radians)، و θ هي زاوية الانعراج (بـ radians).

الجدول 2.III. تأثير كثافة التيار على مقاس حبيبات Ni للطلاء Ni النقي، عند درجة حرارة (45±1C°)، و pH (4± 0.2) وسرعة المزج ثوابت عند كثافات تيار مختلفة، (2.4، 3 و 4 A.dm⁻²).

مقاس حبيبة (Å)			كثافة التيار (A.dm ⁻²)
(111)	(200)	(220)	
359.45	404.6	173.66	2.4
359.43	404.55	173.83	3
359.21	369.69	282.09	4

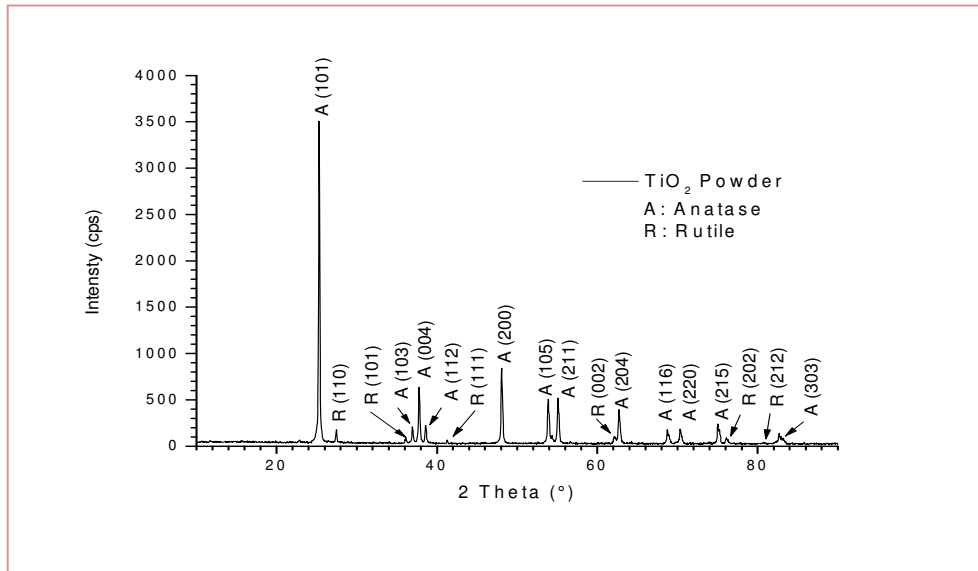


الشكل 4.III. مورفولوجيا سطح مصور بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) مُتحصل عليه عند درجة حرارة (45±1 °C)، وسرعة المزج ثابتة لطلاء من Ni نقي عند كثافات تيار مختلفة. 2.4 (a)، 3 (b) و 4 A.dm⁻² (c).

يبين الشكل 4.III أن الراسب جيداً بشكل متجانس وله مورفولوجيا سطح منتظم عند كثافة التيار 3 A/dm² مقارنة مع الرواسب الأخرى. عند 2.4 A/dm²، يُبرز حفراً والتي أُشير إليها بالأسم على الشكل. تمثل هذه الرواسب بلورات النيكل موجهة وفق المحور [100] مكونة أليافاً طويلة مع توائم والتي قد تنتهي إلى شكل أنصاف كرات، [31,32,33]. عند 4 A/dm²، مورفولوجيا السطح مختلفة بشكل جلي عن تلك عند 2.4 و 3 A.dm⁻²، أين ينمو الطلاء بشكل منتظم وعلى شكل أعمدة منظمة عموماً. طلاء Ni المنتج عند 4 A.dm⁻² نتوي الشكل. تحدث هذه النتوءات باتحاد جسيمات كروية صغيرة بنى على شكل ثمر العُليق (blackberry-like) أو على شكل القرنبيط (cauliflower-like)، [34].

3.III. توصيف جسيمات TiO₂ النانوية

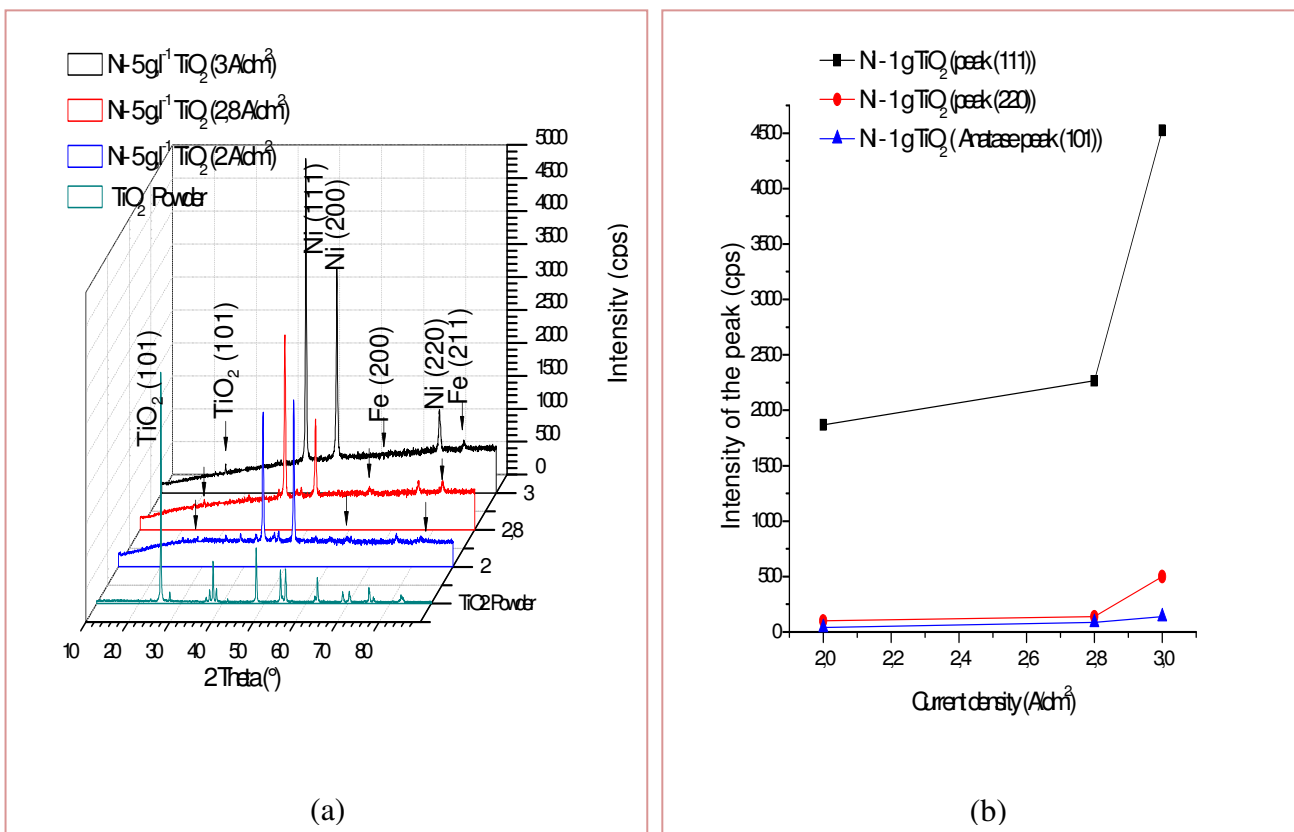
قبل التطرق إلى مخططات انعراج أشعة X مأخوذة من طلاءات المركب النانوي Ni-TiO₂، نعاين مخطط انعراج أشعة X لمسحوق TiO₂ المبين في الشكل 5.III. القمم الحادة لطور الـ anatase للبنية البلورية لـ TiO₂ تمت مشاهدتها من هذا المخطط (معظم قمم الـ anatase مأخوذة من HSP (ICDD 00-0387)). رغم أن طور الـ rutile أكثر استقراراً من الـ anatase من وجهة النظر التيرموديناميكية، لكن في السلم النانومتري، طور الـ anatase مقارنة بطور الـ rutile له مقاساً أصغر وأكبر استقراراً سطحي، [28, 35, 36, 37,38]. يُعطي المسحوق الذي نستعمله قمم الـ rutile بشدات أصغر كما هي موضحة في الشكل 5.III والتي معظمها تم استنتاجها من HSP (ICDD 00-002-0494).



الشكل III.5: مخطط XRD لمسحوق TiO_2 .

4.III. تأثير كثافة التيار على طلاءات المركب $Ni - 5 g TiO_2$

مخططات انعراج أشعة X المأخوذة من سطح طلاءات المركب $Ni - 5 g TiO_2$ معطاة في الشكل III.6.



الشكل III.6: (a) مخططات أشعة X لمسحوق TiO_2 و $Ni - 5 g/l TiO_2$ تم تحضيرها عند كثافات تيار 2، 2.8 و 3 A/dm^2 . (b) شدة القمم (111) و (220) لمستويات Ni والمستوي (101) لل- anatase (TiO_2) بدلالة كثافة التيار.

يبين الشكل 6.III (a) مخططات انعراج أشعة X لمسحوق TiO_2 وطلاءات المركب $Ni-5g/l TiO_2$ محضرة عند كثافات تيار 2، 2.8 و $3 A/dm^2$. تُظهر مخططات XRD للمركبات $Ni-5g TiO_2$ الاتجاه التفضيلي لنمو Ni على طول المستوي (111) نتيجة لزيادة شدة القمة عندما تتزايد كثافة التيار، هذا ربما يعود لتشوه أصغر في هذا الاتجاه [34, 39]. قمم انعراج أخرى تُوافق المستويين البلوريين (200) و (220) في الشبكة Ni fcc (JCPDS no. 004-0850). كذلك تتزايد شدة القمة (220) عندما تزداد كثافة التيار. علاوة على ذلك، يجب ملاحظة أن القمم بالتقريب عند $2\theta = 25.30^\circ$ معينة للمستوي (101) للـ anatase (JCPDS no. 21-1272)، [34, 40]، مؤكدة وجود TiO_2 في قالب Ni . يوضح الشكل 6.III (b) كيف تتزايد شدات القمم (111) و (220) لمستويات Ni والمستوي (101) للـ TiO_2 (anatase) بدلالة تزايد كثافة التيار.

إنه واضح من المخطط أن شدات القمم للمستويين (111) و (220) تزداد مع تزايد كثافة التيار من 2 إلى 3 A مروراً بـ 2.8 من أجل طلاء المركب النانوي المنتج بالجسيمات النانوية TiO_2 $5 g l^{-1}$ [28]. علاوة على ذلك، يجب ملاحظة أن القمم عند $2\theta = 25.2969^\circ$ تعود للمستوي (101) للـ anatase، مؤكدة وجود TiO_2 في قالب Ni التي تم ترسيبها كهربائياً.

الجدول 3.III: تأثير كثافة التيار على معامل التركيب النسبي (RTC) لكل اتجاه بلوري للطلاء $Ni-TiO_2$ ، عند درجة حرارة $(45 \pm 1^\circ C)$ ، $pH (4 \pm 0.2)$ ، سرعة المزج ثابت وتركيز TiO_2 ($5 g.l^{-1}$) عند كثافات تيار مختلفة، (2.4، 2.8 و $3 A.dm^{-2}$).

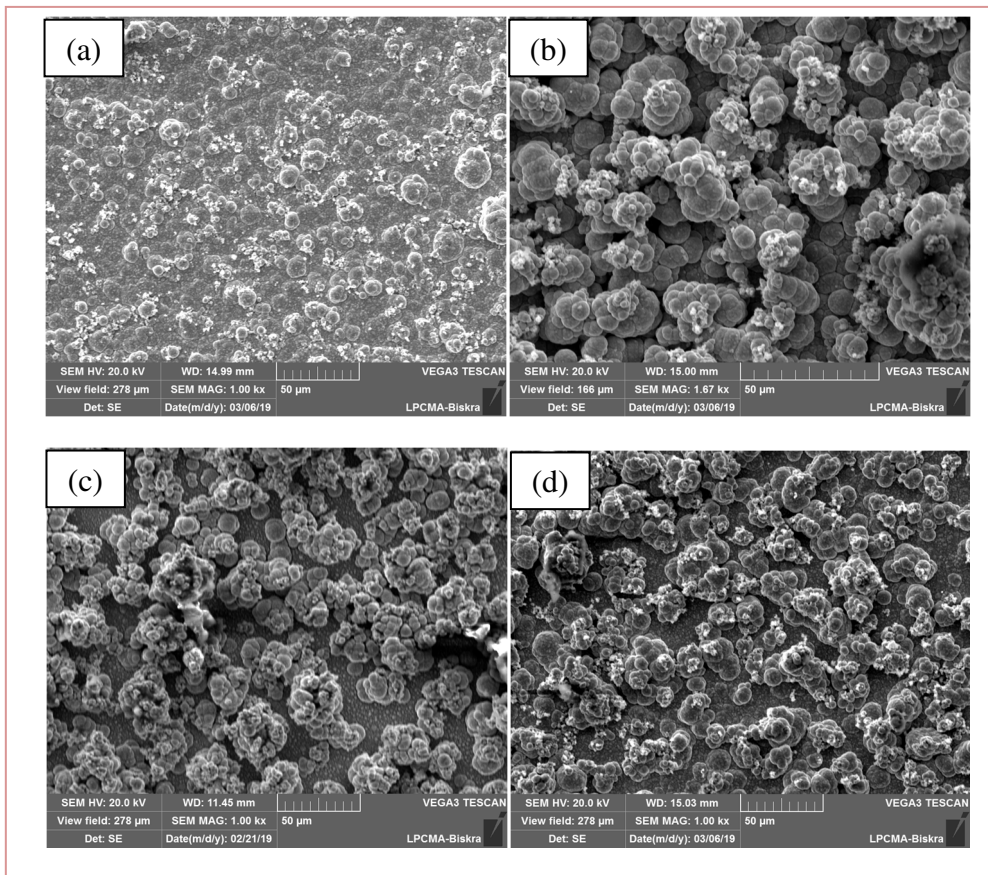
RTC (%)			كثافة التيار ($A.dm^{-2}$)
(111)	(200)	(220)	
25.29	68.31	6.41	2
41.02	47.10	11.90	2.8
33.23	49.25	17.51	3

الجدول 4.III: تأثير كثافة التيار على مقاس حبيبات $Ni-TiO_2$ للطلاء $Ni-TiO_2$ ، عند درجة حرارة $(45 \pm 1^\circ C)$ ، $pH (4 \pm 0.2)$ ، سرعة المزج ثابت وتركيز TiO_2 ($5 g.l^{-1}$) عند كثافات تيار مختلفة، (2.4، 2.8 و $3 A.dm^{-2}$).

مقاس حبيبة (\AA)			كثافة التيار ($A.dm^{-2}$)
(111)	(200)	(220)	
319.45	422.85	423.17	2.4
319.48	422.86	282.46	2.8
319.38	328.71	676.58	3

بالعودة إلى مخطط XRD، الشكل 6.III (a)، المأخوذ من سطح المركب Ni- 5g/l TiO₂، الرواسب المتحصل عليها باستعمال عوامل RTC، الجدول 3.III، عموماً الاتجاهات المفضلة هي على طول الخطين (200) و (111) وحسب نتائج حساب مقاس الحبيبية باستعمال معادلة Sherrer، الجدول 4.III، فإن الحبيبات الدقيقة (أي ذات المقاس الصغير) فهي عند كثافة التيار 3 A.dm⁻²، 328.71 و 319.38 Å الموافقة للخطين على الترتيب.

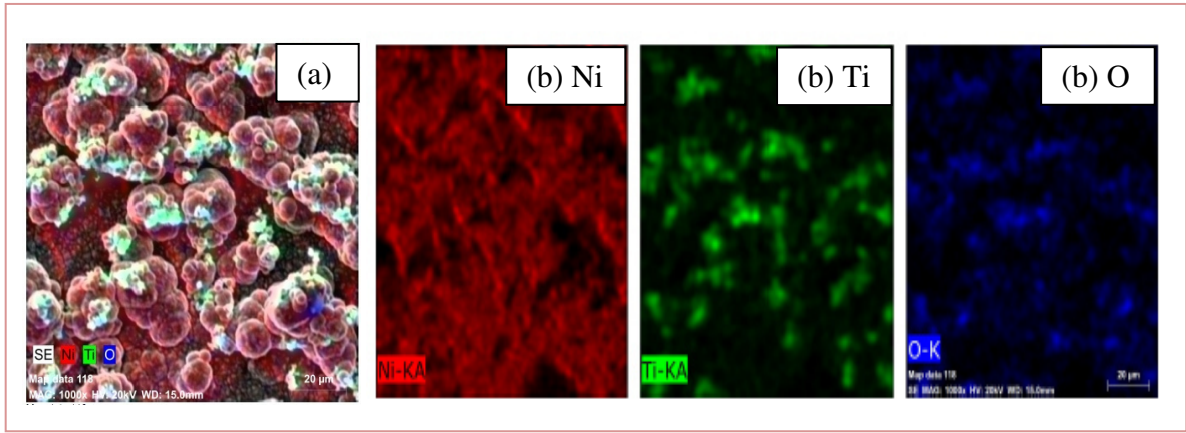
تأثير كثافة التيار على مورفولوجيا سطح الطلاءات المركبات Ni-1g/l TiO₂ موضح في الشكل 7.III. ما يمكن استنتاجه من هذا الشكل يبدو أن التنوعات نصف الكروية موزعة بانتظام ومتراصة عند كثافة التيار 2.4 A.dm⁻²، الشكل 7.III (a) (1000×)، لكن هي في طورها الأول من النمو (منخفضة). بينما يبين الشكل 7.III (b) (1670×) أن التنوعات نصف الكروية موزعة بانتظام ومتراصة مع بروزها أكثر (عالية) عند كثافة التيار 2.8 A.dm⁻²، ومقارنة بالشكلين (c) و 7.III (d) (1000×)، قد يمكن القول عنها غير موزعة بانتظام ولا متراصة (تجمعات): هناك مسامات واضحة بين هذه التجمعات مقارنة بالشكلين (a) و 7.III (b) عند كثافتي التيار 3 و 3.7 A.dm⁻².



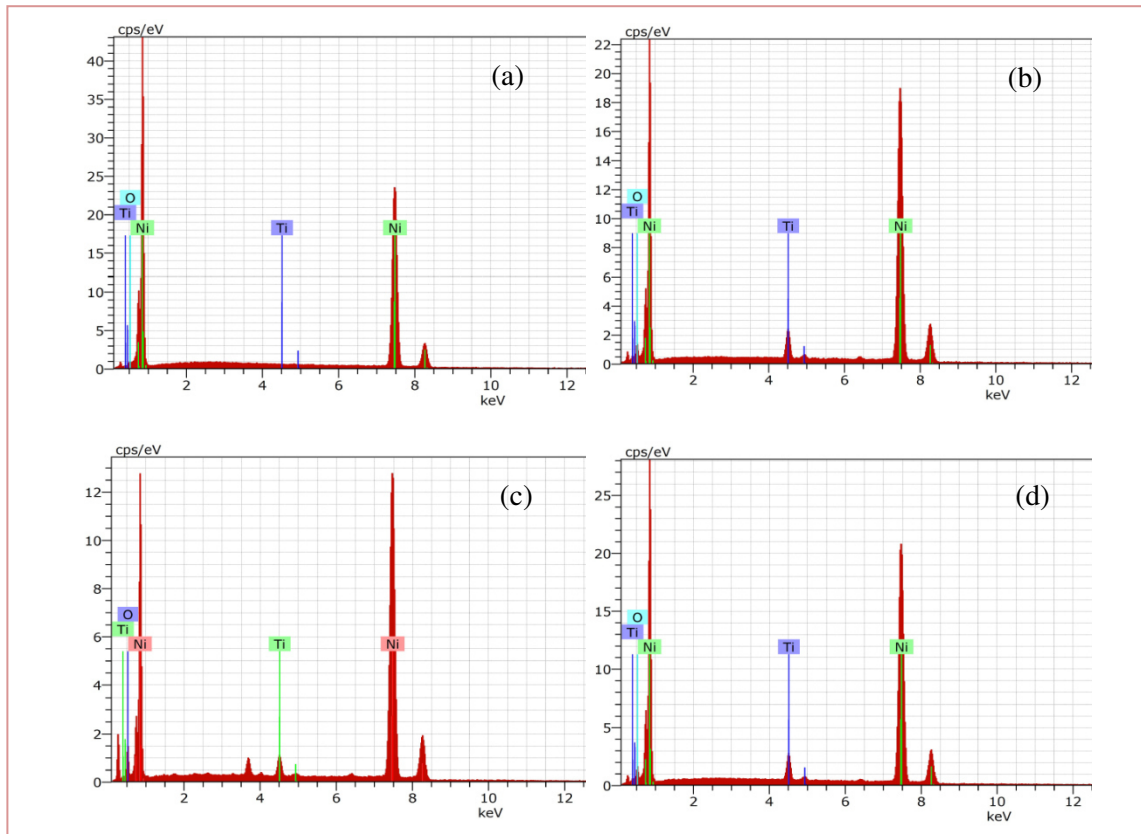
الشكل 7.III: الترسيب الكهروكيميائي لـ Ni-5 g/l TiO₂ على ركيزة BS2 كثافات تيار مختلفة. (a) 2.4 A/dm²، (b) 2.8 A/dm²، (c) 3 A/dm² و (d) 3.7 A/dm²

يوضح الشكل 8.III التحليل التركيبي EDS للمركب Ni- 5/1 g TiO₂ المرسب على الركيزة عند كثافات تيار مختلفة وعند الشروط التجريبية. تؤكد القمم في الشكل حضور النيكل ومحتوى نيكل كبير في الطلاء وقمنا Ti و O تؤكدان حضور TiO₂ في الطلاء المركب.

يوضح الشكل 8.III (a) مورفولوجيا سطح طلاء المركب Ni -TiO₂ تم تصويره بالمجهر الالكتروني الماسح. تم الحصول على الطلاء من كهروليت يحوي TiO₂ 5 g l⁻¹ عند كثافة تيار 3.7 A/dm² (يمكننا القول خريطة كل العناصر). (b) التحليل بواسطة مطيافية تشتت الطاقة (EDS) لخريطة العناصر Ni, Ti و O من أجل طلاءات المركب Ni -TiO₂ عند 3.7 A/dm². هذا مرة أخرى يؤكد حضور جسيمات TiO₂ في طلاء المركب Ni - 5 g/l TiO₂.



الشكل 8.III: (a) SEM لـ Ni -5 g.l⁻¹ TiO₂ عند 3.7 A/dm². (b) تحليل EDS لخريطة العناصر Ni, Ti و O.

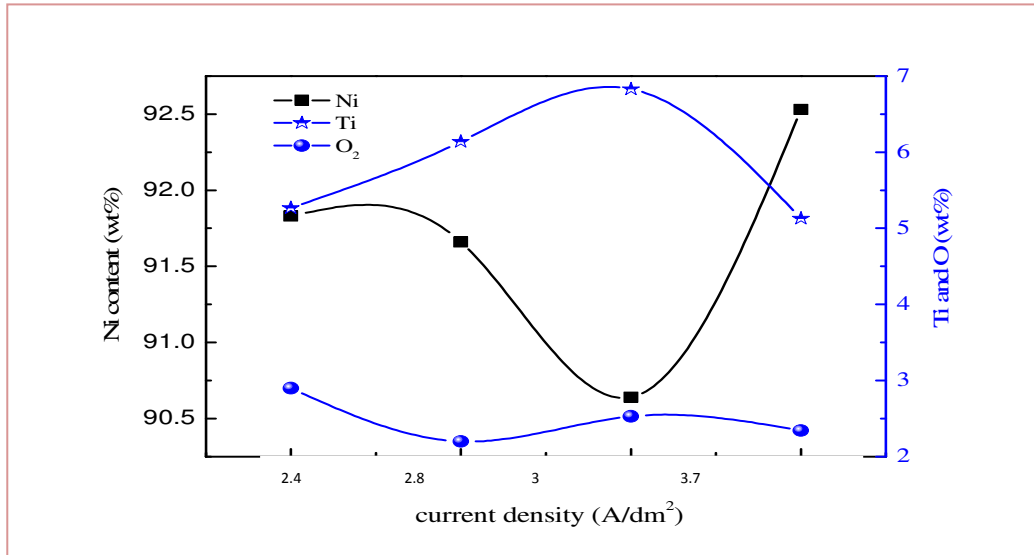


الشكل 9.III: التحليل الطيفي بتشتت الطاقة (EDS) لتركيبات كيميائية لطلاءات مركبة عند كثافات تيار مختلفة 2.4 A/dm^2 , (b) 2.8 A/dm^2 , (c) 3.7 A/dm^2 , (d) 4 A/dm^2 . النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر المكونة معطاة في الجدول 5.III.

التأثير المتوسط لكثافة التيار على محتوى TiO_2 في الطلاء مبيّن في الشكل 9.III. يبيّن بوضوح أن النسبة المئوية الوزنية لجسيمات TiO_2 في الطلاء تزداد مع تزايد كثافة التيار للتغطية (من 2.4 إلى 3 A.dm^{-2}). أثناء عملية الترسيب المشترك، معدلات ترسب أيونات النيكل وجسيمات TiO_2 تزداد مع زيادة كثافة تيار الطلاء. بينما بعد كثافة التيار 3 A.dm^{-2} تزداد حركة أيونات Ni نحو المهبط مما يؤدي إلى نقصان في النسبة الوزنية لـ TiO_2 [41]. يعطي الجدول 5.III القيم الموضحة بالشكل 10.III.

الجدول 5.III: النسبة المئوية الوزنية والذرية للعناصر المكونة لطلاءات المركب Ni- 5 g/l TiO_2 عند كثافات تيار مختلفة.

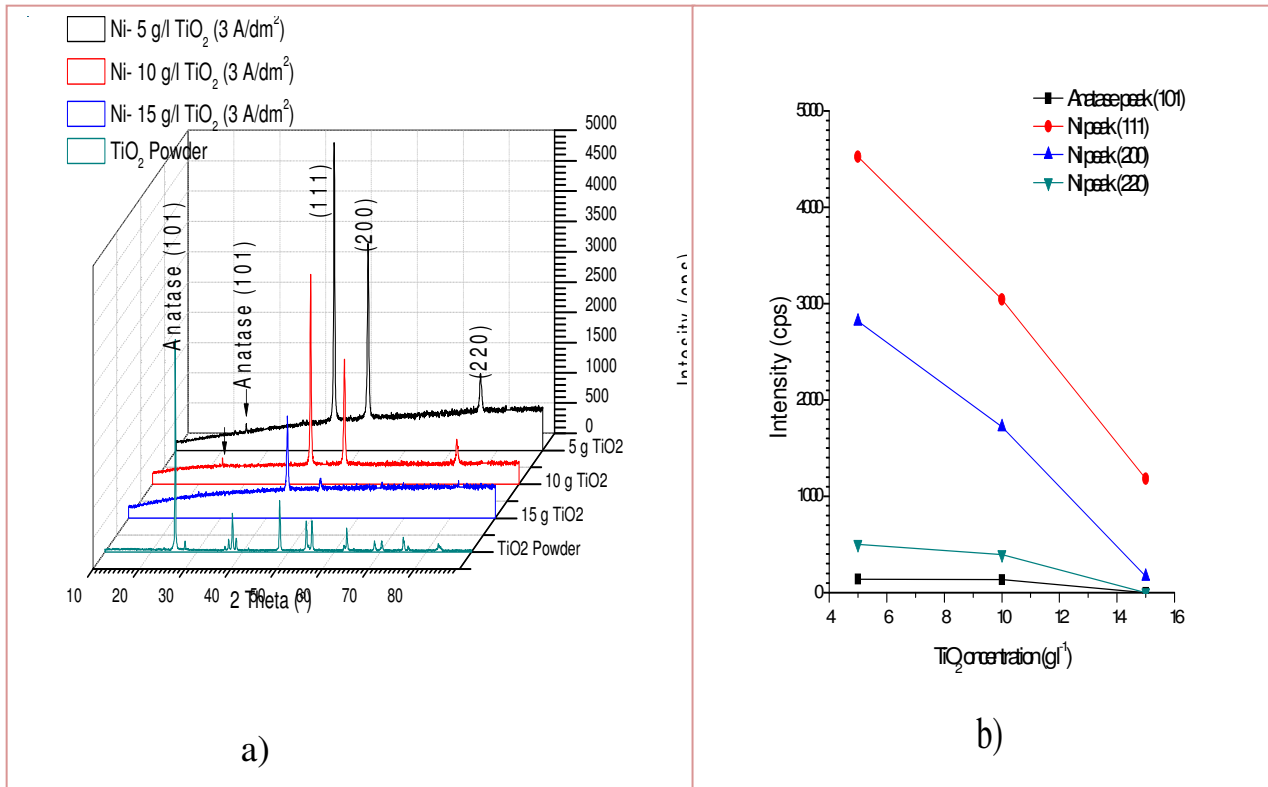
Ni (w%)	Ti (w%)	O (w%)	Ni (at%)	Ti (at%)	O (at%)	كثافة التيار (A.dm^{-2})
91.83	5.27	2.9	84.31	5.93	9.76	2.4
91.66	6.14	2.2	85.46	7.01	7.53	2.8
90.64	6.83	2.53	83.71	7.73	8.56	3
92.53	5.13	2.34	86.17	5.86	7.98	3.7



الشكل 10.III: كمية TiO_2 بالنسبة الوزنية بدلالة كثافة التيار.

5.III تأثير تركيز TiO_2 على طلاءات المركب $Ni-TiO_2$

مخططات انعراج أشعة X مأخوذة من سطح طلاءات المركب النانوي $Ni-TiO_2$ معطاة في الشكل 11.III (a) مخططات انعراج أشعة X لثلاث تراكيز مختلفة من TiO_2 (5، 10 و $15 g.l^{-1}$) تم ترسيبها كهربائياً، عند كثافة تيار ثابتة ($3 A/dm^2$)، تم إدراج في هذا الشكل مخطط انعراج أشعة X لـ TiO_2 .



الشكل 11.III: (a) DRX لثلاث تراكيز مختلفة 5، 10 و $15 g.l^{-1}$ TiO_2 عند $3 A/dm^2$ ، تم إدراج مخطط DRX لـ TiO_2 . (b) شدة قمم مختلفة بدلالة تراكيز مختلفة لطلاءات TiO_2 .

الجدول 6.III: تأثير تركيز TiO_2 على RTC لكل توجيه بلوري لطلاء Ni عند درجة حرارة ($45 \pm 1^\circ C$)، سرعة المزج وكثافة تيار ($3 A/dm^2$) ثابت عند تراكيز مختلفة (5، 10 و $15 g.l^{-1}$) TiO_2 .

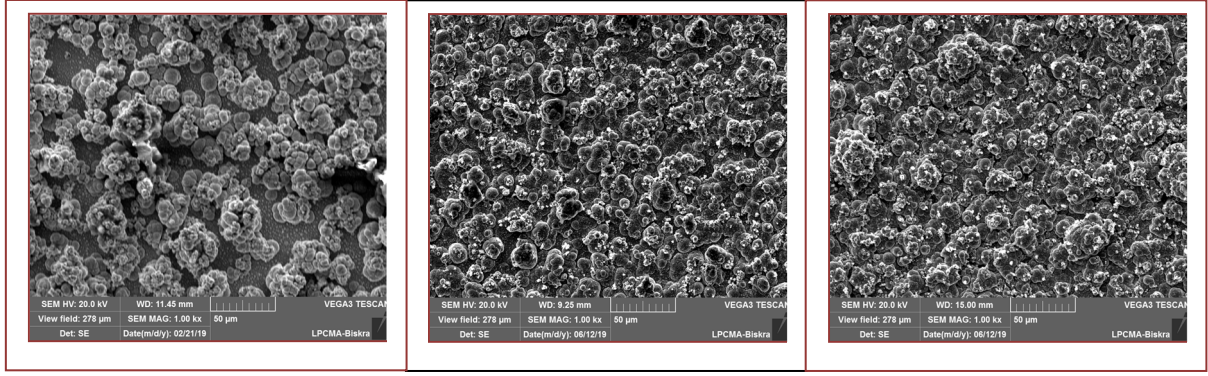
RTC (%)			تركيز $TiO_2(g.l^{-1})$
(111)	(200)	(220)	
45.06	50.22	4.71	5
33.76	45.41	20.81	10
74.67	25.32	0	15

الجدول 7.III: تأثير كثافة التيار على مقياس Ni لطلاءات المركب $Ni-TiO_2$ ، عند درجة حرارة ($45 \pm 1^\circ C$)، سرعة المزج وكثافة تيار ($3 A/dm^2$) ثابت عند تراكيز مختلفة (5، 10 و $15 g.l^{-1}$) TiO_2 .

مقاس الحبيبة (A°)			تركيز $TiO_2(g.l^{-1})$
(111)	(200)	(220)	
319.3	328.71	676.58	5
359.2	328.74	483.63	10
410.97	369.81	-----	15
--			

من النظرة الأولى إلى قيم مخططات انعراج أشعة X المبينة في الشكل 11.III، نرى أن التبلور مسيطر على المستويين (111) و (200) في الاتجاهين [111] و [100] على الترتيب، لكن ارتفاعات القمم (200) أخفض من تلك للقمم (111) وتتناقص عندما يتغير تركيز TiO_2 من 5 إلى $15 g.l^{-1}$ ، الشكل 11.III (a) و (b). بالعودة إلى الجدول 6.III والذي يمثل الاتجاه التفضيلي للمستويات من أجل التبلور المؤسس على طريقة معامل التركيب النسبي (RTC) المعطى بالمعادلة (1)، التبلور أساساً يتم على المستويين (200) و (111) من أجل التركيزين 5 و $10 g.l^{-1}$ ، وعاد من (200) إلى (111) من أجل $15 g.l^{-1}$ TiO_2 ، أي نمت البليرات بشكل مسيطر في اتجاه الخطوط (111).

مقاسات الحبيبات المحسوبة باستعمال معادلة Scherer (2.III) تم إعطاؤها في الجدول 7.III، الذي يبين أنه من أجل تراكيز 5 و $10 g.l^{-1}$ TiO_2 ، عموماً أصغر من أجل (111) و (200) مقارنة مع تلك لتركيز $15 g.l^{-1}$ TiO_2 .

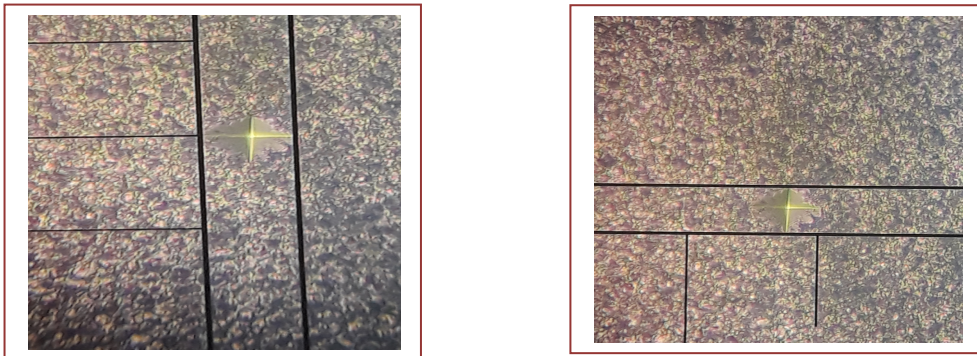


الشكل 12.III: الترسيب الكهروكيميائي لثلاث طلاءات مركبة Ni-5 g/l TiO_2 (a)، Ni-10 g/l TiO_2 (b) و Ni-15 g/l TiO_2 (c) على ركيزة BS2 عند كثافة تيار 3 A/dm^2 .

6.III الصلادة

1.6.III صلادة طلاء Ni النقي بدلالة كثافة التيار

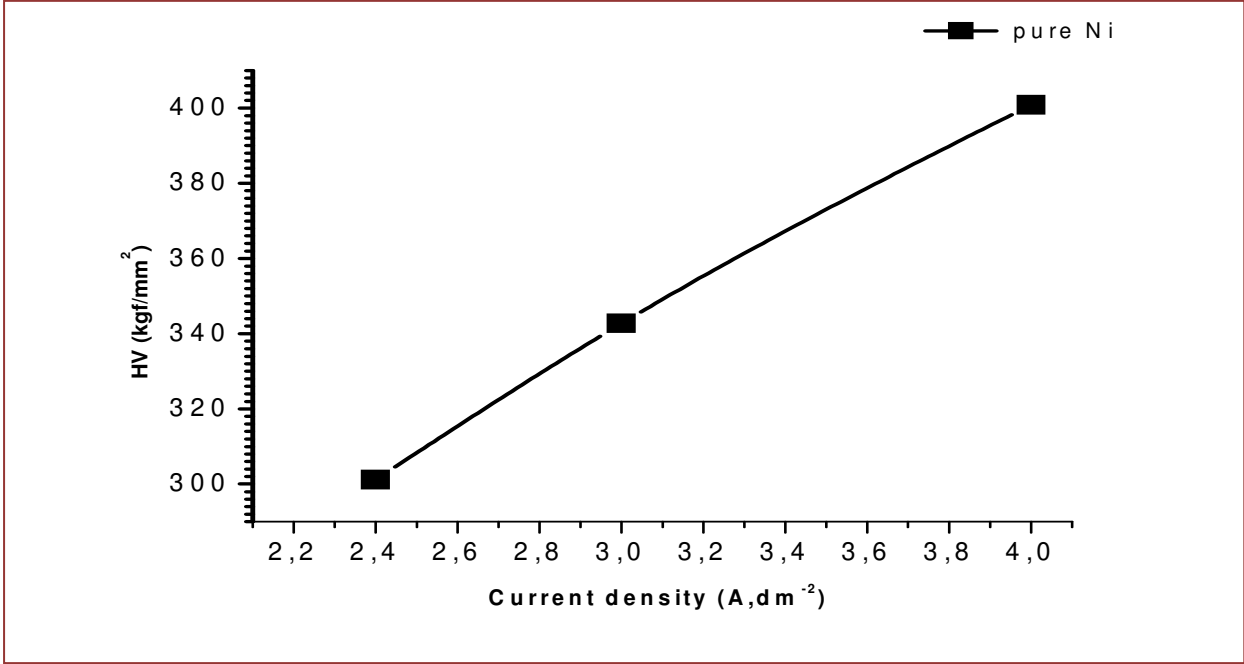
يبين الشكل 13.III أثر المتقب الهرمي الشكل من الماس على طلاء Ni النقي بعد تطبيق حمل $P = 50 \text{ g}$ لمدة 10 s (القوة المطبقة: $F = mg = 490 \text{ mN}$). تم قياس القطر الأفقي $d_1 = 17.7 \mu\text{m}$ (a) والقطر الشاقولي $d_2 = 17.58 \mu\text{m}$ (b). الصلادة تمت قراءتها مباشرة من الجهاز: $HV = 298.3 \text{ kgf/mm}^2$ ويمكن قياسها باستعمال العلاقة $HV = 1.854.P/d^2$ مع $d = (d_1 + d_2)/2 = 17.64 \mu\text{m}$ ، أذن $HV = 297.9 \text{ kgf/mm}^2$. بحساب القيم المتوسطة لثلاث قراءات على الأقل من أجل كثافات تيار موافقة لها، نجد الجدول 8.III. وبالتالي يُوضح تغير الصلادة لطلاء Ni النقي بدلالة كثافة التيار بالشكل 14.III.



الشكل 13.III. صورة ميتالوغرافية تم أخذها بالمجهر الضوئي $\times 440$ ، لأثر المتقب على طلاء Ni النقي. (a) $d_1 = 17.7 \mu\text{m}$ و (b) $d_2 = 17.58 \mu\text{m}$.

الجدول 8.III. الصلادة المتوسطة بدلالة كثافة التيار لطلاء Ni النقي.

كثافة التيار ($A.dm^{-2}$)	HV _{moy} (kgf/mm ²)
2.4	301.2
3	342.7
4	400.86

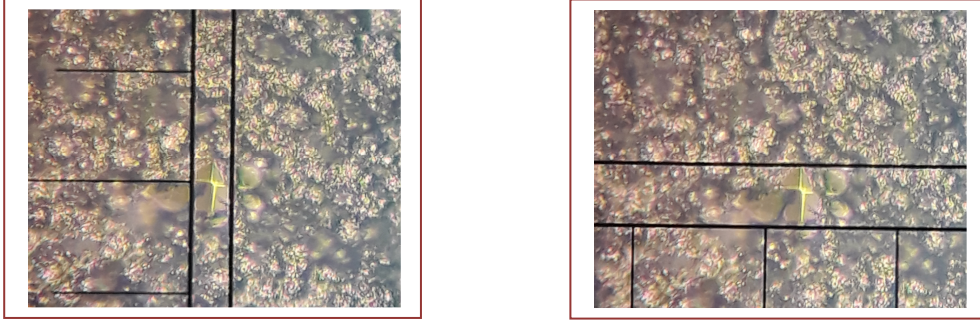


الشكل 14.III. صلادة Vickers بدلالة كثافة التيار لطلاء Ni النقي.

2.6.III صلادة طلاء المركب Ni - 5g/l TiO₂ بدلالة كثافة التيار

يبين الشكل 15.III أثر المثقب الهرمي الشكل من الماس على الطلاء المركب Ni - TiO₂ بعد تطبيق حمل P = 50 g لمدة 10 s. على ما يبدو، عموماً، الطلاءات المركبة لها مجموعة واسعة من قيم الصلادة بالمقارنة مع طلاء Ni. بالإضافة إلى ذلك، تزداد قيم الصلادة المجهرية لطلاءات المركب Ni - TiO₂ مع زيادة جسيمات TiO₂ في الحمام الكهروليتي. متوسط قيم الصلادة المجهرية للطلاء المركب Ni - TiO₂ عند كثافات تيار مختلفة (قد تكون *) المعطاة في الجدول 9.III. تم تمثيل معطيات هذا الجدول في الشكل 16.III.

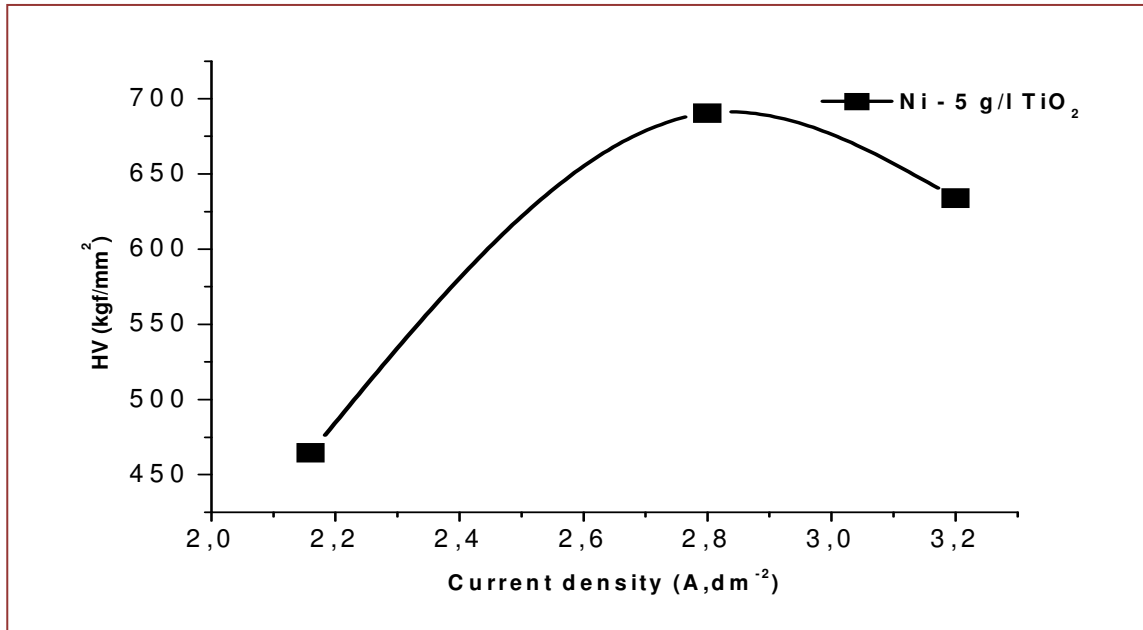
* صعوبة الحصول على نتيجة دقيقة، أي يجب التأكد من هذه النتائج بتجارب أخرى.



الشكل III.15. صورة ميتالوجرافية تم أخذها بالمجهر الضوئي $440\times$ ، لأثر المثقب على طلاء المركب $\text{Ni} - 5\text{g/l TiO}_2$. (a) $d_1 = 9.28 \mu\text{m}$ و (b) $d_2 = 16.83 \mu\text{m}$.

الجدول III.9. الصلادة المتوسطة بدلالة كثافة التيار لطلاء المركب $\text{Ni}-5 \text{gTiO}_2$

كثافة التيار ($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$)	HV_{moy} (kgf/mm^2)
2.16	464.48
2.8	690.36
3.2	633.86



الشكل III.16. صلادة Vickers بدلالة كثافة التيار لطلاء المركب $\text{Ni}-\text{TiO}_2$

فيما يخص العينات الأخرى التي تم ترسيبها من كهروليت يحوي $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ TiO}_2$ و $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ TiO}_2$ كان صعبا علينا قياس صلادتها نتيجة لتنوعاتها فمنها البارزة (مضاعة) العالية ومنها المنخفضة (مضبية)، وبحمل 50 g أو 100 g استحال علينا رؤية أثر المثقب على العينات، أنظر الشكل III.17 يمكن القول عموما أن وجود جسيمات TiO_2 يُحسن صلادة الطلاء بتشكيل طور ثانٍ بخواص ميكانيكية أعلى. حسب

مقاس حبيبية البلور المحسوب للطور Ni واختبار الصلادة، العينة بمقاس حبيبية بلور أصغر ومحتوى Ti أكبر يُبرز قيمة الصلادة الأعلى، مبيّنة أن الصلادة المدعمة لطلاءات المركب Ni-TiO₂ تعود إلى الصلادة الناتجة عن تشتت الجسيمات وتدقيق الحبيبية (حبيبات دقيقة) [42, 43].



الشكل 17.III. صورة ميتالوغرافية تم أخذها بالمجهر الضوئي $\times 440$ ، لأثر المتقّب على طلاء المركب Ni - 10 g/l TiO₂.

7.III التآكل

مخططات الجهد (الكمون) الديناميكي المنجزة من أجل الفولاذ BS2، الطلاء Ni وطلاء المركبين Ni - 5 و Ni - 10 g/l TiO₂ في محلول NaCl 3.5% عند درجة حرارة المحيط مبيّنة في الشكل 18.III. كمون التآكل (E_{corr}) و (i_{corr}) ومردود الطلاء معينة ومختصرة في الجدول 10.III. إضافة إلى ذلك، تم إعطاء الشكل 19.III الذي يوضح التناسب العكسي بين تيار التآكل وكمون التآكل، فكلما زاد تيار التآكل تقل قيمة كمون التآكل.

1.7.III تحليل النتائج

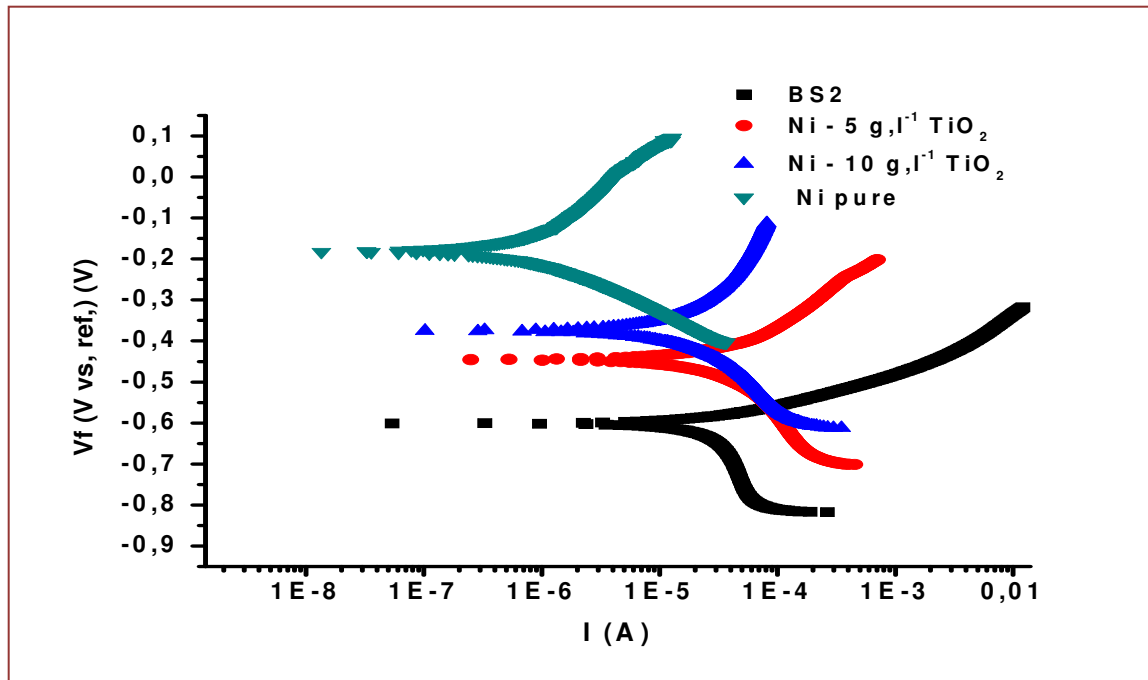
تم الحصول على مردود حماية كل من الطلاء المركب Ni-TiO₂ و طلاء Ni النقي للفولاذ BS2 من تأكله في وسط ملحي (3.5% NaCl)، من خلال النتائج المتحصل عليها من منحنيات الاستقطاب لكل من الطلاء المركب Ni-TiO₂ و طلاء النيكل النقي التي تم ترسيبها على الفولاذ BS2 ومقارنتها مع الفولاذ BS2 قبل طلائه فنلاحظ ما يلي:

نلاحظ أن هناك تناقص في تيار التآكل للطلاء المركب Ni-TiO₂ بزيادة تركيز جسيمات TiO₂ حيث بلغت قيمة $4.38 \mu A$ عند تركيز 10 g/l ومردود الحماية (%) R، المعادلة 3.III، هذا التركيز بلغ 65.18%، كما نلاحظ كذلك أن أقل قيمة لتيار التآكل بلغت $0.30 \mu A$ عند طلاء Ni النقي والموافقة لأكبر قيمة لمردود الحماية 93.15% (الجدول 10.III).

$$R (\%) = \frac{i_{corr, BS2} - i_{corr, coating}}{i_{corr, BS2}} \times 100 \quad (3.III)$$

2.7.III. تفسير النتائج

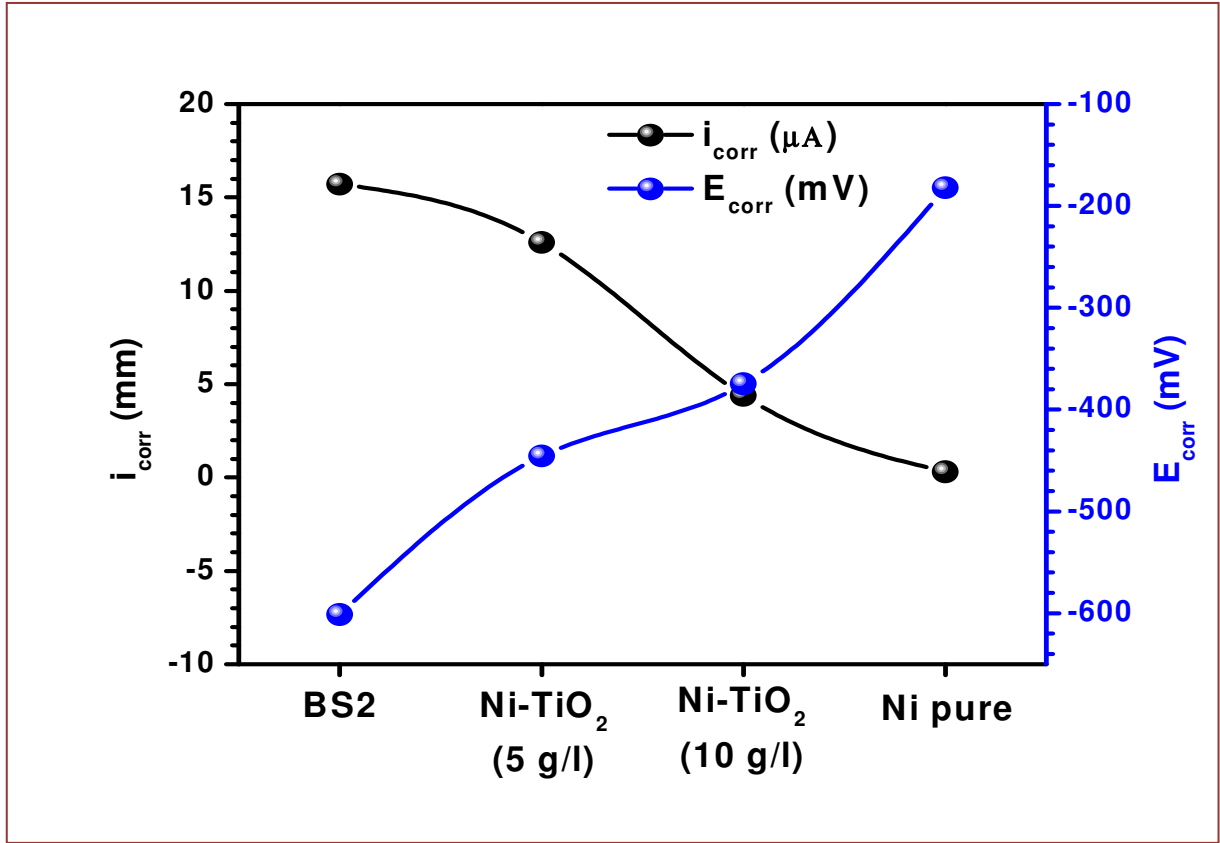
زيادة تركيز جسيمات TiO_2 في الطلاء المركب $Ni-TiO_2$ عكسياً مع كثافة التيار يدل على التناقص في انتقال الإلكترونات بين الفولاذ BS2 والوسط الملحي والذي تفسره تشكل طبقة الحماية وزيادة سمكها. زيادة تركيز جسيمات TiO_2 مما يعزل سطح الفولاذ BS2 عن الوسط الأكال وبالتالي الحد من تفاعلات الأكسدة إرجاع للفولاذ مع الوسط الأكال، أما تفسير مردود الحماية الأفضل لطلاء Ni النقي فيرجع إلى مرفولوجية سطح طبقة طلاء النيكل النقي فقد أظهر المجهر الإلكتروني الماسح حبيبات أكثر ترصا وأقل مقاسا مقارنة بمرفولوجية سطح طلاء المركب $Ni-TiO_2$ وهذا يقلل بشكل كبير من بداية حدوث التآكل بين حدود الحبيبات وهو يفسر مردود الحماية الكبير.



الشكل 18.III: مخطط الكمون الديناميكي مقارنة لـ BS2، Ni، النقي وطلاءات المركب $Ni-TiO_2$.

الجدول 10.III. E_{corr} (mV) و I_{corr} (μA) محسوبة من منحنيات الكمون الديناميكي للاستقطاب.

العينات	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	المردود R (%)
BS2	- 601.1	15.7	
Ni-5 g/l TiO_2	- 445.7	12.58	19.87
Ni-10 g/l TiO_2	- 374.7	4.38	65.18
Ni نقي	- 182.2	0.3	93.15



الشكل 19.III. بيانات توضح التناسب العكسي بين تيار التآكل (i_{corr}) وكمون التآكل (E_{corr}).

+خلاصة عامة

الهدف من هذا العمل هو دراسة و تحديد مميزات تغليف المركب $Ni-TiO_2$ بتقنية الطلاء الكهروكيميائي فوق قطعة فولاذ لين، وذلك بهدف تحسين مقاومة الفولاذ ضد التآكل .

بعد تحضير محلول المركب $Ni-TiO_2$ وخضوعه للخلط المغناطيسي مدة 48 ساعة بهدف ضمان تفكك جزيئات التيتانيوم.نقوم بعد ذلك بعملية الترسيب الكهروكيميائي للركيزة (فولاذ BS2) تحت الشروط التجريبية التالية: كثافة التيار $2.4, 2.8, 3 A/dm^2$ عند تراكيز مختلفة $5, 10, 15 g/l$ لمدة 30 دقيقة ، عند درجة حموضة 4 ± 0.2 ودرجة حرارة $45 \pm 1 C^\circ$.

تم تحسين الصلادة المجهرية لطلاءات المركب $Ni-TiO_2$ بزيادة محتوى TiO_2 في الطلاءات. حسب نتائج الاختبار الكهروكيميائي، العينتان التي تم تحضيرهما من كهروليت يحوي TiO_2 $5 g.l^{-1}$ و $10 g.l^{-1}$ أظهرت افضل مقاومة للتآكل في محلول $3.5\% NaCl$ عند درجة حرارة المحيط مقارنة بتلك لـ BS2، لكن أقل بكثير من تلك لطلاء Ni. ومع ذلك، فإن إضافة جسيمات أخرى من TiO_2 في الحمام الإلكتروليتي لم تُحسن من مقاومة التآكل للطلاء المركب.

المراجع

المراجع بالعربية

- [8] مذكرة ماستر، شهرة قمو، 2011 / 2010، (ص1)، جامعة ورقلة
- [11] كتاب هندسة التآكل-عيسى مسعود بغني الطبعة الاولى 2006 – دار الكتب الوطنية – بنغازي (ص61)
- [13] مذكرة ماستر، امينة بوقربة، 2011 / 2010، (ص27)، جامعة ورقلة
- [14] مذكرة ماستر، شويرفات خالد، 2014 / 2013، (ص9)، جامعة ورقلة

Références

- [1] S. Marmi , « Comportement a la corrosion des revêtements a base de nickel et de chrome sur des substrats de cuivre» ; thèse de doctorat, université de Biskra 2017.
- [2] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, A.R. Daud, S.K. Kamarudin, Corros. Sci. 52 (2010) 526–533.
- [3] C.M. Praveen Kumar, T.V. Venkatesha, K.G. Chandrappa, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 2249–2257.
- [4] L. chen, L. wang, Z.X. Zeng, J. zhang, Mater. Sci. Eng. A 434 (2006) 319–325.
- [5] (Miguel et al. ،2015)Miguel, F. L., Müller, R., Mathur, S., and Mücklich, F. (2015). Microstructure and mechanical properties of electrodeposited Ni and Ni-matrix-nanocomposite thin films. Mater. Sci. Eng. A 646, 254–262. doi:10.1016/j.msea.2015.08.069
- [6] (Benea et al. ، 2014 ؛Goldasteh and Rastegari ،2014 ؛Walsh and Leon ،2014 ؛Beltowska-Lehman et al. ،2016.)
- [7](2014 ؛Katamipour et al ،2016؛. Lia et al. 2016؛ Thurber et al.) .
- [9] William D. Callister, Jr.. Materials Science and Engineering. Jhon Wiley and Sons, Inc, Fifth Edition, 2001
- [10] Lawrence H. Van Valk. Elements of Materials Science and engineering. Addison – Wesley Publishing company, Inc. Sixth Edition,1989.
- [12] J. Benard, A. Michel, J Philibert et J. Talbot. Métallurgie Générale. Masson 1991, 2^e edition.382...375
- [15]. Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. Hybrid materials themed issue. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 453–1152.
- [16]. Brinker, C.J.; Scherer, G.W. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Academic Press: Boston, MA, USA, 1990.

- [17]. Brinker, C.; Hurd, A.; Schunk, P.; Frye, G. Review of sol-gel thin film formation. *J. Noncryst. Solids* 1992, 148, 424–436. [[CrossRef](#)]
- [18]. Kroschwitz, J.I.; Seidel, A. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2007.
- [19] Jea Barrals. Gérard Maeder. *Précis de Métallurgie. Elaboration, Structures -Propriétés, Normalisation*. Editions Nathan, 1997.
- [20] Y. Quéré, *Physiques des matériaux*, Edition marketing, 1988. Page 206-207
- [21] J. C. Anderson K. D. Leaver R. D. Rawlings J. M. Alexander. *Materials Science*. Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd. Third Edition, 1985. Page 175 et 197-202
- [22] E. Guettaf Temam, « Elaboration et caractérisation des revêtements de nickel et de ses composites Ni/Mo élaborés par voie électrolytiques en présence d'un inhibiteur de corrosion » ; thèse de doctorat, université de Biskra 2015.
- [23] M. Wery, *Dégraissage, techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques-* 1459, 1998.
- [24] *Techniques de l'Ingenieur*, M 1 426 -1, 2008.
- [25] P. Benaben, F. Durut, *Techniques de l'Ingenieur, nickelage electrolytique Caracteristiques* , M 1 610 - 1.
- [26] A. Nassiba , « Effet de la concentration des nanoparticules de TiO₂ sur les propriétés des couches de nickel électro-déposé » ; mémoire de master, université de Biskra 2014.
- [27] I. Rezgui, « Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine en Présence d'Additifs » ; mémoire de magister, université de Batna 2010.
- [28] S. M madani, A. J. Novinrooz. Synthesis and Characterisation of Electrode position Ni-TiO₂ Nano-composite coatings with TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Basic and Applied Scientific research*. 2013, 422-433.
- [29] D. Thieming, *A Bund, Surface, Coatings. Technology*. 2008, 202, 2976.
- [30] N.R. Mathews, Erik R. Morales, M.A. Corte´s-Jacome, J.A. Toledo Antonio. TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. *Solar Energy* 83 (2009) 1499–1508.
- [31] G. Yilmaz, G. H. Aǧaoǧlo, G. Orhan. Ni/TiO₂ Nanocomposite Coating Prepared by Direct and Pulse Current Methods. *UCTEA Chamber of Metallurgical & Materials Engineers (Proceedings Book)*, 2016.
- [32] D. E. Rusu, P. Cojocar, L. Magagnin, C. Gheorghies, G. Cârâ. Study of Ni-TiO₂ Nanocomposite coating prepared by electrochemical deposition. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 12, No. 12, December 2010, p. 2419-2422.

- [33] S. Mohajeri, A. Dolati, M. Ghorbani. An investigation on the Electrodeposition Mechanism of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings. *Journal of UltrafineGrained and Nanostructured Materials*. Vol. 49, No. 2, December 2016, pp. 51-63. doi: 10.7508/jufgmsm.2016.02.01
- [34] D. Ekmeci, F. Bülbül. Preparation and characterisation of electroless Ni-B/nano- SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ and CuO composite coatings. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 38, No. 3, June 2015. pp. 761-768.
- [35] Y. S Kim, L. Thuy Linh, E. Seok Park, S. Chin, G. N Bae, J. Jurng. *Powder Technology*. 2012, 215-216, 195.
- [36] H. Park, H. Seock Jie, K. H Chae, J. K Park, M. Anpo, D. Y lee, *Current Applied Physics*, 2008, 8, 778.
- [37] S. M madani, M. Ehteshamza, H.H. Rafsanjani, S. S. Mansoor, *Materials. Corrosion*, 2010, 61, 318.
- [38] S. M madani, M. Ehteshamza, H.H. Rafsanjani, *Thin Solid Films*, 2010.519, 145.
- [39] Kumar K, Kalaiganan G, Muralidharan VS. Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceramics International*. 2013;39:2827-2834.
- [40] A. I. PAVLOV^a, L. BENE^{Aa*}, J.-P. CELIS^b, L. VAZQUEZ^c Influence of nano-tio₂ co-deposition on the morphology, microtopography and crystallinity of ni/nano-tio₂ electrosynthesized nanocomposite coatings. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* Vol. 8, No. 3, July - September 2013, p. 1043 - 1050.
- [41] S. L. Kuo, The Influence of Process Parameters on the MoS₂ Content of Ni-MoS₂ Composite Coating by the Robust Design Method. *JCIE*, 2004, 27(2): p. 243.
- [42] Zhiheng Zhang , Junlei Tang , Yingying Wang , Hu Wang , Bernard Normand and Yu Zuo . Electrodeposition of a Pd-Ni/TiO₂ Composite Coating on 316L SS and Its Corrosion Behavior in Hot Sulfuric Acid Solution. *Coatings* 2018, 8, 182; doi:10.3390/coatings8050182
- [43] Hou, F.; Wang, W.; Guo, H. Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni-ZrO₂ 2 electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, 3812–3817.
- [44] William H. Safranek, *The Properties of Electrodeposited Alloys*, Second Edition, published by the American Electroplaters and Surface Finishers Society, 126-44 Research Parkway, Orlando, FLA 32826.

ملخص:

تم تحضير طلاءات Ni وطلاءات المركب Ni-TiO₂ على الفولاذ اللين (BS2) بواسطة طريقة الطلاء الكهربائي. تم الحصول على العينات من حمام كهروليتي. فيما يخص طلاءات المركب Ni-TiO₂ يحتوي هذا الحمام على محتويات مختلفة (5، 10 و 15 g.l⁻¹) من جسيمات TiO₂. بين توصيف انعراج أشعة X (XRD) أن زيادة محتوى TiO₂ في الطلاءات يمكن أن يُنقص من مقاس حُببية البلور. تم تغيير مورفولوجيا السطح والتركييب الكيميائي للطلاءات المركبة بواسطة إضافة جسيمات TiO₂ في الكهروليت، كما هو موضح بطريقتي المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومطيافية تشتت الطاقة (EDS)، على الترتيب. أثر محتوى TiO₂ أيضا بشكل كبير على الخواص الميكانيكية والكهروكيميائية لطلاءات المركب Ni-TiO₂. يمكن أن تُدعم صلادة الطلاءات المركبة Ni-TiO₂ بزيادة محتوى TiO₂ في الطلاءات. بإضافة 5 g.l⁻¹ و 10 g.l⁻¹ من جسيمات TiO₂ إلى الكهروليت، قدم طلاء المركب Ni-TiO₂ المترسب زيادة ملحوظة في مقاومة التآكل عندما تعرض لـ 3.5% NaCl عند درجة حرارة الغرفة مقارنة بتلك لـ BS2، لكن أقل بكثير من تلك لطلاء Ni. ومع ذلك، فإن إضافة أخرى من جسيمات TiO₂ في الحمام الإلكتروليتي لم تُحسن من مقاومة التآكل للطلاء المركب.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهروكيميائي ، الصلادة، التآكل

Abstract :

Ni-TiO₂ composite coatings were elaborated on BS2 mild steel by an electrodeposition method. The specimens were obtained from an electrolytic bath. Concerning Ni-TiO₂ composite coatings, this bath contained various contents (5, 10, and 15 g.l⁻¹) of TiO₂ particles. X-ray diffraction (XRD) characterization showed that increasing the TiO₂ content in the coatings can decrease the crystal grain size. The surface morphology and chemical composition of the composite coatings were modified by the addition of TiO₂ particles in the electrolyte, as shown by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS) methods, respectively. The TiO₂ content also significantly affected the mechanical and electrochemical properties of the Ni-TiO₂ composite coatings. The microhardness of the Ni-TiO₂ composite coatings can be enhanced by increasing the TiO₂ content in the coatings. With the addition of 5 g.l⁻¹ and 10g.l⁻¹ TiO₂ particles to the electrolyte, the deposited Ni-TiO₂ composite coating presented a remarkably increased corrosion resistance when exposed to 3.5% NaCl at room temperature compared with that of the BS2, but lower than that of Ni coating. Nevertheless, the further addition of TiO₂ particles into the electrolytic bath did not further improve the corrosion resistance of the composite coating.

Key words: electrodeposition, microhardness , the corrosion.