

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة

فرع الفيزياء

تخصص فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

دعاء خلافة

يوم: 02/06/2025

تحضير وتوصيف الطلاءات المركبة $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ الثلاثية

لجنة المناقشة:

الرئيس	أ. د	جامعة محمد خيضر - بسكرة	ساعد رحمان
المؤطر	أ. مس أ	جامعة محمد خيضر - بسكرة	أوحباب نورالدين
المناقش	أ. مح ب	جامعة محمد خيضر - بسكرة	حرز الله وهيبة

إهداء

إلى التي حملتني وهنا على وهن، إلى من رعتني بعطفها وحنانها وسمعت طرب الليل من أجلي، إلى أول كلمة نطقت بها شفتاي إليك

أمي الحبيبة يمينه

إلى الذي عمل وكد وجد حتى وصلت إلى هدي هذا، إلى المصباح الذي لا يبخل إمدادي بالنور، إلى الذي علمني بسلوكه خصالاً أعتر بها في حياتي إليك

والدي العزيز لحسن

إلى كل إخوتي الأعزاء أميرة، عدنان، سامر

إلى فرحتي وبهجتي في هذه الحياة، إلى ذراعي الأيمن والكتف الذي لا يميل، إلى سندي، إليك أخي الصغير نادر.

إلى صديقات العمر، شكراً لوجودكم في حياتي، ولوقوفكم بجاني في كل لحظة. محبتكم ودعمكم يعنيان لي الكثير.

إليكما صديقاتي فرح طيار، أمينة سعادة، لمياء بالقاسمي، حواس مسعودة.

إلى من أضاءوا لي ظلمة الجهل، وأناروا لي دروب الحياة

أساتذتي الأعزاء

إلى كل زملاء الدراسة.

شكر وعرفان

نشكر الله سبحانه وتعالى الذي وفقنا لبلوغ هذه الدرجة من العلم لإنجاز هذه المذكرة، فالحمد لله كثيرا.

أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف **أوحاب نورالدين** على منحي أفضل فرصة علمية أن يكون مؤطرا لي، وعلى مساعدته الجبارة وتحمله صبرا طويلا في مختلف مراحل إعداد المذكرة.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة المكونة من البروفيسور **ساعد رحمان** رئيسا والأستاذة **حرز الله وهيبة** مناقشة، على تفضلهما بمناقشة عملنا.

أتقدم بالشكر الجزيل إلى أعضاء مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها كل باسمه ومقامه. إلى من كانت معي خطوة بخطوة داعمة وناصحة **جنيدى فطيمة**، أعبر عن بالغ امتناني وتقديري. كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى طالبتي الدكتوراه **بغدادى لينة** و **بن حورية بسمه** وإلى كل من ساهم في إتمام هذا العمل.

الفهرس

...	إهداء.....
...	شكر وعرفان.....
...	الفهرس.....
...	قائمة الأشكال
...	قائمة الجداول.....
2	المقدمة العامة.....
4	مراجع المقدمة العامة.....
الفصل الأول: مفاهيم أولية	
6	1.I مقدمة.....
6	2.I المواد والطلاءات المركبة
6	1.2.I تعريف المادة المركبة.....
6	1.1.2.I تصنيف المواد المركبة.....
6	2.1.2.I المركبات بقالب معدني (MMC).....
7	2.2.I الطلاء المركب.....
7	1.2.2.I تصنيف الطلاء المركب.....
8	2.2.2.I خصائص الطلاء المركب.....
9	3.I القالب والمواد المعززة.....
9	1.3.I القالب المعدني Ni.....
9	2.3.I خصائص النيكل.....
10	3.3.I خصائص أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3).....
11	4.3.I خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2)
11	5.3.I المواد المبللة والملمعة لعملية الترسيب الكهربائي للنكل.....
11	1.5.3.I المواد المبللة.....
12	2.5.3.I المواد الملمعة.....

12	4.I الطلاءات المركبة القائمة على النيكل
13	1.4.I طرق التحضير
13	1.1.4.I طريقة سائل-هلام (sol-gel)
13	2.1.4.I طريقة الرش البارد (cold spray)
13	3.1.4.I طريقة الترسيب الكيميائي للبخر (CVD) Chemical Vapour Deposition
13	4.1.4.I طريقة الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD) Physical Vapour Deposition
13	5.1.4.I طريقة الرش الحراري
14	6.1.4.I الترسيب غير الكهربائي
14	7.1.4.I تشيت المحلول
14	8.1.4.I طرق الرش والطلاء بالدوران
14	9.1.4.I طريقة الطلاء بالغمس
14	5.I الترسيب الكهربائي
15	1.5.I عملية تكوين ترسيب كهربائي
15	1.1.5.I نقل الكتلة
15	2.1.5.I نقل الشحنة
16	3.1.5.I التبلور (البلورة)
16	2.5.I العوامل المتحكمة في الترسيب الكهربائي
17	1.2.5.I كثافة التيار
17	2.2.5.I درجة الحموضة
17	3.2.5.I درجة الحرارة
17	4.2.5.I التحريك أثناء التحليل الكهربائي
18	5.2.5.I طبيعة الإلكتروليت
18	6.2.5.I ناقلية الإلكتروليت
18	7.2.5.I المعدن الأساسي
18	8.2.5.I تركيز الإلكتروليت
19	9.2.5.I الإضافات العضوية

19	3.5.I نظرية الترسيب المشترك.
19	6.I التوصيف.
20	1.6.I الصلادة.
21	1.1.6.I اختبارات الصلادة.
21	1.1.1.6.I أنواع اختبارات الصلادة واستخداماتها.
22	2.6.I تأثير النقسية على الصلادة.
22	1.2.6.I النقسية بالترسيب.
24	2.2.6.I النقسية بتخفيض مقاس الحبيبات.
25	3.6.I التآكل.
26	1.3.6.I التآكل بالنقر.
27	7.I الاستقطاب.
27	1.7.I منحنيات الاستقطاب.
27	1.1.7.I منحنيات الاستقطاب وفق قانون (Tafel).
29	2.7.I تحديد شدة تيار التآكل.
30	3.7.I تحديد شدة تيار التآكل باستخدام طريقة مقاومة الاستقطاب.
30	4.7.I طريقة الممانعة الكهروكيميائية.
32	مراجع الفصل الأول.
.....الفصل الثاني: الطرق التجريبية	
36	1.II مقدمة.
36	2.II المواد.
36	1.2.II المسند المستخدم.
37	2.2.II الأقطاب الكهربائية المستخدمة.
37	1.2.2.II المصعد (anode).
37	2.2.2.II المهبط (cathode).

37	الأجهزة المستخدمة.....3.II
38	جهاز الصقل.....1.3.II
38	 (0.0001g) FA2004B ميزان إلكتروني حساس 2.3.II
39	 Hotplate Stirrer جهاز الخلط المغناطيسي 3.3.II
39	 HANNA instruments 2211 (HI2211 pH/ORP Meter) pH Meter) مقياس درجة الحموضة 4.3.II
39	 تحضير المواد لعملية الترسيب.....4.II
39	 تحضير المسند.....1.4.II
39	 الصقل الميكانيكي.....1.1.4.II
40	 إزالة الدهون بالتحليل الكهربائي.....2.1.4.II
40	 التعرية الكيميائية.....3.1.4.II
41	 الحمامات المستخدمة.....2.4.II
41	 حمام النيكل النقي.....1.2.4.II
42	 Al_2O_3 و TiO_2 بجسيمات المعزز حمام النيكل 2.2.4.II
43	 الإضافات المستخدمة.....3.2.4.II
43	Sodium Dodecyl Sulfate – SDS($C_{12}H_{25}NaO_4S$) سلفات دودسيل الصوديوم 1.3.2.4.II
43	 (C ₄ H ₆ O ₂) 2-butyne 1,4- diol ديول 1,4- بيوتين 2- 2.3.2.4.II
44	 الجانب العملي لعملية الترسيب.....5.II
44	 طرق التوصيف.....6.II
45	 (X-ray diffraction: XRD) انعراج الأشعة السينية 1.6.II
46	 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) 2.6.II
47	 مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) 1.2.6.II
48	 طيف الأشعة السينية بتقنت الطاقة (EDS) 3.6.II
48	 الطيفية للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) 4.6.II
50	 مراجع الفصل الثاني.....مراجع الفصل الثاني
	 الفصل الثالث: النتائج والمناقشة
53	 المقدمة.....1.III

	2.III تأثير الإضافات (SDS و SDS-bd) على الطلاءات المركبة المشتركة- $5 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2$ - $10 \text{ g.l}^{-1} \text{Ni}$
53	 Al_2O_3 ($0.04 \mu\text{m}$)
53	 تحليل XRD 1.2.III
53	 1.1.2.III معامل التركيب النسبي (RTC)
55	 2.1.2.III مقاس البليرة D
56	 2.2.III الصلادة المجهرية
56	 1.2.2.III كثافة الانخلاعات (ρ) والتشوه (ϵ)
61	 3.2.III مورفولوجيا السطح
63	 4.2.III التآكل
63	 1.4.2.III جهد الدارة المفتوحة ومنحنيات الاستقطاب
65	 2.4.2.III مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS)
70	 مراجع الفصل الثالث
71	 الخاتمة العامة
72	 الملخص

قائمة الأشكال

8	الشكل 1.I التصنيف العام للطلاءات.....
12	الشكل 2.I طرق معالجة الأسطح الرطبة والجافة.....
16	الشكل 3.I رسم تخطيطي يوضح مختلف مراحل التبرعم والنمو لمعدن على ركيزة معدنية
	الشكل 4.I مخطط يمثل الآليات التي تتدخل في النقسية البنيوية. (a) قصّ لراسب متماسك.
23	(b) النفاف حول راسب غير متماسك (آلية Orowan)
24	الشكل 5.I تشكيل حلقات Orowan
25	الشكل 6.I حركة الانخلاع عندما يصادف حد حبيبية.....
26	الشكل 7.I أنواع التآكل.....
27	الشكل 8.I التآكل بالنقر.....
28	الشكل 9.I منحنيات Tafel (بالأحمر) المرتبطة بمنحنى الاستقطاب (بالأسود)
28	الشكل 10.I مستقيمات Tafel المتعلقة بنظام التآكل.....
29	الشكل 11.I تعيين شدة تيار التآكل.....
31	الشكل 12.I مخطط Nyquist لممانعة الدارة المكافئة لواجهة التماس بين القطب والإلكتروليت
38	الشكل 1.II جهاز الصقل.....
38	الشكل 2.II الميزان الإلكتروني الحساس.....
39	الشكل 3.II جهاز الخلط المغناطيسي،مولد تيار مستمر وPH-متر.....
42	الشكل 4.II حمام النيكل النقي.....
	الشكل 5.II رسم تخطيطي لعملية الترسيب داخل حمام النيكل مع جسيمات TiO_2 ، Al_2O_3
44	وإضافات SDS، 2-butyne-1,4-diol.....
45	الشكل 6.II جهاز انعراج الأشعة السينية X (Rigaku MiniFlex600).....
46	الشكل 7.II صورة عائلة المستويات البلورية في شرط Bragg
47	الشكل 8.II المجهر الإلكتروني الماسح (TESCAN VEGA3)
47	الشكل 9.II رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح.....
49	الشكل 10.II مبدأ اختبار Vickers.....
49	الشكل 11.II جهاز Vickers (Wolpert Wilson Instruments model 402UD).....

- الشكل 1.III مخططات XRD للطلاءات المركبة (a) $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.04 μm)
 54 Ni-10 $\text{g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}$ - (c) Ni-10 $\text{g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.04 μm)-SDS (b) Al_2O_3 (0.04 μm)-SDS-bd
- الشكل 2.III صور SEM (a) طلاء مركب $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، (b) طلاء مركب Ni-TiO_2 ، (c) طلاء مركب $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$ ،
 60Ni-TiO₂- Al₂O₃-SDS-bd
- الشكل 3.III تحليل EDS (مطيافية التشتت الطافي للأشعة السينية) لكل من (a) طلاء
 مركب $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، (b) طلاء مركب $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$ ، (c) طلاء مركب
 62Ni-TiO₂-Al₂O₃-SDS-bd
- الشكل 4.III (a) جهود الدارة المفتوحة (OCPs) و (b) منحنيات الاستقطاب الديناميكي الفعال
 63للعينات.
- الشكل 5.III (a) مخططات EIS بطريقة الجهد الثابت، (b) OCPs، (c) مخطط Bode لمعامل
 الممانعة، (d) أطياف مخطط بود للطور، (e) أطياف نايكويس، (f) نماذج الدوائر الكهربائية
 المكافئة لـ: (1) الركيزة الفولاذية BS2 العارية وطلاء Ni-TiO_2 ، (2) طلاء النيكل النقي وطلاء
 64المركب $\text{Ni-TiO}_2\text{-SDS}$
- الشكل 6.III الممانعة الكهروكيميائية. (a) OCPs، (b) مخططات طويلة ممانعة Bode، (c)
 مخططات طور ممانعة Bode، (d) مخططات Nyquist و (e) نماذج الدارة الكهربائية
 68 الكافئة من أجل: (1) ركيزة الفولاذ العارية و (2) الطلاءات المركبة $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$ و $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$ bd

قائمة الجداول

10	الجدول 1.I الخصائص الفيزيائية للنikkel Ni.....
20	الجدول 2.I تقنيات SEM, EDS, XRD ومعلومات توصيفها.....
36	الجدول 1.II نسب مكونات الركيزة BS2.....
36	الجدول 2.II الخصائص الميكانيكية للركيزة BS2.....
37	الجدول 3.II الخصائص الفيزيائية والكيميائية للركيزة BS2.....
41	الجدول 4.II مكونات وتراكيز حمام النikkel.....
43	الجدول 5.II تراكيز وشروط التجربة المختلفة وكذا الإضافات التي يحتويها الحمام.....
55	الجدول 1.III % RTC للطلاءات المركبة من أجل كل الاتجاهات الظاهرة.....
56	الجدول 2.III مقياس البليرة للطلاءات المركبة من أجل كل الاتجاهات الظاهرة.....
57	الجدول 3.III كثافة الانخلاع، التشوه والصلادة المجهرية المحسوبة.....
61	الجدول 4.III القيم المتوسطة لكثافة الانزلاقات، والانفعال، و HV المحسوبة والمقاسة.....
65	الجدول 5.III الوسطاء (parameters) الملائمة مستخرجة من منحنيات الاستقطاب.....
	الجدول 6.III قيم الوسطاء (parameters) لنماذج الدارات الكهربائية المكافئة المستعملة من أجل
69	قياسات الـ EIS الملائمة.....

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يُعد الفولاذ من أكثر المعادن استخدامًا في التطبيقات الصناعية، يُستعمل على نطاق واسع في أنابيب النفط والبترو، معدات البناء، المصانع، الجسور، ووسائل النقل البري، وذلك بفضل خصائصه الميكانيكية الجيدة مثل المتانة العالية ومقاومته للصدأ، إلى جانب توفره الواسع وتكلفته المنخفضة. ومع ذلك، فإنه يُعد من المواد الأكثر عرضة للتآكل بسهولة [1].

يُعد التآكل التحدي الرئيسي الذي تواجهه العديد من الصناعات في الوقت الحاضر بسبب إوهان متعددة (various failures) [2]. مثل بدء إجهاد التلف الداخلي (fatigue stress) ووهن التشوه البطيء التدريجي (creep failures) الذي يعود إلى التآكل. فعلى سبيل المثال، يتسبب تآكل الصمامات في أنظمة التناضح العكسي (reverse osmosis) مما يؤدي إلى وهن المعدات. كما أن خطوط الأنابيب البرية تتعرض لخطر فقدان الاحتواء نتيجة التعرض لبيئات مسببة للتآكل. ويُعتبر التآكل النقري (corrosion by pitting) أحد أكثر أنواع التآكل خطورة، وهو شائع في المنشآت البحرية.

وقد ساهم التقدم في فهم آليات التآكل في تطوير عدد من التقنيات التي تهدف إلى منعه أو الحد من آثاره. من بين هذه التقنيات، تُعد معالجات السطح ذات فائدة مزدوجة، إذ لا تقتصر على مقاومة التآكل فحسب، بل تساهم أيضًا في تحسين خواص السطح مثل الصلادة، مقاومة الاحتكاك، التآكل، الخمول الكيميائي، مما يقلل الحاجة إلى استبدال كامل للمادة.

ويُطلق على الطبقة التي تُشكّل حاجزًا بين البيئة المسببة للتآكل والمعدن الأساسي اسم "الطلاء"، وهي تُستخدم أساسًا لتقليل فقدان المعدن [3]. وتتميز طلاءات المواد المركبة المعدنية بأنها تجمع بين خواص المواد المختلفة المكوّنة لها، وهو ما لا يمكن تحقيقه باستخدام طلاءات معدنية مفردة. وقد خضعت المواد المركبة المعدنية، خاصة تلك المعتمدة على النحاس أو النيكل، لبحوث مكثفة، نظرًا لأن المعادن الفردية تُظهر خصائص محدودة. ومن الطرق الفعالة لتعزيز خواص هذه المعادن ترسيب سبائك مثل Cu-Ni و Ni-Mo، Zn-Ni [4].

تتعدد الطرق المستخدمة لإنتاج الطلاءات المركبة، مثل الرش البارد، أو الترسيب الفيزيائي والكيميائي للبخر، إلا أن هذه الطرق تواجه تحديات بسبب الحاجة إلى ضغط أو درجات حرارة مرتفعة [2].

أما الترسيب الكهروكيميائي، فهو يُعد من الطرق البارزة للحصول على طلاءات مركبة، لما له من مميزات مثل دقة التحكم في العملية، انخفاض استهلاك الطاقة وإمكانية طلاء الأجسام ذات الأشكال المعقدة، فضلاً عن تكلفته المنخفضة [5].

النيكل من المعادن التي تحظى باهتمام واسع، بسبب خواصه المغناطيسية الممتازة وصلادته، إلى جانب تكلفته المعقولة، مما يجعله مناسباً لمجالات صناعية كثيرة. وتُستخدم طلاءات النيكل، خاصة سبائكه مع الفلزات الانتقالية مثل Ni-Mo و Ni-Zn، وبشكل خاص Ni-Co، على نطاق واسع بفضل خصائصها العملية المتفوقة. وأشار Yang وزملاؤه إلى أن طلاء سبيكة Ni-Co يوفر حماية ممتازة ضد التآكل في محلول NaCl بتركيز 3.5%، مقارنةً بطلاء النيكل النقي [2].

كما تُضاف بعض الأكاسيد مثل TiO_2 ، Al_2O_3 و SiO_2 بهدف تعزيز مقاومة الأكسدة في درجات الحرارة العالية، إلى جانب تحسين الصلادة ومقاومة التآكل ضمن قالب النيكل. وتعتمد خواص الطلاءات المركبة بشكل كبير على الأطوار المكونة لها [5].

ومنه فإن بحثنا يهدف إلى تحضير وتوصيف الطلاءات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ على قطعة فولاذ لين BS2 بتقنية الترسيب الكهربائي لدراسة تأثير إضافة SDS و bd على الخصائص الميكانيكية كالصلادة ومقاومة التآكل للطلاءات، مما يساهم في تطوير طلاءات ذات جودة عالية. وتُعد هذه الطلاءات الجيدة عاملاً أساسياً في حماية المعدات المعدنية من العوامل البيئية القاسية، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات الصناعية المختلفة، مثل الملاحية البحرية، والصناعات الكيميائية، ومكونات الأجهزة الميكانيكية التي تتطلب مقاومة عالية للتآكل والصلابة في ظروف الخدمة الشاقة. حيث تم استخدام طرق توصيف مثل انعراج الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، اختبار الصلادة واختبار التآكل.

ينقسم هذا العمل إلى ثلاث فصول التي تتناول

الفصل الأول: يشمل مفاهيم أولية عامة.

الفصل الثاني: تم فيه وصف طريقة تحضير الركيزة وطريقة الترسيب الكهربائي.

الفصل الثالث: تمت فيه مناقشة النتائج المتحصل عليها من انعراج الاشعة السينية، المجهر الالكتروني الماسح، اختبار الصلادة واختبار التآكل.

وختمنا البحث بخاتمة عامة تم فيها تلخيص اهم النتائج المتحصل عليها.

مراجع المقدمة العامة

- [1] Wei H, Heidarshenas B, Zhou L, Hussain G, Li Q, Ostrikov K. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. *Mater Today Sustain*. 2020;10:100044.
- [2] Nasri K, Ait Ahmed N, Kermoune Issaadi H, Hamzaoui AH, Aliouane N, Djermoune A, Chassigneux C, Eyraud M. Electrodeposition of hydrophobic Ni–Co–TiO₂ nanocomposite coatings on XC70 mild steels for improving corrosion resistance. *J Indian Chem Soc*. 2025 Jan;102(1):101544. doi: 10.1016/j.jics.2024.101544.
- [3] Fayyaz O, Khan A, Shakoar A, Hasan A, Yusuf MM, Montemor MF, Rasul S, Khan K, Faruque MRI, Okonkwo PC. Enhancement of mechanical and corrosion resistance properties of electrodeposited Ni–P–TiC composite coatings. *Sci Rep*. 2021;11:5327. doi:10.1038/s41598-021-84716-6.
- [4] Thurber CR, Mohamed AMA, Golden TD. Electrodeposition of Cu–Ni composite coatings. In: Mohamed AMA, Golden TD, editors. *Electrodeposition of Composite Materials*. Rijeka: IntechOpen; 2016. p. 1–20. doi: 10.5772/62111.
- [5] Sadeghi S, Ebrahimifar H. Effect of electroplating temperature on microstructure, corrosion, and wear behavior of Ni-P-W-TiO₂ coating. *Indian J Eng Mater Sci*. 2022 Feb;29:108–115.

الفصل الأول: مفاهيم أولية

1.I مقدمة

يتم استعمال الفولاذ، المعادن الخفيفة، السيراميك في العديد من الصناعات التقنية مثل السيارات، الطائرات وغيرها، لكن تأثرها بالعوامل الخارجية (عوامل ميكانيكية، تآكلية وحرارية) يجعل التوجه لإيجاد حلول أمر بالغ الأهمية لتحسين خصائص هذه المواد والتي منها الخواص الميكانيكية والمقاومة للتآكل.

من بين هذه الحلول نستعمل الطلاء المركب لتحسين خواص سطح هذه المواد. سنقدم في هذا الفصل تعريفات عامة حول المواد المركبة التي هي أساس تصنيع الطلاء المركب، كذلك مختلف طرق ترسيب هذه الطليات مع المسند على طريقة الترسيب الكهربائي نظرا لتمييزها في هذا المجال. وأخيرا تطرقنا لطرق توصيف الطلاء التي تساعدنا لفهم ودراسة أدق لخصائص هاته الطليات.

2.I المواد والطلاءات المركبة

1.2.I تعريف المادة المركبة

المادة المركبة هي مزيج متماسك يتكوّن من مادتين أو أكثر لا يمتزجون كليًا، تكون هذه المواد ذات طبيعة مختلفة. تتكامل خصائص هذه العناصر لتكوين مادة غير متجانسة تمتاز بخصائص محسّنة مقارنة بكل مكون على حدة [1].

1.1.2.I تصنيف المواد المركبة

يوجد العديد من المواد المركبة التي يتم تصنيفها إلى ثلاث فئات وفقًا لطبيعة القالب

1. المركبات بقالب عضوي (OMC) organic matrix composites.
2. المركبات بقالب سيراميكي (CMC) ceramic matrix composites.
3. المركبات بقالب معدني (MMC) metal matrix composites [2].

2.1.2.I المركبات بقالب معدني (MMC)

تم تطوير المواد المركبة ذات المصفوفة المعدنية للاستفادة من الخصائص المميزة للمعادن مثل المطيلية، التوصيل الحراري والكهربائي ومقاومة الحريق. وتُظهر هذه المواد، مقارنةً بالفولاذ، وزنًا أخف

ومتانة ميكانيكية أعلى، إلى جانب مقاومة ممتازة للتآكل، التآكل الناتج عن الاحتكاك والاهتراء، وكذلك ثباتًا عاليًا في مواجهة عوامل التقادم والحرارة. غير أن عمليات تصنيع المواد المركبة ذات المصفوفة المعدنية غالبًا ما تكون أكثر تعقيدًا، إذ يتطلب الأمر تحقيق ترابط جيد بين المصفوفة والمادة المُعززة دون التأثير سلبًا على خصائص هذه الأخيرة [2].

2.2.1 الطلاء المركب

يتأثر أداء المكونات البنيوية بشكل واضح بجودة السطح، حيث تكون هذه المكونات عادةً معرضة لإجهادات سطحية ناتجة عن تداخل القوى الميكانيكية، الاحتكاكية (tribological)، التآكلية والحرارية. في هذه الحالات، يمكن أن يشكل ترسيب الطلاءات المركبة وسيلة فعالة لحماية السطح.

تشمل المواد القابلة للطلاء كلاً من الفولاذ، المعادن الخفيفة، السيراميك والبوليمرات، إلى جانب مواد أخرى. وغالبًا ما تتكون الطلاءات المركبة من قالب معدني مدمج مع ألياف قصيرة أو جسيمات صلدة غير معدنية تُعد كل من الرش الحراري والطلاء الكهربائي أو التحفيز الذاتي من أبرز تقنيات الطلاء المستخدمة في هذا المجال.

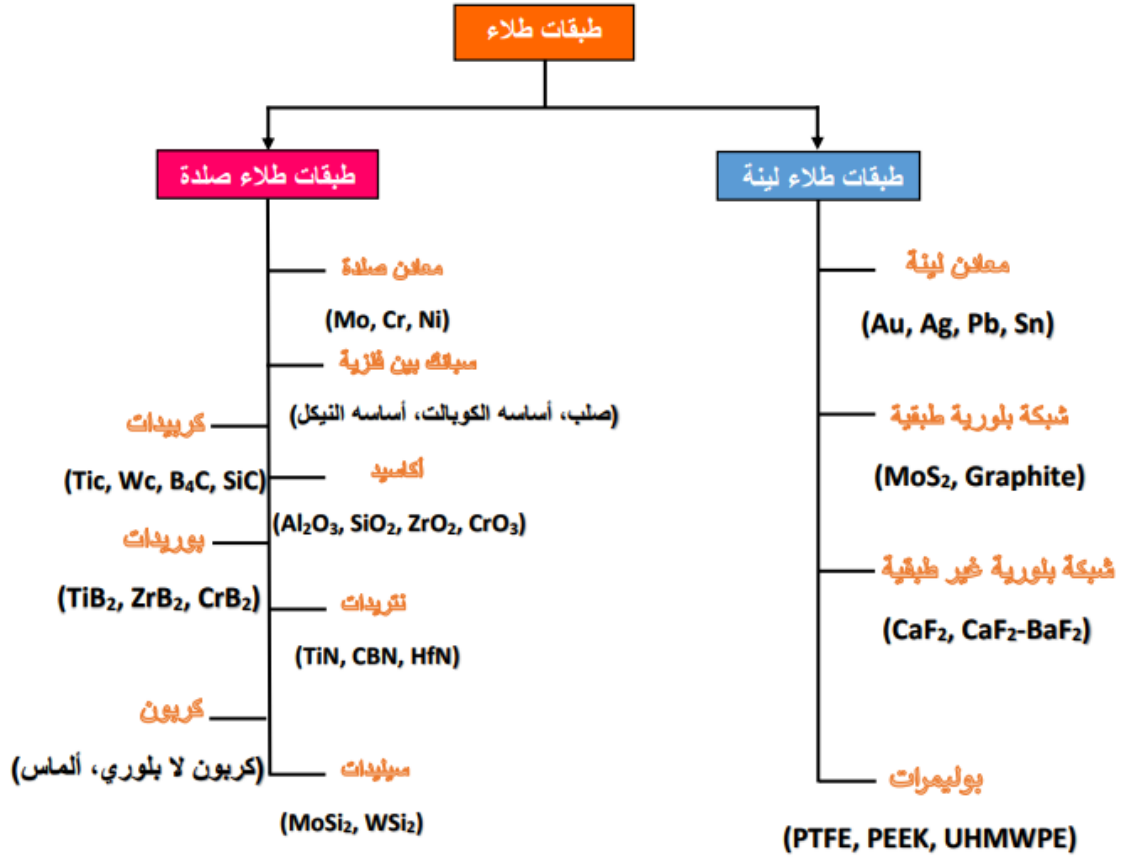
ويُطلق على مجال الطلاء المركب أيضًا اسم "تضمين القشرة" (embedding veneer)، إذ يُستخدم مصطلح "التضمين" تقليديًا للإشارة كذلك إلى الجسيمات غير المرغوب فيها، مثل المواد غير العضوية غير القابلة للذوبان (كأكاسيد المعادن) التي تترسب داخل حوض الطلاء ويتم سحبها مع تيار الإلكتروليت لتترسب في النهاية على السطح.

وقد تم استخدام الطلاءات المركبة في تطوير قوالب سبائك معدنية، كما أن هناك تطبيقات متقدمة في مجالات المواد المغناطيسية، الإلكترونية، البصرية ومواد البطاريات، ما أدى إلى توسيع مجالات استخدامها لتشمل بجانب ذلك الأسواق التقليدية مثل الطلاءات التريبولوجية (الخاصة بالاحتكاك والتآكل) وأدوات القطع [3].

1.2.2.1 تصنيف الطلاء المركب

تُستخدم الطلاءات بشكل أساسي لحماية المكونات من التآكل، وأشكال مختلفة من التآكل مثل التآكل الناتج عن الخدش (abrasion)، وفي بعض الحالات، لأغراض تجميلية. وتنتشر استخداماتها في العديد من الصناعات مثل النفط، الغاز، الصناعات البتروكيميائية، البحرية، قطاع البناء، الطب، الدفاع،

الصناعات الورقية، الطاقة، معالجة المعادن وصناعة الإسمنت. يوضح الشكل 1.I التصنيف العام للطلاءات إلى نوعين رئيسيين، الطلاءات الصلدة والطلاءات اللينة، مع تقسيماتها الفرعية [4].



الشكل 1.I التصنيف العام للطلاءات [4].

Polyether ether ketone (PEEK)

Polytetrafluoroethylene (PTFE)

Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE)

2.2.2.I خصائص الطلاء المركب

تُظهر هذه الطلاءات خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة لا يمكن تحقيقها بواسطة كل مكون على حدة. من بين الخصائص الأكثر طلبًا

- تحسين مقاومة التآكل.

- التشحيم الذاتي (self-lubrication) (هو قدرة الطلاء على تقليل الاحتكاك دون الحاجة إلى مواد تشحيم خارجية، مما يعزز الأداء ويقلل من التآكل).

- مقاومة لخدش.

- مقاومة التآكل الكيميائي.

تعتمد هذه الخصائص بشكل رئيسي على

- نوع الجسيمات المستخدمة.

- نوع المحلول المستخدم في عملية الطلاء والعوامل المتحكمة في الترسيب الكهربائي مثل درجة الحموضة pH، درجة الحرارة وتركيب الحمام الكيميائي، إلخ.

كما أن مقاس الجسيمات، تركيزها، توزيعها، وشكلها البنوي (المورفولوجيا) تلعب دورًا حاسمًا في تحديد أداء هذه الطلاءات [5].

3.I القالب والمواد المعززة

1.3.I القالب المعدني Ni

شهدت الطلاءات المركبة من النيكل المترسبة كهربائيًا تطورات ملحوظة في السنوات الأخيرة، خاصة في مجالات تعزيز مقاومة التآكل وتحسين الخصائص الميكانيكية. فقد بيّنت الأبحاث أن دمج جسيمات مثل TiO_2 ، WC ، ZrO_2 ، Al_2O_3 داخل قالب النيكل يُساهم بشكل فعال في تعزيز هذه الخصائص الوظيفية الحيوية لمختلف أنواع الركائز. يؤدي التوزيع المتجانس لتلك الجسيمات في بنية النيكل إلى تكوين حاجز فعال ضد التآكل والتلف، مما يطيل مدة حياة الطلاء.

كما أظهرت الدراسات أن هذه الطلاءات المركبة تتميز بصلادة أعلى وخصائص ميكانيكية محسّنة، بفضل قدرتها على تقليل مقاس الحبيبات وإعاقة الحركات التي قد تسبب العيوب. وبالمقارنة مع طلاءات النيكل النقية، توفر الطلاءات المركبة مستوى أعلى من الحماية من التآكل، مما يجعلها خيارًا مثاليًا للتطبيقات التي تتطلب أداءً عاليًا [6].

2.3.I خصائص النيكل

النيكل معدن صلب ذو لون أبيض فضي، يتبلور ضمن نظام البلورات المكعبية. يتميز بمرونته العالية من حيث القابلية للسحب والطرق، إلى جانب تمتعه بصلادة ومقاومة ميكانيكية جيدة، فضلاً عن مقاومته الممتازة للتآكل. يُصنف النيكل كناقل متوسط لكل من الحرارة والكهرباء، كما أنه يُظهر خصائص مغناطيسية عند درجات حرارة دون 345°C [7]. يوضح الجدول 1.I الخصائص الفيزيائية للنيكل [8].

الجدول 1.I الخصائص الفيزيائية للنيكل Ni [8].

الوحدة	القيمة	خصائص Ni
amu	58,71	الكتلة الذرية
g/cm^3	8.907	الكتلة الحجمية
$^{\circ}\text{C}$	1453	درجة الانصهار
K^{-1}	$12,8 \cdot 10^{-6}$ عند 20°C	معامل التمدد الحراري
$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	94 عند 0°C	الناقلية الحرارية
$\mu\Omega.\text{cm}$	7.2 عند 20°C	المقاومة الكهربائية النوعية
MPa	350	مقاومة الشد (R_m)
MPa	150	حد المرونة (R_e)
%	40-30	المطولية (A)
HV	150	الصلادة فيكرز (HV)
$^{\circ}\text{C}$	359	درجة حرارة Curie
/	مكعب ممرکز الوجوه	البنية البلورية

3.3.I خصائص أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3)

يُعد محتوى الألومينا (Al_2O_3) عاملاً مؤثراً بشكل كبير في تعزيز مقاومة التآكل العامة للركيزة، وذلك نظراً للخصائص المتميزة التي تمتاز بها الألومينا كإحدى مواد السيراميك. فبفضل صلابتها العالية، خمولها الكيميائي، واستقرارها الكبير في البيئات القاسية، تساهم الألومينا في تحسين الأداء الواقعي للمطالعات عند دمجها ضمن قالب النيكل (Ni). ومع زيادة تركيز الألومينا في المركب، تبرز عدة تأثيرات إيجابية، من أبرزها زيادة الليونة، زيادة صلادة الطلاء، ارتفاع جهد التآكل، بالإضافة إلى تحسين الاستقرار الحراري والبنية المجهرية.

تشير الدراسات إلى أن للألومينا دورًا محوريًا في تقليل معدل التآكل، حيث تؤدي الزيادة في محتواها إلى تعزيز مقاومة التآكل للطلاء بصورة ملحوظة [6].

4.3.I خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂)

تُساهم الجسيمات النانوية من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) في تعزيز خصائص الطلاء من خلال تحسين صلابته ومتانته العامة، حيث تعمل كمادة تقوية فعالة. تؤدي إضافة هذه الجسيمات إلى رفع مستوى الاستقرار الكيميائي للطلاء، مما يعزز مقاومته للظروف البيئية القاسية والمواد الكيميائية المسببة للتآكل. وتُعد هذه الميزة ذات أهمية خاصة في قطاعات صناعية مثل الطيران، صناعة السيارات والمجال البحري، حيث تتعرض المكونات المعدنية بشكل مستمر لعوامل تآكلية.

علاوة على ذلك، فإن الخاصية التحفيزية الضوئية لجزيئات TiO₂ تمنح الطلاء قدرة على التنظيف الذاتي، مما يساهم في تقليل متطلبات الصيانة وإطالة العمر الافتراضي للطلاء [6].

5.3.I المواد المبللة والملمعة لعملية الترسيب الكهربائي للنكل

1.5.3.I المواد المبللة

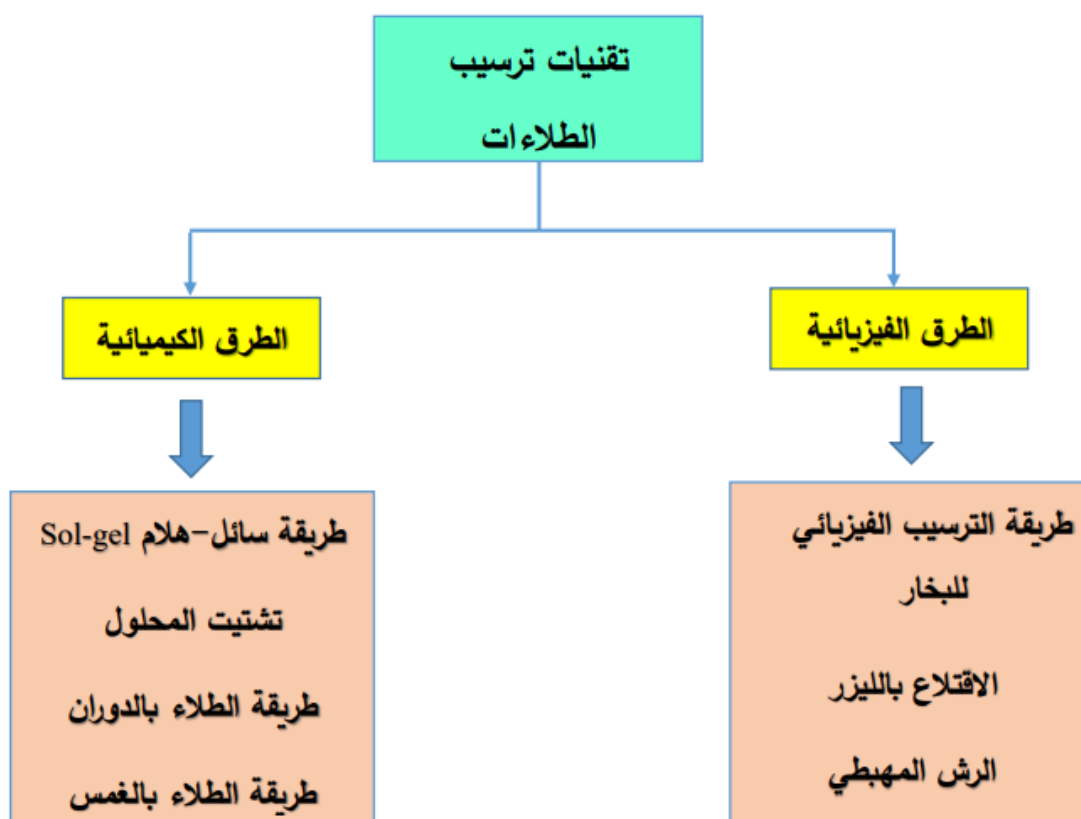
المواد المبللة المستخدمة في حمامات النكل الكهربائي تنتمي إلى فئتين مختلفتين الأيونية والكاتيونية، منذ الستينيات، تم اقتراح العديد من براءات إختراع المواد المبللة لتحسين جودة الترسيب للنكل، وهذه المواد تعرف باسم عوامل مقاومة التآكل مثل Sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecyl ether sulfate, sodium dialkyl sulfosuccinate, sodium sulfate of 7-ethyl-2-methyl-4-undecanol, sodium dihexyl sulfosuccinate ester, polyfluorosulfonic acid, and polyfluoroalkylphosphoric acid [9].

2.5.3.I المواد الملمعة

تمنح اللعان الحقيقي وتنتج ترسبات ناعمة تمامًا مثل 2-Butyne-1,4-diol, thiourea, coumarin، وسنركز في بحثنا على توظيف 2-Butyne-1,4-diol [9].

I. 4. الطلاءات المركبة القائمة على النيكل

تُستخدم الطلاءات المعتمدة على النيكل (Ni) على نطاق واسع في العديد من المجالات، وذلك لما تتمتع به من خصائص ميكانيكية ممتازة ومقاومة عالية للتآكل. وقد جرى استكشاف مجموعة من التقنيات لتطوير هذه الطلاءات المركبة موضحة في الشكل 2.I، أكثرها شيوعاً الرش الحراري، الترسيب الكيميائي والفيزيائي بالبخر، تقنية سائل-هلام والترسيب الكهروكيميائي. بالإضافة إلى تقنيات أخرى. وقد حظيت تقنية الترسيب الكهروكيميائي باستخدام محاليل إلكتروليتيّة مائية باهتمام متزايد، نظراً لكونها وسيلة فعالة ومتعددة الاستخدامات في تقنية تهيئة السطح (surface finishing technique). وقد تم اختيار هذه التقنية لتطبيقها في التجربة ضمن إطار هذه الدراسة [10].



الشكل 2.I طرق ترسيب الطلاءات.

I.4.1 طرق التحضير

I.4.1.1 طريقة سائل-هلام (sol-gel)

تُعد طريقة سائل-هلام مناسبة للحصول على طبقات عالية الجودة بسماكة تصل إلى الميكرومتر، وهي تُعتبر تقنية مكتملة لطرق الترسيب الفيزيائي. بالرغم من ذلك، هناك حدود لتطبيق هذه الطريقة في الطلاء على المساند المعدنية. إذ تُظهر هذه الطريقة عدة عيوب، منها القابلية للتشقق وحدود السماكة.

2.1.4.I طريقة الرش البارد (cold spray)

على عكس طرق الرش الحراري التقليدية (مثل اللهب الغازي، البلازما والرش بالانفجار (detonation spraying))، تتيح تقنية الرش البارد تصنيع الطلاءات عند درجات حرارة أقل من نقاط انصهار المواد المرشوشة. ونظرًا لأن تقنية الرش البارد تُجرى عند درجات حرارة منخفضة، فإن هذه الطريقة تتجنب ظواهر تدهور المواد مثل الأكسدة والتحلل، بالإضافة إلى انتقال الطور أثناء العملية.

3.1.4.I طريقة الترسيب الكيميائي للبخر (CVD) Chemical Vapour Deposition

تُستخدم هذه الطريقة عادةً في تصنيع الطلاءات النانوية المركبة غير العضوية، والتي تتضمن قالب غير عضوي وحشوات نانوية غير عضوية.

4.1.4.I طريقة الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD) Physical Vapour Deposition

تُستخدم هذه الطريقة بشكل عام في إنتاج الطلاءات النانوية المركبة غير العضوية، والتي تتضمن قوالب غير عضوية وجسيمات نانوية غير عضوية. وتشمل تقنيات PVD المستخدمة لهذه الطلاءات ما يلي: الاقتلاع بالليزر (laser ablation)، التبخير الحراري، ترسيب الحزمة الأيونية، زرع الأيونات، الترسيب بمساعدة الليزر، وتقنية الرش المشترك بحزمة الذرات.

5.1.4.I طريقة الرش الحراري

غالبًا ما تُستخدم هذه الطريقة لصنع الطلاءات النانوية المركبة التي تحتوي على قالب من معدن أو سبيكة.

6.1.4.I الترسيب غير الكهربائي

تُستخدم هذه الطريقة عادةً لإنتاج الطلاءات النانوية المركبة بـالب من النيكل، حيث تكون الحشوات النانوية عبارة عن كربيد أو نيتريد أو بوريد أو PTFE.

7.1.4.I تشتيت المحلول

تُستخدم هذه الطريقة بشكل رئيسي لتحضير الطلاءات النانوية المركبة من البوليمر، والتي يتم تعزيزها بالحشوات النانوية مثل أكاسيد المعادن، الطين النانوي، وأنانيب الكربون النانوية (CNT) carbon nanotubes.

8.1.4.I طرق الرش والطلاء بالدوران

تُستخدم هذه الطرق بشكل واسع لتحضير الطلاءات النانوية المركبة من البوليمر.

9.1.4.I طريقة الطلاء بالغمس

تُستخدم هذه التقنية على نطاق واسع في الصناعة؛ حيث تتكون تقنية الطلاء بالغمس من غمر الركيزة في محلول النانو مركب ثم سحبها بسرعة ثابتة ومتحكم فيها [11].

5.I الترسيب الكهربائي

الترسيب الكهربائي هو تقنية تُستخدم لإرجاع الأنواع الكيميائية الموجودة في المحلول بهدف ترسيب طبقة معدنية على ركيزة معينة. تهدف هذه العملية إلى إضفاء خصائص سطحية محددة، مثل تحسين المظهر، تعزيز مقاومة التآكل، أو تعديل الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للركيزة. وتشمل هذه الخصائص الصلادة، الاحتكاك (friction)، الناقلية، قدرة الالتصاق بالمواد العضوية، أو تشكيل طبقات حاجزة، وفقاً للاحتياجات المطلوبة [12].

وتُعد هذه الطريقة من أبرز تقنيات إنتاج الطلاءات المركبة، لما تتميز به من مزايا عديدة، منها سهولة التنفيذ، انخفاض التكلفة، سرعة الترسيب، انتظام سماكة الطبقة، النقاء العالي، انخفاض المسامية، عدم التقييد بشكل السطح، إلى جانب القدرة على التحكم الدقيق في البنية المجهرية والتركيب الكيميائي للطلاء [10].

1.5.I عملية تكوين ترسيب كهربائي

عندما يتم استقطاب القطب كهربائياً بشكل مهبطي، يختل توازن نظام المعدن/المحلول، مما يؤدي إلى ارجاع الأيونات المعدنية وترسيب المعدن على سطح المهبط. تُعرف هذه الظاهرة باسم الترسيب الكهروكيميائي، أما التغيير الذي يطرأ على سطح القطب بفعل هذا الترسيب فيُطلق عليه اسم التبلور الكهربائي.

تمر هذه العملية بثلاث مراحل رئيسية كما هو موضح في الشكل 3.I نقل الكتلة، نقل الشحنة ثم التبلور.

1.1.5.I نقل الكتلة

في هذه المرحلة، تنتقل الأيونات المعدنية من داخل المحلول نحو المهبط، وتُعرف هذه الحركة باسم نقل الكتلة، وهي ناتجة عن عدة آليات تعمل معاً

- **الهجرة (migration):** انتقال الأيونات تحت تأثير المجال الكهربائي الناتج عن فرق الجهد بين الأقطاب.
- **الانتشار (diffusion):** تحرك الأيونات بسبب اختلاف تركيزها بالقرب من واجهة القطب والمحلول، نتيجة استهلاكها عند المهبط.
- **الحمل (convection):** حركة الأيونات الناتجة عن تيارات فيزيائية في المحلول بفعل التحريك الميكانيكي أو التغيرات الحرارية.

2.1.5.I نقل الشحنة

يُعد نقل الشحنة عملية دقيقة ومعقدة، حيث تخضع الأيونات القريبة من سطح القطب (في الطبقة المضاعفة الكهروكيميائية) لتفاعلات مختلفة

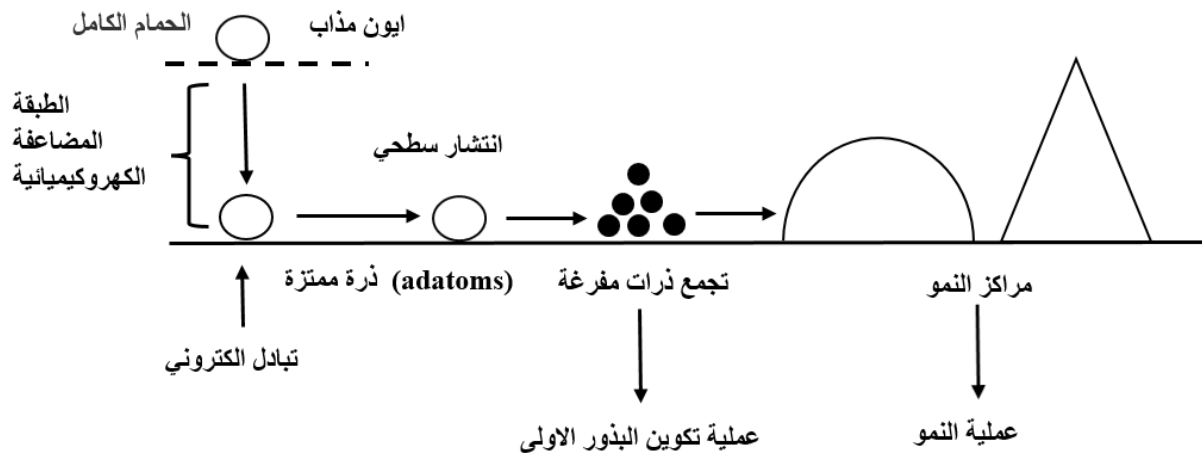
- تفاعلات van der Waals طويلة المدى تؤدي إلى امتزاز فيزيائي.

- تفاعلات قصيرة المدى تؤدي إلى امتزاز كيميائي.

بمجرد امتزازها على السطح، تُعرف هذه الأيونات باسم الأديونات (adions)، لكن ما تزال المراحل التي تمر بها الأديونات حتى تندمج في الشبكة البلورية محل نقاش علمي. النظرية الأكثر شيوعاً هي نظرية Bockris، والتي تفترض أن الأديونات تنتقل على سطح القطب نحو مواقع تحتوي على عيوب في الشبكة البلورية، وعند الوصول إليها تزيل المذيب عن نفسها (desolvate) وتتفرغ شحنتها، لتندمج بعدها في البنية البلورية. يعتقد أنصار هذه النظرية أن الأديونات أكثر حركية الذرات الممتزة (adatoms) بينما تقترح نظرية أخرى أن نزع المذيب وتفرغ الشحنة يحدثان قبل الانتشار السطحي.

3.1.5.I التبلور (البلورة)

في هذه المرحلة، تعمل الذرات الممتزة (adatoms) إما على تعزيز الهيكل البلوري (crystalline edifice) الجاري بناؤه، مما يؤدي إلى نمو بلورات كبيرة، أو تشكل نوى جديدة تؤدي إلى تكوين بلورات (crystallites). يُعرض في الشكل 3.I تسلسل مراحل تكوين الترسيب الكهروكيميائي [13].



الشكل 3.I رسم تخطيطي يوضح مختلف مراحل التبرعم والنمو لمعدن على ركيزة معدنية [13].

2.5.I العوامل المتحكممة في الترسيب الكهربائي

تتأثر عملية الترسيب الكهربائي بعوامل مثل ظروف التحليل الكهربائي (تركيب وحركة الحمام الكهربائي، وجود المواد المضافة، درجة الحرارة ودرجة الحموضة)، وخصائص الجسيمات (النوع، المقاس، الشكل، شحنة السطح والتركيز).

1.2.5.I كثافة التيار

عندما تزيد كثافة التيار يمكن ملاحظة تأثير إيجابي في البداية، حيث ترتفع سرعة تكوين النوى دون التأثير على سرعة نموها. وفي الواقع، من خلال تسريع عملية التحليل الكهربائي، يمكن زيادة سرعة انتشار الأيونات، لكن إذا ارتفعت كثافة التيار بشكل مفرط، فإن نمو البلورات يصبح غير منتظم. وعند تجاوز حد معين، يتكون راسب مسحوقي سرعان ما يبدأ في التفتت [14,15].

2.2.5.I درجة الحموضة

تلعب درجة حموضة الحمام أيضا دورًا مهمًا. في حمامات النيكل، تؤدي درجة الحموضة المرتفعة إلى تكون راسب غير لامع. لتجنب هذه المشاكل، يتم الحفاظ على ثبات درجة الحموضة للمحاليل الكهربائية من خلال إضافة مادة منظمة (buffer substance). وهذا يساعد في تجنب التغيرات في جودة الراسب التي قد تنجم عن تقلبات الحموضة [14,15].

3.2.5.I درجة الحرارة

يمكن توقع تأثيرين متعارضين. إذا ارتفعت درجة حرارة الحمام، فإن سرعة انتشار الأيونات وناقلية الحمام تزيد أيضًا، مما يعجل عملية التبلور الدقيق. ومع ذلك، في الوقت نفسه، تتخفض الجهود الزائدة (overvoltage)، مما يعزز نمو الحبيبات. في الواقع، تزيد درجة الحرارة من الحركة الجانبية للذرات المعدنية في طبقة النمو، ويمكن للذرات الوصول بسهولة أكبر إلى المراكز النشطة للنمو، مما يعزز نمو بلورات [14,15].

4.2.5.I التحريك أثناء التحليل الكهربائي

أثناء عملية التحليل الكهربائي، يقل تركيز الإلكتروليت عند الكاثود. لذلك من الضروري توفير تحريك معين لضمان توحيد التركيزات، مما يساعد في الحصول على راسب ثابت ومنتظم. بالإضافة إلى ذلك، يساهم التحريك في تسهيل انتشار الأيونات ويمنع استفاد طبقة الانتشار [14].

5.2.5.I طبيعة الإلكتروليت

يؤدي استخدام الأملاح المعقدة إلى تكوّن راسب متماسك للغاية ويلتصق جيّدًا بالمعادن، أظهرت التجارب أن التحليل الكهربائي للأملاح المعقدة يعطي رسوبات ذات جودة أفضل مقارنة بتلك التي يتم الحصول عليها من الأملاح البسيطة. على سبيل المثال، فإن راسب الفضة الذي يتم تكوينه عن طريق تحليل محلول من ملح بسيط (مثل نترات الفضة $AgNO_3$) يتكون من إبر طويلة وقليل التماسك، في حين أن المحاليل السيانيد (cyanide solutions) تعطي راسبًا متماسكًا جدًا وقوي الالتصاق. كما أن البليرات في هذه الحالة تكون صغيرة [16,17].

6.2.5.I ناقلية الإلكتروليت

إضافة الإلكتروليتات غير المتفاعلة، أي التي لا تشارك في العملية التحليلية ولكنها تساعد في تقليل مقاومة الإلكتروليت، غالبًا ما تكون مفيدة. في هذه الحالة، يمكن أن تكون الفولتية المطبقة على الخلية أقل، وبالتالي فإن الطاقة المستهلكة تكون أقل [16].

7.2.5.I المعدن الأساسي

تكون بنية الراسب في الغالب مشابهة لبنية سطح المعدن الذي يتم تغطيته ((التأثيرات اليبستاتية) epistatic effects). تعتمد خصائص الطبقة بشكل كبير على خصائص السطح المعدني، الذي يجب أن يكون نظيفًا تمامًا ومصقولًا بشكل دقيق [16,18].

8.2.5.I تركيز الإلكتروليت

بشكل عام، تؤدي زيادة التركيز إلى تحسين التبلور الدقيق، بينما يؤدي انخفاضه إلى تكوّن راسب غير متماسك. في الواقع، عندما يزيد التركيز، يصبح عدد الأيونات أكبر، مما يزيد من سرعة تفرغها، ويعزز بذلك ترسب الحبيبات الدقيقة. على سبيل المثال، يمكن الحصول على راسب مدمج من القصدير

باستخدام محاليل مركزة للغاية من كلوريد القصدير، رغم أن هذا المعدن عادة ما يعطي راسبًا ذو حبيبات كبيرة. ومع ذلك، عندما يتجاوز التركيز حدًا معينًا، لا يمكن للنوى أن تنمو، ويصبح الراسب مسحوقيًا (powdery) [16,18].

9.2.5.I الإضافات العضوية

في الترسيب الكهربائي، يتم استخدام الإضافات غير العضوية من أجل تغيير شروط التبلور الكهربائي وخصائص الرواسب الكهروليتيّة. البعض يسمح بالحصول على رواسب لامعة، والبعض الآخر يقلل التوتر السطحي في السطح البيني المعدن - المحلول ويسهل فصل غاز الهيدروجين، يمكن أن تكون المواد المضافة كالتالي

- * الأنيونات أو الكاتيونات غير العضوية.
- * أكاسيد وهيدروكسيدات.
- * الكاتيونات العضوية.
- * الأنيونات العضوية (حمض الكبريتيك) [19].

3.5.I نظرية الترسيب المشترك

يعتمد مبدأ الترسيب الكهربائي المشترك على إمكانية دمج جسيمات صلبة في الترسيب الكهربائي (أو التحفيزي) التي تبقى معلقة داخل الحمام الكهربائي. تتأثر درجة هذا الدمج بعدة عوامل، مثل شدة التيار، تركيز الجسيمات في الحمام وطريقة النقل الكتلي على طول المهبط.

في دراستنا، يتركز اهتمامنا على دمج الجسيمات النانوية الصلبة في الترسيب المهبطي. من بين الجسيمات الأكثر استخدامًا في هذا المجال أكاسيد مثل الألومينا، السيليكا، التيتانيوم، كربيدات مثل كربيد الكروم وكربيد السيليكون، بالإضافة إلى البوليمرات. تُضاف هذه الجسيمات الصلبة إلى حمامات التحليل الكهربائي عمدًا، ويتم الحفاظ على تعليقها في الحمام بواسطة التحريك الميكانيكي [20].

6.I التوصيف

يُعد التوصيف في علم وهندسة المواد عملية أساسية تهدف إلى تحليل وفهم خصائص المواد على المستويات المرئية والرقيقة التي لا تُرى بالعين المجردة. تُستخدم تقنيات التوصيف لجمع معلومات دقيقة

حول الخصائص الكيميائية، الفيزيائية، الميكانيكية والكهربائية للمواد، مما يُعد أمرًا جوهريًا لفهم سلوك المواد وتطوير مواد مبتكرة تلبي متطلبات محددة.

تشمل تقنيات التوصيف الشائعة

- المجهرية: التي تعتمد على المجاهر لتحليل بنية المواد على المستويين المجهرى والذري.
 - المطيافية (spectroscopy): التي تعتمد على دراسة تفاعل المادة مع الضوء للحصول على معلومات حول تركيبها وبنيتها [21].
 - تلعب عمليات التوصيف دورًا مهمًا في
 - تحديد خصائص المواد الخام.
 - مراقبة الجودة أثناء المعالجة والتصنيع.
 - تقييم أداء المواد في مختلف التطبيقات الصناعية والهندسية [22]. ويمثل الجدول 2.I تقنيات التي استخدمناها والمعلومات التي تساعدنا في إيجادها [21].
- الجدول 2.I تقنيات SEM, EDS, XRD ومعلومات توصيفها.

المعلومات المطلوبة	التقنيات
التصوير، قياس تضاريس السطح و/أو القياسات الكمية لسماكة الأغشية	المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
التركيب العنصري والقياسات الكيميائية للحالة	تحليل (EDS)
البنية المجهرية، البنية البلورية وقياس العيوب	انعراج الأشعة السينية (XRD)

1.6.I الصلادة

تُستخدم الصلادة كخاصية موثوقة لمراقبة الجودة في العديد من العمليات، وخصوصًا في المعالجة الحرارية للمعادن [23]. وتُعد من أكثر الخصائص الميكانيكية التي يتم اختبارها شيوعًا، نظرًا لسهولة

وسرعة قياسها وتكلفتها المنخفضة نسبياً. كما أن بيانات الصلادة تعكس بدقة التأثير الفعلي للخصائص المجهرية، مثل

• نوع الأطوار (phases).

• الجسيمات المترسبة.

• المقاس الحبيبي المتوسط.

• تركيب السبيكة [24].

يُعرف مفهوم الصلادة على أنه مقاومة المادة للتشوه الموضعي عند التعرض للخدش، الحفر، النشر (sawing) أو التآكل، وهي خاصية تعتمد على مزيج معقد من الصفات مثل معامل المرونة، مقاومة الخضوع وقابلية التصلد بالتشوه. تعتمد آلية التشوه الأساسية على طبيعة المادة ونوع جهاز الاختبار المستخدم.

يتم قياس الصلادة بإحدى الطرق التالية

(أ) اختراق العينة باستخدام مثقب تحت قوة معلومة.

(ب) ارتداد ديناميكي لأداة قياس (indenter) ذو كتلة معروفة يُسقط من ارتفاع محدد.

(ج) خدش العينة بأداة مدببة قياسية تحت حمل معين.

وتتأثر قيم الصلادة بشكل ملحوظ بنوع جهاز الاختبار وشكل المثقب بالإضافة إلى القوة المطبقة [25].

1.1.6.I اختبارات الصلادة

توجد العديد من الطرق لاختبار الصلادة، وأكثرها شيوعاً هي اختبارات Brinell، Rockwell، Vickers و Knoop، وتُستخدم هذه الطرق بشكل رئيسي لفحص المعادن والسبائك. وتنقسم اختبارات الصلادة إلى فئتين رئيسيتين

1. الصلادة الجهرية (macrohardness): يتم فيها تطبيق أحمال تزيد عن 1 kg، وتشمل اختبارات

مثل Brinell، Rockwell، Vickers و Knoop.

2. الصلادة المجهرية (microhardness): تُستخدم فيها أحمال تقل عن أو تساوي 1 kg، وتشمل

اختبارات مثل صلادة Knoop diamond و صلادة Vickers diamond pyramid.

1.1.1.6.I أنواع اختبارات الصلادة واستخداماتها

- اختبار Brinell: يُستخدم لقياس صلادة الأجزاء غير المعالجة حراريًا، مثل القطع المدرفلة، المطروقة والمسبوكة، سواء كانت معدنية أو غير معدنية، ذات الصلادة المنخفضة أو المتوسطة.
- اختبار Rockwell: يُستخدم لاختبار المواد اللينة باستخدام كرة فولاذية، بينما تُختبر المواد الصلبة باستخدام مخروط ألماسي. يتميز هذا الاختبار بدقته العالية، إنتاجيته الكبيرة، صغر أثره على سطح العينة بالإضافة إلى سهولة تطبيقه.
- اختبار Vickers: مناسب لقياس صلادة الطبقات السطحية الرقيقة، وكذلك المواد شديدة الصلادة أو المصنوعات ذات الأبعاد الصغيرة. يُعد من الاختبارات المهمة في البحوث والمقارنات، نظرًا لدقته العالية وقدرته على التعامل مع مختلف أنواع المعادن.
- اختبار Knoop: يُستخدم لقياس صلادة الطبقات المعدنية السطحية الرقيقة، ويُعد من مقاييس الصلادة المجهرية، ويُستخدم غالبًا بالتوازي مع اختبار Vickers لقياس صلادة المجهرية للمواد [26].

2.6.I تأثير التقسية على الصلادة

لمعرفة كيف تتم آلية التقسية يجب فهم العلاقة بين انتقال الإنخلاعات والتصرف الميكانيكي للمعادن، بحيث كل عائق مفروض على حركة الإنخلاعات يمنح المادة صلادة ومقاومة متزايدتين.

1.2.6.I التقسية بالترسيب

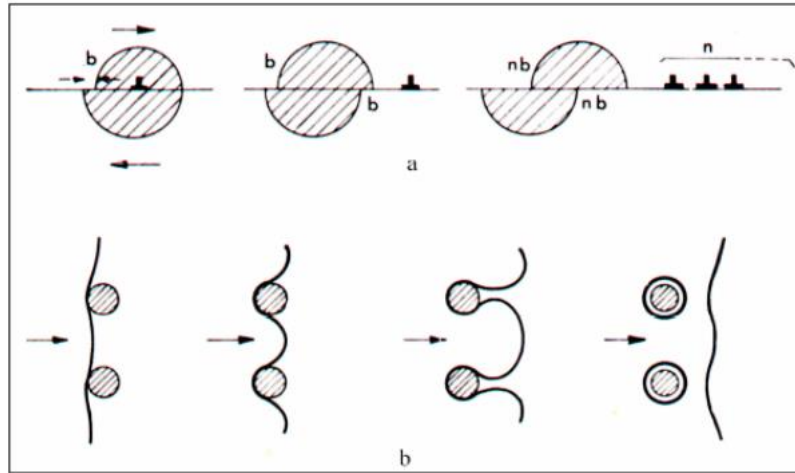
يتم الحصول على التقسية بالترسيب (أو التقسية البنيوية) من خلال سلسلة من عمليات التسخين والتبريد المضبوطة، أي من خلال معالجات حرارية يكون الهدف النهائي منها تحقيق توزيع مثالي للترسيبات داخل القالب. وتعتمد الخواص الميكانيكية للسبائك المعالجة بهذه الطريقة على توزيع هذه الترسبات وحجمها.

تُحدث الإنخلاعات التي يجب أن تتجاوز هذه الترسبات التشوه الميكروسكوبي للمادة. ويعتمد نوع هذا التجاوز على طبيعة الواجهة بين الترسيب والقالب.

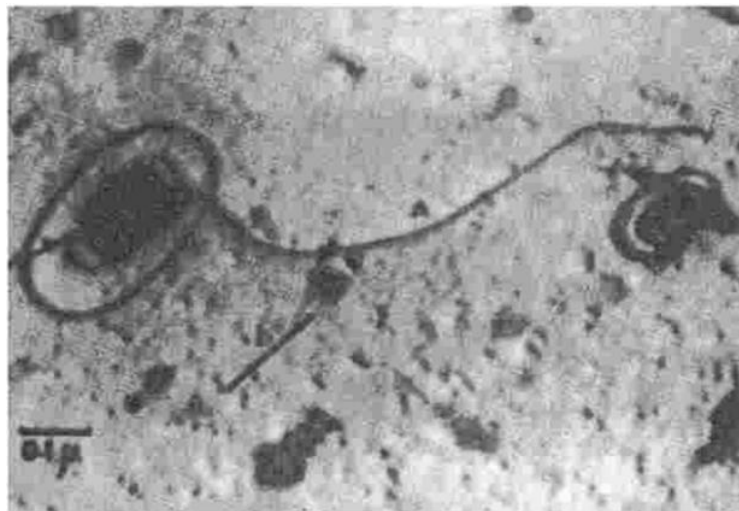
في حالة الترسيبات المتماسكة أو شبه المتماسكة وهو غالبًا ما يحدث مع الترسيبات صغيرة الحجم يمكن أن يتم قصّها كما هو موضح في الشكل 4.III (a). ويتم تحقيق التقسية هنا من خلال تأثيرات مرنة وتأثيرات كيميائية معًا.

في حالة الترسيبات غير المتماسكة أو كبيرة الحجم، يكون من الأنسب للإنخلاعات أن تلتف حول هذه الترسيبات. وهو ما يعرف بآلية Orowan الشكل 4.III (b). كما يوضح الشكل 5.I تشكيل حلقات Orowan. في هذه الحالة، تعتمد التقسية على المسافة بين الترسيبات. وتوجد مرحلة انتقالية بين الآليتين (القص والالتفاف) تُطابق ذروة الصلادة التي يتم الوصول إليها خلال معالجة حرارية ثابتة الحرارة.

تؤدي آلية التقسية بالترسيب في الشبكة إلى تكوّن تجمعات متماسكة من ذرات المُذاب، أي أن ذرات المُذاب المتجمعة ضمن كتلة واحدة يجب أن تحافظ على نفس البنية البلورية للطور المُذيب. وهذا يؤدي إلى حدوث تشوهات بلورية كبيرة، لأن المعاملات البلورية للترسيبات قد تختلف قليلاً عن تلك الخاصة بقلب المعدن. ونتيجة لذلك، فإن وجود هذه الجسيمات المترسبة يمنح مقاومة أكبر للمادة من خلال إعاقة وتأخير حركة الإنخلاعات (dislocations) [27].



الشكل 4.I مخطط يمثل الآليات التي تتدخل في التقسية البنيوية. (a) قصّ لراسب متماسك. (b)



التفاف حول راسب غير متماسك (آلية Orowan) [28].

الشكل 5.I تشكيل حلقات Orowan [29].

2.2.6.I التقسية بتخفيض مقاس الحبيبات

يؤثر المقاس (القطر المتوسط) للحبيبة في المواد متعددة البلورات على الخواص الميكانيكية.

يتم وصف هذا التأثير بواسطة قانون Hall-Petch الذي يربط إجهاد الخضوع (σ_y) بمقاس الحبيبة d كما هو موضح في الشكل 6.I.

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (I.1)$$

حيث d قطر الحبيبة المتوسط، σ_0 و K_y ثوابت.

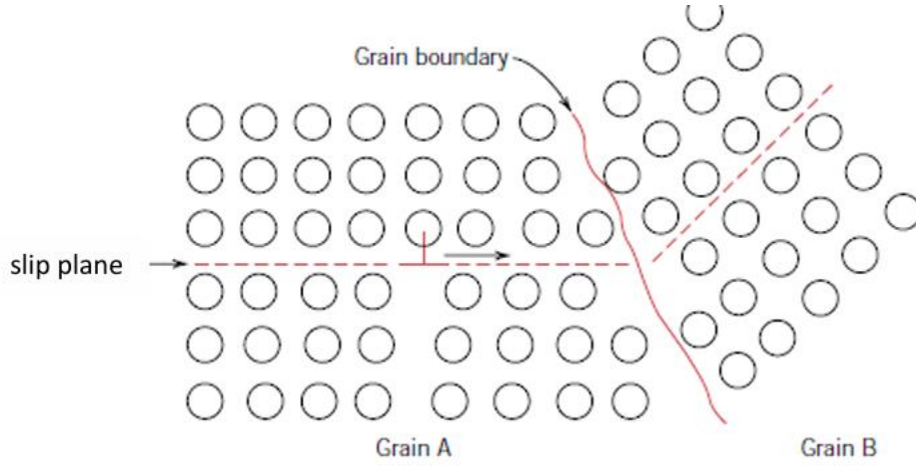
عادةً ما تكون الحبيبات المتجاورة ذات اتجاهات بلورية مختلفة وتتشترك في حد حبيبة. خلال التشوه البلاستيكي، ينبغي أن تمر الإنخلاعات عبر هذا الحد، مثلاً من الحبيبة A إلى الحبيبة B ويُعد حد الحبيبة بمثابة حاجز أمام حركة الإنخلاعات وذلك لسببين رئيسيين

1. نظرًا لاختلاف الاتجاهات البلورية بين الحبيبتين، فإن الإنخلاعات المارة إلى الحبيبة B يجب أن تغيّر اتجاه حركتها، ويزداد هذا التغيير صعوبة كلما زاد الاختلاف في الاتجاه البلوري.

2. تؤدي العشوائية الذرية ضمن منطقة حد الحبيبة إلى انقطاع استمرارية مستويات الانزلاق بين الحبيبات، مما يُعيق انتقال الإنخلاعات.

في حالة حدود الحبيبات ذات الزاوية الكبيرة، قد لا تتمكن الإنخلاعات من عبور الحد أثناء التشوه. وبدلاً من ذلك، قد يؤدي تركيز الإجهاد عند نهاية مستوى الانزلاق في إحدى الحبيبات إلى تنشيط منابع إنخلاعات جديدة في الحبيبة المجاورة.

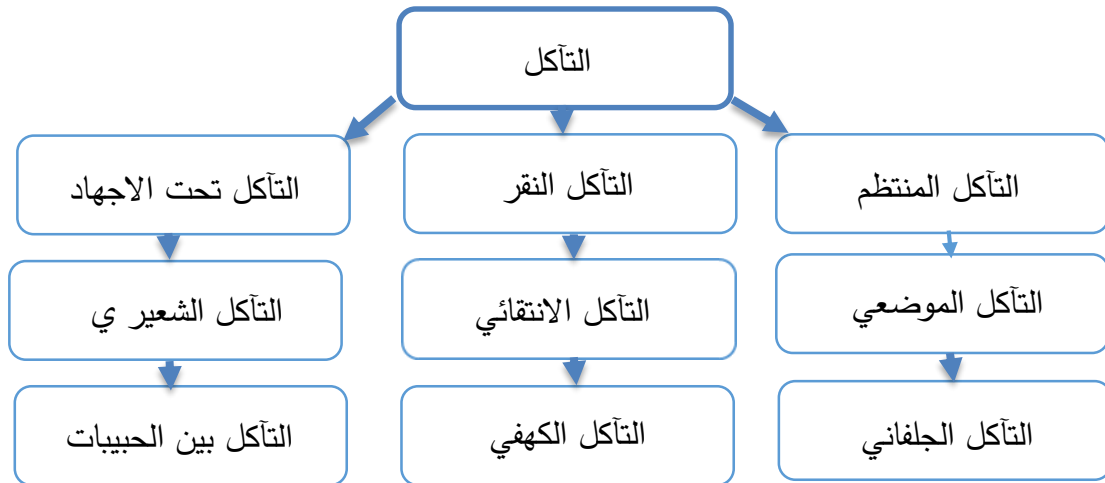
وبالتالي، فإن المادة ذات الحبيبات الدقيقة تكون عادةً أصلد وأقوى من المادة ذات الحبيبات الخشنة (الغليظة)، وذلك بسبب الزيادة في المساحة الكلية لحدود الحبيبات، مما يُعزز من إعاقة حركة الانخلاعات [30, 31].



الشكل 6.I حركة الانخلاع عندما يصادف حد حبيبة [32].

3.6.I التآكل

التآكل هو تفاعل فيزيائي-كيميائي بين المعدن وبيئته المحيطة، مما يؤدي إلى تغييرات في خصائص المعدن وغالبًا إلى تدهور وظيفي للمعدن نفسه، أو بيئته، أو في النظام التقني الذي يشكله العاملان معًا، تأخذ عملية تآكل المعادن العديد من الأشكال، على حسب المظهر الذي يكون في السطح وهي موضحة في الشكل 7.I [33].



الشكل 7.I أنواع التآكل [33].

1.3.6.I التآكل بالنقر

يحدث التآكل النقطي الموضح في الشكل 8.I عندما تتعرض المعادن المحمية بطبقة رقيقة من الأكسيد مثلاً الألمنيوم وسبائكه أو الفولاذ المقاوم للصدأ، إلى بيئة مائية تحتوي على الهاليدات، وخصوصاً أيونات الكلوريد (Cl^-)، وذلك في وسط ذو درجة حموضة قريبة من التعادل.

رغم أن كمية المعدن المتآكل تكون صغيرة جداً، إلا أن هذا النوع من التآكل يؤدي إلى تكوّن تجاويف دقيقة داخل المعدن، قد يصل قطرها إلى عدة عشرات من الميكرومترات، وتنشأ من فتحة سطحية صغيرة.

تمر عملية التآكل بالنقر بمرحلتين أساسيتين

المرحلة الأولى هي الانطلاق، وتحدث عند حدوث خلل موضعي في طبقة الحماية السطحية، تليها المرحلة الثانية وهي النمو أو الانتشار، حيث تتوسع التجاويف داخل المادة [33].



الشكل 8.I التآكل بالنقر [34].

7.I الاستقطاب

القوة الدافعة الكهربائية في أي خلية هي الفرق في الجهد بين القطب الموجب والقطب السالب، وبعد فترة زمنية من مرور التيار الكهربائي يلاحظ الفرق في الجهد بين القطبين يأخذ في التناقص ويستمر إلى أن يصل فرق الجهد إلى الصفر وهو ما يسمى بالاستقطاب [34].

يوجد ثلاث أنواع من الاستقطاب، استقطاب بالتركيز، بالمقاومة وبالتنشيط وهذا الأخير هو محور اهتمامنا

η_{act} هو استقطاب التنشيط، وهو ما يعبر عن التغيرات في مستويات الطاقة الموجودة عند واجهة المعدن-المحلول. يصف حركية انتقال الشحنة في العمليات الكهروكيميائية [35].

1.7.I منحنيات الاستقطاب

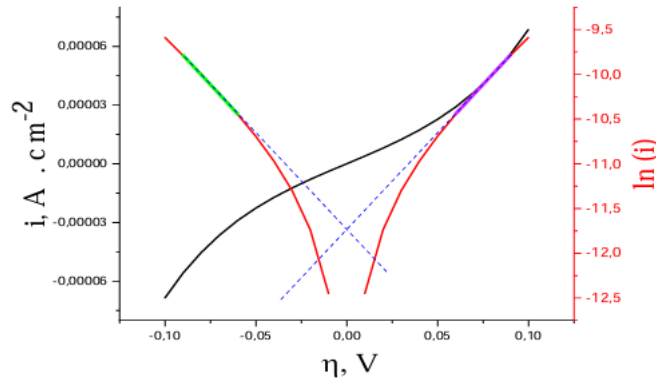
المنحنيات التي تُعطي كثافة التيار i بدلالة الجهد تُسمى منحنيات الاستقطاب. دراسة هذه المنحنيات تُمكن من تحديد حركية العمليات الكهروكيميائية مثل التآكل، التخميل (passivation) أو الحماية [35].

2.1.7.I منحنيات الاستقطاب وفق قانون (Tafel)

يُستخدم التمثيل البياني لقانون Tafel الشكل 9.I لتحديد الخصائص الحركية للنظام المدروس، وتشمل هذه الخصائص:

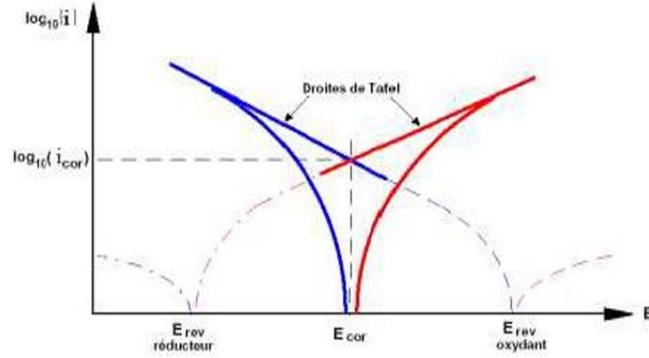
- كثافة تيار التبادل (i_0 (échange).
- معاملات انتقال الشحنة α و β .

عند انخفاض قيم الجهد الكهربائي الزائد (Overpotential)، يختلف منحنى العلاقة $\log|i| = f(\eta)$ بوضوح عن الشكل الخطي المثالي. ويرجع ذلك إلى أنه بالقرب من حالة توازن القطب الكهربائي، تساهم كل من تفاعلات الأكسدة والارجاع لنقل الشحنة في آن واحد، مما يجعل النظام لا يتبع سلوك قانون Tafel بشكل دقيق.



الشكل 9.I منحنيات Tafel (بالأحمر) المرتبطة بمنحنى الاستقطاب (بالأسود).

في حالة التفاعلات التآكلية، يتدخل زوجان من التفاعلات الأكسدة والاختزال، ويمكن استخدام مستقيمات Tafel الشكل 10.I لتحديد E_{corr} و I_{corr} ومعاملات نقل الشحنة α و β .



الشكل 10.I مستقيمات Tafel المتعلقة بنظام التآكل.

علاقة Tafel .

$$\eta = a + b \log|i| \quad (I.2)$$

معا

$$a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln|i_0|$$

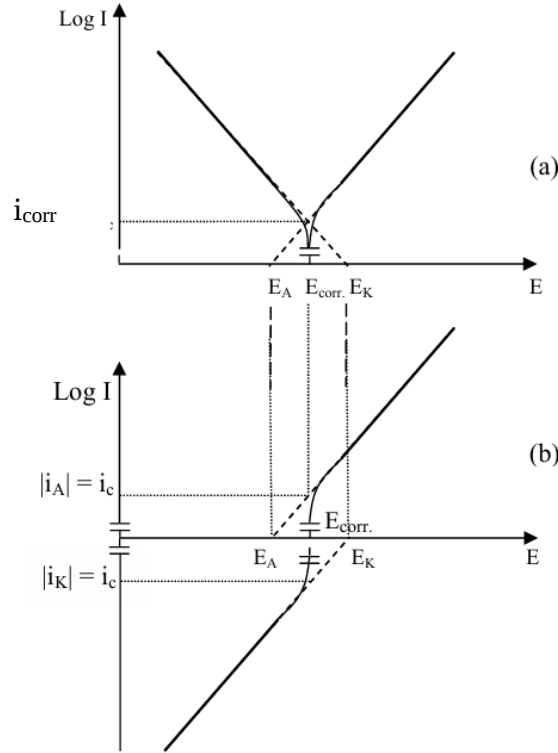
$$b = \frac{RT}{\alpha nF}$$

حيث a ثابت، b هو الميل [36].

2.7.I تحديد شدة تيار التآكل

عند رسم المنحنى العام باستخدام العلاقة بين $\log I$ و E ، نحصل على خط مستقيم يمكن أن يكون مهبطيًا أو مصعديا، وذلك حسب نوع التفاعل السائد (مهبطي أو مصعدي فقط).

ويمكن تحديد شدة تيار التآكل i_{corr} من خلال رسم منحنى $f(E) = \log I$ ، ثم استكمال مستقيم Tafel المستقيم (المهبطي أو المصعدي أو كليهما) إلى أن يتقاطع مع جهد التآكل E_{corr} الشكل 11.I.



الشكل 11.I تعيين شدة تيار التآكل.

يبين الشكل 11.I كيف يمكن انجاز البناء بيانيا بطريقتين مختلفتين. في حالة الشكل 10.I (a) تم رسم تناظر المنطقة المهبطية للمنحنى شدة-كمون بالنسبة لمحور الكومونات.

3.7.I تحديد شدة تيار التآكل باستخدام طريقة مقاومة الاستقطاب

تعتمد هذه الطريقة على رسم منحنى الاستقطاب بالقرب من جهد تآكل المعدن، أي في المنطقة التي يكون فيها المنحنى خطيًا. وعند إجراء القياسات في حدود $\pm 10 \text{ mV}$ حول جهد التآكل، يمكن إثبات

العلاقة التالية:

$$\frac{\Delta \eta}{\Delta I} = \frac{1}{2.3} \frac{\beta_a \beta_c}{i_c \beta_a + \beta_c} \quad (I.3)$$

حيث:

- $\Delta \eta$ التغير في الجهد.
- ΔI التغير في التيار.
- β_a و β_c ميلًا مستقيمتا Tafel للمصعد والمهبط على الترتيب.

يمكن تحديد الميل الخطي لمنحنى الاستقطاب تجريبياً، ويلاحظ أن له أبعاد المقاومة، مما يفسر سبب تسمية الطريقة بمقاومة الاستقطاب.

كلما كانت شدة تيار التآكل i_{corr} أكبر، كانت قيمة $\frac{\Delta\eta}{\Delta i}$ أصغر. ولا تتطلب هذه الطريقة معرفة دقيقة لقيم β_a و β_c ، بل يمكن الاستعانة بقيم تقريبية من المراجع في حال لم تكن الدقة العالية ضرورية.

الميزة الأساسية لهذه الطريقة أنها تتيح الحصول على عدد كبير من القياسات بسرعة، مما يساعد على مقارنة شدة تيار التآكل عند تغيير عامل ما، مثل حالة سطح المعدن أو إضافة مثبط تآكل إلى الوسط [37].

4.7.I طريقة الممانعة الكهروكيميائية

تعرف طريقة الممانعة أيضاً باسم مطيافية الممانعة الكهروكيميائية، وتتمثل في قياس استجابة المسرى نتيجة لتغير جيبي في كموه، أي تغير في قيمة التواتر f ، ويُعبر عن هذا التغير بالعلاقة التالية:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(2\pi f t) \quad (4.I)$$

حيث تمثل $|\Delta E|$ سعة التغير، وهي صغيرة جداً ولا تتجاوز 10 mV.

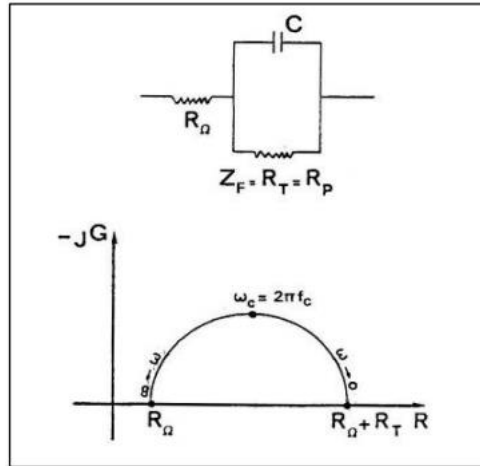
يُطبق هذا التغير على مستوى كموه المسرى الابتدائي E_i ، سواء كان المسرى يمثل المصعد أو المهبط في خلية التحليل الكهربائي. وتكون استجابة المسرى لهذا التغير في الكموه على شكل تيار جيبي، يُعبر عنه بالعلاقة

$$\Delta l = |\Delta l| \sin(2\pi f t - \phi) \quad (I.5)$$

ومن خلال تغيير قيم التواتر f باستخدام مولد الإشارات، يتم الحصول في كل مرة على قيمة مختلفة للممانعة Z ، والتي تُكتب على شكل عدد مركب مكون من الجزء الحقيقي Z_{Re} والجزء التخيلي Z_{Im} كما يلي

$$Z = Z_{\text{Re}} + iZ_{\text{Im}} \quad (I.6)$$

يتم تمثيل مجموعة قيم الممانعة الناتجة في المستوي المركب، ويُعرف المنحنى الناتج باسم Nyquist كما هو موضح في الشكل 12.I [38].



الشكل 12.I مخطط Nyquist لممانعة الدارة المكافئة لواجهة التماس بين القطب والإلكتروليت [39].

مراجع الفصل الأول

- [1] Delqué M. Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma [thèse]. Paris: École Nationale Supérieure des Mines de Paris; 2007. Encadré par Jeandin M. Disponible sur: <https://pastel.hal.science/tel-00266009v1>
- [2] Kared L, Mahfi C. Caractérisation des dépôts projetés thermiquement à froid (Cold Spray) sur composites à matrice polymère [thèse]. Alger: École Nationale Polytechnique; 2021. Encadré par Rezzoug A, Djeghlal ME. Soutenue publiquement le 6 juillet 2021.
- [3] Abdesselam Y. Amélioration des propriétés des revêtements composites Ni-P-Y₂O₃ par l'optimisation des paramètres d'électrodéposition [mémoire de master]. Ouargla: Université Kasdi Merbah Ouargla; 2023 Oct 12.
- [4] Baig MMA, Abdul Samad M. Epoxy/Epoxy Composite/Epoxy Hybrid Composite Coatings for Tribological Applications—A Review. *Polymers*. 2021 Jan;13(2):179. doi: 10.3390/polym13020179
- [5] Ghoryi OD, Bradáč V, Valeš V. Tribological behaviour of composite coatings. *Procedia Eng*. 2011;10:472–7. doi:10.1016/j.proeng.2011.04.080.
- [6] Zellele DM, Yar-Mukhamedova GS, Rutkowska-Gorczyca M. A review on properties of electrodeposited nickel composite coatings: Ni-Al₂O₃, Ni-SiC, Ni-ZrO₂, Ni-TiO₂ and Ni-WC. *Materials*. 2024 Nov;17(23):5715. doi: 10.3390/ma17235715
- [7] Habashi F. Nickel, Physical and Chemical Properties. In: Kretsinger RH, Uversky VN, Permyakov EA, editors. *Encyclopedia of Metalloproteins*. New York (NY): Springer; 2013. Available from: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_338
- [8] Harzallah W. Préparation et caractérisation de dépôts composites électrodéposés en présence d'inhibiteurs organiques [mémoire de master]. Biskra: Université Mohamed Khider de Biskra; 2006.
- [9] Djaghout I. Étude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel [mémoire de master]. Guelma: Université 8 Mai 1945 Guelma; 2016.
- [10] Birlik I, FundaAkAzem N, Toparli M, Celik E, KocDelice T, Yildirim S, Bardakcioglu O, Dikici T. Preparation and Characterization of Ni-TiO₂ Nanocomposite Coatings Produced by Electrodeposition Technique. *Front Mater*. 2016 Oct;3:56. doi: 10.3389/fmats.2016.00056
- [11] Nguyen-Tri P, Nguyen TA, Carriere P, Xuan CN. Nanocomposite coatings: Preparation, characterization, properties, and applications. *J Nanomater*. 2018;2018:4749501. doi:10.1155/2018/4749501.
- [12] Guidouam Z. Elaboration des composites de Zn avec les nanoparticules Al₂O₃, TiO₂ et MgO par électrodéposition: étude anticorrosive [mémoire de master]. Biskra: Université Mohamed Khider - Biskra; 2018.

- [13] Khati S. Étude des mécanismes de germination-croissance du manganèse sur un substrat métallique par voie électrochimique [rapport de stage]. Tizi-Ouzou: Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou; 2016.
- [14] Missaoui M. Effet du pH sur la résistance à la corrosion des couches de nickel électrodéposées [mémoire de master]. Biskra: Université Mohamed Khider - Biskra; 2014.
- [15] Raghavendra CR, Basavarajappa S, Sogalad I. Electrodeposition of Ni-nano composite coatings: a review. *Inorg Nano-Metal Chem.* 2019 Feb;49(2):55–65. doi:10.1080/24701556.2019.1567537.
- [16] Mekkaoui A. Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique [mémoire de master]. Biskra: Université Mohamed Khider - Biskra; 2013.
- [17] Andropov L. Electrochimie Théorique. Moscou: [éditeur non précisé]; 1965.
- [18] Landolt D. Corrosion et chimie de surface des métaux. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes; 1993.
- [19] Temam EG. Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel et de ses composites Ni/Mo élaborés par voie électrolytique en présence d'un inhibiteur de corrosion [thèse de doctorat]. Biskra: Université Mohamed Khider - Biskra; 2015.
- [20] Lehlali L. L'effet de concentration de Ni sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Ni-Zi [mémoire de master]. Biskra: Université Mohamed Khider - Biskra; 2015.
- [21] Yalçın Ş. Surface Characterization by Spectroscopy and Microscopy [lecture notes]. İzmir (Turkey): İzmir Institute of Technology, CHEM 502. [Online]. Available.
- [22] Massachusetts Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering. *Materials research: characterization* [Internet]. Cambridge (MA): MIT DMSE; [date unknown] [cited 2025 Apr 20]. Available from: <https://dmse.mit.edu/research-impact/materials-research-type/characterization>
- [23] Pintaude G. Hardness as an indicator of material strength: a critical review. *Crit Rev Solid State Mater Sci.* 2023 Jun;48(5):623-641. doi: 10.1080/10408436.2022.2085659.
- [24] Ozturk AR, Schildmeyer T. The hardness of additively manufactured alloys. *Materials.* 2016 Jan;9(1):14. doi: 10.3390/ma9010014.
- [25] Crichton S. Hardness. In: Mark HF, editor. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, Inc.; 2017. p. 1–17. doi:10.1002/0471440264.pst655.

[26] مندلاوي ع إ ح. معايرة أجهزة صلادة المعدن بالطريقة غير المباشرة وحساب اللاتأكدية في

القياس. بغداد: الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية، دائرة التقييس، قسم المقاييس، شعبة قياسات القوة والصلادة؛ 2021.

- [27] Hamdi I. Phénomène de précipitation des phases dans l'alliage d'aluminium (série 6000) [thèse de doctorat]. Biskra: Université Mohamed Khider - Biskra; 2014.
- [28] Nemour H. Étude des cinétiques de précipitation, de recristallisation et du durcissement structural dans un alliage Al-Mg-Si sévèrement déformé par laminage à froid [thèse de doctorat]. Annaba: Université Badji Mokhtar - Annaba; 2017.
- [29] Bouchemaa Y. Étude du durcissement structural sur l'alliage Al-Cu-Mg [Mémoire de Master]. Alger (DZ): École Nationale Polytechnique; 2010.
- [30] Quéré Y. Physique des matériaux. Paris: Éditions Marketing (Ellipses); 1988.
- [31] Van Vlack LH. Elements of materials science and engineering. 6th ed. Reading (MA): Addison-Wesley Publishing Company; 1989.
- [32] Callister WD Jr. Science et Génie des Matériaux: Cours, exercices corrigés et CD-Rom. 5th ed. Dunod, Modulo Editeur; 2001.
- [33] Deghamna M, Boumellit Z. Développement d'un revêtement anti-corrosion à base de TMOS sur l'acier doux A9 et l'acier inoxydable C0400-08 via le procédé sol-gel [Mémoire de Master]. Alger (DZ): Université algérienne, Département de Génie des Procédés; 2019.
- [34] معلول م. تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي *Moltikia Ciliata* تجاه تأكل فولاذ الكربوني XC70 في أوساط حمضية [ماستر]. الوادي (الجزائر): جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، كلية العلوم الدقيقة، قسم الكيمياء؛ 2017.
- [35] Djeziri D. Comportement électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable réalisé par projection thermique [Mémoire de Master]. Alger: Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene; 2008.
- [36] Brinis I, Sissaoui L. Influence du coefficient de transfert de charge sur l'allure des courbes de voltampérométrie: étude de la corrosion des aciers [Mémoire de Master]. Guelma: Université 8 Mai 1945 Guelma; 2023.
- [37] Benard J, Michel A, Philibert J, Talbot J. *Métallurgie générale*. 2e éd. Paris: Masson; 1991.
- [38] شارف ف، غول م. تنبؤ الفاعلية التثبيطية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها ضد التآكل [رسالة ماستر]. ورقلة (الجزائر): جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، كلية العلوم التطبيقية، قسم هندسة الطرائق; 2022.
- [39] Atyaoui A. Élaboration de TiO_2 sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique [Ph.D. dissertation]. Tunis: Université Tunis El Manar; 2013.

الفصل الثاني:

الطرق التجريبية

1.II مقدمة

في هذا الفصل سنتطرق لمراحل الإعداد التجريبي للطلاء الكهربائي، بدء من تحضير السطح (الصقل، إزالة الدهون، التعرية ...)، إلى غاية تحضير الطلاء (تحضير الحمامات، الرواسب المستخدمة، شروط عملية الترسيب الكهربائي ...) وكذلك تقنيات التوصيف (انعراج الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، اختبار صلادة Vickers واختبار التآكل) لدراسة وتقييم خصائص الطليات الناتجة عن الترسيب وهو الهدف الرئيسي لبحثنا.

2.II المواد

1.2.II المسند المستخدم

يعتبر اختيار المسند جانبا مهما في عملية الطلاء الكهربائي بسبب تأثيره على خصائص وأداء الطلاء. المسند المستخدمة في هذا العمل هو الفولاذ من نوع BS2 الذي يسمى أيضا بالفولاذ منخفض الكربون، نظرا لتمييزه بخصائص ميكانيكية جيدة قوة ومتانة عاليتان) بالإضافة الى تكلفته المنخفضة نسبيا وتوافره الواسع يجعله خيارا عمليا للدراسات التجريبية، كذلك انخفاض الكربون فيه (أكثر عرضة للتآكل) يجعله خيارا مثاليا لتطبيقات الطلاء [1].

تعطى نسب مكونات المسند BS2 في الجدول 1.II.

الجدول 1.II نسب مكونات المسند BS2 [2].

المكونات	C	Mn	Si	S	P	Al
النسبة (%)	0.15	0.75	0.2	0.015	0.012	0.043

وتعطى خواصه الميكانيكية في الجدول 2.II.

الجدول 2.II الخصائص الميكانيكية للمسند BS2 [2].

Re (N.mm ⁻²)	Rm (N.mm ⁻²)	A (%)
334.9	436.9	36

كذلك تعطى الخواص الفيزيائية والكيميائية للمسند BS2 في الجدول 3.II.

الجدول 3.II الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمسند BS2.

الخاصية	القيمة	الوحدة
الكثافة	7850-8050	kg/m ³
معامل المرونة	190-210	GPa
مقاومة الشد	400-2000	MPa
إجهاد الخضوع	250-1500	MPa
نقطة الانصهار	1370-1510	°C
معامل التمدد الحراري	11-13	10 ⁻⁶ /°C

2.2.II الأقطاب الكهربائية المستخدمة

1.2.2.II المصعد (anode)

استخدمنا صفائح مستطيلة من النيكل النقي بمستوى نقاء 99.9% من أجل تعزيز الحمام الإلكتروليتي بأيونات النيكل، $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$ تحلل النيكل عند المصعد.

2.2.2.II المهبط (cathode)

المسند المستخدمة من الفولاذ BS2، $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ ترسيب النيكل على المهبط.

3.II الأجهزة المستخدمة

لإنجاز هذا العمل التجريبي، تم استخدام مجموعة من الأجهزة، حيث خُصص كل جهاز لأداء وظيفة محددة ضمن الإطار التجريبي لضمان دقة وكفاءة القياسات والتحكم في الظروف التجريبية.

1.3.II جهاز الصقل

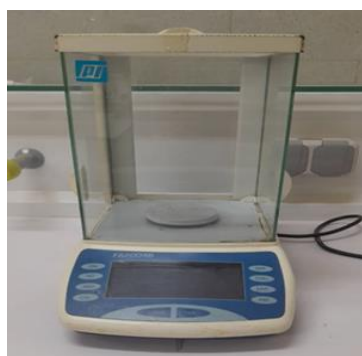
يساعدنا في تحضير سطح العينة بإزالة الطبقات السطحية غير المنتظمة وجعله أملسًا ولامعًا، مما يساهم في تحسين دقة القياسات الكهروكيميائية من خلال ضمان تجانس السطح وهو موضح في الشكل 1.II.



الشكل 1.II جهاز الصقل.

2.3.II ميزان إلكتروني حساس (0.0001g) FA2004B

تم استخدام ميزان إلكتروني دقيق لوزن المواد الكيميائية المطلوبة والتي شملت Al_2O_3 ، TiO_2 ، وكذلك Pd ، Na_2CO_3 ، NaOH ، NaCl ، H_3BO_3 ، NH_4Cl ، $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ لتحضير المحاليل، ووزن العينة قبل وبعد عملية الترسيب الكهروكيميائي، لحساب كمية المادة المترسبة وتقييم كفاءة عملية الترسيب، الميزان الإلكتروني موضح في الشكل 2.II.



الشكل 2.II الميزان الإلكتروني الحساس.

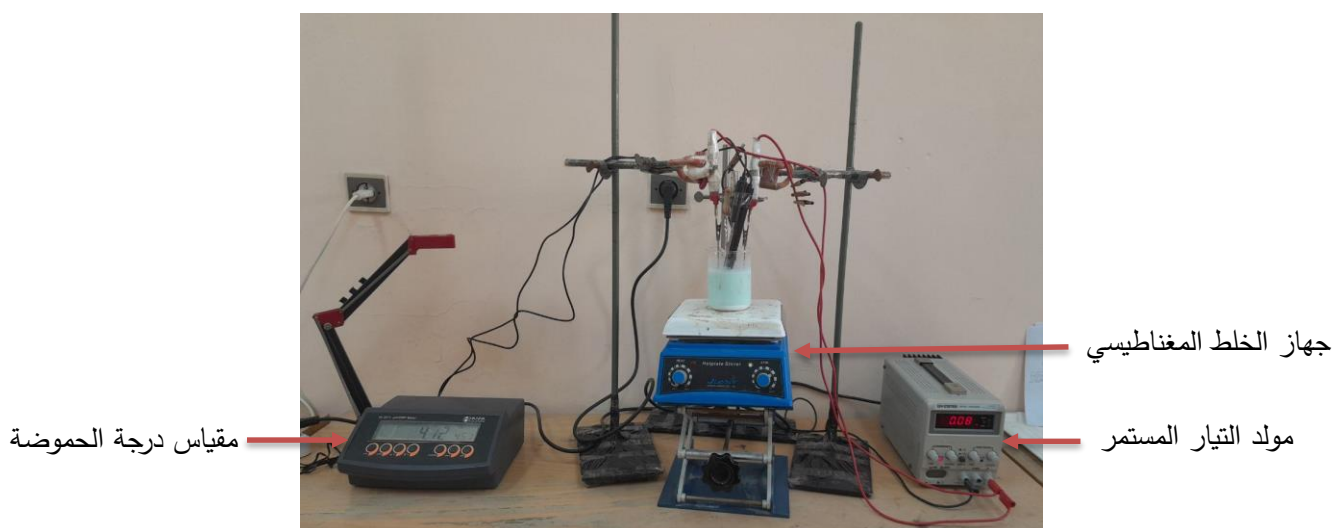
3.3.II جهاز الخلط المغناطيسي Hotplate Stirrer

يسهل الخلط المتجانس والفعال للمحاليل الكيميائية، مع إمكانية التحكم في درجة الحرارة وسرعة الخلط أثناء التحضير، مما يسهم في تسريع الذوبان وضمان استقرار التركيب الكيميائي للمحلول.

4.3.II مقياس درجة الحموضة (HANNA instruments 2211 (HI2211 pH Meter) pH/ORP Meter)

يستخدم لقياس درجة الحموضة ودرجة حرارة المحاليل بدقة أثناء التجربة.

يعطي الشكل 3.II كلا من آلة الخلط المغناطيسي، مولد تيار مستمر وPH- متر.



الشكل 3.II جهاز الخلط المغناطيسي، مولد تيار مستمر وPH-متر.

4.II تحضير المواد لعملية الترسيب

1.4.II تحضير المسند

1.1.4.II الصقل الميكانيكي

الصقل هو اول خطوة لتحضير سطح المسند لإزالة العيوب الهندسية والشوائب أو حتى طلبات سابقة ...، تبدأ عملية الصقل بورق كاشط بالترتيب من الرقم 400، 800، 1000، 1200 حتى يصبح سطح العينة مستويا ولامعا.

عند الانتقال من ورق كاشط خشن الى ورق كاشط ناعم يتم تغيير اتجاه حركة الركييزة بهدف جعل الخطوط الناتجة من الورق الخشن تُغطى بخطوط أدق وأقل سمكا، مما يساهم في تحسين نعومة السطح وتقليل بروز الخدوش السابقة. عند الانتهاء من عملية الصقل، يجب غسل العينة بعناية باستخدام الماء المقطر لإزالة أي بقايا ناتجة عن الصقل، ثم تُجفف باستخدام مجفف هوائي (air drayer). بعد ذلك، يتم تغليف العينة بشكل مناسب لحمايتها من التلوث أو الأكسدة، وذلك لحين استخدامها في المراحل التالية من التجربة.

2.1.4.II إزالة الدهون بالتحليل الكهربائي

يتم تحضير محلول إزالة الدهون عن طريق وزن كميات محددة من المواد الكيميائية وهي هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 10 g.l^{-1} وبكربونات الصوديوم Na_2CO_3 بتركيز 30 g.l^{-1} . توضع هذه المكونات في وعاء زجاجي، ثم يضاف 1 l من الماء المقطر. يتم تحريك المكونات باستخدام جهاز الخلط لضمان ذوبان المواد الكيميائية بشكل تام.

في المرحلة التالية يأخذ المسند وضع المهبط في المحلول الكهربائي، حيث يتم غمرها لمدة 3 min تحت تيار كهربائي بكثافة 2 A/dm^2 في درجة حرارة الغرفة. بعد إتمام عملية التحليل الكهربائي، يتم غسل العينة باستخدام الماء المقطر ثم تجفيفها بعناية لضمان إزالة أي شوائب متبقية.

3.1.4.II التعرية الكيميائية

نحضر محلول الهيدروكلوريد HCl المخفف بتركيز نهائي (10 %) انطلاقاً من محلول مركز باتباع القاعدة التالية:

$$c_1 v_1 = c_2 v_2 \quad (\text{II.1})$$

لحساب v_1 الذي سنأخذه من المحلول المركز تصبح المعادلة كالتالي:

$$v_1 = (c_1 \times v_2) / c_1 \quad (\text{II.2})$$

نضيف الماء المقطر للحجم المحسوب v_1 حتى نصل للحجم النهائي v_2 وهكذا نحصل على المحلول المخفف. ونقوم بغمس الركيزة فيه مدة 5 s لإزالة آثار الأكاسيد، يجب توخي الحذر أثناء التعامل مع هذا النوع من المحاليل بسبب خطورته (ارتداء كمامة وقفازات).

بعد الغمس نغسل المسند جيداً بالماء المقطر ونجففها، وبهذا يصبح المسند جاهزة للترسيب الكهربائي في حمامات النيكل.

2.4.II الحمامات المستخدمة

1.2.4.II حمام النيكل النقي

لتحضير هذا الحمام نحتاج مجموعة من مساحيق المواد الكيميائية الموافقة

- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ كلوريد النيكل الثنائي سداسي الهيدرات: مصدر لأيونات Ni^{2+} الضرورية لعملية الترسيب الكهروكيميائي للنیکل حيث تلعب هذه الأيونات دورًا أساسيًا في تكوين طبقة الطليقة.
- NH_4Cl كلوريد الأمونيوم: يمنع ترسب هيدروكسيد النيكل، والذي قد يؤثر سلبًا على جودة الطلاء، كما يُساعد في الحفاظ على أيونات Ni^{2+} في المحلول.
- H_3BO_3 حمض البوريك: ضعيف التآين، حيث يساعد في تنظيم درجة الحموضة (PH) داخل الحمام أثناء الترسيب الكهروكيميائي، كما يُقلل من القلوية الناتجة عن استهلاك أيونات H^+ ، ويمنع ترسب هيدروكسيد النيكل.
- NaCl كلوريد الصوديوم: يحسن التوصيلية الكهربائية للمحلول الكهربائي، مما يعزز كفاءة عملية الترسيب الكهروكيميائي.

يوضح الجدول 4.II التراكيز المأخوذة من كل مادة

الجدول 4.II مكونات وتراكيز حمام النيكل [3].

المكونات	التراكيز (g.l^{-1})
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23.771
NH_4Cl	4.21
H_3BO_3	18.5433
NaCl	5.85

نضيف 1 l من الماء المقطر للمساحيق ونضعها فوق الخلاط الكهربائي لمدة 72 h في درجة حرارة الغرفة لضمان ذوبان المواد الكيميائية داخل الحمام ليصبح جاهزا.

نظيف محاليل مائية مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH أو حمض الهيدروكلوريك HCl لضبط درجة الحموضة للحفاظ على ظروف مناسبة للترسيب، يمثل الشكل 4.II حمام النيكل النقي.



الشكل 4.II حمام النيكل النقي.

2.2.4.II حمام النيكل المعزز بجسيمات TiO_2 و Al_2O_3

نظيف لحمام النيكل النقي خليط من

• أكسيد الألومينيوم Al_2O_3 : 5 g.l^{-1}

• ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 : 10 g.l^{-1}

نمزجه بواسطة الخلاط المغناطيسي مدة من الزمن في درجة حرارة الغرفة ليصبح متجانسا.

تمت التجربة بنفس التراكيز لكن في شروط مختلفة وإضافات جديدة لمعرفة تأثيرها على عملية الترسيب ونوضح ذلك في الجدول 5.II.

الجدول 5.II تراكيز وشروط التجربة المختلفة وكذا الإضافات التي يحتويها الحمام.

الشروط	التجربة 1	التجربة 2	التجربة 3
كثافة التيار (A/dm^2)	3	3	3
درجة الحموضة (PH)	4 ± 0.2	4 ± 0.2	4 ± 0.2
درجة الحرارة ($^\circ\text{C}$)	45 ± 1	45 ± 1	45 ± 1
مدة الترسيب (min)	60	60	60
الإثارة	مغناطيسية	مغناطيسية	مغناطيسية
مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (μm)	0.04	0.04	0.04
تركيز الإضافة العضوية (g/l)	/	SDS (0.2884)	SDS (0.2884) 2-butyne-1,4-diol (0.0861)

3.2.4.II الإضافات المستخدمة

1.3.2.4.II سلفات دودسيل الصوديوم – Sodium Dodecyl Sulfate ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) SDS

يُعد الـ SDS مادة خافضة للتوتر السطحي أنيونية تُستخدم في الطلاء الكهربائي للنikel، يؤثر بشكل كبير على جودة ومورفولوجيا ومقاومة التآكل لترسيب النikel وهو مادة مستقطبة جيدة، يؤثر على الاتجاهات البلورية المفضلة، لا يُغير SDS من البنية المكعبة متمركزة الوجوه (FCC)، لكنه يؤثر على شدة قمم البلورات في مخطط الحيود [4].

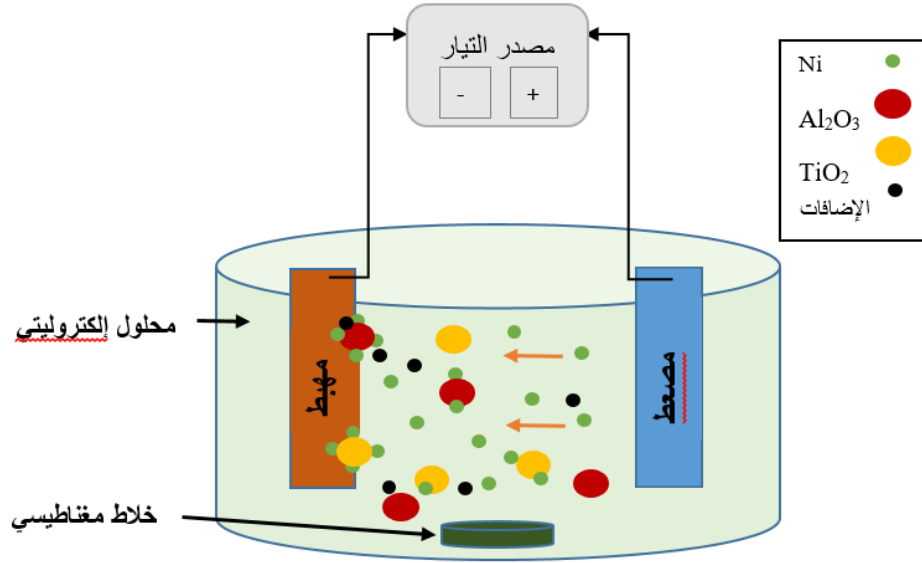
2.3.2.4.II 2- بيوتين -1,4- ديول ($C_4H_6O_2$) 2-butyne 1,4- diol

2- بيوتين -1,4- ديول هو كحول غير عطري (Aliphatic) يحتوي في صيغته على المجموعة الأستيلين ($Acetylene (C_2H_2)$)، ويستخدم بشكل واسع كملع ثانوي في حمامات النikel الكهربائي. كما أنه يعمل كمسوي ومحسن للتوزيع المتجانس للحبيبات في ترسيب النikel اللامع لأنه يُقلل أو يبطئ عملية تحويل أيونات النikel (Ni^{2+}) إلى النikel المعدني (Ni) خلال عملية الطلاء الكهربائي [4].

5.II الجانب العملي لعملية الترسيب

من أجل القيام بهذه التجربة نأخذ المسند BS2 على أنه المهبط أما المصعد استخدمنا لوحين مستطيلي الشكل من النikel النقي، تحتوي هذه الخلية على إلكتروليت غني بأيونات المعدن المطلوب ترسيبه، طبقنا تيار مستمر قدره $3 A/dm^2$ لضمان ترسيب متجانس لطبقة النikel، كما ضبطنا درجة الحرارة ودرجة الحموضة PH باستخدام مقياس الحرارة وقطب زجاجي لقياس درجة الحموضة، نغمر الركيزة في محلول التحليل الكهربائي مدة 60 min. كما استخدمنا إثارة مغناطيسية للحمام لتحسين توزيع الجسيمات النانوية داخل الحمام. كما هو موضح في الشكل 5.II.

خلال التجربة قمنا بإضافة الإضافات SDS ثم (SDS 2-butyne-1,4-diol) لتحليل تأثيرها على عملية الترسيب.



الشكل 5.II رسم تخطيطي لعملية الترسيب داخل حمام النيكل مع جسيمات TiO_2 ، Al_2O_3 وإضافات SDS، 2-butyne-1,4-diol.

6.II طرق التوصيف

لتحليل خصائص الطلية استعملنا عدة طرق من أجل توصيفها وهي

1.6.II انعراج الأشعة السينية (X-ray diffraction: XRD)

يُستخدم تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD) لتوصيف المواد البلورية، حيث يساعد في تحديد البنية، اتجاه البلورات، العيوب، الإجهاد، المسافات بين الذرات وحجم الحبيبات. جهاز التحليل موضح في الشكل 6.III. في هذه التقنية، تُولد أشعة سينية أحادية اللون باستخدام أنبوب أشعة مهبطية، ثم تُرشح لتكوين شعاع مركز يُسلط على العينة. عند اصطدام الشعاع بالأنسجة الداخلية للعينة، تتكون أشعة انعراج تتبع قانون Bragg.

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.3})$$

مع

$d_{(hkl)}$: المسافة بين المستويات الشبكية، أي المسافة الفاصلة بين المستويات بقرائن Miller (hkl) .

θ : زاوية سقوط أشعة X على سطح المادة المدروسة.

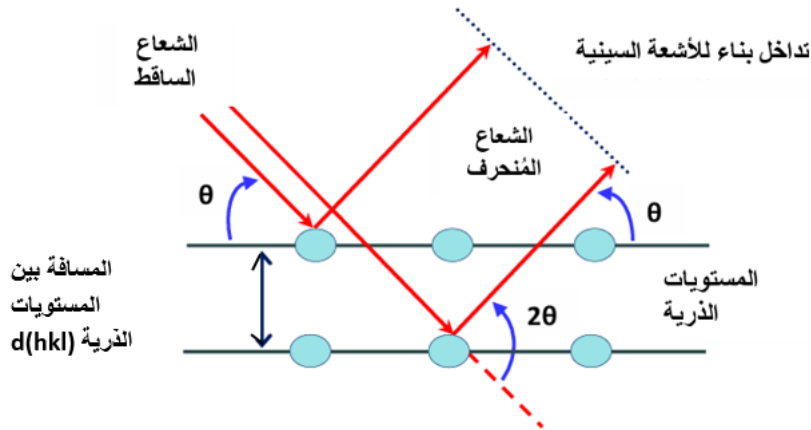
n : رتبة الانعكاس.

λ : الطول الموجي لحزمة أشعة X [5].

تُسجل هذه الأشعة باستخدام جهاز XRD مزود بإشعاع $\text{CuK}\alpha$ ويعمل عند 40 kV و 35 mA. تُقاس شدة انعراج ضمن نطاق الزاوية 2θ من 10° إلى 100° ، بمعدل مسح 0.03° درجة في الثانية. بحيث يوضح الشكل 7.II مبدأ انعراج أشعة X [6].



الشكل 6.II جهاز انعراج الأشعة السينية X (Rigaku MiniFlex600).



الشكل 7.II صورة عائلة المستويات البلورية في شرط Bragg [1].

تمكننا النتائج المتحصل عليها من

1. حساب مقاس الحبيبات بالاعتماد على قانون Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (II.4)$$

حيث إن K هو ثابت (0.89)، λ هو طول موجة الأشعة السينية، β هو العرض الكامل لنصف القيمة العظمى لخط الانعراج، θ هي زاوية الانعراج.

2. تحديد النسيج والاتجاه المفضل لطلاءات النيكل باستخدام معامل التركيب النسبي RTC_{hkl} وفقاً للمعادلة

$$RTC_{hkl} (\%) = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\sum_0^4 (I_{hkl}/I_{hkl}^0)} \times 100 \quad (II.5)$$

هو مجموع كثافات الأشعة السينية $\sum I_{hkl}$ و I_{hkl} كثافة الأشعة السينية بالنسبة للأشعة المنعكسة I_{hkl}^0 لجميع الأشعة المنعكسة [7].

2.6.II المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

هو تقنية تصوير تُستخدم بشكل شائع في مجال البحث العلمي وتحليل المواد وهو موضح في الشكل 8.II [8]. يوفر معلومات حول المورفولوجيا (الشكل، الحجم، ترتيب الجسيمات)، والطبوغرافيا (تحديد العيوب السطحية)، الاختلافات في التركيب، الاتجاه البلوري، وجود العيوب. كما تتيح هذه التقنية أيضاً تحديد سُمك الطبقات من خلال تحليل صور المقطع العمودي للطبقة الرقيقة [9].



الشكل 8.II المجهر الإلكتروني الماسح (TESCAN VEGA3).

1.2.6.II مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

يعتمد مبدأ عمله على تفاعل الإلكترونات مع المادة، حيث يتم قذف العينة بحزمة إلكترونية. يتم توليد هذه الحزمة عادةً بواسطة مدفع إلكتروني يعمل بجهد عالٍ (يصل إلى عدة عشرات من الكيلو فولت) [10].

ويمكننا توضيح مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح في الشكل 9.II.



الشكل 9.II رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح [11].

3.6.II طيف الأشعة السينية بتشتت الطاقة (EDS)

تُعد تقنية التحليل الطيفي بالأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS) من الطرق التحليلية الشائعة المستخدمة لتحليل التركيب العنصري للمواد الصلبة، وقد ازدادت أهميتها مؤخرًا بشكل ملحوظ في مجال التحليل الكيميائي للجسيمات النانوية. يبرز ذلك بشكل خاص عند استخدامها مع المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

EDS قادرة على فحص الجسيمات النانوية الفردية بسرعة وبدقة عالية داخل جهاز SEM. إذ يمكن الآن الحصول على معلومات نوعية حول التركيب العنصري بدقة تقارب 10 nm، إلى جانب صور عالية الدقة لبنية سطح العينة في نفس المنطقة الممسوحة [12].

4.6.II الطيفية للمقاومة الكهروكيميائية (EIS)

تقدم تقنية التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية (EIS) بيانات حركية وآلية لعدة أنظمة كهروكيميائية، مثل دراسات التآكل وعلوم أنصاف النواقل وغيرها. تعتمد (EIS) على إحداث اضطراب في نظام كهروكيميائي في حالته المتوازنة أو المستقرة من خلال تطبيق إشارة جيبية (جهد متناوب أو تيار متناوب) عبر نطاق واسع من الترددات، ومراقبة الاستجابة الجيبية (التيار أو الجهد) للنظام اتجاه هذا الاضطراب. تكمن أهمية EIS بالمقارنة مع التقنيات الأخرى في تقديم معلومات غنية حول العمليات الكهربائية والكيميائية والفيزيائية التي تحدث في النظام الكهروكيميائي الفعلي مثل مقاومة الإلكتروليت السائل، الناقلية في الحبيبات وداخل حدود الحبيبات في حالة استخدام الإلكتروليت الصلب متعدد البلورات [13].

5.6.II اختبار الصلادة المجهرية Vickers

في هذا البحث تم اختبار صلادة الراسب بطريقة Vickers، بواسطة جهاز مقياس الصلادة (Vickers microhardness tester) من نوع (Wolpert Wilson Instruments model 402UD)، الشكل 11.II. باستخدام رأس هرمي معياري من الألماس بقاعدة مربعة، وزاوية قمة بين وجهين متقابلين تساوي 136 °C، البصمة (الأثر) تأخذ شكل مربع، ويتم قياس القطرين (d1) و (d2) لهذا المربع باستخدام جهاز بصري. يتم الحصول على القيمة (d) بحساب متوسط (d1) و (d2) هذه القيمة (d) هي التي سيتم استخدامها لحساب الصلادة، الشكل 10.II [14].

ويمكن حساب صلادة (HV) Vickers بواسطة العلاقة

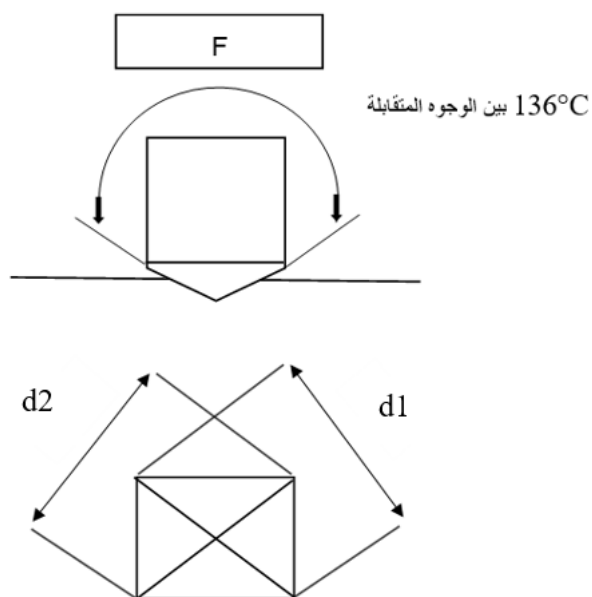
$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (II.6)$$

أين

HV: صلادة فيكرز (kgf/mm²)

F: القوة المطبقة (kgf)

d: القطر المتوسط للبصمة الناتجة عن الهرم (mm) [15].



الشكل 10.II مبدأ اختبار Vickers.



الشكل 11.II جهاز Vickers (Wolpert Wilson Instruments model 402UD).

مراجع الفصل الثاني

- [1] Gana A. Élaboration et caractérisation des dépôts composites Ni-MoS₂ électrodéposés en présence d'additifs organiques [thèse de doctorat]. Biskra (Algérie): Université Mohamed Khider Biskra, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Département des Sciences de la Matière; 2024.
- [2] قجوج إ، قري ح. تحضير وسلوك التآكل لطلاء النيكل والطلاءات الثلاثية المركبة Ni-TiO₂-Al₂O₃ [رسالة ماستر]. بسكرة (الجزائر): جامعة محمد خيضر بسكرة؛ 2021.
- [3] بن حورية ب. تحضير وتوصيف الطلاءات الثلاثية المركبة Ni-TiO₂-Al₂O₃ بالتريسيب الكهربائي [رسالة ماستر]. بسكرة (الجزائر): جامعة محمد خيضر بسكرة؛ 2020.
- [4] Djaghout I. Étude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel [thèse de doctorat]. Guelma (Algérie): Université 8 Mai 1945 Guelma, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie des Procédés; 2016.
- [5] Bragg WL. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. Proc R Soc Lond A. 1913 Sep;89(609):248-277.
- [6] Gond RK, Gupta MK, Singh H, Rangappa SM, Siengchin S. Extraction and properties of cellulose for polymer composites. In: Haghi AK, Pandey AK, editors. Biodegradable Polymers, Blends and Composites. Kidlington, UK: Woodhead Publishing; 2022. p. 59-86.
- [7] Madani SM, Novinrooz AJ. Synthesis and characterization of electrocode position Ni-TiO₂ nano-composite coatings with TiO₂ nanoparticles. J Basic Appl Sci Res. 2013;3(1s):422-433.
- [8] Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott HJJ, Joy DC. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 4th ed. Springer; 2017.
- [9] Ghimbeu C. Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxides métalliques semi-conducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques. Ph.D. thesis, Univ. Paul Verlaine de Metz, Metz, France; Nov. 19, 2007.
- [10] Mekkaoui A. Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique [Mémoire de Master]. Biskra: Université Mohamed Khider Biskra; 2013.
- [11] زوبيري ب. دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقاً من مصادر مختلفة للزنك [رسالة ماستر]. بسكرة: جامعة محمد خيضر بسكرة، كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة؛ 2021.

- [12] Hodoroba VD. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In: Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles, Micro and Nano Technologies. 2020. p. 397-417.
- [13] Lazanas ACh, Prodromidis MI. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. ACS Measurement Science Au. 2023;3(3):143-236.
doi:<https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- [14] Abia H. Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agressif [Mémoire de Master]. Batna: Université de Batna; 2009.
- [15] Chicot D, Mercier D, Roudet F, Silva K, Staia MH, Lesage J. Comparison of instrumented Knoop and Vickers hardness measurements on various soft materials and hard ceramics. J Eur Ceram Soc. 2007;27(4):1905-1911.

الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة

1.III المقدمة

في هذا الفصل، عُرضت النتائج التي تم التوصل إليها خلال فترة زمنية قصيرة، وذلك بعد إجراء سلسلة من التجارب المخبرية. وقد تم تقديم هذه النتائج في شكل جداول ورسومات بيانية، تليها تحليل ومناقشة مفصلة.

تمت دراسة تأثير إضافة مادتي SDS و bd على الخصائص الميكانيكية، مثل الصلادة والمقاومة للتآكل، لطلاءات المركبات المشتركة $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$). ولفهم حالة البنية البلورية لهذه الطلاءات تم حساب قيم بعض العوامل التي توضح لنا حالة هذه البنى، مثل معامل التركيب النسبي (RTC)، مقاس الحبيبات، كثافة الإنخلاعات والتشوه. يتم هذا باستعمال مخططات XRD الموافقة لهذه الطلاءات. أيضا تم توصيف هذه الطلاءات باستعمال SEM والتحليل EDS ثم اختبار صلادة هذه الطلاءات باستعمال الصلادة المجهرية Vickers. وأخيرا الاختبارات الكهروكيميائية، قياسات الاستقطاب وقياسات EIS.

2.III تأثير الإضافات (SDS و SDS-bd) على الطلاءات المركبة المشتركة Ni-10 g.l^{-1}

$\text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$)

1.2.III تحليل XRD

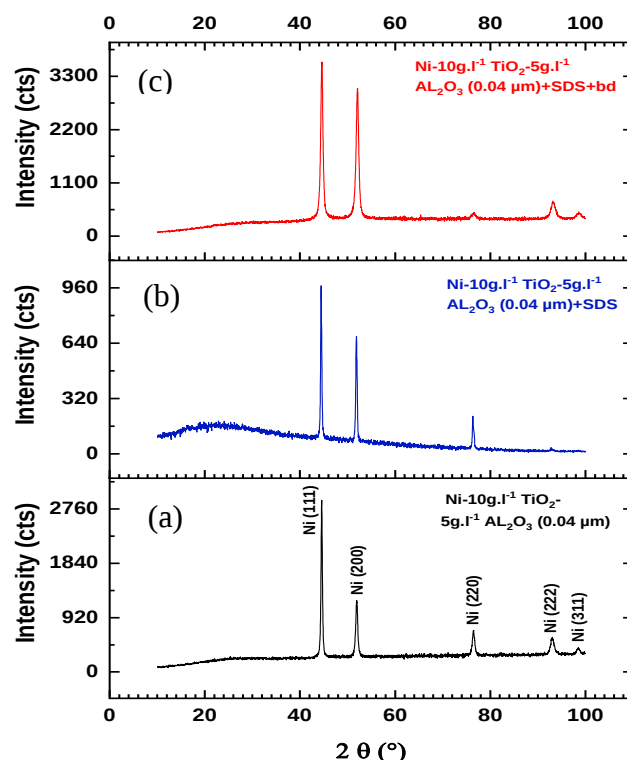
1.1.2.III معامل التركيب النسبي (RTC)

لدراسة تأثير الإضافات على مورفولوجيا وبنية سطح طلاءات المركبات المشتركة $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$)، تم تحضير ثلاث عينات كما يلي: العينة الأولى طليت دون أي إضافات، العينة الثانية طليت بإضافة مادة SDS ($\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$)-SDS)، أما العينة الثالثة فتم طليها بإضافة مزيج من SDS و $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$)-SDS-bd داخل الحمام الكهروليتي. إن مخططات XRD للطلاءات المركبة المذكورة فوق موضحة في الشكل 1.III. تأثير الإضافات SDS و bd على $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) واضح جدا. ينتج إدخال الإضافة SDS نمو ملحوظا لبليرات (crystallites) Ni على طول الاتجاه [200]. زيادة

على ذلك، تدعم إضافة bd هذا النمو على طول نفس الاتجاه [200]. لتعيين الاتجاه المفضل لنمو البليرة، تم حساب RTC وفق المعادلة التالية (III.1) [1-2].

$$RTC_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\sum_0^5 (I_{hkl}/I_{hkl}^0)} \times 100 \quad (III.1)$$

أين $I_{(hkl)}$ و $I_{(hkl)}^0$ هي شدات الانعراج للمستوي (hkl) من أجل الراسب وعينة مسحوق Ni معيارية برمز المرجع ICDD 00-004-0850، على الترتيب. في هذه الدراسة، تم اعتبار شدات الانعراج الخمسة على طول المستويات (111)، (200)، (220)، (311) و (222). تم تلخيص قيم RTC في الجدول III.1. تشير القيم الكبيرة لـ RTC لنمو البليرة الجيد والطبيعة البلورية المسيطرة [2]. إنه تم توضيح أن الطلاء المركب (0.04 μm) $\text{Ni-10g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ له ثلاث اتجاهات مختلفة لنمو البليرات ((111)، [200] و [220] بقيم RTC 28.27، 22.82 و 20.84 %، على الترتيب. يقدم الطلاء المركب Ni- ((111)، [200] و [220] بقيم RTC 28.27، 22.82 و 20.84 %، على الترتيب. يقدم الطلاء المركب Ni- مقارنة بالاتجاهين [111] و [220] بـ RTCs 27.72 و 27.14 %، على الترتيب. تم أخذ بعين الاعتبار هاتين القيمتين وفق تلك القيمة لـ RTC التي أشار إليها S.A.Lajevardi et al. (RTC من أجل Ni-TiO₂ أكبر أو تساوي 25 %). تم نمو الطلاء المركب $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.04 μm)-SDS-bd بشكل تفضيلي على طول [200] والذي يعني أن الإضافة bd عززت نمو البليرة في هذا الاتجاه، أي [200] بـ RTC = 46.94 %.



الشكل 1.III مخططات XRD للطلاءات المركبة (a) 'Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹-Al₂O₃ (0.04 μm) و Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹-Al₂O₃ (0.04 μm)-SDS (b) و Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹-Al₂O₃ (0.04 μm)-SDS-bd (c)

الجدول 1.III % RTC للطلاءات المركبة من أجل كل الاتجاهات الظاهرة.

RTC (%)					العينة
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
13.79	14.28	20.84	22.82	28.27	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
0	1.77	27.14	43.37	27.72	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)-SDS
10.62	13.47	3.66	46.94	25.31	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)-SDS-bd

2.1.2.III مقاس البليرة D

لحساب مقاس البليرة للطلاءات المركبة المتحصل عليها، تم استعمال معادلة Scherer (III.2) [3-5]

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

أين k هو ثابت الشكل (0.89)، λ هي طول موجة الاشعاع X ($\lambda (Cu k_{\alpha}) = 1.54056 \text{ \AA}$)، β هو العرض الكامل لنصف القيمة العظمى لخط الانعراج (FWHM) و θ زاوية الانعراج. القيم المحسوبة

لمقاس البليرة معطاة في الجدول 2.III. إنه من الواضح أن للطلاء المترسب من الكهروليت الذي يحوي SDS-bd مقاس بليرات أدق (22.2 nm) مقارنة بالذي تم ترسيبه من الكهروليت الذي يحوي SDS فقط (35.93 nm) والطلاء المركب (0.04 μm) $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (35.945 nm) من أجل بليرات نمت في الاتجاه [111]. زيادة على ذلك، بالرجوع إلى النمو في الاتجاه [200]، مقاس بليرة الطلاء المركب $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.04 μm)-SDS-bd أصغر (24.86 nm) من تلك لـ $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.04 μm)-SDS (36.97 nm) و $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.04 μm)-SDS (48.53 nm).

الجدول 2.III مقاس البليرة للطلاءات المركبة من أجل كل الاتجاهات الظاهرة.

مقاس بليرة (nm)					العينة
Scherer	محسوب بعلاقة	(220)	(200)	(111)	
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
16.98	16.11	48.41	48.53	35.94	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
/	19.32	84.60	36.97	35.93	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)-SDS
12.12	48.36	14.14	24.68	22.12	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)-SDS-bd

2.2.III الصلادة المجهرية

1.2.2.III كثافة الانخلاعات (ρ) والتشوه (ϵ)

يمكن تفسير الصلادة المجهرية بدلالة كثافة الانخلاع بدلا من مقاس البليرة. الانخلاعات هي عيوب خطية وهي غير مستقرة تيرموديناميكيا. تم حساب كثافة الانخلاع (ρ) وفق المعادلة الآتية (III.3) [6-7]

$$\rho = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.3})$$

تعمل الجسيمات TiO_2 و Al_2O_3 كحواجز لحركة انخلاع، لكن هي كذلك مواقع لانخلاعات مخزنة، والذي يعني أن الانخلاعات تترك حلقات حول هاته الجسيمات (TiO_2 و Al_2O_3). تم حساب تشوه الشبكة (ϵ)

حسب المعادلة الآتية (III.4) [6-7]

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{III.4})$$

يوضح الجدول 3.III قيم كثافة الانخلاع المحسوبة، تشوه الشبكة والصلادة المجهرية (HV). إنه من الواضح رؤية ان كثافة الانخلاع، التشوه والصلادة المجهرية تزداد عندما تضاف الإضافات، SDS و SDS-bd، في الكهروليت.

الجدول 3.III كثافة الانخلاع، التشوه والصلادة المجهرية المحسوبة.

الصلادة المجهرية المحسوبة (Kgf.mm ⁻²)	$\epsilon \times 10^4$ (%)	$\rho_{dis} \times 10^{-15}$ (lines/m ²)	العينة
394.86	10	0.7740 (111)	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μ m)
292.48	7	0.4247 (200)	
293.18	7	0.4267 (220)	
880.89	21	3.8520 (311)	
835.97	20	3.4693 (222)	
395.06	10	0.7748 (111)	Ni-10g.l ⁻¹ TiO ₂ -5g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μ m)-SDS
383.86	9	0.7315 (200)	
167.77	4	0.1397 (220)	
734.79	18	1.1773 (311)	
/	/	/ (222)	
534.59	15	2.0430 (111)	Ni-10g.l ⁻¹ TiO ₂ -5g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μ m)-SDS-bd
479.30	14	1.6422 (200)	
836.63	24	5.0035 (220)	
244.59	7	0.4276 (311)	
925.59	27	6.1242 (222)	

يمكن تفسير قيم الصلادة المجهرية بإحدى الآليات الآتية [1-2]. فيما يخص الصلادة المجهرية، يمكننا التكلم عن ثلاث آليات تقسية [1-8]. الأولى هي تدقيق البليرة عندما يتم إدماج جسيمات مثل graphene، SiC، TiO₂ و WC [1-2,8-9] Al₂O₃، أي بليرات الطلاء أصغر وتؤدي إلى زيادة في مساحة حدود الحبيبات. هذا يعيق حركة الانخلاع، والذي هو أحد أسباب التقسية. بعبارة أخرى تزداد الصلادة المجهرية وفق علاقة Hall-Petch (III.5) [1,9-10].

$$\sigma_y = \sigma_0 + D^{-1/2} \quad (III.5)$$

الثانية هي التقسية بالجسيم، أي مصيدة جسيمات دقيقة، صلدة وخاملة [1,8,10] والثالثة هي التقسية بالتشتت (آلية Orowan) [1,8].

وبالتالي، كانت الصلادة المجهرية لطلاء المركب $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ تتناسب طردياً مع كون البليرات دقيقة [10]، أي أن إضافة الجسيمات الصلبة تؤدي إلى انخفاض متوسط مقاس بليرات النيكل.

وعلى الرغم من أن طلاء مركب $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ ليس مستويًا ويحتوي على تجاويف، فراغات وبروزات الشكل 2.III.a، فقد تم حساب متوسط الصلادة المجهرية له، والذي بلغ $326.84 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ باستخدام المعادلة 6.III.a، الجدول 4.III [12]، كما تم قياس متوسط القيمة التجريبية وكانت $323.80 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$. أما الطلاء المركب $(0.04 \mu\text{m}) \text{ Ni-10 g.l}^{-1} \text{ TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ فهو شبه مستوٍ، وقد أدت الحسابات النظرية للصلادة المجهرية إلى متوسط قيمة قدرها $315.56 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ (الجدول 2.III)، باستخدام المعادلة 6.III.a [12]. إن المادة الفعالة بالسطح SDS المضافة إلى الحمام $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ تعمل بفعالية على تحسين تشتت الجسيمات النانوية داخل قالب النيكل [11]، مما قد يؤدي إلى تقسية بالتشتت (آلية Orowan). وكانت القيمة المتوسطة المقاسة لهذا الطلاء المركب هي $320.5 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$.

أما العينة الثالثة $Ni-10 \text{ g.l}^{-1} \text{ TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-bd}$ فقد أظهرت متوسط صلادة مجهرية محسوبة باستخدام المعادلة 6.III.b) بلغ $506.9450 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ الجدول 2.III، وكانت القيمة المتوسطة المقاسة المقابلة $503.60 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$.

$$HV = 0.3 \sigma_y \quad (III.6(a))$$

أو

$$HV = 0.25 \sigma_y \quad (III.6(b))$$

حيث أن HV تمثل الصلادة المجهرية Vickers بوحدة $\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ ، و σ_y تمثل إجهاد الخضوع بـ $\text{MN}\cdot\text{m}^{-2}$.

في حالة التقسية بالتشتت، يتم تحديد إجهاد الخضوع من خلال إجهاد القص اللازم لانحناء خط الانزلاق بين جسيمين تفصل بينهما مسافة L_p ، والتي تكون من نفس مرتبة المقاس D وبالتالي، فإن أقصى إجهاد مطلوب لحدوث ذلك، عندما يكون نصف قطر الانحناء $R = L_p/2$ ، يُعطى بالمعادلة التالية (III.7) [12]

$$\tau = Gb/R = 2Gb/L_p \quad (III.7)$$

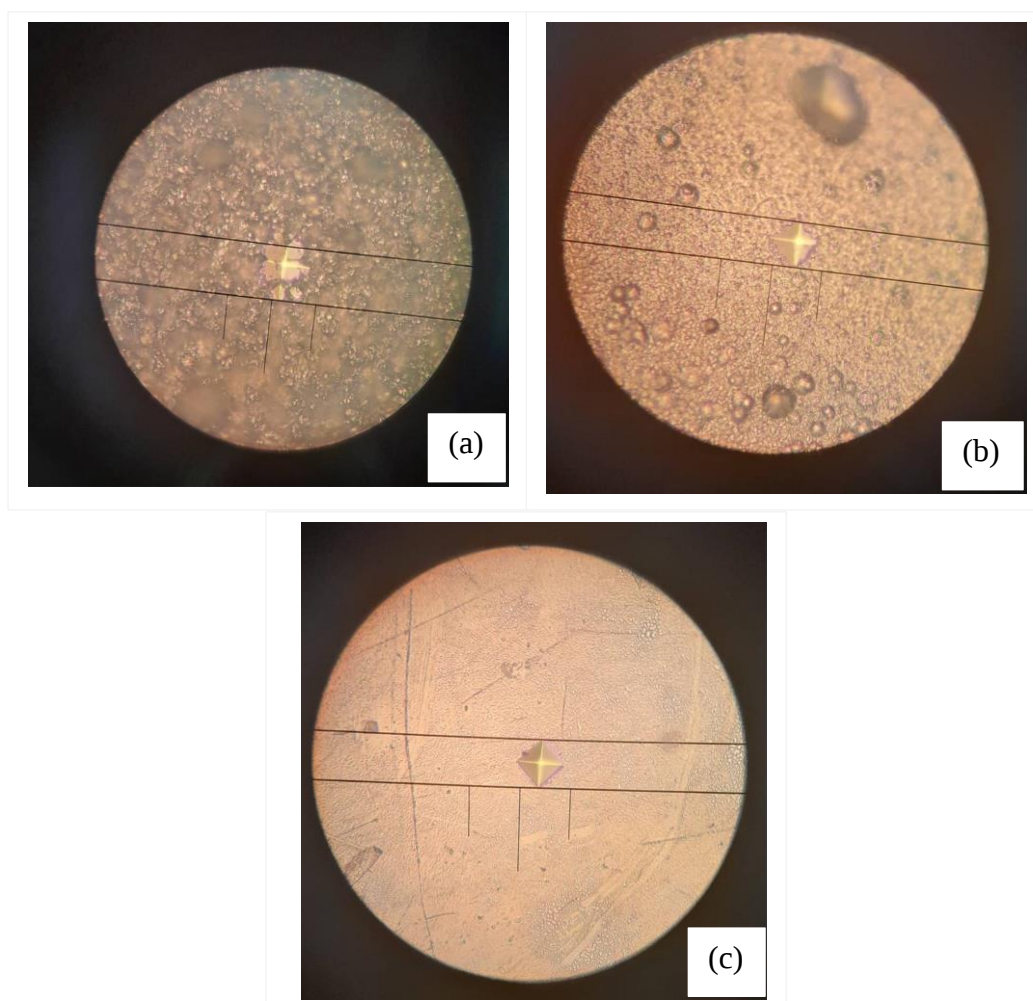
حيث أن G هو معامل القص المرن و b هو شعاع Burgers بالنسبة للنikel (Ni)، حيث أن $G = 95$ GPa و $b = 0.249$ nm على التوالي [13].

تُستخدم هذه الطريقة لتقدير الصلادة المجهرية (HV) للطلاء الأكثر صلادة استنادًا إلى قيم كثافات الانخلاعات. يلخص الجدول III.4 القيم المتوسطة لكل من الصلادة المجهرية المحسوبة والمقاسة.

لقد أثر كل من المادة الفعالة بالسطح SDS والمُضاف bd المدمجان في حمام Ni-TiO₂-Al₂O₃ الكهربائي على البنية المجهرية لطلاء المركب Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃-SDS-bd، حيث تم تحويل السطح من خشن إلى سطح مستوٍ؛ وبالتالي تم القضاء على الفراغات والبروزات. وبهذا، يتم الحصول على طلاء مركب لامع من نوع Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃-SDS-bd. بالإضافة إلى ذلك، فقد تحسّنت خصائصه الميكانيكية والمقاومة للتآكل. وبالتالي، فإن قيمة الـ HV لهذا الطلاء كانت أعلى من تلك الخاصة بكل من الطلاءين Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ و Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃-SDS. علاوة على ذلك، فإن هذا يعني أن الصلادة المجهرية لهذه الطلاءات المركبة الثلاث قد تحسّنت مقارنةً بتلك للفولاذ العاري BS2، وخاصة بالنسبة للطلاء المركب الثالث.

يُظهر الجدول 4.III أن البليرات ذات المقاس الأصغر تمتلك أعلى كثافات انخلاع وتشوهات، مما يؤدي إلى مقاومة ميكانيكية (إجهاد الانسياب) جيدة وصلادة مجهرية عالية.

إجمالاً، وكنتيجة، فإن صلادة الطلاء المركب Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃-SDS-bd أكبر من صلادتي الطلاءين Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃-SDS و Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃. هذا يمكن أن تؤكده لنا الصور الميتالوغرافية في الشكل 2.III المتحصل عليها أثناء قياسنا للصلادة المجهرية لهذه الطلاءات المركبة الثلاث والمعطاة في الجدول 4.III (الصلادة المقاسة)، أي الآثار (البصمات) بالأقطار الصغيرة تشير إلى الطلاءات المركبة الأصلد.



الشكل 2.III أثار مثقب Vickers على الطلاءات المركبة. (a) $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$

(b) $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$ و $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-bd}$

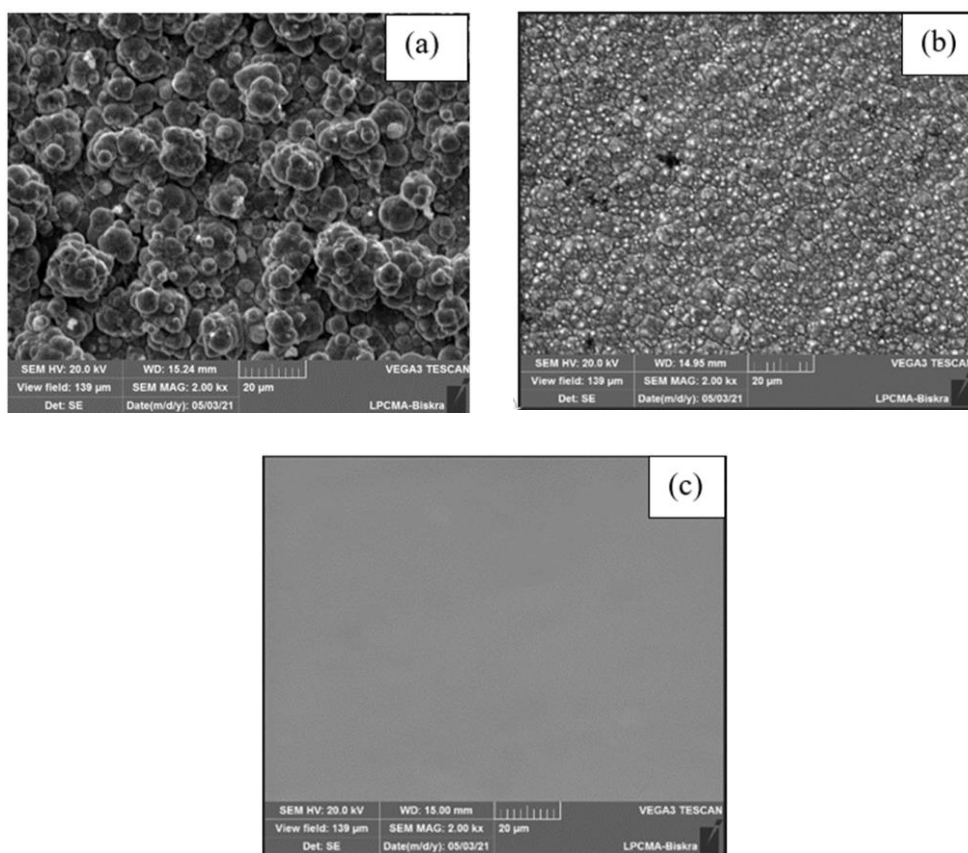
في هذا العمل، يمكن الاستنتاج من النتائج أن تحسين الصلادة المجهرية يعود إلى تأثير Hall-Petch، التقسية بالجسيمات، والتقسية بالتبعثر.

الجدول 4.III القيم المتوسطة لكثافة الإنخلاعات، التشوه، و HV المحسوبة والمقاسة.

الصلادة المقاسة HV (kgf.mm ⁻²)	الصلادة المحسوبة HV (kgf.mm ⁻²)	$\epsilon \times 10^{+4}$ (%)	$\rho \times 10^{-14}$ (lines.m ⁻²)	العينة
145	-	-	-	BS2
323.80	326.84	8.0	5.24	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃
320.5	315.56	7.67	5.49	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ - SDS
503.60	506.945	14.5	18.425	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ - SDS-bd

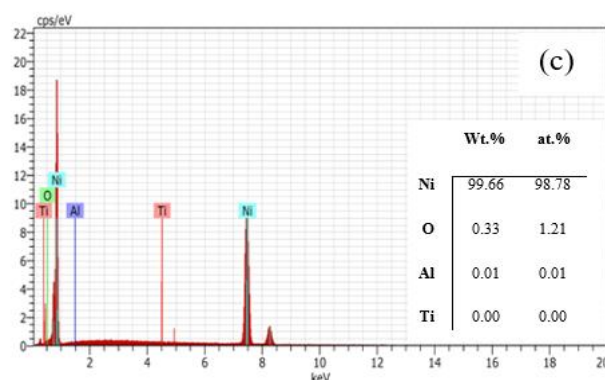
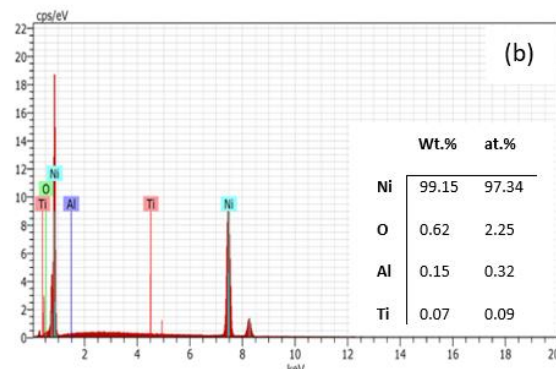
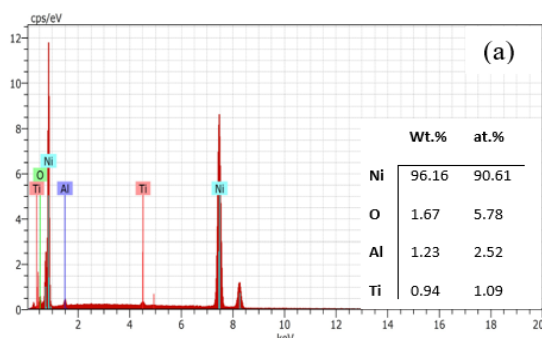
3.2.III مورفولوجيا السطح

يوضح الشكل 3.III البنية السطحية للطلاءات المركبة الثلاثة المشار إليها أعلاه. يبرز الشكلان 2.III(a) و 3.III(a) أن الطلاء المركب Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ المترسب كهربائياً يمتلك سطحاً خشناً وغير منتظم، ويحتوي أيضاً على فراغات وبروزات. يُبرز الشكلان 2.III(b) و 3.III(b) أن سطح الطلاء Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃-SDS شبه مستوٍ، لكنه يحتوي على تجاويف ومسام، ويعود ذلك إلى تكون فقاعات ناتجة عن تطور الهيدروجين داخل القالب أثناء عملية الترسيب المشترك [14-15]. تؤثر إضافة المادة الفعالة بالسطح SDS (surfactant) على البنية السطحية للطلاء المركب Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃. يُظهر الشكلان 2.III(c) و 3.III(c) طلاء مركباً لامعاً Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃-SDS-bd بسطح مستوٍ ومسطح. علاوة على ذلك، فإن استخدام المادة الفعالة بالسطح SDS والمُضاف bd أدى إلى إزالة الفراغات، البروزات، تسوية السطح وكبح التفاعلات الثانوية غير المرغوب فيها.



الشكل 3.III صور SEM للطلاءات المركبة. (a) $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ و (b) $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$ و (c) $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-bd}$.

يُبين الشكل 4.III تأثير المادة الفعالة بالسطح SDS على التركيب العنصري لطلاء $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ الشكل 3.III (a) يُظهر الترسيب المشترك لجسيمات TiO_2 و Al_2O_3 داخل قالب النيكل. ومن الواضح أن استخدام محلول يحتوي على SDS مع $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ يؤدي إلى انخفاض في محتوى التيتانيوم (Ti) والأكسجين (O)، كما هو موضح في الشكل 3.III (b) ويعود ذلك إلى معدل الترسيب المنخفض لجسيمات TiO_2 و Al_2O_3 نتيجة تغطية سطح المهبط بجزيئات SDS، مما يبطئ من انتشار أيونات Ni^{2+} عبر السطح. بعبارة أخرى، فإن الانخفاض في محتوى TiO_2 و Al_2O_3 ناتج عن وجود جزيئات SDS الزائدة التي تُحيط بجسيمات TiO_2 [16].



الشكل 4.III تحليل مطيافية التشتت الطاقى (EDS) للطلاءات المركبة. (a) $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}$

Al_2O_3 ، (b) $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$ و $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-bd}$.

4.2.III التآكل

1.4.2.III جهد الدارة المفتوحة ومنحنيات الاستقطاب

تم تسجيل منحنيات الاستقطاب الديناميكي الفعال في المجال من -400 mV إلى +400 mV مقابل

جهود الدارة المفتوحة (open circuit voltages (OCVs))، وذلك بمعدل مسح قدره 1 mV.s^{-1} مساحة

مسرى الشغل (work electrode) المعرضة لمحلول الإلكتروليت هي 2.85 cm^2 . يُوضح الشكل 5.III جهود

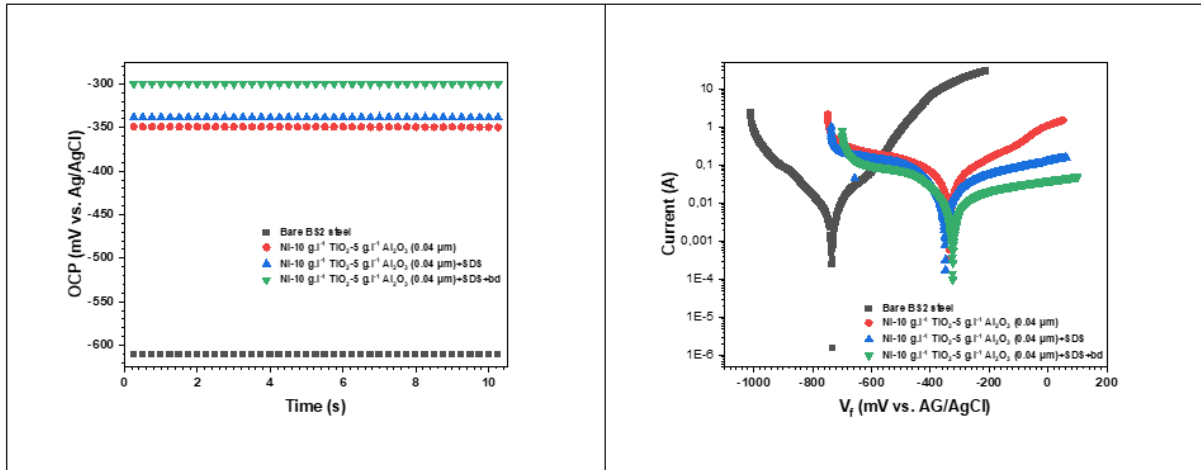
الدارة المفتوحة ومنحنيات الاستقطاب الديناميكي الفعال. وُضعت كل عينة في خلية التآكل التي تحتوي على

300 ml من محلول كلوريد الصوديوم (NaCl) بتركيز 3.5 % وزنيًا، وذلك لمدة ساعة واحدة في درجة حرارة

الغرفة، ومن ثم تم الحصول على منحنيات OCPs لهذه العينات الشكل 5.III.a). تم قياس المعاملات الكهروكيميائية مثل جهد التآكل (E_{corr})، كثافة تيار التآكل (I_{corr})، معدل التآكل (i_{corr})، وميلا Tafel المصعدي β_a والمهبطي β_c باستخدام نظرية الاستقطاب الخطي. تُعرض القيم المستنتجة لهذه المعاملات في الجدول 5.III. وقد تبين أن استخدام محلول يحتوي على SDS مع $Ni-10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2-5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3$ يُحسن من مقاومة التآكل مقارنةً بالطلاء $Ni-10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2-5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3$ وحده، إذ يسجل أدنى القيم لكل من ($E_{corr} = -348.0\text{ mV}$)، ($I_{corr} = 2.0667\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) و ($r_{corr} = 24.826\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{py}^{-1}$) وربما يعود هذا التحسن إلى أن المادة الفعالة بالسطح SDS تُشكّل حاجزًا يقلل من انتشار الوسط التآكلي إلى سطح القطب، مما يحد من عملية الاختزال المهبطي للأوكسجين المذاب [17]. كما تم حساب مقاومة الاستقطاب (R_p) باستخدام معادلة Stern-Geary [18].

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{i_{corr}(\beta_a + \beta_c) \ln 10} \quad (III.8)$$

حيث أن β_a و β_c يمثلان ميلا Tafel المصعدي β_a والمهبطي β_c على الترتيب، و (i_{corr}) هو تيار التآكل الذي يتم تحديده من منحنيات الاستقطاب باستخدام طريقة توافق Tafel (fit). أما كثافة تيار التآكل (I_{corr}) فهي عبارة عن تيار التآكل لكل وحدة مساحة من السطح المعرض للتآكل.



الشكل 5.III (a) جهود الدارة المفتوحة (OCPs) و (b) منحنيات الاستقطاب الديناميكي الفعال للعينات.

2.4.2.III مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS)

لأجل قياسات EIS، تم وضع العينة في محلول NaCl بتركيز 3.5 wt.% لمدة 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة حتى يستقر نظام الطلاء/الإلكتروليت. تم إجراء دراسات EIS في نطاق تردد من 0.01 إلى 10⁵ Hz.

قيم OCPs، مخططات Bode و Nyquist ونماذج الدارات المكافئة المقابلة للعينات العارية والمطلية مبينة في الشكل 6.III. من النظرة الأولى، تُربط قيمة OCP الأعلى بالمادة الأكثر نبلاً (الشكل 6.III(a)).

الجدول 5.III الوسطاء (parameters) الملائمة مستخرجة من منحنيات الاستقطاب.

R_p ($k\Omega.cm^2$)	r_{corr} (μmpy)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{corr} (mV vs. AgCl)	OCP (mV vs. AgCl)	
13.657	35.78	1.853	-733.0	-610.636	Bare BS2 steel
2.4629	150.85	12.56	-335.0	-350.0	Ni- 10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
5.53	24.826	2.0667	-348.0	-338.45	Ni- 10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)+SDS
11.50	39.52	3.29	-324.0	-300.04	Ni- 10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)+SDS+bd

تُعرض مخططات طويلة الممانعة في مخططات Bode في الشكل 6.III(b)، والتي تُظهر بوضوح تحسناً في مقاومة التآكل للعينات المطلية، كما يتضح من زيادة طويلة الممانعة في نطاق الترددات المنخفضة، خصوصاً من حوالي 0.04 Hz إلى 0.01 Hz. هذا يعني أن مقاومة التآكل ازدادت.

أما مخططات الطور في مخططات Bode، فتُعرض في الشكل 6.III(c)، حيث يُلاحظ وجود قمة عند حوالي (2 Hz, -65.7°) للفولاذ العاري BS2، (3.946 Hz, -62.76°) للطلاء المركب Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃-SDS (15.63 Hz, -70.65°)، (15.63 Hz, -76.86°) للطلاء المركب Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃-SDS-bd. هذا يعني أن السعة تزداد عند هذه القمم.

بيانات Nyquist موضحة في الشكل 6.III(d). يمكن نمذجة هذه المخططات باستخدام الدارات المكافئة المبينة في الشكل 6.III(e). بكل بساطة، كلما كانت شبه دائرة خاصة بطلاء أكبر يعني أن المقاومة للتآكل لهذا الطلاء أعلى. هذا ما تؤكدته نتائج الجدول 6.III.

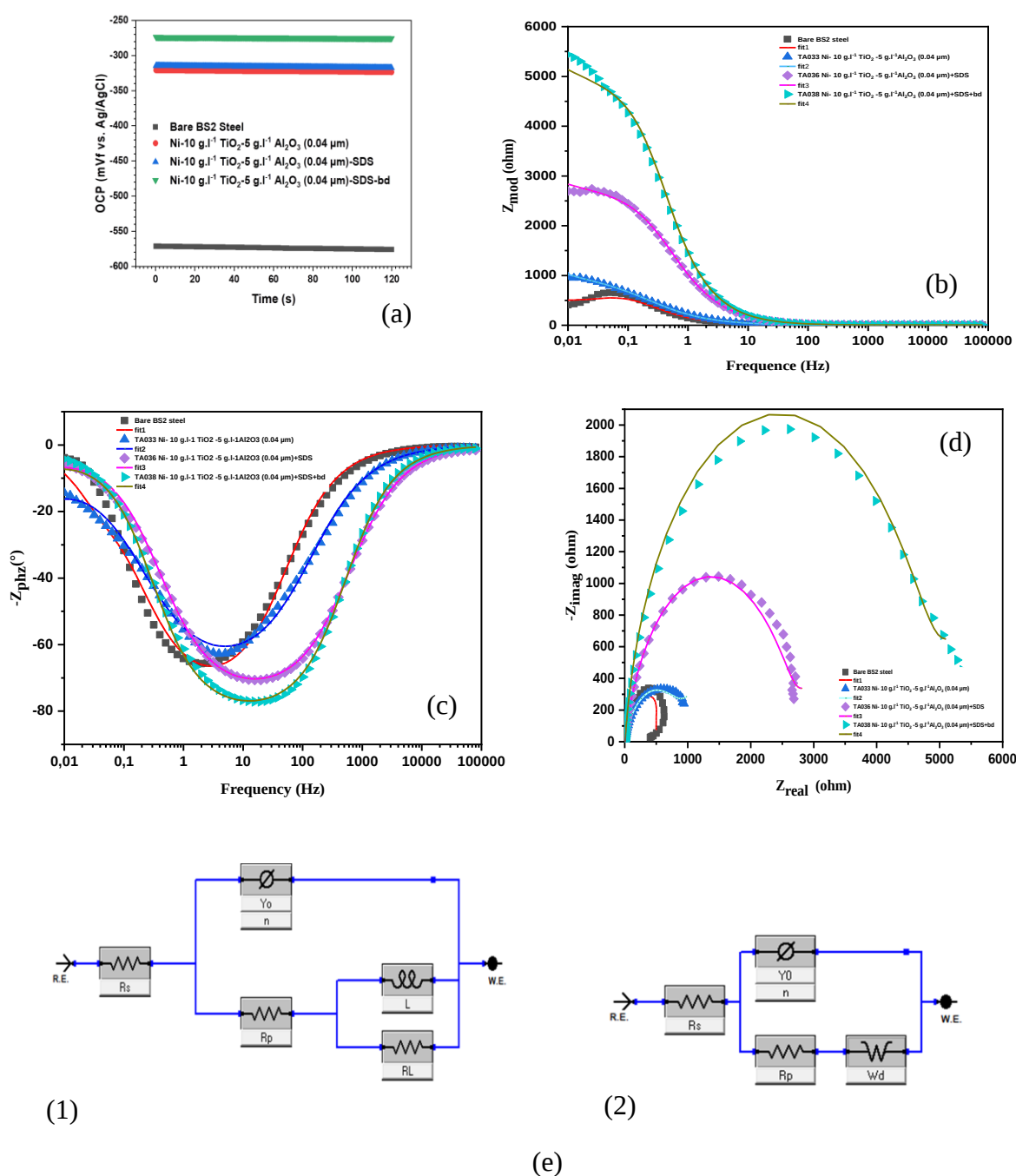
من السهل معرفة أي من الطلاءات المركبة أكثر مقاومة للتآكل. من الجدول 6.III يمكن ترتيب العينات وذلك حسب مقاومتها للتآكل (R_p). إذن من مقاومة التآكل الصغرى إلى الكبرى، عينة الفولاذ BS2 (1.421 $k\Omega.cm^2$)، الطلاء المركب $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2-5 g.l^{-1} Al_2O_3$ (2.502 $k\Omega.cm^2$)، الطلاء المركب $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2-5 g.l^{-1} Al_2O_3-SDS$ (7.578 $k\Omega.cm^2$)¹ و $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2-5 g.l^{-1} Al_2O_3-SDS$ bd (13.6145 $k\Omega.cm^2$). تعود أعلى مقاومة للتآكل في الطلاءات المركبة المحضرة بوجود SDS في المحلول الكهروليتي إلى التأثير المثبط للمادة الفاعلة بالسطح الأيونية SDS (DS^-)، التي تمنع أيونات Cl^- من الوصول إلى الركيزة عبر القوى الكهروستاتيكية [19]. بالإضافة إلى ذلك، يمكن لمادة SDS أن تقلل من فقاعات H_2 على السطح المهبطي، مما يقلل من الحفر والمسامية [20,21].

يجب أن يتكوّن نموذج الدائرة الكهربائية المكافئة من حلقتين سعويتين (two capacitive loop)؛ واحدة عند التردد العالي وأخرى حثّية (inductive) عند التردد المنخفض، وهو ما يمكن تفسيره بتراكم نواتج التآكل على سطح الفولاذ العاري BS2 وعند السطح البيني الطلاء المركب-الركيزة، كما هو موضح في الشكل 6.III(e)(1) [22-24]. العناصر الموضحة في هذا الشكل تشمل مقاومة المحلول (R_s)، سعة الطبقة المضاعفة (double layer capacitance)، والتي يتم استبدالها بعنصر طور ثابت (constant phase element (CPE)) مرتبط بعدم تجانس السطح، وخشونته، والعيوب الموجودة فيه، وذلك للحصول على أفضل توافق (fit) ممكن، بالإضافة إلى مقاومة نقل الشحنة ($R_{ct}=R_p$) (charge transfer resistance)، مُحاثّة (معامل الحث) (L) (inductance)، ومقاومة (R_L). نموذج الدائرة الكهربائية المكافئة المستخدم لتوفيق (fitting) بيانات Nyquist للطلاءات المركبة $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2-5 g.l^{-1} Al_2O_3$ ، $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2-5 g.l^{-1} Al_2O_3-SDS$ و $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2-5 g.l^{-1} Al_2O_3-SDS$ bd يتكون من حلقتين سعويتين؛ إحداهما تتعلق بشكل الطلاء، والأخرى مرتبطة بعمليات نقل الإلكترونات و شحن - تفريغ الطبقة المضاعفة الكهربائية بين سطح القطب والمحلول الإلكتروليتي، كما هو موضح في الشكل 6.III(e)(2) [26,27]. وتشمل هذه العناصر مقاومة المحلول (R_s)، عنصر CPE للطلاء، مقاومة الطلاء (R_p) و Warburg (W_d) للانتشار شبه لا نهائي للأنواع الأيونية عبر كبة الانتشار (أي من الكهروليت ككل إلى الطبقة المضاعفة). تم تلخيص قيم هذه العناصر الموافقة في الجدول 6.III.

تُعرّف ممانعة عنصر CPE، Z_{CPE} ، بالمعادلة التالية (III.6) [26]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (III.6)$$

أين $j = \sqrt{-1}$ ، ω ، و n تمثل على التوالي: ثابت القابلية (admittance constant)، الوحدة التخيلية (imaginary unit)، التردد الزاوي (angular frequency)، والأس التجريبي بدون أبعاد (dimensionless empirical exponent). يُعبر المعامل n عن انحراف زاوية الطور ويُميز مدى تجانس سطح المسرى. القيم العالية لـ n تكون نموذجية للركائز الملساء، أما القيم القريبة من الواحد فتدل على ميزة سعوية بارزة [46].



الشكل 6.III الممانعة الكهروكيميائية. (a) OCPs، (b) مخططات طويلة ممانعة Bode، (c) مخططات طور ممانعة Bode، (d) مخططات Nyquist و (e) نماذج الدارة الكهربائية لمكافئة من أجل: (1) ركيزة الفولاذ العارية و (2) الطلاءات المركبة $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-bd}$.

الجدول 6.III قيم الوسطاء (parameters) لنماذج الدارات الكهربائية المكافئة المستعملة من أجل قياسات الـ EIS الملائمة.

Goodness of fit	L (kH.cm ²)	R _L (kΩ.cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	Wd (S×s ^(1/2) .cm ⁻²)	n	Y ₀ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	R _s (Ω)	
7.294×10⁻³	2.22	0.696	1.421	/	0.8448	0.456×10 ⁻³	5.82	Bare BS2 steel
809.7×10⁻⁶	/	/	2.502	5.0632×10 ⁻³	0.765	0.3519×10 ⁻³ ₃	5.75 6	Ni- 10 g.l⁻¹ TiO₂ - 5 g.l⁻¹Al₂O₃ (0.04 μm)
310.9×10⁻⁶	/	/	7.5781	4.7053×10 ⁻³	0.8368	6.1474×10 ⁻⁵ ₅	5.64 1	Ni- 10 g.l⁻¹ TiO₂ - 5 g.l⁻¹Al₂O₃ (0.04 μm)-SDS
746.3×10⁻⁶	/	/	13.6145	2.44× 10 ⁻³	0.8983	4.1228×10 ⁻⁵ ₅	5.82	Ni- 10 g.l⁻¹ TiO₂ - 5 g.l⁻¹Al₂O₃ (0.04 μm)-SDS-bd

مراجع الفصل الثالث

- [1] Sarafrazi MH, Alizadeh M. Improved characteristics of Ni-electrodeposited coatings via the incorporation of Si and TiO₂ particulate reinforcements. *J Alloys Compd.* 2017;720:289–99. doi:10.1016/J.JALLCOM.2017.05.223.
- [2] Lajevardi SA, Shahrabi T. Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings. *Appl Surf Sci.* 2010;256:6775–81. doi:10.1016/J.APSUSC.2010.04.088.
- [3] Guettaf Temam E, Ben Temam H, Benramache S. Surface morphology and electrochemical characterization of electrodeposited Ni-Mo nanocomposites as cathodes for hydrogen evolution. *Chin Phys B.* 2015;24(10):108202. doi:10.1088/1674-1056/24/10/108202.
- [4] Mekkaoui A, Guettaf Temam E, Rahmane S, Gasmi B. A new study on the effect of pure anatase TiO₂ film thickness on Gentian Violet photodegradation under sunlight: Considering the effect of hole scavengers. *Trends Sci.* 2023;20:1–10. doi:10.48048/tis.2023.3766.
- [5] Guettaf Temam E, Djani F, Rahmane S, Ben Temam H, Gasmi B. Photocatalytic activity of Al/Ni doped TiO₂ films synthesized by sol-gel method: Dependence on thickness and crystal growth of photocatalysts. *Surf Interfaces.* 2022;31:102077. doi:10.1016/j.surf.2022.102077.
- [6] Saadi B, Rahmane S, Guettaf Temam E. Structural, optical and electrical properties of spray deposited indium-doped Cr₂O₃ thin films. *J Opt.* 2023. doi:10.1007/s12596-023-01252-4.
- [7] Vidhya R, Sankareswari M, Neyvasagam K. Effect of annealing temperature on structural and optical properties of Cu-TiO₂ thin films. *Int J Tech Res Appl.* 2016;Special Issue 37(February):42–6.
- [8] Sabri M, Sarabi AA, Naseri Kondelo SM. The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings. *Mater Chem Phys.* 2012;136:566–9. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2012.07.027.
- [9] Kumar CMP, Lakshmikanthan A, Chandrashekarappa MPG, Pimenov DY, Giasin K. Electrodeposition based preparation of Zn–Ni alloy and Zn–Ni–WC nano-composite coatings for corrosion-resistant applications. *Coatings.* 2021;11:712. doi:10.3390/COATINGS11060712.
- [10] Pinate S, Leisner P, Zanella C. Electrodeposition of nano-SiC particles by pulse-reverse under an adapted waveform. *J Electrochem Soc.* 2019;166:D804–9. doi:10.1149/2.0441915JES/XML.

- [11] Bełtowska-Lehman E, Góral A, Indyka P. Electrodeposition and characterization of Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings. Arch Metall Mater. 2011;56(4):1035–42. doi:10.2478/v10172-011-0101-1.
- [12] Anderson JC, Leaver KD, Rawlings RD, Alexander JM. Materials Science. Boston, MA: Springer US; 1990. doi:10.1007/978-1-4899-6826-5.
- [13] Wang SL, Murr LE. Effect of prestrain and stacking-fault energy on the application of the Hall-Petch relation in fcc metals and alloys. Metallography. 1980;13:203–24. doi:10.1016/0026-0800(80)90001-4.
- [14] Ahmadkhaniha D, Zanella C. The effects of additives, particles load and current density on co-deposition of SiC particles in NiP nanocomposite coatings. Coatings. 2019;9:554. doi:10.3390/COATINGS9090554.
- [15] Guettaf Temam E, Elkhansa A, Ben Temam H, Kermiche F, Bentrach H. The influence of Arabic gum on the catalytic properties of Ni-Mo alloy coatings to intensify hydrogen evolution reaction. Anti-Corros Methods Mater. 2017;64:580–7. doi:10.1108/ACMM-10-2016-1722.
- [16] Tamilarasan TR, Rajendran R, Rajagopal G, Sudagar J. Effect of surfactants on the coating properties and corrosion behaviour of Ni–P–nano-TiO₂ coatings. Surf Coat Technol. 2015;C:320–6. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2015.07.008.
- [17] Allahkaram SR, Mazaheri H. Study of characterization and corrosion resistance of NiP/nano-diamond electroless composite deposition. Iran J Mater Sci Eng. 2014;11:18–23. <http://ijmse.iust.ac.ir/article-1-678-en.html>.
- [18] Pellicer-Guridi R, Vogel MW, Vegh V, Su J, Rosen MS, Reutens DC. A numerical study of pre-polarisation switching in ultra-low field magnetic resonance imaging using dynamic permanent magnet arrays. Sci Rep. 2020;10:1–11. doi:10.1038/s41598-020-74931-y.
- [19] Zeybek B, Aksun E. Electrodeposition of poly(N-methylpyrrole) on stainless steel in the presence of sodium dodecylsulfate and its corrosion performance. Prog Org Coat. 2015;Complete:1–10. doi:10.1016/J.PORGCOAT.2014.12.011.
- [20] Ahmadkhaniha D, Zanella C. The effects of additives, particles load and current density on codeposition of SiC particles in NiP nanocomposite coatings. Coatings. 2019;9:554. doi:10.3390/COATINGS9090554.
- [21] Walsh FC, Low CTJ, Bello JO. Influence of surfactants on electrodeposition of a Ni-nanoparticulate SiC composite coating. Met Finish. 2015;93:147–56. doi:10.1179/0020296715Z.000000000237.

- [22] Tian W, Liu L, Meng F, Liu Y, Li Y, Wang F. The failure behaviour of an epoxy glass flake coating/steel system under marine alternating hydrostatic pressure. *Corros Sci.* 2014;Complete:81–92. doi:10.1016/J.CORSCI.2014.04.038.
- [23] De Oliveira MC, Figueredo RM, Acciari HA, Codaro EN. Corrosion behavior of API 5L X65 steel subject to plastic deformation. *J Mater Res Technol.* 2018;7:314–8. doi:10.1016/J.JMRT.2018.02.006.
- [24] Wu W, Yin H, Zhang H, Kang J, Li Y, Dan Y. Electrochemical investigation of corrosion of X80 steel under elastic and plastic tensile stress in CO₂ environment. *Metals.* 2018;8:949. doi:10.3390/MET8110949.
- [25] Singh A, Ansari KR, Quraishi MA, Kaya S, Banerjee P. The effect of an N-heterocyclic compound on corrosion inhibition of J55 steel in sweet corrosive medium. *New J Chem.* 2019;43:6303–13. doi:10.1039/C9NJ00356H.
- [26] Cao L, Wan Y, Yang S, Pu J. The tribocorrosion and corrosion properties of thermally oxidized Ti6Al4V alloy in 0.9 wt.% NaCl physiological saline. *Coatings.* 2018;8:285. doi:10.3390/COATINGS8080285.
- [27] Hirbodjavan M, Fattah-Alhosseini A, Elmkhah H, Imantalab O. Corrosion and antibacterial behavior of CrN single-layer coating and CrN/Cu multilayer nanostructured coatings applied by cathodic arc evaporation technique. *Iran J Mater Sci Eng.* 2022;19:1–16. doi:10.22068/IJMSE.2615.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

يهدف هذا العمل إلى دراسة وتحديد خصائص الطلاء المركب الثلاثي $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ باستخدام تقنية الترسيب الكهربائي على ركيزة من الفولاذ اللين (BS2)، بهدف تحسين الخصائص الميكانيكية مثل مقاومة التآكل والصلادة المجهرية.

بدأنا بتحضير المحلول المركب من خلال عدة مراحل، شملت إعداد العينة بعمليات الصقل، إزالة الدهون بواسطة التحليل الكهربائي، والتعرية الكيميائية. ثم تم تحضير محلول النيكل الكهربائي وخلطه لمدة 72 ساعة لضمان تفكك مكوناته، تلتها إضافة التراكيز المناسبة من جسيمات TiO_2 و Al_2O_3 ، مع استمرار الخلط. بدأت بعد ذلك عملية الترسيب الكهروكيميائي على الركيزة تحت ظروف تجريبية محددة، كثافة تيار $3 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ ، درجة حموضة (4 ± 0.2) ، درجة حرارة من $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ ، بتراكيز ومقاس حبيبية ثابتين Ni-10 g.l^{-1} $\text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}$ Al_2O_3 ومدة ترسيب قدرها 60 دقيقة، التغير الوحيد كان في إضافة SDS-bd.

تم توصيف العينات باستخدام عدة تقنيات، (XRD) لدراسة البنية وتحديد عدد الأطوار، (SEM) للدراسة المورفولوجية، (EDS) للتحليل الكيميائي، والصلادة المجهرية لتقييم الخصائص الميكانيكية للطلاء، خاصة مقاومة السطح للتشوه، بالإضافة إلى اختبار التآكل.

بينت النتائج أن الصلادة المجهرية للطلاءات المركبة الثلاثية شهدت تحسناً ملحوظاً، خصوصاً في العينة الناتجة عن إضافة SDS-bd في الحمام الكهروليتي، حيث تكونت طلاءات بسطح مستوٍ وناعم ولامع، مما سهل عملية قياس الصلادة المجهرية، وقد تبين أنها أعلى بكثير مقارنة بالعينة المحضرة باستخدام SDS فقط، والتي كانت صلابتها تقريباً أقل من صلادة الركيزة.

كما أظهرت نتائج (XRD) عند إضافة SDS-bd ظهور قمم واضحة، ما يدل على تبلور جيد، مع اتجاه مفضل [200]. كما لوحظ أن مقاس البلورات تقلص مع إضافة تراكيز محددة من SDS و bd معاً في المحلول الكهروليتي.

أظهرت نتائج الاختبارات الكهروكيميائية تحسناً في مقاومة التآكل عند استخدام SDS-bd، ما يعني تعزيزاً كبيراً لمقاومة التآكل.

وفي الختام، أثبتت اختبارات التآكل باستخدام تقنية الاستقطاب أن الطلاء المركب الأكثر مقاومة للتآكل يتم الحصول عليه عند استخدام SDS-bd.

الملخص

تم تحضير طلاءات مركبة ثلاثية (Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ (0.04 µm) على عينات من الفولاذ اللين (BS2) باستخدام تقنية الترسيب الكهربائي. يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير كل من SDS و SDS-bd على خصائص الطلاء، مثل الصلادة المجهرية ومقاومة التآكل. تم توصيف الطلاءات المحضرة باستخدام تقنيات انعراج الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومطياف الطاقة المشتتة (EDS)، بالإضافة إلى اختبار الصلادة المجهرية بطريقة Vickers واختبارات التآكل. أظهرت نتائج التوصيف أن الطلاءات المحضرة بإضافة SDS-bd في المحلول الكهروليتي شهدت تحسناً ملحوظاً في الصلادة المجهرية ومقاومة التآكل، وذلك بالمقارنة مع الطلاء المحضر بالتركيبة الأساسية دون إضافات.

الكلمات المفتاحية: الطلاء المركب الثلاثي، الإضافات، الترسيب الكهربائي، الصلادة المجهرية، مقاومة التآكل.

Abstract

Ternary composite coatings of Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ (0.04 µm) were prepared on mild BS2 steel substrates using the electrodeposition technique. This work aims to study the effect of surfactant SDS (sodium dodecyl sulfate) and SDS-bd (2-Butyne-1,4-diol) on the properties of the coating, such as microhardness and corrosion resistance. The prepared coatings were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), as well as Vickers microhardness testing and corrosion tests. The characterization results showed that the coatings prepared with the addition of SDS-bd exhibited a significant improvement in microhardness and corrosion resistance compared to the coating prepared with the base formulation without additives.

Keywords: ternary composite coating, additives, electrodeposition, microhardness, corrosion resistance.

