

جامعة محمد خيضر بسكرة
العلوم الدقيقة والعلوم الطبيعية والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع الفيزياء
تخصص فيزياء المواد
أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
بن حورية بسمة
27/09/2020

تحضير رواسب مركبة $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ ثلاثية بتقنية الترسيب الكهربائي وتوصيفها

لجنة المناقشة:

رئيس	أ. مح ب	جامعة محمد خيضر بسكرة	بن يحي نوال
مقرر	أ. مس أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	أوحباب نورالدين
مناقش	أ. مس أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	حرزالله وهيبة

السنة الجامعية: 2019 - 2020

إهداء إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

أهدي هذا إلى أحلى كلمتين يردهما لساني.

إلى أجمل كائنين عرفتهما عيوني.

إلي والدي الكريمين تاجا رأسي حفظهما الله.

إلى من هم أعلى من أيامي.

إلى من اسمهم غالي وصورهم لا تفارق خيالي أشقائي وبراعم حياتي.

إلى اللواتي عشت معهن أجمل الذكريات في الحياة الجامعية.

وإلى كل من تحملهم ولم تحملهم ذاكرتي.

أهدي ثمرة جهدي.

بن حورية بسمة



شكر

إذا كان هناك شكر فهو لله أولاً وأخيراً الذي أعاننا على إتمام هذا العمل راجين منه التوفيق. أجري هذا البحث في مخبر فيزياء بجامعة بسكرة تحت إشراف الأستاذ أوجباب نور الدين الذي أوجه له أسمى معاني التقدير والاحترام على إشرافه على هذا العمل وتوجيهاته ونصائحه القيمة.

الشكر الجزيل للأستاذة بن يحي نوال أستاذة محاضرة 'ب' بجامعة بسكرة لقبولها رئاسة لجنة المناقشة.

كما أشكر الأستاذة حرزالله وهيبة أستاذة مساعدة 'أ' بجامعة بسكرة لقبولها مناقشة هذه الرسالة كمتحن.

نتوجه أيضاً بجزيل الشكر للمشرفين على مخبر الفيزياء LPCMA ومخابر قسم علوم المادة. الشكر موصول إلى كل معلم أفاد بعلمه، من أولى المراحل الدراسية حتى هذه اللحظة. أوجه التحية إلى كل زملائي من قسم علوم المادة خاصة الأستاذة فانة عبد الرحمان على مساعدته ونصائحه.

أما الشكر الذي هو من النوع الخاص فنحن نتوجه به أيضاً إلى كل من لم يقف إلى جانبنا ومن وقف في طريقنا وعرقل مسيرة بحثنا فلهم منا كل الشكر.



قائمة الأشكال والجداول

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
الفصل الأول		
14	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ ثلاثي لمركب مشترك لترسيب الآلية التخطيطي	الشكل 1.I
18	التقسية بحد الحبيبة	الشكل 2.I
19	آلية قص راسب بانخلاع	الشكل 3.I
19	آلية التفاف انخلاع حول الراسب	الشكل 4.I
الفصل الثاني		
26	التركيب التخطيطي التجريبي لعملية الترسيب الكهربائي	الشكل 1.II
27	انعراج Bragg	الشكل 2.II
27	رسم تخطيطي للجهاز XRD	الشكل 3.II
29	شكل تخطيطي مبسط لعمل المجهر الإلكتروني الماسح	الشكل 4.II
30	مبدأ اختبار Vickers	الشكل 5.II
الفصل الثالث		
36	(a) مخططات XRD لطليبات المركبات المشتركة الثلاثية Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ محضرة من حمامات كهروليثية تحوي 10 g.l ⁻¹ TiO ₂ وتركيزات مختلفة من Al ₂ O ₃ ، 2.5، 5، 7.5، 10 و 13.75 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ . (b) شدات القمم لـ Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ بدلالة تركيز Al ₂ O ₃ .	الشكل 1.III
40	التحليل الطيفي المشتت للطاقة للتركيبات الكيميائية للطليبات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ عند تركيزات Al ₂ O ₃ مختلفة: (a) 0، (b) 2.5، (c) 5، (d) 7.5، (e) 10، (f) 13.75 Al ₂ O ₃	الشكل 2.III

قائمة الأشكال والجداول

- 41 تغيرات النسب الوزنية لكل من TiO_2 و Al_2O_3 بدلالة تركيزات Al_2O_3 الشكل III.3
- 42 (a) مخططات XRD للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO_2 - Al_2O_3 المحضرة من حمامات كهروليتيية تحوي TiO_2 10 g.l^{-1} ومساحيق من الـ Al_2O_3 بأقطار مختلفة (0.04, 0.3, 1) μm . (b) شدات القيم لـ $\text{Ni-}10 \text{ g.l}^{-1}\text{TiO}_2$ بدلالة الأقطار المختلفة لمساحيق الـ Al_2O_3 الشكل III.4
- 44 التحليل الطيفي بتشتت الطاقة لتركيبات كيميائية لطلايات مركبة ثلاثية Ni-TiO_2 - Al_2O_3 عند المقاسات المختلفة لحبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (a) $5 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3(0.04 \mu\text{m})$, (b) $5 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3(0.3 \mu\text{m})$, (c) $5 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3(1 \mu\text{m})$ الشكل III.5
- 45 تغيرات النسب الوزنية لكل من TiO_2 و Al_2O_3 بدلالة أقطار Al_2O_3 الشكل III.6
- 46 (a) مخططات XRD لطلايات المركبات المشتركة الثلاثية Ni-TiO_2 - Al_2O_3 المحضرة من حمامات كهروليتيية تحوي TiO_2 10 g.l^{-1} عند كثافات تيار مختلفة 1، 3، 4، 5 و 7 A.dm^{-2} . (b) شدات القيم بدلالة كثافة التيار الشكل III.7

قائمة الأشكال والجداول

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
11	خصائص عامة للنikkel	الجدول 1.I
12	تركيزات المركبات والشروط التجريبية للحمامات الأربعة	الجدول 2.I
13	مختلف خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم	الجدول 3.I
13	خصائص الألومين	الجدول 4.I
17	تقنيات اختبار الصلادة	الجدول 5.I

الفصل الثاني

21	المكونات الكيميائية للفولاذ BS2	الجدول 1.II
22	بعض الخصائص الميكانيكية للفولاذ BS2	الجدول 2.II
24	مكونات وتركيزات حمام النikkel النقي	الجدول 3.II
25	مكونات وتركيزات حمام المركبات $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ عند الشروط المختلفة	الجدول 4.II

الفصل الثالث

- 37 تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي على 10 $g.l^{-1}$ TiO_2 على RTC كل توجيه للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ الجدول 1.III
- 38 تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 على مقاس حبيبات الطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ الجدول 2.III
- 39 تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 على كثافة الانخلاع والتشوه لحبيبات الطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ الجدول 3.III
- 39 تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 على صلادة الطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ الجدول 4.III
- 41 تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 على النسبة الوزنية لكل من Al_2O_3 و TiO_2 للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ الجدول 5.III
- 43 تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 على RTC كل توجيه للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ الجدول 6.III
- 43 تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 على مقاس حبيبات الطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ الجدول 7.III
- 44 تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 على كثافة الانخلاعات والتشوه للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ الجدول 8.III
- 45 تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الجدول 9.III

قائمة الأشكال والجداول

- الذي يحوي TiO_2 10 g.l^{-1} Ni على النسبة الوزنية لكل من TiO_2 و Al_2O_3 للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
- 47 الجدول 10.III تأثير كثافة التيار على RTC لكل اتجاه بلوري للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الكهروليت الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-}10 \text{ g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$
- 47 الجدول 11.III تأثير كثافة التيار على مقاس الحبيبة لكل اتجاه بلوري للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الكهروليت الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-}10 \text{ g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$
- 47 الجدول 12.III تأثير كثافة التيار على كثافة الانحلاع والتشوه للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الكهروليت الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-}10 \text{ g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$
- 48 الجدول 13.III تأثير كثافة التيار على صلادة الطليات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الكهروليت الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-}10 \text{ g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$

قائمة الرموز

قائمة الرموز

قائمة الرموز

الفصل الاول

اجهاد الخضوع	σ_y
ثابت عند درجة حرارة معطاة يُعطي قياس مقاومة ذاتية للمادة لحركة انخلاع	σ_0
ثابت عند درجة حرارة معطاة مرفق بسهولة عملية منابع الانخلاعات	K
قطر الحبيبة	ϕ
الاجهاد الاقصى المطلوب لحني انخلاع بين راسيين متجاورين	τ
معامل القص	μ
المسافة بين راسيين متجاورين وهي ضعف نصف قطر الانحناء	L_p
مقدار شعاع Burgers \bar{b}	b

الفصل الثاني

رتبة الانعراج	n
الطول الموجي لحزمة أشعة X	λ
مسافة بين مستويين شبكيين	d_{hkl}
زاوية انعراج أشعة X	θ
مقاس الحبيبات	D
ثابت (عامل الشكل، 0.89)	K
عرض القمة عند منتصف الارتفاع	β
معامل التركيب النسبي	RTC
شدة الانعراج النسبية للمستوي (hkl)	I_{hkl}
شدة الانعراج النسبية لمسحوق النيكل المعياري	I_{hkl}^0
الحمل المطبق	F
متوسط قطر الأثر	d

الفصل الثالث

كثافة الانخلاع	ρ
التشوه	ϵ

الفهرس

1	مقدمة عامة
3	مراجع المقدمة عامة
الفصل الاول: مفاهيم أولية	
4	1. مقدمة
4	2. تحضير السطح
4	1.2. الصقل
5	2.2. إزالة الشحم
5	3.2. القشر (التعرية)
6	4.2. الغسل، الشطف والتجفيف
6	3. عموميات حول الترسيب الكهربائي
6	1.3. تعريف الترسيب الكهربائي
7	2.3. آلية الترسيب الكهربائي
8	3.4. العوامل التي تتحكم في الترسيب الكهربائي
10	5.3. الترسيب الكهربائي $Ni-TiO_2-Al_2O_3$
14	6.3. نظرية الترسيب المشترك
14	4. عموميات حول المواد المركبة
14	1.4. المواد المركبة
15	2.4. مكونات المواد المركبة
16	4.4. خصائص المواد المركبة
16	5. عموميات حول الصلادة
16	1.5. الصلادة
17	2.5. تأثير التقسية على الصلادة
20	مراجع الفصل الاول

الفصل الثاني: جانب العملي وطرق التوصيف

22	1. مقدمة
22	2. المواد
22	1.2. الركيذة المستخدمة
23	2.2. المصاعد المستخدمة
23	3. الاجهزة المستخدمة
23	4. التحضير قبل عملية الترسيب
23	1.4. تحضير الركيذة
24	2.4. تحضير الحمامات المستخدمة
26	5. التركيب التجريبي للترسيب الكهربائي
27	6. تقنيات توصيف الرواسب
27	1.6. انعراج الاشعة السينية (X-ray diffraction: XRD)
29	2.6. المجهر الالكتروني الماسح (scanning electron microscopy: SEM)
31	3.6. اختبار الصلادة المجهرية
33	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

35	1. مقدمة
35	2. تأثير تركيز Al_2O_3 (مقاس مسحوقه $0.04 \mu m$) على طليات المركبات المشتركة Ni- $10 g.l^{-1} TiO_2$
35	1.2. تحليل DRX
39	2.2. اختبار الصلادة
40	3.2. تحليل EDS
42	3. تأثير مقاس حبيبات مسحوق Al_2O_3 على طليات المركبات المشتركة Ni- $10 g.l^{-1} TiO_2$
42	1.3. تحليل DRX
44	2.3. تحليل EDS
45	4. تأثير كثافة التيار ($J (A.dm^{-2})$) على الطليات المركبة المشتركة Ni- $10 g.l^{-1} TiO_2$

فهرس

$10 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ (مقاس حبيبات مسحوق الـ $0.04 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$)

45	1.4. تحليل DRX
48	2.4. اختبار الصلادة
49	مراجع الفصل الثالث
50	خلاصة العامة
51	ملخص
51	Abstract
52	Résumé

مقدمة عامة

إن سبائك الألمنيوم، مثلا، تُستعمل كثيرا في صناعة السفن الفضائية بسبب وزنها الخفيف، نسبة المقاومة إلى الوزن عالية وبقابلية تشكيل ممتازة. لكن، استعمال سبائك الـ AI محدود نتيجة لخواصها غير المرغوب فيها كصلادة مجهرية منخفضة، مقاومة حت (wear, usure) وتآكل رديئة. وهكذا، تغيير السطح الواقي أساسي في عملية تصنيع مكونات الألمنيوم. التقنية المستعملة للترسيب والحصول على مثل هذه الخواص هي ترسيب لا كهربائي للنیکل (electroless nickel (EN) plating) [1].

حاليا، يُستعمل الفولاذ الذي لا يصدأ (stainless steel) بشكل عادي في تطبيقات شتى بسبب مقاومته للتآكل الملائمة. هكذا، في بعض الصناعات يميل الفولاذ الذي لا يصدأ لأن يتآكل في حمض كبريتي مخفف ساحن. هذا لأن سلبيته (its passivation) غير مستقرة فتتناقص مقاومة التآكل ويحدث التآكل في الوسط الحمضي. لذلك، تُستعمل تقنيات مختلفة لتحضير طليبات على هذا النوع من الفولاذ، كطليبات نتريد الكروم من أجل مكونات توصيلية باستعمال PVD والرش (sputtering) عبر صمام مفرغ (magnetron)، الخ. لكن، هذه التقنيات لا يمكن تطبيقها على قطع مشكلة بشكل خاص أو واسعة النطاق، وتقنيات عديدة أخرى غير اقتصادية نتيجة استهلاكها الكثيف للطاقة. لهذا السبب، الاستعمال واسع النطاق لهذه التقنيات في مختلف الصناعات محدود. الترسيب الكهربائي هو طريقة تقليدية للحصول على طليبات رقيقة لتعديل سطح الفولاذ الذي لا يصدأ [2]، هو أيضا طريقة فعالة وسهلة التحكم فيها للحصول على مركبات تحوي TiO_2 [3]. يُستعمل الترسيب الكهربائي كذلك لإنتاج طليبات مركبة مقاومة للتآكل والكشط، مثلا، Ni/SiC و $Ni-Co/Al_2O_3$ [4].

إضافة إلى ذلك، تم فحص المواد المركبة النانوية على نطاق واسع في أشكال الأغشية الرقيقة والسائبة بسبب مجموعة واسعة من التطبيقات، بدء من الصناعات التقليدية مثل الميكانيكا العامة والسيارات ومصانع الورق والمنسوجات والصناعة الغذائية إلى الصناعات عالية التقنية مثل الالكترونيات الدقيقة والالكترونيات المغناطيسية. تم النظر في تقنيات مختلفة لتحضير المواد المركبة النانوية بما في ذلك الترسيب الحراري والرش بالبلازما، ترسيب البخار الفيزيائي والكيميائي. من بين هذه الطرق المستخدمة على نطاق واسع، الترسيب الكهربائي الذي يوفر العديد من المزايا عند مقارنته بالتقنيات الأخرى [6].

على وجه الخصوص، تتميز رواسب النيكل المحفزة عن طريق الترسيب الكهربائي بكثافتها العالية والحد الأدنى من المسامية ومقاومة التآكل جيدة، إلا أن متوسط عمر هذه الطليبات محدود بسبب الطبيعة العدوانية لبعض الوسائط. لذا تم دمج الجسيمات النانوية الخاملة مثل الأكاسيد (ZrO_2 , SiO_2) (TiO_2 , Al_2O_3)، الكربيدات (SiC , WC , TiC) في القالب المعدني وهو ما يسمى الطلاء المركب لإعطاء خصائص وظيفية متنوعة مثل مقاومة التآكل، الصلادة، التشحيم الذاتي، مقاومة الحت ... الخ [7]، يمكن أن يؤثر العديد من العوامل على عملية الترسيب الكهربائي وبالتالي على البنية الدقيقة للطلاء المركب وتشمل هذه العوامل: شروط الكهروليت (مكونات، وجود مواد مضافة، إثارة، درجة الحرارة ... الخ) وشروط كثافة التيار (نوع التيار أو قيم التيار) وخصائص جزيئات الدعم (حجم، تركيز ... الخ) [5, 6].

نتيجة لانخفاض مردود قطع الفولاذ وتعرضها للتلف عند البيئات المختلفة، فإن جهود هذا البحث يجب أن تتركز باتجاه تحسين خصائص الطبقة السطحية للفولاذ لزيادة مردودها وبما أن الترسيب الكهربائي يشكل سبيلا لتحقيق هذه الغاية، اهتم البحث بتطبيق إحدى أهم طرق الطلاء هي الترسيب الكهربائي نظرا لمزاياها مثل التكلفة المنخفضة، معدل الترسيب العالي، التحكم في سمك الراسب ... الخ. وكذلك بدمج جسيمات نانوية (TiO_2 , Al_2O_3) لخصائصها الميكانيكية والترايبولوجية الجيدة وتكلفتها المنخفضة.

يهدف هذا البحث إلى تحضير وتوصيف راسب مركب ثلاثي $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ على الركيزة الفولاذية من النوع BS2 عند الشروط التجريبية المختلفة، للحصول على مادة عالية الاداء ومتعددة الوظائف. تم توصيف الرواسب التي تم الحصول عليها ب: المجهر الالكتروني الماسح، انعراج الاشعة السينية واختبار الصلادة.

ينقسم هذا العمل إلى ثلاث فصول، حيث سنتناول في:

- الفصل الاول: دراسة نظرية تشمل أربعة أجزاء تم تلخيص فيها كل المفاهيم المتعلقة بالبحث.
 - الفصل الثاني: كيفية تحضير الركيزة والعملية التجريبية.
 - الفصل الثالث: عرض النتائج المتحصل عليه ومناقشتها.
- الخلاصة العامة تلخص النتائج الرئيسية التي تم تحقيقها والتوقعات أو وجهات النظر مقترحة.

- [1] Zuwei Yin, Fuyi Chen, Effect of nickel immersion pretreatment on the corrosion performance of electroless deposited Ni–P alloys on aluminum, *Surface & Coatings Technology* 228 (2013) 34–40.
- [2] Zhiheng Zhang, Junlei Tang, Yingying Wang, Hu Wang, Bernard Normand and Yu Zuo, Electrodeposition of a Pd-Ni/TiO₂ Composite Coating on 316L SS and Its Corrosion Behavior in Hot Sulfuric Acid Solution, *Coatings* **2018**, 8, 182.
- [3] Yu.E. Sknar, I.V. Sknar, A.A. Savchuk, A.A. Bezik, F.I. Danilov, Photo Catalytic Activity of Ni-TiO₂ Composites Electrodeposited on a Nickel Matrix with Developed Surface, ISSN 0321-4095 *Voprosy, Khimii i, Khemicheskoi Tekhnologii*, 2017, N. 6, pp. 50-56.
- [4] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO₂ nanocomposite coatings, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6775–6781.
- [5] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, L. Nikzad, Electrodeposition of Ni–SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 315 (2008) 176–182.
- [5] H. Yahia Ahamd et M. Adel A, Mohamed, « Electrodeposition of nanostructured nickel-ceramic coatings :A review », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, p. 1942-1963, 2014.
- [6] A. A.-M. Vlasa, « Revêtements composites obtenus par voie électrochimique », These de doctorat, Université Babes-Bolyai ,Cluj -Napoca ,Roumanie et université de Franche-comté,Besançon ,France, 2011.

الفصل الأول

مفاهيم عامة

1. مقدمة

في هذا الفصل، سنكشف عن العموميات حول تقنية الترسيب الكهربائي وآلياتها والعوامل التي تتحكم فيها، أيضا سنتكلم حول الترسيب الكهربائي المشترك للمركبات $Ni-TiO_2-Al_2O_3$. سنقدم الآن مراحل تحضير السطح اللازمة قبل أي ترسيب، وكذلك عموميات حول المواد المركبة والصلادة.

2. تحضير السطح

أن المراحل المختلفة المدرجة تحت مصطلح تحضير السطح الهدف منها هو المعالجة المسبقة للسطح اللازم لأي ترسيب.

1.1.2. الصقل

1.1.1.2. الصقل الميكانيكي

يستخدم الصقل الميكانيكي إما « كمعالجة مسبقة » لإزالة العيوب الهندسية من السطح (الخشونة) أو لإعطائه مظهرا خاصا « لمعان ». يتم تنفيذه في عدة مراحل متتالية:

أولا باستخدام مادة كاشطة خشنة (على سبيل المثال كربيد السيلكون (SiC)) ذات حجم جسيمات متناقص، ثم باستخدام مادة كاشطة دقيقة معلقة (مسحوق الألومين (Al_2O_3) ، عجينة الماس ...) حيث توضع على أنسجة اللبد خاصة بها والملصقة على أقراص دوارة.

2.1.2. الصقل الكيميائي

يتوافق الصقل الكيميائي مع هجوم الكيميائي محكوم على السطح بمحلول، يعتمد تكوين المحلول على المادة المراد صقلها (على سبيل المثال، بالنسبة لسبائك الصلب (الفولاذ) منخفض الكربون: حمض الاكساليك وبيرو كسيد الهيدروجين).

3.1.2. الصقل الكهروكيميائي (الكهروليتي)

بالنسبة للصقل الكهروكيميائي، يشكل الجزء الأنود (المصعد) وعوامل العملية (مكونات الكهروليتي، درجة الحرارة وتحريك الحمام، شروط ومدة الاستقطاب ...) يتم اختياره ليؤدي إلى انحلال تفضيلي للنتوءات وبالتالي الحصول على سطح مستو دون تموج [1].

2.2. إزالة الشحم

1.2.2. إزالة الشحم كيميائيا

يتم استخدام إزالة الشحم كيميائيا في أغلب الاحيان، يجب أن تتكيف تماما مع المادة المراد إزالتها لان دورها ليس فقط لتنظيف السطح، ولكن ايضا لجعله أملس لمعالجات إضافية.

يمكن تصنيف مواد إزالة الشحم المستخدمة الي فئتين:

- مزيلات الشحم التي تعتمد على المذيبات العضوية التي توفر إزالة أولية للشحم من السطح عن طريق إذابة الدهون.
- المحاليل القلوية بـ pH يساوي 7 إلي 14 التي تزيل الاوساخ (الدهون الحيوانية والنباتية القابلة للتحويل) وفقا لعملية أكثر تعقيدا. ويعتمد اختيار مزيل الشحم بشكل أساسي على طبيعة الاتساخ والمواد.

2.2.2. إزالة الشحم كهروكيميائيا

يتمثل إزالة الشحم كهروكيميائيا بوضع محلول إزالة الشحم كالكهروليت في خلية حيث يتم وضع الأجزاء المراد تنظيفها في قطب الكاثود (المهبط) أو المصعد ويحدث إطلاق للغاز مما يضمن تنظيف ممتاز للسطح والشقوق الصغيرة الكامنة.

3.2. القشر (التعرية)

1.3.2. القشر الميكانيكي

يزيل الطبقات الملتصقة من منتجات التآكل، الطلاء أو الأكاسيد الواقية القديمة أو المتدهورة. غالبا ما تستخدم المصطلحات المحددة لإزالة الترسبات، إزالة الصدأ، التنشيط. القشر الميكانيكي الذي يتم تنفيذه بالفرشاة، الكشط، السفع الرملي ... يتم إما جاف أو في صنفرة رطبة. في الحالة الأخيرة، يضاف عامل السلبية الى الماء من اجل حماية السطح المقشر من تفاعل الضغط الجوي المحيط.

2.3.2. القشر الكيميائي

عن طريق إذابة الطبقات الملتصقة على سطح الركيزة الأساسية، يؤدي القشر الكيميائي الي نفس نتيجة القشر الميكانيكي. يتم استخدام الحمام الحمضي لأجزاء الفولاذ أو التيتانيوم والحمام القلوي لأجزاء سبائك الألمنيوم. غالباً ما تحتوي الحمامات الحمضية على مواد مساعدة للسطح ومثبطات، والتي تتجنب الهجوم المفرط على الركيزة عندما يكون السطح مقشراً بشكل خاص وملائم.

3.3.2. القشر الكهروكيميائي

في الحمام الحمضي بشكل عام، يتم وضع جزء من الركيزة في موضع المهبط بالإضافة الي التأثير الميكانيكي المواتي لانطلاق الغاز، تسمح هذه العملية بتحكم أفضل في شروط القشر وزيادة في الانتاجية [2].

4.2. الغسل، الشطف والتجفيف

تسمح عمليتي الغسل والشطف بإزالة التلوث الضعيف الالتصاق، وهي ضرورية بشكل خاص في حالة الرواسب والمعالجات عن طريق الرطوبة، بين كل مرحلة، ينبغي القيام بالغسل والشطف بعناية لتجنب نقل المادة من حمام إلى آخر [1].

3. عموميات حول الترسيب الكهربائي

الهدف من الترسيب الكهربائي هو ترسيب طبقة سطحية على المعدن ليعطي خصائص معينة للسطح (على سبيل المثال: الصلادة، مقاومة التآكل، اللمعان...). بالإضافة الي ذلك، يجب أن يكون التصاق الطبقة على الركيزة ممتازاً.

1.3. تعريف الترسيب الكهربائي

الترسيب الكهربائي هو تقنية تستخدم لإنفاص أو تقليل الانواع الكيميائية الموجودة في المحلول من أجل الترسيب على الركيزة. لإجراء الترسيب الكهربائي، يتم وضع الركيزة كمهبط خلية التحليل الكهربائي التي تحتوي على كهروليت (حمام كهروليتي)، يحتوي هذا الاخير على أيونات (شوارد) المادة المراد ترسيبها. واعتماداً على الحالة، يمكن إضافة أملاح معدنية قابلة للذوبان، عوامل معقدة أو إضافات التي تكون بتركيزات منخفضة [3].

يسمح المولد بتدفق تيار بين الاقطاب الكهربائية التي يختلف كمونها عن كمون التوازن. يتم اختيار كهروليت وفقاً للترسيب المطلوب. من الواضح أن الطبقة التي تم الحصول عليها لها خصائص دقيقة تعتمد على الشروط المختلفة لآلية التحليل الكهربائي [4].

2.3. آلية الترسيب الكهربائي

1.2.3. النقل الجماعي (نقل الكتلة)

أثناء تشكيل الرواسب المعدنية، الشوارد الموجودة في الكهروليت تنتقل: إنه نقل جماعي. الحركة الشاردية مسؤولة عن مرور التيار، هذا الأخير الذي يتكون من عدة ظواهر كالتالي:

* الهجرة: تتحرك الشوارد تحت تأثير المجال الكهربائي المتولد من تدرج فرق الجهد الموجود بين الاقطاب.

* الانتشار: تتحرك الايونات أيضاً بسبب تدرج التركيز عند السطح البيني القطب (المهبط) - الكهروليت.

* الحمل الحراري: يأتي من الحركة الهيدروديناميكية للسائل الناتجة عن التأثيرات الميكانيكية والحرارية ... الخ [5].

2.2.3. نقل الشحنة

نقل الشحنة هي عملية تتم عند السطح البيني المهبط - الكهروليت في منطقة قريبة جداً من المهبط تسمى الطبقة الكهروكيميائية المضاعفة، فإنه تعتبر ظاهرة صعبة إلى حد ما أو تخضع الشوارد لسلسلة من الخطوات قبل ترسيبها على سطح القطب.

في هذا السياق، تم تطبيق العديد من النظريات لشرح هذه العملية. وفقاً لنظرية Lorenz، فإن الشوارد الموجودة في الطبقة الكهروكيميائية المضاعفة تتحرك مباشرة على سطح المهبط حيث تنوب، تمتاز ثم تترسب لتشكيل ذرات على سطح المهبط. معظم النظرية تم تطويرها على نطاق واسع منذ الستينيات من قبل Bockris، في هذه الحالة يفترض النموذج أن أيون مذاب يتم امتصاصه على سطح المهبط وينتشر بشكل سطحي في شكل أنيون (أيون مذاب وممتز) إلى موقع الاندماج حيث التحديد لتشكيل ذرة [6].

3.2.3. التبلور الكهربائي

تتم عملية تشكيل البنية البلورية للراسب على سطح من خلال مرحلتين في المنافسة بين التنوية (تكوين الحبيبات (تكون أجنة جديدة للحلقات)) ونمو الحبيبات (تكبير وتغطية الحبيبات). يتم تكوين الحبيبات من المحلول من خلال عدة مراحل متتالية. تنتشر الشوارد من قلب الكهروليت (حمام كامل) إلى الركيزة ثم تمتز إلى سطح المهبط على المواقع المتاحة ثم تنتشر على سطح الركيزة إلى أن تحتل مواقع الطاقة المنخفضة، ثم تتشكل الحبيبات أثناء النقل الإلكتروني بين الأيون الممتز والمهبط (يتم تحييد أيون على سطح المهبط لتشكيل ذرة)، وبمجرد تشكل الحبيبات تبدأ المرحلة الثانية وهي النمو، يمكن القيام به على سطح الركيزة في اتجاهين وهو التنوية ثنائية الأبعاد أو في جميع الاتجاهات حتى يتم تغطية الحبيبات هذه تنوية ثلاثية الأبعاد [7].

3.3. العوامل التي تتحكم في الترسيب الكهربائي

1.3.3. المعدن الأساس

غالبًا ما تكون بنية الراسب مشابهة لبنية السطح المعدني المراد تغطيته. تعتمد خصائص الطبقة كثيرًا على سطح المعدن الذي يجب أن يكون نظيفًا جدًا ومصقولًا تمامًا [8].

2.3.3. التركيز

بشكل عام، تؤدي الزيادة في التركيز إلى التبلور الدقيق جدًا، في حين أن الانخفاض في هذا يعطي رواسب غير متماسكة. في الواقع، إذا زاد التركيز، يصبح عدد الأيونات أكبر، وتزيد سرعة تفريغها وهذا يعزز ترسيب الحبيبات الدقيقة. على سبيل المثال، من الممكن الحصول على رواسب القصدير المدمجة باستخدام محاليل الكلوريد القصديري شديد التركيز، على الرغم من أن هذا المعدن يعطي بشكل عام رواسب ذات حبيبات غليظة. رغم ذلك، عندما يتجاوز التركيز حد العتبة، لا يمكن أن تنمو الحبيبات والرواسب يصبح مسحوقًا [8].

3.3.3. طبيعة الكهروليت

استخدام الأملاح المعقدة يعطي رواسب متماسكة للغاية والتي تلتصق بشكل جيد بالمعدن [6]. وقد أظهرت التجربة أن التحليل الكهربائي للأملاح المعقدة يعطي رواسب أفضل من تلك التي تم الحصول عليها باستعمال أملاح بسيطة.

4.3.3. إثارة الكهروليت

أثناء التحليل الكهربائي، تركيز الكهروليت في المهبط ينخفض. من الضروري الحفاظ على إثارة معينة لتوحيد التركيزات من أجل الحصول على راسب مستمر ومنتظم. كذلك فإنه تُسهل انتشار الأيونات وتُعارض استنفاد طبقة الانتشار [5].

5.3.3. ناقلية الكهروليت

إضافة كهروليتيات غير متميزة، أي التي لا تشارك في عملية التحليل الكهربائي لكنها تسمح بإنقاص مقاومة الكهروليت، غالباً مهمة. قد يكون الجهد المطبق على الخلية أصغر في هذه الحالة، ومنه الطاقة المستهلكة أقل [8].

6.3.3. درجة حموضة الحمام

كما أنها تلعب دوراً مهماً. درجة حموضة عالية جداً في حمامات طلاء النيكل يعطي راسباً غير لامع. لتجنب هذه العيوب، يتم الحفاظ على محلول الكهروليت عند درجة حموضة ثابتة بإضافة مواد عازلة. هذا يتجنب التغيرات في جودة الراسب التي قد تنتج عن تغيرات في درجة الحموضة [9].

7.3.3. درجة الحرارة

يمكن توقع أثرين معاكسين. إذا ارتفعت درجة حرارة الحمام، فإنها تزيد معدل انتشار الأيونات وناقلية الحمام، وهذا يسرع عملية التبلور الدقيق. ومع ذلك، في الوقت نفسه، انخفاض الاستقطابية وهذا يعزز نمو الحبيبات. في الواقع، تزيد درجة الحرارة الحركة الجانبية للذرات المعدنية في طبقة النمو والذرات يمكن أن تصل بسهولة أكبر إلى المراكز النشطة لنمو البلورات. إذن هي تعزز نمو البلورات الصغيرة [10].

8.3.3. كثافة التيار

إذا زادت كثافة التيار، يمكن رؤية تأثير إيجابي في البداية: تزداد سرعة تكوين الحبيبات دون تغيير سرعة نموها. في الواقع، من خلال تسريع التحليل الكهربائي، من الممكن الحصول على زيادة معدل انتشار الأيونات [10]. ومع ذلك، إذا أصبحت كثافة التيار كبيرة جداً، يكون نمو البلور غير منتظم. ما وراء العتبة يتشكل راسب على شكل مسحوق.

9.3.3. الإضافات العضوية

في الترسيب الكهربائي، يتم استخدام الإضافات غير العضوية من أجل تغيير شروط التبلور الكهربائي وخصائص الرواسب الكهروكيميائية. البعض يسمح بالحصول على رواسب لامعة، والبعض الآخر يقلل التوتر السطحي في السطح البيني المعدن - المحلول ويسهل فصل غاز الهيدروجين [11]. يمكن أن تكون المواد المضافة كالتالي:

* الانيونات أو الكاتيونات غير العضوية.

* أكاسيد وهيدروكسيدات.

* الكاتيونات العضوية.

* الانيونات العضوية (حمض الكبريتيك).

* جزيئات عضوية محايدة ذات رواسب كبيرة.

4.3. الترسيب الكهربائي Ni-TiO₂-Al₂O₃

1.4.3. الترسيب الكهربائي للنكل

يُعد الترسيب الكهربائي للنكل من أكثر عمليات ترسيب المعادن شيوعاً، حيث يتم استخدام أكثر من نصف إجمالي إنتاج النكل في العالم على شكل طليات. والسبب في استخدامه على نطاق واسع هو جمع بين هذه الخصائص المميزة بالتزامن مع التكلفة المنخفضة نسبياً للمعدن، إحدى مزاياه الميل إلى السلبية ومقاومة التآكل في عدد من الأوساط، خاصة في المياه الحمضية والقلوية، العضوية والمعدنية.

1.1.4.3. خصائص فيزيائية - كيميائية للنكل

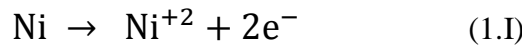
النكل هو معدن أبيض فضي مع انعكاس مصفر، قابل للطرق ومرن أكثر، هو الأصعب من جميع المعادن الشائعة. هو حديدي مغناطيسي يصل الي 335 °C وموصل جيد للحرارة والكهرباء وله خصائص تشبه تلك الموجودة في الحديد والكوبالت، وله مقاومة ضد التآكل عالية جداً. نذكر في الجدول 1.1 بعض الثوابت الفيزيائية الأساسية كالتالي:

الجدول 1.I. خصائص عامة للنيكيل

الخاصية	Ni
كتلة ذرية (g/mol)	58.6934
كتلة حجمية (g/cm ³)	8.9
درجة حرارة الانصهار (°C)	1455
معامل التمدد (°C ⁻¹)	13.6×10 ⁻⁶ عند 20 °C
ناقلية حرارية (W/m.K)	95-74
درجة حرارة كوري (°C)	359
مقاومية كهربائية (μΩ.cm)	6.85
مقاومة الشد (MPa)	350 <
حد المرونة (MPa)	150
ممتولية (%)	من 30 إلى 40
صلادة Vickers (kg/mm ²)	150
شبكة بلورية	CFC (a ₀ = 0.3524 nm)
حقل قسري (A/m)	(Fe: 50-80) 400-280
مغنطة تشبع (T)	(Fe:2.16) 0.61
نظائر	64 62 61 60 58

2.1.4.3. خصائص كهروكيميائية للنيكيل

تم العثور على النيكيل على شكل أيونات أساسا في درجة أكسدة (2+)، يمكن أن تحدث في درجة أكسدة (3+) وبشكل استثنائي جدا عند درجة (4+). فرق الجهد المعياري للثنائية Ni²⁺/Ni الذي يساوي -0.25 - V/ENH وفق المعادلة (1.I):



حيث يكون النيكيل على شكل مركبات خضراء، تختلف درجة الرطوبة، بشكل أساسي، 6 أو 7 مع جزيئات من الماء [12].

2.4.3. حمامات النيكيل

تم تطوير العديد من الحمامات (الكهروليتيات) للحصول على رواسب النيكيل ليتم استخدامها في مجالات معينة. يمكننا تمييز أربعة حمامات رئيسية، الجدول 2.I:

الجدول 2.I. تركيزات المركبات والشروط التجريبية للحمامات الأربعة

الوحدات	القيم	الصيغة الكيميائية	المركبات والشروط	الحمام
g/l	280-220	NiSO ₄ , 6H ₂ O	كبريتات النيكل	حمام
	65-35	NiCl ₂ , 6H ₂ O	كلوريد النيكل	كبريتات
	45-35	H ₃ BO ₃	حمض البوريك	النيكل
°C	55-45		درجة الحرارة	
A/dm ²	10-2		كثافة التيار	
	5-3		درجة الحموضة	
g/l	450-250	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ , 4H ₂ O	سلفامات نيكل	حمام
	30-5	NiCl ₂ , 6H ₂ O	كلوريد نيكل	سلفامات
	40-30	H ₃ BO ₃	حمض بوريك	النيكل
°C	60-40		درجة الحرارة	
A/dm ²	20-5		كثافة التيار	
	4.5-3.5		درجة الحموضة	
g/l	300-280		كلوريد نيكل	حمام
	30-28		حمض بوريك	كلوريد
°C	65-60		درجة الحرارة	النيكل
A/dm ²	8-3		كثافة التيار	
	2.35-2		درجة الحموضة	
g/l	480-200		فلوبورات نيكل	حمام
	50-40		حمض فلوبوريك	فلو بورات
	40-30		حمض بوريك	النيكل
°C	80-40		درجة حرارة	
A/dm ²	30		كثافة التيار	
	3.5-2		درجة الحموضة	

3.4.3. تفاعلات الاقطاب أثناء الترسيب الكهربائي للنيكل

تحتوي الاملاح البسيطة على شوارد موجبة للنيكل Ni²⁺ بوفرة حيث المصعد والمهبط مقر التفاعل التناظري وبالتالي تضمن ثبات الكهروليت وفقا للمعادلتين التاليتين:



معظم عمليات الترسيب الكهربائي للنيكل لها تقريبا من 95 % الي 97 % من المردود المهبطي بين درجة حموضة 2 و 6 [8].

4.4.3. خصائص جسيمات نانوية صلبة مضافة

1.4.4.3. خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2

معظم خواص TiO_2 ملخصة في الجدول 3.I.

الجدول 3.I. مختلف خصائص ثاني اكسيد التيتانيوم [13]

الخاصية	TiO_2
الكتلة المولية (g/mol)	79.866
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	4.3-3.9
درجة حرارة الانصهار ($^{\circ}C$)	1855
درجة حرارة الغليان ($^{\circ}C$)	3000-2500
الناقلية الحرارية ($W/cm.^{\circ}C$)	0.24
السعة الحرارية المولية ($cal/mol.K$)	8.16
ذوبانية	ينحل قليلا في HF، H_2SO_4 مركز و HNO_3 مركز. ولا ينحل في الماء، في HCl، HNO_3 مخفف.
مقاس الحبيبات (nm)	53.013

2.4.4.3. خصائص الألومين Al_2O_3

خصائص Al_2O_3 معطاة في الجدول 4.I.

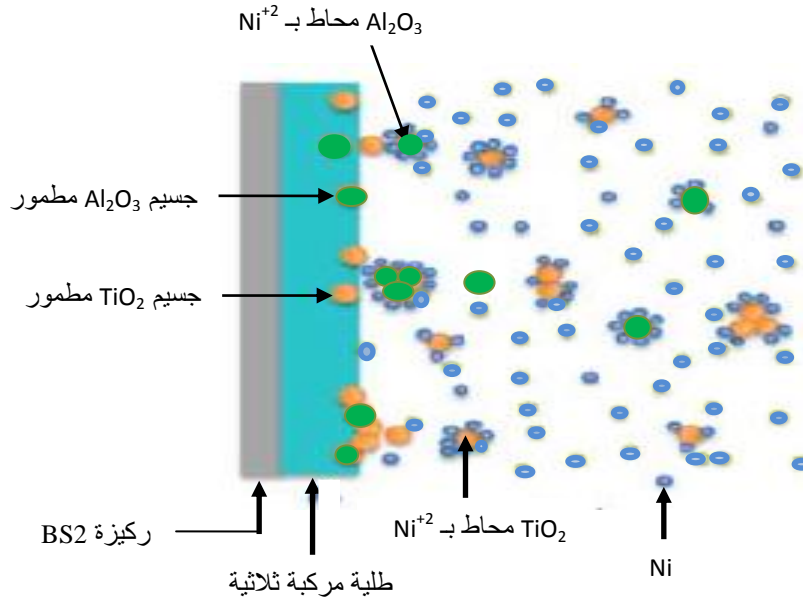
الجدول 4.I. خصائص الألومين [14]

الخاصية	Al_2O_3
الكتلة المولية (g/mol)	102
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	3.9
صلادة Mohs	9
معامل Young (GPa)	400 - 300
معامل Poisson	0.5
حرارة نوعية ($J/kg.K$)	900
معامل التمدد الخطي ($^{\circ}C^{-1}$) $\times 10^{-6}$	8 - 9 عند $^{\circ}C$ (20 - 1000)
درجة حرارة الانصهار ($^{\circ}C$)	2050
مقاس الحبيبات (nm)	42.418

5.3. نظرية الترسيب المشترك

يعتبر الترسيب المشترك الكهروليتي للجسيمات الخاملة في قالب معدني تقنية تُنتج مواد مركبة جديدة. يستند مبدأ الترسيب المشترك الكهروليتي على إمكانية الاندماج في الرواسب الكهروليتيّة للجسيمات الصلبة التي تنتقل على سطح المهبط عن طريق تحريك الحمام ودمجها في المعدن عن طريق إرجاع الأيونات الممتازة على سطحها، الجسيمات الأكثر استعمالاً هي أكاسيد وكربيدات مثل Al_2O_3 ، SiO_2 ... وكذلك البوليمرات [15].

في عملنا هذا، يتم ترسيب النيكل مع الجسيمات الصلبة النانوية (Al_2O_3 و TiO_2) ليتشكل مركب ثلاثي الذي يعمل على تحسين بعض الخصائص الميكانيكية ومقاومة التآكل. يتم تمثيل آلية الترسيب المشترك لمركب $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ بشكل تخطيطي، الشكل 1.I.



الشكل 1.I. رسم تخطيطي لآلية الترسيب المشترك لمركب ثلاثي $Ni-TiO_2-Al_2O_3$

4. عموميات حول المواد المركبة

1.4. المواد المركبة

تتكون المادة المركبة من تجميع مادتين أو أكثر ذات طبيعة مختلفة، تكمل بعضها البعض وتؤدي الي مادة غير متجانسة بما في ذلك الأداء أعلى من المكونات المأخوذة بشكل منفصل. وهي عبارة عن القالب المستمر ومادة الدعم [16].

2.4. مكونات المواد المركبة

1.2.4. مادة الدعم

تساعد مادة الدعم على تحسين مقاومة الشد والصلادة الميكانيكية للمواد المركبة وتكون على شكل ألياف أو جسيمات وتكون على ثلاثة أشكال: شبكة نسيج، خيوط مستمرة، خيوط متقطعة [16].

2.2.4. القالب

هو العنصر الذي يربط الألياف ويحافظ عليها ويوزع القوى (المقاومة، الضغط أو الانحناء) ويوفر الحماية الكيميائية للألياف [16].

3.2.4. الحشوة

تعمل على تحسين الخصائص الميكانيكية للراتنج. بشكل عام، هي عبارة عن ميكروبيدات أو جسيمات (مسحوق) [17].

4.2.4. إضافات

هي ضرورية لضمان التصاق كافي بين الدعم والقالب أو تعديل مظهر أو خصائص المادة التي تمت إضافتها إليها [17].

5.2.4. الواجهة

بالإضافة الي الدعم والقالب من الضروري إضافة واجهة تضمن التوافق الدعم - القالب الذي ينقل الإجهادات من واحد الى آخر دون إزاحة نسبية وكما تضمن التصاق جيد لطبقة رقيقة [17].

3.4. تصنيفات المواد المركبة

يمكن تصنيف المواد المركبة إما على اساس القالب أو مادة الدعم:

* تصنيف المركبات على أساس القالب:

- مركب ذو قالب معدني: مركبات ذات قالب معدني تنقسم إلى المعادن (الألمنيوم، الحديد، النحاس، موليبدان ... الخ) أو سيراميك مشتت (أكاسيد أو كربيدات).

- مركب ذو قالب خزفي: مركبات ذات قالب خزفي تنقسم إلى مادة خزفية أو ألياف ممتزجة.

- مركب ذو قالب بوليمر: مركبات ذات قالب بوليميري تنقسم الي متصلب حراري (فينول، إيبوكسي ...) أو اللدائن الحرارية (بولي أميد، استر مشبع ...).

- كما يوجد مركبات أخرى على سبيل المثال قالب كربوني ومركبات هجينة.
- * تصنيف المركبات على أساس بنية مادة الدعم:
- المركبات مدعمة بالجسيمات يكون طور الدعم متساوي المحور أي أبعاد الجسيمات هي بالتقريب نفسها في كل الاتجاهات).
 - المركبات مدعمة بالألياف حيث يكون طول الألياف أكبر من قطرها [18].

4.4. خصائص المواد المركبة

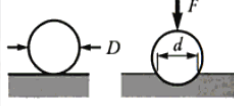

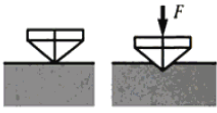

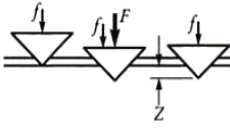
- ترتبط خصائص المواد المركبة بخصائص، مكونات وهندسة مادة الدعم. ونذكر منها:
- زيادة الكتلة.
 - مقاومة عالية للعياء (عمر خدمة أطول).
 - غياب كل من التآكل واللدونة.
 - غير حساسة للمواد الكيميائية.
 - عازل كهربائي جيد.
 - مقاومة للصدمات والتصادمات.
 - متباينة الخواص

5. عموميات حول الصلادة

1.5. الصلادة

تعتبر الصلادة من الخواص الميكانيكية المهمة لدراسة سطح المادة، وتعرف بأنها مقاومة سطح المادة للغرز أو الخدش، أو هي مقاومة المادة للتشوهات اللدنة الموضعية [19]. تعتمد صلادة المواد على نوع القوة الرابطة بين الجزيئات أو الذرات وعلى نوع السطح (ناعم، خشن) ودرجة الحرارة والظروف المؤثرة فيها، توجد عدة طرق لقياس الصلادة حيث لها نفس المبدأ وتختلف في شكل المثقب المستعمل. يلخص الجدول 5.I مميزات الطرق الأساسية لقياس الصلادة المستعملة.

الجدول 5.I. تقنيات اختبار الصلادة

مéthode d'essai	جéométrie du pénétrateur	Charge F	Principe de l'essai	Paramètre mesuré	Dureté
Brinell	Bille d'acier dur ou de carbure (10 mm de diam.)	500 ou 3000 kgf		Diamètre de l'empreinte (d)	$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
Vickers	Pyramide de diamant à base carrée; angle entre les faces opposées: 136° 	5 à 100 kgf (microdureté: 5 à 1000 gf)		Diagonale de l'empreinte (d)	$HV = \frac{1.854 F}{d^2}$
Rockwell C	Cône de diamant d'angle au sommet de 120° 	Précharge f de 10 kgf; $F = 150$ kgf		Profondeur de l'empreinte (Z)	$HRC = f(Z)$
Rockwell B	Bille d'acier dur (1,59 mm de diam.)	Précharge f de 10 kgf; $F = 100$ kgf	Même principe que Rockwell C	Profondeur de l'empreinte (Z)	$HRB = f(Z)$

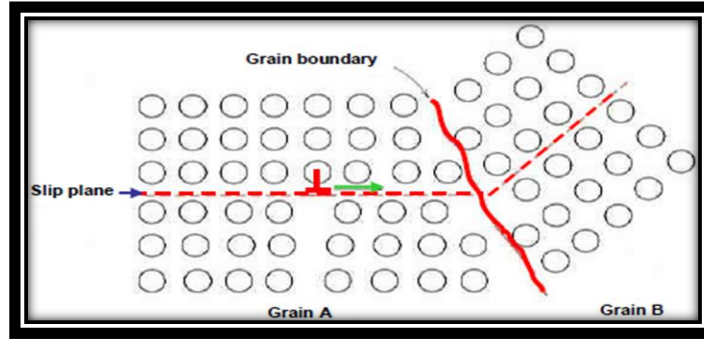
2.5. تأثير التقسية على الصلادة

تسيطر حركة الانخلاعات على تشوه المواد. أي لكي تتشوه المواد لدونيا يجب أن تتحرر الانخلاعات من قيودها وذلك بتطبيق إجهاد معين. حركة الانخلاعات معاقبة يعني المواد مقاومة أكثر أي أصلد.

1.2.5. التقسية بحد الحبيبية

تعتبر التقسية بواسطة حدود الحبيبات التي تعمل كالعائق لحركة الانخلاع هي أهم العوامل في الفواليد اللينة. يعني بأن حدود الحبيبات كحاجز لحركة الانخلاع: تُوقف أو تُغير اتجاه مستوى الانزلاق.

حدود الحبيبات ذات الزاوية الصغيرة غير فعالة لمنع الانخلاعات من الانزلاق بينما ذات الزاوية الكبيرة تمنع الانزلاق وتوقف الانخلاعات بحدود الحبيبات (وبالتالي زيادة مقاومة المادة)، إذن تتكدس وتُنتج تركيزات الاجهادات في المنطقة المجاورة من الحبيبة القريبة B وتنشط منابع الانزلاق في هذه الحبيبة، الشكل 2.I.



الشكل 2.I. التقسية بحد الحبيبية

كلما كانت الحبيبات أدق، زادت مساحة حدود الحبيبات التي تعيق حركة الانخلاع وبالتالي حد المرونة الجهري أعلى الذي يمكن التعبير عنه بعلاقة Hall-Petch

$$\sigma_y = \sigma_0 + K\phi^{-\frac{1}{2}} \quad (1.I)$$

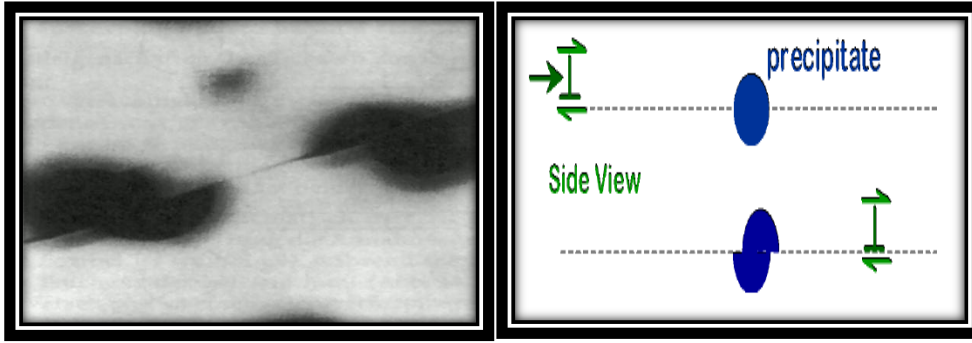
التي توضح أن متعدد البلورات بحبيبات صغيرة أسمى من متعدد البلورات بحبيبات كبيرة أو بالأحرى من البلور الاحادي [20].

2.2.5. التقسية بالترسيب

تعتبر آلية التقسية بالترسيب (ترسيب الطور الثاني) معقدة جدا بسبب القيود العديدة التي تتحكم في هذه الآلية. تكون هذه القيود مرتبطة بخواص الرواسب (حجمها وشكلها) وتوزيعها داخل الشبكة الأم وكيفية تفاعلها مع الانخلاعات. تتناقص سرعة الانخلاع المنزلق على المستوي البلوري عند اقترابه من الراسب إلى أن يتوقف نهائيا. يجب رفع في الاجهاد المطبق لتجاوز الراسب حيث يتم تجاوزه باليتين مختلفتين [21]:

1.2.2.5. آلية القص

يقطع أو يقص الانخلاع الراسب الذي يمتاز بسطوح ملتحمة مع الطور الأم حيث يكون هناك استمرار الانزلاق عند مرور الانخلاع بالراسب، فإن هذا الاخير ينقسم فينزاح القسمان عن بعضهما البعض بمسافة معينة (مقدار شعاع Burgers)، تعتمد هذه المسافة على عدد الانخلاعات التي مرت عبر هذا الراسب، أنظر الشكل 3.I.



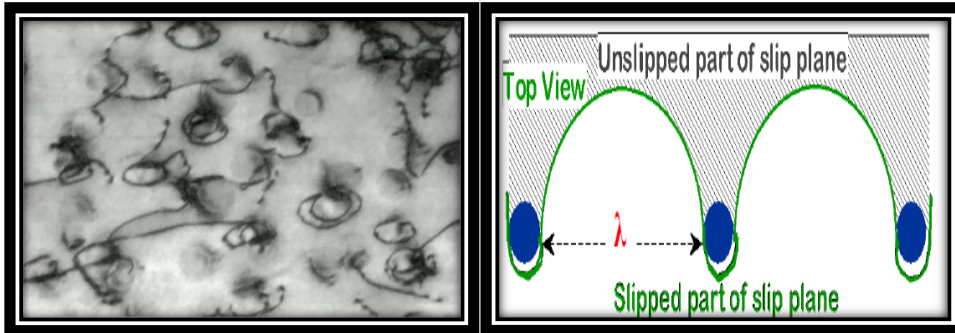
الشكل 3.I. آلية قص راسب بانخلاع

2.2.2.5. آلية التفاف انخلاع حول الراسب

تتم آلية الالتفاف عندما لا توجد استمرارية لمستوي الانزلاق بين القالب والراسب، راسب غير متناسقة مع القالب. عندما لم يتمكن الانخلاع من قطع الرواسب، يبدأ في الانحناء حولها وهذا يتطلب اجهاد قص من رتبة اجهاد Frank-Read الذي يمكن حسابه بالعلاقة التالية

$$\tau = \frac{2\mu b}{L_p} \quad (2.I)$$

يتحرر الانخلاع بعد تشكيله حلقة حول الراسب، أنظر الشكل 3.I. هي آلية Orowan.



الشكل 4.I. آلية التفاف انخلاع حول الراسب

يجدر الإشارة إلى أنه عندما تكون الجسيمات أو الرواسب صغيرة جدا حيث تشكل أحد أطوار المادة وتكون مشتتة في كل مكان في المادة تسمى هذه الآلية التقسية بالتشتت [22].

مراجع الفصل الاول

- [1] A. Vannes B. et C. Langlade-bomba, « Peut-on choisir un traitement superficiel à partir de considération tribologiques », p. 147-166.
- [2] Y. Cètre, V. Brege, P. Eichner, et M. Sénac, « Traitements et revêtements du surface dans l'industrie chimique :présentation d'un guide de choix », p. 717-725.
- [3] P.-J. Cunat, « Aciers inoxydables : Propriétés. Résistance à la corrosion », *Tech. Ing.*, vol. COR1, n° M4541, p. M4541.1-M4541.33, 2000.
- [4] J.-P. Baïlon et J.-M. Dorlot, *Des matériaux*. Presses inter Polytechnique, 2000.
- [5] L. Lacourcelle, « Revêtements métalliques par voie électrolytique. Introduction », *Tech. Ing.*, vol. 1, n° M1591, 1973.
- [6] L. I. Antropov, *Électrochimie théorique*, Moscou. Paris: Éditions Mir, 1979.
- [7] H. Belbah, « Étude de l'effet des polyphénols du Daphne gnidium L. sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel », Thesis, université 8Mai1945, Guelma, 2018.
- [8] Y. Badé, « Nickelage », *Tech. Ing.*, vol. 1, n° M1610, oct. 1983.
- [9] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [10] S. Glasstons et C. Marie, *Electrochime des solutions*, Felix Alcan. Paris, 1936.
- [11] E. Guettaf Temam, « Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion », These de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [12] P. Baghery et F. Durut, « nickelage électrolytique.caractéristiques », *Tech. Ing.*, vol. 2, n° M1610, 2002.
- [13] P. Baghery, M. Farzam, A. B. Mousavi, et M. Hosseini, « Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear », *Surf. coat. technol*, vol. 204, n° 23, p. 3804-3810, 2010.
- [14] A. Bourbia, « Etude du Durcissement Mécanique des Matériaux Métalliques: Al-Al₂O₃ », These de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.
- [15] J.-P. Celis, J. Fransaer, et J.-R. Roos, « La synthèse et le comportement tribologique de revêtements électrolytiques de nickel composite contenant de l'huile », *Matér. Tech.*, vol. 83, n° 1&2, Art. n° 1&2, 1995.
- [16] W. D. C. Jr et D. G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. John Wiley & Sons, 2012.

-
- [17] H. Mao et S. Mahadevan, « Fatigue damage modelling of composite materials », *Compos. Struct.*, vol. 58, n° 4, p. 405–410, 2002.
- [18] J.-M. Berthelot, *Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures*, 5e édition. Paris: Tec & Doc Lavoisier, 2012.
- [19] W. D. Callister et D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 9^e éd. Hoboken, NJ: Wiley, 2013.
- [20] <http://people.virginia.edu/~lz2n/mse209>., 2010.
- [21] H. Bouhalais, « Etude de la cinétique de le recristallisation primaire d'un acier à bas carbone pour l' industrie du fil », mémoire de magister, Université Mentouri - Constantine.
- [22] F. Yukhlif, « Etude des propriétés structurales mécaniques et à la cinétique de recristallisation primaire des fils d' acier à bas carbone destiné à la galvanisation », mémoire de magister, Université Mentouri -Constantine.

الفصل الثاني

الجانب العملي وطرق التوصيف

1. مقدمة

في هذا الفصل، سنصف العملية التجريبية للترسيب الكهربائي (إعداد السطح، مكونات الحمام المستخدم، شروط العملية وما إلى ذلك ...) وكذلك مختلف التقنيات التي تستخدم لتوصيف هذه الطليبات الناتجة، كل واحدة منها تسمح لنا باستنتاج خصائص الطليبات التي لا توفرها التقنيات الأخرى.

2. المواد

1.2. الركيعة المستخدمة

كركيعة، استخدمنا الفولاذ من BS2 على شكل متوازي مستطيلات بالأبعاد (10 mm × 6.3 mm) حيث يستخدم الفولاذ منخفض الكربون BS2 في القيود قوية مثل خزانات الضغط والملاحة البحرية وله قابلية لحام جيدة.

تُعطى المكونات الكيميائية للفولاذ BS2 في الجدول 1.II

الجدول 1.II. المكونات الكيميائية للفولاذ BS2

المكونات	C	Mn	Si	S	P	Al
النسبة (%)	0.15	0.75	0.02	0.015	0.012	0.043

وتُعطى خواصه الميكانيكية في الجدول 2.II

الجدول 2.II. بعض الخواص الميكانيكية للفولاذ BS2

R_e (N.mm ⁻²)	R_m (N.mm ⁻²)	A (%)
334.9	436.9	36

2.2. المصاعد المستخدمة

استخدمنا لوحين مستطيلين من النيكل كمصعدين تصل درجة نقاوتهم إلى 99.7 % لدعم المحلول الكهروليتي بالشوارد Ni⁺²، من الجهة الأخرى المهبط المعتبر كركيزة هو من الفولاذ BS2.

3. الاجهزة المستخدمة

IKA-COMBIMAG.RCT	آلة الخلط المغناطيسي
Model 1601	مولد التيار المستمر
MECAPOL P260	آلة الصقل
FA2004B (0.0001g)	ميزان الكتروني حساس
HANNA instruments 2211	مقياس درجة الحرارة
HANNA instruments 2211	pH- متر

4. التحضير قبل عملية الترسيب

1.4. تحضير الركيزة

1.1.4. الصقل الميكانيكي

يتم تحضير عينات الفولاذ BS2 عن طريق الصقل الميكانيكي بورق كاشط يتناقص حجم حبيباته من 120 حتى 1200، يليها الشطف بالماء المقطر وتجفيفها ثم وضعها في الأسيتون إلي أن يحين وقت التجربة الموالية.

2.1.4. إزالة الشحوم كهربائيا

يتم أخذ القطب المراد تنظيفه كمهبط (الفولاذ BS2) في محلول كهربائي قلوي يحتوي على خليط من:

10 g.l ⁻¹	- هيدروكسيد الصوديوم NaOH
30 g.l ⁻¹	- بيكربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃

يتم تنفيذ هذه العملية لمدة 3 دقائق تحت كثافة التيار 2 A.dm⁻² وعند درجة الحرارة المحيط.

3.1.4. التعرية الكيميائية

يتم كشط العينات بغمرها في محلول الهيدروكلوريك المخفف (10 % HCl) لمدة 5-10 ثواني.

4.1.4. الشطف

بمجرد كشط العينات، يتم شطفها على الفور بالماء المقطر والأسيتون ثم تُجفف جيدا وتوضع في محلول الحمام الخاص بنا لإجراء التجربة.

في كل عملية من العمليات السابقة بعد شطف العينات يتم تجفيفها جيدا بالمجفف.

2.4. تحضير الحمامات المستخدمة

1.2.4. حمام النيكل النقي

يلخص الجدول 3.II مكونات وتركيزاتها المستخدمة لمختلف الرواسب الكهروكيميائية

الجدول 3.II. مكونات وتركيزات حمام النيكل النقي [1]

المكونات	التركيزات (g.l ⁻¹)
NiCl ₂ , 6H ₂ O	23.771
NH ₄ Cl	4.21
H ₃ BO ₃	18.5433
NaCl	5.85

• NiCl₂, 6H₂O: مصدر رئيسي لأيون النيكل Ni²⁺ مما يعزز الانحلال المصعدي عن طريق تقليل الاستقطاب المصعدي، كما أنه يزيد موصلية وقوة التوزيع ويؤثر على الواجهة المهبطية وتزداد هذه التأثيرات مع محتوى الكلوريد.

• H₃BO₃: ضعيف التآين (H₃BO₃ → H₂BO₃ + H⁺) يعمل على تنظيم pH في طبقة المهبط وكما يمنع ترسيب هيدروكسيد النيكل، وهي صالحة لدرجة الحموضة pH يساوي 4.

كما يقلل من اطلاق الهيدروجين في المنطقة المجاورة للمهبط.

• NH₄Cl: يمنع كلوريد الامونيوم ترسيب هيدروكسيد النيكل.

• إضافة ملح متعادل مثل كبريتات الصوديوم أو كلوريد الصوديوم ذلك لتحسين موصلية الحمام

2.2.4. حمام المركب Ni-TiO₂-Al₂O₃

يلخص الجدول 4.II سلسلة التجارب المنجزة لحمام المركبات Ni-TiO₂-Al₂O₃ وذلك حسب المكونات وتركيزاتها التي يحويها الحمام مع الشروط التجريبية المختلفة.

الجدول 4.II. مكونات وتركيزات حمام المركبات Ni-TiO₂-Al₂O₃ عند الشروط المختلفة.

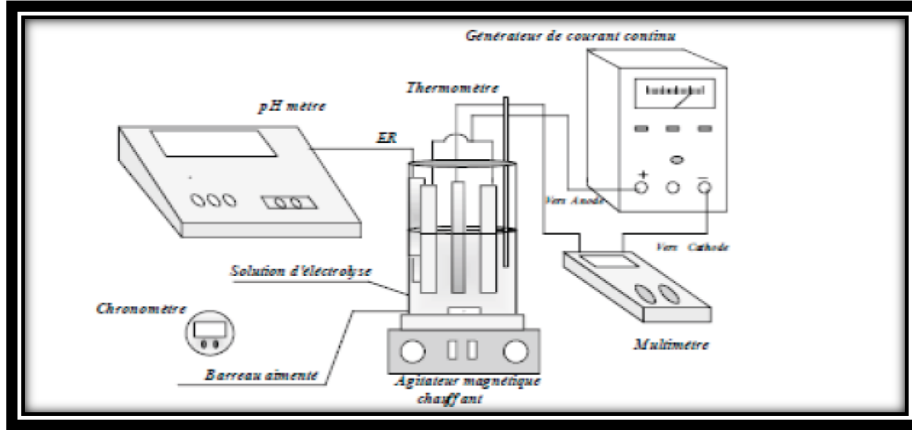
23.771	NiCl ₂ , 6H ₂ O	تركيزات المركبات (g.l ⁻¹)	السلسلة 1
21.4	NH ₄ Cl		
18.5433	H ₃ BO ₃		
5.85	NaCl		
10	TiO ₂		
2.5, 5, 7.5, 10, 13.75	Al ₂ O ₃		
3	كثافة التيار (A.dm ⁻²)		
4 ± 0.2	درجة الحموضة (pH)		
45 ± 1	درجة الحرارة (°C)		
60	الزمن (مدة الترسيب) (min)		
مغناطيسية	إثارة		
0.04	مقاس حبيبات مسحوق الـ Al ₂ O ₃ (µm)		
23.771	NiCl ₂ , 6H ₂ O	تركيزات المركبات (g.l ⁻¹)	السلسلة 2
21.4	NH ₄ Cl		
18.5433	H ₃ BO ₃		
5.85	NaCl		
10	TiO ₂		
5	Al ₂ O ₃		
3	كثافة التيار (A.dm ⁻²)		
4 ± 0.2	درجة الحموضة (pH)		
45 ± 1	درجة الحرارة (°C)		
60			

مغناطيسية 0.04, 0.3, 1	الزمن (مدة الترسيب) (min) إثارة مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (μm)		
23.771 21.4 18.5433 5.85 10 10	$NiCl_2, 6H_2O$ NH_4Cl H_3BO_3 $NaCl$ TiO_2 Al_2O_3	تركيزات المركبات ($g.l^{-1}$)	السلسلة 3
7,5,4,3,1 4 ± 0.2 45 ± 1 60 مغناطيسية 0.04	كثافة التيار ($A.dm^{-2}$) درجة الحموضة (pH) درجة الحرارة ($^{\circ}C$) الزمن (مدة الترسيب) (min) إثارة مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (μm)	الشروط التجريبية	

تم تحضير حمامات المركبات $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ وتركها مع التحريك المستمر لمدة 72 ساعة

5. التركيب التجريبي للترسيب الكهربائي

الشكل 1.II يوضح التركيب التخطيطي التجريبي لجميع عمليات الترسيب الكهربائي للطلايات المركبة $Ni-TiO_2-Al_2O_3$. تُؤخذ الركيزة على أنها المهبط، بينما استخدمنا كمصاعد لوحين من النيكل مستطيلي الشكل، ثم تم توصيل هذه المساري بمولد تيار مستمر وغمرها في حمام التحليل الكهربائي الحاوي أيضا على مقياس حرارة وقطب زجاجي لقياس درجة الحموضة pH. يتعرض الحمام لإثارة مغناطيسية لجميع عمليات الترسيب الكهربائي والشروط التجريبية المختلفة التي تتم عندها كل عملية ترسيب كهربائي معطاة في الجدول 4.II.



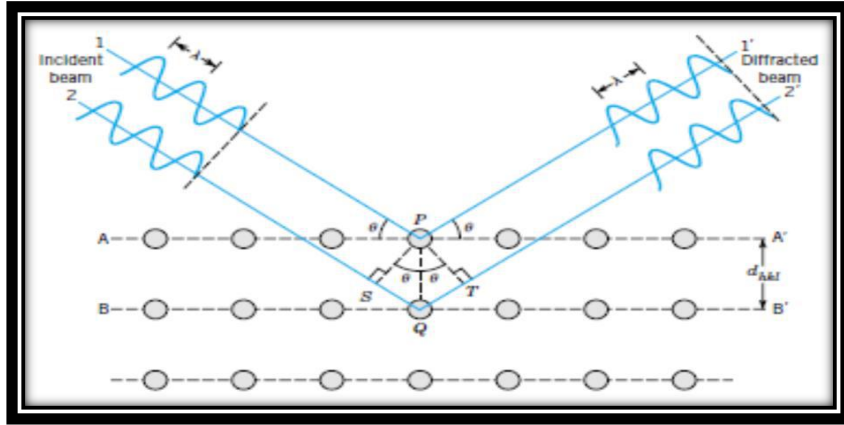
الشكل 1.II. التركيب التخطيطي التجريبي لعملية الترسيب الكهربائي

6. تقنيات توصيف الرواسب

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

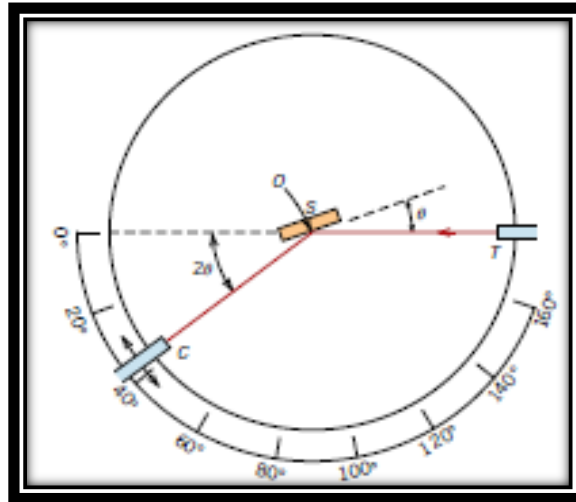
تستعمل عادة تقنية انعراج الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للأغشية المرسبة، إذ أن مواقع القمم تزودنا بمعلومات عن التركيب الشبكي واتجاه النمو المفضل، أما عرض القمم فتبين الحجم البلوري للبلورات المتشكلة في الغشاء. يوضح الشكل 2.II نمودجا بسيطا للتركيب البلوري ويمثل نمط انعراج الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وعن طريقه تمكن Bragg (1.II) من استنتاج قانونه [3]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1.II)$$



الشكل 2.II. انعراج Bragg

وفي هذه الطريقة يتم تغيير الزاوية (θ) بنحو مستمر أثناء إجراء عملية تشخيص المادة لمعرفة طبيعة بنائها البلوري، فعند دوران العينة بزاوية (θ) يكون الكاشف قد دار بزاوية (2θ) وعليه فإن الزاوية المسجلة على شريط الورق تمثل ضعف الزاوية في قانون Bragg بشرط أن تكون الأشعة السينية احادية الطول الموجي [4]، كما هو موضح بالشكل 3.II :



الشكل 3.II. رسم تخطيطي لجهاز XRD

وغالبا ما يستعمل الباحثون هذه التقنية عند دراسة الخصائص التركيبية للأغشية المرسبة. ويمكن الاستفادة من طيف انعراج الأشعة السينية للحصول على الآتي:

حساب مقاس الحبيبات بالاعتماد على معادلة Scherrer (2.II) [5-11]:

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

كما يمكننا أيضا حساب معامل التركيب النسبي (relative texture coefficient: RTC) المعطى بالمعادلة (3.II) [11-13]:

$$RTC_{hkl}(\%) = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\sum_1^3 I_{hkl}/I_{hkl}^0} \times 100 \quad (3.II)$$

أين $I_{(hkl)}$ و $I_{(hkl)}^0$ هي شدات الانعراج للمستوي (hkl) المشاهدة من أجل الراسب وعينة مسحوق Ni المعياري بشفرة المرجع ICDD 00-004-0850، على الترتيب.

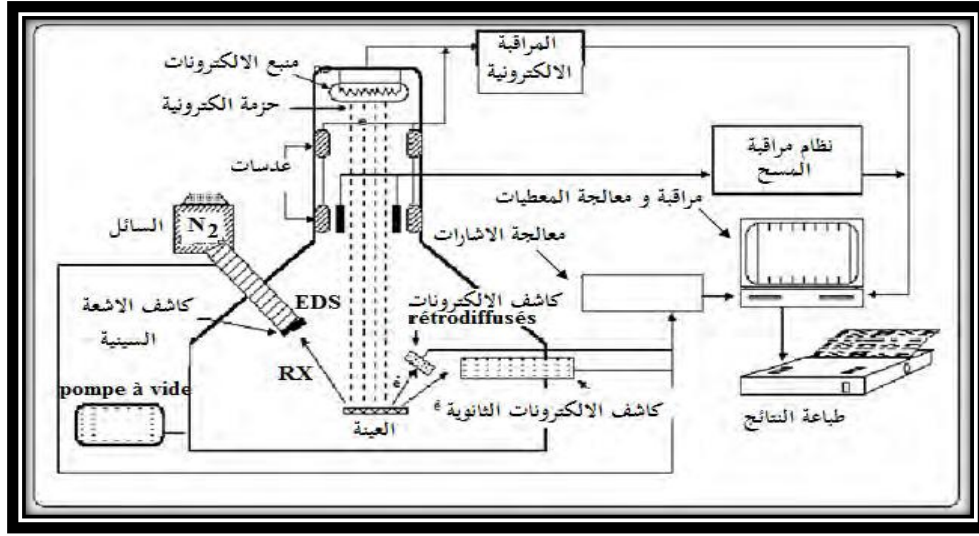
تخضع العينات بعد عملية الترسيب الكهربائي لتحليل انعراج أشعة X. تم الحصول على مخططات XRD عند درجة حرارة المحيط بخطوة مسح 0.003° على مقياس انعراج أشعة X (MiniFelex) باستخدام إشعاع $Cu_{k\alpha}$.

2.6. المجهر الإلكتروني الماسح (scanning electron microscopy: SEM)

المجهر الإلكتروني الماسح والذي يشار له باختصار SEM وهو من أهم أجهزة التصوير المجهرية والذي له الكثير من التطبيقات الرئيسية في مجال علوم المواد والعلوم الطبية، فبواسطة المجاهر الحديثة نستطيع دراسة أسطح العينات وتركيباتها الدقيقة ومكوناتها الكيميائية وسماكتها.

1.2.6. المبدأ الأساسي للمجهر الإلكتروني الماسح

تعتمد نظرية عمل المجهر الإلكتروني الماسح على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تصطدم بسطح العينة المدروسة عموديا حيث تحدث عملية مسح نقطة بنقطة لسطح العينة، ويتم تجميع الاشارات المنعكسة والصادرة من العينة باستخدام الكاشفات المختلفة ثم يتم بعد ذلك تحليل هذه الاشارات ومعالجتها ويمكننا توضيح عمل المجهر الإلكتروني الماسح في الشكل 4.II التالي [14]:



الشكل II.4. شكل تخطيطي مبسط لعمل المجهر الإلكتروني الماسح

يتم توصيف مورفولوجيا المركبات والطلايات باستعمال SEM (JEOL JSM 5800) عند كمون تسريع 20 kV.

2.2.6. مطيافية مشتتة الطاقة (energy dispersive spectroscopy: EDS)

تسمح هذه التقنية بتحديد محتوى (كمية) العناصر الموجودة في المادة.

لجمع الأشعة السينية المنبعثة من الحزمة عند تأثيرها على العينة، يتم استخدام نوعين من أجهزة الكشف: كاشف بلوري الذي يستخدم في اختيار الطول الموجي (مطيافية مشتتة الطول الموجي SDW) أو كاشف الصمام الثنائي Si-Li المشتت للطاقة (مطيافية مشتتة الطاقة EDS).

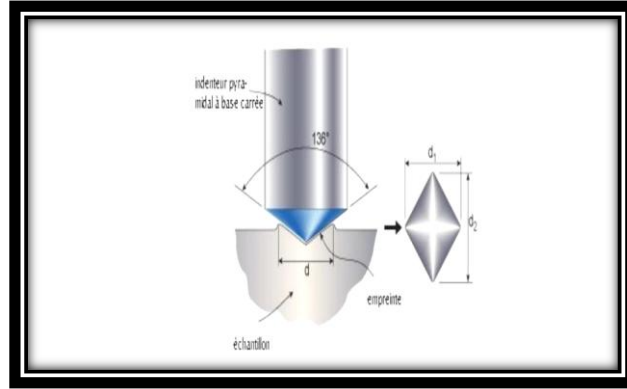
تستخدم مطيافية مشتتة الطاقة الصمام الثنائي Si-Li الذي يسمح بالحصول على مجموعة الأطياف على محلل متعدد القنوات، مما يوفر الوقت لتحديد نوع العناصر الحاضرة. الحصول على أطياف الأشعة السينية وحساب التركيزات تتم عن طريق معالجة الكمبيوتر التي تستند إلى تحليل X في تشتت الطاقة [15].

3.6. اختبار الصلادة المجهرية

يعتبر اختبار الصلادة من الاختبارات السهلة وذلك لأنه لا يحتاج إلى أجهزة معقدة وغالية الثمن، إضافة إلى ذلك، إننا لا نحتاج إلى تحضير عينات خاصة وإنها غير مدمرة، وفي هذا البحث تم قياس صلادة الراسب بطريقة Vickers.

1.3.6. مبدأ طريقة اختبار Vickers

لرأس مثقب Vickers شكل هرم أي وجوهه تصنع فيها بينها زاوية 136° . عمق الأثر الناتج يساوي بالتقريب $\frac{1}{7}$ من طول قطر الأثر، الشكل II.5.



الشكل II.5. مبدأ اختبار Vickers

يوجد عموماً نموذجان لاختبار Vickers:

- من 10 إلى 2000 gf صلادة مجهرية

- فوق 2000 gf صلادة جهرية

يمكن أن تحسب صلادة Vickers (HV) بواسطة العلاقة الآتية:

$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (5.II)$$

تم اختبار الصلادة المجهرية بواسطة جهاز مقياس الصلادة Vickers microhardness tester من نوع (Wolpert Wilson Instruments model 402UD) تحت حمل 50 g أو 100 g وزمن الابقاء 10 s، وأن الصلادة المجهرية المتوسطة تم حسابها من قياسات عديدة وذلك حسب القيم العديدة المتقاربة المتحصل عليها وحسب العينة المدروسة وطبيعة سطحها.

مراجع الفصل الثاني

- [1] H. Bentemam, Synthèse par voie électrochimique des revêtements composites constitués d' un matrice nickel et d' un dispersion de particurles solides , These de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2007.
- [2] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Nickelage , *Tech. Ing.*, vol. 1, n° M1610, 2000.
- [3] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2004.
- [4] W. D. Callister et D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 9^e éd. Hoboken, NJ: Wiley, 2013.
- [5] F. I. Danilov, A. A. Kityk, D. A. Shaiderov, D. A. Bogdanov, S. A. Korniy, and V. S. Protsenko, Electrodeposition of Ni–TiO₂ Composite Coatings using Electrolyte Based on a Deep Eutectic Solvent, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* Vol. 55,n°.2 2019.
- [6] E. Beltowska-Lehman, A. Góral, P. Indyka, Electrodeposition and Characterization of Ni/Al₂O₃ Nanocomposite Coatings, *Archives of Metallurgy and Materials*,Vol. 56,n°.4,2011.
- [7] Zhiheng Zhang , Junlei Tang , Yingying Wang , Hu Wang , Bernard Normand and Yu Zuo, Electrodeposition of a Pd-Ni/TiO₂ Composite Coating on 316L SS and Its Corrosion Behavior in Hot Sulfuric Acid Solution. *Coatings*, 8, 182,2018.

[8] S. Kumaraguru, G.G. Kumar, S. Raghu, RM. Gnanamuthu, Fabrication of ternary Ni-TiO₂-TiC composite coatings and their enhanced microhardness for metal finishing application, Applied Surface Science ,2018.

[9] Sukhdev Singh Bhogal, Vijay Kumar, Sukhdeep Singh Dhami and Bahadur Singh Pabla, Preparation and properties of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating, J. Electrochem. Sci. Eng. 5(1) 37-45,2015.

[10] C.M. Praveen Kumar a, T.V. Venkatesha, Rajashekhara Shabadi, Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings, Mater. Res. Bull, 2013.

[11] S. M madani, A. J. Novinrooz. Synthesis and Characterisation of Electrode position Ni- TiO₂ Nano-compositecoatings with TiO₂ Nanoparticles. Journal of Basic and Applied Scientific research, 422-433,2013.

[12] M.H. Sarafrazi, M. Alizadeh, Improved characteristics of Ni-electrodeposited coatings via the incorporation of Si and TiO₂ particulate reinforcements, Journal of Alloys and Compounds ,2017.

[13] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings, Applied Surface Science 256,6775–6781,2010.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

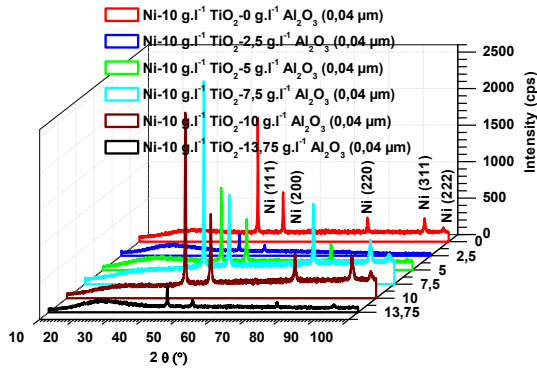
1. مقدمة

نقدم في هذا الفصل النتائج التي تمكنا من الحصول عليها خلال هذه الفترة الزمنية الوجيزة. قمنا بدراسة ثلاثة عوامل والتي أردنا أن نعرف مدى تأثيرها على طليبات المركبات المشتركة المراد الحصول عليها. الأول، تأثير تركيز Al_2O_3 بمقاس مسحوقه $0.04 \mu m$ على طليبات المركبات المشتركة $Ni-TiO_2-Al_2O_3$. الثاني، تأثير مقاس مسحوق Al_2O_3 على هذه الطليبات. العامل الأخير، تأثير كثافة التيار على هذه الطليبات. أيضاً، بدأنا في التطرق لوسيطين آخرين تأثير درجة الحرارة وتأثير pH الحمامات الكهروليتيية لكن هذا لم يتم بالشكل المطلوب فاستغنيا عنه. في دراسة كل وسيط من العوامل المذكورة تم التطرق إلي حساب: عامل التركيب النسبي (RTC)، مقاس الحبيبات، كثافة الانخلاعات والتشوه. تم هذا للتمكن من إعطاء تقدير للخاصية الميكانيكية (الصلادة المجهرية) ومقارنتها مع القيم المتحصل عليها من التجربة، لكن صعوبة الحصول على نتائج دقيقة بالتجربة لأن سطوح الرواسب على العينات ليست ملساء بل نتوءية، أرغما بالاكفاءة بتقديرات استعمال العلاقات الرياضية. إضافة إلى ذلك، تم استعمال نتائج منحنيات EDS المتحصل عليها بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) لحساب النسب الوزنية لـ Al_2O_3 و TiO_2 .

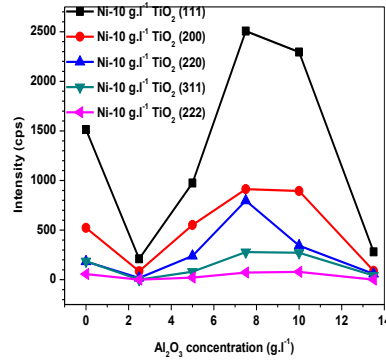
2. تأثير تركيز Al_2O_3 (مقاس مسحوقه $0.04 \mu m$) على طليبات المركبات المشتركة $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2$

1.1.2 تحليل DRX

من أجل دراسة تأثير تركيز Al_2O_3 (مقاس المسحوق $0.04 \mu m$) على مورفولوجيا وبنية سطح طليبات المركبات المشتركة $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2$ ، تم طلي العينات بإضافة تركيزات مختلفة من Al_2O_3 ، 2.5، 5، 7.5، 10 و $13.75 g.l^{-1} Al_2O_3$ داخل حمام كهروليتيي يحوي $10 g.l^{-1} TiO_2$. مخططات انعراج أشعة X لسطح طلية المركبة المشتركة $Ni-TiO_2$ وطليبات المركبات المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ موضحة في الشكل 1.III (a). بين الشكل 1.III (b) كيف تتغير شدات القمم عندما تضاف تركيزات مختلفة من الـ Al_2O_3 في الحمام الكهروليتيي الذي يحوي $10 g.l^{-1} TiO_2$. كما وصف الشكل 1.III (b) بشكل جيد، أن كل شدات القمم تزايدت عند التركيز $7.5 g.l^{-1} Al_2O_3$ ، إذن من الممكن اعتبار هذه القيمة كعتبة (القيمة الأفضل).



(a)



(b)

الشكل 1.1.1. (a) مخططات XRD لطليات المركبات المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ محضرة من حمامات كهروليتية تحوي 10 g.l⁻¹ TiO₂ وتركيزات مختلفة من Al₂O₃، 2.5، 5، 7.5، 10 و 13.75 g.l⁻¹ Al₂O₃. (b) شدة القمم لـ Ni-10 g.l⁻¹TiO₂ بدلالة تركيز Al₂O₃.

1.1.2. معامل التركيب النسبي (RTC)

في الدراسة، نعتبر تلك المستويات التي لها $RTC_s \geq 20$ ، هذا لتسهيل مقارنتنا. هكذا، فيما يخص الطلية المركبة المشتركة المحضرة من حمام كهروليتي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂ -0 g.l⁻¹ Al₂O₃، مخططه للانعراج مميز أساسا بقمطين للانعراج واللذان توافقان المستويين (111) و (200). على هذا الأساس يمكن أن نستخلص الاتجاهات المفضلة من أجل الطليات المركبة المشتركة المحضرة من الحمام الكهروليتي الحاوي على 10 g.l⁻¹ TiO₂ وتركيزات مختلفة من الـ Al₂O₃، الجدول 1.1.III. إضافة 2.5 g.l⁻¹ Al₂O₃ في الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂ من الواضح أن الاتجاهين المفضلين هما على طول الاتجاهين [111] و [100] بـ RCTs 42.17 و 40.51، على الترتيب. إضافة أكثر من الـ Al₂O₃ إلى الكهروليت الذي يحوي 10 g.l⁻¹ TiO₂ أدت إلى تغير جزئي في اتجاه النمو من الاتجاهين [111] و [100] إلى الاتجاهات [111]، [100] و [110] من أجل 10 g.l⁻¹ Al₂O₃ -5 g.l⁻¹ TiO₂. أيضا، هناك تحول من الاتجاهين المفضلين [111] و [100] إلى [111] بـ RTC = 22.97 و [110] بـ RTC = 34.82 من أجل تركيزات 10 g.l⁻¹ TiO₂ -7.5 g.l⁻¹ Al₂O₃. إذا دققنا النظر في الجدول 1.III نجد أنه بعد هذا التركيز نعود إلى الاتجاهين المفضلين [111] و [100] بـ RCTs 26.88 و 24.93، على الترتيب، من أجل تركيزات 10 g.l⁻¹ Al₂O₃ -10 g.l⁻¹ TiO₂. في الأخير، من أجل التركيز 10 g.l⁻¹ Al₂O₃ -13.75 g.l⁻¹ TiO₂ كل الاتجاهات الأربعة الأولى تم عليها النمو كما

يوضح الجدول 1.III ذلك. يعطي الجدول 1.III الاتجاهات بما فيها الاتجاهات التفضيلية للمستويات المتحصل عليها بطريقة معامل التركيب النسبي (RTC) المعطى بالمعادلة (1.III)، [1]

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

في حالتنا تم اعتبار من أجل Ni خطوط الانعكاس (111)، (200)، (220)، (311) و (222). يعود الدليل 0 إلى الشدات النسبية لعينة مسحوق النيكل الموجه عشوائياً، البطاقة المرجعية ICDD 00-004-0850. باختصار، نتائج الـ RTC المعطاة في الجدول 1.III بينت أن البليرات (الحبيبات) نمت بشكل مسيطر في اتجاه الخطوط (111) و (200) عند تركيزات $0 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ و $2.5 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$. بزيادة تركيز الـ Al_2O_3 إلى $7.5 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ ، يتحول التركيب من المستويين (111) و (200) إلى المستويين (111) و (220)، بعدما كان في المستويات الثلاثة (111)، (200) و (220) عند التركيز $5 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ ، الجدول 1.III. بعد هذا التركيز، يعود النمو ليتم على طول المستويين (111) و (200) عند التركيز 10 $\text{g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$. ثم في الأخير، عند التركيز $13.75 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ ، يتم النمو على طول المستويات الأربعة الأولى وذلك حسب قيمة RTC التي اخترناها للمقارنة ($RCT \geq 20$)، الجدول 1.III. الجدول 1.III. تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي على $10 \text{ g.l}^{-1} \text{ TiO}_2$ على RTC كل توجيه لطليات مركبة مشتركة ثلاثية $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

RTC (%)					تركيزات TiO_2 و Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
15.23	17.30	16.28	23.08	28.11	Ni-10 $\text{g.l}^{-1} \text{ TiO}_2$ -0 $\text{g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$
0	0	17.32	40.51	42.17	Ni-10 $\text{g.l}^{-1} \text{ TiO}_2$ -2.5 $\text{g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$
7.56	9.73	27.58	31.62	23.51	Ni-10 $\text{g.l}^{-1} \text{ TiO}_2$ -5 $\text{g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$
9.51	12.79	34.82	19.91	22.97	Ni-10 $\text{g.l}^{-1} \text{ TiO}_2$ -7.5 $\text{g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$
13.15	15.92	19.12	24.93	26.88	Ni-10 $\text{g.l}^{-1} \text{ TiO}_2$ -10 $\text{g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$
0	21.35	28.54	21.56	28.55	Ni-10 $\text{g.l}^{-1} \text{ TiO}_2$ -13.75 $\text{g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$

2.1.2.2. مقاس الحبيبات (D)

في ما يخص مقاسات الحبيبات لطلية مركبة مشتركة Ni-TiO_2 متحصل عليها من الحمام الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{ TiO}_2$ - 0 $\text{g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ ، هي 41.08 و 42.27 nm من أجل المستويين (111) و (200)، على الترتيب. إضافة كميات من Al_2O_3 إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{ TiO}_2$ عموماً يؤثر على مقاسات الحبيبات التي نمت في الاتجاهات [111]، [200] و [220] والتي أصبحت أصغر، 31.95، 29.60 و 48.40 nm، على الترتيب، عند التركيز $7.5 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ ، الجدول 2.III.

لتقدير مقياس البلورة (الحبيبية) لطلية النيكل، تم استعمال معادلة Scherrer (2.III) [1, 3]:

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

الجدول 2.III. تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي $Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2$ على مقياس حبيبات الطليات المركبة $Ni-TiO_2$ لطليات مركبة مشتركة ثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$.

مقياس حبيبية (nm) محسوبة بعلاقة Scherrer					تركيزات Al_2O_3 و TiO_2 في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
33.97	32.20	67.69	42.27	41.08	$Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2-0 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$
0	0	28.22	24.62	35.92	$Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2-2.5 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$
25.45	24.14	92.47	29.58	57.47	$Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2-5 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$
20.40	64.48	48.40	29.60	31.95	$Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2-7.5 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$
17	24.13	84.57	42.27	31.94	$Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2-10 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$
0	16.11	28.23	29.58	31.92	$Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2-13.75 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$

3.1.2. كثافة الانخلاعات (ρ) والتشوه (ϵ)

يمكن تفسير الصلادة المجهرية، بدلا من مقياس الحبيبية، بواسطة كثافة الانخلاع. الانخلاعات هي عيوب خطية غير مستقرة ترموديناميكيا. في دراستنا، تم حساب قيم كثافات الانخلاعات بواسطة العلاقة (3.III) [4]. النتائج مبينة في الجدول 3.III، وتأثير تركيز Al_2O_3 المضاف في الحمام الكهروليتي الذي يحوي $Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2$ على كثافة الانخلاع والتشوه لطليات مركبة مشتركة ثلاثية $Ni-TiO-Al_2O_3$ واضح.

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

بمقارنة الجدول 2.III مع الجدول 3.III، نلاحظ أن الحبيبات بمقياس حبيبية D أخفض، لها كثافات انخلاعات أعلى، أي مقاومة ميكانيكية أعلى (اجهاد الانسياب) وبالتالي صلادة مجهرية أعلى. هنا D له نفس رتبة خطوة شبكة الانخلاعات في الأبعاد الثلاثة (شبكة Frank). إذن بدون استعمال اختبار الصلادة المجهرية (وخاصة إذا كان ليس من السهل قياسها تجريبيا مباشرة)، يمكننا استنتاج باستعمال الجدول 3.III، على أساس قيم كثافات الانخلاعات، أي من الطليات المركبة المشتركة أصلد.

إجمالا، كنتيجة $Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2 - 2.5 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$ له كثافة انخلاع متوسطة $12.26 \times 10^{+14} \text{ lines/m}^2$ أصلد من تلك لـ $Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2 - 5 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$ و $Ni-10 \text{ g.l}^{-1} TiO_2 - 7.5 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$ بكثافات انخلاع متوسطة $5.1 \times 10^{+14} \text{ lines/m}^2$ و $8.5 \times 10^{+14} \text{ lines/m}^2$ ، على الترتيب. أيضا، نعرف أن الرواسب (في حالتنا، الجسيمات الخاملة TiO_2 و Al_2O_3) تلعب دور حواجز لحركة انخلاع، لكن كذلك هذه هي

مواقع لانخلاعات مخزنة، والذي يعني أن هذه الانخلاعات تترك حلقات حول الرواسب. يمكننا تعزيز فكرتنا باستعمال مفهوم التشوه الذي حُسبت قيمه باستعمال العلاقة (4.III) ومعطاة في الجدول 3.III، تزداد كثافة الانخلاع مع التشوه.

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

الجدول 3.III. تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2$ على كثافة الانخلاع والتشوه لحبيبات الطليبات المركبة المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$

التشوه $\times 10^{+4}$ (%)					كثافة الانخلاع $\times 10^{-14}$ (lines.m ⁻²)					تركيزات TiO_2 و Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
10	11	5.06	8.11	8.34	8.67	9.64	2.18	5.60	5.93	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -0 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
0	0	12	14	9.54	0	0	12.6	16.5	7.75	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -2.5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
13	14	3.71	12	5.96	15.5	17.2	1.17	11.4	3.03	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
17	5.32	7.08	12	11	24	2.40	4.27	11.4	9.80	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -7.5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
20	14	4.05	8.11	11	34.6	17.2	1.40	5.60	9.80	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -10 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
0	21	12	12	9.54	0	38.5	12.5	11.4	7.75	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -13.75 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃

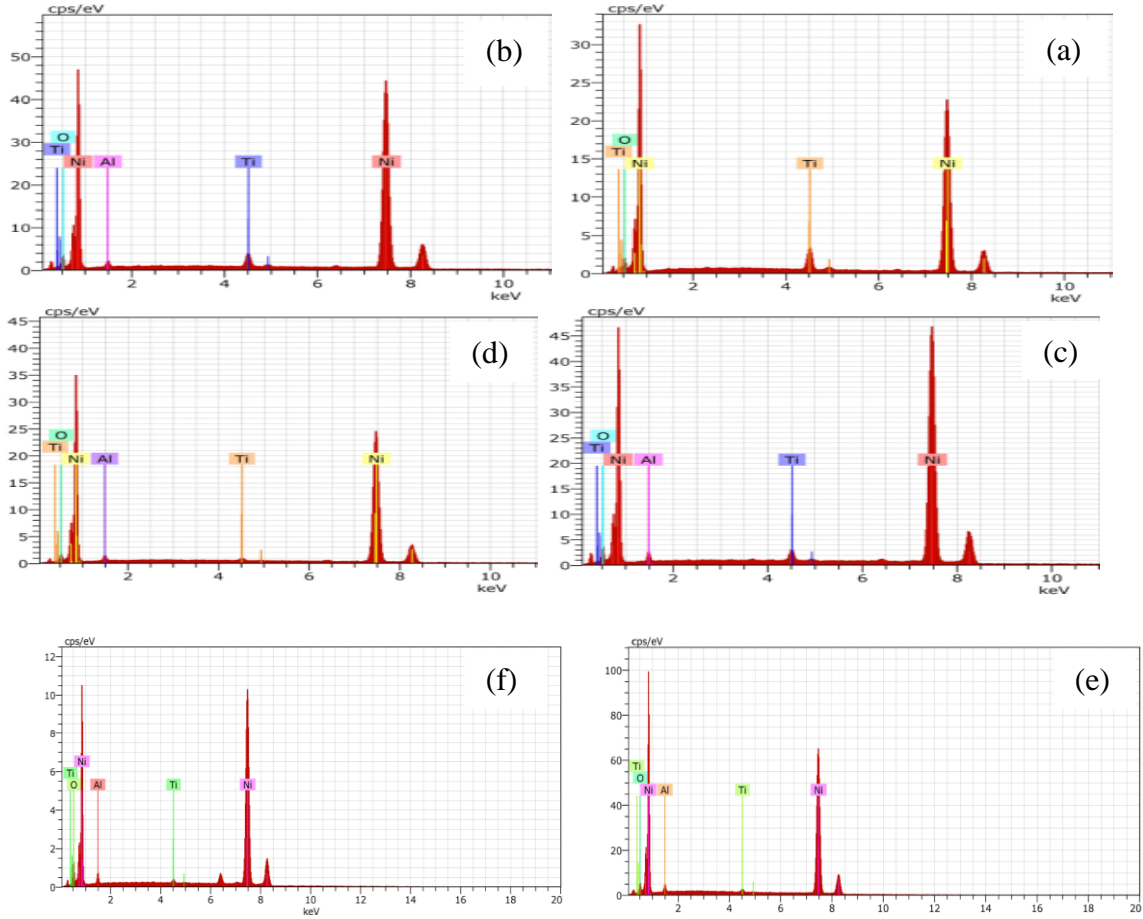
2.2. اختبار الصلادة

الجدول 4.III. تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2$ على صلادة الطليبات المركبة المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$

الصلادة (kgf.mm ⁻²)	القيمة المتوسطة لكثافة الانخلاع (lines.m ⁻²)	تركيزات TiO_2 و Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
لم نتمكن من قياسها	6.40×10^{14}	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ - 0 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
290.50	12.28×10^{14}	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ - 2.5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
266.32	9.66×10^{14}	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ - 5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
209.42	10.37×10^{14}	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ - 7.5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
288.40	13.72×10^{14}	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ - 10 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃
لم نتمكن من قياسها	17.54×10^{14}	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ - 13.75 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃

من القيم المعطاة في الجدول 4.III يمكن تقدير صلادة كل راسب انطلاقاً من قيم كثافة الانخلاعات، هذا طبعا إذا توافقت قيم الصلادة المقاسة مع كثافة الانخلاعات في الزيادة والنقصان.

3.2 تحليل EDS

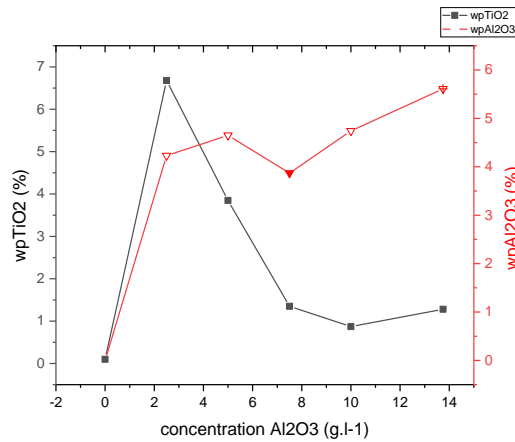


الشكل 2.III. التحليل الطيفي بنشتت الطاقة لتركيبات كيميائية للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ عند تركيزات Al₂O₃ المختلفة 0, (b) 2.5, (c) 5, (d) 7.5, (e) 10, (f) 13.75 g.l⁻¹ Al₂O₃

يوضح الشكل 2.III تحليل EDS لطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ المرسبة على الركيزة عند تركيزات Al₂O₃ مختلفة وعند الشروط التجريبية. تؤكد القمم في الشكل حضور النيكل بوفرة في الطليات، وقيم Ti و Al تؤكد حضور كل من TiO₂ و Al₂O₃ في الطليات المركبة.

الجدول 5.III. تأثير تركيز Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي TiO_2 10 g.l^{-1} Ni على النسبة الوزنية لكل من TiO_2 و Al_2O_3 للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$

النسب الوزنية لـ TiO_2 (wt.%)	النسب الوزنية لـ Al_2O_3 (wt.%)	تركيزات Al_2O_3 و TiO_2 في الحمام الكهروليتي
0.100	0.0	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 0 g.l^{-1} Al_2O_3
6.68	4.23	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 2.5 g.l^{-1} Al_2O_3
3.85	4.65	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 5 g.l^{-1} Al_2O_3
1.35	3.87	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 7.5 g.l^{-1} Al_2O_3
0.87	4.74	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 10 g.l^{-1} Al_2O_3
1.28	5.61	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 13.75 g.l^{-1} Al_2O_3



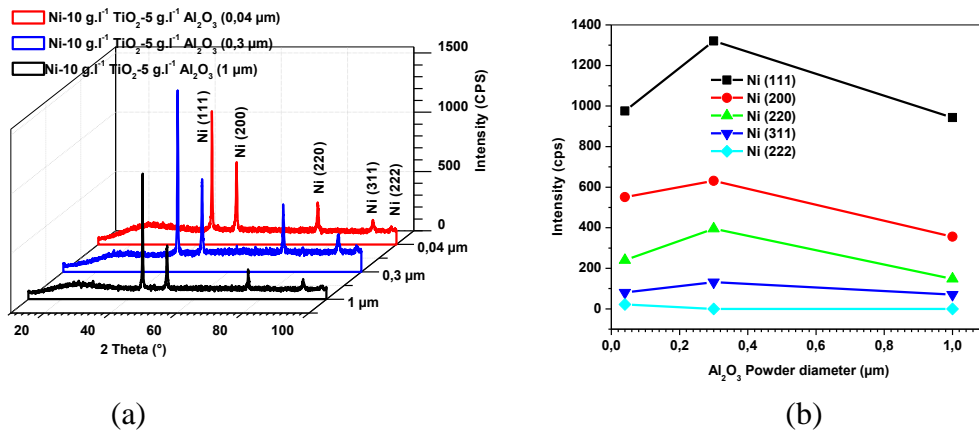
الشكل 3.III. تغيرات النسب الوزنية لكل من TiO_2 و Al_2O_3 بدلالة تركيزات Al_2O_3

ما يمكن استخلاصه من الشكل 3.III هو أن النسبة الوزنية لـ TiO_2 تتناقص عموماً، بينما تزداد النسبة الوزنية لـ Al_2O_3 في الرواسب المحضرة بتركيزات مختلفة لـ Al_2O_3 ، وهذا قد يكون السبب في زيادة كثافة الانخلاعات نتيجة تشكيلها حلقات حول جسيمات Al_2O_3 ، أنظر الجدول 4.III

3. تأثير مقاس حبيبات مسحوق Al_2O_3 على طليبات المركبات المشتركة TiO_2 $10 g.l^{-1}$ Ni

1.3. تحليل DRX

سندرس الآن تأثير مقاس حبيبات مسحوق Al_2O_3 على مورفولوجيا وبنية سطح طليبات المركبات المشتركة TiO_2 $10 g.l^{-1}$ Ni، تم طلي العينات بإضافة مساحيق ذات أقطار مختلفة من Al_2O_3 ، 0.04، 0.3 و $1 \mu m$ داخل حمام كهروليتي يحوي TiO_2 $10 g.l^{-1}$. مخططات انعراج أشعة X لسطح طليبات المركبات المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ موضحة في الشكل 4.III (a). بين الشكل 4.III (b) كيف تتغير شدات القمم عندما تضاف مساحيق مختلفة من الـ Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي الذي يحوي $10 g.l^{-1}$ TiO_2 . وضع الشكل 4.III (b) أن شدات القمم الأربعة الأولى ازدادت عندما أُضيف مسحوق الـ Al_2O_3 ذو المقاس $0.3 \mu m$.



الشكل 4.III. (a) مخططات XRD للطليبات المركبة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ المحضرة من حمامات كهروليتيّة تحوي TiO_2 $10 g.l^{-1}$ ومساحيق من الـ Al_2O_3 بأقطار مختلفة (1, 0.3, 0.04 μm). (b) شدات القمم لـ $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2$ بدلالة الأقطار المختلفة لمساحيق الـ Al_2O_3

1.1.3. معامل التركيب النسبي (RTC)

باستعمال العلاقة (1.III) نحسب قيم RTC وعلى أساسها يمكن أن نتوقع الاتجاهات المفضلة من أجل الطليبات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الحمام الكهروليتي الحوي على TiO_2 $10 g.l^{-1}$ ومساحيق من الـ Al_2O_3 بأقطار مختلفة (1, 0.3, 0.04 μm)، الجدول 6.III.

نتائج الـ RTC المعطاة في الجدول 6.III بينت أن الحبيبات تبلورت بشكل مسيطر في اتجاه الخطوط (111)، (200) و (220) عند مساحيق من الـ Al_2O_3 بأقطار مختلفة (1, 0.3, 0.04 μm). وذلك حسب قيمة RTC التي اخترناها للمقارنة ($RCT \geq 20$).

الجدول 6.III. تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni- TiO_2 على RTC الطليات المركبة المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ على $10 g.l^{-1} TiO_2$

RTC (%)					مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
7.56	9.73	27.58	31.62	23.51	Ni-10 $g.l^{-1}TiO_2$ -5 $g.l^{-1}Al_2O_3$ (0.04 μm)
0	12.26	35.08	28.02	24.64	Ni-10 $g.l^{-1}TiO_2$ -5 $g.l^{-1}Al_2O_3$ (0.3 μm)
0	12.34	24.74	29.77	33.16	Ni-10 $g.l^{-1}TiO_2$ -5 $g.l^{-1}Al_2O_3$ (1 μm)

2.1.3. مقاس الحبيبات (D)

الجدول 7.III. تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni- TiO_2 على مقاس حبيبات الطليات المركبة المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ على $10 g.l^{-1} TiO_2$

مقاس حبيبة (nm) محسوبة بعلاقة Scherrer					مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
25.45	24.14	92.47	29.58	57.47	Ni-10 $g.l^{-1}TiO_2$ -5 $g.l^{-1}Al_2O_3$ (0.04 μm)
0	24.17	84.64	32.88	35.93	Ni-10 $g.l^{-1}TiO_2$ -5 $g.l^{-1}Al_2O_3$ (0.3 μm)
0	24.15	56.40	59.19	35.93	Ni-10 $g.l^{-1}TiO_2$ -5 $g.l^{-1}Al_2O_3$ (1 μm)

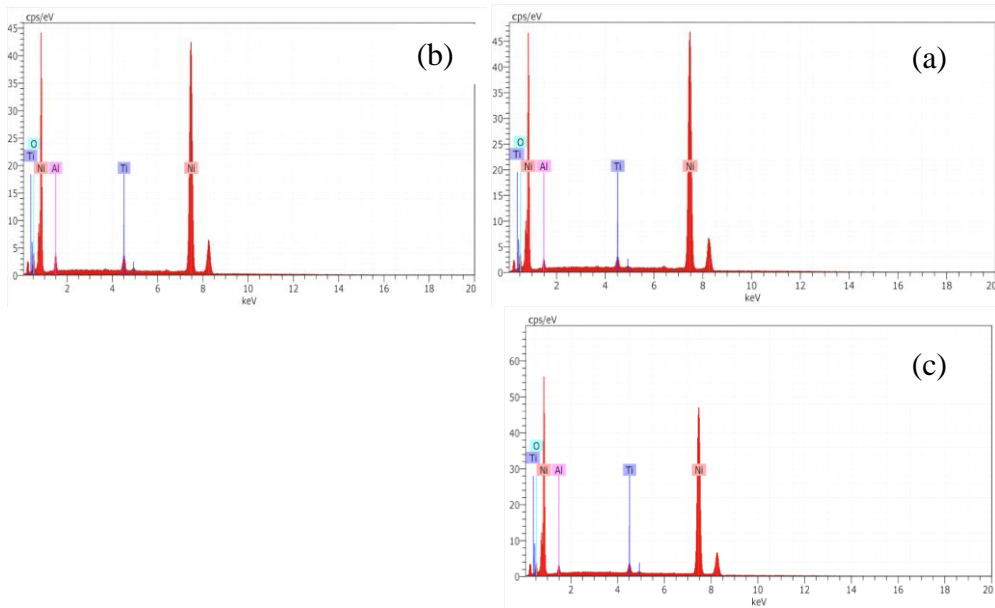
مقاسات الحبيبات المحسوبة بعلاقة Scherrer (2.III) تم اعطاؤها في الجدول 7.III، والتي تبين أنها من أجل مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (1, 0.3 μm) أصغر مقارنة مع مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (0.04 μm) من أجل المستوي (111). كذلك مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (0.3, 0.04 μm) أصغر مقارنة مع مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (1 μm) من أجل المستوي (200).

3.1.3. كثافة الانخلاعات (ρ) والتشوه (ϵ)

الجدول 8.III. تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni- $TiO_2-Al_2O_3$ على كثافة الانخلاعات والتشوه للطبقات المركبة الثلاثية Ni- $TiO_2-Al_2O_3$

التشوه $\times 10^{-4}$ (%)					كثافة الانخلاعات $\times 10^{-14}$ (lines.m ⁻²)					مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
13.5.	14.2	4	11.6	6	15.44	17.16	1.169	11.43	3.03	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO_2 -5 g.l ⁻¹ Al_2O_3 (0.04 μm)
0	10.8	6.2	12.7	10.7	0	17.12	16.47	9.25	7.75	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO_2 -5g.l ⁻¹ Al_2O_3 0.3(μm)
0	5.3	6.1	5.8	10.7	0	17.15	3.14	2.85	7.75	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO_2 -5 g.l ⁻¹ Al_2O_3 1 (μm)

2.3. تحليل EDS

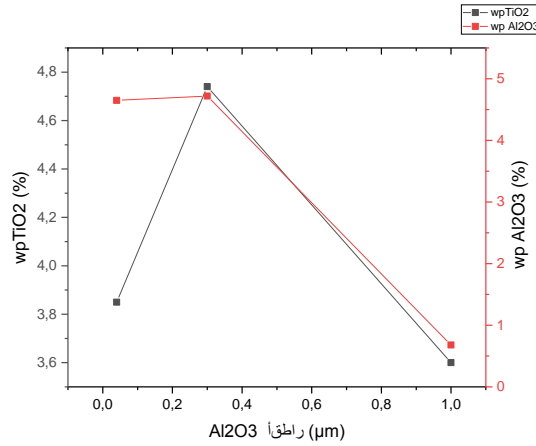


الشكل 5.III. التحليل الطيفي بتشتت الطاقة لتركيبات كيميائية للطبقات المركبة الثلاثية Ni- $TiO_2-Al_2O_3$ عند المقاسات المختلفة لحبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (a) 5 g.l⁻¹ Al_2O_3 (0.04 μm), (b) 5 g.l⁻¹ Al_2O_3 مسحوق الـ Al_2O_3 (0.3 μm), (c) 5 g.l⁻¹ Al_2O_3 (1 μm)

الجدول 9.III. تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni- TiO_2 10 g.l^{-1} على النسبة الوزنية لكل من Al_2O_3 و TiO_2 للطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni- TiO_2 - Al_2O_3

النسبة الوزنية لـ TiO_2 (wt.%)	النسبة الوزنية لـ Al_2O_3 (wt.%)	مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
3.85	4.65	Ni- $10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2$ - $5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3$ ($0.04\ \mu\text{m}$)
4.74	4.72	Ni- $10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2$ - $5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3$ ($0.3\ \mu\text{m}$)
3.60	0.68	Ni- $10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2$ - $5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3$ ($1\ \mu\text{m}$)

ما نلاحظه من هذا الجدول أن قيمة النسبة الوزنية لـ Al_2O_3 عند $1\ \mu\text{m}$ منخفضة وهذا يعود لصعوبة نقله إلى الركيزة ليترسب. هذا ما يوضحه الشكل 6.III.

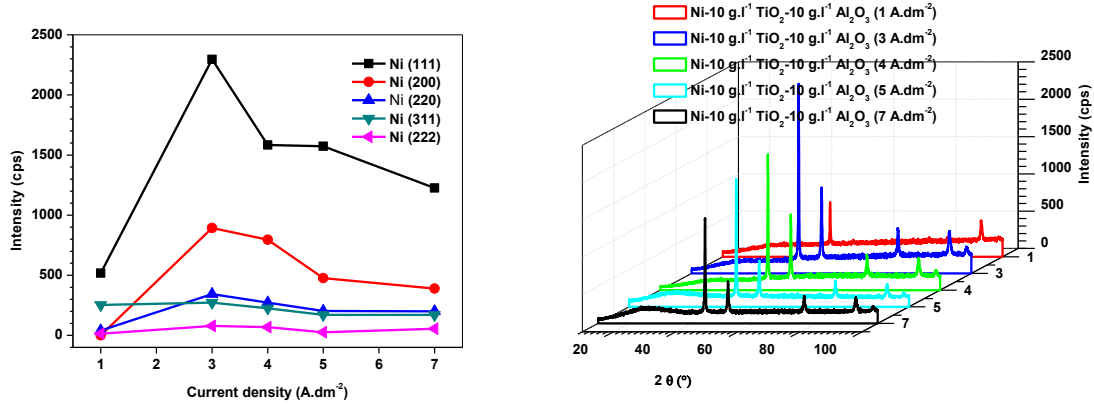


الشكل 6.III. تغيرات النسب الوزنية لكل من Al_2O_3 و TiO_2 بدلالة أقطار مساحيق Al_2O_3

4. تأثير كثافة التيار على الطليات المركبة المشتركة الثلاثية $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-10 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ (مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 $0.04 \mu\text{m}$)

1.4. تحليل DRX

تم طلي العينات الآن بإضافة $10 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-10 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ في الحمام الكهروليتي وأجريت التجارب عند كثافات تيار مختلفة 1، 3، 4، 5 و 7 A.dm^{-2} . تم توضيح مخططات XRD لسطح الطليات المركبة المشتركة الثلاثية $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ بالشكل 7.III (a). بين الشكل 7.III (b) تغير شدات القمم بدلالة قيم كثافة التيار. كذلك، كما يُبرز جيدا الشكل 7.III (b)، يمكننا استنتاج من هذا الشكل نقطتين هامتين، الأولى هي أنه من أجل كثافة التيار 3 A.dm^{-2} كل القمم لها شدات أعلى مقارنة بتلك التي لكثافات التيار 1، 4، 5 و 7 A.dm^{-2} وهو ما يؤكد لنا أنه يمكن أن تكون كثافة التيار 3 A.dm^{-2} هي قيمة العتبة (الأفضل)؛ الثانية هي أنه كل شدات القمم تبدأ في النقصان بعد 3 A.dm^{-2} .



الشكل 7.III (a) مخططات XRD لطليات المركبات المشتركة الثلاثية $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ المحضرة من حمامات كهروليتيية تحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-10 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ عند كثافات تيار مختلفة 1، 3، 4، 5 و 7 A.dm^{-2} (b) شدات القمم بدلالة كثافة التيار

1.1.4. معامل التركيب النسبي (RTC)

لتوصيف مخطط الانعراج للطليات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الحمام الكهروليتي الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-10 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ عند كثافات تيار مختلفة، نستعمل المعادلة (1) لإيجاد القمم المسيطرة. إذا اعتبرنا تلك المستويات التي لها $\text{RTC} \geq 20$ ، مخطط الانعراج موصوفا أساسا بواسطة قمتين للانعراج واللذان توافقان مستويين مسيطرين (111) و (311) عند 1 A.dm^{-2} . عند 3، 4 و 5 A.dm^{-2} المستويات التفضيلية هي (111) و (200) وعند 7 A.dm^{-2} المستويان هما (111) و (220). على هذا الأساس، يمكننا استنتاج الاتجاهات المفضلة من أجل الطليات المركبة المشتركة الثلاثية

المحضرة من الحمام الكهروليتي الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{ TiO}_2 - 10 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ عند كثافات تيار مختلفة، الجدول 10.III.

الجدول 10.III. تأثير كثافة التيار على RTC لكل اتجاه بلوري للطبقات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الكهروليت الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{ TiO}_2 - 10 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$.

RTC (%)					كثافة التيار $J (\text{A.dm}^{-2})$
(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	
23.68	0.00	8.96	57.96	9.40	1
26.88	24.93	19.12	15.92	13.15	3
23.01	27.54	18.84	16.36	14.25	4
32.21	23.22	19.80	17.40	7.37	5
25.80	19.50	20.09	18.00	16.61	7

2.1.4. مقاس الحبيبات (D)

الجدول 11.III. تأثير كثافة التيار على مقاس الحبيبة لكل اتجاه بلوري للطبقات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الكهروليت الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{ TiO}_2 - 10 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$.

مقاس حبيبة (nm) محسوبة بعلاقة Scherrer					كثافة التيار $J (\text{A.dm}^{-2})$
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
17.01	48.33	28.23	0	47.93	1
17	24.13	84.57	42.27	31.94	3
20.40	21.51	28.23	59.20	31.94	4
16.99	38.65	56.40	98.59	41.10	5
20.37	24.15	28.23	73.94	35.92	7

3.1.4. كثافة الانخلاعات (ρ) والتشوه (ϵ)

الجدول 12.III. تأثير كثافة التيار على كثافة الانخلاع والتشوه للطبقات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الكهروليت الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{ TiO}_2 - 10 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$.

التشوه $\times 10^{-4}$ (%)					كثافة الانخلاعات $\times 10^{-14}$ (lines.m^{-2})					كثافة التيار $J (\text{A.dm}^{-2})$
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
20	7.09	12	0	7.15	34.5	4.28	12.5	0	4.35	1
20	14	4.05	8.11	11	34.6	17.2	1.40	5.60	9.80	3
17	16	12	5.79	11	24	21.6	12.5	2.85	9.78	4
20	8.87	6.10	3.48	8.35	34.6	6.70	3.14	1.03	5.93	5
17	14	12	4.64	9.54	24.1	17.1	12.5	1.83	7.75	7

2.4. اختبار الصلادة

الجدول 13.III. تأثير كثافة التيار على الصلادة للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الكهروليت الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{ TiO}_2 - 10 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$.

الصلادة (kgf.mm^{-2})	القيمة المتوسطة لكثافة الانخلاع $\times 10^{-14}$ (lines.m^{-2})	كثافة التيار ($\text{J (A.dm}^{-2})$)
261.6	13.91	1
235.97	13.72	3
351.46	14.15	4
145.95	10.28	5
337.88	12.66	7

دائماً يبقى لدينا قياس الصلادة مشكلاً لأن الراسب ليس سطحه أملساً وبالتالي ليس مضاء بشكل كلي. لهذا الاعتماد على حساب مقاس الحبيبات، كثافة الانخلاعات والتشوهات يمكن أن يقربنا من معرفة أي الراسب أصلد من الآخر دون تقييم (إعطاء قيمة) الصلادة. أيضاً، يمكن طرح هذا السؤال عندما نحسب كثافة الانخلاعات، هل نحسب متوسط كثافة انخلاعات كل خطوط الانعراج أو نحسب متوسط كثافة انخلاعات كل خطوط الانعراج المسيطرة المعينة بمعامل التركيب النسبي (RTC)؟

مراجع الفصل الثالث

- [1] S. M madani, A. J. Novinrooz. Synthesis and Characterisation of Electrode position Ni-TiO₂ Nano-compositecoatings with TiO₂ Nanoparticles. Journal of Basic and Applied Scientific research. 2013, 422-433.
- [2] D. Thieming, A Bund, Surface, Coatings. Technology. 2008, 202, 2976.
- [3] R. Mishra, R. Balasubramaniam, Corrosion Science, 2004, 46, 3019.
- [4] A. Ayecha Mariam, M. Kachif, S. Arokiyaraj, M. bououdina, M. G. V. Sankaracharyulu, M. Jayachandran, U. Hachim. Bio-Synthesis of NiO and Ni Nanoparticles and their Characterzations. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 9, No. 3 (2014) p. 1007 – 1019.

خلاصة عامة

الخلاصة العامة

الهدف من هذا العمل هو دراسة وتحديد مميزات الطلية المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ بتقنية الترسيب الكهربائي فوق قطعة فولاذ لين، وذلك لهدف تحسين خواصه الميكانيكية ومقاومته ضد التآكل.

بعد تحضير محلول المركب Ni-TiO₂-Al₂O₃ وخضوعه للخلط المغناطيسي مدة 72 ساعة لهدف ضمان اذابة محتويات المحلول بشكل جيد ثم تتم إضافة الكميات المطلوبة من ثاني أكسيد التيتانيوم والألومين. نقوم بعد ذلك بعملية الترسيب الكهروكيميائي للركيزة (فولاذ BS2) تحت الشروط التجريبية التالية: عند تركيزات مختلفة 2.5، 5، 7.5، 10 و 13.75 g.l⁻¹ Al₂O₃ وأقطار مختلفة من (1، 0.3، 0.04 μm) Al₂O₃، كثافة التيار مختلفة 1، 3، 4، 5 و 7 A.dm⁻² عند درجة حموضة 0.2 ± 4، درجة حرارة 1 ± 45 °C وإثارة مغناطيسية ثابتة لمدة ساعة كاملة.

تم تحسين الصلادة المجهرية للطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ نوعا ما عند زيادة محتوى Al₂O₃ في الطليات، إلا أن صعوبة الحصول على نتيجة دقيقة تجريبيا تم الاعتماد على طريقة حساب كثافة الانخلاع التي مكنتنا أكثر، بشكل تقريبي، من معرفة صلادة كل طلية مركبة مشتركة ثلاثية.

يُشير التوصيف بـ XRD، الذي اعتمدنا عليه أكثر، أنه يمكن اعتبار بعض قيم العوامل المأخوذة بعين الاعتبار مثل التركيز 10 g.l⁻¹TiO₂-7.5 g.l⁻¹ Al₂O₃، مقاس مسحوق 0.3 μm Al₂O₃ وكثافة التيار 3 A.dm⁻² كقيم العتبة (القيم الأفضل) لاستعمالها في تجارب أخرى للترسيب الكهربائي عندما يؤخذ بعين الاعتبار، مثلا، عامل درجة الحرارة أو العامل pH.

ملخص

تم تحضير طليبات مركبة مشتركة ثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ على عينات من الفولاذ اللين BS2 باستعمال تقنية الترسيب الكهربائي. تم هذا لمعرفة مدى تأثير الجسيمات الخاملة المدمجة TiO₂ و Al₂O₃ في قالب Ni على الخصائص الميكانيكية (مثل الصلادة) ومقاومة التآكل. غيرنا أثناء هذه التجارب ثلاثة عوامل: تركيز Al₂O₃، مقاس مسحوق Al₂O₃ وكثافة التيار. ثم تم توصيف الطليبات المحضرة باستعمال انعراج أشعة X (XRD)، طيف مشتت للطاقة (EDS) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ثم اختبار الصلادة المجهرية لـ Vickers. يُشير التوصيف بـ XRD، الذي اعتمدنا عليه أكثر، أنه يمكن اعتبار بعض قيم العوامل المأخوذة بعين الاعتبار مثل التركيز Al₂O₃ 7.5 g.l⁻¹-TiO₂ 10 g.l⁻¹، مقاس مسحوق Al₂O₃ 0.3 μm وكثافة التيار 3 A.dm⁻² كقيم العتبة (القيم الأفضل) لاستعمالها في تجارب أخرى للترسيب الكهربائي عندما يؤخذ بعين الاعتبار، مثلاً، عامل درجة الحرارة أو العامل pH.

الكلمات المفتاحية: الخواص الميكانيكية؛ مقاس الحبيبية؛ الترسيب الكهربائي؛ المركب الثلاثي؛ عامل التركيب

Abstract

Ni-TiO₂-Al₂O₃ ternary co-composite coatings were prepared on mild steel BS2 samples using electro-deposition technique. This was done to find out how the inert particles TiO₂ and Al₂O₃ embedded in the Ni matrix affected mechanical properties (such as hardness) and corrosion resistance. During these experiments we altered three parameters: Al₂O₃ concentration, Al₂O₃ powder size and current density. The coatings were then characterized using X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and a scanning electron microscope (SEM) and then a Vickers micro-hardness test. The characterization with XRD, which we relied on the most, indicates that some of the parameter values taken into consideration such as concentration 10 g.l⁻¹-TiO₂-7.5 g.l⁻¹ Al₂O₃, Al₂O₃ powder size 0.3 μm and current density 3 A.dm⁻² can be considered as threshold values (better values) to be used in other electro-deposition experiments when the temperature parameter or pH parameter is taken into account.

Keywords: Crystallite size; Electro-deposition; Ternary composite; Texture coefficient; mechanical properties

Résumé

Des revêtements co-composites ternaires Ni-TiO₂-Al₂O₃ ont été préparés sur des échantillons d'acier doux BS2 en utilisant la technique d'électrodéposition. Cela a été fait pour découvrir comment les particules inertes TiO₂ et Al₂O₃ incorporées dans la matrice Ni affectaient les propriétés mécaniques (telles que la micro-dureté) et la résistance à la corrosion. Au cours de ces expériences, nous avons changé trois paramètres: la concentration d'Al₂O₃, la taille de la poudre d'Al₂O₃ et la densité de courant. Les revêtements ont ensuite été caractérisés en utilisant la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et un microscope électronique à balayage (MEB) puis un test de micro-dureté Vickers. La caractérisation par XRD, sur laquelle nous nous sommes le plus appuyés, indique que certaines des valeurs paramètres prises en compte comme la concentration 10 g.l⁻¹TiO₂-7,5 g.l⁻¹ Al₂O₃, la taille de poudre Al₂O₃ 0,3 μm et la densité de courant 3 A.dm⁻² peuvent être considérées comme des valeurs seuils (meilleures valeurs) à utiliser dans d'autres expériences d'électrodéposition lorsque le paramètre de la température ou le paramètre de pH est pris en compte.

Mots clefs: Taille de grain; Electrodéposition; composite ternaire; coefficient de texture; propriétés mecaniques