

جامعة محمد خيضر بسكرة
العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة

فرع فيزياء

تخصص فيزياء مواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

قري حنان

قجوج إيمان

يوم: 24/06/2021

تحضير وسلوك تآكل الطلاء Ni والطلايات المركبة

$Ni-TiO_2-Al_2O_3$ الثلاثية

لجنة المناقشة:

مقرر	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مس أ	أوحباب نور الدين
رئيس	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح ب	زرمان سميرة
مناقش	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح ب	بن يحي نوال

السنة الجامعية: 2020-2021

إهداء

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى

الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد الذي جاء
بعد سنوات من الجد والدراسة والنجاح بفضلته تعالى مهداة

إلى الوالدين الكريمين اللذين عانينا لأجل تكويني وكانا لي سنداً بالدعاء طيلة مراحل دراستي
حفظهما الله وأدامهما نورا لدربي وأدامهما تاجا فوق راسي

إلى من بوجودهما أكتسب قوة ومحبة إلى من أفخر وأعتز بهما أخواي

محمد لمين و مروان

إلى روح جدي الطاهرة برباش عمار الذي كان بدوره يزاوّل مهنة التعليم

إلى اللواتي قاسمني مشواري الدراسي فكانتا لي نعم الصديقات ورفيقتا دربي

زينة و رانيا

إلى كل زميلائي في الشعبة وأخص بالذكر صديقتي ناصر أحلام

إلى كل من لم أذكرهم لأن مكانتهم تتعدى حدود هذه الورقة

إلى كل من ساهم في تعليمي من معلمين و أساتذة من الطور الأول إلى آخر مطاف بعد أن وفقنا

الله في مشوارنا الدراسي نتمنى أن يوفقنا في مشوارنا المهني إن شاء الله

والله ولي التوفيق

فجوج إيمان

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

((قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون))

صدق الله العظيم

أهدي هذا العمل المتواضع إلى "روح أبي الطاهرة" التي كانت مصدر المحبة والحنان كما أتمنى أن أكون من أعماله الطيبة التي لم تنقطع بعد وفاته متمنية من الله عز وجل أن يسكنه في أعلى درجات جناته.

إلى ملاكي في الحياة.. إلى معنى الحب والحنان والتفاني.. إلى بسمه الحياة وسر الوجود إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أعلى إنسان في الدنيا
أمي الغالية

إلى من بها أكبر وعليها أعتمد.. إلى من بوجودها أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها.. إلى من عرفت معها معنى الحياة
أختي ماجدة

إلى إخوتي ورفقا دربي الذين هونوا لي كل صعب ويسروا لي كل عسر
هشام وسمير

إلى كل العائلة من صغيرها إلى كبيرها

إلى الأخوات اللواتي لم تلهن أمي

صديقاتي الكرام إلهام أحلام حنان هند بشرى... إلى كل زميلاتي في الشعبة
إلى كل من لم أذكرهم لأن مكانتهم تتعدى حدود هذه الورقة

فري حنان

شكر

في البداية نحمد الله الذي أنعم علينا بالتوفيق، وأعاننا على إتمام هذا العمل راجين منه أن يكون هذا الإنجاز منفعة لغيرنا وبعد:

أجري هذا البحث في مخبر فيزياء بجامعة بسكرة تحت إشراف الأستاذ أوحباب نور الدين الذي نوجه له أسمى معاني التقدير والاحترام على إشرافه على هذا العمل وتوجيهاته ونصائحه القيمة

الشكر الجزيل للأستاذة بن يحي نوال أستاذ مساعد بجامعة بسكرة لقبولها رئاسة لجنة المناقشة. كما نشكر الأستاذة زرمان سميرة أستاذة محاضرة بجامعة بسكرة لقبولها مناقشة هذه الرسالة كمتحن.

ونتوجه 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

إلى كافة أساتذة قسم علوم المادة

الفهرس

1مقدمة عامة
2مراجع مقدمة عامة
الفصل الأول: مفاهيم أولية	
31.I مقدمة
32.I تعريف التآكل
33.I تفاعلات التآكل
44.I أشكال التآكل
51.4.I التآكل الموضعي
72.4.I التآكل بالنقر (الغرز)
75.I التآكل الكهروكيميائي
81.5.I كمون معدن بالنسبة للكهروليت
116.I الإستقطاب
111.6.I مفهوم الإستقطاب
112.6.I مختلف نماذج الإستقطاب
123.6.I تعيين شدة تيار التآكل
134.6.I تعيين شدة تيار التآكل بواسطة طريقة مقاومة الإستقطاب
137.I إستعمال قياسات المعاوقة
141.7.I الجانب النظري للمعاوقة
168.I الطليبات السطحية
161.8.I عموميات
162.8.I الرواسب الفيزيائية لطور بخار (PVD)
163.8.I الرواسب الكيميائية لطور بخار (CVD)
174.8.I الطلاء بالرش الحراري

17 9.I عموميات حول الترسيب الكهربائي.
17 1.9.I تعريف الترسيب الكهربائي.
17 2.9.I آلية الترسيب الكهربائي.
17 3.9.I العوامل التي تتحكم في الترسيب الكهربائي.
18 10.I الترسيب الكهربائي $Ni - TiO_2 - Al_2O_3$.
20 1.10.I الترسيب الكهربائي للنكل
20 2.10.I خصائص فيزيائية - كيميائية والكهروكيميائية للنكل
20 3.10.I خصائص جسيمات نانوية صلبة مضافة
21 11.I عموميات حول المواد المركبة
22 1.11.I المواد المركبة
22 2.11.I خصائص المواد المركبة
22 12.I عموميات حول الصلادة
23 1.12.I الصلادة
23 2.12.I تأثير التقسية على الصلادة
26 13.I إنعراج أشعة X
29 مراجع الفصل الأول
..... الفصل الثاني: الطرق التجريبية	
31 1.II مقدمة
31 2.II تحضير السطح
31 1.2.II الصقل
32 2.2.II تنظيف السطوح
32 1.2.2.II إزالة الشحم
33 2.2.2.II القشر (التعرية)
34 3.2.II نظرية الترسيب المشترك
34 3.II الجانب العملي
35 1.3.II تحضير الركيزة

35الصقل الميكانيكي.1.1.3.II
36إزالة الشحوم كهربائيا.2.1.3.II
36التعرية الكيميائية (الكشط الكيميائي).3.1.3.II
36الشطف والتجفيف.4.1.3.II
36تحضير الحمامات المستخدمة.3.2.II
36حمام النيكل النقي.1.3.2 .II
37حمام المركب Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ .2.3.2.II
38التركيب التجريبي للترسيب الكهربائي.3.3.II
39التوصيف.4.3.II
39إنعراج الأشعة السينية (X- ray diffraction :XRD).1.4.3.II
40 scanning electron microscopy (SEM) المجهر الإلكتروني الماسح.2.4.3.II
41 (energy dispersive spectroscopy :EDS) مطيافية الطاقة المشتتة.3.4.3.II
41مطيافية الممانعة الكهروكيميائية.4.4.3.II
43إختبار الصلادة المجهرية.5.4.3.II
44مراجع الفصل الثاني.

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

45مقدمة.1.III
45 تأثير مقاس حبيبات مسحوق Al ₂ O ₃ (تركيزه 5 g.l ⁻¹) على طليبات المركبات المشتركة Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂
45تحليل DRX.1.2.III
46 معامل التركيب النسبي (RTC).1.1.2.III
47مقاس الحبيبات (D).2.1.2.III
47 كثافة الإنخلاعات (ρ) والتشوه (ε).3.1.2.III
48الصلادة.2.2.III
50تحليل EDS.3.2.III

51 الإختبارات الكهروكيميائية. 4.2.III
53 (EIS) المعاوقة 5.2.III
55 تأثير الإضافات (SDS و SDS + bd) على طليبات المركبات المشتركة $Ni-10 g.l^{-1}$ 3.III
 (مقاس مسحوق Al_2O_3 $0.04 \mu m$) $TiO_2-5 g.l^{-1}$ Al_2O_3
55 تحليل DRX 1.3.III
56 معامل التركيب النسبي (RTC) 1.1.3.III
56 (D) مقاس الحبيبات 2.1.3.III
57 كثافة الإنخلاعات (ρ) والتشوه (ϵ) والصلادة المجهرية (Hv) 3.1.3.III
59 تحليل EDS 2.3.III
61 الإختبارات الكهروكيميائية. 3.3.III
63 الإختبارات الكهروكيميائية. 3.3.III
65 مراجع الفصل الثالث
66 خلاصة عامة
67 ملخص
67 Abstract
68 Résumé

قائمة الأشكال

الفصل الأول

4	الشكل (1.I) رسم تخطيطي للتآكل
4	الشكل (2.I) مخطط أشكال التآكل
5	الشكل (3.I) تآكل حد حبيبية
5	الشكل (4.I) خلايا الأكسدة (تآكل موضعي يسمى تآكلا صدعيا)
6	الشكل (5.I) فولاذ مغلفن (مقطع عرضي)
6	الشكل (6.I) صفيح (مقطع عرضي)
7	الشكل (7.I) خلايا إجهاد
7	الشكل (8.I) خلايا غلفانية (خليط Al - Si)
8	الشكل (9.I) تآكل تقري (تخطيطي)
9	الشكل (10.I) معدن مغموس في كهروليت: تشكل الطبقة المضاعفة
9	الشكل (11.I) بنية الطبقة المضاعفة
10	الشكل (12.I) مخطط لمسرى كلوريد الزئبق المشبع (E.C.S)
12	الشكل (13.I) تعيين شدة تيار التآكل
14	الشكل (14.I) دائرة RC هجينة تحوي مكثفا، مقاومة موازية ومقاومة على التسلسل. (b) رسم نظري لمخطط ممانعة
24	الشكل (15.I) التقسية بحد الحبيبية
25	الشكل (16.I) آلية القص الراسب بالإنخلاع
25	الشكل (17.I) آلية إلتفاف إنخلاع حول الراسب
27	الشكل (18.I) إنعراج أشعة X بواسطة مستويات من الذرات (A - A' و B - B')
28	الشكل (19.I) رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية X

الفصل الثاني

- 34 الشكل (1.II) تركيب أجهزة الترسيب الكهربائي
- 39 الشكل (2.II) رسم تخطيطي لآلية الترسيب المشترك لمركب الثلاثي Ni-TiO₂-Al₂O₃
- 40 الشكل (3.II) جهاز إنعراج الأشعة X
- 41 الشكل (4.II) المجهر الإلكتروني الماسح (TESCAN VIGA3)
- 42 الشكل (5.II) خلية جهاز GAMRY

الفصل الثالث

- 46 الشكل (1.III) (a) مخططات XRD للطليبات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ المحضرة من حمامات كهروليتيية تحوي TiO₂ 10 g.l⁻¹ ومساحيق من الـ Al₂O₃ بأقطار مختلفة (1, 0.3, 0.04 μm) (b) شدات القمم لـ Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂ بدلالة الأقطار المختلفة لمساحيق الـ Al₂O₃
- 50 الشكل (2.III) التحليل الطيفي بتشتت الطاقة لتركيبات كيميائية للطليبات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ عند المقاسات المختلفة لحبيبات مسحوق الـ Al₂O₃ (a) 5 g.l⁻¹ Al₂O₃(0.04 μm), (b) 5 g.l⁻¹ Al₂O₃(0.3 μm), (c) 5 g.l⁻¹ Al₂O₃(1 μm)
- 51 الشكل (3.III) تغيرات النسب الوزنية لكل من TiO₂ و Al₂O₃ بدلالة أقطار مساحيق Al₂O₃
- 51 الشكل (4.III) صور ميتالوغرافية للطلاء المركب الثلاثي Ni-TiO₂-Al₂O₃ تم أخذها بالمجهر الضوئي 2000× مع إختلاف حجم المسحوق Al₂O₃
- 52 الشكل (5.III) مخطط الكمون الديناميكي مقارن لـ BS2 والطلاء الثلاثي المشترك Ni-TiO₂-Al₂O₃ عند المقاسات المختلفة لحبيبات مسحوق الـ Al₂O₃
- 53 الشكل (6.III) (a) طويلة Z بدلالة التواتر، (b) الطور بدلالة التواتر، (c) بيانات Nyquist، و (d) نموذج الدارة الكهربائية المكافئة من أجل محاكات EIS للطليبات.
- 56 الشكل (7.III) (a) مخططات XRD لطليبات المركبات المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ محضرة من حمامات كهروليتيية تحوي (0.04 μm) Al₂O₃ 5 g.l⁻¹ TiO₂-10 g.l⁻¹ بدون إضافات و بوجود الإضافات SDS و bd + SDS، (b) شدات القمم لـ Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ (0.04 μm) في وجود و غياب الإضافات.
- 59 الشكل (8.III) التحليل الطيفي بتشتت الطاقة لتركيبات كيميائية للطليبات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ في وجود و غياب الإضافات SDS و bd + SDS.

- 60 الشكل (9.III) تغيرات النسب الوزنية لكل من TiO_2 و Al_2O_3 للطلاءات في وجود وغياب الإضافات
- 61 الشكل (10.III) صور ميتالوغرافية سطح الطلاءات المركبة تم أخذها بالمجهر الضوئي $\times 2000$ للطلاءات ($0.04 \mu m$) Ni-TiO₂-Al₂O₃ في وجود الإضافات و غيابها.
- 62 الشكل (11.III) منحنيات الإستقطاب من أجل BS2 والعينات الثلاث عينات عند درجة حرارة الغرفة
- 63 الشكل (12.III) (a) طويلة Z بدلالة التواتر، (b) الطور بدلالة التواتر، (c) بيانات Nyquist، و (d) نموذج الدارة الكهربائية المكافئة من أجل محاكات EIS للطلاءات في وجود و غياب الإضافات SDS و .bd

قائمة الجداول

الفصل الثاني

- 35 **الجدول (1.II)** نسب مكونات الركيزة BS2
- 35 **الجدول (2.II)** بعض الخواص الميكانيكية للركيزة
- 36 **الجدول (3.II)** مكونات وتركيزات حمام النيكل النقي
- 38 **الجدول (4.II)** سلسلة التجارب المنجزة لحمام المركبات Ni-TiO₂- Al₂O₃

الفصل الثالث

- 47 **الجدول (1.III)** تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al₂O₃ المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂ على RTC الطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃
- 47 **الجدول (2.III)** تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al₂O₃ المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂ على مقاس حبيبات الطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃
- 48 **الجدول (3.III)** تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al₂O₃ المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂ على كثافة الإنخلاء والتشوه للطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂- Al₂O₃
- 49 **الجدول (4.III)** تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al₂O₃ المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂ على الصلادة المجهرية للطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃
- 50 **الجدول (5.III)** مقارنة كثافة الإنخلاع المتوسطة والصلادة المتوسطة مع إختلاف مقاس حبيبات المسحوق Al₂O₃
- 50 **الجدول (6.III)** تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al₂O₃ المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂ على النسبة الوزنية لكل من TiO₂ و Al₂O₃ للطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃
- 52 **الجدول (7.III)** I(μA) و E_{corr} (mV) محسوبة من منحنيات الكمون الديناميكي للإستقطاب

- 55 **الجدول (8.III)** قيم عناصر الدارة الكهربائية المكافئة الذي تم استخدامه للمحاكات للطلايات بمقاسات الألمين المختلفة باختبارات في المحلول EIS الألمين المختلفة باختبارات في المحلول NaCl 3.5 %
- 57 **الجدول (9.III)** تأثير الإضافات SDS و SDS + bd في الحمام الكهروليتي الذي يحوي على Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 - 5 $g.l^{-1}$ Al_2O_3 (0.04 μm) على RTC
- 57 **الجدول (10.III)** تأثير الإضافات SDS و SDS + bd إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي على مقاس حبيبات الطليات Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 - 5 $g.l^{-1}$ Al_2O_3 (0.04 μm)
- 58 **الجدول (11.III)** تأثير الإضافات SDS و SDS + bd إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي على كثافة الانخلاع والتشوه لحبيبات الطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ (0.04 μm)
- 59 **الجدول (12.III)** تأثير الإضافات SDS و SDS + bd إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي على صلادة وكثافة الإنخلاعات لطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ (0.04 μm)
- 59 **الجدول (13.III)** مقارنة الصلادة النظرية المتوسطة (المحسوبة) والصلادة المقاسة تجريبيا
- 60 **الجدول (14.III)** تأثير الإضافات SDS و SDS + bd إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 - 5 $g.l^{-1}$ Al_2O_3 (0.04 μm) على النسبة الوزنية لكل من TiO_2 و Al_2O_3 للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃
- 62 **الجدول (15.III)** معطيات الإستقطاب الكهروكيميائي للركيزة العارية BS2 والعينات الثلاث
- 64 **الجدول (16.III)** قيم عناصر الدارة الكهربائية المكافئة الذي تم استخدامه للمحاكات للطلايات مع الإضافات باختبارات في المحلول EIS الألمين المختلفة باختبارات في المحلول NaCl 3.5 %

مقدمة عامة

مقدمة عامة

التآكل هو عبارة عن تلف المادة بواسطة التفاعل الكيميائي والكهروكيميائي مع الوسط المحيط بها الذي يكون في حالة تلامس مباشر معها سواء كان هذا الوسط الهواء الجوي او محيط كيميائي آخر وفي أي درجة حرارة كانت. التآكل يحدث في جميع انواع المعادن وإن تأثير الجسيمات الصلبة للوسط المتحرك السائل على المعدن تكون كبيرة وإن الحركة المستمرة لهذه الجسيمات تعمل على إزاحة الطبقة البيئية الواقية من نواتج التآكل الموجودة بين السائل والمعدن. يكون التآكل طبقة صدأ على سطح المعدن تكون مسامية في أغلب الاحيان تؤدي الى إضعاف المعدن وتقليل متانته وسمكه ويخلق حفرا ومن ثم ثقب تؤدي الى التلف. تعددت أشكال التآكل وزادت انواعه مع التقدم التكنولوجي والنمو السريع في أشكال المعدات والمكانن ووضعها في تماس مع مواد كيميائية وتحت ظروف تشغيلية مختلفة إضافة الى زيادة تلوث البيئة والوسط الخارجي. يمكن تقسيم خسائر التآكل الى مباشرة وهي خسائر كلفة المادة المتآكلة وتكاليف الصيانة والاستبدال، وخسائر غير مباشرة وهي خسائر الانهيار والتلف واحتمال الخسارة في الارواح. وتقدر ما تصرفه الصناعة النفطية في العالم بـ 3000 مليون دولار امريكي يوميا لحماية المعدات من التآكل وتبلغ المبيعات السنوية للأصباغ لحماية المعدن من التآكل حوالي 3000 مليون دولار امريكي [1].

إن مكافحة تآكل المواد والهياكل تعتمد على تنفيذ معالجات السطح. في السنوات الأخيرة، تم استخدام الطلاء الكهربائي أكثر فأكثر لأن له مزايا معينة. إنه أكثر اقتصادا من حيث المواد والمعدات؛ كما أنه سهل الاستخدام ويسمح بإنتاج الأسطح الكبيرة بأشكال هندسية معقدة. وأيضا تقنية قابلة للتكيف مع الصناعة تمت دراسة الطلاء الكهربائي للمعادن على ركائز مختلفة منها الفولاذ لأنه يستخدم على نطاق واسع في الصناعة، فهو حساس لأنواع مختلفة من التآكل (التآكل المنتظم، التآكل الغلفاني، التآكل الحبيبي، التآكل بين الخلايا الحبيبية ... إلخ).

في التاريخ الطويل للهندسة، يعد الترسيب الكهربائي عملية كهربائية كيميائية قديمة تستخدم لتعديل سطح الفولاذ. إنها طريقة تكنولوجية فريدة من نوعها لتصنيع طليبات الجسيمات النانوية المحسنة للغاية. يتطلب استخدامًا أقل تكلفة في الإنتاج، معدل ترسيب سريع، انخفاض الطاقة المستحثة، سهولة التعامل مع الأشكال الهندسية المعقدة، سهولة الوصول إلى الصيانة الروتينية والتحكم في نظام التشغيل الداخلي والخارجي [2-3].

يتم استخدام الطليبات القائمة على المركبات بشكل تدريجي وتتراوح التطبيقات من التصنيع إلى الحماية من التآكل والصلادة ومقاومة التآكل وبيئات درجات الحرارة المرتفعة والعديد من مركبات السيراميك هذه تمتلك مصفوفات روابط ممتازة مع العديد من جسيمات الطلاء الوظيفية مثل $Zn-ZrO_2$ و $Ni-SiC$ و $Ni-ZrO_2$ و $Ni-Al_2O_3$ إلخ... [4]، تيار النبض (PC) والتيار المباشر (DC) يعني أنه يمكن من خلالها إجراء الترسيب الكهربائي للطلاء المركب [5].

في الترسيب الكهربائي، يتم استخدام الإضافات غير العضوية أو العضوية من أجل تغيير شروط التبلور الكهربائي وخصائص الرواسب الكهروكيميائية، التي تسمح بالحصول على رواسب مستوية (مسطحة) ولامعة، والبعض الآخر يقلل التوتر السطحي في السطح البيئي المعدن - المحلول ومن بين هذه الإضافات sodium dodecyl sulfate (SDS) و 2-butyn-1,4-diol (bd).

وعليه فإن بحثنا يهدف إلى إعداد وتوصيف الطليبات المركبة المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ بتقنية الترسيب الكهربائي فوق قطعة فولاذ لين (BS2) وتحديد تأثير مقاس حجم حبيبات Al_2O_3 والإضافات SDS و bd على الخصائص الميكانيكية كالصلادة والمقاومة للتآكل لهذه الطليبات، حيث تم استخدام أساليب للتوصيف منها انعراج أشعة x، المجهر الإلكتروني الماسح، اختبار الصلادة واختبار التآكل.

ينقسم هذا العمل إلى ثلاث فصول، حيث سنتناول في:

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

[1] د.سامر عبد الكاظم صبيح الساعدي، استخدام الطلاءات المترابكة لتنشيط التآكل الكيميائي في الخزانات المعدنية النفطية، مجلة البحوث والدراسات النفطية، العدد 26، 2020-03.

[4] هاشم عباس، التطورات في تقانة المواد المركبة النانوية، ترجمة المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر- تونس: المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، إدارة العلوم والبحث العلمي، ، 2016 ص 165.

[2] Fayomi O. S. I., Joseph O. O., Mubiayi M. P, Durodola B. M. and Gabriel O."Microstructural evolution and characterization of super-induced MgO composite on zinc-rich coatings." Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences 3 (1) (2016): 1-9.

[3] Byk T. V., Gaevskaya T. V., and Tsybul'skaya L. S. "Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings." Surface and coatings technology 202(24) (2008): 5817-5823.

[5] Chandrasekar, M.S., and Malathy Pushpavanam. "Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications." Electrochimica Acta 53(8) (2008): 3313-3322.

الفصل الأول:

مفاهيم أولية

1.I مقدمة

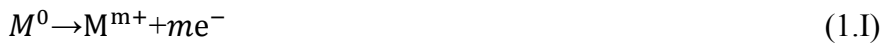
يؤثر التآكل على جميع المعادن. ينتج عن التفاعلات الفيزيائية والكيميائية بين المادة وبيئتها التي تؤدي إلى تعديلات في خصائص المعدن غالبا ما يصاحبها تدهور وظيفي للأخير (تغيير خواصها الميكانيكية والكهربائية والبصرية والجمالية). تتميز المعادن عن المواد الأخرى بمجموعة من الخصائص المفيدة: ليونة جيدة، قوة شد عالية، مقاومة درجات الحرارة العالية، موصلية كهربائية وحرارية عالية، سهولة كبيرة في المعالجة. الآلات والأجهزة الدقيقة ووسائل النقل ومحطات الطاقة والمنشآت الأخرى مصنوعة من المعدن. تحتوي المكونات الإلكترونية أيضا على العديد من العناصر المعدنية التي توفر التوصيلات. ومع ذلك، فإن متانة الأجسام المعدنية تعتمد بشكل أساسي على مقاومتها للتآكل والتآكل. وفقا لديناميكا الحرارة، فإن المعادن ليست مستقرة عند ملامستها للهواء والماء، مع إستثناءات قليلة. ولهذا يجب إستخدام تقنيات الحماية المناسبة (معالجة السطح، الحماية الكهروكيميائية،... إلخ). في هذا الفصل سنكشف عن ما يخص التآكل وأنواعه بالإضافة إلى أنواع الترسيب، كما سوف نتكلم حول الصلادة وإنعراج الأشعة X.

2.I تعريف التآكل

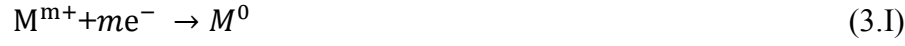
يوصف التآكل بأنه الإتلاف للمادة ويكون عادة في المعادن وذلك بالتفاعل الكيميائي مع الوسط المحيط، وللتآكل أشكال ومستويات مختلفة تتراوح بين التغيير البسيط على سطح المعدن إلى فقدان الكلي للخواص الميكانيكية للمعدن. كما يعرف على أنه تفاعل سطحي غير عكوس في الشروط العادية، يحدث عند السطح الفاصل له مع الوسط المحيط به مؤديا بذلك إلى تلفه وإنحلاله، أما كيميائيا فيعتبر هذا التفاعل عبارة عن تفاعل أكسدة - إرجاع حيث تحدث عملية الأكسدة على مستوى المعدن، أما عملية الإرجاع فتحدث لأحد مكونات الوسط الملامس له [1].

3.I تفاعلات التآكل

التآكل هو عملية تلف تدريجي (**deterioration**) لسطح المعادن والمواد ذات الصلة. يحدث التغيير بواسطة المعدن، M فاقتدا الإلكترونات ويصبح أيونا موجبا:



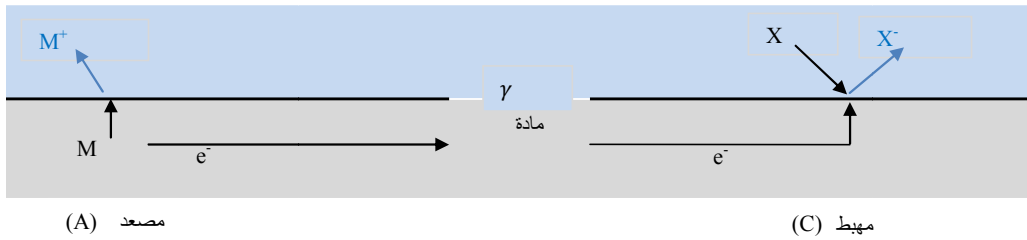
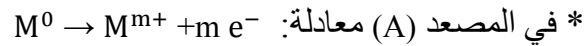
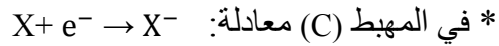
لإستمرار التفاعل يجب إزالة كل من الإلكترونات وأيونات المعادن (وإلا يصبح التفاعل العكسي مهما ويتحقق التوازن). تُكتسب الإلكترونات بواسطة عنصر غير معدني N أو أيونات معدنية أخرى M^+



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

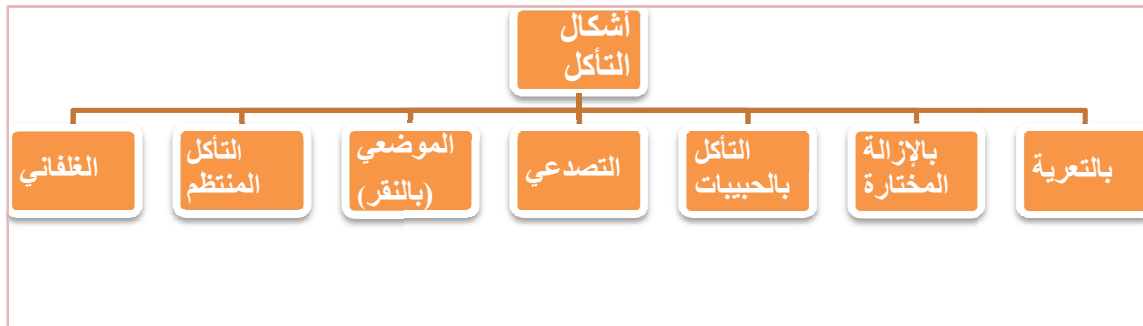
يسمى موقع تفاعل فقدان إلكترون (تأكسد) الأنود (المصعد)،

أما موقع تفاعل إكتساب إلكترون (إرجاع) يسمى الكاثود (المهبط).



الشكل (1.I) رسم تخطيطي للتآكل

4.I أشكال التآكل



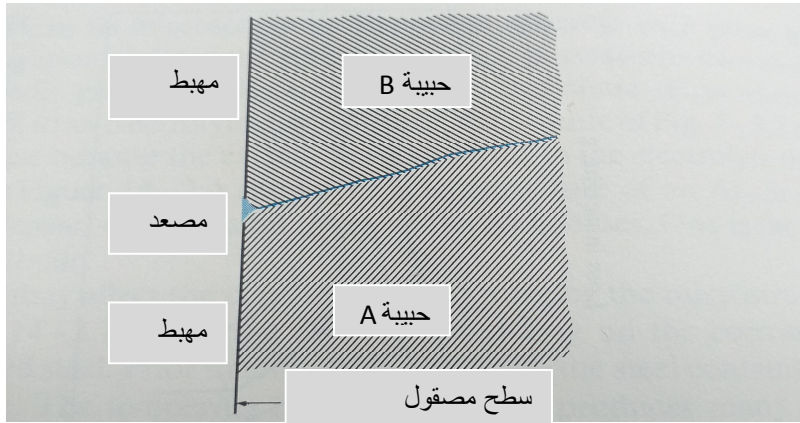
الشكل (2.I) مخطط أشكال التآكل

1.4.I التآكل الموضعي

للتآكل الموضعي عدة أشكال نذكر منها ما يلي [2]:

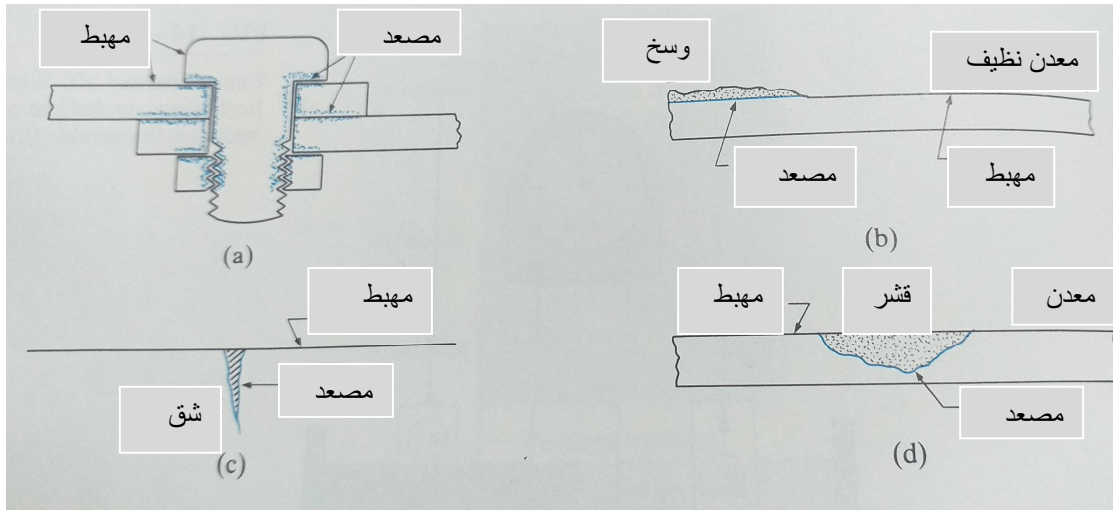
نادرا ما يتقدم التآكل بشكل منتظم في سطح معدن. بالأحرى، يُؤثر موضعيا. يرجع هذا السلوك المحلي جزئياً إلى المصاعد والمهابط ذات الأحجام المجهرية في ما يبدو أنه مادة متجانسة. مثلا، حد الحبيبية مصعدي للحبيبية المناسبة الشكل (3.I).

على نفس المنوال، تُشكل الكريبيدات والفريت أزواجا مجهرية مصعد - مهبط داخل منتج فولاذ منتظم.



الشكل (3.I) تآكل حد حبيبية. حدود الحبيبات هي بمثابة المصعد لأن لذرات الحد طاقة أعلى.

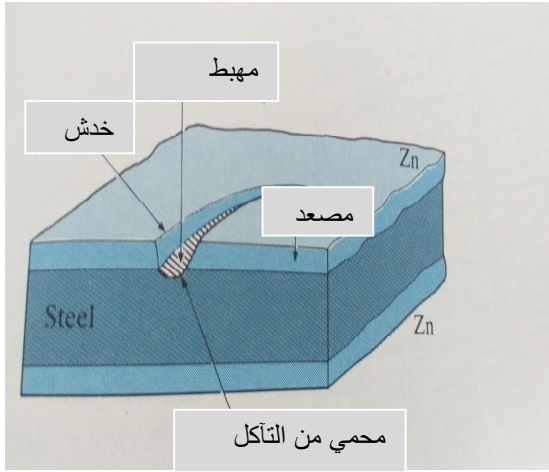
تُوضح الأمثلة المعطاة في الشكل (4.I) أيضا تآكلا موضعيا، لأن خلية التأكسد تطور مصعدها في المناطق التي لا يمكن لـ O_2 أن يبلغها. في هذه الحالة، تسمى تآكلا صدعيا.



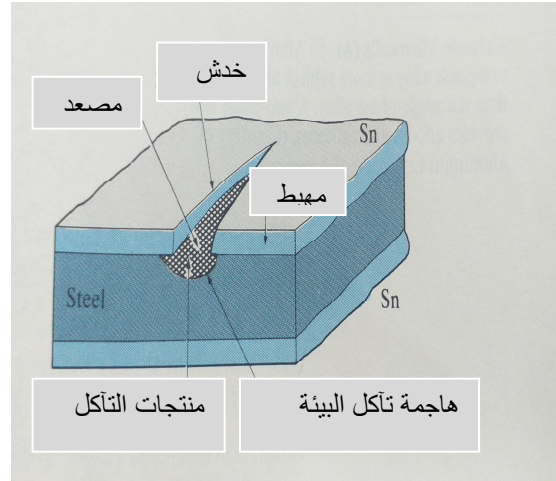
الشكل (4.I) خلايا الأكسدة (تآكل موضعي يسمى تآكلا صدعيا). مواقع لا يمكن بلوغها بتركيزات أكسجين منخفضة تُصبح مصعدية. تنشأ هذه الحالة لأن حركية الإلكترونات وشوارد المعدن أكبر من تلك للأوكسجين أو شوارد الأوكسجين.

يمكن تصنيف أزواج التآكل، تسمى خلايا غلفانية (مثلا الشكل (8.I))، إلى ثلاث مجموعات مختلفة: خلايا تركيب، خلايا إجهاد، وخلايا تركيز.

✚ خلايا تركيب يمكن أن تؤسس بأي معدنين غير مماثلين. في كل حالة، المعدن الأخفض في السلاسل الكهربائية يعمل كالمصعد. مثلا، الفولاذ المغلفن الشكل (5.I). عكسا، عندما تُثقب طبقة السطح، يصبح القصدير مهبطا بالنسبة للحديد الذي يعمل كالمصعد الشكل (6.I).



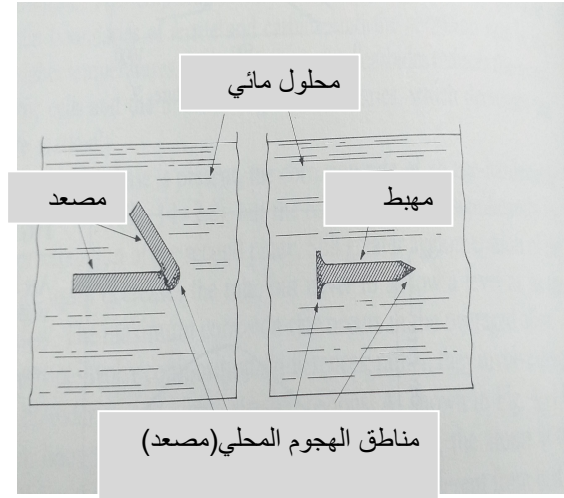
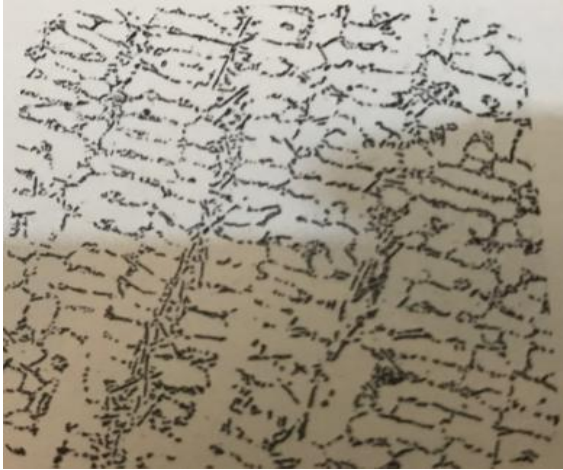
الشكل (5.I) فولاذ مغلفن (مقطع عرضي). Zn يعمل كالمصعد؛ حديد الفولاذ يعمل كالمهيط. وبالتالي، الحديد محمي حتى ولو أنه معروض أين تم كشط الزنك.



الشكل (6.I) صفيح (مقطع عرضي). يحمي القصدير الحديد عندما تكون الطلية مستمرة. عندما تتكسر الطلية، يصبح حديد الفولاذ مصعدا ويتعرض لتآكل مسرع.

✚ خلايا إجهاد لا تستخدم الفروق التركيبية؛ بالأحرى، تستخدم الإنخلاعات، حدود الحبيبات ومناطق مجهددة للغاية. كما هو موضح في الشكل (3.I) أين تم تنميش حدود الحبيبات (أي تآكلت)، الذرات عند الحدود بين الحبيبات لها كمون مسرى مختلف عن ذلك الذي للذرات داخل الحبيبات؛ هكذا نشأ مصعد ومهيط. يمكن اعتبار أن منطقة حد الحبيبة مجهددة، لأن الذرات ليست في مواضعها الإترانية بطاقة أخفض.

تأثير الإجهاد الداخلي على تآكل أيضا واضح بعد تطريق معدن الشكل (7.I)



الشكل (8.I) خلايا غلفانية (خليط Al - Si). أي خليط بطورين أكثر عرضة للتآكل من خليط بطور واحد. يوفر الخليط بطورين مصاعد ومهابط.

الشكل (7.I) خلايا إجهاد. في هذين المثالين لحالة التطريق، تكون المصاعد في المساحات المطرقة بشكل أعلى بكثير. كمون مسرى لمعدن مشوه مصعدي أكثر من ذلك الذي لمعدن ملدن.

✚ خلايا تركيز تنشأ عن فروق في تراكيب الكهروليت. مسرى في كهروليت مخفف مصعدي مقارنة بنفس المسرى في كهروليت مركز (حسب معادلة Nernst).
يتغير الكمون الحقيقي مع التركيز ودرجة الحرارة حسب علاقة Nernst

$$\phi = \phi_{298^\circ} + \left(\frac{kT}{n}\right) (\ln C) \quad (4. I)$$

أين ϕ_{298° هو كمون السرى المعياري عند 298 K (25 °C). يُعبر عن التركيز C بـ moles per liter (i.e. molar). $k = 86.1 \times 10^{-6} \text{ eV/K}$ ، n عدد الالكترونات المحررة لكل ذرة.

2.4.I التآكل بالنقر (الغرز)

إن التآكل بالنقر هو على الأرجح الأكثر كلفة من أي نوع آخر من أنواع التآكل، وذلك بسبب صعوبة التنبؤ به قبل حدوثه وتعذر قياسه، وإختلاف عمق النقرات إلا في المراحل المتقدمة منه. وهو نوع آخر من التآكل المحلي الذي يظهر على سطح المعدن على شكل ثقب ضيقة، التي بإمكانها أن تتطور بسرعة في العمق. أصل الغرز مرتبط بوجود عدم التجانس الذي على السطح بسبب تشكيل أبيال (أعمدة) محلية كلما كانت عملية التنقية متقدمة كلما إنخفضت كثافة الغرز في حالة المواد القابلة للسلبية، تنتج الغرز عن عيوب في الفلم السلبي، التي تسبب التعرية المحلية للمعدن أو الخليط. حيث تنتج لدينا عمودا بين المعدن المكشوف الذي يلعب دور المصعد، والمعدن السلبي الذي يكون المهبط.

مصدر عيوب الشريط السلبى هو وجود مواد دخيلة. وقد تبدأ الغرزة بعيب سطح موضعي مثل الخدش أو إختلاف طفيف في التركيب.

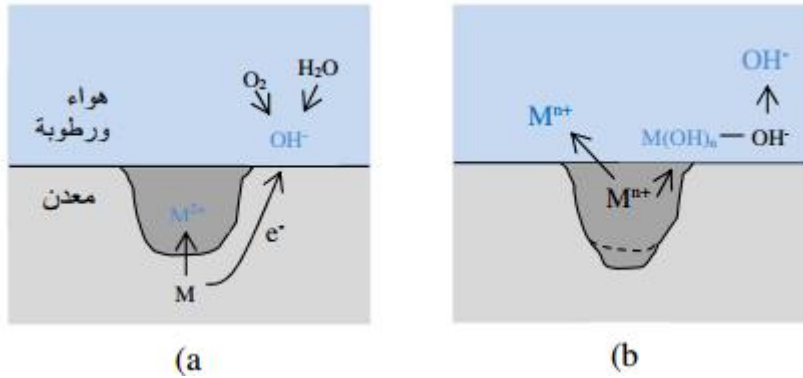
يتبع إنتشار الغرز طريقة كهروكيميائية، الجزء المكشوف هو مقر الأكسدة [3].



وعلى بقية السطح يحدث تفاعل الإرجاع مثلا :



بحضور الأكسجين أو شوارد حديدية مثلا



الشكل (9.I) تآكل تقري (تخطيطي).

5.I التآكل الكهروكيميائي

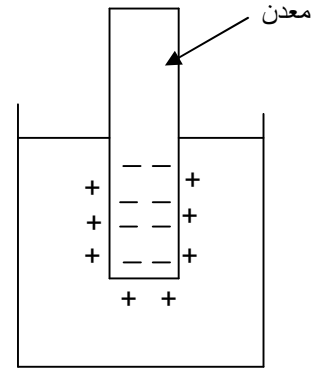
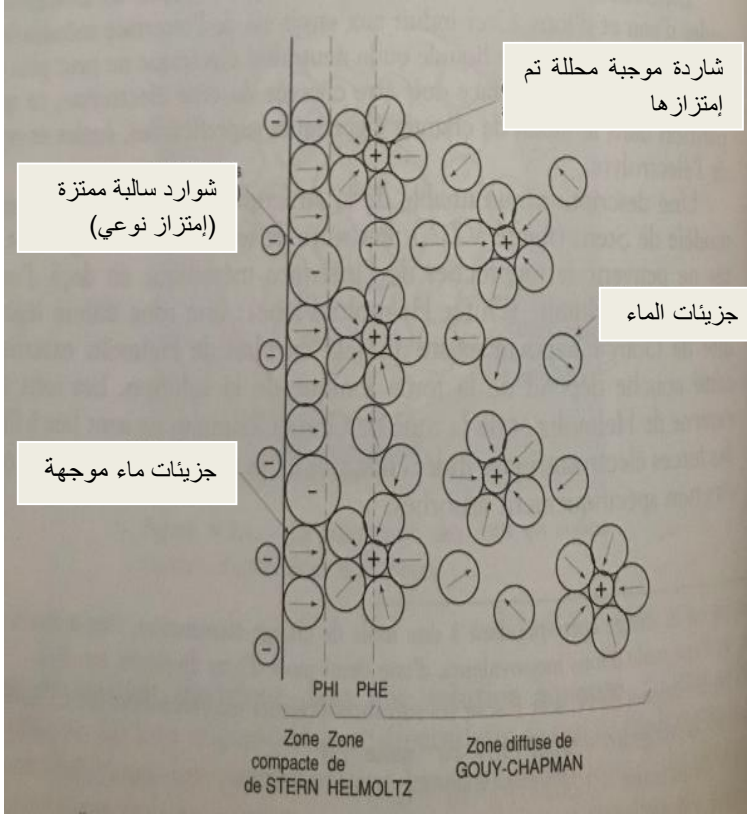
يظهر عندما يوجد تباين (لا تجانس) في المعدن أو في الكاشف، إذن يتشكل عمود ويمر تيار من المصعد عبر الكاشف نحو المهبط وبالتالي المصعد مُهاجم [4].

1.5.I كمون معدن بالنسبة للكهروليت

نفرض أن معدنا M، تكافؤه n لا يحوي أي تباين فيزيائي أو كيميائي، وبغمسه في الكهروليت تمر شوارد M^{n+} إلى المحلول بينما تظهر شوارد سالبة في المعدن



يتشكل عند السطح البيني للمعدن- محلول طبقتان كهربائيتان بإشارة متعاكسة تسمى طبقة مضاعفة الشكل (10.I)، وهذا يتمثل ضمنى أن مستوي Helmholtz الداخلي يقع على سطح المعدن.



الشكل (10.I) معدن مغموس في كهروليت: تشكل الطبقة المضاعفة.

الشكل (11.I) بنية الطبقة المضاعفة [4].

يبين الشكل (11.I) حسب نموذج الطبقة المضاعفة لـ Helmholtz:

± منطقة بين المعدن والمستوي الداخلي تسمى منطقة التلامس حيث سمكها لا يتعدى

بعض أعشار nm

± منطقة بين مستويي Helmholtz الداخلي والخارجي تسمى منطقة Helmholtz حيث

سمكها من رتبة nm

± منطقة مبعثرة Gouy-Chapman

إن إنتقال شوارد M^{n+} إلى محلول محدود بفترة زمنية، لأن مغادرة هذه الشوارد تتعلق بتغلبها على تنافر الشوارد التي توجد من قبل في المحلول، وتجاذب الإلكترونات الإضافية التي تشحن المعدن سلباً. إن كمون المعدن بالنسبة للمحلول يؤول إذن نحو قيمة مستقرة تسمى كمون المسرى.

✚ كمون الاتزان

هو كمون معدن بالنسبة لمحلول لأحد أملاحه. هو ميزة المعدن. تسمح الترموديناميكا بحسابه وذلك بإستعمال علاقة كمون Nernst.

* إن التفاعل الكهروكيميائي هو تفاعل إنحلال أو ترسيب بين معدن ومحلول لأحد أملاحه.

* إن كمون Nernst هو كمون مسرى معدني معزول عندما يغمس في محلول مائي لأحد أملاحه وعند بلوغ الإتزان بين المعدن والمحلول.

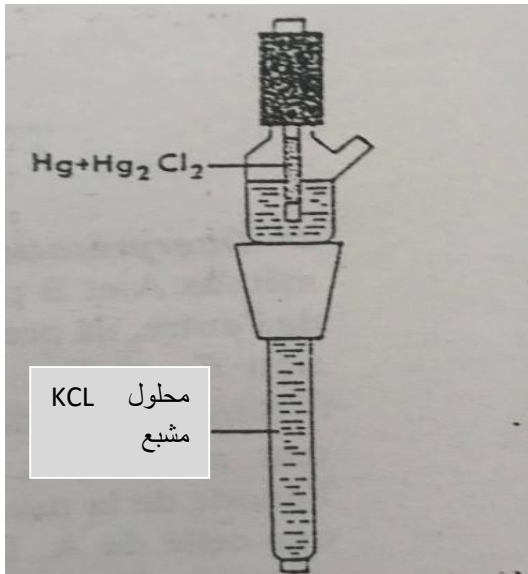
* في الحقيقة، الذرة على سطح المعدن هي شاردة إحتلت بئرها الطاقوي الذاتي، حيث إستقرت في هذا الموضع بواسطة غاز الإلكترونات الحرة للمعدن. كذلك تحتل الشوارد M^{n+} في المحلول المائي بئرا طاقويا.

✚ مسرى مرجعي

عمليا من المستحيل قياس مباشرة كمون الإتزان الذي يحدث بين معدن ومحلول لأحد من أملاحه لأن المحبس الذي يغمس في الكهروليت للقيام بمثل هذا القياس سيكون أيضا محل تفاعل كهروكيميائي. نحاط من هذه الصعوبة بإستعمال خلية قياس من نصفي عمودين أحدهما مكون من معدن الدراسة والآخر من مسرى مرجعي. الذي تتم بالنسبة له كل القياسات هو مسرى غير قابل للإستقطاب.

هناك أنواع مختلفة من المسارى المرجعية منها مثلا مسرى الهيدروجين ومسرى كلوريد الزئبق (Calomel) وهو الأكثر إستعمالا في المخابر بسبب الإنتاجية الجيدة والإستعمال السهل. يتكون من

السلسلة $Hg - Hg_2Cl_2 - KCl$ (محلول)



يتم إستعمال عموما محلولا من KCl مشبع أو نظامي. يمثل الشكل (12.I) رسم تخطيطي لمسرى من كلوريد الزئبق المشبع (E.C.S).

الشكل (12.I) مخطط لمسرى كلوريد الزئبق المشبع (E.C.S).

6.I الإستقطاب

1.6.I مفهوم الإستقطاب

إنزياح كمون مسرى عن قيمة الإتزان يسمى إستقطاباً، ومقدار هذا الإستقطاب هو كمون زائد (surtension)، ويرمز له عادة بـ η . يمكن القول أن الإستقطاب هي التغير بين كمون المسرى في وجود التيار والكمون في غياب التيار ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\eta = E - E_{i=0} \quad (9.I)$$

ويعرف الكمون الزائد η على أنه:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (10.I)$$

أين E_{eq} هو كمون الإتزان.

2.6.I مختلف نماذج الإستقطاب

توجد ثلاثة نماذج أساسية للإستقطاب: إستقطاب المقاومة، إستقطاب التركيز وإستقطاب التنشيط. والذي نتكلم عنه بشكل مختصر.

❖ إستقطاب التنشيط

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

تعطي علاقة Tafel

$$\eta = a + b \log I \quad (12.I)$$

η : كمون زائد

I : الشدة المتغيرة للتيار المفروض

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

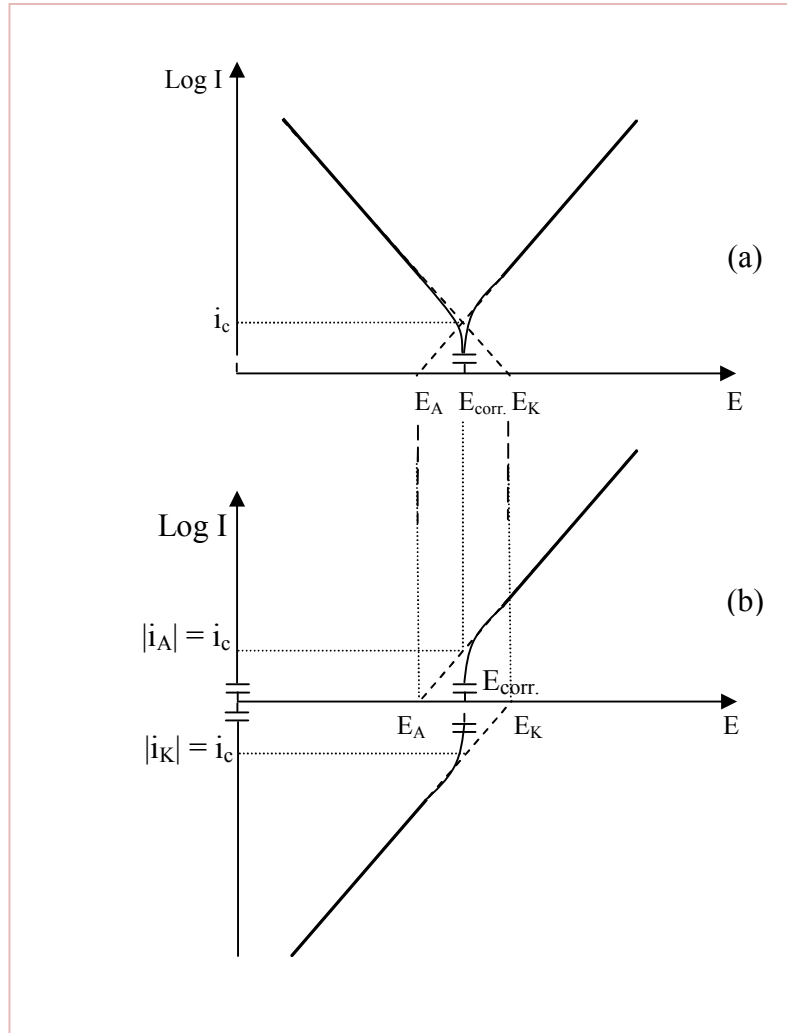
• من أجل $E > E_K$ في حالة إستقطاب مصعدي.

- من أجل $E < E_K$ في حالة إستقطاب مهبطي.

3.6.I تعيين شدة تيار التآكل

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

يمكن تعيين شدة تيار التآكل i_c ، إذا رسمنا المنحنى $\log I = f(E)$ بالإستكمال بالإستقراء مستقيم Tafel، المهبطي أو المصعدي أو الاثنين معا حتى كمون التآكل E_{corr} ، أنظر الشكل (13.I).



الشكل (13.I) تعيين شدة تيار التآكل

يبين الشكل (13.I) كيف يمكن إنجاز البناء بيانيا بطريقتين مختلفتين. في حالة الشكل (13.I) (a) تم رسم تناظر المنطقة المهبطية للمنحنى شدة- كمون بالنسبة لمحور الكمونات.

4.6.I تعيين شدة تيار التآكل بواسطة طريقة مقاومة الإستقطاب

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

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta I} = \frac{1}{2.3} \frac{\beta_a \beta_c}{i_c \beta_a + \beta_c} \quad (13.I)$$

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

لا تحتاج هذه الطريقة إلى تحديد الأميال β_c و β_a . بينما، عندما لا تكون الدقة ضرورية، يمكن أخذ القيم من المراجع. الأهمية الأساسية لهذه الطريقة تكمن في أنها تسمح بالحصول على عدد كبير من القياسات وبسرعة والمقارنة بينها وبين قيم شدة تيار التآكل عندما يُغير عامل، مثلا حالة سطح معدن، أو تركيب كاشف بإضافة مانع (مثبط) التآكل.

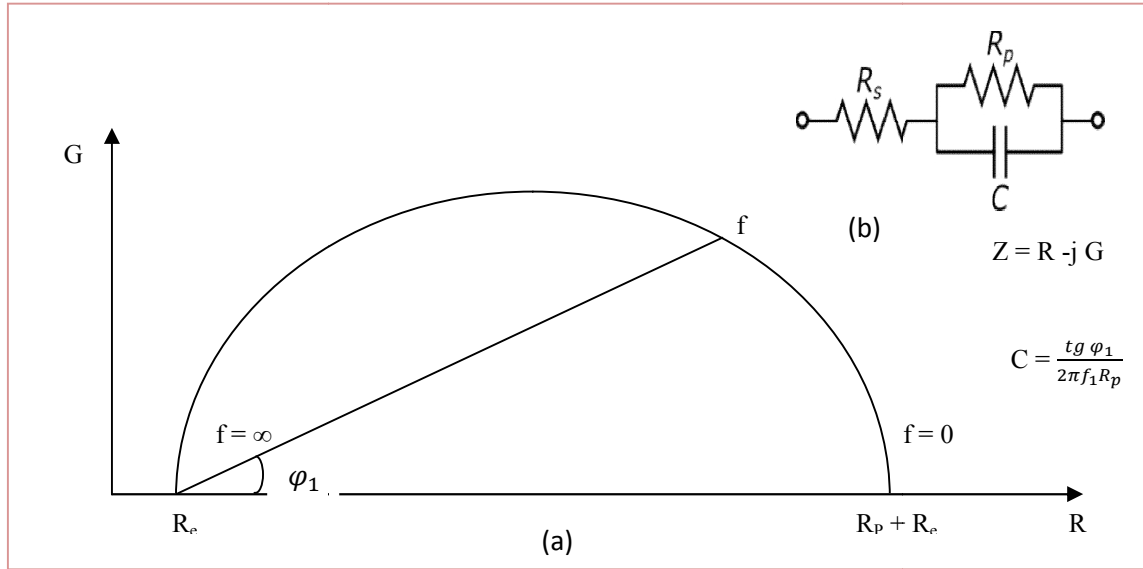
7.I استعمال قياسات المعاوقة

لدراسة العمليات الكهروكيميائية والتآكل نقوم بقياس ممانعة المسرى، تعتمد هذه الطريقة على مبدأ تراكم جهد متناوب بسعة صغيرة وتواتر f وإستقطاب مستمر لمسرى، نلاحظ تغيرا في تيار ناتج عن التغير في الجهد (الكمون) متغير الطور بالنسبة لهذا الأخير. النسبة $\frac{\Delta V}{\Delta I}$ تسمى المعاوقة (impedance) Z وهو مقدار مركب، يمكن أن يتعلّق بالتواتر حسب الآليات التفاعلية المستعملة عند التواتر المدروس. نتيجة هذه القياسات منجزة بطريقة Lissajoux أو بمساعدة محلل دالة تحول، تترجم بالرسم عند جهد (كمون) معطى لمخطط معاوقة، أين في الفواصل تأخذ الجزء الحقيقي وفي الترتيب تأخذ الجزء التخيلي لـ Z عند تواترات مختلفة.

مخططات المعاوقة المسجلة في مجال واسع من التواترات (10^{-3} إلى 10^5 Hz) هي بالأخص مفيدة من أجل فصل عملية التفاعلات التسلسلية أو المتوازية التي لها أزمنة إسترخاء مختلفة. إذن المعاوقة

الكهروكيميائية الإجمالية يمكن أن تحوي مركبات كثيرة مرتبطة مثلا بعملية الانتشار (معاوقة انتشار Z_d)، أو لتحويل شحنة (معاوقة فارادية Z_f)، أو للإمتزاز. تسمح طريقة المعاوقة أحيانا لتثبيت أو لإلغاء صلاحية النماذج التفاعلية المقترحة.

تطبيق آخر لمخططات المعاوقة هو تعيين مقاومة الكهروليت (R_s)، مقاومة الإستقطاب (R_p)، سعة الطبقة المضاعفة (C)، مثل ما يبين الشكل المبسط في الشكل (14.I)، التمثيلي لمعاوقة نظرية لمسرى ومخططها [5].



الشكل (14.I) (a) دائرة RC هجينة تحوي مكثفا، مقاومة موازية ومقاومة على التسلسل. (b) رسم نظري لمخطط ممانعة

1.7.I الجانب النظري للمعاوقة

مخطط Nyquist ببساطة في حالتنا هو رسم بياني للجزء التخيلي للمعاوقة بدلالة جزئها الحقيقي عندما يمسح التردد في نطاق معين. يمكن أن تمثل معاوقة (impedance) دائرة كهربائية بـ [6]:

$$Z = R + j X \quad (14.I)$$

أين R و X هي مقاومة (resistance) ومفاعلة (reactance)، على الترتيب يُعبر عنها بـ Ω . في حالة القابلية (admittance) تُكتب العبارة السابقة كما يلي

$$Y = Z^{-1} = G + j B \quad (15.I)$$

أين G و B هي ناقلية (conductance) وقابلية (susceptance)، على الترتيب يُعبر عنها بـ [S] siemens.

كل هذه المكونات تتعلق بالتواتر بحيث يصف مخطط Nyquist تغيرات الممانعة (immittance) في المستوي المركب عندما يمسح تواتر من الصفر إلى اللانهاية. في هذا المنشور، تم تحليل الرسم البياني لـ Nyquist لدارة RC الهجينة في نمطي المعاوقة والقابلية نظرياً والتحقق من صحتها تجريبياً.

يتم الحصول على المعاوقة للدارة RC الهجينة الموضحة في الشكل كما يلي:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1+j\omega R_p C} = R_s + \frac{R_p}{1+(\omega R_p C)^2} - j \frac{\omega R_p^2 C}{1+(\omega R_p C)^2} \quad (16.I)$$

توضح المعادلة فوق الجزئين الحقيقي والتخيلي للمعاوقة بدلالة التواتر ω . بعبارة أخرى، المقاومة والمفاعلة للدارة معطاة بـ

$$R = R_s + \frac{R_p}{1+(\omega R_p C)^2} \quad X = \frac{-\omega R_p^2 C}{1+(\omega R_p C)^2}$$

بحذف وسيط التواتر من المركبتين فوق الحقيقية والتخيلية، نتحصل على المعادلة المتحكمة في تصرف المعاوقة في المستوي المركب.

$$(R - R_s - \frac{R_p}{2})^2 + X^2 = (\frac{R_p}{2})^2 \quad (17.I)$$

بما أن $X < 0$ ، تصف هذه المعادلة نصف دائرة في المستوي المركب السفلي بالمركز ونصف القطر التاليين

$$\text{المركز: } (R_s + \frac{R_p}{2}, 0)$$

$$\text{نصف القطر: } \frac{R_p}{2}$$

تقع حدود نصف الدائرة عند النقاط الآتية الموافقة لـ DC والتواترات العالية

$$f \rightarrow 0: (R_s + R_p, 0) \quad f \rightarrow \infty: (R_s, 0)$$

8.I الطليات السطحية**1.8.I عموميات**

تتكون فئة العمليات من ترسيب طبقة من مادة خارجية لا تتفاعل أو تتفاعل قليلا مع الركيزة لاجبة دور طلاء. لعملية الطلاء ثلاث مراحل:

* إنتاج أو ملخص النوع الذي سيُرسب.

* نقل النوع الذي سيُرسب إلى الركيزة.

* الترسيب على الركيزة ونمو الشريحة.

يمكن تصنيف مختلف الطليات إنطلاقا منالطبيعة الفيزيائية للأنواع المرسبة رواسب لذرات، لجزيئات أو لشوارد. تدخل في هذه الفئة العمليات الأساسية الآتية:

* رواسب فيزيائية للبخار (يرمز لها PVD من Physical Vapor Deposition)؛

* رواسب كيميائية للبخار (يرمز لها CVD من Chemical Vapor Deposition)؛

* رواسب كهروكيميائية.

* رواسب جسيمات صلبة أو سائلة: يدخل في هذه الفئة جميع إصدارات عملية الترسيب بالرش الحراري التي يمكن إضافة إليها التليبس وإعادة التحميل باللحام.

2.8.I الرواسب الفيزيائية لطور بخار (PVD)

تسمح عمليات (PVD) بترسيب معادن، سبائك، مركبات مقاومة للحرارة، البوليمرات على مجموعة متنوعة من الركائز. الأنواع التي سترسب يتم الحصول عليها بوسيلة فيزيائية:

* بالتبخار الحراري

* بالرذاذ المهبطي

* بالترسيب الشاردي

3.8.I الرواسب الكيميائية لطور بخار (CVD)

تتشكل المادة التي سترسب مباشرة على سطح الركيزة أو في جوارها المباشر بواسطة تفاعل بين نوعين غازيين أو أكثر تم إدخالها في مفاعل. يجب أخذ الركيزة عند درجات حرارة عالية لتنشيط التفاعل حراريا. من مساوي هذه الطريقة أنه ليس كل الركائز تتحمل درجات الحرارة العالية. لكن

يمكن تخفيض درجة حرارة العمل بإستعمال مواد بدرجة حرارة تفكك منخفضة أو عن طريق المساعدة على الترسيب بقصف أيوني عالي الطاقة. لها بعض الإنجازات الرائعة مثلا كتصنيع قطع من مركبات بقالب سيراميكي، معدني أو كربون بإدخال مباشر لجسيمات في راسب CVD.

4.8.I الطلاء بالرش الحراري

في هذه المجموعة من العمليات، جسيمات دقيقة مجزأة من مادة معدنية أو لا، في الحالة المنصهرة، تم إسقاطها بسرعة عالية بنفاثة غازية على ركيزة محضرة بشكل مناسب. تتضمن:

* إسقاط البلازما النفاثة؛

* إسقاط غاز الاحتراق بأعلى سرعة.

هنا أيضا يجب معرفة مميزات وتطبيقات هذه الطليبات الناتجة.

9.I 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 الى ذلك، يجب أن يكون إلتصاق الطبقة على الركيزة ممتازا.

1.9.I تعريف الترسيب الكهربائي

الترسيب الكهربائي هو تقنية تستخدم لإنقاص أو تقليل الأنواع الكيميائية الموجودة في المحلول من أجل الترسيب على الركيزة. لإجراء الترسيب الكهربائي، يتم وضع الركيزة عند مهبط خلية التحليل الكهربائي التي تحتوي على إلكتروليت (حمام كهروليتي)، يحتوي هذا الأخير على أيونات (شوارد) المعدن المراد ترسيبه وإعتامادا على الحالة يمكن إضافة أملاح معدنية قابلة للذوبان، عوامل معقدة أو إضافات التي تكون بتركيزات منخفضة [7].

2.9.I آلية الترسيب الكهربائي

النقل الجماعي (نقل الكتلة)

أثناء تشكيل الرواسب المعدنية الشوارد الموجودة في الإلكتروليت تنتقل نقل جماعي، الحركية 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 الأقطاب .
 - **الإنتشار:** تتحرك الأيونات بسبب تدرج التركيز عند السطح البيني القطب (المهبط) - إلكتروليت
 - **الحمل الحراري:** يأتي من الحركة الهيدروديناميكية للسائل الناتجة عن التأثيرات الميكانيكية والحرارية الخ.
- ✚ نقل الشحنة**

نقل الشحنة هي عملية تتم عند السطح البيني القطب - إلكتروليت في منطقة قريبة جدا من القطب تسمى الطبقة الكهروكيميائية المضاعفة (الشكل (11.1))، حيث تخضع الشوارد لسلسلة من الخطوات قبل ترسبها على سطح القطب.

✚ التبلور الكهربائي

تتم عملية تشكيل البنية البلورية للراسب على سطح من خلال مرحلتين تتمثل في تكوين الحبيبات ونمو الحبيبات (تكبير وتغطية الحبيبات). يتم تكوين الحبيبات من المحلول من خلال عدة مراحل متتالية. حيث تنتشر الشوارد من قلب الإلكتروليت (حمام كامل) إلى الركيزة ثم تمتز على سطح القطب في المواقع المتاحة ثم تنتشر على سطح الركيزة إلى أن تحتل مواقع الطاقة المنخفضة، ثم تتشكل الحبيبات أثناء النقل الإلكتروني بين الأيون الممتز والقطب (يتم تحييد أيون على سطح القطب لتشكيل ذرة)، وبمجرد تشكل الحبيبات تبدأ المرحلة الثانية وهي النمو، يمكن القيام به على سطح الركيزة في إتجاهين وهو التنوية ثنائية الأبعاد أو في جميع الإتجاهات تنوية ثلاثية الأبعاد [8].

3.9.I العوامل التي تتحكم في الترسيب الكهربائي

1.3.9.I المعدن الأساس (الركيزة)

غالبا ما تكون بنية الراسب مشابهة لبنية السطح المعدني المراد تغطيته. يجب أن يكون المعدن نظيفا جدا ومصقولا تماما.

2.3.9.I التركيز

تؤدي الزيادة في التركيز إلى التبلور الدقيق جدا في حين أن الإنخفاض يعطي رواسب غير متماسكة ومنه إذا زاد التركيز يصبح عدد الأيونات أكبر، وتزيد سرعة تفرغها وهذا يعزز ترسب الحبيبات الدقيقة.

3.3.9.I طبيعة الإلكتروليت

بينت التجارب أن التحليل الكهربائي للأملاح المعقدة يعطي رواسب متماسكة وتلتصق بشكل جيد في المعدن أفضل من تلك التي تم الحصول عليها بإستعمال أملاح بسيطة.

4.3.9.I إثارة الإلكتروليت

أثناء التحليل الكهربائي تركيز الإلكتروليت في المهبط ينخفض، وللحصول على راسب مستمر ومنتظم يجب الحفاظ على إثارة معينة لتوحيد التركيزات من أجل تسهيل إنتشار الأيونات.

5.3.9.I ناقلية الإلكتروليت

إضافة إلكتروليتات غير متميزة، أي التي لا تشارك في عملية التحليل الكهربائي لكنها تسمح بإنفاص مقاومة الكهروليت تعتبر مهمة، لأنه قد يكون الجهد المطبق على الخلية أصغر في هذه الحالة ومنه الطاقة المستهلكة أقل.

6.3.9.I درجة حموضة الحمام (pH)

تلعب دورا مهما، فان درجة حموضة عالية جدا في حمامات طلاء النيكل تعطي راسبا غير لامع، لتجنب هذه العيوب يتم الحفاظ على محلول الإلكتروليت عند درجة حموضة ثابتة بإضافة مواد عازلة لتجنب التغيرات في جودة الراسب التي قد تنتج عن تغيرات في درجة الحموضة [9].

7.3.9.I درجة الحرارة

لها أثرين متعاكسين فإذا ارتفعت درجة حرارة الحمام فإنها تزيد معدل إنتشار الأيونات وناقلية الحمام، وهذا يسرع عملية التبلور الدقيق وتؤدي الى انخفاض الاستقطابية وهذا يعزز نمو الحبيبات، في الواقع بزيادة درجة الحرارة تزداد الحركة الجانبية للذرات المعدنية في طبقة النمو والذرات يمكن أن تصل بسهولة أكبر إلى المراكز النشطة لنمو البلورات ومنه فهي تعزز نمو البلورات الصغيرة [10].

8.3.9.I كثافة التيار

إذا زادت كثافة التيار تزداد سرعة تكوين الحبيبات دون تغيير سرعة نموها. أي من خلال تسريع التحليل الكهربائي من الممكن الحصول على زيادة معدل إنتشار الأيونات [10]. ومع ذلك إذا أصبحت كثافة التيار كبيرة جدا يكون نمو البلور غير منتظم ما وراء العتبة يتشكل راسب على شكل مسحوق.

9.3.9.I الإضافات

منها ما يضاف إلى الكهروليت والإضافة تكون حسب ما نريد الحصول عليه من خواص. يمكن دمجه في المحلول الإلكتروليتي من أجل التأثير على نمو الحبيبات وإتجاه البليرات، لحذف التفاعلات الثانوية غير المرغوب فيها، لتعزير الترسيب المشترك للسبائك، وتفكيك المعادن، إلخ. يمكن تصنيف المواد المضافة وفقاً للغرض الرئيسي منها على النحو التالي: مواد حاملة، مبللات سطحية، مثبتات أو مسطحات، مسطحات مساعدة، ملمعات، كهروليتات ناقلة ومواد كيميائية معقدة [11]. يمكن كذلك أن تقلل من التوتر السطحي في السطح البيني المعدن - المحلول وتسهل فصل غاز الهيدروجين. في حالتنا، المواد المضافة هي

2-Butyne-1,4-Diol (bd) *

Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) *

10.I الترسيب الكهربائي Ni -TiO₂ -Al₂O₃**2.10.I الترسيب الكهربائي للنikkel**

يعد الترسيب الكهربائي للنikkel من أكثر عمليات ترسيب المعادن شيوعاً، حيث يتم إستخدام أكثر من نصف إجمالي إنتاج النikkel في العالم على شكل طلبات. والسبب في إستخدامه 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، القلوية، العضوية والمعدنية.

2.10.I خصائص فيزيائية - كيميائية والكهروكيميائية للنikkel

النikkel هو معدن أبيض فضي مع انعكاس مصفر وقابل للطرق ومرن أكثر، هو الأصعب من جميع المعادن الشائعة. هو حديدي مغناطيسي يصل إلى 335 °C وموصل جيد للحرارة والكهرباء وله خصائص مشابهة للحديد والكوبالت، وله مقاومة ضد التآكل عالية جداً.

يكون النيكل على شكل أيونات في درجة أكسدة (2+)، يمكن أن تحدث في درجة أكسدة (3+) وبشكل إستثنائي جدا عند درجة (4+). فرق الجهد المعياري للثنائية Ni^{+2}/Ni الذي يساوي -0.25 V/ENH وفق المعادلة (18.I)



حيث يكون النيكل على شكل مركبات خضراء، وتختلف درجة الرطوبة (6 أو 7 مع جزيئات من الماء)

3.10.I خصائص جسيمات نانوية صلبة مضافة

1.3.10.I خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2

* الكتلة المولية: 79.866 g/mol

* درجة الإنصهار: 1855 °C

2.3.10. I خصائص الألومين Al_2O_3

* الكتلة المولية: 102 g/mol

* درجة الإنصهار: 2050 °C

3.3.10.I خصائص الإضافة (SDS) Sodium Dodecyl Sulfate

كبريتات لوريل الصوديوم أو كبريتات دوديسيل الصوديوم ، Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) أو Sodium Lauryl Sulfate (SLS)، والمعروفة باسم INCI كبريتات لوريل الصوديوم أو SLS، هي منظف أيوني قوي وخافض للتوتر السطحي، يستخدم بشكل شائع في الكيمياء الحيوية والبيولوجيا الجزيئية.

* الكتلة المولية: 288.372 g/mol

* الصيغة الكيميائية: $NaC_{12}H_{25}SO_4$

* الكتلة الحجمية: 1.01 g/cm³

* نقطة الإنصهار: 206 °C

* التصنيف: مركب عضوي

4.3.10.I خصائص الإضافة (bd) 2-butyne- 1,4-diol

يعتبر مركبا عضويا من عائلة الألكينات والديول يكون على شكل بلورات عديمة اللون الى صفراء قابلة للذوبان للغاية في الماء أو الإيثانول. يستخدم في عمليات الجلفنة (بالنيكل او النحاس) ليحافظ على الطلاء ويجعله لامعا.

* الكتلة المولية: 86.09 g/mol

* نقطة الغليان: 238 °C

* الصيغة الكيميائية: C₄H₆O₂

* الكتلة الحجمية: 1.2 g/cm³

* درجة حرارة الإشتعال الذاتي: 335 °C

* التصنيف: مركب عضوي

11.I عموميات حول المواد المركبة

1.11.I المواد المركبة

تتكون المادة المركبة من تجميع مادتين أو أكثر ذات طبيعة مختلفة (معادن، سيراميك، بوليمر ...) فنتحصل على مواد متعددة الأطوار إصطناعية حيث مركباتها مختلفة كيميائيا ومفصولة بسطح بيني ومبدوها تسوية الخواص النادرة (الجسوء، الصلادة، المقاومة ... الخ).

تتكون المواد المركبة من: مادة الدعم، القالب، الحشوة وإضافات. تُدرس المواد المركبة لأنه يوجد أصناف كثيرة منها يرتبط تصرفها بميزات، بكميات، بهندسة، بتوزيع وبخواص مركباتها. يسمح التحكم في هذه المعطيات للحصول على مواد مركبة بخواص أفضل. لها إستعمالات في مجالات مختلفة والتي تتمثل في: صناعة المركبات الفضائية، إنشاءات السيارة، صناعة أجهزة الغوص... الخ.

2.11.I خصائص المواد المركبة

ترتبط خصائص المواد المركبة بخصائص ومكونات 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.

12.I عموميات حول الصلادة

1.12.I 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 [12]. 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. منها ما هو جهري (Brinell, Rockwell, ...)، مجهري (Vickers, Knoop, ...) و نانوي (Berkovich,...).

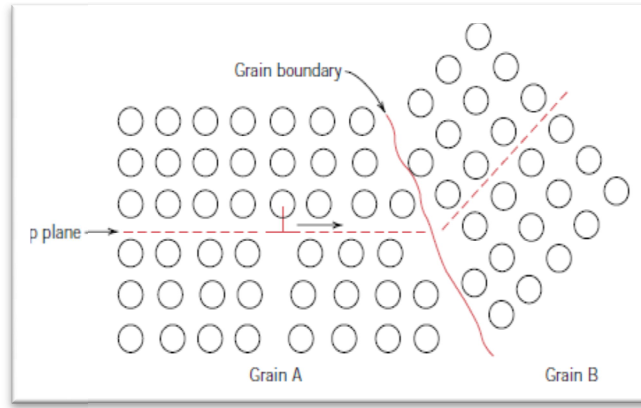
2.12.I تأثير التقسية على الصلادة

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

1.2.12.I التقسية بحد الحبيبة

تعتبر التقسية بواسطة حدود الحبيبات التي تعمل كالعائق لحركة الإنخلاع هي أهم العوامل في الفواليد اللينة. يعني بأن حدود الحبيبات كحاجز لحركة الانخلاع؛ توقف أو تغير اتجاه مستوى الإنزلاق.

حدود الحبيبات ذات الزاوية الصغيرة غير فعالة لمنع الإنخلاعات من الإنزلاق، بينما ذات الزاوية الكبيرة تمنع الإنزلاق وتوقف الإنخلاعات بحدود الحبيبات (وبالتالي زيادة مقاومة المادة)، إذن تنكس وتنتج تركيزات الإجهادات في المنطقة المجاورة من الحبيبة القريبة B وتنشيط منابع الإنزلاق في هذه الحبيبة الشكل (15.I).



الشكل (15.I) التقسية بحد الحبيبية

كلما كانت الحبيبات أدق، زادت مساحة حدود الحبيبات التي تعيق حركة الإنخلاع وبالتالي حد المرونة الجهري أعلى الذي يمكن التعبير عنه بعلاقة Hall-Petch [13].

$$\sigma_y = \sigma_0 + K D^{-1/2} \quad (19.I)$$

K : ثابت مرفق بسهولة عملية منابع الإنخلاعات.

σ_0 : قياس المقاومة الذاتية للمادة لحركة الإنخلاع.

D : قطر الحبيبية المتوسط.

التي توضح أن متعدد البلورات بحبيبات صغيرة أقسى من متعدد البلورات بحبيبات كبيرة أو بالأحرى من البلور الأحادي.

يمكن أيضا أن تحسب صلادة Vickers بواسطة العلاقة الآتية [14]:

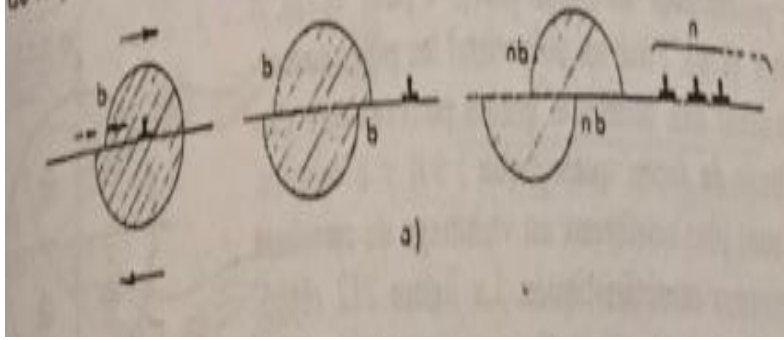
$$Hv = 3 \sigma_y \quad (20.I)$$

2.2.12.I التقسية بالترسيب

تعتبر آلية التقسية بالترسيب (ترسب 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 الإنخلاعات. تتناقص سرعة الإنخلاع المنزلق على المستوي البلوري عند إقترابه من الراسب إلى أن يتوقف نهائيا. يجب رفع في الإجهاد المطبق لتجاوز الراسب حيث يتم تجاوزه باليتين مختلفتين [15]:

1.2.2.12.I آلية القص

يقطع أو يقص الإنخلاع الراسب الذي يمتاز بسطوح ملتحمة مع الطور الأم حيث يكون هناك استمرار الإنزلاق عند مرور الإنخلاع بالراسب فإن هذا الأخير ينقسم فينزاح القسمان عن بعضهما البعض بمسافة معينة (مقدار شعاع Burgers)، تعتمد هذه المسافة على عدد الإنخلاعات التي مرت عبر هذا الراسب، أنظر الشكل (16.I).



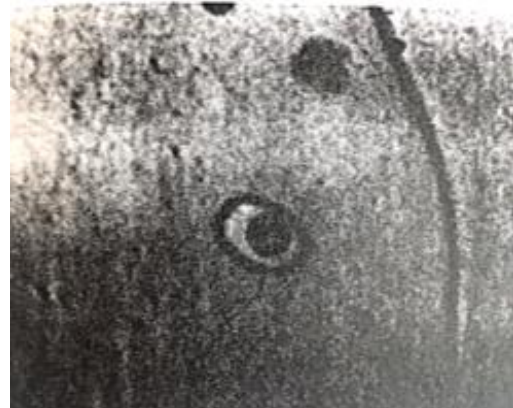
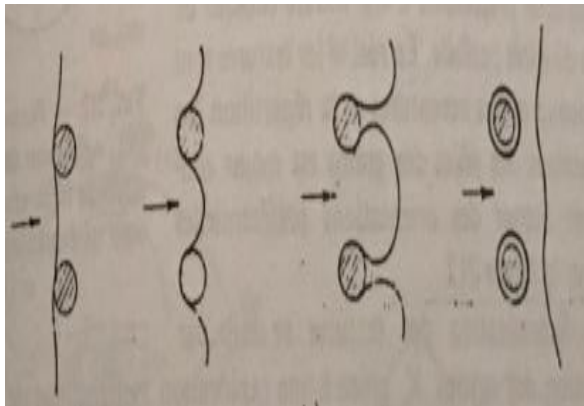
الشكل (16.I) آلية القص الراسب بالإنخلاع [4].

2.2.2.12.I آلية الالتفاف حول الراسب

تتم آلية الالتفاف عندما لا توجد إستمرارية لمستوي الإنزلاق بين القالب والراسب، رواسب غير متناسقة مع القالب. عندما لم يتمكن الإنخلاع من قطع الرواسب، يبدأ في الإنحناء حولها وهذا يتطلب إجهاد قص من رتبة إجهاد Franck-read الذي يمكن حسابه بالعلاقة التالية:

$$\tau = \frac{2\mu b}{L_P} \quad (21.I)$$

يتحرر الإنخلاع بعد تشكيله حلقة حول الراسب، أنظر الشكل (17.I)



الشكل (17.I) آلية إلتفاف إنخلاع حول الراسب [4].

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

13.I إنعراج أشعة x

تعد 95% من المواد الصلبة عبارة عن بلورات . فعندما تتفاعل الأشعة السينية (XRD) مع المادة البلورية نحصل على نمط إنعراج . نمط إنعراج الأشعة السينية (XRD) للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة . تهدف طريقة الإنعراج المستعملة لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة التبلور (polycrystalline) وهذه الطريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور بل ومن أجل التعرف على بنية الشبكة البلورية كذلك . التقنية صالحة للمواد الصلبة أو الأغشية المرسبة على ركائز. وتقدم مجموعة من المعلومات المهمة حول إتجاهات نمو البلورات، ثوابت الشبكة، تمثيل الطور والحجم البلوري. المواضيع المختلفة لقمم إتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات. ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي [16].

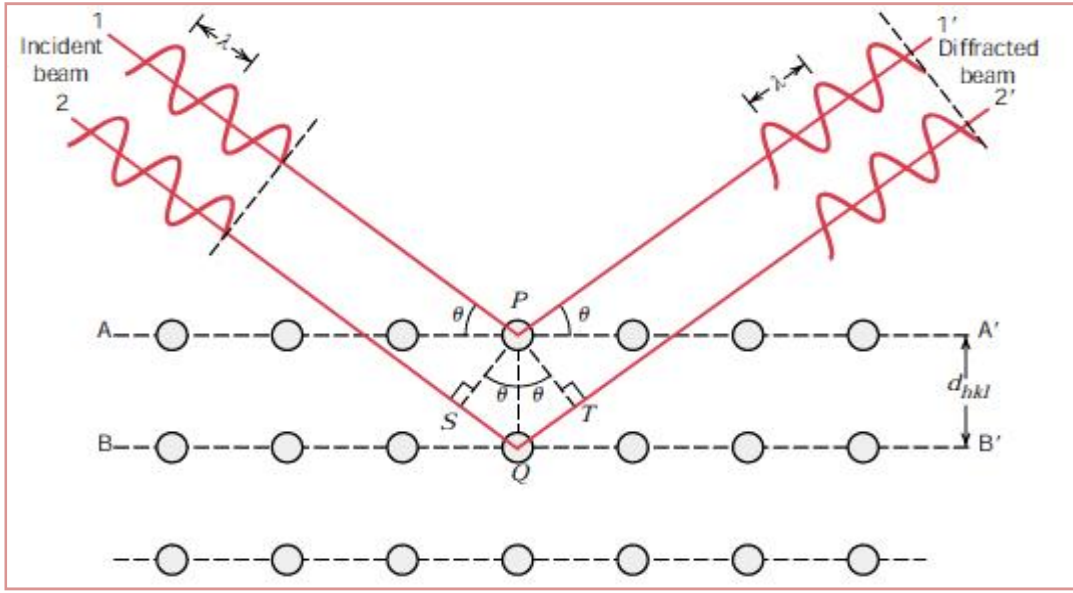
$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (22.I)$$

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

θ : زاوية إنعراج الأشعة السينية.

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

أشعة x هي شكل من أشكال الاشعاع الكهرومغناطيسي بطاقات عالية وأطوال الموجة قصيرة. أطوال موجات من رتبة التباعد الذري للمواد الصلبة. عندما تصدم حزمة من اشعة x بمادة جامدة، جزء من هذه الحزمة تشتتها الإلكترونات، المرفقة بكل ذرة أو شاردة التي توجد في مسار الحزمة، في كل الإتجاهات [2].



الشكل (18.I) إنعراج أشعة X بواسطة مستويات من الذرات (A -A' و B -B').

من الشكل (18.I) نستخلص العلاقات التالية:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (23.I)$$

أو

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (24.I)$$

الشرط الثاني هو قانون Bragg .

n: رتبة الإنعكاس (n=1,2,3,...).

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

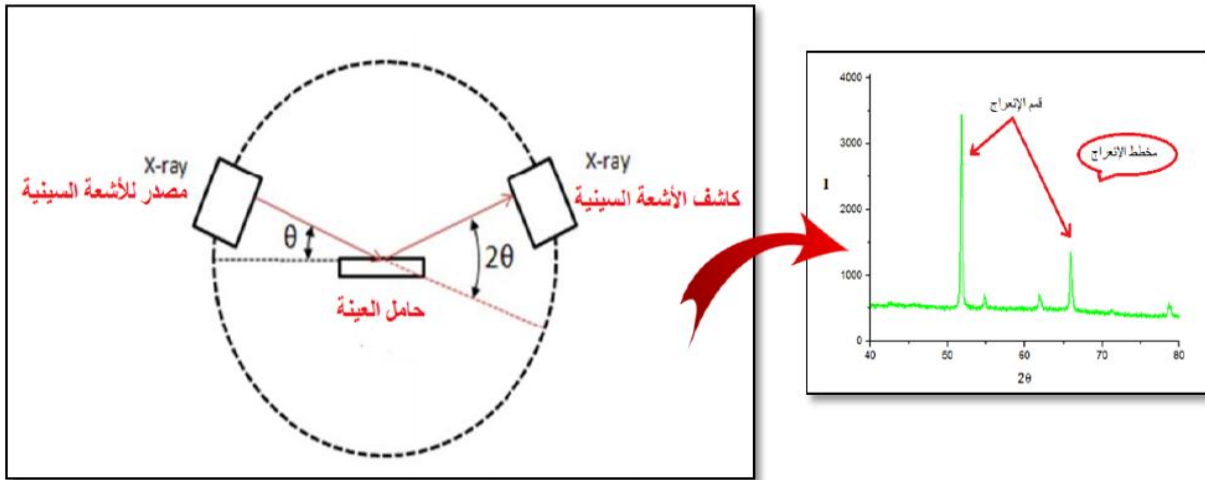
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (25.I)$$

أين a هو ثابت البنية المكعبة

تقنيات الإنعراج

تقنية الإنعراج المألوفة تستخدم عينة من مسحوق أو بلورات متعددة متكونة من جسيمات كثيرة دقيقة وموجهة عشوائيا (لضمان الإنعراج من كل مجموعة المستويات البلورية) والتي تتعرض لإشعة X أحادية اللون.

مقياس الإنعراج هو جهاز يستخدم لتعيين الزوايا التي يحدث عندها الإنعراج من أجل عينات مسحوق؛ مثلت ميزاته بشكل تخطيطي في الشكل (19.I).



الشكل (19.I) رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية X [17]

أثناء تحرك العداد بسرعة زاوية ثابتة، يرسم مسجل شدة الشعاع المنعرج آليا (التي يتحكم فيها العداد) كدالة لـ 2θ ؛ 2θ تسمى زاوية الإنعراج التي تقاس تجريبيا. يظهر أيضا الشكل (20.I) مخطط إنعراج لعينة متعددة البلورات من الحديد. شدة القمم العالية تنتج عندما يكون شرط إنعراج Bragg محققا عن طريق مجموعة من المستويات البلورية .

مراجع الفصل الأول

- [1] D.Londolt , Traité des matériaux corrosion et chimie des surfaces des métaux,1993, Vol 12, Press polytechniques et Universitaires Romandes, p38,116-125, 179-204, 496.
- [2] L.H. Van Vlack , Elements of Materials Science and Enegineering , 1996, p 504-509
- [3] J.Benard , A.Michel , J.philibert et J.Talbot , Métallurgie Générale , Masson 1991, 2eme édition.
- [4] J.philibert , Y.Bréchet , A.Vignes , P.Combrade , Métallurgie du minerai au matérieau , masson , Paris 1998.
- [5] J.Benard ,A.Michel,J Philibert et J.Talbot . Métallurgie Générale. Masson 1991,2^eedition. 382...375.
- [6] M. Alem ,The Nyquist Diagram for Electrical Circuits, 2017
- [7] P.-J. Cunat, Aciers inoxydables : Propriétés. Résistance à la corrosion, Tech. Ing, vol. COR1, n°M4541, p. M4541.1 -M4541.33, 2000.
- [8] H. Belbah, Étude de l'effet des polyphénols du Daphne gnidium L. sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thesis, université 8 Mai 1945, Guelma, 2018.
- [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] A. LELEVIC, Ni-P coatings electroplating - A review, SOLUTION Artia Nanoengineering & Consulting Athens, 2018.
- [12] W. D. Callister et D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, 9e éd. Hoboken, NJ: Wiley, 2013.
- [13] G. E. Dieter, Mechanical Mettallurgy, third ed.,McGrow-Hill, London, 1988.
- [14] M. F. Ashby, R. H. jones, Engineering Materials an Introduction to their Properties and application, scond ed., Butterworth-Heinemann, London, 2002.

[15] H. Bouhlais, Etude de la cinétique de le recristallisation primaire d'un acier a bas carbone pour l'industrie du fil, mémoire magister, Univ-Mentouri constantine.

[16] P. Dhiman , Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor, Department Of Physics, Himachal Pradesh University, SHIMLA-171005, 2012.

[17] B.D. Cullity, Elements of X-raf Diffraction. Second Edidition. Addition Wesely . London,1978.

الفصل الثاني:

الطرق التجريبية

1.II مقدمة

بشكل عام، من الضروري معالجة أو مراقبة سطح لتحضيره. تعتمد طبيعة التحضير على الهدف المراد تحقيقه. ومع ذلك، يجب التمييز بين حالتين: الحالة الأولى هي تحضير السطح بهدف الحصول عليه نظيفاً قدر الإمكان لتحليل خصائصه الجوهرية (علم البلورات السطحي والحالة الإلكترونية السطحية... الخ). من الضروري بعد ذلك إزالة جميع الشوائب والملوثات التي يمكن أن تشوه القياسات اللاحقة. تتمثل الحالة الثانية في تحضير السطح بهدف تغطيته لاحقاً.

في هذا الفصل، سنصف العملية التجريبية لترسيب الكهربائي (إعداد السطح، تحضير الركيزة BS2، مكونات حمام الرواسب المستخدمة، شروط العملية وما إلى ذلك...). وكذلك التقنيات التي تستخدم للتوصيف التي تسمح لنا باستنتاج خصائص الطليبات الناتجة عن الترسيب.

2.II تحضير السطح

معالجة سطح هي عملية ميكانيكية، كيميائية، كهروكيميائية أو فيزيائية لتعديل مظهر أو وظيفة سطح المادة من أجل تكييفها مع ظروف الاستخدام المحددة. يتميز نشاط المعالجة السطحية بتعديل سطحي لحالة سطح المقطع المراد معالجته. أهداف المعالجة السطحية متعددة [1].

✚ الحماية ضد التآكل.

✚ الديكور (تلوين، راسب لامع، ... الخ).

✚ التقنيات (تسميد بالفوسفات).

✚ ميكانيكية (غمس في الكروم الصلب، تنكيل كيميائي: طلي كيميائي بطبقة من النيكل).

1.2.II الصقل

الهدف من الصقل هو تقليل من خشونة السطح وتقليل من طوبولوجيا السطح عن طريق إزالة العيوب السطحية مثل: المسامات، التشققات المجهرية، المواد الدخيلة... الخ. أي جعل سطح العينة المعدنية قابلة للدراسة المجهرية وهو ضروري للدراسة المجهرية سواء للدراسة الماكروسكوبية أو الميكروسكوبية وكذلك قياس الصلادة الميكروسكوبية، وللحصول على مشاهد مجهرية ونتائج قابلة للتحليل يجب إتباع عدة عمليات متتالية أهمها:

1.1.2.II الصقل الميكانيكي

نستعمل في الصقل الميكانيكي أوراقا كاشطة حيث يتناقص قياس حبيبات هذه الأوراق كلما تحسن الصقل، تستعمل هذه الأوراق بالماء أو بدونه وتوضع على سطح مستوي وصلب وتحك العينة ذهابا وإيابا على سطح الورق الكاشط. يتم التنقل من ورق كاشط الى آخر عندما تمحى كل الأخاديد الناتجة عن الورق السابق وإزالة هذه الأخاديد نهائيا نقوم باستخدام مواد كاشطة دقيقة مثل الألومين (Al_2O_3) وعجينة الماس المعلقة في محاليل مناسبة. توضع هذه المحاليل على أقراص مصنوعة من مادة اللبد (feutre) وتلصق بقرص دوار، حيث يظهر سطح العينة لامعا وخاليا من العيوب [2].

2.1.2.II الصقل الكهروليتي (بالتحليل الكهربائي)

تستعمل هذه الطريقة بعد صقل سطح العينة ميكانيكيا، الهدف منه هو إزالة كل العيوب الموجودة على السطح (سطح غير منتظم). يتم ذلك عن طريق إزالة الطبقة السطحية بواسطة التذويب المصعدي (الأنودي). أي أنه تتوضع طبقة لزجة مكونة من مواد تفاعل أنودي على سطح العينة غير المنتظم حيث أن ناقلية هذه الطبقة أعلى من ناقلية المحلول الإلكتروليتي وذات سمك متغير وتكون كثافة التيار الكهربائي عالية عند الرؤوس مما يؤدي الى تآكل عال للمادة عند الرؤوس وبالتالي استواء الطبقة السطحية فنتحصل على صقل لامع كالمرآة بالإضافة الى إزالة كل آثار الأكاسيد.

2.2.II تنظيف السطوح

يمثل التنظيف مرحلة في سلسلة من التحولات التي تعطي للسطح المعالج حالة ضرورية وكافية لضمان جودة المرحلة التالية.

1.2.2.II إزالة الشحم

1.1.2.2.II إزالة الشحم كيميائيا

يتم استخدام حمام إزالة الشحم كيميائيا لإزالة الزيوت والشحوم وتنظيف السطح لجعله أملس. تصنيف مواد إزالة الشحم المستخدمة الى فئتين:

* مزيلات الشحم عن طريق إذابة الدهون التي تعتمد على المذيبات العضوية التي توفر إزالة أولية للشحم من السطح.

* المحاليل القلوية بـ pH يساوي 7 إلى 14 التي تزيل الأوساخ (الدهون الحيوانية والنباتية القابلة للتحويل) وفقا لعملية أكثر تعقيدا.

2.1.2.2.II إزالة الشحم كهروكيميائيا

تستخدم هذه العملية بشكل أساسي بعد تنظيف خشن (grossier) بمذيبات أو في حمام قلوي، كآخر مرحلة تنظيف قبل الغلظة. أثناء التنظيف تلعب العينة دور مصعد أو مهبط، يتم وضعها مع مسرى بقطبية معاكسة، في وعاء يحوي كهروليتينا. يؤدي تطبيق التيار المستمر إلى تشكيل أكسجين في المصعد وهيدروجين في المهبط. يشكل الغاز فقاعات صغيرة مباشرة على سطح المعدن تحت طبقة الأوساخ، ترتفع هذه الفقاعات نحو السطح والتي لها تأثير إزالة من سطح القطع الأوساخ التي تذوب من بعد أو تستحلب في محلول إزالة الشحم. تستغرق دورة التنظيف عموماً أقل من دقيقتين. كل القطع المكونة من مواد ناقلة يمكن تنظيفها بتحليل كهروكيميائي. يمكن تحديد القطبية وفقاً للمادة [3].

2.2.2.II القشر (التعرية)

1.2.2.2.II القشر الميكانيكي

يزيل الطبقات الملتصقة من منتجات التآكل، الطلاء أو الأكاسيد الواقية القديمة أو المتدهورة. غالباً ما تستخدم المصطلحات المحددة لإزالة الترسبات، إزالة الصدأ والتنشيط. القشر الميكانيكي الذي يتم تنفيذه بفرشاة الحك أو الكشط، السفع الرملي... إلخ، يتم إما جاف أو في صنفرة رطبة في هذه الحالة الأخيرة يضاف عامل السلبية إلى الماء من أجل حماية السطح المقشر من تفاعل الضغط الجوي المحيط [4].

2.2.2.2.II القشر الكيميائي

عن طريق إذابة الطبقات الملتصقة على سطح الركيزة الأساسية، يؤدي القشر الكيميائي إلى 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) للتوتيرية الفعالة والتي تتجنب الهجوم المفرط على الركيزة عندما يكون السطح مقشراً بشكل جزئياً وموضعيًا [4].

3.2.2.2.II القشر الكهروكيميائي

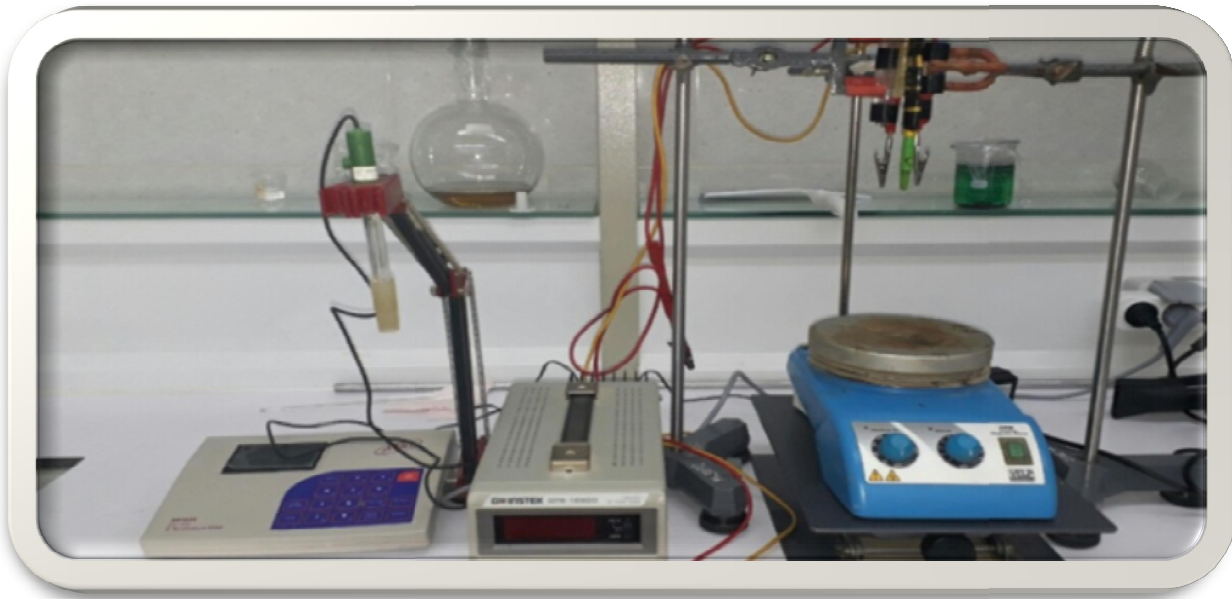
في الحمام الحمضي بشكل عام، يتم وضع جزء من الركيزة في موضع المهبط بالإضافة إلى التأثير الميكانيكي المواتي لانطلاق الغاز، تسمح هذه العملية بتحكم أفضل في شروط القشر وزيادة في الإنتاجية [4].

4.2.2.2.II الغسل، الشطف والتجفيف

تسمح عمليات الغسل والشطف بحذف التلوثات الضعيفة الالتصاق، هي ضرورية بشكل خاص في حالة الرواسب والمعالجات عن طريق الرطوبة، ينبغي القيام بالغسل والشطف بعناية لتجنب نقل المادة بين كل حمام.

3.2.II نظرية الترسيب المشترك

يعتبر الترسيب المشترك إلكتروليتي للجسيمات الخاملة في قالب معدني تقنية تنتج مواد مركبة جديدة. يستند مبدأ الترسيب المشترك الإلكتروني على إمكانية الإندماج في الرواسب الإلكترونياتية للجسيمات الصلبة التي تنتقل على سطح المهبط عن طريق تحريك الحمام ودمجها في المعدن عن طريق إرجاع الأيونات الممتزة على سطحها، الجسيمات الأكثر استعمالاً هي أكاسيد وكربيدات مثل SiC ، Al_2O_3 ، SiO_2 وكذلك البوليمرات [5]. يوضح الشكل (1.II) الأجهزة المستعملة في تركيب الترسيب الكهربائي.



الشكل (1.II) تركيب أجهزة الترسيب الكهربائي

3.II الجانب العملي

في عملنا هذا يتم ترسيب النيكل مع الجسيمات الصلبة النانوية (Al_2O_3 و TiO_2) ليتشكل مركب ثلاثي-Ni- $TiO_2-Al_2O_3$ الذي يعمل على تحسين بعض الخصائص الميكانيكية والمقاومة للتآكل.

1.3.II تحضير الركيزة

إستخدمنا الفولاذ اللين من النوع BS2 كركيزة على شكل متوازي مستطيلات بالأبعاد $20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 3.2$ mm حيث يعرف هذا النوع من الفولاذ اللين بأنه منخفض الكربون. يستخدم في تصنيع أوعية الضغط وأسطوانات الغاز ويتميز بقدرته الجيدة على اللحام والتطريق والمقاومة العالية. يعطي الجدول (1.II) نسب مكونات الركيزة BS2، بينما يعطي الجدول (2.II) بعض الخواص الميكانيكية لهذا النوع من الفولاذ.

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

الجدول (1.II) نسب مكونات الركيزة BS2

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

الجدول (2.II) بعض الخواص الميكانيكية للركيزة

✓ الاجهزة المستخدمة

آلة الخلط المغناطيسي

مولد التيار المستمر

ميزان الكتروني حساس

مقياس درجة الحرارة

PH متر

1.1.3.II الصقل الميكانيكي

تم 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 الأستون لتفادي التفاعلات مع الوسط المحيط إلى أن يحين وقت التجربة الموالية.

2.1.3.II إزالة الشحوم كهربائياً

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

هيدروكسيد الصوديوم NaOH 10 g.l^{-1}

بيكربونات الصوديوم Na_2CO_3 30 g.l^{-1}

يتم تنفيذ هذه العملية لمدة 3 دقائق تحت كثافة التيار 2 A.dm^{-2} وعند درجة الحرارة المحيط.

3.1.3.II التعرية الكيميائية (الكشط الكيميائي)

بعد إزالة الشحوم كهربائياً من الركيزة يتم كشطها كيميائياً بغمسها في محلول الهيدروكلوريك (حمضي) المخفف 10% HCl لمدة 5-10 ثواني وذلك لإزالة آثار الأكاسيد.

4.1.3.II الشطف والتجفيف

بعد كشط العينات يتم شطفها على الفور بالماء المقطر والأسيتون ثم توضع في محلول الحمام الخاص بنا لإجراء التجربة.

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

3.2.II تحضير الحمامات المستخدمة

1.3.2.II حمام النيكل النقي

يلخص الجدول (3.II) مكونات وتركيزاتها المستخدمة لمختلف الرواسب الكهروكيميائية

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

الجدول (3.II) مكونات وتركيزات حمام النيكل النقي [6]

❖ $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$: يعتبر مصدر رئيسي لأيون النيكل Ni^{+2} مما يعزز الانحلال المصعدي عن طريق تقليل الاستقطاب المصعدي، كما أنه يزيد ناقلية واتساقية توزيع سمك الطلاء.

❖ H_3BO_3 : هو ضعيف التآين ($\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}^+$) يعمل على تنظيم pH في طبقة المهبط كما يقلل من إطلاق الهيدروجين في المنطقة المجاورة للمهبط. وكما يمنع ترسيب هيدروكسيد النيكل، وهي صالحة لدرجة الحموضة pH يساوي 4. ويستعمل في محاليل النيكل بهدف التلميع.

❖ NH_4Cl : يمنع كلوريد الامونيوم ترسيب هيدروكسيد النيكل.

الإضافات العضوية:

❖ **Sodium dodecyl sulfate (SDS)**: يعرف على أنه خافض للتوتر السطحي أي يعمل على تسوية

السطح، أي التحويل الكلي للهيكل من رقائق نانوية (nanoflakes) الى جسيمات نانوية (nanoparticles) [7].

❖ **2-butyne-1,4-diol (bd)**: يعتبر من المواد العضوية تستعمل في المحاليل الكهروليتية بهدف تلميع الطلاء.

2.3.2.II 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.

23.771	NiCl ₂ , 6H ₂ O	تركيزات المركبات (g.l ⁻¹)	السلسلة 1
4.21	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)	الشروط التجريبية	
4± 0.2	درجة الحموضة (pH)		
45± 1	درجة الحرارة (°C)		
60	الزمن (مدة الترسيب) (min)		
مغناطيسية	إثارة		
1, 0.3, 0.04	مقاس حبيبات مسحوق الـ (μm) Al ₂ O ₃		
23.771	NiCl ₂ , 6H ₂ O	تركيزات المركبات (g.l ⁻¹)	السلسلة 2
4.21	NH ₄ Cl		
18.5433	H ₃ BO ₃		
5.85	NaCl		
10	TiO ₂		
5	Al ₂ O ₃		

0.2884	SDS	تركيز الإضافة العضوية ($g.l^{-1}$)	الشروط التجريبية
3	كثافة التيار ($A.dm^{-2}$)	الشروط التجريبية	
4	درجة الحموضة (pH)		
45 ± 1	درجة الحرارة ($^{\circ}C$)		
60	الزمن (مدة الترسيب) (min)		
مغناطيسية	إثارة		
1, 0.3, 0.04	مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (μm)		
23.771	$NiCl_2, 6H_2O$		تركيزات المركبات ($g.l^{-1}$)
21.4	NH_4Cl		
18.5433	H_3BO_3		
5.85	$NaCl$		
10	TiO_2		
5	Al_2O_3		
0.2884	SDS	تركيز الاضافة العضوية ($g.l^{-1}$)	
0.0861	2-butyne-1,4-diol		
3	كثافة التيار ($A.dm^{-2}$)	الشروط التجريبية	
4 ± 0.2	درجة الحموضة (pH)		
45 ± 1	درجة الحرارة ($^{\circ}C$)		
60	الزمن (مدة الترسيب) (min)		
مغناطيسية	إثارة		
1, 0.3, 0.04	مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (μm)		

الجدول (4.II) سلسلة التجارب المنجزة لحمام المركبات Ni-TiO₂- Al₂O₃

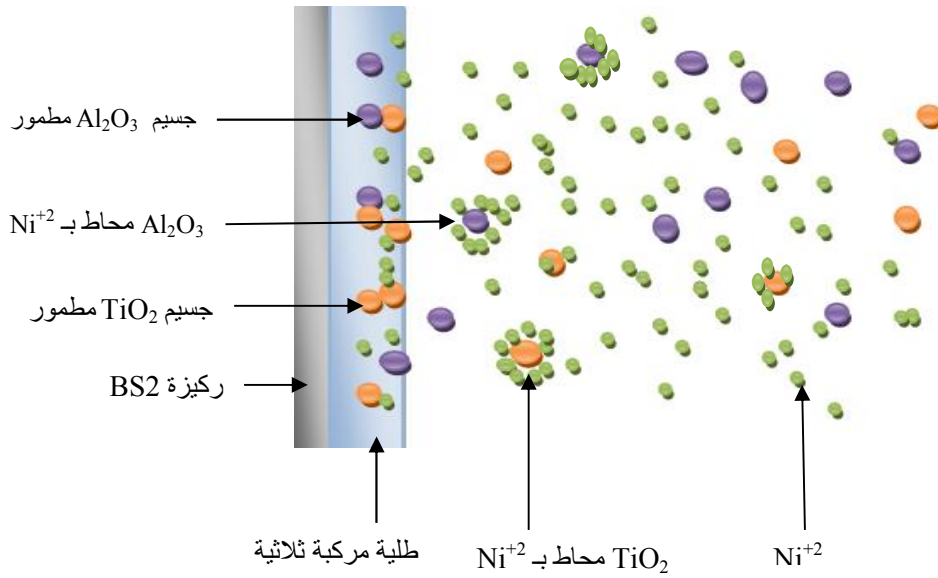
3.3.II التركيب التجريبي للترسيب الكهربائي

الشكل (1.II) يوضح التركيب التجريبي لجميع عمليات الترسيب الكهربائي للطليبات المركبة Ni -TiO₂-

.Al₂O₃

تؤخذ الركيزة على أنها المهبط، بينما استخدمنا كمساعد لوحين من النيكل مستطيلي الشكل، ثم تم توصيل هذه المسارى 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). يوضح الشكل (2.II) الآلية التي تنقل بها شوارد النيكل الجسيمات الخاملة، TiO_2 و Al_2O_3 إلى المهبط (الركيزة BS2).



الشكل (2.II) رسم تخطيطي لآلية الترسيب المشترك لمركب الثلاثي $Ni-TiO_2-Al_2O_3$

4.3.II التوصيف

إستعملنا عدة تقنيات لتوصيف العينات المتحصل عليها وتتمثل في :

1.4.3.II إنعراج الأشعة السينية (X-ray diffraction :XRD)

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 (MiniFlex 600)، الشكل (3.II)، بإستخدام إشعاع $Cu_{K\alpha}$ أحادي اللون ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).



الشكل (3.II) جهاز إنعراج الأشعة X

تمكننا النتائج المتحصل عليها من، مثلا:

✚ حساب مقاس الحبيبات بالاعتماد على معادلة Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.II)$$

✚ حساب معامل التركيب النسبي (relative texture coefficient : RTC) المعطى بالمعادلة:

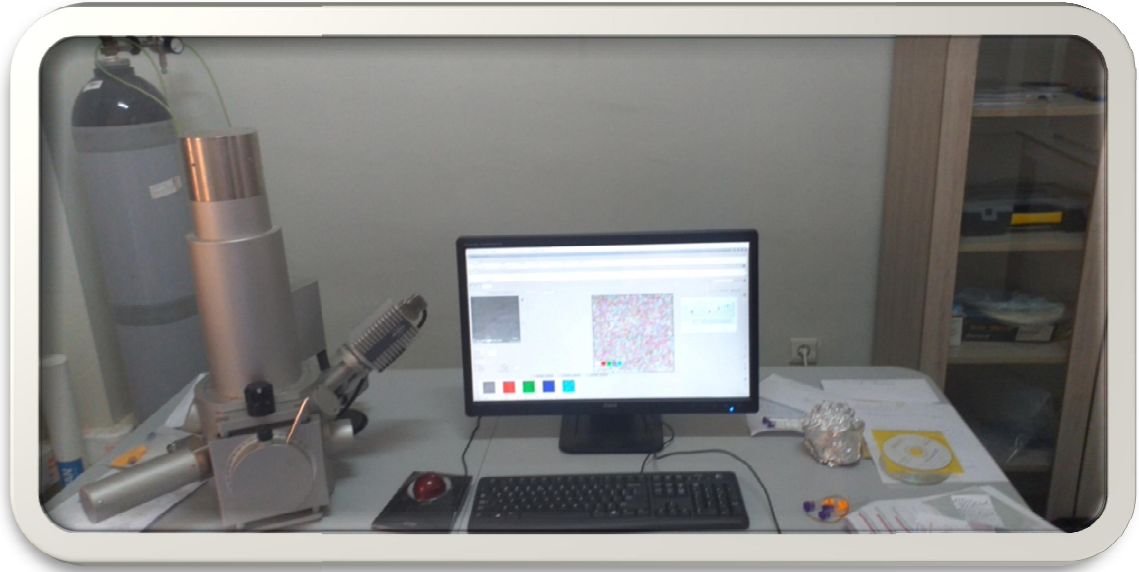
$$RTC_{hkl}(\%) = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\sum_1^3 I_{hkl}/I_{hkl}^0} * 100 \quad (2.II)$$

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

2.4.3.II المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) scanning electron microscopy

المجهر الإلكتروني الماسح والذي يشار له باختصار SEM هو من أهم أجهزة التصوير المجهرية، الشكل (4.II)، يسمح لنا بدراسة أسطح العينات وتركيباتها الدقيقة ومكوناتها الكيميائية. تم توصيف مورفولوجيا المركبات والطلايات عند كمون تسريع 20KV.

- إستعملنا جهاز TESCAN VIGA3 وهو نظام SEM للإنبعثات الحرارية.



الشكل (4.II) المجهر الإلكتروني الماسح (TESCAN VIGA3)

3.4.3.II مطيافية الطاقة المشتتة (EDS: energy dispersive spectroscopy)

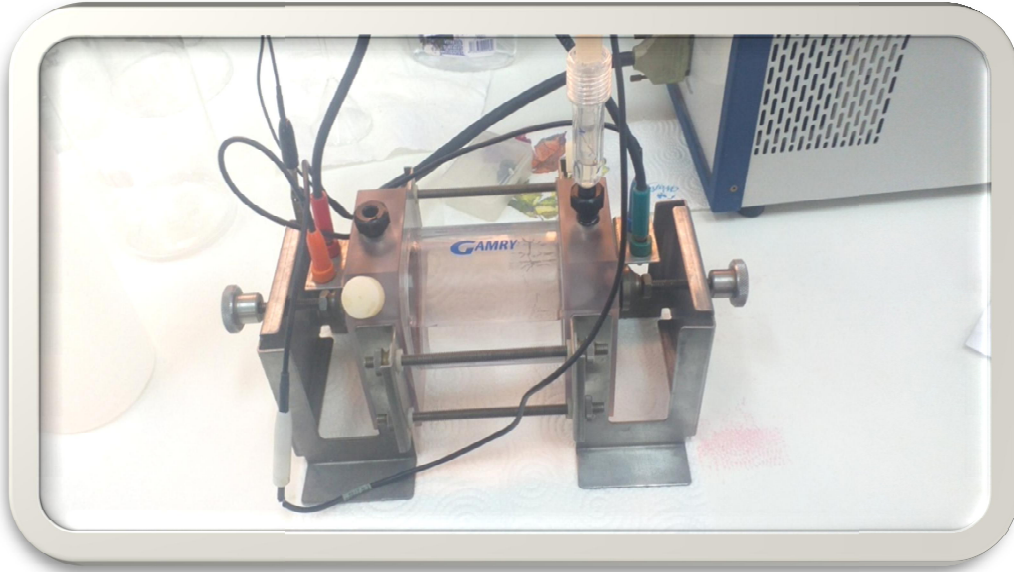
تسمح هذه التقنية بتحديد محتوى (كمية) العناصر الموجودة في المادة.

4.4.3.II مطيافية الممانعة الكهروكيميائية

تم إجراء التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) على العينات المطلية في مجال التردد بين 0.2 Hz و 20 kHz. باستخدام محطة العمل الكهروكيميائية (GAMRY INSTRUMENTS Reference 3000-) عند درجة حرارة المحيط. (34109)

تم إنجاز قياسات إستقطاب الجهد الديناميكي في محطة عمل كهروكيميائية GAMRY INSTRUMENTS Reference3000-34109، يتكون هذا الجهاز من مسرى مضاد سكله KCl ومسرى مرجعي Ag/AgCl ركيزة من فولاذ مطلي وركيزة من الغرافيت التي إتخذت بدورها كمسرى الشغل كما هو موضح في الشكل (5.II) خلية الجهاز. وإستخدمنا المحلول NaCl % 3.5 كإلكتروليت بكمية (300ml) عند درجة حرارة المحيط، ثم دراسة ظواهر إستقطاب الفولاذ والفولاذ المطلي بمسح معدله 1mV/s.

قبل البدء في القياسات تم غمر العينة في محلول NaCl % 3.5 لمدة 30min لبلوغ شرط الحالة المستقرة، تم قياس كمون الدارة المفتوحة (OCP) بعد بلوغ الحالة المستقرة ثم تم إجراء قياسات الإستقطاب.



الشكل (5.II) خلية جهاز GAMRY

تمت القياسات مقابل كمون دائرة مفتوحة، تم إستعمال الدائرة المكافئة لتعيين النتائج عن طريق المطابقة بإستخدام البرمجيات المتاحة في محطة العمل للحصول على بيان Nyquist.

ومنه تمكنا من حساب كل من كمون التآكل (E_{corr}) وتيار التآكل (i_{corr}) من منحنيات الإستقطاب المهبطية والمصعدية بإستخدام طريقة إستقراء Tafel، وكذلك مقاومة الإستقطاب (R_p) تم تعيينها بإستخدام معادلة Stren-Geary.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (3.II)$$

أين β_a و β_c هما ميلي Tafel المصعدي والمهبطي

ويحسب معدل التآكل (r_{corr} (mm/y)) بالمعادلة التالية.

$$r_{corr} = \frac{0.00327 (i_{corr} M)}{nd} \quad (4.II)$$

M: الكتلة المولية.

n: عدد الشحنات الإلكترونية.

d: كثافة المعدن المختبر.

5.4.3.II إختبار الصلادة المجهرية

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

مراجع الفصل الثاني

- [1] E. Guettaf Temam , «Elaboration et caractérisation des revêtements de nickel et de ses composites Ni/Mo élaborés par voie électrolytiques en présence d'un inhibiteur de corrosion» ; thèse de doctorat, université de Biskra 2015.
- [2] C. Chaussin, G. Hilly. Métallurgie, Tome 1: alliages métalliques. 2^e Edition, Bordas, 1976, Dunod.
- [3] M.Wery .Dégraissage ,techniques de l'ingénieur ,traite Matériaux métalliques -1459,1998.
- [4] Techniques de l'Ingenieur, M 1 426-1,2008.
- [5] 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, no 1-2, Art. no 1-2, 1995.
- [6] 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.
- [7] D. Ramimoghadam, M. Z. Bin Hussein, Y. H. Taufi, The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal Method, *Molecular Sciences* , Art. no1422-006, 2012.

الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة

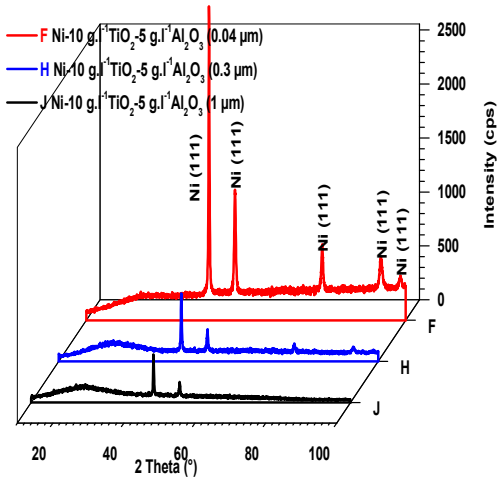
1.III مقدمة

نقدم في هذا الفصل النتائج التي تمكنا من الحصول عليها خلال هذه الفترة الزمنية الوجيزة. قمنا بدراسة عاملين لمعرفة مدى تأثيرهما على الخواص الميكانيكية كالصلادة والمقاومة للتآكل لطلايات المركبات المشتركة Al_2O_3 5 g.l^{-1} TiO_2 - 10 g.l^{-1} Ni. العامل الأول، تأثير مقاس مسحوق Al_2O_3 أما الثاني فهو تأثير الإضافات SDS و bd على هذه الطلييات. في دراسة كل وسيط من العوامل المذكورة تم التطرق إلي حساب: عامل التركيب النسبي (RTC)، مقاس الحبيبات، كثافة الإنخلاعات والتشوه للتعبير على الصلادة نظريا ومقارنتها مع ما تمكنا من قياسه تجريبيا، هذا راجع لصعوبة الحصول على نتائج دقيقة بالتجربة لأن سطوح الرواسب على العينات ليست ملساء بل نتوءية. لهذا إلتجأنا إلى الإضافات قصد تحسين المظهر وتسوية السطوح لقياس الصلادة المجهرية بسهولة. من ناحية أخرى تم إستعمال بعض نتائج منحنيات EDS المتحصل عليها بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لحساب النسب الوزنية لـ TiO_2 و Al_2O_3 الحاضرة في هذه الطلييات. أخيرا تم إختبار هذه الأخيرة بإستعمال جهاز Gamry لتوضيح مدى مقاومتها للتآكل.

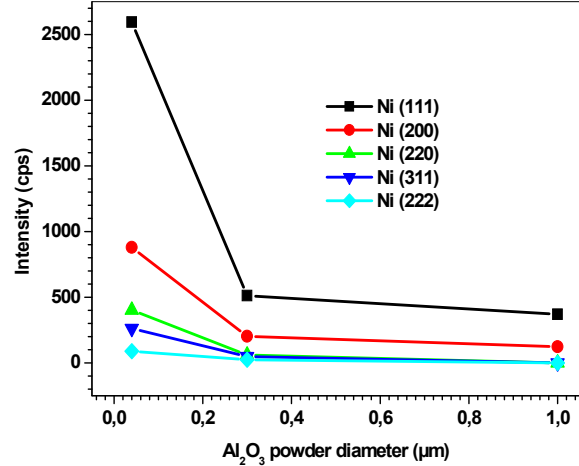
2.III تأثير مقاس حبيبات مسحوق Al_2O_3 (تركيزه 5 g.l^{-1}) على طلييات المركبات المشتركة $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2$

1.2.III تحليل DRX

سندرس الآن تأثير مقاس حبيبات مسحوق Al_2O_3 على مورفولوجيا وبنية سطح طلييات المركبات المشتركة $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2$ ، تم طلي العينات بإضافة مساحيق ذات أقطار مختلفة من 0.04 ، 0.3 و $1 \mu\text{m}$ داخل حمام كهروليتي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2$. مخططات إنعراج أشعة X لسطح طلييات المركبات المشتركة الثلاثية $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ موضحة في الشكل (a.1.III). بين الشكل (b.1.III) كيف تتغير شدات القمم عندما تضاف مساحيق مختلفة من الـ Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي الذي يحوي $10 \text{ g.l}^{-1} \text{TiO}_2$. وضح الشكل (b.1.III) أن شدات القمم الخمسة الأولى تأخذ قيمة أعلى عندما أُضيف مسحوق الـ Al_2O_3 ذو المقاس $0.04 \mu\text{m}$ وتتناقص بزيادة حجم المسحوق Al_2O_3 .



(a)



(b)

الشكل (1.III) (a) مخططات XRD للطبقات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ المحضرة من حمامات كهروليتيية تحوي TiO₂ 10 g.l⁻¹ ومساحيق من الـ Al₂O₃ بأقطار مختلفة (1, 0.3, 0.04 μm). (b) شدات القمم لـ Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂ بدلالة الأقطار المختلفة لمساحيق الـ Al₂O₃

1.1.2.III معامل التركيب النسبي (RTC)

باستعمال العلاقة (1.III) [1] نحسب قيم RTC وعلى أساسها يمكن أن نتوقع الإتجاهات المفضلة من أجل الطبقات المركبة المشتركة الثلاثية المحضرة من الحمام الكهروليتي الحاوي على TiO₂ 10 g.l⁻¹ ومساحيق من الـ Al₂O₃ بأقطار مختلفة (1, 0.3, 0.04 μm)، الجدول (1.III) هذا الجدول الإتجاهات بما فيها الإتجاهات التفضيلية للمستويات المتحصل عليها بطريقة معامل التركيب النسبي (RTC).

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

في حالتنا تم إعتبار من أجل Ni خطوط الإنعكاس (111)، (200)، (220)، (311) و (222). يعود الدليل 0 إلى الشدات النسبية لعينة مسحوق النيكل الموجه عشوائيا، البطاقة المرجعية ICDD 00-004-0850.

نتائج الـ RTC المعطاة في الجدول (1.III) بينت أن الحبيبات تبلورت بشكل مسيطر في إتجاه الخطوط (111)، (200) و (220) عند مسحوق الـ Al₂O₃ (0.04 μm)، بينما يتم النمو في الإتجاهين المفضلين [111] و [200] بالنسبة للمسحوقين بـ 1, 0.3 μm. وذلك حسب قيمة RTC التي إختارناها للمقارنة (RCT ≥ 20).

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

RTC (%)					مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
(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_2O_3 (0.04 μ m)
0	15.90	18.8	31.66	33.64	Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 -5 $g.l^{-1}$ Al_2O_3 (0.3 μ m)
0	0	0	44.18	55.82	Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 -5 $g.l^{-1}$ Al_2O_3 (1 μ m)

2.1.2.III مقاس الحبيبات (D)

لتقدير مقاس البليرة (الحبيبة) للطليات المتحصل عليها ، تم استعمال معادلة Scherrer (2.III) [1, 3]:

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

مقاسات الحبيبات المحسوبة بعلاقة Scherrer (2.III) [1,3] تم إعطاؤها في الجدول (2.III)، والتي تبين أنها من أجل مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (0.04 μ m) أصغر في الإتجاه [111] مقارنة مع مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (0.3 μ m, 1) من أجل المستوي (111). كذلك مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (1, 0.04 μ m) أصغر مقارنة مع مقاس حبيبات مسحوق الـ Al_2O_3 (0.3 μ m) من أجل المستوي (200).

الجدول (2.III) 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 $Ni-TiO_2-Al_2O_3$.

مقاس حبيبة (nm) محسوبة بعلاقة Scherrer					مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
16.98	16.11	48.41	48.53	35.95	Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 -5 $g.l^{-1}$ Al_2O_3 (0.04 μ m)
0	24.16	21.16	59.20	41.08	Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 -5 $g.l^{-1}$ Al_2O_3 (0.3 μ m)
0	0	0	36.98	57.49	Ni-10 $g.l^{-1}$ TiO_2 -5 $g.l^{-1}$ Al_2O_3 (1 μ m)

3.1.2.III كثافة الإخلاعات (ρ) والتشوه (ϵ)

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

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

نعرف أن الرواسب (في حالتنا، الجسيمات الخاملة TiO_2 و Al_2O_3) تلعب دور حواجز لحركة إنخلاع، لكن كذلك هذه هي مواقع لإنخلاعات مخزنة، والذي يعني أن هذه الإنخلاعات تترك حلقات حول الرواسب. يمكننا تعزيز فكرتنا بإستعمال مفهوم التشوه الذي حُسبت قيمته بإستعمال العلاقة (4.III) ومعطاة أيضا في الجدول (3.III)، تزداد كثافة الإنخلاع مع التشوه.

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

الجدول (3.III) تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 TiO_2 g.l^{-1} على كثافة الإنخلاعات والتشوه للطليات المركبة الثلاثية $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

التشوه $\times 10^{+4}$ (%)					كثافة الإنخلاع $\times 10^{-14}$ (lines.m^{-2})					مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
20	21	7	7	10	34.69	38.52	4.27	4.25	7.74	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm)
0	14	16	6	8	0	17.13	22.33	2.85	5.92	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.3 μm)
0	0	0	9.27	5.96	0	0	0	7.31	3.03	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 1 (μm)

2.2.III الصلادة

معظم العينات المتحصل بالترسيب الكهروكيميائي تكون غير ملساء وفيها نتوءات مما يصعب علينا قياس صلادة Vickers المجهرية التجريبية. لهذا إلتجأنا للحساب النظري وذلك بإستعمال العلاقة (5.III) [5] الآتية

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

أين σ_y هو إجهاد الخضوع، σ_0 قياس المقاومة الذاتية للمادة لحركة الإنخلاع (إجهاد الإحتكاك)، K ثابت مرفق بسهولة عملية منابع الإنخلاعات و D هو مقاس الحبيبية. هكذا يمكن حساب صلادة Vickers بواسطة العلاقة الآتية (6.III) [6]

$$Hv = 3\sigma_y \quad (6.III)$$

في حالة التقسية بالتشنت، يُعين إجهاد الخضوع بواسطة إجهاد القص المطلوب لحني خط إنخلاع بين جسيمين مفصولين بمسافة L_p [5]. إجهاد القص المطلوب لدفع الإنخلاع بين الحاجزين (الجسيمين) هو

$$\tau_0 = Gb/R \quad (7.III)$$

أين R هو نصف قطر الإنحناء، إذن إجهاد الخضوع هو

$$\sigma_y = 2Gb/L_p \quad (8.III)$$

أين L_p هي المسافة بين الجسيمين، G معامل القص للقالب و b شعاع Burger للانخلاع. من أجل النيكل، $G = 95 \text{ GPa}$ و $b = 0.249 \text{ nm}$ ، على الترتيب [7].

بعد الحسابات بإستعمال العلاقات السابقة تحصلنا على الجدول (4.III). يعطي الجدول (5.III) القيم المتوسطة لكثافة الإنخلاعات والصلادة وهي مأخوذة بالنسبة لكل إتجاهات النمو حيث نلاحظ تناقص الصلادة مع تزايد مقاس مسحوق الألمين. نذكر أنه بالنسبة للعينات المدروسة فوق تعذر علينا حساب صلادة Vickers التجريبية.

بمقارنة الجدول (2.III) مع الجدولين (3.III) و (4.III)، نلاحظ أن الحبيبات بمقاس حبيبة D أخفض، لها كثافات إنخلاعات أعلى، أي مقاومة ميكانيكية أعلى (إجهاد الإنسياب) وبالتالي صلادة مجهرية أعلى. هنا D له نفس رتبة خطوة شبكة الإنخلاعات في الأبعاد الثلاثة (شبكة Frank). إذن بدون إستعمال إختبار الصلادة المجهرية (وخاصة إذا كان ليس من السهل قياسها تجريبيا مباشرة)، يمكننا إستنتاج بإستعمال الجدول (3.III)، على أساس قيم كثافات الانخلاعات، أي من الطليات المركبة المشتركة أصلد.

إجمالاً، كنتيجة (0.04 μm) Al_2O_3 - 5 g.l^{-1} TiO_2 - 10 g.l^{-1} Ni له كثافة انخلاع متوسطة (صلادة متوسطة محسوبة) (539.47 kf/mm^2) $17.89 \times 10^{14} \text{ lines/m}^2$ أصلد من تلك لـ Ni - 10 g.l^{-1} TiO_2 - 5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.3 μm) و Al_2O_3 (1 μm) بكثافات انخلاع متوسطة (460.81 kf/mm^2) $16.06 \times 10^{14} \text{ lines/m}^2$ و (315.35 kf/mm^2) $5.17 \times 10^{14} \text{ lines/m}^2$ ، على الترتيب.

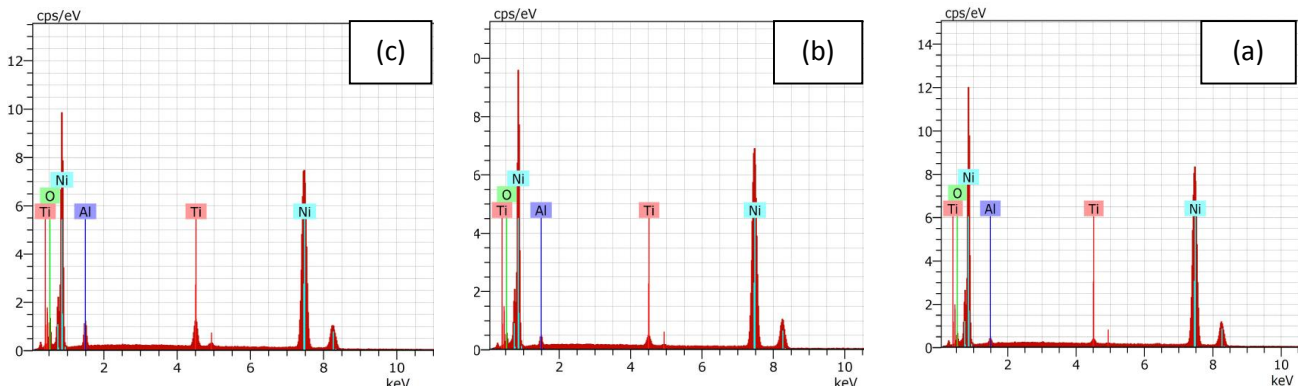
الجدول (4.III) تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 على كثافة الإنخلاعات والصلادة للطليات المركبة الثلاثية $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

الصلادة النظرية (kgf.mm^{-2})					كثافة الانخلاع $\times 10^{-14}$ (lines.m^{-2})					مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
835.97	880.89	293.18	292.48	394.85	34.69	38.52	4.27	4.25	7.74	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm)
/	587.35	670.66	239.74	345.48	/	17.13	22.33	2.85	5.93	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.3 μm)
/	/	/	383.80	246.89	/	/	/	7.31	3.03	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 5 g.l^{-1} Al_2O_3 (1 μm)

الجدول (5.III) مقارنة كثافة الإنخلاع المتوسطة والصلادة المتوسطة مع إختلاف مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 مأخوذة بالنسبة لكل إتجاهات النمو.

الصلادة النظرية (المحسوبة) المتوسطة ($kgf.mm^{-2}$)	القيمة المتوسطة لكثافة الإنخلاع $\times 10^{-14}$ ($lines.m^{-2}$)	مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
539.47	17.89	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
460.81	16.06	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.3 μm)
315.35	5.17	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (1 μm)

EDS تحليل 3.2.III



الشكل (2.III) التحليل الطيفي بتشتت الطاقة لتركيبات كيميائية للطلايات المركبة المشتركة 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 (0.3 μm), (c) 5 g.l⁻¹ Al_2O_3 (1 μm)

الجدول (6.III) تأثير مقاس حبيبات المسحوق Al_2O_3 المضاف إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10

على النسبة الوزنية لكل من TiO_2 و Al_2O_3 للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-

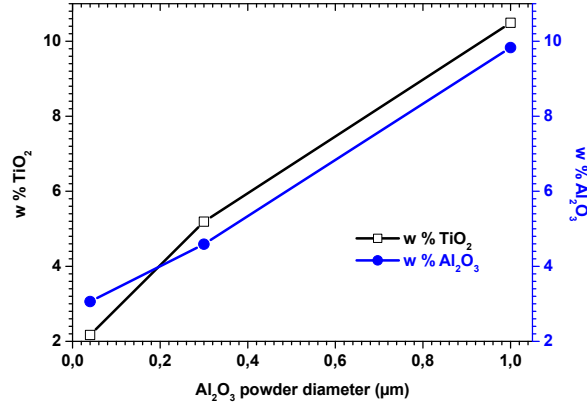
Al_2O_3

النسبة الوزنية لـ TiO_2 (wt.%)	النسبة الوزنية لـ Al_2O_3 (wt.%)	مقاس مسحوق Al_2O_3 في الحمام الكهروليتي
2.17	3.06	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ - 5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
5.19	4.59	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ - 5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.3 μm)
10.49	9.83	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ - 5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (1 μm)

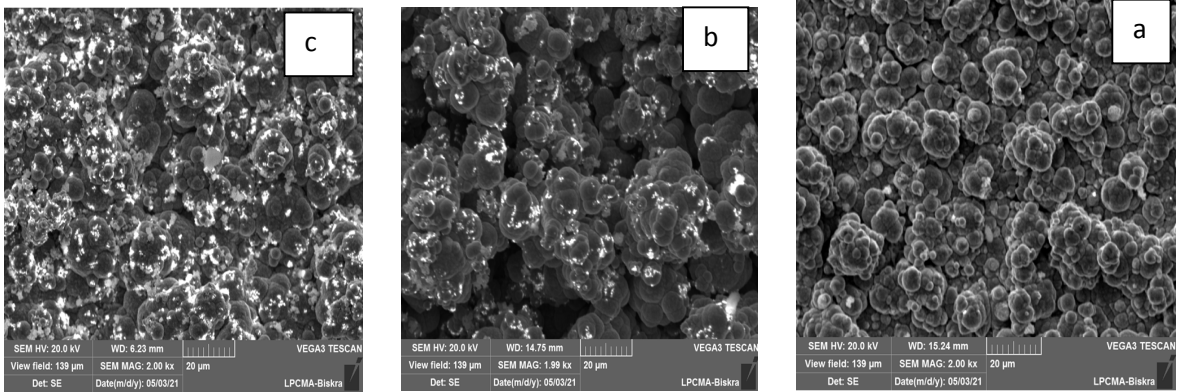
ما نلاحظه من الجدول (6.III) أن قيمة النسبة الوزنية لكل من الـ Al_2O_3 والـ TiO_2 تتزايد مع تزايد قطر

الـ Al_2O_3 وهذا ما يوضحه الشكل (3.III). رغم أن العينة ذات المسحوق بالمقاس 0.04 μm تحتوي على

نسبة وزنية من جسيمات TiO_2 و Al_2O_3 إلا أنها هي الأصل وهذا يمكن أن يعود لصغر مقاس جسيمات Al_2O_3 وتشتتها المنتظم و TiO_2 داخل الراسب، هذا مقارنة بالعينتين الأخرين. يمكن تأكيد هذا بالتدقيق في الصور المجهرية التي تُعطي خريطة التوزيع العنصري في داخل الراسب، الشكل (4.III).



الشكل (3.III) تغيرات النسب الوزنية لكل من TiO_2 و Al_2O_3 بدلالة أقطار مساحيق Al_2O_3



الشكل (4.III) صور ميتالوغرافية للطلاء المركب الثلاثي $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ تم أخذها بالمجهر

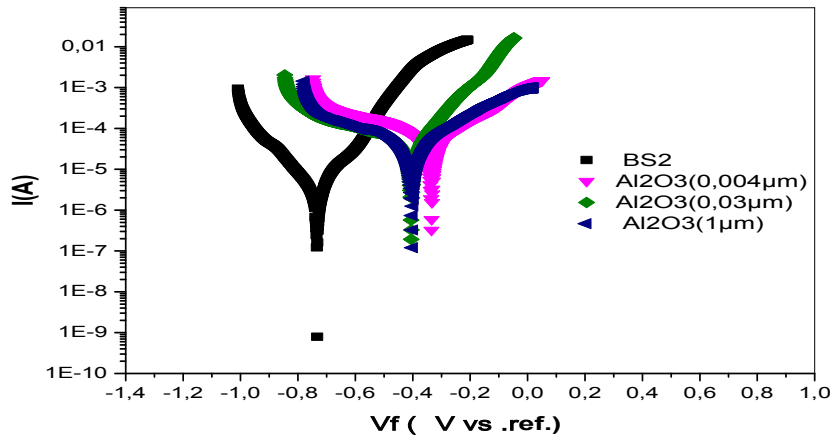
الضوئي $\times 2000$ مع إختلاف حجم المسحوق Al_2O_3

الشكل (4.III) (a) و (b) و (c) صور ميتالوغرافية للطلاءات أين نلاحظ النتوءات النصف كروية موزعة بانتظام ولا متراسة وبارزة (عالية) وهناك مسامات واضحة بين هذه التجمعات.

4.2.III الإختبارات الكهروكيميائية

يوضح الشكل (5.III) مخططات الكمون الديناميكي التي تم إنجازها من أجل العينة BS2 وثلاث عينات لطلاءات المركبات المشتركة $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2- 5 g.l^{-1} Al_2O_3$ عند مقاسات مختلفة لمسحوق الألمين ($1, 0.3, 0.04 \mu m$). داخل محلول $NaCl$ 3.5 w % عند درجة حرارة المحيط. كمون التآكل (E_{corr}) وكثافة تيار التآكل (i_{corr}) معينة من منحنيات الإستقطاب وقيمها معطاة في الجدول (7.III) ما يمكن

إستخلاصه من النتائج المعطاة في الجدول (7.III)، هو أن كل كثافات التيار إنخفضت مقارنة بتلك التي تخص العينة العارية BS2، ونلاحظ أيضا أن كل كثافات التيار تتناقص مع تناقص مقاس مسحوق Al_2O_3 .



الشكل (5.III) مخطط الكمون الديناميكي مقارن لـ BS2، والطلاء الثلاثي المشترك - Ni-TiO₂ عند المقاسات المختلفة لحبيبات مسحوق الـ Al_2O_3

الجدول (7.III) $I(\mu A)$ و $E_{corr} (mV)$ محسوبة من منحنيات الكمون الديناميكي للإستقطاب

$r_{corr} (\mu mpy)$	$R_p (\Omega.cm^2)$	$I_{corr} (\mu A)$	$E_{corr} (mV)$	العينات
80.63	2996	4.18	-733	BS2
17.96	851.9	1.5	-335	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
63.38	1006	5.26	-405	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.3 μm)
239.2	1332	19.93	-399	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (1 μm)

رغم أن تيار التآكل تناقص إلا أن تيار تآكل عينة الطلية المركبة المشتركة $Ni-10 g.l^{-1} TiO_2- 5 g.l^{-1} Al_2O_3$ من أجل مقاس حبيبات ($0.04 \mu m$) أقل من تيار تآكل الركيزة و العنتين الأخرين ($1 \mu m$) و(0.3).

أيضا يمكن ملاحظة أن تيار تآكل هاتين الأخيرتين أكبر بكثير من ذلك للركيزة، هذا يعني أن الترسيب في هذه الحالة لم يحسن مقاومة التآكل.

عندما يتناقص مقاس حبيبات Al_2O_3 ينزاح كمون التآكل نحو كمون موجب أكثر وخاصة منه الذي يوافق الطلية ($Ni-TiO_2-Al_2O_3 (0.04 \mu m)$ ، مبينا تحسن مقاومة التآكل، أي عندما يزداد مقاس الألمين

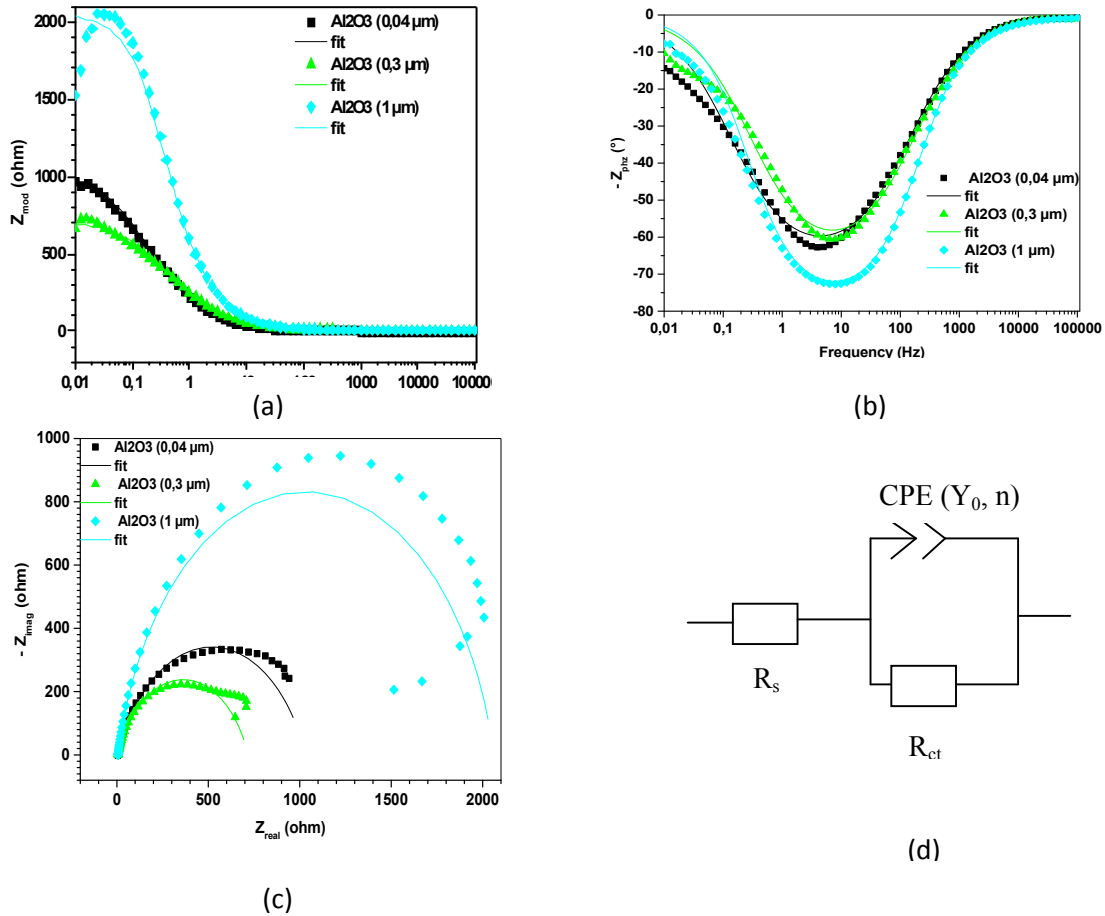
يتناقص تأثير حماية الطليبات المركبة، هذا ربما ناتج عن فقاعات الهيدروجين أو عيوب أخرى مثل المسامية.

حسب قيم عوامل الإستقطاب المعطاة في الجدول (7.III)، تعطي الطلية (Ni-TiO₂-Al₂O₃ (0.04 μm) حماية كبيرة للتآكل، وهذا راجع لكمون تأكله المنخفض (-335 mV).

5.2.III المعاوقة (EIS)

من أجل قياسات EIS كل عينة تم إبقائها لمدة 30 دقيقة في محلول NaCl 3.5% بدون إثارة عند درجة حرارة الغرفة، هذا لكي يستقر نظام طلية/كهروليت.

تم إنجاز إختبارات EIS في مجال تواتر 0.01-10⁵ Hz. تم إختيار لوجي calomel (Ag/AgCl) والغرافيت كمسريين المرجعي و المضاد، على الترتيب. تم قياس EIS وتم تمثيل النتائج ببيانات Nyquist الشكل (6.III) (c) وبيانات Bode في الشكل (6.III) (a) , (b) .



الشكل (6.III) (a) طولية Z بدلالة التواتر، (b) الطور بدلالة التواتر، (c) بيانات Nyquist، و (d) نموذج الدارة الكهربائية المكافئة من أجل محاكات EIS للطليبات.

بيانات Nyquist بمحركاتها موضحة في الشكل (6.III) (c) تقريبا، كل المنحنيات لها نفس الشكل، هذا يعني بأن العملية الكهروكيميائية تم التحكم فيها بخطوة تحول الشحنة وتحدث على سطح مسرى غير متجانس، مقدمة نصف دائرة أحادي، أي تمت مشاهدة ثابت زمني واحد (نفس آلية التآكل حدثت من أجل كل العينات).

نلاحظ أن الطلية $(1\mu\text{m}) \text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ أعطت أعلى معاوقة مقارنة بالطليتين الآخرين. معطيات EIS طبقت الدارة الكهربائية التي تم تمثيلها في الشكل (6.III) (d). حركية عناصر نموذج هذه الخلية هي المقاومة الأومية للمحلول بين المسريين المرجعي والتشغيل (R_s)، مقاومة الإستقطاب للتفاعل الكهروكيميائي (R_{ct}) والتي تميز إستقرار التآكل للطليات.

بيانات Bode موضحة الشكل (6.III) (a) (b)، ويبدو أنها كلها ممثلة بثابت زمن واحد والذي يتعلق بعملية تحول الشحنة عبر السطح البيني. تشير إلى أن الركائز الثلاثة المطلية زادت مقاومتها للتآكل، كما هو موضح بالزيادة في المعاوقة في مجال التواتر 0.01-0.1 Hz، والزيادة في السعة كما هو مبين بالزيادة في زاوية الطور حول تقريبا 10 Hz بالنسبة للعينتين الثانية والثالثة. عموما، مجال تواتر السعة واسع وبزوايا أطوار أكبر يعني ميزة الأداء العالي والنوعية الجيدة للطليات.

فيما يخص عنصر الطور الثابت (CPE)، يمثل توزيع ثوابت الأزمنة على طول أو عموديا على سطح المسرى في أنظمة كهروكيميائية. مثل هذا التوزيع يمكن أن يُقرن بلا تجانس السطوح، خشونة السطح، توزيع غير المنتظم لتيار أو كمون ناتج عن هندسة المسرى، مسامية وناقلية غير منتظمة على طبقات السطح. بدلا من السعة تم أخذ CPE في الحساب للتعبير على التوزيع الذي أُشير إليه فوق ومن أجل مطابقة أفضل.

تُعرف معاوقة CPE (Z_{CPE}) بالمعادلة (9.III) [8]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (9.III)$$

أين Y_0 ، $j = \sqrt{-1}$ ، ω و n هي ثابت القابلية، وحدة تخيلية، تواتر زاوي وأس تجريبي بدون أبعاد، على الترتيب. عمليا، يأخذ n قيمة من 0 حتى 1. إذا كان $n = 1$ ، CPE هي سعة صرفة وإذا كان $n = 0$ ، يظهر CPE تصرف مقاومة صرفة. يوافق الوسيط n انحراف زاوية الطور ويميز مدى عدم تجانس سطح المسرى. قيم عالية لـ n هي نموذجية لركيزة ملساء، وقيم قريبة من الوحدة، مثل تلك للعينات المطلية بـ Ni- $(1\mu\text{m}) \text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (867.4×10^{-3})، الجدول (7.III)، من أجل راسب يشير إلى ميزة بارزة للسعة.

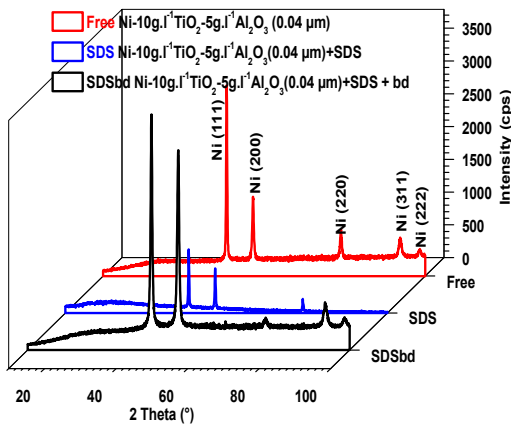
الجدول (8.III) قيم عناصر الدارة الكهربائية المكافئة الذي تم استخدامه للمحاكاة للطلايات بمقاسات الألمين المختلفة باختبارات في المحلول EIS الألمين المختلفة باختبارات في المحلول NaCl 3.5 %

$0 \leq n \leq 1$	$Y_0 (\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^2)$	$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	$R_s (\Omega)$	العينات
796.6×10^{-3}	7.64×10^{-3}	962.73	5.18	BS2
747.8×10^{-3}	1.090×10^{-3}	1025	5.70	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
750.4×10^{-3}	880.7×10^{-6}	711.9	6.124	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.3 μm)
867.4×10^{-3}	310.6×10^{-6}	2052	6.298	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (1 μm)

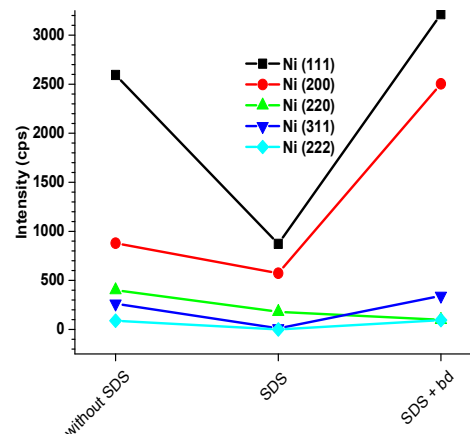
3.III تأثير الإضافات (SDS و SDS + bd) على طليات المركبات المشتركة $Ni-10 g.l^{-1}$ $TiO_2-5 g.l^{-1} Al_2O_3$ (مقاس مسحوق Al_2O_3 0.04 μm)

1.3.III تحليل DRX

من أجل دراسة تأثير الإضافات على مورفولوجيا وبنية سطح طليات المركبات المشتركة $Ni-10 g.l^{-1}$ $TiO_2-5 g.l^{-1} Al_2O_3$ (0.04 μm) تم طلي العينة الأولى بدون إضافات، العينة الثانية بإضافة SDS والعينة الثالثة بإضافة SDS + bd داخل حمام كهروليتي يحوي $TiO_2-5 g.l^{-1} Al_2O_3$ 10 $g.l^{-1}$. مخططات إنعراج أشعة X لسطح طلية طليات المركبات المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ موضحة في الشكل (7.III) (a). يبين الشكل (7.III) (b) كيف تتغير شدة القمم في حالة حمام خال من الإضافات (free)، حمام مضاف فيه SDS وحمام أضيف فيه SDS + bd. كما وصف الشكل (7.III) (b) بشكل جيد، أن شدة القمم تناقصت بشكل كبير عند الإضافة SDS وحدها، بينما دعمت الإضافة SDS + bd عموماً بشكل أكبر نمو البليرات في الإتجاهات البلورية الموضحة على الشكل وهذا مقارنة بالراسب المحضر من الحمام الخال من الإضافات.



(a)



(b)

الشكل (7.III) (a) مخططات XRD لطليات المركبات المشتركة الثلاثية $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ محضرة من حمامات كهروليتيية تحوي $\text{Ni-10 g.l}^{-1}\text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) بدون إضافات و بوجود الإضافات SDS و SDS + bd ، (b) شدات القمم لـ $\text{Ni-10 g.l}^{-1}\text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) الموافقة لحمام بدون إضافة وحمامين بالإضافات.

1.1.3.III معامل التركيب النسبي (RTC)

في هذه الدراسة، نعتبر تلك المستويات التي لها $\text{RTC} \geq 20$ ، هذا لتسهيل مقارنتنا. هكذا، فيما يخص الطلية المركبة المشتركة المحضرة من حمام كهروليتيي يحوي $\text{Ni-10 g.l}^{-1}\text{TiO}_2\text{-10 g.l}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ مخططه للإنعراج مميز أساسا بثلاث قمم للإنعراج والتي توافق المستويات (111)، (200) و(220). على هذا الأساس يمكن أن نستخلص الإتجاهات المفضلة من أجل الطليات المركبة المشتركة المحضرة من الحمام الكهروليتيي على $\text{Ni-10 g.l}^{-1}\text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) وإضافات مختلفة، الجدول (9.III). إضافة SDS في الحمام الكهروليتيي الذي يحوي $\text{Ni-10 g.l}^{-1}\text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) من الواضح، حسب الجدول، أن الإتجاهات المفضلة هي أيضا على طول الإتجاهات الثلاث [111]، [100] و [110] \rightarrow RCTs، 27.72، 43.38 و 27.14 على الترتيب، لكن الإتجاه المفضل البارز هنا هو [100] \rightarrow RCT = 43.38 %. إضافة SDS + bd في الكهروليتيي الذي يحوي $\text{Ni-10 g.l}^{-1}\text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) أدت إلى التغير في إتجاه النمو إلى الإتجاهين [111] و [100]، أنظر الجدول (9.III).

بإختصار، نتائج الـ RTC المعطاة في الجدول (9.III) بينت أن البليرات (الحبيبات) نمت بشكل مسيطر في إتجاه الخطوط (111) و (200) عند إضافة SDS + bd في الحمام الكهروليتيي.

الجدول (9.III) تأثير الإضافات SDS و SDS + bd في الحمام الكهروليتي الذي يحوي على Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm) على RTC.

RTC (%)					تأثير الإضافة المضافة في الحمام الكهروليتي
(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_2O_3 (0.04 μm)
0	1.77	27.14	43.38	27.72	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm) + SDS
10.62	13.47	3.66	46.94	25.30	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm) + SDS + bd

2.1.3.III (D) مقاس الحبيبات

الجدول (10.III) يقدم مقاسات الحبيبات المحسوبة بعلاقة Scherrer (2.III) في ما يخص مقاسات الحبيبات لطلية مركبة مشتركة المتحصل عليها من الحمام الذي يحوي Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm)، هي 35.95، 48.53 و 48.41 nm من أجل المستويات الثلاث (111)، (200) و (220) على الترتيب. إضافة SDS إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm) عموماً يؤثر على مقاسات الحبيبات حيث ثبت المقاس في الإتجاه [111] وتناقص في الإتجاه [200] بينما إزداد بشكل واضح في الإتجاه الثالث [220] وأصبح 84.6 nm. وفي الأخير، إضافة SDS + bd إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm) نلاحظ مدى تأثير هذه الإضافة على مقاس الحبيبات حيث تناقص بشكل جلي في الإتجاهات الثلاث [111]، [100] و [110] وأصبح 22.12، 24.68 و 14.14 على الترتيب، الجدول (10.III).

الجدول (10.III) تأثير الإضافات SDS و SDS + bd إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm) على مقاس حبيبات الطليات.

مقاس حبيبة (nm) محسوبة بعلاقة Scherrer					تأثير الإضافة المضافة في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
16.98	16.11	48.41	48.53	35.95	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm)
0	19.32	84.6	36.97	35.93	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm) + SDS
12.78	48.36	14.14	24.68	22.12	Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 -5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm) + SDS + bd

3.1.3.III كثافة الإنخلاعات (ρ) والتشوه (ϵ) والصلادة المجهرية (Hv)

يعطي الجدول الجدول (11.III) كثافة الإنخلاعات والتشوه الذي يوافقها المحسوبان بالعلاقات المعطاة فوق. وعموماً، كنتيجة نظرية، حسب الجدول (12.III)، بالنسبة للعينة المحضرة من الكهروليت الذي يحوي Ni-10 g.l^{-1} TiO_2 - 5 g.l^{-1} Al_2O_3 (0.04 μm) لها صلادة متوسطة محسوبة (539.47 kf/mm^2)

وهي أصلد من تلك لـ $Ni-10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2 - 5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3 (0.04\ \mu\text{m}) + \text{SDS} (420.37\text{ kf/mm}^2)$ ولكن أقل صلادة بكثير من تلك لـ $Ni-10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2 - 5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3 (0.04\ \mu\text{m}) \text{SDS} + \text{bd} (724.97\text{ kf/mm}^2)$ تجريبياً، بالنسبة للعينة الخالية من الإضافات لم نستطع قياس صلابتها نتيجة لسطحها غير الأملس (أنظر الشكل (4.III)).

أما العينة الثانية التي تم تحضيرها بالإضافة لـ SDS فتم قياس صلابتها، لكن وُجدت صغيرة (166.63 kf/mm^2) مقارنة بالقيمة النظرية (420.37 kf/mm^2) وهي قريبة من القيمة المقاسة للركيزة (176.7 kf/mm^2). يمكن تفسير هذه النتيجة بكون الإضافة لـ SDS ربما تدعم إستواء الراسب بملء الفجوات بين النتوءات بمادة لينة ومع الحمل الصغير (100 g) لم يتمكن المثقب من الوصول إلى العمق الذي يُعطي القيم القريبة من القيمة النظرية. فيما يخص العينة الثالثة التي تم تحضيرها بالإضافة لـ SDS + bd فصلابتها عالية مقارنة بالعينتين السابقتين (724.97 kf/mm^2).

من ناحية ثانية، ما يثير الإهتمام هنا هو أنه عندما تم قياس صلادة Vickers المجهرية (615.8 kf/mm^2) وجدناها تقريبا تساوي متوسط القيمة التي توافق متوسط الصلادة التي تخص الإتجاهين المفضلين لنمو الحبيبات [111] و [100] (608.33 kf/mm^2)، الجدول (13.III).

الجدول (11.III) تأثير الإضافات لـ SDS و SDS + bd المضافة إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي $Ni-10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2 - 5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3 (0.04\ \mu\text{m})$ على كثافة الإنخلاع والتشوه لحبيبات الطليات المركبة المشتركة الثلاثية $Ni-TiO_2-Al_2O_3$

التشوه $\times 10^4$ (%)					كثافة الانخلاع $\times 10^{-14}$ (lines.m ⁻²)					تأثير الإضافة المضافة في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
20.19	21.27	7.08	7.06	9.54	34.69	38.52	4.27	4.25	7.74	$Ni-10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2-5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3 (0.04\ \mu\text{m})$
/	17.75	4.05	9.27	9.54	0	26.8	1.4	7.32	7.75	$Ni-10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2-5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3 (0.04\ \mu\text{m}) + \text{SDS}$
26.83	7.09	24.25	13.89	15.49	61.24	4.28	50.04	16.42	20.43	$Ni-10\text{ g.l}^{-1}\text{ TiO}_2-5\text{ g.l}^{-1}\text{ Al}_2\text{O}_3 (0.04\ \mu\text{m}) + \text{SDS} + \text{bd}$

الجدول (12.III) تأثير الإضافات SDS و SDS + bd المضافة إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni- على صلادة وكثافة الإنخلاءات لطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ (0.04 μm) على صلادة وكثافة الإنخلاءات لطليات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃

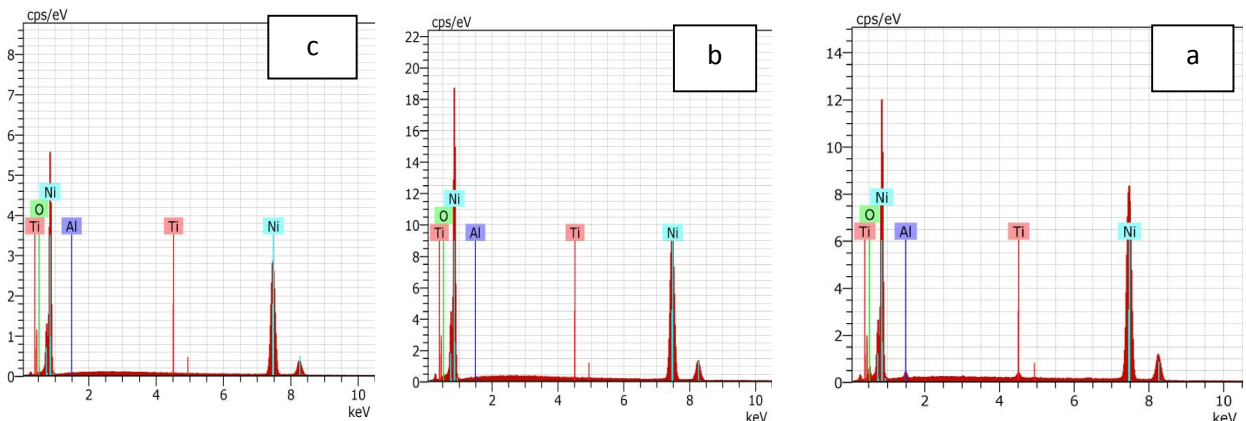
الصلادة النظرية (kgf.mm ⁻²)					كثافة الإنخلاع × 10 ⁻¹⁴ (lines.m ⁻²)					تأثير الإضافة المضافة في الحمام الكهروليتي
(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	(222)	(311)	(220)	(200)	(111)	
835.97	880.89	293.18	292.48	394.85	34.69	38.52	4.27	4.25	7.74	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
/	734.79	167.77	383.86	395.06	/	26.8	1.4	7.32	7.75	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm) + SDS
1110.7	293.5	1004	575.16	641.5	61.24	4.28	50.04	16.42	20.43	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm) + SDS + bd

الجدول (13.III) مقارنة الصلادة النظرية المتوسطة (المحسوبة) والصلادة المقاسة تجريبيا.

الصلادة المقاسة (kgf.mm ⁻²)	الصلادة النظرية (المحسوبة) (kgf.mm ⁻²)	تأثير الإضافة المضافة في الحمام الكهروليتي
لم يتم قياسها	539.47	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
166.63	420.37	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm) + SDS
595.5	608.33	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm) + SDS + bd

إجمالاً، كنتيجة يمكن القول أنه الطليات المركبة Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ (0.04μm) + SDS + bd في وجود الإضافتين تكون أكثر صلادة وكثافة إنخلاءات أقل.

2.3.III تحليل EDS



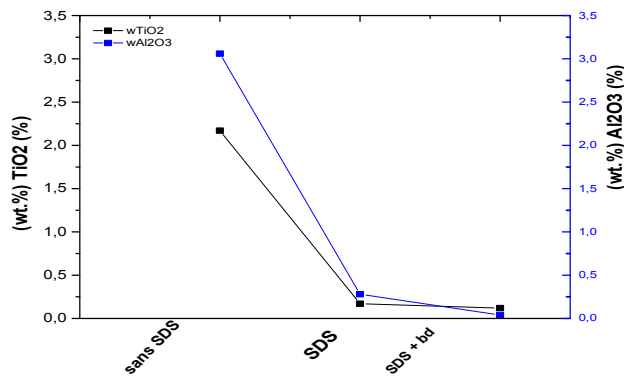
الشكل (8.III) التحليل الطيفي بتشتت الطاقة لتركيبات كيميائية للطلايات المركبة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ في وجود وغياب الإضافات SDS و SDS + bd.

النسب الوزنية لـ Al ₂ O ₃ (wt.%)	النسب الوزنية لـ TiO ₂ (wt.%)	مقاس مسحوق Al ₂ O ₃ في الحمام الكهروليتي
3.06	2.17	Ni - 10g.l ⁻¹ TiO ₂ -5g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04μm)
0.28	0.17	Ni - 10g.l ⁻¹ TiO ₂ -5g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04μm) + SDS
0.038	0.12	Ni - 10g.l ⁻¹ TiO ₂ -5g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04μm) + SDS+bd

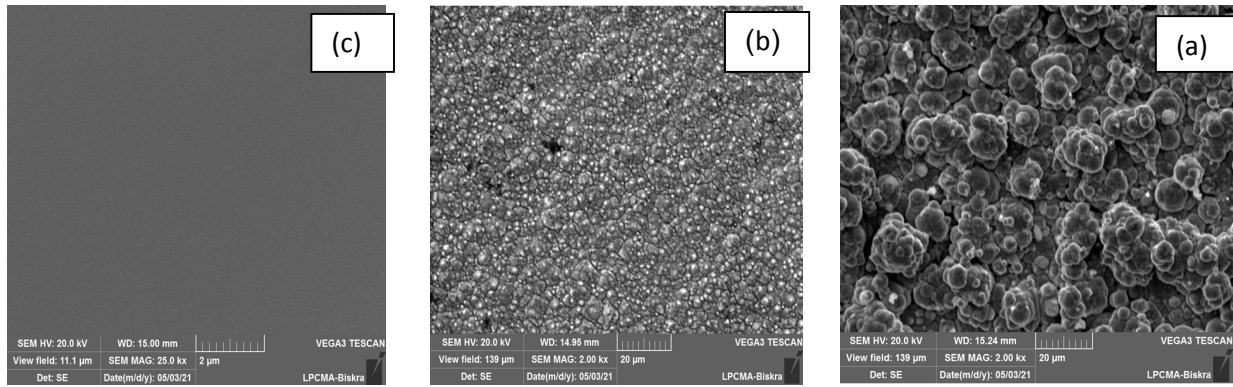
الجدول (14.III) تأثير الاضافات SDS و SDS + bd المضافة إلى الحمام الكهروليتي الذي يحوي Ni-10 (0.04 μm) على النسبة الوزنية لكل من TiO₂ و Al₂O₃ للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃.

يوضح الشكل (8.III) تحليل EDS للطلايات المركبة المشتركة الثلاثية Ni-TiO₂-Al₂O₃ المرسبة على الركيزة BS2 في وجود وغياب الإضافات SDS و SDS + bd. تؤكد القمم في الشكل حضور النيكل بوفرة في الطليبات، وقيم Al و Ti تؤكد حضور كل من Al₂O₃ و TiO₂ في الطليبات المركبة.

ما نلاحظه من الجدول (14.III) أن قيمة النسبة الوزنية لكل من الـ Al₂O₃ والـ TiO₂ تناقصت في وجود الإضافات SDS و bd مقارنة بالطلية الخالية منها وهذا ما يوضحه الشكل (9.III). يمكن تأكيد هذا بالتدقيق في الصور المجهرية التي تُعطي خريطة التوزيع العنصري في داخل الراسب، الشكل (10.III).



الشكل (9.III) تغيرات النسب الوزنية لكل من TiO₂ و Al₂O₃ للطلايات في وجود وغياب الإضافات.



الشكل (10.III) صور ميتالوجرافية سطح الطلاءات المركبة تم أخذها بالمجهر الضوئي $\times 2000$ للطلايات $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) في وجود الإضافات و غيابها.

يبين الشكل (10.III) (a) صورة ميتالوجرافية للطلاء $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) أين نلاحظ نتوءات النصف كروية موزعة بانتظام ولا متراسة وبارزة (عالية) وهناك مسامات واضحة بين هذه التجمعات.

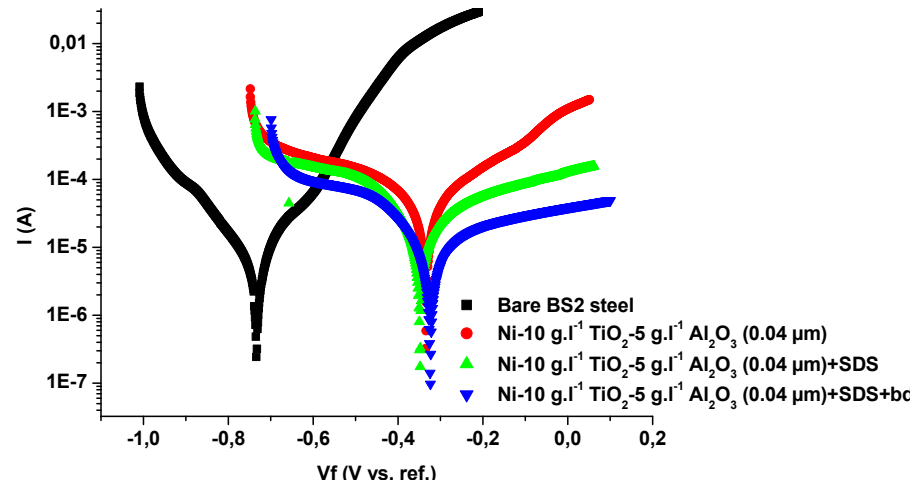
أما الشكل (10.III) (b) صورة ميتالوجرافية للطلاء $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) + SDS فيظهر نتوءات موزعة بانتظام ومتراسة وغير بارزة أي سطح أملس مقارنة بالشكل (10.III) (a)

الشكل (10.III) (c) صورة ميتالوجرافية للطلاء $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) + SDS + bd أي في وجود الإضافتين SDS و bd لا تظهر الصورة نتوءات وهذا لان التكبير $\times 2000$ صغير لهذا يجب إستعمال تكبير أكبر، وهذا يدل على أنه الطلاء أملس جدا ولامع، وهذا يعني سهولة قياس الصلادة.

3.3.III الإختبارات الكهروكيميائية

يُوضح الشكل (11.III) منحنيات إستقطاب من أجل العينة BS2 وثلاث عينات لطلايات المركبات المشتركة، الأولى محضرة من محلول كهروليتي يحوي $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$)، الثانية محضرة من محلول كهروليتي يحوي $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) + SDS والثالثة محضرة من محلول كهروليتي يحوي $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.04 \mu\text{m}$) + SDS + bd. العديد من العوامل الكهروكيميائية مثل كمن التآكل (E_{corr})، كثافة تيار التآكل (i_{corr})، معدل التآكل (r_{corr})، مقاومة الإستقطاب (R_p) والمردود (R (%))، تم إستخراجها من منحنيات الإستقطاب، أنظر الجدول (15.III) كمن تآكل الركيزة العارية هو -0.733 V (Ag/AgCl). إنه ينتقل مصعديا بـ 0.398 V بالنسبة للعينة الأولى، بـ 0.385 V بالنسبة للعينة الثانية و بـ 0.409 V بالنسبة للعينة الثالثة، مظهرة النبلة. إنخفاض كثافات التيار في الفرعين المهبطي والمصعدى وخاصة بالنسبة للعينة الأولى ($1.5 \mu\text{A.cm}^{-2}$) وللعينة

الثانية ($1.14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) مقارنة بتلك للركيزة العارية ($4.18 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)، أيضا أدلة على أن العينتين المطلبتين لهما مقاومة تأكل أكبر.



الشكل (11.III) منحنيات الإستقطاب من أجل BS2 والعينات الثلاث عينات عند درجة حرارة الغرفة.

المردود R (%)	r_{corr} ($\mu\text{m}\cdot\text{py}$)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV)	العينات
\	80.63	2996	4.18	-733	BS2
23.47	17.96	851.9	1.5	-335	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
72.68	539	4000	1.14	-324	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)+SDS
16.80	58.43	1800	4.88	-348	Ni-10 g.l ⁻¹ TiO ₂ -5 g.l ⁻¹ Al ₂ O ₃ (0.04 μm)+SDS+bd

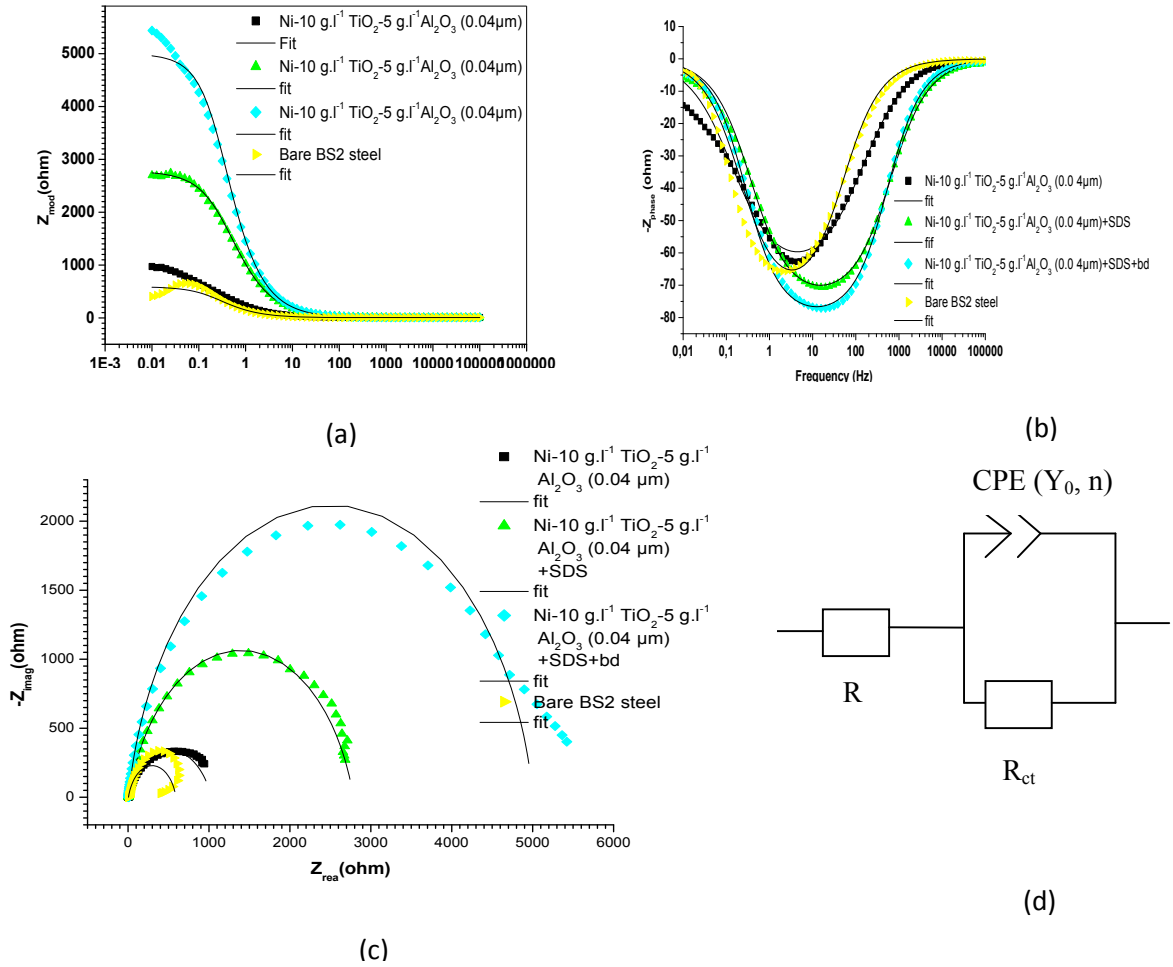
الجدول (15.III) معطيات الإستقطاب الكهروكيميائي للركيزة العارية BS2 والعينات الثلاث.

العينة الأولى محضرة من محلول كهروليتي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ (0.04 μm)

العينة الثانية محضرة من محلول كهروليتي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ (0.04 μm) +SDS

والثالثة محضرة من محلول كهروليتي يحوي Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ (0.04 μm) +SDS+bd

4.3.III المعاوقة EIS



الشكل (12.III) (a) طولية Z بدلالة التواتر، (b) الطور بدلالة التواتر، (c) بيانات Nyquist، و (d) نموذج الدارة الكهربائية المكافئة من أجل محاكات EIS للطليات في وجود و غياب الإضافات SDS و bd.

بيانات Nyquist بمحركاتها موضحة في الشكل (12.III) (c) تقريبا، كل المنحنيات لها نفس الشكل، هذا يعني بأن العملية الكهروكيميائية تم التحكم فيها بخطوة تحول الشحنة وتحدث على سطح مسرى غير متجانس.

نلاحظ أن العينة BS2 بدون طلاء لها أدنى قيمة للمعاوقة، بينما الطلية Ni-10 g.l⁻¹ TiO₂-5 g.l⁻¹ Al₂O₃ (0.04 μm)+SDS+bd لها أعلى معاوقة مقارنة بالطليتين الآخرين، هذا يعني مقاومة تآكل أكبر.

بيانات Bode موضحة الشكل (12.III) (a) (b)، ويبدو أنها كلها ممثلة بثابت زمن واحد والذي يتعلق بعملية تحول الشحنة عبر السطح البيني. تشير إلى أن الركائز الثلاثة المطلية زادت مقاومتها للتآكل، كما هو موضح بالزيادة في المعاوقة في مجال التواتر 0.01-0.1 Hz، والزيادة في السعة كما هو مبين بالزيادة في

زاوية الطور حول تقريبا 20 Hz بالنسبة للعينتين الثانية والثالثة، في حين هناك تناقص ضئيل في زاوية الطور قرب 7 Hz. عموما، مجال تواتر السعة أوسع وبزوايا أطوار أكبر يعني ميزة الأداء العالي والنوعية الجيدة للطلايات.

تم مطابقة معطيات EIS بدارة كهربائية مكافئة والتي تم توضيحها في الشكل (12.III) (d). إن R_{ct} التي تتميز إستقرار تآكل الطليات قد إزدادت بالنسبة للعينات الثلاث مقارنة بتلك التي للركيزة BS2. إذن، هذا يشير إلى تحسن إستقرار التآكل. كنتيجة جيدة، R_{ct} أعلى تعني مقاومة التآكل أعلى.

فيما يخص عنصر الطور الثابت (CPE)، يمثل توزيع ثوابت الأزمنة على طول أو عموديا على سطح المسرى في أنظمة كهروكيميائية. مثل هذا التوزيع يمكن أن يُقرن بلا تجانس السطوح، خشونة السطح، توزيع غير المنتظم لتيار أو كمون ناتج عن هندسة المسرى، مسامية وناقلية غير منتظمة على طبقات السطح. بدلا من السعة تم أخذ CPE في الحساب للتعبير على التوزيع الذي أُشير إليه فوق ومن أجل مطابقة أفضل.

تُعرف معاوقة CPE بالمعادلة (9.III) [8]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (9.III)$$

يوافق الوسيط n إنحراف زاوية الطور ويميز مدى عدم تجانس سطح المسرى. قيم عالية لـ n هي نموذجية لركيزة ملساء، وقيم قريبة من الوحدة، مثل تلك للعينتين الثانية (832.5×10^{-3}) والثالثة (894.3×10^{-3})، الجدول (16.III)، من أجل راسب يشير إلى ميزة بارزة للسعة.

الجدول (16.III) قيم عناصر الدارة الكهربائية المكافئة الذي تم إستخدامه للمحاكات للطلايات مع الإضافات بإختبارات في المحلول EIS الألمين المختلفة بإختبارات في المحلول 3.5% NaCl

$0 \leq n \leq 1$	$Y_0(\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^2)$	$R_{ct}(\Omega \cdot cm^2)$	$R_s(\Omega)$	العينات
796.6×10^{-3}	7.64×10^{-3}	962.73	5.18	BS2
747.8×10^{-3}	1.090×10^{-3}	1025	5.70	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.04 μm)
832.5×10^{-3}	179.7×10^{-6}	2778	5.625	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.04 μm) + SDS
894.3×10^{-3}	120.3×10^{-6}	5000	5.805	Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.04 μm) + SDS + bd

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.
- [5] G. E. Dieter, Mechanical Metallurgy, third ed. MacGrw-hill, London, 1988.
- [6] M. F. Ashby, R. H. Jones, Engineering Materials an Introduction to their properties and Applications, second ed., Butterworth-Heinemann, London, 2002.
- [7] S.L. Wang and L.E. Murr, Effect of prestrain and stacking-fault energy on the application of the Hall-Petch relation in fcc metals and alloys, J. Metallography 1980, p203-224.
- [8] M. Salehi, M. Mozammel, SM. Emarati, Superhydrophobic and corrosion resistant properties of electrodeposited Ni-TiO₂/TMPSi nanocomposite coating, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2019), <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.024>

خلاصة عامة

خلاصة عامة

الهدف من هذا العمل هو دراسة وتحديد خواص تغليف المركب $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، بتقنية الترسيب الكهربائي، فوق قطعة فولاذ لين BS2، وذلك بهدف تحسين مقاومة الفولاذ ضد التآكل والصلادة المجهريّة.

قبل تحضير محلول المركب $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ تم تحضير أولاً المحلول الكهروليتي للنikkel وخُضع للخلط المغناطيسي مدة 72 ساعة بهدف ضمان تفكك مكونات هذا المحلول الكهروليتي. بعدئذ في كل مرة تضاف التركيزات المطلوبة من مسحوق الجسيمات الخاملة TiO_2 و Al_2O_3 وخضع هذا المحلول أيضاً للخلط حتى يصبح توزيع الجسيمات داخل المحلول متجانساً. نقوم بعد ذلك بعملية الترسيب الكهروكيميائي على الركيزة (الفولاذ BS2) تحت الشروط التجريبية المرغوبة: عند أقطار مختلفة من مسحوق Al_2O_3 (1, 0.3, 0.04 μm)، سرعة الإثارة كلها ثوابت. عندما تم إجراء التجارب التي تخص الإضافات SDS و bd، كانت الشروط التجريبية السابقة هي نفسها مع أخذ مسحوق Al_2O_3 بالمقاس 0.04 μm .

أظهرت النتائج أن الصلادة المجهريّة لطبقات المركب المشترك الثلاثي $\text{Ni-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ قد تحسنت بشكل كبير وخاصة الراسب المتحصل عليه عند إضافة مسحوق Al_2O_3 بالمقاس 0.04 μm في الحمام الكهروليتي، لكن واجهنا صعوبة في قياسها تجريبياً وهذا لأن سطح الطبقات ليس أملساً (ذو نتوءات عالية). أما عند ما أضفنا الإضافات، SDS و bd، في الحمام الكهروليتي تشكلت طبقات ذات أسطح مستوية وملساء، ولامعه لما تم إضافة SDS و bd معاً في الحمام الكهروليتي، وهذا ما سهل علينا قياس الصلادة المجهريّة حيث وجدناها تحسنت كثيراً بالنسبة للعينة المحضرة من المحلول الكهروليتي الذي يحوي الإضافتين معاً، بينما الصلادة المقاسة بالنسبة للعينة المحضرة من المحلول الكهروليتي الذي يحوي إضافة SDS فقط فصلادتها تكاد تكون أقل من تلك التي للركيزة.

حسب نتائج الاختبار الكهروكيميائي، العينتان اللتان تم تحضيرهما من كهروليت يحوي $\text{Ni-10 g.l}^{-1} \text{TiO}_2\text{-5 g.l}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ (0.04 μm) + SDS + bd أظهرت نتائج أفضل لمقاومة التآكل في محلول 3.5% NaCl عند درجة حرارة المحيط مقارنة بـ BS2 لكنها أقل من تلك لطلاء Ni النقي، أي الإضافات حسنت بكثير المقاومة للتآكل، وخاصة عندما يتم إضافة SDS و bd معاً.

ملخص

تم تحضير طليبات مركبة مشتركة ثلاثية $\text{Ni-10 g.l-1 TiO}_2\text{-5 g.l-1 Al}_2\text{O}_3$ على عينات من الفولاذ اللين BS2 بإستعمال تقنية الترسيب الكهربائي، هذا لمعرفة مدى تأثير الجسيمات الخاملة المدمجة TiO_2 و Al_2O_3 في القالب Ni على الخصائص الميكانيكية (مثل الصلادة المجهرية) ومقاومة التآكل. غيرنا أثناء هذه التجارب عاملين: مقياس مسحوق Al_2O_3 والإضافات SDS و bd ثم تم توصيف الطليبات المحضرة بإستعمال إنعراج أشعة X (XRD)، طيف مشنتت للطاقة (EDS)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، إختبار الصلادة المجهرية لـ Vickers وإختبار التآكل. يُشير التوصيف عموماً أن العينات الثلاثة سواء التي تخص العامل الأول مقياس مسحوق Al_2O_3 أو العامل الثاني الإضافات وخاصة منها المحضرة بمقياس مسحوق Al_2O_3 أصغر ($0.04 \mu\text{m}$) والمحضرة بالإضافة (SDS+bd) حيث تحسنت صلابتها المجهرية ومقاومتها للتآكل بشكل كبير، هذا مقارنة بتلك للركيزة العارية BS2.

كلمات مفتاحية: الإضافات؛ الخواص الميكانيكية؛ مقياس الحبيبية؛ الترسيب الكهربائي؛ المركب الثلاثي.

Abstract

Ternary co-composite coatings Ni-10 g.l-1 $\text{TiO}_2\text{-5 g.l-1 Al}_2\text{O}_3$ were prepared on samples of BS2 mild steel using electrodeposition technique, to know the effect of the inert TiO_2 and Al_2O_3 particles embedded into Ni matrix on mechanical properties (such as microhardness) and corrosion resistance. During these experiments we changed two factors: size of Al_2O_3 powder and additives sodium dodecyl sulfate (SDS) and 2-butyne-1,4-diol (bd). Then the prepared coatings were characterized by using X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometry (EDS), scanning electron microscopy (SEM), Vickers microhardness test and corrosion test. The characterization generally indicates that the three samples, whether that concerns the first factor, the size of Al_2O_3 powder, or the second factor, the additives, especially those prepared with the smaller Al_2O_3 powder size ($0.04 \mu\text{m}$) and those prepared with the additives (SDS + bd), where their microhardness and corrosion resistance were improved significantly, compared to those of the bare substrate BS2.

Keywords: additives; mechanical properties; grain size; electrodeposition; ternary composite .

Résumé

Des revêtements co-composites ternaires Ni-10 g/l-1 TiO₂-5 g/l-1 Al₂O₃ ont été préparés sur des échantillons d'acier doux BS2 en utilisant la technique d'électrodéposition, pour connaître l'effet des particules inertes de TiO₂ et d'Al₂O₃ incorporées dans la matrice Ni sur les propriétés mécaniques (telles que la microdureté) et la résistance à la corrosion. Au cours de ces expériences, nous avons modifié deux facteurs : la taille de la poudre d'Al₂O₃ et des additifs dodécyl sulfate de sodium (SDS) et 2-butyn-1,4-diol (bd). Ensuite, les revêtements préparés ont été caractérisés en utilisant la diffraction des rayons X (XRD), la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS), la microscopie électronique à balayage (MEB), le test de microdureté Vickers et le test de corrosion. La caractérisation indique généralement que les trois échantillons, que cela concerne le premier facteur, la taille de la poudre d'Al₂O₃, ou le deuxième facteur, les additifs, notamment ceux préparés avec la plus petite taille de poudre d'Al₂O₃ (0,04 µm) et ceux préparés avec les additifs (SDS + bd), où leur microdureté et leur résistance à la corrosion ont été significativement améliorées, par rapport à celles du substrat nu BS2.

Mots-clés : additifs ; propriétés mécaniques; taille de grain; électrodéposition; composite ternaire.