

Republic of Iraq

***Ministry of Higher Education
and Scientific Research***

University of Babylon

Collage of Engineering

Department of Engineering Materials



***Study the characteristics of metal-ceramic
coating for low carbon steel***

A Thesis

***Submitted to the Council of the College of Engineering /
University of Babylon in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Master Degree of Science in
Materials Engineering/Metallurgy***

By

Nabbaa Sattar Radhi AL-Kafaji

Supervised by

Prof.Dr. A. K. AL-Bikri

Dr. J. K. AL-Kafaji

1430

2009



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل
كلية الهندسة
قسم هندسة المواد

دراسة خصائص طبقة الطلاء المعنني-السيراميكي الغولاذ منخفض الكربون

رسالة مقدمة من قبل

نبأ سنار مراضي نصيف الخفاجي
إلى

مجلس كلية الهندسة / جامعة بابل وهي جزء من
متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في هندسة المواد/المعادن
بإشراف

الأستاذ المساعد

د. جليل كريم احمد الخفاجي

الأستاذ الدكتور

عبد الواحد كاظم راجح البكري

1430

2009

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

نَزَّافِعْ دُرَّاجَاتٍ مِّنْ نَّسَاكِ وَفُؤَادٍ يَّكَلِّدُ

عَلَّامٍ خَلِيقٍ

الْعَظِيمِ

سورة يوسف: الآية (76)

قال رسول الله صلى الله عليه وآله وسلم

(من سلك طريقاً يلتمس فيه علماً سهل الله له طريقاً إلى الجنة)

صدق رسول الله صلى الله عليه وآله وسلم

الاهداء

إلى درة البيت الهاشمي وصورة النسل المحمدي وسيدة المجد العلوي
ومعجزة الدم العربي ، إلى كوثر القرآن في الإيجاز وآية الرحمن في الإعجاز
وبداعة الإنسان في الأنجاز ، إلى لؤلؤة أرض الحجاز إلى من رسمت
الطهارة بشكل فريد وخطت الأصالة بقلب جديد وأعطت الحضارة نموذجاً
وحيداً ، إلى من أخلصت لزوجها فكانت ملحمة أخلاقية وعبدت ربها
فأصبحت أسطورة روحانية وربت ولديها فأصبحت قائدة قرآنية ، إلى من
ذابت في هوى عاشقها الأبدي وهامت في ود حبيبها السرمدى وأفنت نفسها
في ملهمها الصمدي ، إلى حور عين النساء ، إلى زرقة كبد السماء .

إلى أم أبيها فاطمة الزهراء عليها أفضل الصلاة والسلام .
إلى نبع الحنان

والديّ

إلى من ساندني واعطاني الامل

إخوتي الأعزاء

إلى من ساندني دوماً ودائماً

أخوالي

إلى رفيق دربي

زوجي

أهدي جهدي المتواضع هذا

نبأ

شكر و عرفان

وأنا انهي بحثي هذا وبعد شكر الله تعالى، لا يسعني إلا أن أتقدم
بوافر الشكر وعميق التقدير إلى أستاذي الفاضلين الأستاذ الدكتور عبد
الواحد كاظم راجح والدكتور جليل كريم أحمد لعظيم نفسيهما وكرم علمهما
معي، ولما قدماه لي من اهتمام علمي وجهد قيم في انجاز هذا العمل
فجزاهم الله عني خير جزاء المحسنين.

كما أتقدم بجزيل الشكر والامتنان عرفاناً مني بالجميل لكل ما قدمه إلي والدي العزيز ووالدتي العزيزة أمد الله في عمرهما ، كما وأشكر أخوتي لما قدموه من عون ومساعدة ودعم طيلة فترة الدراسة فجزاهما الله عني خير جزاء المحسنين .

إن واجب الوفاء يحتم علي تسجيل شكري واعتزازي إلى قسم هندسة المواد في كلية الهندسة / جامعة بابل على منحي هذه الفرصة ، كما لا يفوتني أن اشكر أساتذتي في قسم هندسة المواد وقسم الهندسة الكهروكيميائية لما أبدوه من مساعدة جلية طيلة فترة البحث وأخص منهم بالذكر الدكتور محمد حمزة المعموري لما قدم لي من مساعدة قيمة في انجاز هذا البحث. كما أتقدم بالشكر إلى منتسبي مختبر المعادن ومختبر المواد اللامعدنية لما قدموه من تسهيلات في انجاز هذا البحث.

وأتقدم بجزيل الشكر إلى منتسبي وزارة العلوم والتكنولوجيا / دائرة علوم المواد ودائرة بحوث الكيمياء وأخص منهم بالذكر الدكتور ثائر عبد اللطيف والدكتور عبد الكريم محمد علي لما أبدوا من مساعدة جلية في إتمام هذا البحث .

وأتقدم بالشكر إلى منتسبي الشركة العامة للصناعات الميكانيكية في الاسكندرية لما قدموه من تسهيلات في انجاز هذا البحث . وأخيراً أتقدم بعظيم الشكر لكل من فاتني ذكره وقد ساهم في إظهار هذا البحث إلى الوجود .

نبأ

قائمة الرموز والمختصرات:

الرمز	المعنى	الوحدات
wt%	النسبة الوزنية المئوية	—
M	ذرة المعدن	—
M ⁿ⁺	أيون المعدن	—
nē	عدد الإلكترونات الداخلة في التفاعل	—

kJ/mole	التغير بطاقة كبس	ΔG
coul (Amp.sec)	ثابت فرادي=96500	F
volt	جهد القطب	E
mg/dm ² .day	معدل التآكل	R(mdd)
mil/ year	معدل التآكل	R(mpy)
mil/ year	معدل اختراق التغلغل	CPR
in ² ,cm ² ,dm ²	المساحة	A
g,mg	وزن المادة المتأكلة أو المترسبة	W
g/cm ³	الكثافة	ρ
sec , min , hr	الزمن	t
Amp	تيار التآكل	I _{corr}
g/mole	المكافئ الكيميائي الوزني للمعدن	e
mA,A	التيار	I
g/mole	الوزن الذري	A _w
—	الطور Zn ₂₂ -Ni ₃	δ
—	الطور Zn ₂₁ -Ni ₅	γ
—	محلول جامد	Ni
Å	أبعاد الشبكة البلورية	a,c
—	الأس الهيدروجيني	pH
°C	درجة حرارة	Temp
A/dm ²	كثافة التيار	Current density
—	فلورة الأشعة السينية	XRF
Å	الطول الموجي	λ
Å	المسافة بين المستويات البلورية	d
degree	زاوية سقوط الأشعة السينية	θ
—	حيود الأشعة السينية	XRD
kg/mm ²	صلادة فيكرز	H _v
g	الحمل المسلط	p
µm	معدل طول قطر الأثر	d
g/cm ²	التغير في الوزن نسبة لوحدة المساحة	$\Delta W/A$
دورة لكل دقيقة	قباس السرعة الدورانية	rpm
—	طبقة الطلاء بسبيكة (Zn-Ni) عندما	Zn-Ni- <i>m</i> SiC

	تكون دقائق SiC ضمن (Microscale)	
—	طبقة الطلاء بسبيكة (Zn-Ni) عندما تكون دقائق SiC ضمن (Nanoscale)	Zn-Ni- <i>n</i> SiC
—	مادة كاربيد السيليكون عندما يكون حجم دقائقها ضمن (Microscale)	<i>m</i> SiC
—	مادة كاربيد السيليكون عندما يكون حجم دقائقها ضمن (Nanoscale)	<i>n</i> SiC
—	فولاذ واطئ الكربون	L.C.S
—	مهبط	Cathode
—	مصعد	Anode

قائمة المحتويات:

الصحيفة	الموضوع
	الفصل الاول : التآكل
6	1-1 المقدمة
6	2-1 التآكل
8	3-1 أنواع التآكل

8	1-3-1 التآكل المنتظم
9	2-3-1 التآكل الكلفاني
9	3-3-1 التآكل ما بين الحبيبات
10	4-3-1 التآكل الفجوي (الصدعي)
11	5-3-1 التآكل بالنزاع الانتقائي
11	6-3-1 التآكل التنفري
12	7-3-1 التآكل الذي يسبب تشققاً
13	8-3-1 التآكل بالتعرية
14	4-1 حساب معدل التآكل
16	1-4-1 طريقة إستكمال منحنى تافل
20	5-1 أضرار التآكل
الفصل الثاني : الحماية من التآكل	
22	1-2 المقدمة
22	2-2 اساليب الحماية من التآكل
22	1-2-2 إختيار المعدن أو السبيكة المناسبة
23	2-2-2 الحماية بتغير بعض خصائص الوسط
23	1-2-2-2 درجة الحرارة
24	2-2-2-2 تأثير السرعة
25	23-2-2 إزالة الاوكسجين والعناصر المؤكسدة
25	4-2-2-2 تركيز الوسط التأكلي
26	3-2-2 الحماية باستخدام مانعات التآكل
27	4-2-2 إختيار التصميم المناسب
27	5-2-2 الطرق الكهروكيميائية
27	1-5-2-2 الحماية المهبطية
28	2-5-2-2-1 أسلوب الانود المضحى

29	2-1-5-2-2 أسلوب الحماية المهبطية بواسطة تيار خارجي
30	2-5-2-2 الحماية المصعدية
30	6-2-2 الحماية باستخدام التغطيات
31	1-6-2-2 الطلاء بالمواد العضوية
31	2-6-2-2 الطلاء الخزفي
32	3-6-2-2 الطلاء المعدني
33	1. طلاء الرش باللهب
33	2. الطلاء بالتغطيس الساخن
34	3. ترسيب الأبخرة
34	4. الطلاء بالانتشار
35	5. التغطية الميكانيكية بطبقة معدنية
35	a. أسلوب اللحام الدرفلي
35	b. أسلوب الدرفلة الباردة
35	c. أسلوب اللحام النقطي
36	6. الطلاء الكهربائي
38	3-2 الطلاء الكهربائي بسبيكة (Zn-Ni)
38	1-3-2 مخطط أطوار سبيكة (Zn-Ni)
40	2-3-2 أنواع محاليل الطلاء لسبيكة (Zn-Ni)
41	3-3-2 نسبة النيكل المترسب وتأثيره على مقاومة التآكل
41	4-3-2 آلية ترسيب سبيكة (Zn-Ni)
44	4-2 المواد ذات الدقائق المتناهية بالصغر
46	5-2 الدراسات والبحوث السابقة
52	5-2 الهدف من البحث
الفصل الثالث : الجزء العملي	
54	1-3 المقدمة

54	2-3 النماذج المستخدمة
55	3-3 تحضير سطوح العينات لعملية الطلاء
57	1-3-3 التنظيف بالمحلول القاعدي
57	2-3-3 التنظيف بالمحلول الحامضي
58	4-3 مستلزمات عملية الطلاء الكهربائي
58	1-4-3 الاجهزة المستخدمة في عملية الطلاء
60	2-4-3 المحاليل المستخدمة في عملية الطلاء
61	3-4-3 المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير محاليل الطلاء
61	4-4-3 عملية الطلاء الكهربائي
62	5-3 الاختبارات
62	1-5-3 قياس سمك طبقة الطلاء
63	2-5-3 اختبار فلورة الاشعة السينية
64	3-5-3 اختبار حيود الاشعة السينية
65	4-5-3 اختبار مقاومة التآكل
65	1-4-5-3 الطريقة الكهروكيميائية
66	5-5-3 اختبار خشونة السطح
67	6-5-3 اختبار الصدمة الحرارية
67	7-5-3 اختبار البلى
69	8-5-3 فحص الكثافة
69	9-5-3 اختبار طوبغرافية السطح
70	10-5-3 اختبار المسامية
الفصل الرابع : النتائج والمناقشة	
72	المقدمة
73	1-4 فحص الكثافة
74	2-4 اختبارات التآكل

74	1-2-4 الطريقة الكهروكيميائية
74	1-1-2-4 ماء الحنفية الاعتيادي
80	2-1-2-4 المحلول الملحي
85	3-1-2-4 المحلول الحامضي
107	3-4- إختبار الصدمة الحرارية
110	4-4 اختبار البلى
الفصل الخامس : الاستنتاجات والتوصيات والمصادر	
113	1-5 الاستنتاجات
115	2-5 التوصيات
117	المصادر

المقدمة

يعرف التآكل (Corrosion) بأنه تلف المعادن أو فقدانها لخواصها الكيميائية والفيزيائية عند تعرضها لوسط خارجي معادي آكل ، [1] . تعد عملية التآكل معضلة العصر ، إذ إن جميع دول العالم ولاسيما الصناعية منها والمتقدمة تعاني من مشاكل التآكل إذ يبلغ مقدار ما يفقده العالم من إجمالي إنتاجه من المعادن (10%) وتبلغ التكاليف الناتجة عن هذه الخسائر والمبذولة لغرض التخفيف أو التخلص منها مليارات ، بل بليارات الدولارات سنوياً ، [1-4] .

تتعدد أنواع التآكل وتكثر مسبباته ويزداد ضرره بالتزامن مع ظواهر أخرى ينتج عنها تسارع في معدلاته وعلى الرغم من ذلك تتوفر وسائل فعالة شتى للحد من التلف والخسائر التي ترافق عمليات التآكل ، وقد بات معلوماً بأن تزامناً محموماً يسود مراكز البحوث والجامعات للبحث عن وسائل فعالة وأمنة واقتصادية للحد من التآكل .

البحث الحالي يمثل محاولة بهذا الاتجاه والذي يتضمن تحضير عينات من الفولاذ منخفض الكربون وطلاءها بطبقات مختلفة شملت (Zn-Ni) ، (Zn-Ni- m SiC) و (m SiC) ، حيث أنها توفر طلاءات رخيصة الثمن خفيفة الوزن كما إنها طلاءات غير سمية ولا تؤثر على البيئة .

يعد الطلاء الكهربائي بالمواد المقاومة للتآكل من التقنيات المتطورة والتي تساهم إلى حد كبير في الحد من مشكلة التآكل فهو طريقة مثالية لأكساء المعادن بطبقة سطحية رقيقة لها مواصفات تفوق مواصفات المعدن الاساس (Base metal) ، [5] . كما يمتلك الطلاء الكهربائي أهمية خاصة في العمليات التكميلية بإكسابها مواصفات جيدة لمقاومة التآكل (Corrosion) والחק (Abrasion) . في بعض الأحيان يستخدم الطلاء لتعديل أبعاد الجزء المطلي [6] . كما إن له أهمية كبيرة في الحصول على سطح ناعم ودقة عالية في الأبعاد وتجانس للسطوح وإعطاء مظهر جميل . وقد جرت بحوث عديدة لتحسين أداء طبقات الطلاء وذلك بزيادة لدونتها وتلاصقها وتحسين خواصها الميكانيكية ، [2] .

نال الطلاء الكهربائي بسبب (Zn-Ni) أهمية كبيرة وتطبيقات واسعة في حماية الفولاذ لما تتمتع به من مقاومة جيدة ضد التآكل في معظم الاوساط الأكلة . لا سيما إذا كانت نسبة النيكل في سبيكة (Zn-Ni) هي تقريباً (14%) وهذه النسبة تعطي تحسناً واضحاً في الخواص الميكانيكية [7] ، ومقاومة التآكل لهذه السبيكة تفوق مقاومة تآكل الكاديوم والتيتانيوم بأكثر من أربع مرات [8] . كما إنها تخلو من السمية وصديقة للبيئة عند مقارنتها بالكاديوم والكروم .

الفصل الأول
الجزء النظري
التآكل

CORROSION
Theoretical Part

1-1 المقدمة Introduction

تعد عملية التآكل من المشاكل الأساسية المهمة التي تواجه المهندس في ميدان العمل ، إذ إنّ المعدات التي تتلف سنوياً بسبب عملية التآكل تقدر بمليارات الدولارات ، لذا فمن الضروري دراسة هذه الظاهرة وبيان العوامل المسببة لحدوثها والأساليب الكفيلة للسيطرة عليها ، [9،1] .

2-1 التآكل Corrosion

يمكن أن يعرف التآكل بأنه تلف يصيب سطح المعدن بسبب تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي مع الوسط المحيط الذي يكون في حالة تلامس مباشر معه ، سواء أكان هذا الوسط هو الهواء الجوي العادي أو أي محيط كيميائي آخر وفي أي درجة حرارة ، [10،9] .

لقد بات معروفاً أن الكثير من المعادن ذات الأهمية التكنولوجية موجودة في الطبيعة بشكل مركبات يعزى ذلك إلى أن هذه المعادن في هذه الحالة أكثر إستقراراً. إذ إن إتحادها يرافقه نقصان في طاقة النظام ، وهذا يفسر الميل الكبير للتواجد بشكل مركبات ، كما يفسر أيضاً الصعوبة الكبيرة في استخلاص هذه المعادن من خاماتها ، إذ إننا نحتاج إلى صرف طاقة كبيرة في الاستخلاص ، لكن هذه الطاقة تبعث ذاتياً عند التفاعل . لذا كان أحد تعاريف عملية التآكل أو التأكسد أنها العملية العكسية للاستخلاص ، [1] ، التفاعل التالي يمثل تآكل أو تأكسد المعدن .



حيث إن :

M : ذرة المعدن .

Mⁿ⁺ : أيون المعدن .

nē : عدد الالكترونات الداخلة في التفاعل .

يمكن الاستعانة بمبادئ الديناميكية الحرارية (Thermodynamic principles) ، لمعرفة إن كان أي تفاعل كيميائي يحدث بشكل تلقائي (Spontaneous reaction) أم لا ، بمعنى آخر أن قوانين هذا العلم تبين ميل المعدن للتآكل في أي وسط ، لكنها لا تستطيع تحديد معدل تآكل هذا المعدن في هذا الوسط ، ويمكن تحديد ميل المعدن للتآكل في أي وسط من العلاقة التالية :

$$\Delta G = -nFE \quad \dots\dots\dots (2-1)$$

حيث إن:

ΔG : التغير بطاقة كبس .

n : عدد الالكترونات المشتركة في التفاعل .

F : ثابت فراداي= 96500 (Amp.sec) coul .

E : جهد القطب للمعدن .

فإذا كان التغير بطاقة كبس المصاحبة للتفاعل الكيميائي مقداراً سالباً ، فهذا يعني أن التفاعل يحصل بشكل تلقائي ويصاحب حدوثه تحرر طاقة كما في المغنيسيوم . أما إذا كان التغير بطاقة كبس المصاحبة للتفاعل مقداراً موجباً فهذا يعني أن التفاعل لا يحصل بشكل تلقائي ، ولأجل حدوثه يحتاج إلى طاقة مثل الذهب والبلاتين ، [11] .

تصنف عملية التآكل بطرق عديدة ومختلفة ومن هذه التصنيفات :

• التآكل الكيميائي المباشر (التآكل الجاف)

Direct chemical corrosion (Dry corrosion)

• التآكل الكهروكيميائي (التآكل الرطب)

Electrochemical corrosion (Wet corrosion)

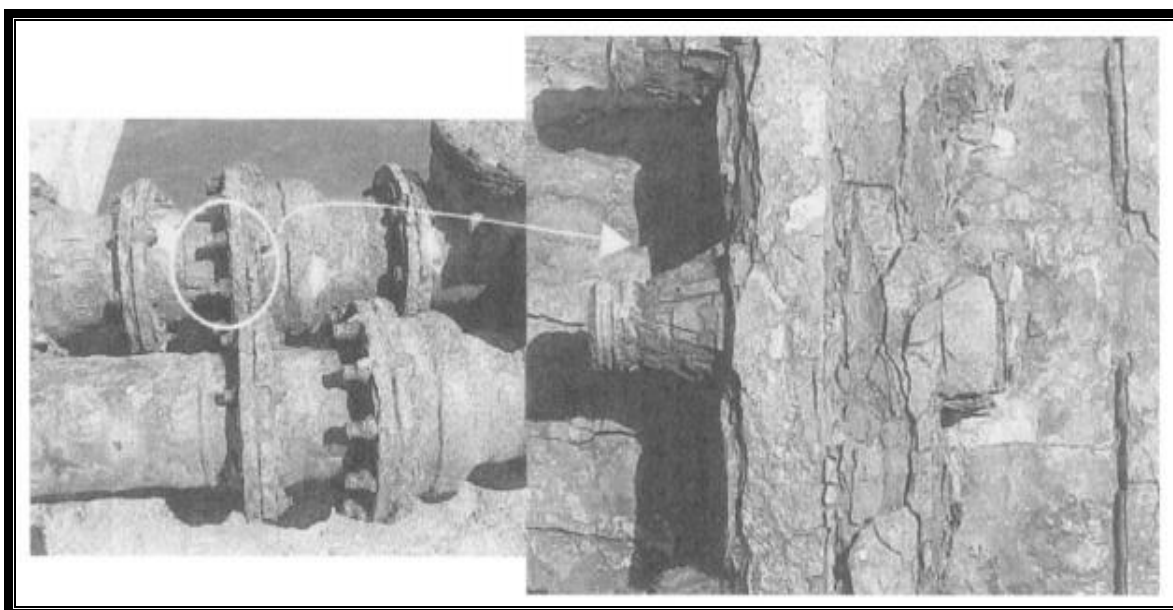
فالتآكل الجاف يحدث بوجود وسط غازي محيط بالمعدن وتلعب الغازات الجافة دوراً في التفاعل ويترافق دائماً مع درجات الحرارة العالية .
أما التآكل الرطب فيعرف بأنه أي عملية تآكل يلعب فيها الطور السائل (المحاليل المائية) دوراً أساسياً ، [12-14] .
إن نواتج التآكل لها تأثير كبير على معدل التآكل فهي تحدد استمرار أو توقف التآكل حيث أنها تكون بمرور الزمن طبقة كثيفة على المعدن [14] .

3-1 أنواع التآكل Types Of Corrosion

هنالك أنواع رئيسة للتآكل تتخذ أشكالاً مختلفة تعتمد على نوع الوسط وظروفه ، ولكل نوع سبب لحدوثه يختلف عن بقية الأنواع ، [15] .

1-3-1 التآكل المنتظم Uniform Corrosion

إن هذا النوع من التآكل هو أكثر الأنواع شيوعاً إذ يحصل فيه التآكل لجميع أجزاء سطح المعدن وبنفس المعدل تقريباً ، [16، 17] ، إذ من الممكن أن يحدث هذا التآكل في الظروف الرطبة أو الظروف الجافة ، هذا النوع من التآكل هو أقل خطورة من بقية الأنواع من الناحية التكنولوجية حيث أنه بالإمكان تقدير عمر القطعة المعدنية أو الجزء الذي يتعرض للتآكل بدقة ، والأمثلة على هذا النوع متعددة منها انحلال الفولاذ الكربوني في حامض الهيدروكلوريك المخفف (HCl) ، وفقدان معدن الفضة لبريقه ، وعملية إظهار (Etching) البنية المجهرية ، [9، 17-20] ، والشكل (1-1) يوضح هذا النوع من التآكل .



الشكل (1-1) يوضح التآكل المنتظم [10] .

2-3-1 التآكل الكلفاني Galvanic Corrosion

هذا النوع من التآكل هو تآكل موضعي ، يعود سببه إلى وجود معدنين مختلفين في الجهد الكهربائي أو مواقع مختلفة في نفس المعدن يكونا في تماس مع بعض ، مع وجود وسط ناقل للكهربائية ، في هذه الحالة يزداد معدل تآكل أحد المعدنين ويقل معدل تآكل المعدن الآخر وذلك بالنسبة إلى معدل تآكل كل منهما عندما يتعرضا منفردين إلى هذا الوسط . ويكون المعدن الذي ازداد معدل تآكله بعد التماس ، مصعداً (Anode) والمعدن الذي لا يتآكل بعد التماس مهبطاً (Cathode). وإن وجود فرق في الجهد الكهربائي بين المعدنين يؤدي إلى نشوء التيار الكلفاني المسبب لهذا النوع من تآكل ، [17،18،21-23] ، تؤثر مساحة المصعد والمهبط على هذا النوع من التآكل لذا يفضل أن تكون مساحة المهبط صغيرة بالنسبة لمساحة المصعد ، [24] ، والشكل (2-1) يوضح هذا النوع من التآكل .

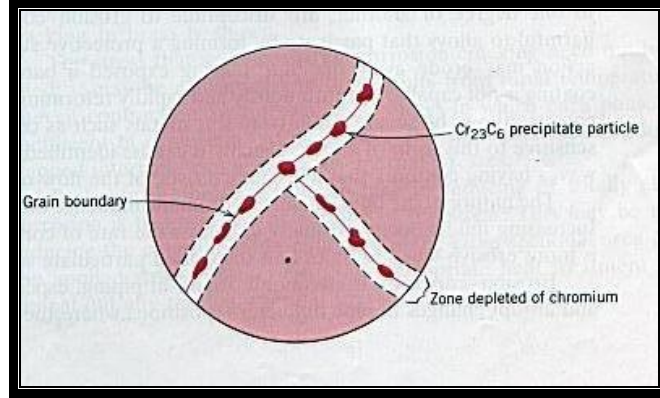


الشكل (2-1) يوضح التآكل الكلفاني ، [16] .

3-3-1 التآكل ما بين الحبيبات Intergranular Corrosion

هو نوع من أنواع التآكل الموضعي ، الذي يحصل على طول منطقة حدود الحبيبات للمعدن ، يحصل هذا النوع من التآكل نظراً لوجود اختلاف في الخواص الميتالورجية التي تؤدي إلى اختلاف الخواص الكهروكيميائية لهذه المنطقة عن المناطق الأخرى ،

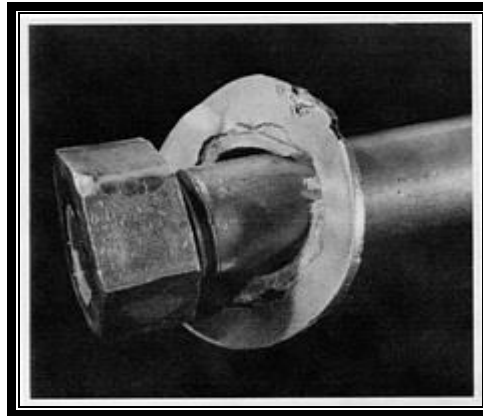
فتكون حدود الحبيبات أكثر نشاطاً للتفاعل مع الوسط من مناطق الحبيبات نفسها ، ومثال ذلك تآكل منطقة التأثير الحراري للفولاذ المقاوم للصدأ (8 نيكل/18 كروم) الملحوم والتي تعرف بظاهرة انحلال اللحام (Weld decay) ، حيث يؤدي تسخين الأجزاء الملحومة في هذه السبائك إلى درجات حرارة $^{\circ}\text{C}$ (550-850) إلى نضوب الكروم (بسبب ترسيب كاربيد الكروم الناتج من تفاعل الكروم مع الكربون) عند مناطق حدود الحبيبات ثم حدوث هذا النوع من التآكل عند تعرضه للوسط التآكلي ، [21،18،16] ، كما موضح في الشكل (3-1) .



الشكل (3-1) يوضح التآكل بين الحبيبات [18] .

4-3-1 التآكل الفجوي (الصدعي) Crevice Corrosion

هو تآكل موضعي شديد ، يتراوح من نخر صغير إلى منطقة متآكلة واسعة ، ينشأ هذا النوع من التآكل عن وجود كميات قليلة من المحلول الراكد حول الشقوق ، وحول وصلات اللحام التراكمي ، وترسبات السطوح ، والشقوق الموجودة تحت رؤوس البراغي ومسامير البراשים . الترسيبات التي تؤدي إلى التآكل الموضعي هي على سبيل المثال نواتج التآكل وبعض الاجسام الصلبة . حيث تعمل الترسيبات كغطاء وتكون حالة راكدة أو ساكنة تحته أو بجانبه . وفي التآكل الشقي ، يجب أن يكون الشق (الصدع) واسعاً بدرجة تسمح لدخول السائل وضيقاً بقدر كافٍ للحصول على منطقة ساكنة ، [24،22،19] ، الشكل (4-1) يبين هذا النوع من التآكل .



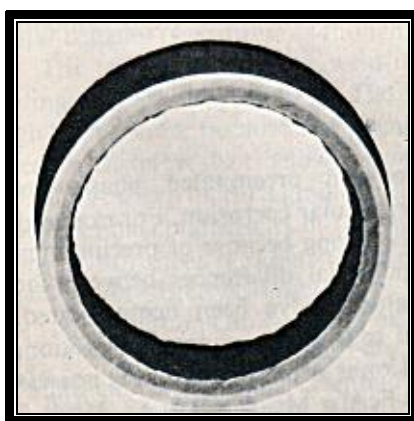
الشكل (4-1) يوضح التآكل الفجوي في إنبوب من الفولاذ المقاوم للصدأ [16] .

5-3-1 التآكل بالانزع الانتقائي Selective Corrosion

هو انحلال احد مكونات السبيكة وهو العنصر الأكثر نشاطاً وبقاء العنصر أو العناصر الأخرى وهذا يؤدي إلى فشل موضعي ، مثال ذلك إزالة الخارصين من سبيكة البراص الأصفر وبقاء النحاس ، وتدعى هذه الظاهرة عندئذ إزالة الزنك (De-zincification) .

إن حصول ظاهرة إزالة الخارصين من النحاس الأصفر يمكن الكشف عنها بسهولة وبالعين المجردة ، ذلك لأن المنطقة التي تتعرض لهذا الفشل يكون لونها أحمرًا ومميزًا عن اللون الأصفر المعروف لسبيكة النحاس الأصفر .

إن حدوث ظاهرة إزالة الخارصين يؤدي إما إلى حصول تآكل موضعي من النوع القرصي (Plug type) كما موضح في الشكل (5-1) ، أو التآكل من النوع الطبقي (Layer type) الذي يكون من النوع العام المتجانس الذي قد يشمل كل أجزاء سطح السبيكة ، [24،19،17،1] .

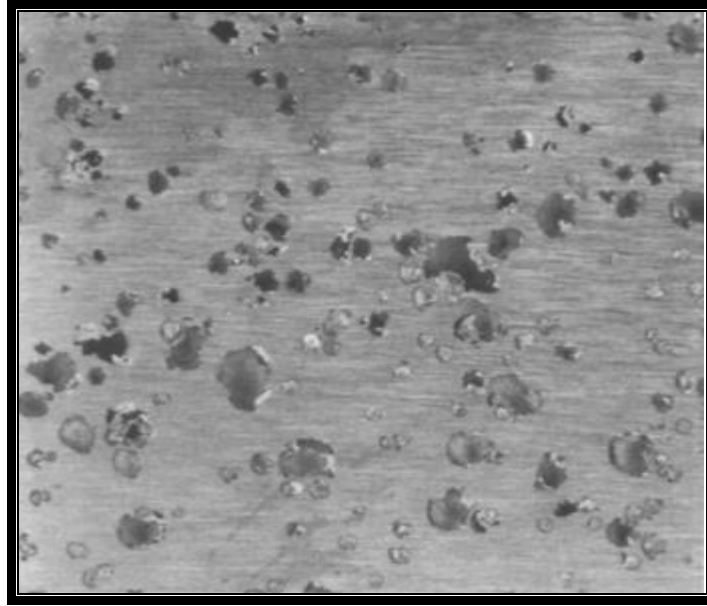


الشكل (5-1) يوضح إزالة الزنك (النوع الطبقي) في إنبوب مصنوع من النحاس الأصفر ، [21،18،17] .

6-3-1 التآكل التنقري Pitting Corrosion

هو عبارة عن تآكل موضعي شديد ، يؤدي إلى حصول حفر أو ثقوب في سطح المعدن . مما يؤدي إلى خشونة السطح ، يعد هذا النوع خطيراً بسبب صعوبة الكشف عن النقر لصغر حجمها فضلاً عن تغطيتها بنواتج التآكل .

يحصل التنقر في الألمنيوم والفولاذ المقاوم للصدأ في محاليل الهالوجينات (F,Cl,Br,I,At) بتأثير الكلورين ، [21-19،16] ، الشكل (6-1) يوضح التآكل التنقري للفولاذ المقاوم للصدأ في محلول الكلوريد .

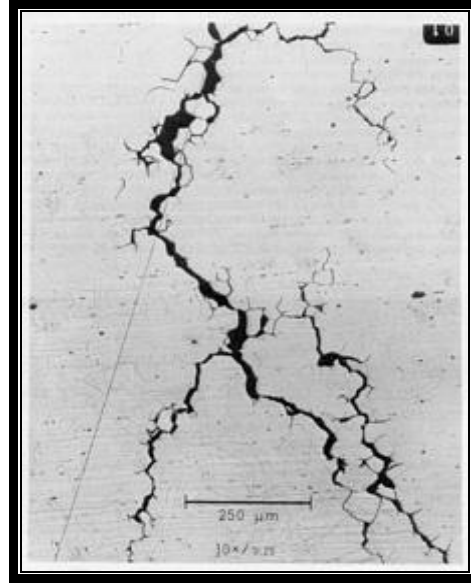


الشكل (6-1) يوضح التآكل التنقري [16] .

7-3-1 التآكل الذي يسبب شقوقاً Corrosion Assisted Cracking

ومن حالات هذا النوع من التآكل هي :

- التآكل الإجهادي
 - الكلال التآكلي
 - التقصف الهيدروجيني
 - Stress – Corrosion
 - Corrosion fatigue
 - Hydrogen Embrittlement
- هذه الأنواع من التآكل تمثل تزامناً بين التآكل مع عوامل أخرى مما يجعل من نشاط المعدن ويكون هذا النوع من التآكل موضعياً بسبب طبيعة وسط التآكل مع وجود إجهادات شد داخلية أو خارجية هذه الإجهادات تؤثر في المعدن وتؤدي إلى حصول شقوق تبدأ عند سطح المعدن ، وتنتشر إلى داخله ومثاله تشقق المناطق المجهدة من الفولاذ الكربوني عند تعرضه إلى محاليل الصودا الكاوية ، أو تشقق الفولاذ المحمي مهبطياً بسبب تغلغل الهيدروجين الذري أو حصول التشقق ثم الكسر بسبب وجود الإجهادات المتكررة في وسط التآكل ، [1،19،21،24] ، كما موضح في الشكل ، (7-1) .



الشكل (7-1) يوضح تشققات التآكل الأجهادي ، [19،16] .

8-3-1 التآكل بالتعرية Erosion Corrosion ومن حالاته الخاصة :

التآكل – Cavitation Corrosion

– التلف الانفجاري

Fretting Corrosion

بالسحق

كل منهما هو تآكل موضعي يسببه التأثير الميكانيكي مع الطبيعة الكهروكيميائية لوسط التآكل يتضمن انحلال المعدن من السطح ليشكل أيونات ذائبة وقد تشكل هذه الأيونات نواتج تآكل تنحرف بعيداً عن سطح المعدن .

ومثال ذلك تآكل المعادن المعرضة إلى سوائل مساعدة على التآكل عند تحركها بسرعة عالية ، أو التآكل نتيجة انفجار فقاعات بخار الماء على سطح المعدن ، أو التآكل بسبب الحركة الاهتزازية بين سطحي المعدنين ، [16،17،21،25] ، كما موضح في الشكل (8-1) .



الشكل (8-1) التآكل بالتعرية ، بسبب الفعل الارتطامي في منطقة إنحناء الأنبوب ، [17-19، 21] .

4-1 حساب معدل التآكل Calculation Of Corrosion Rate

يعرف معدل التآكل بأنه معدل التناقص في سمك المادة عبر وحدة الزمن أو بعبارة أخرى هو معدل إنتقال الكتلة من الجسم المعدني عبر وحدة المساحات ووحدة الزمن [19] .

إن قيمة معدل التآكل لها أهمية كبيرة من الناحية الهندسية ، حيث أن ذلك يساعد على تحديد العمر الفعال للقطعة المستخدمة في وسط ما تحت ظروف محددة .

ويمكن معرفة ميل المعدن للتآكل في وسط ما بالاستعانة بالسلسلة الكهروكيميائية (Electrochemical series) . لكن هذه الجداول والبيانات لا تعطي قيم رقمية لمعدل التآكل ، [18، 19] .

ولمعدل التآكل وحدات عديدة تعتمد على طريقة قياس معدل التآكل فتوجد وحدات (mdd) عندما يكون الوزن مقاساً بالمليغرام (mg) والمساحة السطحية (dm²) والزمن بالأيام (days) ، كما يمكن التعبير عن معدل التآكل بوحدات (mpy) حيث يرمز (m) إلى مقدار التغلغل مقاساً بالمل وهو (0.001) من الأنج والحرف (p) إلى per والحرف (y) يرمز إلى الزمن مقاساً بالسنوات (years) وهذه الوحدات تحدد مقدار تغلغل التآكل ، حيث أن معرفة قيمة العمق أو الفقدان في سمك القطعة المعدنية خلال فترة زمنية معينة يؤدي إلى تخمين عمر القطعة مباشرة والتي من خلاله يمكن تحديد عامل الأمان .

ويمكن صياغة تعريف معدل تغلغل التآكل (CPR) Corrosion Penetration Rate رياضياً ليتخذ الصورة التالية ، [18]:

$$CPR = K \cdot W / \rho \cdot A \cdot t \quad \dots\dots\dots (3-1)$$

$$mpy = 534 \cdot W / \rho \cdot A \cdot t \quad \dots\dots\dots (4-1)$$

حيث إن :

Δw : وزن المادة المتأكلة مقاساً بـ (mg) .

t: الزمن اللازم لفقدان وزن مقداره (W) من المادة المتأكلة ، مقاساً (hours) .

ρ : كثافة المادة بـ (g/cm³) .

A: المساحة المعرضة للتآكل بـ (in²) ، 1 in = 10⁻³ mil .

K: ثابت يعتمد على نظام الوحدات المستخدم وإن K=534 إذا كان معدل التآكل مقاساً (mpy) .

إن معرفة معدل التآكل معبراً عنه بـ (mdd) تؤدي إلى معرفته معبراً عنه بـ (mpy) والعكس صحيح ايضاً ، ويتطلب ذلك معرفة الكثافة النسبية للمادة أو الوزن النوعي وحسب القانون الآتي :

$$R(mpy) = (1.44 / \rho) \cdot R(mdd) \quad \dots\dots\dots (5-1)$$

R(mpy) : معدل التآكل .

R(mdd) : معدل التآكل .

أما إذا قيس معدل التآكل بالطرق الكهروكيميائية فيعبر عن معدل التآكل بمقدار كثافة تيار التآكل (I_{corr} , Corrosion current density) والذي يقاس بوحدات (Amp/cm^2) وفي هذه الحالة يمكننا تحويل معدل التآكل المعبر عنه بكثافة تيار التآكل الى تعبير آخر بوحدات أخرى وفق القانون التالي [21]:

$$R(mpy) = 0.13 \cdot I_{corr} \cdot e \cdot \rho \quad (6-1)$$

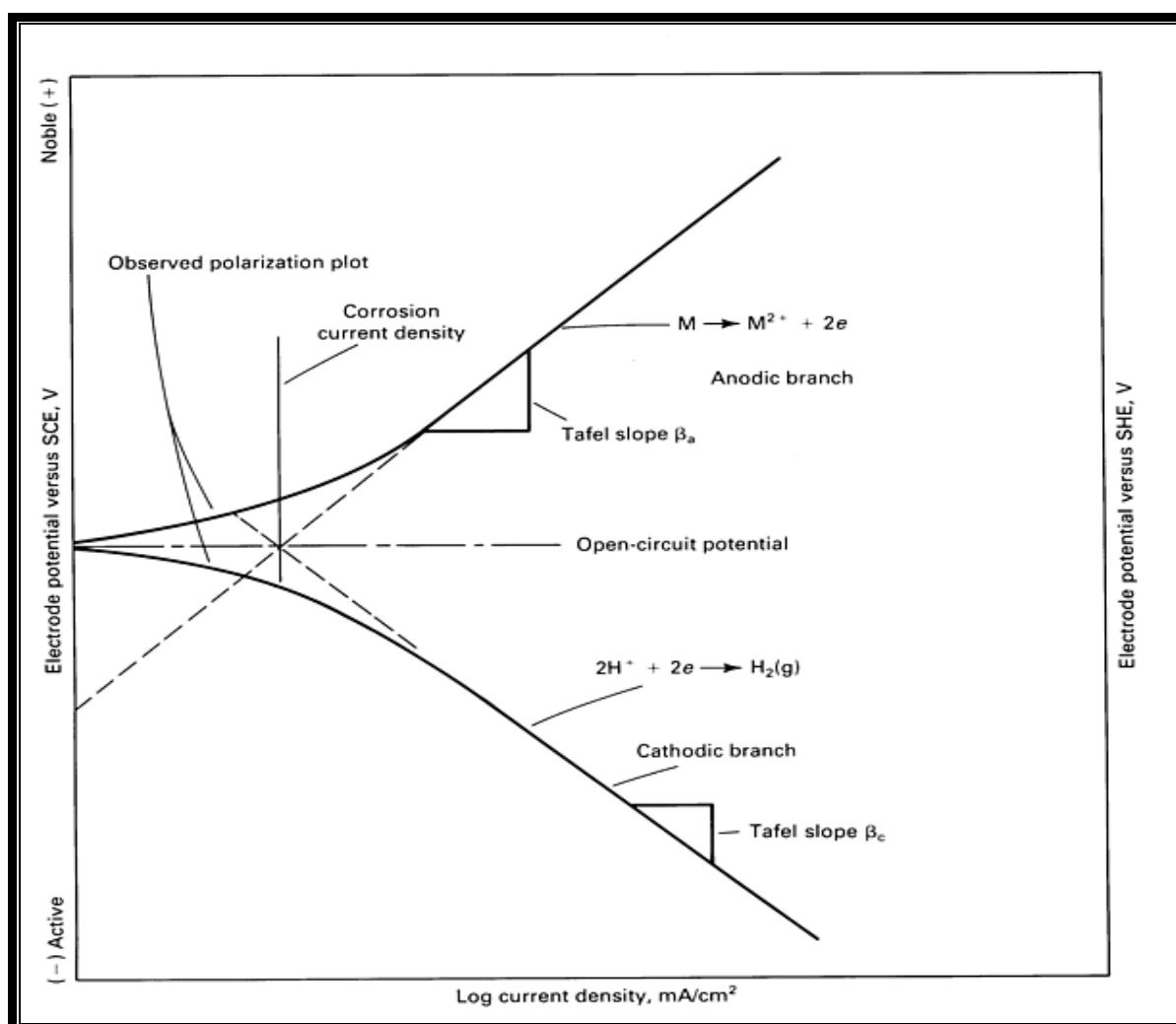
حيث إن:

I_{corr} : كثافة تيار التآكل مقاساً بـ (Amp/cm^2).

e : المكافئ الكيميائي الوزني للمعدن = الوزن الذري / التكافؤ.

1-4-1 طريقة إستكمال منحنى تافل Tafel Extrapolation Method

إن قياس معدل التآكل بهذه الطريقة يعتمد على القراءات التي يمكن الحصول عليها من كلا منحنىي الاستقطاب المصعدي (Anodic polarization) والمهبطي (Cathodic polarization) كما مبين في الشكل (9-1).



$E M/M^+$: جهد المعدن ، $E H^+/H$: جهد الهيدروجين .

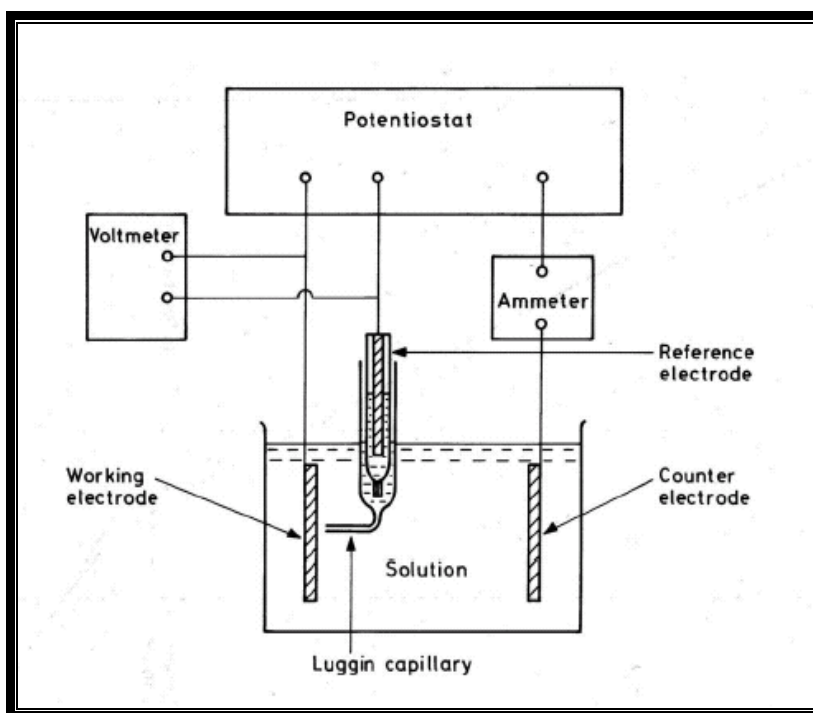
الشكل (9-1) طريقة إستكمال منحني تافل لحساب معدل تآكل المعدن M [16] .

ولرسم منحنيات الاستقطاب عملياً يتطلب منا بناء دائرة كهربائية كما موضح بالشكل (10-1) والتي تتضمن أجهزة خاصة منها جهاز المجهاد الساكن (Potentionstat) والقطب المساعد (Auxiliary electrode) والذي يكون عادة من معدن نبيل مثل البلاتين ، والقطب المرجع (Reference electrode) ، (قطب المقارنة) الذي يكون من الكالوميل المشبع ، فضلاً عن القطب العامل (Working electrode) وهو النموذج المراد قياس معدل التآكل له في الوسط المعني .

ويتم إمرار التيار المصعدي أو المهبطي من خلال القطب المساعد ويقاس هذا التيار بواسطة جهاز الأميتر (A) ، أما جهد القطب العامل فيقاس بالنسبة إلى قطب المقارنة بواسطة دائرة تغيير الجهد وقياس الجهد الكهربائي (Potentiometer-electrometer) ويمكن تغيير قيمة التيار في الدائرة الخارجية بإستخدام مقاومة متغيرة (R) ، في هذه الحالة نسجل قيمة الجهد المقابلة لقيمة هذا التيار .

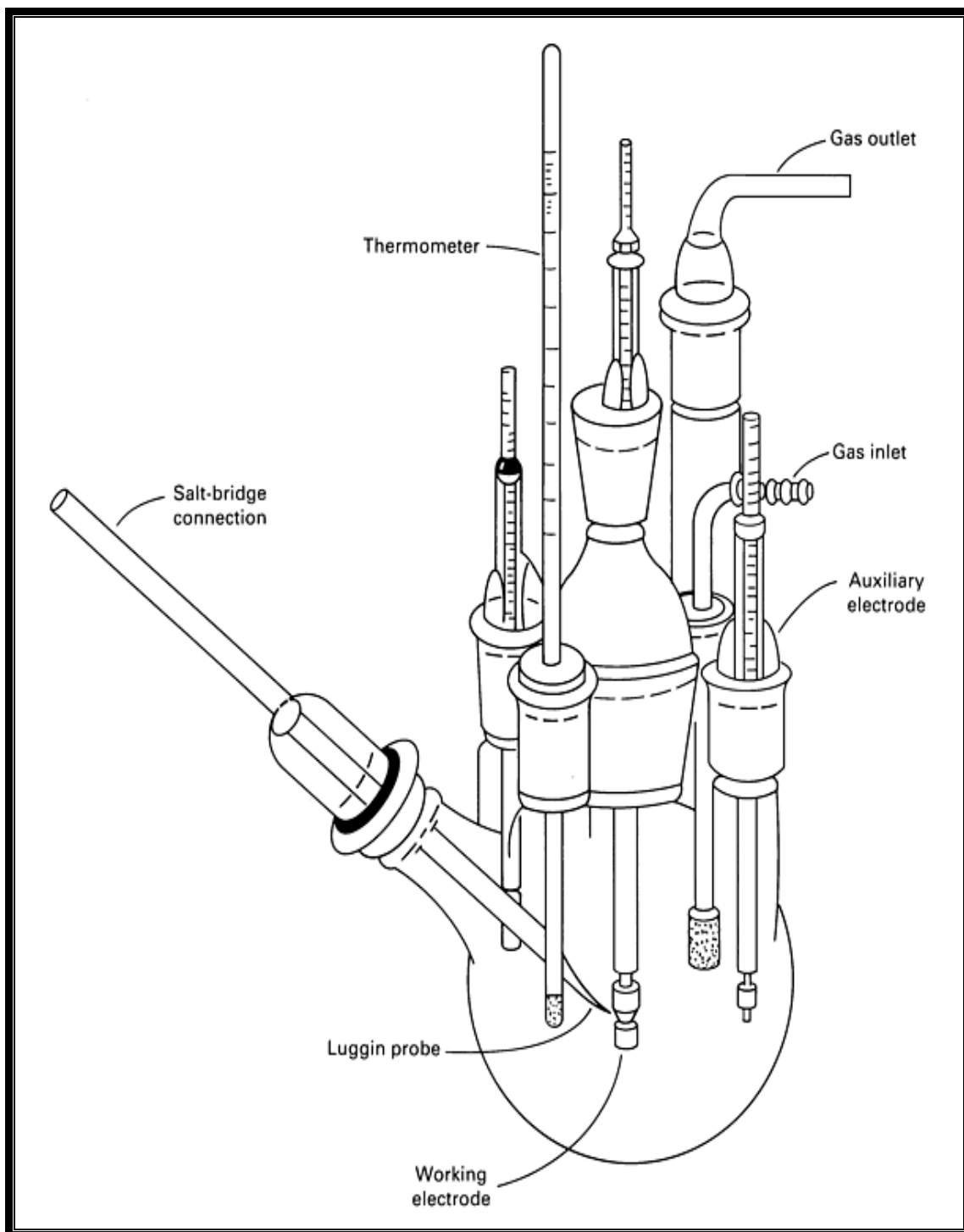
إن دقة قياس معدل التآكل بإستكمال منحني تافل ، تكون في الحالات المثالية ، مقاربة لطريقة قياس معدل التآكل بطريقة فقدان الوزن التقليدية ، حيث أنها تمكن من قياس معدلات تآكل منخفضة جداً ، فضلاً عن التآكل الموضعي كما إنها طريقة سريعة ، حيث أن منحني الاستقطاب يمكن بناؤه في أغلب الحالات خلال عشر دقائق أو أقل من ذلك ، [21] .

أما محددات استخدام هذه الطريقة فهي لا تكون صحيحة إلا عندما تتضمن عملية التآكل تفاعلاً مهبطياً واحداً ، كذلك المدى الواسع من الجهد الذي يجب تسليطه للحصول على منطقة تافل ، [21] .



الشكل (10-1) يوضح الدائرة الكهربائية لرسم منحنى الاستقطاب [3] .

والشكل (11-1) يبين الخلية الكهروكيميائية التي تستخدم في رسم منحنيات الاستقطاب .



الشكل (11-1) يوضح مخطط خلية القياس [16] .

5-1 أضرار التآكل Corrosion Disadvantages

التآكل هو تلف يصيب المعدن من خلال التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية مع المحيط .

إن تأثيرات التآكل تكون عادة على نوعين يتمثل النوع الأول في تلف أو فقدان المعدن كما هو الحال في تآكل الحديد أو الفولاذ ، أما النوع الثاني فهو عبارة عن تآكل موضعي يؤدي إلى تغيير السطح الخارجي للمعدن وخواصه مما يؤدي لاحقاً إلى حدوث تلف ميكانيكي مثل الكسر أو الفشل أو الانهيار كما هو الحال في التآكل الموضعي (Local corrosion) في الأجهزة والمعدات والذي يكون حدوثه خطراً جسيماً على العاملين عليها . على سبيل المثال تسرب الغازات السامة أو السوائل المضرة بالصحة من الخزانات والأنابيب نتيجة حدوث مثل هذا النوع من التآكل .

إن مقدار ما يفقده العالم من مجمل إنتاجه المعدني نتيجة التآكل حوالي (15%) وهناك دراسات أخرى تقدر الفقدان بحدود (10%) ، [1] ، فضلاً عن الخسائر الناتجة عن التوقيفات لأغراض الصيانة فمثلاً ، سنوياً يتطلب أربعين ألف (ساعة*عامل) و(30) إلى (40) طن صبغ لحماية برج إيفل من التآكل ، وقد يؤدي التآكل في كثير من الأحيان إلى حدوث كوارث إذ لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بإيقافه أو الحد منه ، [21،26]

هنالك أضراراً تلحق تلفاً بمظهر المعدن فيصبح الشكل غير مقبول لذا فإن من الضروري استخدام معدن مقاوم للتآكل الجوي مثل الألمنيوم أو الفولاذ المقاوم للصدأ بدلاً من الفولاذ الكربوني . إن اختيار نوع المادة التي تصنع منها الأجزاء المعدنية مهمة جداً ولا سيما تلك التي لها علاقة وثيقة بحياة الإنسان ، فالمعادن المستخدمة لحفظ المواد الغذائية يجب أن لا تسبب تلفاً ، وأن تكون خالية من الآثار السمية ، ولا تتغير فيزيائياً أو كيميائياً خلال فترة زمنية معينة ، [19] .

الفصل الثاني
الجزء النظري
الحماية من التآكل

*Protection against
CORROSION*

1-2 المقدمة Introduction

تعددت أنواع التآكل وكثرت أسبابه فقد رافقت الصناعة أضرارها وكوارثه منذ الأزمنة البعيدة وتضاعفت تأثيراته إذ تتزامن مع عوامل أخرى ، لذا كانت الحماية من التآكل هاجساً طالما أرق الصناعيين . هناك العديد من الطرق التي من الممكن إستخدامها للحماية من التآكل اعتماداً على نوع التآكل وعلى الظروف التي يحدث فيها . فاختيار الطريقة المناسبة يتم على أساس كفاءة هذه الطريقة في كل الحالات العملية فضلاً عن العامل الاقتصادي [3,1] .

2-2 أساليب الحماية من التآكل

نتيجة للكثير من الدراسات والبحوث تم التوصل إلى بعض الأساليب الكفيلة بحماية المعادن من التآكل ، وفيما يلي شرح موجز لأهم هذه الأساليب :

1-2-2 اختيار المعدن أو السبيكة المناسبة Selection Of Proper Metal Or Alloy

يعد الاختيار الصحيح للمعادن المستخدمة لغرض معين في كثير من الأحيان ، من أهم الطرق وأكثرها فاعلية للوقاية من التآكل ، ويتم ذلك عن طريق تحديد المعدن الذي يقاوم التآكل بشكل جيد في الوسط المعني .

إن المقاومة العالية للتآكل لمعدن معين في وسط معين تعتمد على نوع المعدن ، كأن يكون من المعادن النبيلة مثل الذهب أو البلاتين التي تتميز بمقاومة تآكل عالية في معظم الاوساط تقريباً ، أو أن يكون من المعادن التي لها القابلية على إكتساب الخمود بسهولة في الاوساط الكيميائية المختلفة مثل الألمنيوم وذلك بسبب تكوينه طبقة أكسيدية حامية من (Al_2O_3) على سطحه الخارجي تمنع إستمرار أو تقدم التآكل إلى داخل المعدن ، والتي تكون ذاتية الترميم ، أي إنها لدى تعرضها إلى أي خدش أو شرخ فإنها تقوم بترميم أو إصلاح هذا الخدش بالتكوين شبه الفوري لطبقة حامية جديدة .

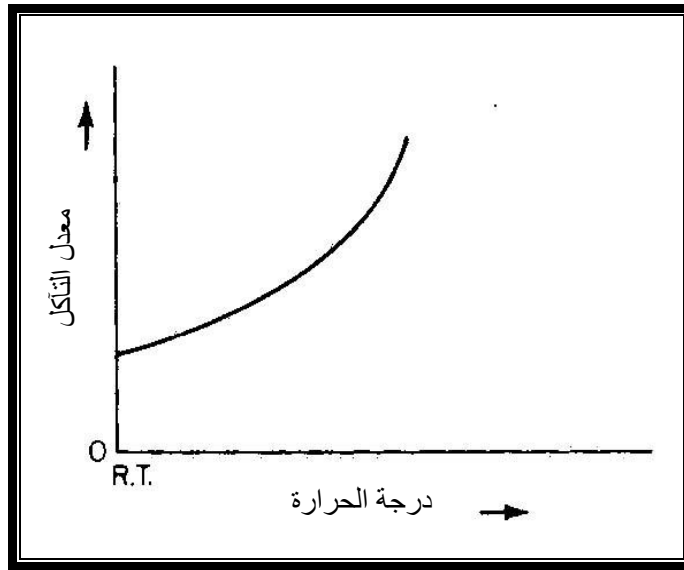
أيضاً السبائك المعدنية ، وخاصة سبائك المحاليل الجامدة المتجانسة (Homogeneous solid solution) ، التي تتكون من طور واحد (Single phase) ، تمتاز بأنها تكون أكثر مقاومة ضد التآكل من السبائك التي تتكون من أكثر من طور واحد أو تلك التي تحوي طوراً ثانوياً أو مكونات مجهرية دقيقة . فإن وجود طورين مختلفين يؤدي إلى تكوين خلايا تآكل لدى توفر المحلول الكتروليتي . فالطور ذو الجهد الواطئ سوف يسلك كقطب موجب (Anode) ويتآكل في المحلول الكتروليتي ويذوب مسبباً التآكل ، [29-27،24] .

2-2-2 الحماية بتغيير بعض خصائص الوسط Protection By Alteration Enviroment

لدى تغيير واحد أو أكثر من خواص الوسط المحيط المساعد على التآكل فإنه يصبح بالإمكان السيطرة بشكل أفضل على عملية التآكل ، ومن هذه الخواص التي يمكن السيطرة عليها هي ، [17] .

2-2-2-1 تأثير درجة الحرارة

عند خفض درجة الحرارة ينخفض معدل التآكل ، كما مبين في الشكل (1-2) بغض النظر عن بعض الاستثناءات ، على سبيل المثال فإن معدل التآكل بواسطة ماء البحر ينخفض بارتفاع درجات الحرارة ، حيث أن كمية الأوكسجين المذاب في ماء البحر تقل بزيادة درجة الحرارة ، [19،1] .

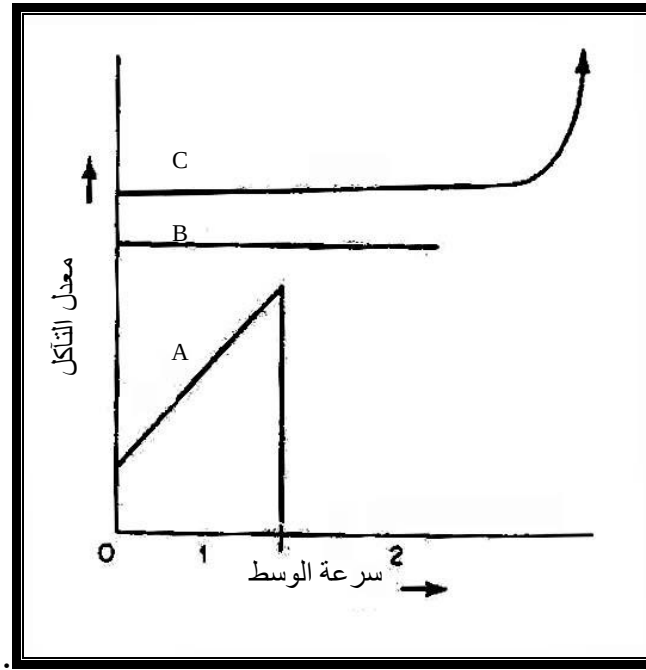


الشكل (1-2) يبين تأثير درجة الحرارة في معدل التآكل الحديد في حامض HF ، [1] .

2-2-2-2 تأثير السرعة

يختلف تأثير السوائل الجارية في عملية التآكل باختلاف سرعتها ، ويمكن القول بصورة عامة بأن خفض سرعة الجريان يقلل من معدل التآكل ، كما مبين في الشكل (2-2) . الا إن هنالك بعض الاستثناءات ، فالفولاذ المقاوم للصدأ وبعض المعادن والسبائك السلبية (Passive) تمتلك عادة مقاومة أفضل ضد التآكل في السوائل الجارية عنها في السوائل الساكنة .

وبصورة عامة يفضل تجنب السرعة العالية جداً لغرض تفادي حدوث التآكل بالتعرية (Erosion corrosion) ، [21،19،1] .



الشكل (2-2) يبين تأثير سرعة حركة الوسط على معدل التآكل [1] .

Examples

Curve A

Fe in $H_2O + O_2$

Curve B

Fe in dilute HCl

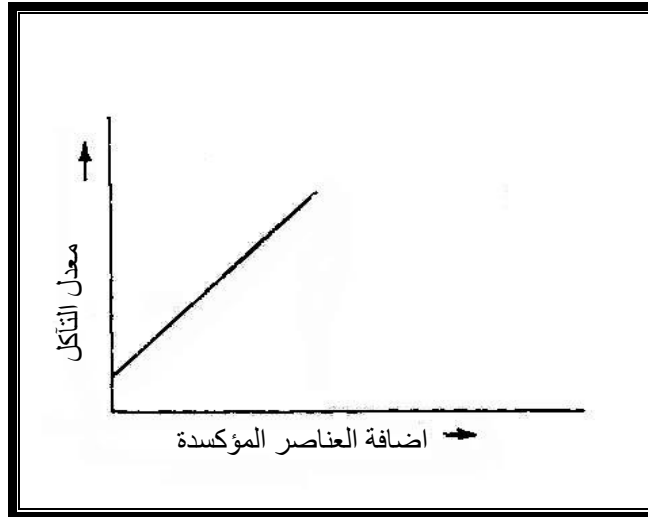
Curve C

Fe in concentrated H_2SO_4

3-2-2-2 إزالة الاوكسجين والعناصر المؤكسدة

Effect of Oxygen And Oxidizers

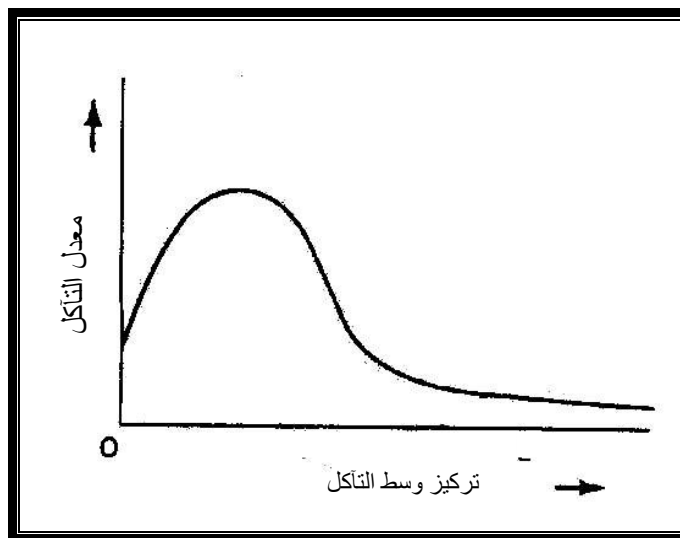
إن تأثير زيادة تركيز الأوكسجين والعناصر المؤكسدة في معدل التآكل يعتمد على نوع المعدن ونوع الوسط ، حيث يمكن خفض نسبة الاوكسجين في محيط التآكل بالنسبة للمعادن والسبائك المتأثرة به . أما في حالة المعادن والسبائك السلبية (Passive metals and alloys) عند تعرضها لتأثير الاوكسجين سوف يؤدي إلى تكوين الطبقة الاوكسيدية الحامية من التآكل ، الشكل (3-2) يبين سلوك الحديد في الماء ، [1،4،21] .



الشكل (3-2) يوضح تأثير الأوكسجين على معدل التآكل الحديد في الماء ، [1] .

4-2-2-2 تركيز الوسط التآكلي Corrosive Medium Concentration

بالإمكان السيطرة على معدل التآكل بتخفيف تركيز الوسط التآكلي ، فعلى سبيل المثال إن خفض تركيز أيونات الكلور يساعد على خفض معدل التآكل في الاوساط الحاوية عليه ، أما بالنسبة لحامض الكبريتيك والفسفوريك فإنها تصبح خاملة في التراكيز العالية ، كما مبين في الشكل (4-2) ، [1، 21] .



الشكل (4-2) يوضح تأثير تركيز حامض الكبريتيك على معدل التآكل الحديد ، [1] .

3-2-2 الحماية باستخدام مانعات التآكل Protection By Inhibitors

مانع التآكل هو عبارة عن مادة كيميائية تضاف بنسب واطئة نسبياً إلى الوسط المساعد على التآكل لغرض خفض أو إزالة التأثير التآكلي لهذا الوسط . ولهذا فإن مانع التآكل عبارة عن معيق لعملية التآكل . وتوجد أنواع وتراكيب كثيرة من مانعات التآكل ، فإذا كانت هذه المعوقات تعوق التفاعل المصعدي سميت بالمعوقات المصعدية ، أما إذا كانت تعوق التفاعل المهبطي سميت بالمعوقات المهبطية . وهناك نوع ثالث يسمى بمعوقات الإمدصاص وفي هذا النوع تحدث عملية إمدصاص عند السطح الفاصل مما يؤدي إلى عزل سطح المعدن عن الوسط التآكلي ومن ثم يقلل من عملية التآكل . أما النوع الرابع من مانعات التآكل تعمل على إزالة الأوكسجين من المحلول وتسمى قانصات الأوكسجين (Oxygen scavengers) ، [13،14،16،18،30-32] .

4-2-2 إختيار التصميم المناسب Corrosion Control By Design

لما كان التآكل يشكل مشكلة أساسية في العمليات الصناعية ويكلف مبالغ طائلة ، لذا بدأ المهندسون والمصممون يضعون هذه المشكلة في مقدمة العوامل التي تدرس عند وضع التصميم لأي عملية صناعية . حيث أن مقاومة التآكل للقطعة المعدنية ممكن زيادتها إلى مقدار لا يستهان به عند تصميمها تصميماً جيداً ، إن هنالك عدة عوامل يجب مراعاتها أثناء التصميم ، منها منع إتصال القطعة المعدنية بالأوساط المؤكسدة أو التقليل من ذلك إلى أقل حد ممكن ، كما أنه يوصى دائماً بتجنب تماس المعادن المختلفة كلفانياً ، لأن ذلك يعجل من عملية التآكل ، وعند تصميم المفاعلات والاحواض وغيرها من الأوعية تكون عملية اللحام أفضل من عملية البرشمة وذلك لتجنب تآكل الفجوات ، [18،19،32] .

5-2-2 الطرق الكهروكيميائية Electrochemical Methods

تعد الحماية المهبطية والمصعدية من طرق تقليل معدل التآكل للمنشآت والوحدات الصناعية وهي بالتالي تختزل تكاليف الصيانة والأستبدال للأجزاء التي تتعرض للتآكل ، وتسمح كذلك بإستخدام مواد أرخص لأغراض الأنشاء والتشييد ، [4] .

1-5-2-2 الحماية المهبطية Cathodic Protection

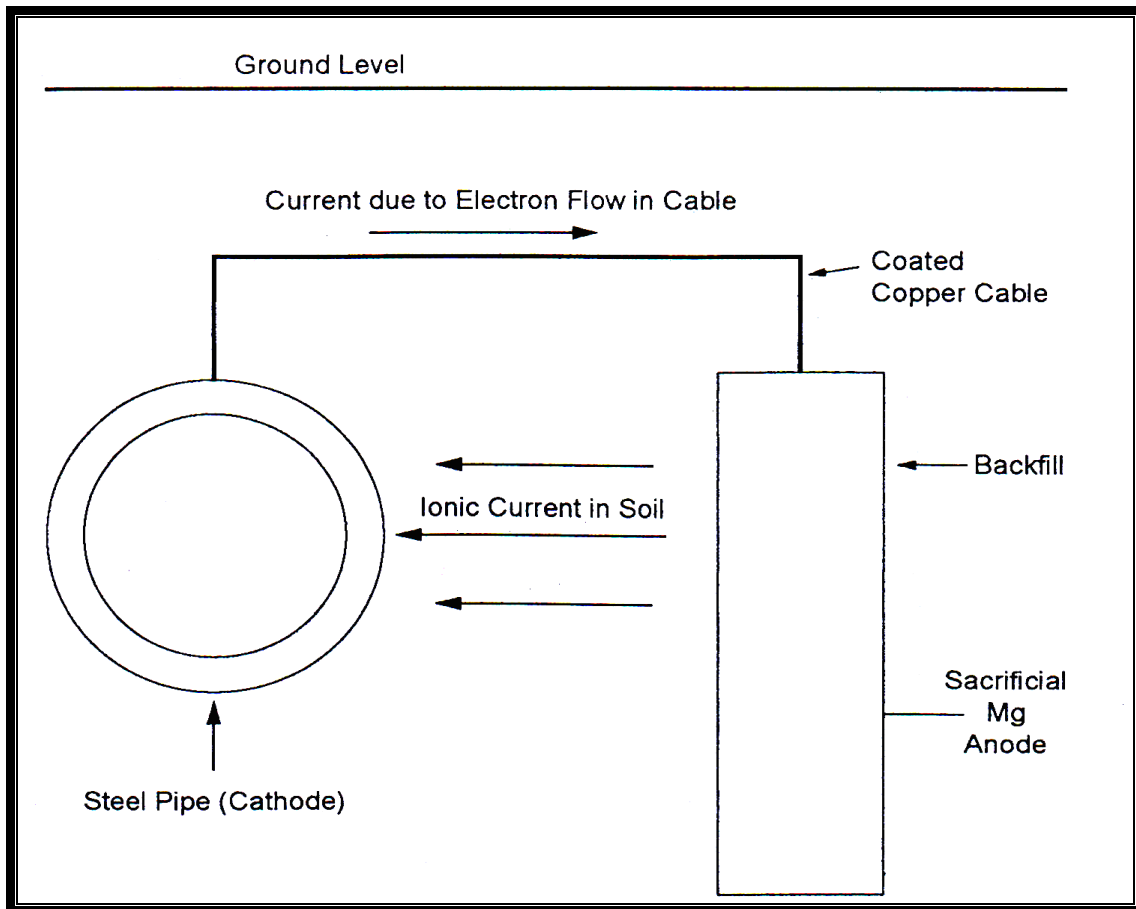
واحدة من طرق الحماية القديمة جداً ، وجدت تطبيقات لها منذ بدايات العام 1824 م ، إستعملت هذه الطريقة من قبل هامفري ديفي (Humphrey Dave) في البحرية الانكليزية .

إن فكرة الحماية تعتمد على جعل سطح المعدن المراد حمايته مهبطاً بالنسبة لسطح آخر يسلك كمصعد ويتم تحقيق هذه الفكرة بأحد الاسلوبين الآتيين ، [28،30،32] .

2-2-5-1 أسلوب الأنود المضحى Sacrificial Anode

إن الصلب المقسى من الممكن حمايته من التآكل أحياناً وذلك بجعل بعض المعادن مثل معدن المغنيسيوم مصعداً بالنسبة له ، حيث أن المغنيسيوم يحتل موقعاً أعلى من الصلب في السلسلة الكهروكيميائية ، أي أن له جهد موجب مرتفع والذي يسبب تكوين تيار كبيراً ، لذا فإنه يتآكل على حساب الصلب ويحميه مهبطياً ، إن الاجزاء المدفونة تحت الارض ، مثل خطوط الأنابيب (Pipe lines) وهياكل البواخر وأجزاءها ، يمكن حمايتها مهبطياً بهذه الطريقة .

الشكل (5-2) يوضح الحماية المهبطية عند تطبيق مبدأ الحماية بالتضحية مع استخدام معدن المغنيسيوم لحماية الانابيب الفولاذية ، [1،32-36] .



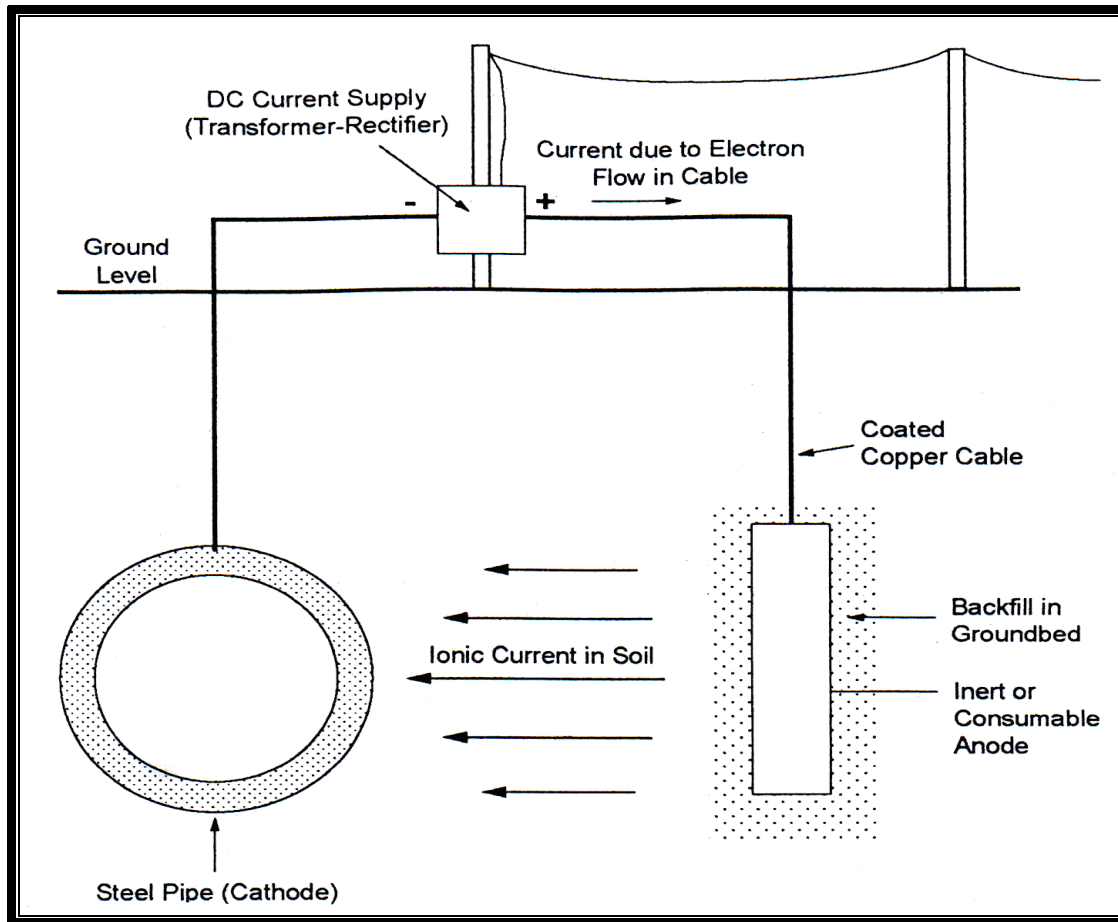
الشكل (5-2) يوضح أسلوب الحماية المهبطية عند تطبيق مبدأ الحماية بالتضحية ، [34،36] .

2-1-5-2-2 أسلوب الحماية المهبطية بواسطة تيار خارجي

Protection By Impressed Current

في هذا الأسلوب ، يسلط جهد خارجي صغير مثل تسليط تيار خارجي مباشر (Direct current) يربط قطبه السالب بالاجزاء المراد حمايتها ويربط قطبه الموجب بأقطاب خاملة مصنوعة من الكرافيت أو الرصاص أو أي معادن أخرى ، حيث يسري التيار الكهربائي من القطب الموجب عبر الالكترووليت إلى الاجزاء المراد حمايتها والتي تكون قطباً سالباً مما يعيق عملية التآكل ، [19، 21، 33-36] .

الشكل (6-2) يوضح هذا الأسلوب من الحماية .



الشكل (6-2) يوضح أسلوب الحماية المهبطية بواسطة تيار خارجي ، [34، 36] .

2-5-2-2 الحماية المصعدية Anodic Protection

تستخدم هذه الطريقة للحد من عملية التآكل وهي مبنية على أساس تكوين غشاء واقٍ من أكسيد المعدن على سطح المعدن وذلك عن طريق تسليط فرق جهد سلبي يعمل على خفض فرق جهد هذه المعادن إلى منطقة السلبية لمنحني الاستقطاب الموجب (Anodic Polarization) وهذا التيار يمكن الحصول عليه بواسطة جهاز قياس فرق الجهد (Potentiostat) .

يناسب هذا الأسلوب من الحماية المعادن والسبائك التي لها القابلية على إكتساب ظاهرة الخمودية (Passive) عندما تستقطب مصعدياً ، مثل الحديد والنيكل والكروم وسبائكها ، [37،19،18،1] .

6-2-2 الحماية باستخدام التغطيات Protection By Coating

تعد هذه الطريقة فعالة للحماية من التآكل بعزل سطح المعدن عن المحيط لآكل بطبقة من مواد مقاومة للتآكل سواء أكانت هذه المواد فلزية أو عضوية أو لاعضوية .

ويجب أن تكون طبقة الحماية منتظمة السمك وغير محتوية على مسامات أو خدوش لأن أي كسر في طبقة التغطية يسبب تآكل موضعي شديد في منطقة الكسر ، [37،35،4] .

هنالك نوعين رئيسيين من التغطيات :

- a. التغطية بالمواد اللا معدنية Protective Coating By Non-Metallic Layers
 - b. التغطية بالمواد المعدنية Protective Coating By Metallic Layers
- بصورة عامة هنالك ثلاثة أنواع من المواد تستخدم لتغطية المواد المعدنية ، هي الطلاء بالمواد العضوية ، الطلاء الخزفي ، الطلاء بالمواد المعدنية .

1-6-2-2 الطلاء بالمواد العضوية Organic Coating

يقصد بالمواد العضوية هنا البوليمرات (Polymers) الصناعية والطبيعية والتي أثبتت مقاومة ممتازة لكل الأوساط (Environments) القاعدية والحمضية ولمختلف التراكيز حتى أن هذه الطريقة من الحماية تعد الوحيدة الكفيلة بالتغلب على التآكلات التي يسببها حامض الهيدروفلوريك HF مقارنة بالطرق الأخرى غالية الثمن أو إستخدام معادن خاصة .

تمتاز عملية الطلاء بهذه المواد بالسرعة في الانجاز وسهولة الإزالة عند الحاجة إلى ذلك . كما أنها تعطي تغطيات متماسكة وعالية الكثافة وتكون منخفضة التكاليف بشكل عام ، [37،35،1] .

إن عدم إمكانية صمود الطلاء العضوي أمام درجات الحرارة العالية والمؤكسدات كان يعد من المحددات التي تمنع إستخدام هذه الطريقة بشكل واسع ، ولكن تم تصنيع أنواع من البوليمرات منذ الستينيات من القرن الماضي تستطيع الصمود لدرجات حرارة

عالية تصل إلى (1000°C) وتعتمد على بوليمرات السيليكون أو المطاط السيليكوني (Silicon rubbers) وهناك أنواع من البوليمرات تستخدم حتى في تغليف وطلاء المركبات الفضائية والصواريخ لتحملها درجات الحرارة العالية والتي تتعرض لها عند دخولها لطبقات الهواء العلوية للكرة الأرضية حيث ترتفع درجة حرارة السطح إلى درجات حرارة عالية جداً ، [4،31،37] .

2-6-2-2 Enameling الطلاء الخزفي

وتسمى كذلك بتزجيج المعادن (Glassing) والعملية تشتمل على وضع طلاء خزفي زجاجي المظهر مصقول ولماع متكون من أكاسيد المعادن مع بعض السيليكات ، والتركيب الكيميائي لطبقة الطلاء يشبه التركيب الكيميائي للسيراميك ويكون ذو مقاومة ممتازة لمختلف الأوساط القاعدية والحمضية ، وتقيد هذه الطريقة لحماية المعادن التي لا تستطيع طرق الحماية الأخرى مثل الطلاء الكهربائي من حمايتها فهي مستخدمة لحماية المعادن الحديدية من التآكل الكيميائي الذي يسببه غاز أول أكسيد الكربون ، كما أنه يستخدم في معامل الصناعات الغذائية والدوائية بشكل واسع ، مشكلة هذا النوع من الطلاء إرتفاع سعره وصعوبة تنفيذه ، ولكنه فعال لحل كل المشاكل التي لا يمكن حلها ، [37] .

في الحقيقة إن طبقة الطلاء السيراميكية تتكون من طبقتين :

a. طبقة الطلاء الأساسية ، وهي طبقة معدنية وظيفتها العمل كوسط لربط السطح المراد حمايته مع طبقة الطلاء الواقية من التآكل وتتكون من معدن الكوبلت أو النيكل أو أكاسيدها .

b. طبقة الطلاء الواقية ، والتي تتكون من أكاسيد المعادن وسيليكات مع مواد مساعدة لتخفيض درجة الانصهار ولتحسين صفات المقاومة ولإعطاء اللون المطلوب ولتحسين صفة النعومة للسطح .

وتوضع هذه المواد على السطح وذلك بطريقة الرش أو التغطيس ثم تصهر بمعاملة السطح المطلي بدرجة حرارة (800-900°C) ثم التبريد البطيء للحصول على شكل منتظم السمك وبدون تشققات ، إن نقاوة المواد الأولية المستخدمة في الطلاء مهمة جداً لإنجاح العملية ، والحصول على كفاءة حماية عالية ، [19،31،37] .

2-6-2-3 الطلاء المعدني Metallic Coatings

عبارة عن طبقة رقيقة من معدن أقل ميلاً للتآكل يغطي بها سطح معدن آخر أكثر ميلاً لعملية التآكل ، تعمل هذه الطبقة كعازل بين المعدن الأصلي والوسط الآكل فتقلل من عملية التآكل ، حيث تتصرف طبقة الحماية كمصعد وتتآكل في حين يسلك المعدن الأصلي كمهبط ويحمى وتسمى هذه الطريقة من الحماية بالحماية بالتضحية (Sacrificial protection) ، [1،19،35،37] .

هناك عدة أساليب لتطبيق الطلاء المعدني بعضها يعطي طلاءات سميكة وبعضها الآخر يعطي طلاء ذو سمك رقيق ، ومن هذه الأساليب :

Flame Spraying

1. طلاء الرش باللهب

تسمى هذه الطريقة بالمعدنة (Metallizing) تتم بهذه الطريقة قذف منصهر المعدن أو دقائق الغبار المعدن الحامي من خلال نار صاهره له ودفعها تحت ضغط عالٍ نسبياً باتجاه المعدن المراد حمايته ، ويتم صهر المعدن كهربائياً في أفران الحث أو تستخدم الشعلة الأوكسي إستيلينية أو الأوكسجين والبروبان كلهب صاهر . ويلعب الضغط المسلط وشكل الحبيبات ولاسيما طبيعة سطحها دوراً في قوة إلتصاقها بالسطح المعدني ، وتزداد قوة التصاق حبيبات الرذاذ كلما إرتفعت درجة حرارتها ، وكلما كان حجم الحبيبات صغيراً . يكون هذا النوع من الطلاء طبقة مسامية لا تتفع في الاجواء الرطبة الشديدة ولاسيما بالنسبة للمعادن الحامية ذات درجات الإنصهار العالية ، أما المعادن ذات درجات الانصهار الواطئة مثل الرصاص والقصدير والخرصين فإنها تعطي طبقة حماية أفضل من الفولاذ ، والفولاذ المقاوم للصدأ من حيث المسامية . تعد طريقة مثالية لإعطاء وزن إضافي للمعدن ولاسيما المعادن التي تآكلت أجزاء منها حيث يمكن بهذه الطريقة التعويض عن الجزء المتآكل وصولاً إلى السمك المطلوب ثم معالجة السطح وصلقه ، [19،29،37] .

Hot

2. الطلاء بالتغطيس الساخن

Dipping

من أقدم الطرق لحماية الحديد هو إنتاج صفائح الحديد المغلون ، بهذه الطريقة يتم تغطيس المعدن المراد حمايته بمنصهر معدن آخر ذو درجة انصهار واطئة مثل الخرصين والرصاص والقصدير والالمنيوم . إن طبقة الحماية بهذه الطريقة سميكة نسبياً وذلك لعدم وجود تكنولوجيا تتحكم بالسمك يبلغ سمكها حوالي (50مايكرون-2ملم) . بصورة عامة يفضل أن تكون المعادن المراد حمايتها ذات درجات إنصهار عالية مقارنة مع المعادن الحامية ، وذلك لأنه خلال عملية التغطيس يتم رفع درجة حرارة المنصهر لتوفير بعض الروابط المعدنية بين المادة الحامية والمحمية مما يؤثر سلباً على خواص المعدن المحمي ، [19،27،29،37] .

Vapor Deposition

3. ترسيب البخرة

هي تكنولوجيا حديثة نسبياً ، تعتمد على تحرير ذرات من معدن معين جامد أو منصهر وترسيبها على سطح المعدن المراد حمايته ، يتم ذلك داخل غرف مفرغة من الهواء تحت ضغط واطئ جداً حوالي (760×10^{-5} bar) ، [19] . تستخدم الطاقة الكهربائية أو الطاقة الحرارية لتحرير الذرات المعدنية من شبكتها الحيزية .

هذه التكنولوجيا عالية جداً بالمقارنة مع الطرق الأخرى للطلاء ، ولكنها تستخدم في طلاء بعض قطع الصواريخ والقذائف ولاسيما القطع التي لا يمكن طلاؤها بالطرق الكهربائية مثل القطع البلاستيكية ويستخدم الألمنيوم والخرصين والكروم والقصدير كمواد طلاء ، [19،29] .

Coating By Diffusion

4. الطلاء بالانتشار

عملية الطلاء بالانتشار يقصد بها السماح لذرات المعدن الحامي للانتشار ضمن حبيبات السطح للمعدن المراد حمايته ثم معاملة السطح مع المادة المنتشرة عليه حرارياً لتوفير بعض الاواصر المعدنية بينهما ، وتسمى هذه الطريقة بطريقة تسبيك السطح (Surface alloying) وتشمل هذه العملية تعريض المعدن المراد حمايته إلى محيط من المعدن الحامي والذي يكون إما على شكل مسحوق أو بخار ، وعندما يبدأ المعدن الحامي بالانتشار بين دقائق المعدن الأول تكون طبقة جديدة هي سبيكة من المعدنين ، وتعرض إلى حرارة مناسبة لتقوية التأصر بينهما ، هذه الطريقة تكون ملائمة جداً لإنتاج طبقات حامية على أسطح القطع الحديدية أو الفولاذية باستعمال معادن مثل الكروم أو الألمنيوم أو الخرصين أو السيليكون ، [19،29،37] .

5. التغطية الميكانيكية بطبقة معدنية

Mechanical Coating With A Metallic Layer

عملية تكنولوجية مفيدة جداً واقتصادية ، تستعمل بالدرجة الأساس لتغطية سطح المعدن غير النبيل بطبقة رقيقة من معادن نبيلة ومقاومة لتآكل المحيط الخارجي ، تمتاز هذه الطبقات بكونها متجانسة ومستوية ، تتم هذه العملية بإحدى الأساليب الآتية ، [19،37] :

Cladding

a. أسلوب اللحام الدرفلي

يتم درفلة المعدن الحامي على سطح المعدن المراد حمايته في درجات حرارة عالية مساوية لدرجات حرارة اللحام .

Cold Rolling

b. أسلوب الدرفلة الباردة

يتم درفلة المعدن الحامي على سطح المعدن المراد حمايته على البارد في درجة حرارة الغرفة أو تحت درجة حرارة اللحام .

Spot Welding

c. أسلوب اللحام النقطي

تتم التغطية بالكبس في درجة حرارة اللحام وتحت ضغط عالٍ .

Electroplating

6. الطلاء الكهربائي

يعرف الطلاء الكهربائي بأنه عبارة عن ترسيب طبقة من المعدن المراد الطلاء به خلال عملية تحليل كهربائي لمحلول يحتوي على ملح المعدن الذائب فيه ، لذلك يكتسب سطح المعدن الأصلي مواصفات وخواص المعدن الجديد (المطلبي به) .
يمثل الطلاء الكهربائي تغطية لسطوح المعادن وبصورة خاصة الفولاذ وذلك لأغراض تجميلية وإنهاء سطحي جيد ، فضلاً عن الهدف الأساس من عملية الطلاء ألا وهو الحماية من التآكل ، [5، 38-41] .

وتعتمد عملية التحليل الكهربائي على تشكيل الخلية الالكتروليتيّة والتي تتضمن القطب الموجب (Anode) وهو القطب الذي يحمل شحنة موجبة وعنده تحصل عملية التأكسد (فقدان الالكترونات) ، والقطب السالب (Cathode) وهو القطب الذي يحمل شحنة سالبة وعنده تحصل عملية اختزال (اكتساب الالكترونات) ، والالكتروليت (Electrolyte) وهو الوسط الموصل للكهربائية حيث يكون فيه جريان التيار مصحوباً بحركة المادة . تحتوي المحاليل الالكتروليتيّة عادة على أملاح المعدن المراد ترسيبه بشكل ذائب فضلاً عن ملح يزيد من قابلية المحلول على التوصيل الكهربائي ، وقد تكون هذه المحاليل حامضية أو قاعدية (حسب طريقة الطلاء) .

تعد السلسلة الكهروكيميائية قاعدة أساسية في عملية الطلاء الكهربائي حيث أنها تتضمن جهود الأقطاب القياسية للمعادن التي توضح بصورة تقريبية المعادن التي تترسب بشكل أسهل ، وهذا يعني أن المعادن ذات الجهد موجب القيمة لها الأفضلية في الترسيب على المعادن ذات القيمة السالبة للجهد .
فالمعدن يتآكل وفقاً لما يأتي :



أما عند الترسيب فيحدث العكس :



لقد صيغت قوانين التحليل الكهربائي من قبل العالم فاراداي عام 1833 م والتي تعد دليلاً للطبيعة الكهربائية للمادة .

- ولقد وضع فاراداي قاعدتين أساسيتين للترسيب الكهربائي هما :
• يتناسب وزن المعدن المترسب (W) مع كمية الكهرباء المارة حيث أن :
كمية الكهرباء = التيار (I) * الزمن (t) مقاساً بالثواني (Sec) .
• بنفس الكمية من الكهرباء (I*t) يتناسب وزن المعدن المترسب مع الوزن المكافئ له أي أن كل واحد فاراداي الذي يساوي (96500 كولومب) من الكهرباء يرسب وزن مكافئ واحد من المعدن حيث أن الوزن المكافئ يساوي الوزن الذري للمعدن مقسوماً على تكافؤ المعدن ، وبذلك يمكن الحصول على العلاقة التالية :

$$W = A_w \cdot I \cdot t / n \cdot F \quad \dots\dots\dots(3-2)$$

حيث إن :

- W: وزن المعدن المترسب (g) .
- A_w: الوزن الذري للمعدن المترسب (g/mole) .
- I : مقدار التيار المار (Amp) .
- t : الزمن اللازم لعملية الترسيب (Sec) .
- n : تكافؤ المعدن المترسب .
- F : ثابت فاراداي والتي تعرف بكمية الكهرباء اللازمة لترسيب مكافئ واحد من المعدن (coul (Amp.Sec)) .

أما في حالة ترسيب أكثر من مادة في عملية الطلاء كما يحدث في الطلاء بالسبائك فسنتطبق قانون فاراداي على المجموع الكلي لعدد المكافآت للمواد التي تنتج أثناء عملية الطلاء ، [39،5] .

3-2 الطلاء الكهربائي بسبيكة (Zn-Ni)

Electroplating (Zn-Ni) Alloy

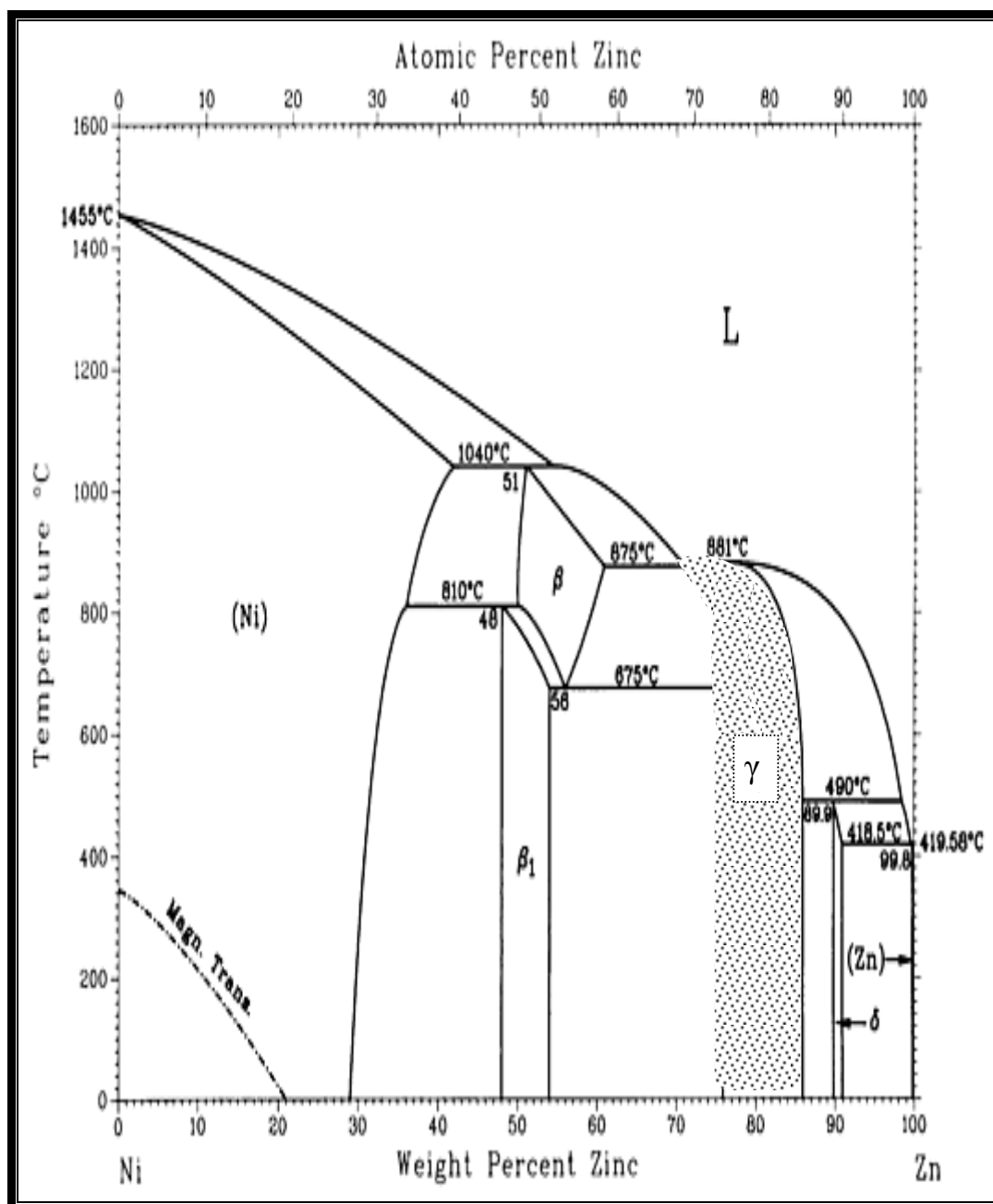
أستخدمت التغطية بسبيكة (Zn-Ni) بشكل واسع في حماية المعادن الحديدية من المؤثرات الخارجية بسبب المقاومة للتآكل والخواص الميكانيكية الجيدة التي تتمتع بها ، إذ إن هذه السبائك تسلك كطبقة حماية بالتضحية نسبة للفولاذ وتحميه ، وأفضل نتائج يمكن الحصول عليها إذا كانت النسبة المئوية للنikel في السبيكة المترسبة بحدود (10-15) ، [42] .

أستخدم الخارصين وسبائكه لفترات طويلة في تحسين مقاومة التآكل لألواح الفولاذ المغطاة به . ففي صناعة السيارات على سبيل المثال ، يستخدم الخارصين في زيادة مقاومة التآكل للهيكل المعدني .

وفي السنوات الأخيرة زاد الاهتمام بالتغطية بسبائك الخارصين مثل (Zn-Co, Zn-Ni) مع الأخذ بنظر الاعتبار الخواص الميكانيكية الأفضل ، وأفضل مقاومة ضد التآكل من الخارصين النقي حيث أنها تحل محل الكلف العالية للتغطية بالكاديوم . إن سبائك (Zn-Ni) التي نحصل عليها بواسطة عمليات الترسيب الكهربائي يفضل أن تحتوي على كمية نيكل تتراوح بين 10-15% وزناً والتي تعطي مقاومة ضد التآكل أفضل بخمس إلى ست مرات مما لو تم ترسيب الخارصين لوحده ، [43] .

1-3-2 مخطط أطوار سبيكة (Zn-Ni) Phases Diagram (Zn-Ni)

منحني التوازن الطوري لسبائك (Zn-Ni) ، المبين في الشكل (2-7) يبين وجود الطور (Zn₂₂-Ni₃) ، الذي يرمز له (δ) ذو التركيب الرباعي (Tetragonal) ، والطور (Zn₂₁-Ni₅) الذي يرمز له (γ) ذو التركيب المكعب المتمركز الجسم (Body center cubic) ، كما يبين وجود النيكل (Ni) الذي يرمز له (α) ذو التركيب المكعب المتمركز الوجه (Face center cubic) ، الجدول (2-1) يبين التراكيب البلورية وأبعاد الشبكة البلورية والصيغة الكيميائية للأطوار الوسطية لسبائك (Zn-Ni) . ومن الشكل أدناه نستنتج أن في أغلب التطبيقات الصناعية لسبائك (Zn-Ni) يفضل الحصول على الطور الاحادي (γ) الذي يحتوي نسبة نيكل تتراوح بين 10-15% ذو مقاومة ممتازة في أغلب الاوساط التآكلية .



الشكل (7-2) مخطط الاتزان الثنائي لسبائك (Zn-Ni) ، [44] .

الجدول (1-2) يبين التراكيب البلورية وأبعاد الشبكة البلورية والصيغة الكيميائية للأطوار الوسيطة لسبائك (Zn-Ni) ، [44] .

Phases (Zn-Ni)			$\bar{A}$
δ	$Zn_{22}Ni_3$	Tetragonal	$a=8.922$, $c=9.254$
γ	$Zn_{21}Ni_5$	bcc	$a=8.920$
Ni	Ni	fcc	$a=3.520$

2-3-2 أنواع محاليل الطلاء لسبيكة (Zn-Ni)

Types Of (Zn-Ni) Plating System

بعض محاليل الطلاء الأساسية والمستخدم في الانظمة الثنائية لسبائك (Zn-Ni) يوضحها الجدول (2-2).

الجدول (2-2) يبين بعض محاليل الطلاء الكهربائي المستخدمة في الطلاء بسبائك (Zn-Ni) ، [43].

الملاحظات Remarks	الظروف التشغيلية للمحلول Operating Conditions	تركيز مكونات المحلول ، (g/l) Electrolyte Constituents Concentration (g/l)
محلول حامضي ، طبقة التغطية تحتوي على 15 % نيكل .	pH 1.5 to 3.5 Temp. 50 °C Current Density 30 A/dm ²	المحلول الحامضي الأول : ZnSO ₄ 7H ₂ O 260 NiCl ₂ 6H ₂ O 240 CH ₃ COOH 3%v/v
أفضل مقاومة ضد التآكل لسبائك (Zn-Ni) كفاءة التيار 95 % .	pH 5.5 Temp. 25-30 °C Current Density 1-4 A/dm ²	المحلول الحامضي الثاني : ZnCl ₂ 83.3 NiCl ₂ 6H ₂ O 1-40 KCl 210 H ₃ BO ₃ 25
معدل سمك طبقة التغطية يتراوح بين 6.5-9 μm	pH 4.5 Temp. 40 °C Current Density 3 A/dm ²	المحلول حامضي الثالث : ZnCl ₂ 50 NiCl ₂ 6H ₂ O 15-100 NaCl 200 NH ₄ Cl 30
تكون كفاءة تيار الطلاء في المحلول القاعدي 60-80 %	Temp. 21-32 °C pH above 12 Current Density 1-4.5A/dm ²	المحلول القاعدي : ZnO 6-12 NaOH 100-120 NiCl ₂ 6H ₂ O 0.7-1.5

- يلاحظ من الجدول (2-2) إن بعض محاليل الطلاء حامضية وبعضها الآخر قاعدي .
- يحتوي محلول الطلاء الحامضي الاول ، على كبريتات وكلوريدات الخارصين والنيكل ، كمصدر أساسي لأيونات المعدن في المحلول .
- أما محلول الطلاء الحامضي الثاني ، فيحتوي على محلول منظم مثل حامض البوريك (Boric acid) أو حامض الأسيتيك (Acetic acid) وذلك لغرض الحفاظ على قيمة pH خلال عملية الطلاء .
- في حين أن محلول الطلاء الحامضي الثالث ، فيحتوي على ملمعات ، مثل كبريتات السترونتيوم (Strontium sulfate) و (Leveling agent) مثل مشتقات الفينول (Phenolic derivative) .
- أما محلول الطلاء القاعدي فيحتوي على أوكسيد الخارصين وملح النيكل كمصدر أساسي لأيونات الخارصين والنيكل ، في هذه الحالة يحتوي محلول الطلاء على هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم كأيونات موصلة .

كما يلاحظ من الجدول أعلاه أن محاليل الطلاء لسبائك (Zn-Ni) تختلف في مديات درجات الحرارة الطلاء وهي تتراوح من درجات حرارة عالية نسبياً بحدود 50°C إلى درجة حرارة الغرفة .

3-3-2 نسبة النيكل المترسب وتأثيره على مقاومة التآكل

Percent Of Nickel Deposit And It's Effect On Corrosion Protection

عندما يتم ترسيب سبيكة (Zn-Ni) من محلول الطلاء الحامضي فإن نسبة النيكل المترسبة تتراوح من % (7-13) ، أما عند ترسيبها من محلول الطلاء القاعدي فإن نسبة النيكل المترسبة تكون بين % (3-7) .

إن أفضل مقاومة ضد التآكل تكون عند نسبة نيكل % (12-15) وهذا يعتمد على عملية الطلاء الكهربائي ، ففي أغلب عمليات التغطية الصناعية يفضل أن تكون نسبة النيكل المترسبة % (10-15) ، وذلك بسبب الحاجة إلى مقاومة تآكل عالية في الأوساط التآكلية ، لهذا السبب تفضل محاليل الطلاء الحامضية على المحاليل القاعدية وذلك بسبب قدرة المحاليل الحامضية على ترسيب نسبة أكثر من النيكل والتي تقع في مجال الطور الاحادي (γ) والذي يزيد بدوره مقاومة التآكل للمعدن الاساس ، [43] .

4-3-2 آلية ترسيب سبيكة (Zn-Ni)

Mechanism Of Preferential Deposition Of (Zn-Ni)

Alloy

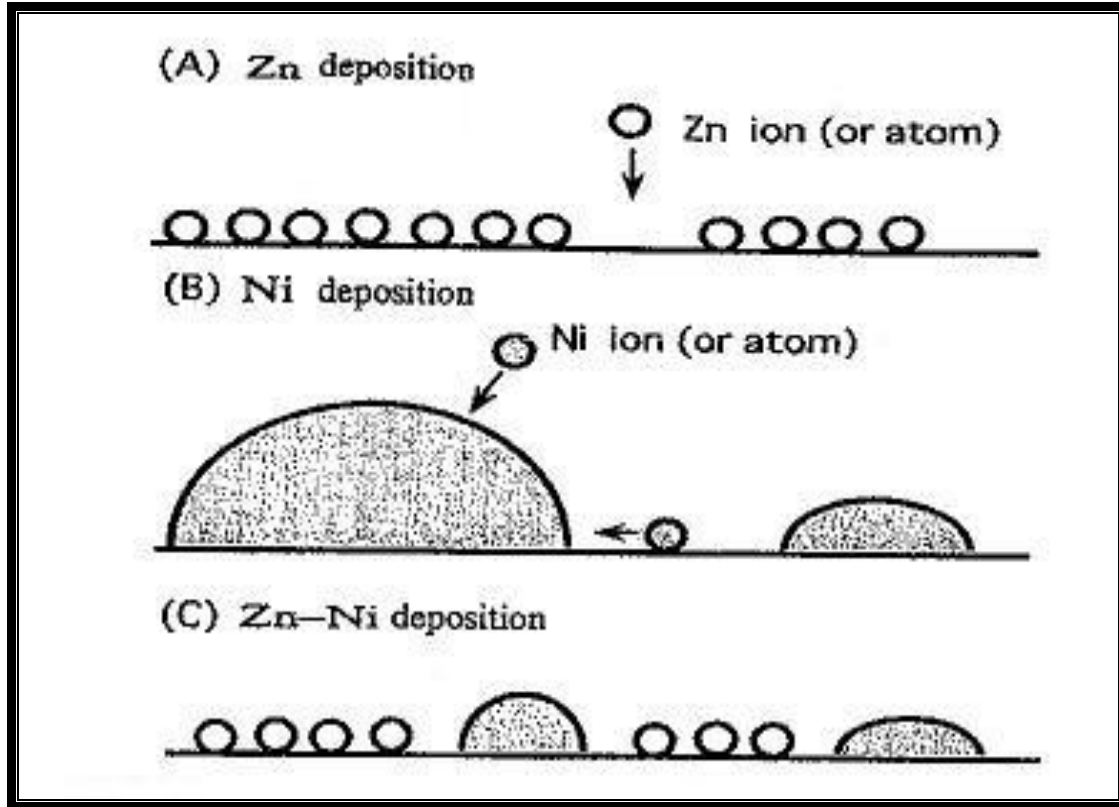
إن الترسيب الكهربائي لسبائك (Zn-Ni) يصنف ضمن الترسيب المشترك (Codeposition) . وذلك لأن الخارصين (Zn) يترسب تفضلياً على سطح المعدن بسبب الجهد الكهربائي الفعال (Less noble) ، [45] .

هنالك عدد من النظريات (Models) تفسر آلية ترسيب الخارصين والنيكل في سبيكة (Zn-Ni) ، لكن النظرية الأكثر قبولاً تنص على :

يمنع النيكل من الترسيب وبقوة في حالة وجود أيونات الخارصين (Zn^{2+}) ولذلك تترسب طبقة من الخارصين في مناطق الجهد الواطئ (Underpotential-region) ، وبذلك تتكون طبقة الخارصين من طبقة أحادية (Monolayer) .

يبين الشكل (8-2) شكلاً تخطيطياً لكيفية ترسيب الخارصين تفضلياً على سطح المعدن الاساس وبشكل طبقة أحادية ، ضمن جهد ترسيب الخارصين الذي يتراوح (-0.8V) في هذه الطبقة يحدث ترسيب الخارصين في مستوى واحد من الطبقة الاحادية كما مبين في الشكل (A8-2) . أما النيكل فيترسب وينمو نسبياً بسمك كبير إلى حد ما خلال عملية تخليق ونمو الانوية (Nucleation-nucleous growth) كما مبين في الشكل (B8-2) . (2)

أما في حالة وجود أيونات الخارصين (Zn^{2+}) في محاليل الطلاء الكهربائي لسبائك (Zn-Ni) ، فإنه يحدث إعاقة لنمو نويات النيكل بسبب طبقة الخارصين الرقيقة المترسبة والتي سبق وأشرنا إليها ووصفناها بأنها طبقة أحادية ، كما مبين في الشكل (C8-2) . إن الشكل (8-2) يصف حالة الطبقة الرقيقة الأولية خلال الترسيب التفاضلي للخارصين في محاليل الطلاء الكهربائي لسبائك (Zn-Ni) . ومن النظرية السابقة يمكننا معرفة بأن طبقة الطلاء الكهربائي في سبائك (Zn-Ni) تكون سميكة (Thick layer) ، [46] .



الشكل (8-2) يبين بشكل تخطيطي آلية الترسيب سبائك (Zn-Ni) . A يبين آلية ترسيب الخارصين ، أما B يبين آلية ترسيب النيكل ، و C يبين آلية ترسيب (Zn-Ni) ، [46،45] .

4-2 المواد ذات الدقائق المتناهية بالصغر Nanoscale particles

يمكن أن نعرف المواد ذات الدقائق المتناهية بالصغر (Nanoscale particles) بأنها مواد صلبة تخلق حبيباتها (Grains) بطريقة ما بحيث يكون حجم هذه الحبيبات ضمن مدى (Nanometer) ، إن (Nanometer) يقع ضمن مدى واسع فهو يتراوح (-0.1 200nm) ، (Nano) هو أدق وحدة قياس مترية معروفة حتى الآن ، إذ إن (Nanometer) يساوي $\sim 10^{-9}m$ ، إن هذا الموضوع يسيطر على المواد على مستوى المقياس الذري والجزيئي ، [49-47] .

إن (Nanoscale) عرف من قبل (International Standards Organization) بأنه طول المسار الذي يقطعه الضوء في الفراغ في زمن مقداره 299792458/1 ثانية ، [50] .

تصنف المواد ذات الدقائق المتناهية بالصغر (Nanoscale particles) إلى تصنيفات عدة منها المواد ذات التراكيب فائقة الدقة (Nonostructured materials) والمواد ذات الاطوار الدقيقة (Nanophase materials) والمواد ذات الدقائق المتناهية بالصغر (Nanoparticles materials) .

إن طبيعة الاواصر التي تربط المواد ذات الدقائق المتناهية بالصغر هي أواصر أيونية وتساهمية ومعدنية وأواصر ثانوية التي تستخدم في ربط التراكيب الصلبة في المواد التقليدية ، [49] .

عند إجراء مقارنة بين خواص المواد المرئية (Macromaterial) وخواص المواد الدقيقة (Micromaterial) ، فإن الاختلاف الاساسي هو الفرق في حجم الدقائق أما جميع الخواص الميكانيكية والكيميائية فلا نلاحظ حصول تغير يذكر فيها .

أما لو تمت المقارنة هذه المرة بين المواد الدقيقة (Micromaterial) والمواد المتناهية بالصغر (Nanomaterial) سوف نجد إختلافات أخرى فضلاً عن الفرق في الحجم ، فالخواص الميكانيكية (Mechanical properties) في المواد المتناهية بالصغر تكون أفضل ، كما أنها تكون أخف وزناً ولا تتآكل فضلاً عن صمودها أمام إمتصاص الموجات فوق البنفسجية (UV absorption) كما أن لها لون مختلف أو فلورة مختلفة بسبب إختلاف الحجم ، بعبارة أخرى إن لها خواص مميزة (Special properties) ، [53،51] .

إن سبب التحسن الحاصل في خواص المواد ذات الدقائق المتناهية بالصغر (Nanoscale materials) يعزوه الباحثون إلى عوامل عدة لعل في مقدمتها :

- الحجم (القطر والطول) نوعاً ما يكون صغيراً ، والذي أثبتته التطبيقات والاختبارات التقنية ، [49] .
- إن الحجم الصغير للتراكيب المتناهية بالصغر (Nanostructures) يجعل من عملية تصنيعها عملية معقدة نوعاً ما . كما أنها تحتاج إلى تقنيات خاصة لتصنيعها بشكل تراكيب متناهية بالصغر إحادية (Individual nanostructure) .
- أخيراً يجب البحث عن طرق جديدة وتطوير الطرق الموجودة حالياً لكي تستطيع تفسير خواص المواد ذات التراكيب المتناهية بالصغر .

يشار إلى ترسيب هذه الدقائق مع المعادن المترسبة كهربائياً لتحسين خواص طبقة الطلاء بشكل عام ، أو حاجة معينة تتمتع بها هذه الدقائق . إذ يتم إختيار دقائق بحجم حبيبي واطئ وعدم إمكانية حصول تفاعل بينها وبين محلول الطلاء وذا كثافة واطئة لكي تكون محلولاً عالقاً يسهل عملية ترسيبها من جهة ، وتواجدها الدائم سابحة (عالقة) بالمحلول من جهة أخرى ، ولكي يكون ترسيبها منتظم ويساعد على ذلك رج المحلول بشدة لضمان تواجد هذه الدقائق عالقة في المحلول .

حركة الايونات وحركة تيار محلول الطلاء تجرفان معهما الدقائق المتناهية بالصغر ، إذ إن الحركة السريعة لمحلول الطلاء يجعل من المادة ذات الدقائق المتناهية بالصغر عائمة في المحلول كما أن تيار المحلول يؤدي إلى إرتطام هذه الدقائق بالقطب ، فضلاً عن حركة الايونات بإتجاه القطب السالب (لأن القطب الموجب يعطي الايونات فقط) وبهذه الكيفية فإن دقائق المواد المتناهية بالصغر يتم ترسيبها بطريقة فيزيائية (Physical method) مع طبقة الطلاء المعدني ، [54] .

5-2 الدراسات والبحوث السابقة Literature Survey

مر الطلاء الكهربائي بسبب (Zn-Ni) بمراحل تطور عديدة ، وعمل لهذا الغرض العديد من الباحثين في الجامعات والشركات الصناعية ، وفيما يلي سوف نورد أسماء بعض الباحثين الذين عملوا في هذا المجال وحاولوا تطوير خواص هذه السبيكة أو دراسة سلوكها في حالة إضافة مواد أو عناصر أخرى إليها .

- في البداية كان الترسيب المشترك (Codeposition) للنكل والخرصين يتم في طبقات متعاقبة (Successive layers) من النكل والخرصين ثم تسخن هذه الطبقات لكي تكون سبيكة تستخدم لحماية الفولاذ من التآكل . وذلك لان فرق الجهد القياسي (Standard electrode potentials) مختلف بعض الشيء لهذين المعدنين ، لذا فمن غير الممكن عملياً أن تتم عملية ترسيب هذين المعدنين من محاليل بسيطة (Simple solutions) . قام الباحث (B.Lustman) عام 1943 بدراسة فرق جهد الترسيب (Deposition potentials) والتركيب (Structures) لمعادن النكل والخرصين المترسبة من محاليل الكلوريد (Chloride baths) ، حيث وجد إن المعادن المترسبة تكون أحزمة (Banded) بشكل تبادلي ، كما درس تأثير التغير المفاجئ في فرق الجهد وإستنتاج أنه يتغير المحلول الجامد المترسب من (α -solid solution) إلى (γ -solid solution) في حالة تغير فرق الجهد ، [55] .

- قام الباحث (Kurachi) عام 1973 بدراسة خواص سبائك (Zn-Ni) التي يتم ترسيبها من محاليل تحتوي أيونات الكبريت (Solution of sulfide ions) وقد توصل الباحث إلى إنه إذا كانت نسبة النكل في السبيكة المترسبة تتراوح (11-15%) والتي تقع ضمن الطور (Gamma) الذي يرمز له (γ) فإن هذه السبيكة سوف تكون طبقة حماية بالتضحية (Sacrificial) أي إنها تسلك كأود نسبة

للفولاذ وتحميه ، لكن الباحث إحتاج إلى ترسيب هذه السبيكة من محاليل أخرى مثل محاليل الطلاء الكهربائي التي تحتوي أيونات الكلوريد (Solution of chloride ions) للتأكد من النتيجة التي توصل إليها ، ولكي يتم تطبيقها في العمليات الصناعية ، [56] .

• وفي عام 1986 قام الباحثان (M.R. Lambert and R.G. Hart) من مؤسسة (Homer Research Labs, Bethlehem Steel Corp) بدراسة سلوك التآكل للتغطيات بسبائك (Zn-Ni) التي يتم الحصول عليها بالطلاء الكهربائي (Electroplating) والتي تحتوي نسب نيكل مختلفة تتراوح (0-15%) ، ولقد تم إجراء إختبارات التآكل عن طريق رش الرذاذ الملحي (Salt-spray) ، والتآكل الدوري (Cyclic corrosion) وأخيراً الاختبارات الكهروكيميائية (Electrochemical tests) ولقد أجرى إختباره على أطوار مختلفة شملت الطور الاحادي (γ) ، الذي أعطى مقاومة جيدة ضد التآكل أفضل مما لو تم ترسيب الخارصين لوحده .

أما عند دراسته للطورين (Gamma+Eta) ورمزهما ($\gamma+\delta$) اللذان يحتويان نسبة نيكل بحدود (9%) أظهرأ أفضل موازنة بين التآكل الكلفاني وحاجز الحماية من التآكل ، [57] .

• أما في عام 1999 قام عدد من الباحثين بترسيب تغطيات تستخدم في صناعات الفضاء تحتوي هذه التغطيات على تراكيب متناهية بالصغر (Nanocomposite) من الكربيد ، تعرف ((Diamond-like carbon,(DLC) . تحضر هذه التغطيات من مواد التنكستن-الكربون-الكبريت (W-C-S) وبنسب مئوية تتراوح (20-30) تنكستن والكربون (40-50) والكبريت (20-30) . تحتوي هذه التغطيات على حبيبات (1-2nm) من كربيد التنكستن و(5-10nm) من كبريتيد التنكستن مغمورة في أرضية عشوائية من (DLC matrix) . حيث وجد الباحثون أن (WC/DLC/WS₂) أظهرت إحتكاك وبلى قليلين في الإختبارات التي أجريت في جو مفرغ أو في جو من النتروجين الجاف أو في الهواء الرطب . إذ إن معامل الاحتكاك كان بحدود (0.02-0.05) ، [58] .

• وفي عام 2000 قام عدد من الباحثين ، [59] ، في جامعة (South Carolina) بدراسة تأثير إضافة الكاديوم إلى محاليل الطلاء الكهربائي لسبيكة (Zn-Ni) ، إذ إنهم درسوا ترسيب السبائك الثلاثية (Zn-Ni-Cd) وكان محتوى النيكل عالٍ عند مقارنته بسبيكة (Zn-Ni) ومن نفس مكونات محاليل الطلاء بسبيكة (Zn-Ni) ، لاحظ الباحثون أن زيادة نسبة النيكل في السبيكة (Zn-Ni-Cd) المترسبة يؤدي إلى زيادة مقاومة التآكل ولقد كانت نسبة الكاديوم المترسب في هذه الطبقة (29.56wt%) . كما لاحظ الباحثون بأن التغطية بالسبيكة الثلاثية أظهرت مقاومة تآكل وتحسن بالخواص أعلى بعشر مرات من التغطية بسبيكة (Zn-Ni) أو التغطية بالكاديوم كل منهما على حدة ، كما قام الباحثون بدراسة تأثير إضافة

الفسفور إلى محاليل الطلاء الكهربائي لسبيكة (Zn-Ni) ، حيث أظهرت السبيكة الثلاثية (Zn-Ni-P) خواص مقاومة تآكل فائقة (Superior corrosion properties) وذلك بسبب منعها من وصول الهيدروجين إلى سطح المعدن الاساس ، [59] . وفي عام 2006 م قام باحثون بترسيب سبيكة (Zn-Ni-Cd) من محلول طلاء قاعدي (pH=9.3) ، وكانت نسبة الكاديوم المترسب (2-7wt%) ، أظهرت هذه السبيكة كسابقتها تحسن ملحوظ في مقاومة التآكل وجاءت النتائج مرة أخرى تؤكد تفوق هذه الطبقة على التغطية بسبيكة (Zn-Ni) أو التغطية بالكاديوم ، [60] .

• وفي عام 2006 قام الباحثان (Zhou and Keefe) بدراسة تأثير إضافة القصدير (Tin) إلى محاليل الترسيب الكهربائي لسبائك (Zn-Ni) ، وقد أستنتج الباحثان بأن نسبة النيكل أزدادت من (6-8%) عند إضافة كمية قليلة من القصدير ، كما لاحظا أن الزيادة القليلة في محتوى النيكل لا يحسن خواص سبيكة (Zn-Ni) ، [59،60] .

• أما الباحثان (V.Ravindran and V.S.Muralidharan) فقد قاما في عام 2006 بترسيب سبيكة (Zn-Ni) من محاليل الطلاء الكهربائي التي تحتوي على أملاح الكبريتات بوجود الألددهايدات (Aldehydes) ، ودرسا تأثير إضافة الألددهايد على شكل السطح (Morphology) ومقاومة التآكل . حيث وجدا أن إضافة الألددهايد يؤدي إلى ترسيب منتظم متجانس لطبقة الطلاء على سطح المعدن الاساس كما إنها تكون خالية من المسامية ، وتكون البلورات المترسبة كروية الشكل صغيرة الحجم . كما أن الألددهايد يقلل نسبة الخارصين المترسب إلى (71.7%) ، في حين أنه يترسب (85%) في المحاليل سبائك (Zn-Ni) الخالية من الألددهايد ، وهذه الإضافة تزيد مقاومة التآكل للسبيكة ، [61] .

• وفي عام 2006 قام الباحثون (C.GHEORGHIES, G. CARAC, I. V.) من جامعة (STASI Galati R-6200, Romania) بدراسة تأثير إضافة دقائق من الالومينا تقع ضمن (Nanoscale) إلى محلول الطلاء الكهربائي للنيكل وأستنتج الباحث بأن دقائق الالومينا (Nanoparticles) تتكتل (Agglomerated) بشكل طبقات (Layers) في أرضية النيكل (Nickel matrix) ، وبدون أن تمتلك أي ترتيب بلوري (Crystalline structure) ، كما أستنتج بأن التركيب الهيكلي الدقيق (Microstructure) لطبقة التغطية الناتجة يختلف عما لو تم ترسيب النيكل لوحده ، كما إن سطح طبقة التغطية الناتجة يكون ناعماً وكثيفاً (Smooth and dense) لكن فيما عداه يكون خشناً (Rough) ، [61] .

• وفي عام 2007 قام الباحث (M.A.Al-Mahdi) بدراسة الترسيب الكهربائي لسبيكة (Zn-Ni) على عينات من الفولاذ الكربوني ومن محلول طلاء قاعدي (pH>12) ، كما درس الباحث تأثير إضافة مادة سيراميكية هي أوكسيد

السيليكون (SiO_2) وبحجم دقائق يقع ضمن (Microscale) إلى محلول الطلاء ذاته ، حيث أستنتج الباحث بأن الطبقة السيراميكية تحسن مقاومة التآكل كثيراً أفضل من طبقة الحماية بسبيكة (Zn-Ni) ، إذ أجرى إختبار التآكل بطريقة رش الرذاذ الملحي (Salt spray chamber) بتركيز (5%NaCl) إذ كان معدل التآكل لطبقة (Zn-Ni-SiO_2) يمثل (3%) أما طبقة (Zn-Ni) فيمثل (10%) عند مقارنة المعدن الاساس ، وبالطريقة الكهروكيميائية (طريقة إستكمال منحني تافل) جاءت النتائج مرة أخرى تؤكد تفوق الطبقة السيراميكية إذ كان تيار التآكل يمثل (9%) و(18%) عند مقارنة المعدن الاساس وعند نفس وسط الاختبار ، كما أجرى الباحث إختبار خشونة السطح (Surface roughness) ، وقد إستنتج بأن إضافة (SiO_2) لا يؤثر على الخشونة ، [63] .

- وفي عام 2007 أيضاً ، قام عدد من الباحثين من جامعة (Kuvempu) بدراسة تأثير إضافة الملمعات إلى محاليل الطلاء الكهربائي بسبيكة (Zn-Ni) والتي تحتوي أيونات الكبريتات (Acid sulphate bath) ، ومن هذه الملمعات (Veratraldehyde(VRTD) and p-amino benzoic acid (PABA)) و (Ethylenediaminetetraaceticacid (EDTA) and Cetyltrimethylammoniumbromide(CTAB)) التي تستخدم كمعقدات وعوامل مبللة على التوالي . إذ إنهم درسوا تأثير هذه الملمعات على مكونات المحلول ، قيم الاس الهيدروجيني ، كثافة التيار ، درجة الحرارة وعلى طبيعة الترسيب . حيث إنهم وجدوا باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) أن هذه الملمعات تعمل على ترسيب حبيبات ناعمة من سبيكة (Zn-Ni) على سطح المعدن الاساس . أما إختبار التآكل الذي تم بواسطة تقنية رش الرذاذ الملحي وتركيز (5%NaCl) وزناً لم يظهر على النموذج أي نواتج تآكل حتى بعد (96 hours) من الاختبار ، أي إن سبيكة (Zn-Ni) أظهرت مقاومة جيدة ضد التآكل ، [64] .

6-2 الهدف من البحث Aim Of The Research

يهدف البحث الحالي إلى :

1. حماية الفولاذ الكربوني من التآكل بطلائه كهربائياً بمعادن أو بسبائك رخيصة الثمن نسبياً وخفيفة الوزن وذات مقاومة جيدة ضد التآكل ، تضاهي سبائك الفولاذ الخاصة .
2. استخدام مادة سيراميكية هي كاربيد السيليكون (SiC) مع المعادن في عملية الطلاء الكهربائي وبترسيب مختلف تكنولوجياً .
3. استخدام حبيبات سيراميكية (SiC) وبحجوم مختلفة .
 - a. حجم مايكروني ($mSiC$) .
 - b. حجم نانو ($nSiC$) .
4. دراسة تأثير الحجم الحبيبي للمادة السيراميكية على نوعية الطلاء .
4. دراسة معدل الترسيب للمادة السيراميكية من محلوله العالق خلال الترسيب الكهربائي لكل من النيكل والخرصين وتأثير ذلك على الصفات الميكانيكية والتآكلية لسبيكة الطلاء الناتجة .

1-3 المقدمة Introduction

يشتمل هذا الفصل على عمليات تحضير نماذج من الفولاذ واطى الكربون (Low carbon steel) وتهيئة سطوحها لعملية الطلاء الكهربائي بطبقة (Zn-Ni) ، (Zn-Ni-mSiC) و (Zn-Ni-SiC). وقد جرت إختبارات عدة لتقييم أداء طبقات الطلاء ، شملت إختبار فلورة الاشعة السينية (XRF) وإختبار حيود الاشعة السينية (XRD) وإختبارات التآكل بطريقة الاستقطاب الخطي (Linear polarization) ، كما تم إجراء إختبار خشونة السطح (Surface roughness test) ، وإختبار الصدمة الحرارية (Thermal shock test) وإختبار البلى (Wear test) ، كما تم قياس كثافة مادة كاربيد السيليكون المستخدمة في البحث ، كما أجري أختبار طوبوغرافية السطح (Topographic Surface) وإختبار حساب معدل قطر المسامية الموجودة في طبقة الطلاء (Porosity test) .

2-3 النماذج المستخدمة Samples

النماذج المستخدمة عبارة عن فولاذ واطى الكربون (Low carbon steel) المبين تركيبه الكيميائي في الجدول (1-3). حيث تم إجراء التحليل الكيميائي بإستخدام جهاز التحليل الطيفي للمعادن الموجود في الشركة العامة للصناعات الميكانيكية في الإسكندرية .

الجدول (1-3) يوضح النسب المئوية للتركيب الكيميائي للنماذج المستخدمة .

C	Si	Mn	Cr	Fe
0.12	0.17	0.65	0.04	Rem

لقد تم تحضير العينات على هيئة عينات دائرية بسمك (2mm) وبقطر (15mm) ، أي أن مساحتها السطحية تساوي (447.677mm²) ، أما بالنسبة لعينات إختبار البلى فقد تم تحضيرها بهيئة أسطوانة ارتفاعها (20mm) وقطرها (10mm) ، إذ كانت المساحة السطحية التي تتعرض لسطح الاحتكاك (مساحة إحدى القاعدتين) تساوي (78.54mm²) .

3-3 تحضير سطوح العينات لعملية الطلاء

Surface Preparation For Plating

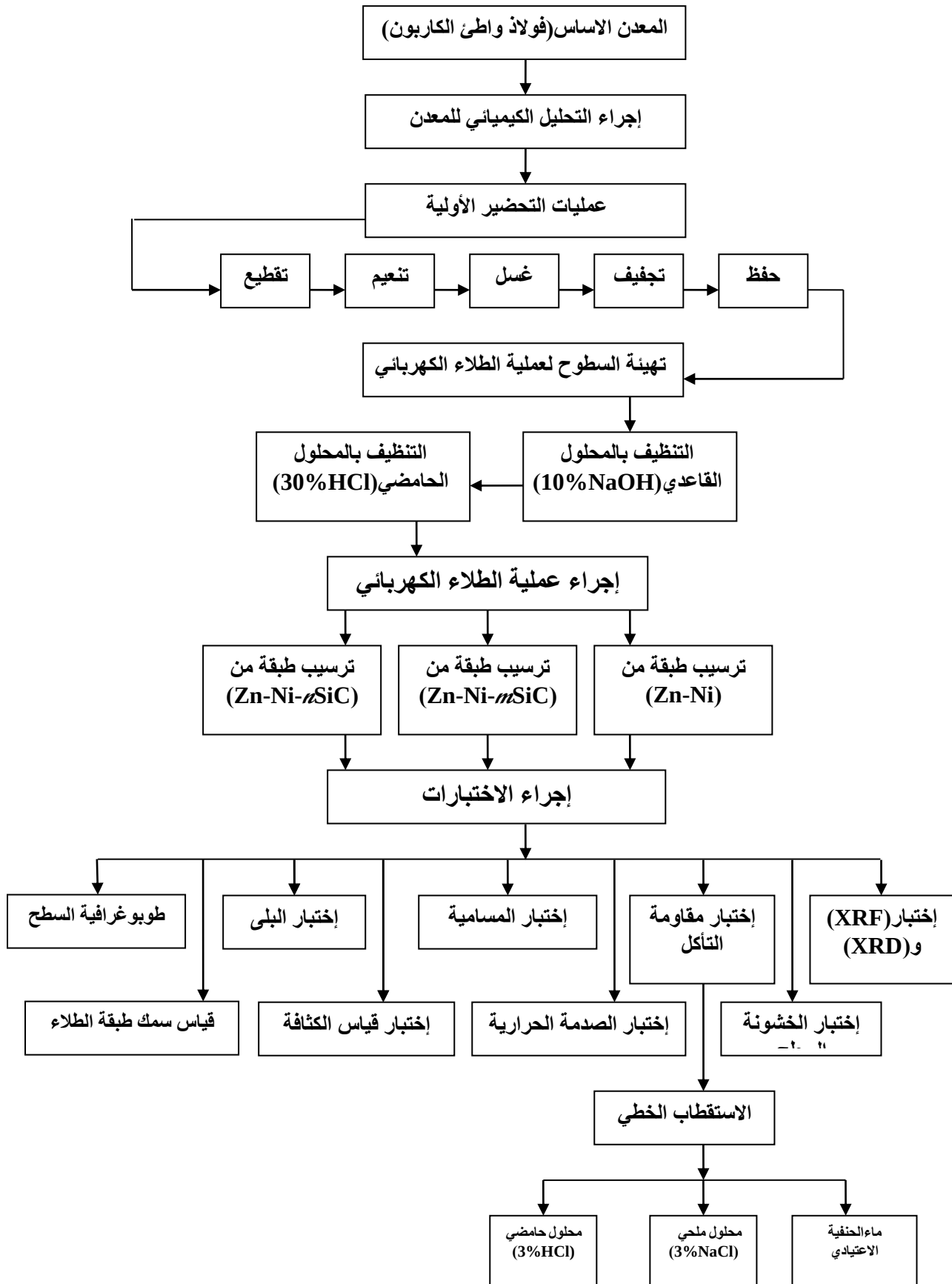
لقد تم تحضير سطوح العينات بالشكل الآتي :

1. تمت عملية التنعيم (Grinding) بصورة كاملة بإستخدام أوراق التجليخ (Grit silicon carbide papers) والتي كانت بالتدرج الآتي (1200،1000،800،600،400،240،220) عمليات التنعيم تمت بإستخدام جهاز الصقل والتجليخ العام نوع (Hergon-mp 200V).
2. بعد انتهاء كل مرحلة كانت النماذج تغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف ، بإستخدام المجفف الكهربائي ، وتحفظ في الحافظة الزجاجية .
3. تم بعد ذلك تنظيف سطوح العينات بالمحاليل القاعدية والحامضية ، كما مبين في الشكل (1-3) ، الذي يوضح المخطط العام للمراحل العملية المستخدمة في الدراسة الحالية .

لقد استخدمت في الدراسة الحالية المواد الكيميائية المبينة في الجدول (2-3) .

الجدول (2-3) يبين المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة الحالية :

المادة	التركيز (%)
حامض الهيدروكلوريك	36
هيدروكسيد الصوديوم	99.9
كلوريد الصوديوم	99
ماء مقطر	-
كحول الايثانول	99.8



الشكل (1-3) يبين المخطط العام للمراحل العملية المستخدمة في الدراسة الحالية .

3-3-1 التنظيف بالمحلول القاعدي Alkaline Cleaning

لقد جرى غمر العينات في محلول قاعدي (NaOH) بتركيز (10%) وزناً لمدة دقيقتين في درجة حرارة (75°C) مع تحريك المحلول لإزالة الأتربة والدهون من سطح المعدن ، بعدها تم غسل النماذج في الماء المقطر .

3-3-2 التنظيف بالمحلول الحامضي Pickling

تمت المعاملة بالمحلول الحامضي (HCl) بتركيز (30%) حجماً ، وبدرجة حرارة (25°C) ولفترة دقيقتين ، [56] . لإزالة الأكاسيد أعقبها غسل العينات بالماء المقطر والكحول ، ثم تجفيفها باستخدام مجفف كهربائي . بعد ذلك تم وزن العينات بميزان كهربائي حساس ألماني الصنع نوع (Sartorius Bp 3015 Max 303 g,d=0.1mg) ، كما مبين في الشكل (2-3) . بعد تسجيلات التنتيل وزن العينات وتحديد أبعادها يتم وضعها في حاوية زجاجية (Desiccator) والحاوية على حبيبات من السيليكا (Silica gel) لامتصاص الرطوبة ، ليتم حماية العينات من التآكل .



الشكل (2-3) الميزان الالكتروني الحساس .

3-4-4 مستلزمات عملية الطلاء الكهربائي

Equipments For Electroplating process

3-4-1 الأجهزة المستخدمة في عملية الطلاء

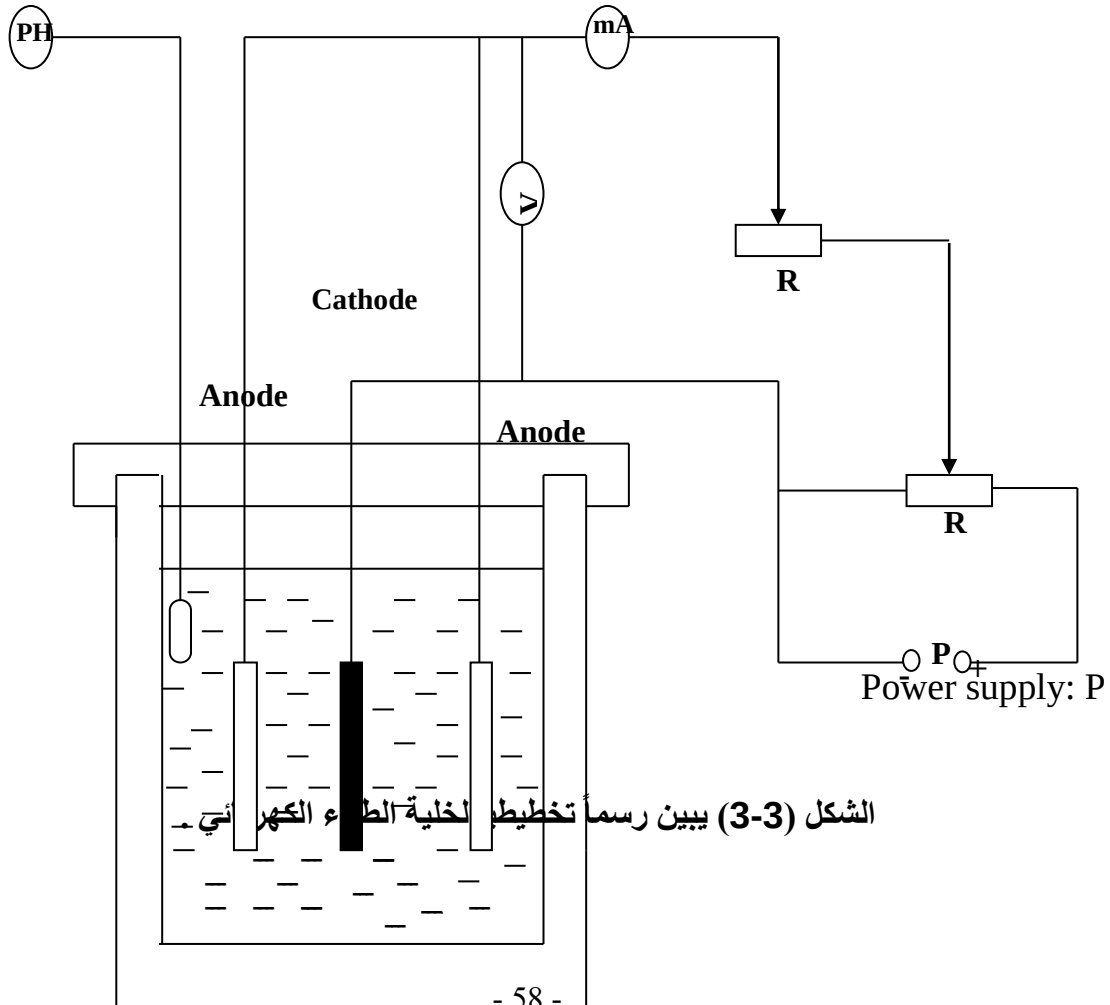
أجريت عملية الطلاء الكهربائي في حوض مصنوع من مادة البولي إثيلين على شكل متوازي مستطيلات بأبعاد (29x21x18) cm الموجود في مختبرات قسم هندسة المواد/جامعة بابل .

يحتوي الحوض على مسخن كهربائي (Electrical heater) ، مجهز الحوض بمنظم حراري (Thermostat) لتثبيت درجة حرارة المحلول ، يتم تحريك المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) المثبت في قاعدة الجهاز .

يستخدم في عملية الطلاء جهاز قدرة (Power supply) يمكنه إعطاء تيار يتراوح (0-6)A ، أما فرق الجهد المعطى يتراوح (0-20)V .

يبين الشكل (3-3) رسماً تخطيطاً لخلية الطلاء الكهربائي ، يوضح فيه مواقع الأقطاب . القطبان الموجبان (Anodes) ، يتم تعليقهما بحوامل (Hooks) من النحاس والتي تمثل أقطاب من النيكل بشكل صفيحة (Plate) بأبعاد (35x20x5) mm تحتوي على ثقب بقطر (2mm) لأمكانية التعليق بالحوامل النحاسية ، وقد أجري التحليل الكيميائي لها في وزارة العلوم والتكنولوجيا/دائرة معالجة المياه باستخدام جهاز X- (MET 3000 TX, horizon 600 series,model 2004) ، كما موضح في الشكل (4-6) ، إذ كانت نقاوة الاقطاب (99.9%) . أما القطب السالب (Cathode) فيمثل النماذج المستخدمة وهي من الفولاذ الكربوني المبين تركيبه الكيميائي في الجدول (1-3) والتي تعلق بحامل (Hook) من النحاس أيضاً ، تكون المسافة بين القطب السالب والأقطاب الموجبة حوالي (70mm) والتي استخدمت بشكل تجريبي .

يتم قياس الأس الهيدروجيني باستخدام جهاز (pH/ORP meter) المجهز من شركة (HANNA instruments) كما موضح في الشكل (4-3) .





الشكل (3-4) يبين جهاز قياس الاس الهيدروجيني .

2-4-3 المحاليل المستخدمة في عملية الطلاء

Composition Of Electroplating Baths

أستخدمت خلال فترة البحث أحواض الطلاء الآتية (Zn-Ni)، (Zn-Ni-*m*SiC) و (Zn-Ni-*m*SiC)، الجدول (3-3) يبين التركيب الكيميائي لكل حوض والظروف التشغيلية له، [46].

الجدول (3-3) يبين نسب المكونات لمحاليل الطلاء المستخدمة في الدراسة الحالية، [46].

المحلول	التركيب الكيميائي	ظروف الترسيب
Zn-Ni	ZnCl ₂ =83.33 g/l NiCl ₂ .6H ₂ O=40 g/l H ₃ BO ₃ =25 g/l KCl=210 g/l	pH = 5.5 درجة الحرارة=25°C . زمن الطلاء=60 min . نيكل (99.9%)=Anodes كثافة التيار=2.5Amp/dm ²
Zn-Ni-<i>m</i>SiC	ZnCl ₂ =83.33 g/l NiCl ₂ .6H ₂ O=40 g/l H ₃ BO ₃ =25 g/l KCl=210 g/l <i>m</i> SiC=32 g/l Microscale , d << (73) μm	pH = 5.5 درجة الحرارة=25°C . زمن الطلاء=60 min . نيكل (99.9%)=Anodes كثافة التيار=2.5Amp/dm ²
Zn-Ni-<i>n</i>SiC	ZnCl ₂ =83.33 g/l NiCl ₂ .6H ₂ O=40 g/l H ₃ BO ₃ =25 g/l KCl=210 g/l <i>n</i> SiC=32 g/l Nanoscale , d << (70-100) nm	pH = 5.5 درجة الحرارة=25°C . زمن الطلاء=60 min . نيكل (99.9%)=Anodes كثافة التيار=2.5Amp/dm ²

3-4-3 المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير محاليل الطلاء

أستخدم في تحضير محاليل الطلاء الكهربائي المواد الكيميائية المبينة في الجدول (4-3).

الجدول (4-3) يبين المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير محاليل الطلاء الكهربائي :

المادة	Formula	النقاوة %	المنشأ
كلوريد النيكل المائي	NiCl ₂ .6H ₂ O	99.9	BDH
كلوريد الخارصين	ZnCl ₂	97	Thomas Baker
كلوريد البوتاسيوم	KCl	99	Thomas Baker
حامض البوريك	H ₃ BO ₃	99.77	Fluka
كاربيد السيليكون	mSiC	99.9	merck
كاربيد السيليكون	mSiC	99	BDH

4-4-3 عملية الطلاء الكهربائي Electroplating Process

تم تحديد نسب مكونات لترين من المحلول بميزان كهربائي حساس بدقة $\pm 0.1\text{mg}$. جرى بعد ذلك وضع المحلول في داخل حوض الطلاء (بعد قياس الدالة الحامضية له) . كان محلول الطلاء يحضر قبل (24 ساعة) من عملية الطلاء ويرج لمدة ساعة واحدة قبل البدء بعملية الطلاء .

ثم تثبت الأقطاب الموجبة والنماذج المراد طلاؤها ، ويجهز الحوض بالتيار والفولتية المطلوبة عند درجة الحرارة اللازمة لعملية الطلاء .

بعد انتهاء الفترة الزمنية المطلوبة لترسيب سمك معين من الطلاء على المعدن تستخرج النماذج من حوض الطلاء وتغسل بالماء المقطر ثم الكحول وتجفف بتيار من الهواء الساخن ، بعد ذلك تأخذ قراءات الوزن ، ثم تحفظ النماذج في الحافظة الزجاجية (Glass desiccator) للتخلص من الرطوبة المسببة للتآكل .

ولتلافي التغير في تركيز المحلول الحاصل بسبب التبخر (Evaporation loss) ، أضيفت نسبة (2-5)% من حجم المحلول خلال فترة عمل يوم واحد لغرض ضمان استمرار عملية الطلاء بمعدلاتها .
إن الفترة الزمنية لبقاء النماذج في حوض الطلاء وكثافة التيار تحددان سمك طبقة الطلاء .

5-3 الاختبارات Tests

تم في البحث الحالي إجراء الاختبارات الآتية وذلك لتقييم أداء طبقات الطلاء :

1-5-3 قياس سمك طبقة الطلاء Measurement Of Coating Thickness

- في البحث الحالي تم اعتماد طريقتين لقياس سمك طبقات الطلاء .
- الطريقة الأولى تمت باستخدام جهاز قياس سمك طبقة الطلاء (Coating thickness gauge) نوع (D-5870 HEMER-Sundwing, W.Germany) الموجود في وزارة العلوم والتكنولوجيا/دائرة علوم المواد ، لقد كانت دقة الجهاز ($0.1\mu\text{m} \pm$) ، المبين في الشكل (5-3) .



الشكل (5-3) يبين جهاز قياس السمك .

- الطريقة الثانية : فكانت تعتمد على قياس سمك النموذج قبل الطلاء ، ثم قياس سمك النموذج بعد الطلاء والفرق في السمك يمثل سمك طبقة الطلاء ، وذلك باستخدام جهاز قياس السمك من نوع (MITUTOYO) ياباني الصنع والموجود في مختبرات قسم هندسة المواد/جامعة بابل .
- في كلا الطريقتين تم اعتماد ثلاث قراءات لكلا وجهي العينة ثم نأخذ المعدل لهذه القراءات ، والذي يمثل سمك طبقة الطلاء .
- في البحث الحالي كان سمك طبقة الطلاء بحدود ($20-25\mu\text{m}$) .

3-5-2 فلورة الأشعة السينية (X-Ray Fluorescence (XRF)

تم إيجاد نسب مكونات طبقات طلاء (Zn-Ni)، (Zn-Ni-mSiC) و (Zn-Ni-mSiC)، عن طريق تقنية فلورة الأشعة السينية ، باستخدام جهاز (X-MET 3000 TX, horizon 600 series,model 2004) ، كما موضح في الشكل (4-6) والموجود في وزارة العلوم والتكنولوجيا/دائرة معالجة المياه . لقد تم اعتماد الطريقة الكمية في فحص عينات البحث .



الشكل (3-6) يوضح جهاز فلورة الأشعة السينية .

3-5-3 اختبار حيود الاشعة السينية X-Ray Diffraction

تم إجراء التحليل المعدني بطريقة حيود الاشعة السينية لمعرفة التركيب البلوري لطبقة الطلاء المترسبة ، وذلك لعينات الفولاذ الكربوني المطلية بطبقة (Zn-Ni) ، (Zn-) ، (Ni-mSiC) و (Zn-Ni-mSiC) ، كما أجري الاختبار على مادة كاربيد السيليكون التي أستخدمت في البحث وبحجميها الحبيبيين المختلفين (mSiC) و (mSiC) ، للتأكد من المادة قيد الدراسة ، وتم إجراء التحليل في وزارة العلوم والتكنولوجيا/دائرة علوم المواد ، بإستخدام جهاز فحص حيود الاشعة السينية نوع (Lab,XRD-6000,Shimadzu) الذي يكون فيه النحاس هدفاً لتوليد الاشعة والنيكل مرشحاً (Filter) للحصول على أشعة أحادية الموجة ذات طول موجي (1.54Å) وكانت القدرة المجهزة تساوي (20mA*40kV) وسرعة مسح النموذج (5deg/min) .

يتم وضع العينة المطلية داخل الجهاز في المكان المخصص لها حيث يتم تعريضها للاشعة السينية بمدى معين من زوايا السقوط وفي الوقت نفسه يقوم مسجل الحيود (Diffractometer) بتسجيل الاشعة الحائدة عن سطح طبقة الطلاء على شكل بياني يوضح العلاقة بين مقدار ضعف زاوية السقوط (2θ) وشدة الحيود (Intensity) . ومن خلال تطبيق قانون براك (Bragg law) لحيود الاشعة السينية يمكن الحصول على قيم (hkl) المسافة بين المستويات البلورية ، والذي ينص على :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

حيث إن :

n: عدد صحيح .

λ : الطول الموجي .

d: المسافة بين المستويات البلورية والتي تحسب من قانون براك .

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية (والتي يمكن إستخراجها من المخطط الذي يعطيه مسجل الحيود) ، ونقوم بمقارنة قيم (θ) التي يتم الحصول عليها من الرسم البياني لحيود الأشعة السينية للعيننة قيد الفحص مع قيم (θ) الموجودة في بطاقات حيود الأشعة السينية الصادرة من قبل Diffraction Data N 1997 JCPDS-International Centre for المادة قيد الفحص .

4-5-3 اختبار مقاومة التآكل Corrosion Test

تم إعتماد الطريقة الكهروكيميائية في قياس تيار التآكل لطبقات الطلاء وللمعدن الاساس .

1-4-5-3 الطريقة الكهروكيميائية (الاستقطاب الخطي) Linear Polarization

يتكون الجهاز من خلية القياس وأقطابها ، حيث تصنع الخلية من مواد غير قابلة للتآكل كالزجاج وتكون بشكل كروي سعتها واحد لتر ، وتحتوي على فوهات مختلفة لوضع الأقطاب فيها كما في الشكل (11-1) المشار إليه في الفصل الأول-الفقرة (1-4-1) . فالخلية تشمل ثلاثة أقطاب هي القطب العامل (Working electrode) والذي شمل عينات فولاذية بدون طلاء ، عينات فولاذية مطلية بطبقة (Zn-Ni) ، (Zn-Ni-mSiC) و (Zn-Ni-nSiC) ، والقطب المساعد هو قطب البلاتين (Auxiliary electrode) ، والقطب الثالث هو من نوع قطب المرجع (Reference electrode) ، ويستعمل عادة قطب الكالوميل المشبع (Saturated calomel) .

أجريت هذه التجربة في محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف (3%HCl) حجماً ، ومحلول كلوريد الصوديوم المخفف (3%NaCl) وزناً وماء الحنفية الاعتيادي (Tap water) المبين تحليله الكيميائي في الجدول (5-3) ، يوضع (750ml) من المحلول في خلية القياس ثم توضع الأقطاب المساعدة وقطب المرجع المملوء بمحلول الخلية ، بعدها يهيا القطب العامل بغسله بالكحول ثم يغمر في خلية القياس بعد ذلك يضخ غاز النيتروجين إلى خلية القياس ، ثم يتم فتح الدائرة الكهربائية (Open circuit) ويتم رسم منحنيات الاستقطاب المصعدي والمهبطي آلياً بواسطة الكومبيوتر المربوط مع جهاز المجاهد الساكن (Potentionstat) والمجهز من شركة (Mlab Sci-Electwchemica) حيث نقوم بأستخدام برنامج (Bank-Elechtionies) لرسم هذه المنحنيات .

الجدول (5-3) يبين التركيب الكيميائي لماء الحنفية الاعتيادي .

الكمية (g/l)	المركب
--------------	--------

1.5	PO ₄
230.6	SO ₄
71	Cl ⁻
7.7	pH

5-5-3 اختبار خشونة السطح Surface Roughness Test

جرى قياس درجة خشونة السطح لعينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni) ، (Zn-Ni-*m*SiC) و (*m*SiC) وذلك بإستخدام جهاز فحص الخشونة نوع (TR-100 surface roughness tester) والموجود في وزارة العلوم والتكنولوجيا/دائرة علوم المواد ، كما موضح في الشكل (7-3) . إذ يمرر الجهاز على سطح العينة المراد قياس الخشونة لسطحها حيث أن الجهاز يحتوي على متحسس يسجل مقدار الخشونة لسطح العينة ونأخذ القراءة بصورة مباشرة من شاشة الجهاز كما موضح في الشكل أدناه . إذ كانت دقة الجهاز (0.1μm±) .



الشكل (7-3) يوضح جهاز اختبار خشونة السطح .

6-5-3 اختبار الصدمة الحرارية Thermal Shock Test

أجري هذا الاختبار على ثلاث عينات من الفولاذ إحداها مطلية بطبقة (Zn-Ni) ، (Zn-Ni-*m*SiC) و (*m*SiC) ، وذلك بوضعهن في فرن كهربائي بدرجات حرارة (250,300,350,400,450 and 500)°C ، ولفترة زمنية (15 min) . ثم الاخماد في الماء ، بعدها أستمّر التسخين بزيادة في درجة الحرارة مقدارها (50°C) في كل مرة ولنفس الفترة الزمنية والاختامد في الماء أيضاً وحتى الوصول إلى درجة حرارة (500°C) .

ثم حساب التغير في الوزن بالنسبة لوحدة المساحة (ΔW/A) ، حيث تم أخذ قراءات عدة ثم رسم العلاقة بين التغير بالوزن لوحدة المساحة مع درجة الحرارة .

7-5-3 اختبار البلى Wear Test

الجهاز المستخدم في اختبار البلى الانزلاقي موضح بالشكل (3-8) والموجود في جامعة بابل/كلية الهندسة مختبرات قسم هندسة المواد والذي يتكون من :

1. محرك كهربائي ذو قدرة (0.09kW) وسرعة (1370 rpm).
 2. قرص فولاذي مربوط بالمحرك ويمثل سطح الاحتكاك .
 3. ماسك للعينه توضع عليه الأثقال المطلوبة .
- الحمل المسلط على العينه أثناء عملية الاحتكاك كان بحدود (220 g) والذي يمثل مجموع وزن العينه والماسك والأثقال الموضوعة فوق الماسك . اما السرعة الخطية للعينه نسبة الى سطح الاحتكاك فقد حسبت كالآتي :

$$V = \omega * \frac{d}{2}$$

$$V = ((\frac{2\pi}{60}) * S) * \frac{d}{2}$$

$$V = ((\frac{\pi}{60}) * S) * d$$

$$V = ((\frac{\pi}{60}) * 1370 * 0.098$$

$$V = 7.03 m/Sec$$

حيث إن :

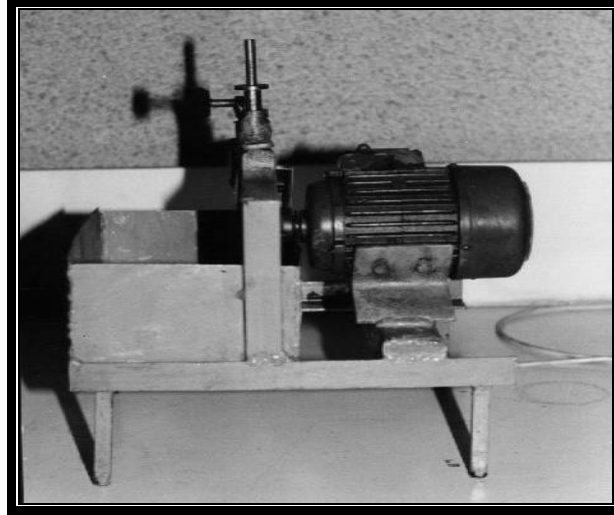
V = السرعة الخطية (m/Sec).

ω = السرعة الزاوية (rad/sec).

d = قطر قرص الاحتكاك الفولاذي (d=0.098m).

S = سرعة المحرك (rpm).

تم إجراء اختبار البلى لأربع عينات وهي عينة فولاذ كاربوني من دون طلاء وعينة مطلية بطبقة (Zn-Ni) ، (Zn-Ni-mSiC) و (Zn-Ni-nSiC) ، قيس الوزن الابتدائي بواسطة الميزان الحساس الموضح بالشكل (3-2) ثم قيست أبعاد العينه المقابلة للسطح الاحتكاكي ، وحسبت المساحة المحتكة ، وثبتت العينه في الماسك ، ووضعت مكانها من الجهاز ، ثم وضعت الأثقال وشغل الجهاز ، وبعد فترات زمنية مختلفة أخرجت العينه ، وقيس وزنها ثم أعيدت لإتمام الاختبار. ورسمت العلاقة بين الوزن المفقود لوحدة المساحة وزمن التعرض للبلى .



شكل (8-3) يوضح جهاز البلى .

8-5-3 فحص الكثافة Density Measurement

أجري هذا الاختبار على مادة كاربيد السيليكون (Silicon carbide) وبحجمين مختلفين لدقائقها كان حجم دقائق المادة الاولى يقع ضمن (Microscale) أما حجم دقائق المادة الثانية فيقع ضمن (Nanoscale) في كلا الحالتين تم وزن إنبوبة مدرجة وهي فارغة بإستخدام الميزان الحساس الموضح في الشكل (2-3) ونضع فيها (1cm³) من المادة ثم نقيس وزنها مع المادة حيث إن الفرق في الوزن بين الحالتين يمثل وزن المادة نقسم الوزن على الحجم ونحسب كثافة المادة ، تم أخذ المعدل لثلاث قراءات في كل حالة .

حيث إن :

W : وزن المادة مقاسة بوحدات (g) .

V : حجم الانبوبة مقاسة بوحدات (cm³) .

ρ : الكثافة محسوبة بوحدات (g/cm³) .

$$\rho = \frac{W}{V}$$

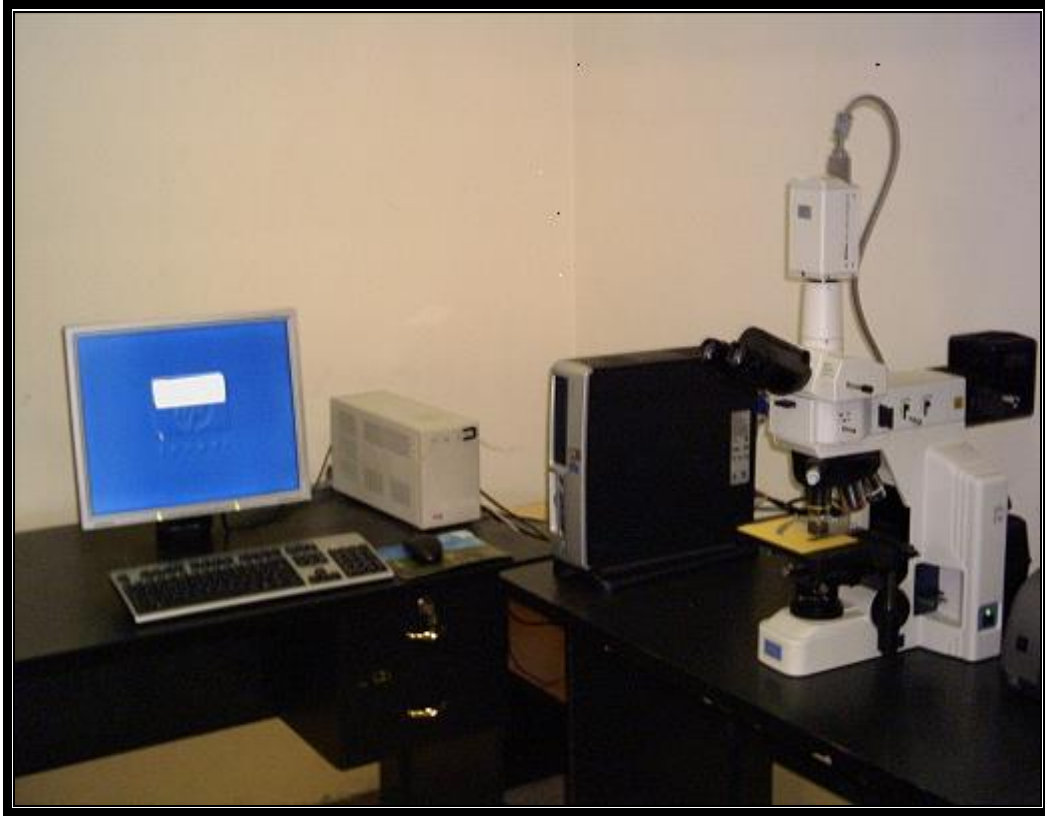
9-5-3 اختبار طوبغرافية السطح Microstructure test

تم فحص سطح النماذج في وزارة العلوم والتكنولوجيا/دائرة علوم المواد بإستخدام مجهر ضوئي نوع (Nikon , Eclipse , ME 600 L , made in Japan) والمرتبط بكاميرا رقمية نوع (Nikon Digital Camera DXM 1200 F) كما تمت معالجة الصورة بواسطة برنامج (ACT-1) كما موضح في الشكل (9-3) .

حيث تم إجراء الفحص لأربع عينات هي عينة فولاذ واطئ الكربون من دون طلاء وعينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni) ، (Zn-Ni-*m*SiC) و (Zn-Ni-*n*SiC) ، بإستخدام عدسة ذات قوة تكبير (1000-X) .

10-5-3 إختبار المسامية Porosity test

تم فحص سطح النماذج في وزارة العلوم والتكنولوجيا/دائرة علوم المواد بإستخدام مجهر ضوئي المبين في الشكل (9-3) ولقد تمت معالجة الصورة بإستخدام برنامج (Lucia G) ، حيث تم إجراء الفحص لثلاث عينات هي عينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni) ، (Zn-Ni-*m*SiC) و (Zn-Ni-*n*SiC) ، وبإستخدام عدسة ذات قوة تكبير (200-X) .



الشكل (9-3) يوضح المجهر الضوئي المستخدم .

الفصل الثالث
الجزء العملي

Experimental Part

الفصل الرابع النتائج والمناقشة

Results and Discussion

المقدمة Introduction

يتضمن الفصل الحالي عرض النتائج التالية ومناقشتها ضمن المحاور التالية :

- أولاً:
نتائج اختبار الكثافة (Density measurement) لمادة كاربيد السيليكون (SiC) المستخدمة .
- ثانياً:
نتائج اختبارات التآكل (Corrosion Tests) في محاليل مختلفة شملت (ماء الحنفية الاعتيادي، محلول ملحي، محلول حامضي) بطريقة الاستقطاب الخطي (Linear polarization) .
- ثالثاً:
نتائج اختبار الصدمة الحرارية (Thermal shock) .
- رابعاً:
نتائج اختبار البلى (Wear test) .

1-4 فحص الكثافة Density measurement

أجري هذا الاختبار على مادة كاربيد السيليكون وبحجميها الحبيبيين المختلفين لمعرفة تأثير الحجم الحبيبي على كثافة المادة . إذ كانت كثافة مادة ($mSiC$) تساوي ($2.1g/cm^3$) ، أما كثافة مادة ($nSiC$) فتساوي ($1.6g/cm^3$) . من القيم أعلاه نلاحظ إن كثافة ($nSiC$) تكون أقل من كثافة ($mSiC$) وهذه أقصى متطلبات صناعات الفضاء ، وذلك بسبب صغر حجم دقائق كاربيد السيليكون التي تقع ضمن (Nanoscale) أي إن لها مساحة سطحية كبيرة نسبة إلى الحجم ، [52] . عند مقارنتها بدقائق كاربيد السيليكون التي تقع ضمن (Microscale) . وبثبوت الحجم المقاس لكلا الحجمين الحبيبيين والذي يساوي ($1cm^3$) ، فإن وزن دقائق كاربيد السيليكون التي تقع ضمن (Nanoscale) يكون أقل بسبب المساحة السطحية الكبيرة لهذه الدقائق كما بينا

ذلك قبل قليل ، وبسبب انتشار هذه الدقائق (Dispersion) وذلك بسبب حجم دقائقها الصغير ، أي أن كمية قليلة من المادة تملأ الحجم المقاس ، كما أن الشكل الكروي المنتظم لدقائق ($nSiC$) يصنع فراغات كثيرة بين هذه الدقائق والتي تملأ بالهواء لذا سوف تقل الكثافة ، بينما الاشكال غير المنتظمة لدقائق ($mSiC$) تكون فراغات بين الدقائق قليلة ، وبما أن الكثافة هي حاصل قسمة (الوزن/الحجم) لذلك تكون كثافة دقائق ($nSiC$) قليلة عند مقارنتها بكثافة دقائق ($mSiC$) .

2-4 اختبارات التآكل Corrosion Tests

تضمنت اختبارات التآكل طريقة واحدة لتقييم اداء طبقات الطلاء ، وذلك بقياس معدل التآكل في محاليل الكتروليتية مختلفة شملت (ماء الحنفية الاعتيادي، محلول ملحي، محلول حامضي) لعينة فولاذ واطى الكاربون من دون طلاء ، عينة فولاذ مطلية بسبيكة (Zn-Ni) ، (Zn-Ni- $mSiC$) و (Zn-Ni- $nSiC$) ، وذلك بدرجة حرارة الغرفة .

1-2-4 الطريقة الكهروكيميائية Electrochemical Method

أستخدمت طريقة (Linear polarization) لايجاد كل من جهد التآكل E_{corr} وكثافة تيار التآكل I_{corr} وذلك برسم مماسات لكل من منحنى الاستقطاب المصعدي ومنحنى الاستقطاب المهبطي حيث تمثل نقطة التقاطع كل من جهد التآكل E_{corr} وكثافة تيار التآكل I_{corr} ، حيث تعطى النتائج بصورة آلية على جانب منحنيات الاستقطاب كما موضح في الاشكال أدناه .

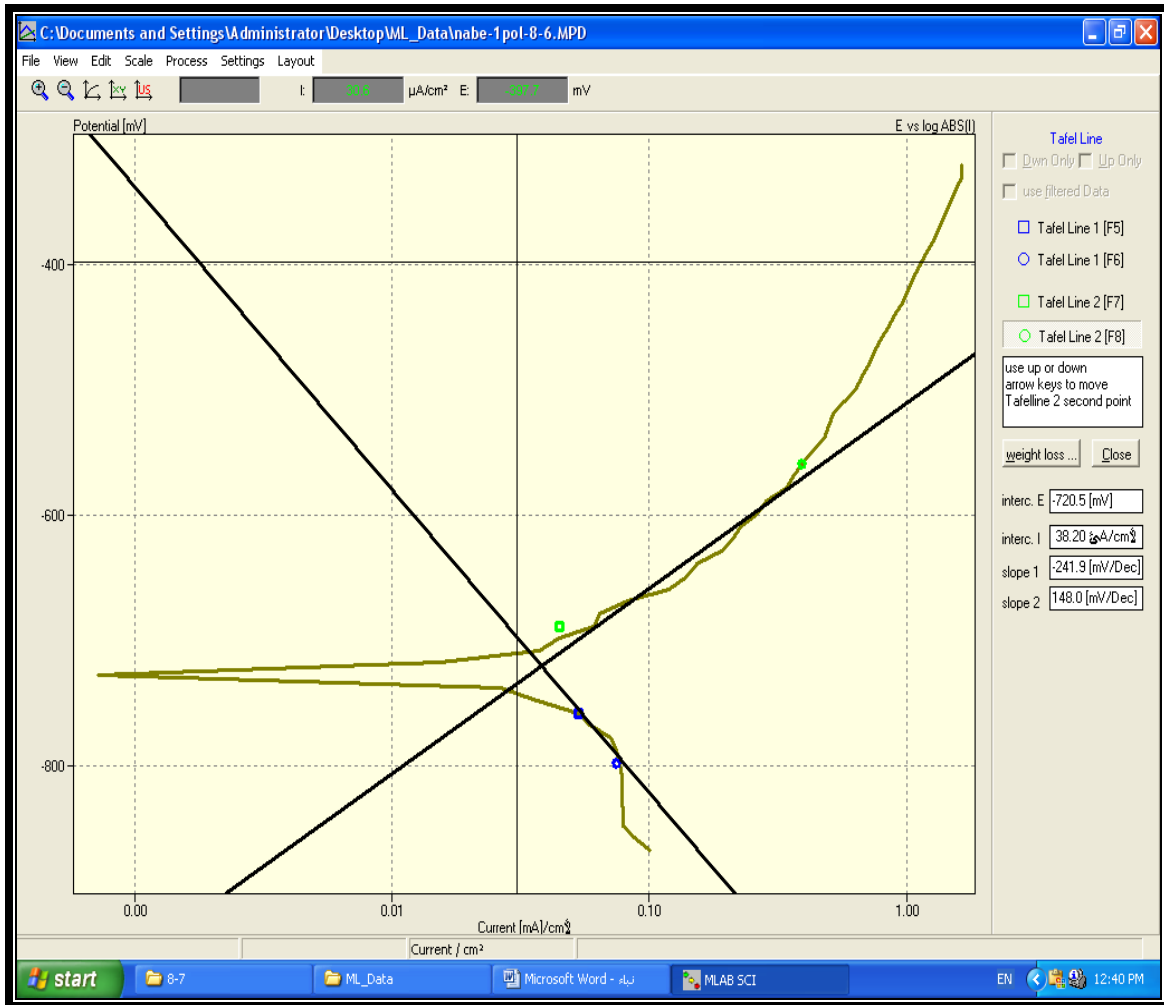
أستخدمت هذه الطريقة وبنفس الاسلوب لايجاد معدلات التآكل في أوساط مختلفة شملت ماء الحنفية الاعتيادي (Tap water) ، ومحلول ملحي لكلوريد الصوديوم (3%NaCl) ، ومحلول حامضي لحامض الهيدروكلوريك (3%HCl) .

1-1-2-4 ماء الحنفية الاعتيادي Tap Water

تتضمن هذه الطريقة اختبار أربع عينات هي عينة فولاذ واطئ الكربون من دون طلاء ، عينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni) ، عينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) وعينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) ، تم إختبار هذه العينات في ماء الحنفية الاعتيادي (Tap water) وبدرجة حرارة الغرفة ، الشكل (1-4) يوضح ميولية الفولاذ كاربوني من دون طلاء للتآكل في ماء الحنفية الاعتيادي ، إذ يلاحظ من الشكل ان الفولاذ الكاربوني يميل للتآكل عند قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالآتي :

$$I_{corr.} = 38.20 \mu A/cm^2$$

$$E_{corr.} = -720.5 mV$$



الشكل (1-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ كاربوني في ماء الحنفية الاعتيادي .

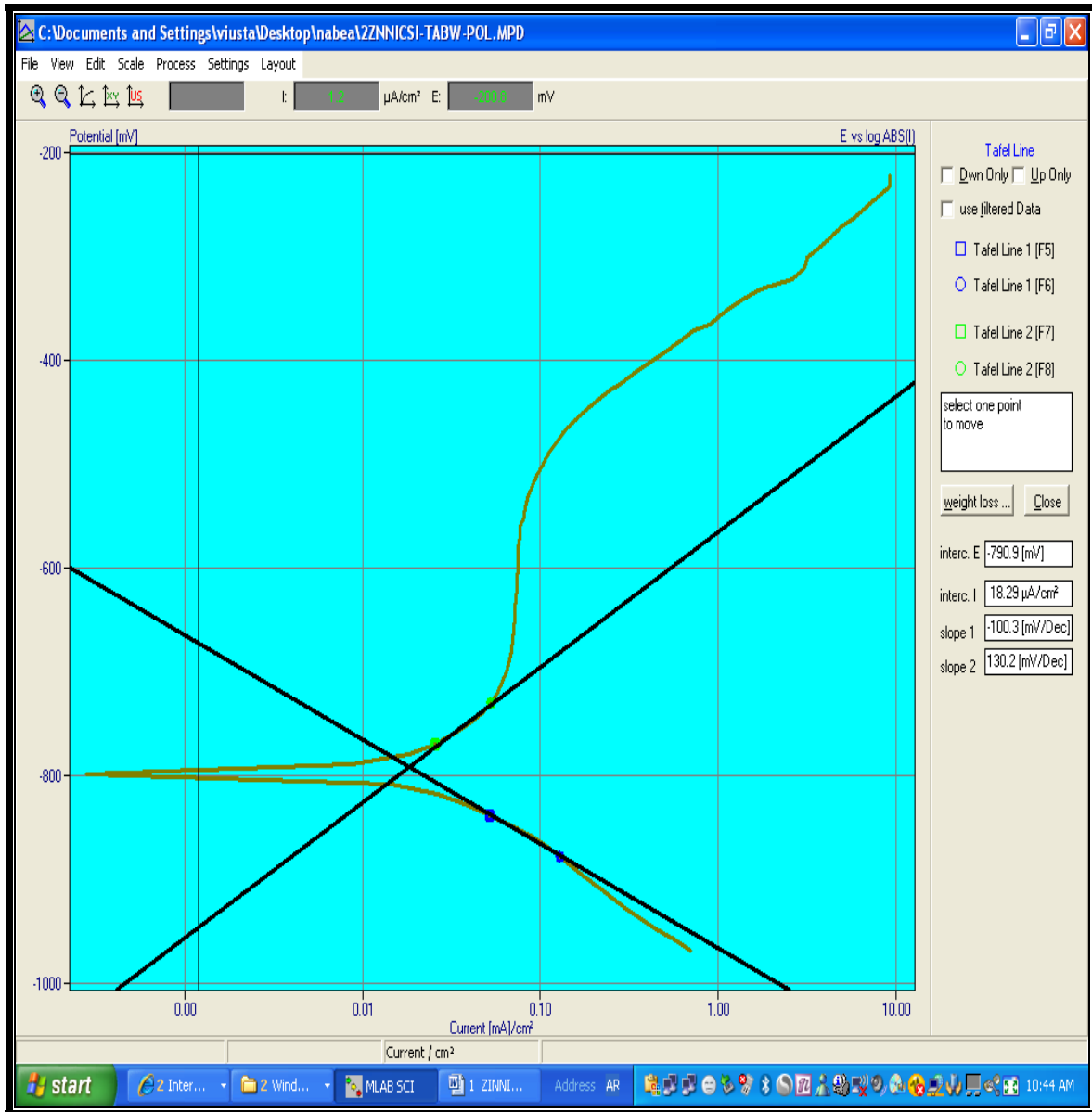
الشكل اعلاه يبين منحنيات الاستقطاب لعينة الفولاذ الكاربوني المغمورة في ماء الحنفية الاعتيادي ، إذ إن التآكل الحاصل في النموذج الفولاذي المغمور في ماء الحنفية الاعتيادي هو ظاهرة متوقعة ، حيث أن المياه الاعتيادية ممكن اعتبارها وسط قاس

للعديد من المعادن والسبائك ولاسيما الفولاذ الكربوني ويعزى ذلك لوجود الغازات المذابة (Dissolved gasses) والأملاح المذابة (Dissolved salts) فضلاً إلى وجود المكونات الصلبة (Solid components) ، [65،21،9،3] .

الشكل (2-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ مطلية بسبيكة (Zn-Ni) ، وقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالآتي :

$$I_{corr} = 18.29 \mu A/cm^2$$

$$E_{corr} = -790.9 mV$$



الشكل (2-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذية مطلية بسبيكة (Zn-Ni) في ماء الحنفية الاعتيادي .

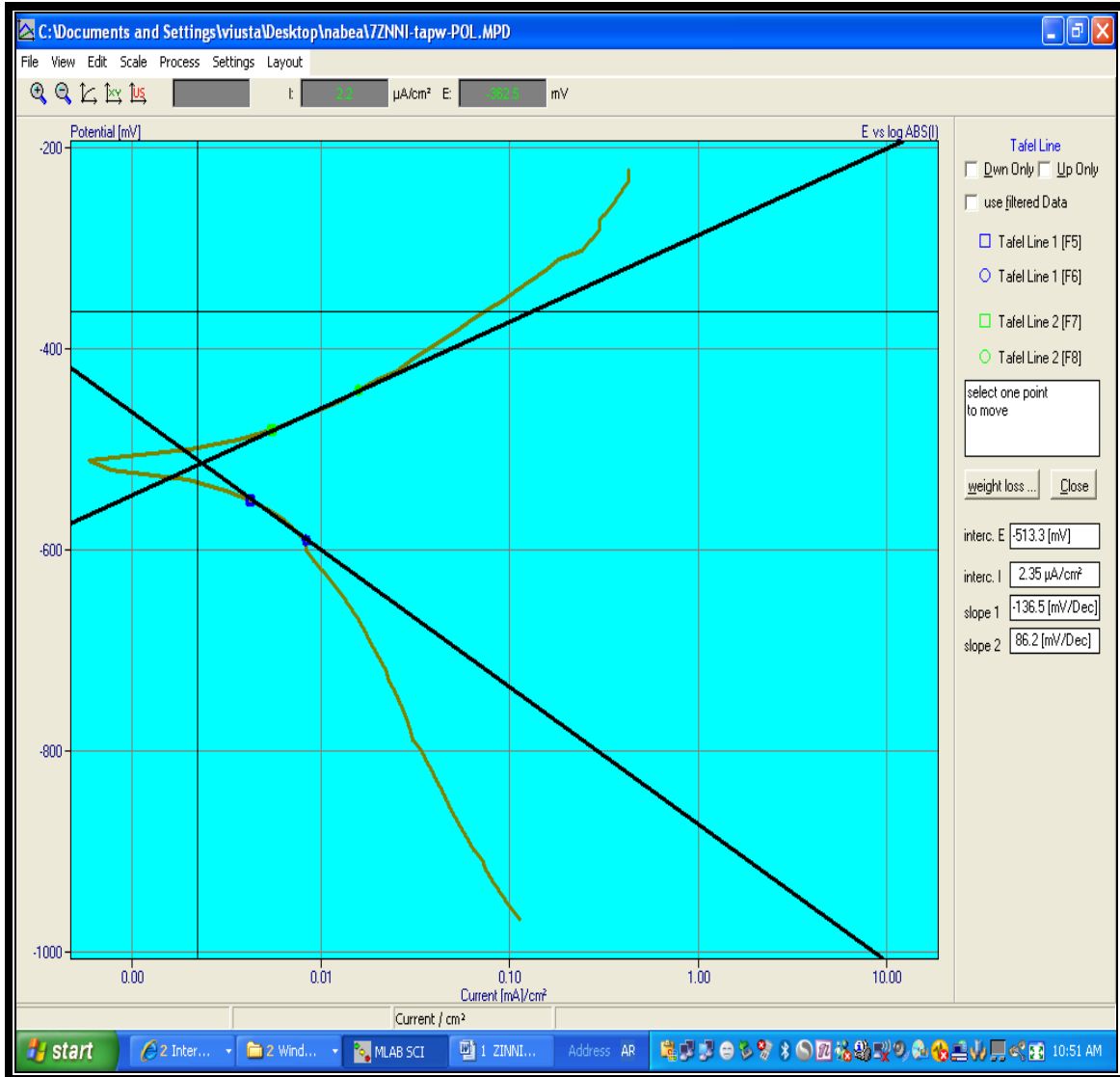
يلاحظ من الشكل (2-4) أن ميولية الفولاذ المطلّي بطبقة من (Zn-Ni) بسمك (20µm) كانت أكبر من ميولية الفولاذ من دون طلاء حيث بلغت E_{corr} للفولاذ المطلّي -790.9mV ، بينما كانت E_{corr} للفولاذ من دون طلاء -720.2mV .

أما الشكل (3-4) فيوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ مطلّي بطبقة (Zn-Ni- $mSiC$) ، ولقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالآتي :

$$I_{corr}=2.35\mu A/cm^2$$

$$E_{corr}=-513.3mV$$

يلاحظ من الشكل (3-4) أن مقاومة التآكل للفولاذ المطلّي بطبقة (Zn-Ni- $mSiC$) كانت أكبر من مقاومة التآكل لكل من الفولاذ المطلّي بطبقة (Zn-Ni) والفولاذ من دون طلاء .

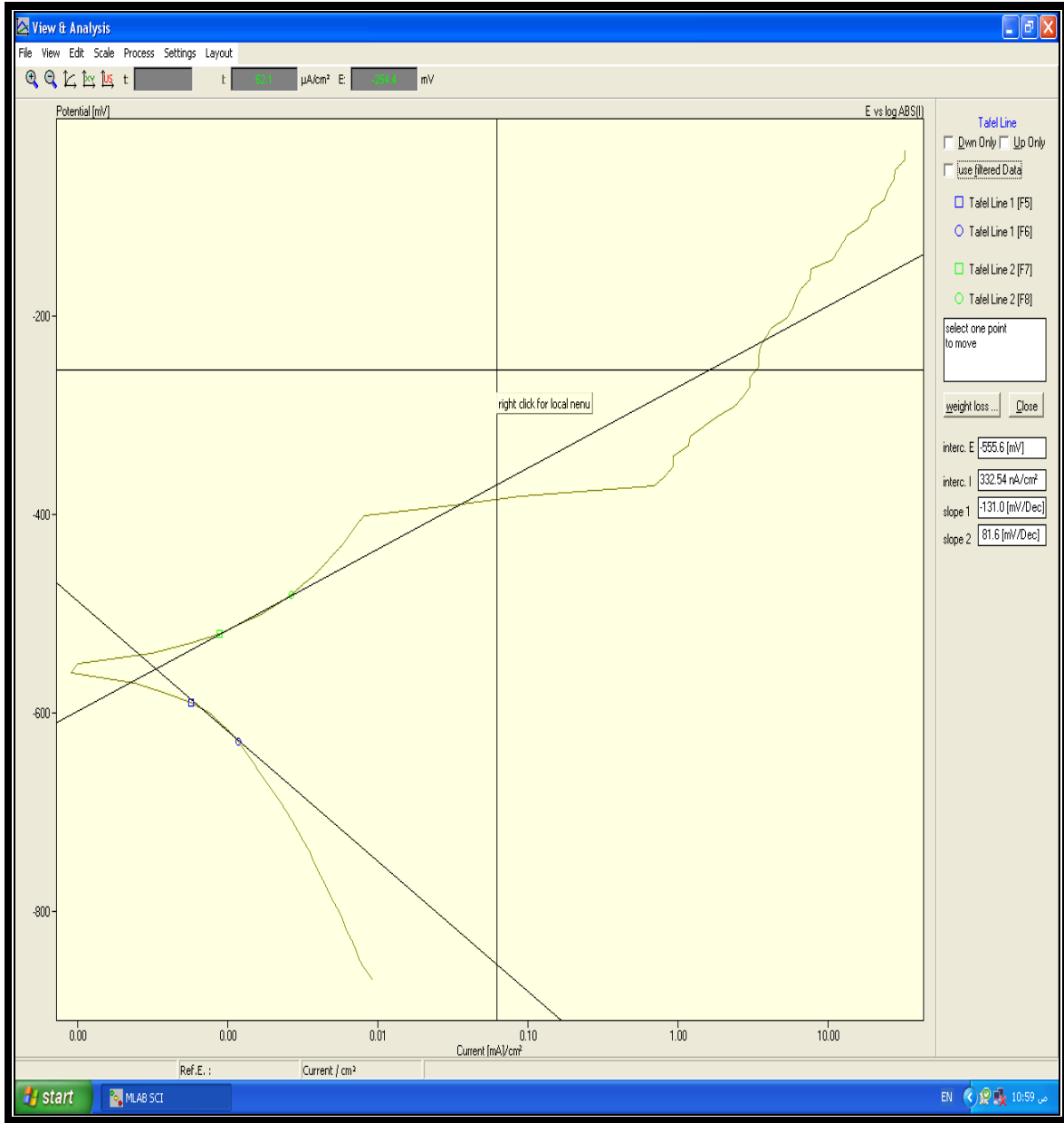


الشكل (3-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة مطلية بطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) في ماء الحنفية الاعتيادي .

أما الشكل (4-4) فيوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) ، وقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالآتي :

$$I_{corr} = 332.54 \text{ nA/cm}^2$$

$$E_{corr} = -555.6 \text{ mV}$$



الشكل (4-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذية مطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) في ماء الحنفية الاعتيادي .

يلاحظ من الشكل أعلاه أن مقاومة التآكل للفولاذ المطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) كانت أفضل من مقاومة التآكل لكل من الفولاذ المطلية بطبقة (Zn-Ni) والفولاذ من دون طلاء ، لكنها أقل من مقاومة التآكل للفولاذ المطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) .

إن القيم التحسن في مقاومة التآكل تبعاً لنوعية الطلاء تأخذ التسلسل الآتي :

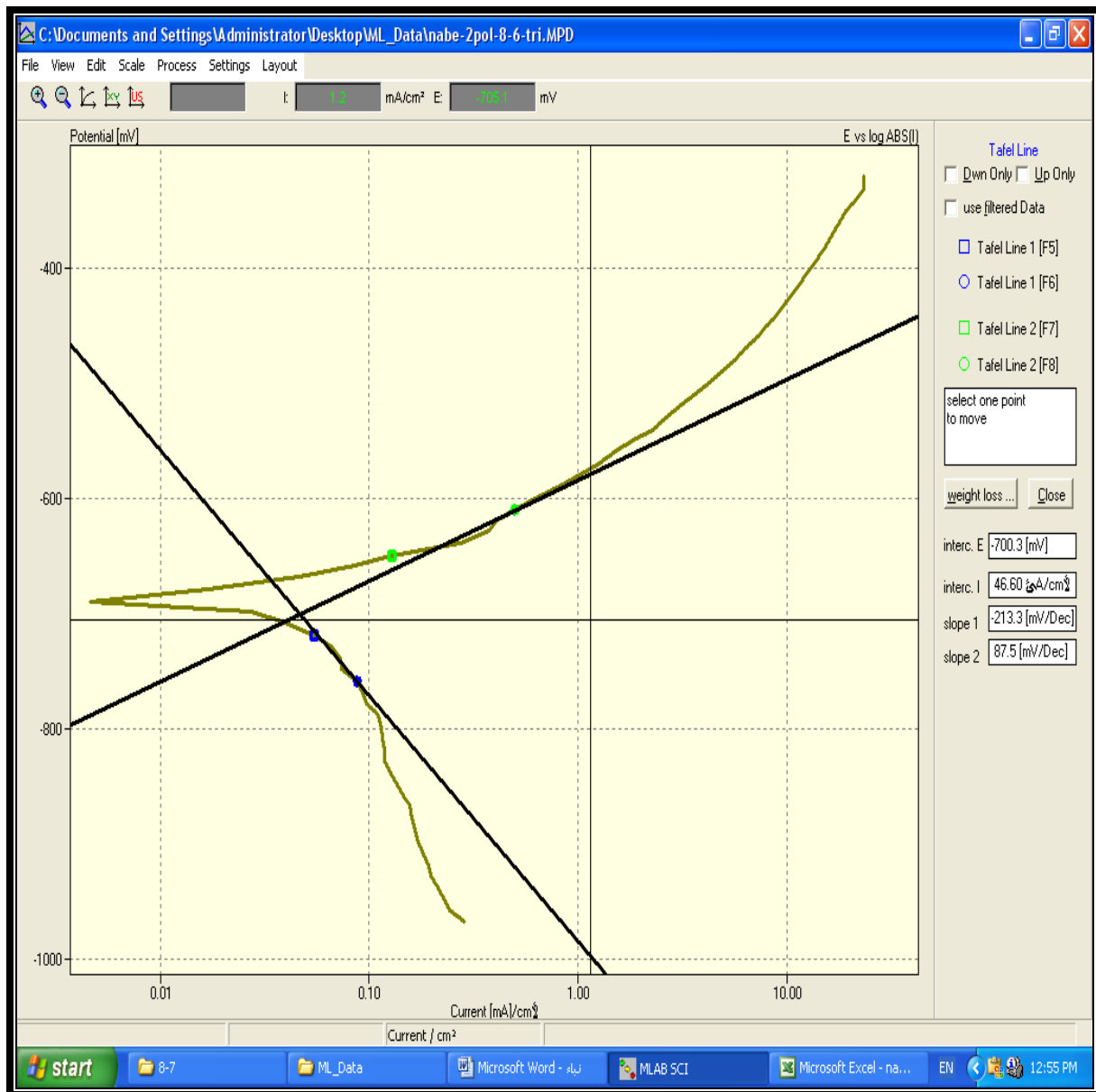
$$(Zn-Ni-mSiC) > (Zn-Ni-nSiC) > L.C.S > (Zn-Ni)$$

2-1-2-4 المحلول الملحي Salt Solution

تتضمن هذه الطريقة اختبار أربع عينات هي عينة فولاذ واطى الكربون من دون طلاء ، عينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni) ، عينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) وعينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) ، تم اختبار هذه العينات في محلول مخفف من ملح كلوريد الصوديوم (3%NaCl) وزناً وبدرجة حرارة الغرفة ، الشكل (4-5) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ كاربوني من دون طلاء ، لقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهه التآكل كالاتي :

$$I_{corr} = 46.60 \mu A/cm^2$$

$$E_{corr} = -700.3 mV$$

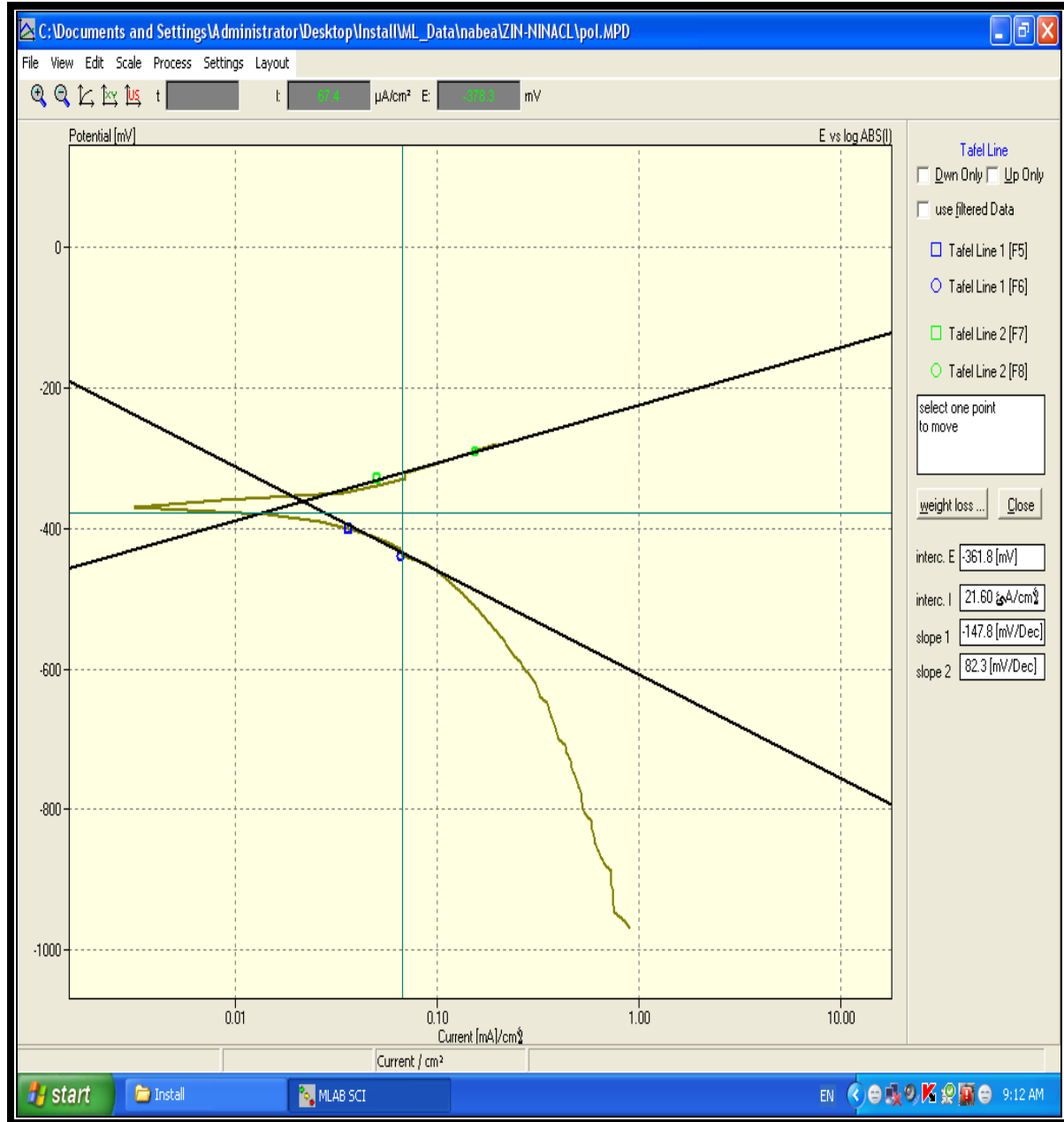


الشكل (4-5) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ كاربوني في محلول مخفف (3% NaCl) وزناً.

عند مقارنة جهد التآكل E_{corr} لكل من الفولاذ من دون طلاء والفولاذ المطلي بطبقة (Zn-Ni) الشكلين (4-5) و (4-6) يلاحظ أن مقاومة التآكل للفولاذ المطلي بطبقة (Zn-Ni) أفضل مما هو عليه للفولاذ من دون طلاء وبنسبة (93.5%).
الشكل (4-6) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ مطلية بسبيكة (Zn-Ni)، وقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالاتي :

$$I_{corr} = 21.60 \mu A/cm^2$$

$$E_{corr} = -361.8 mV$$

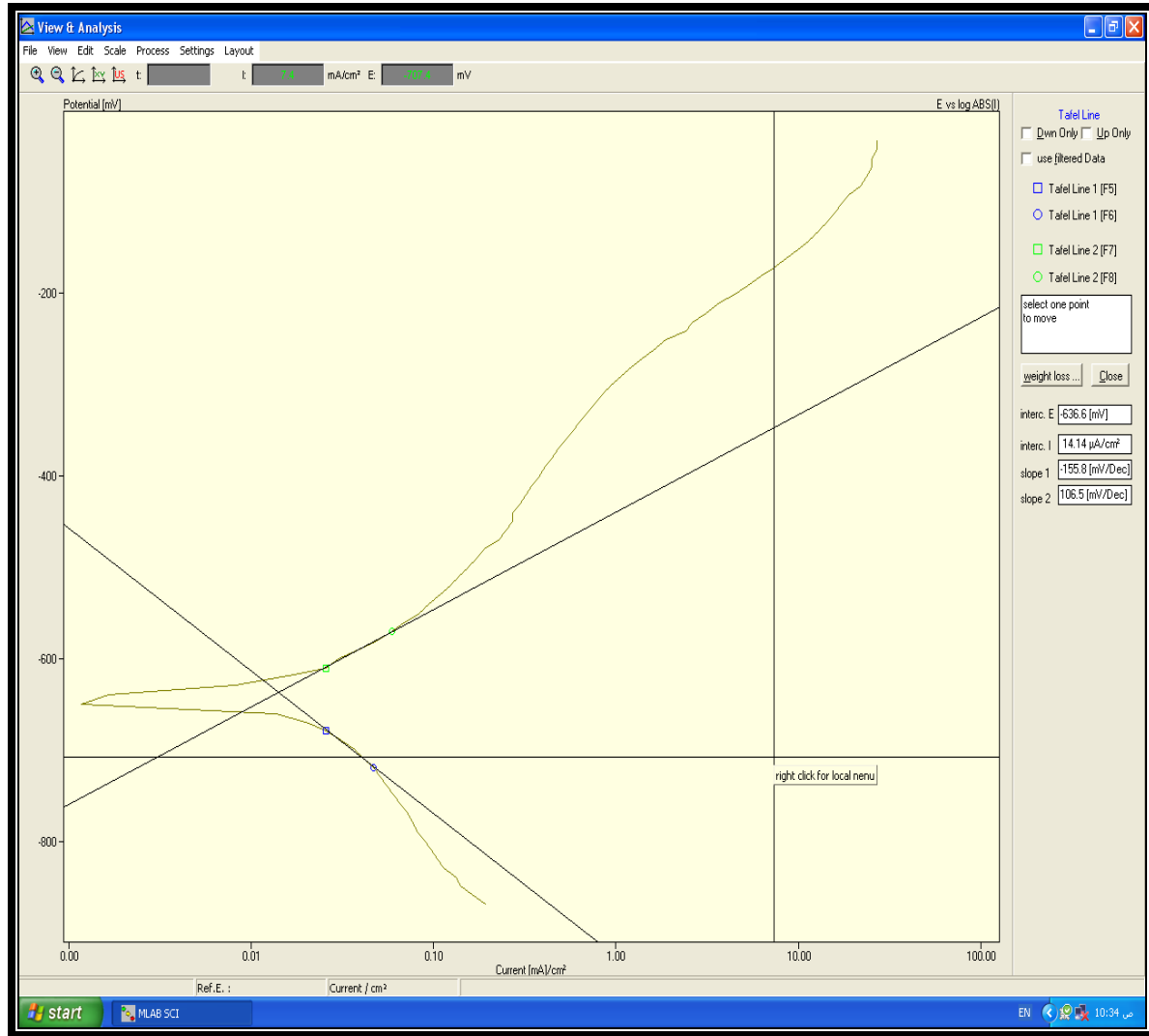


الشكل (6-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذية مطلية (Zn-Ni) في محلول مخفف (3% NaCl) وزناً .

يلاحظ من قراءة E_{corr} لكل من الفولاذ من دون طلاء والفولاذ المطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) أن طبقة الطلاء قد حسنت مقاومة التآكل بنسبة (48.1%) بينما كانت طبقة الطلاء (Zn-Ni) أفضل من طبقة الطلاء (Zn-Ni-mSiC) بنسبة (42.8%) . أما الشكل (7-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ مطلية (Zn-Ni-mSiC) ، لقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالاتي :

$$I_{corr} = 14.14 \mu A/cm^2$$

$$E_{\text{corr}} = -636.6 \text{ mV}$$

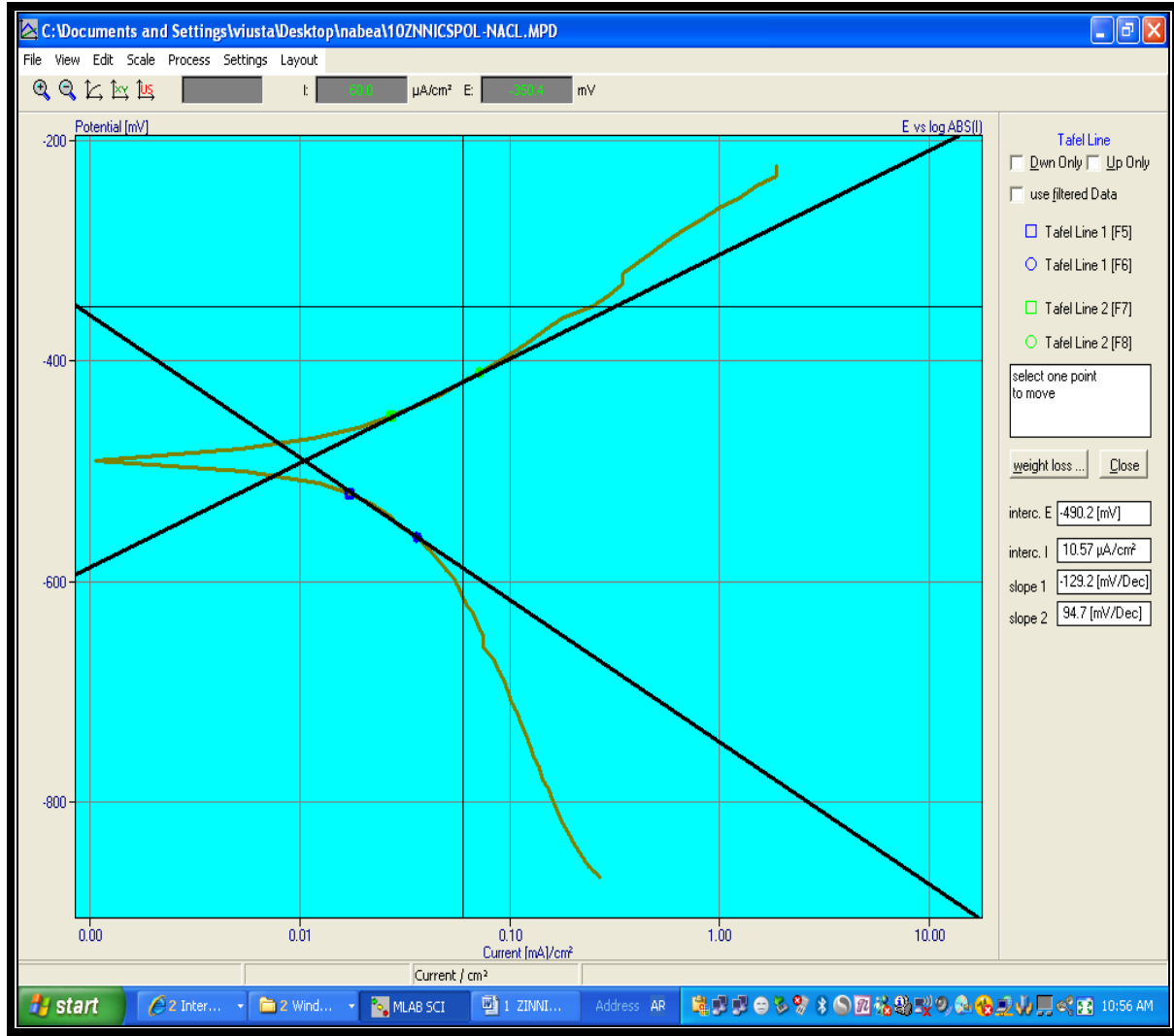


الشكل (7-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة مطلية (Zn-Ni-*m*SiC) ،
في محلول مخفف (3%NaCl) وزناً.

أما الشكل (8-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ مطلية (Zn-Ni-*m*SiC) ،
لقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالاتي :

$$I_{\text{corr}} = 10.57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

$$E_{\text{corr}} = -490.2 \text{ mV}$$



الشكل (8-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة مطلية (Zn-Ni-mSiC) ، في محلول مخفف (3%NaCl) وزناً.

يلاحظ من الشكل أعلاه أن طبقة الطلاء (Zn-Ni-mSiC) تعطي مقاومة تآكل أفضل من طبقة الطلاء (Zn-Ni-nSiC) حيث كانت نسبة التحسن (23%) . بينما كانت طبقة الطلاء (Zn-Ni-mSiC) تعطي مقاومة تآكل أقل من مقاومة التآكل للفولاذ المطلي بطبقة (Zn-Ni-nSiC) وبنسبة (26.2%) . يستنتج من الاشكال (7-4) إلى (8-4) إن التحسن في مقاومة التآكل في محلول (3%NaCl) وزناً وحسب نوعية الطلاء كانت بالتسلسل الآتي :

$$(Zn-Ni) > (Zn-Ni-mSiC) > (Zn-Ni-nSiC) > L.C.S$$

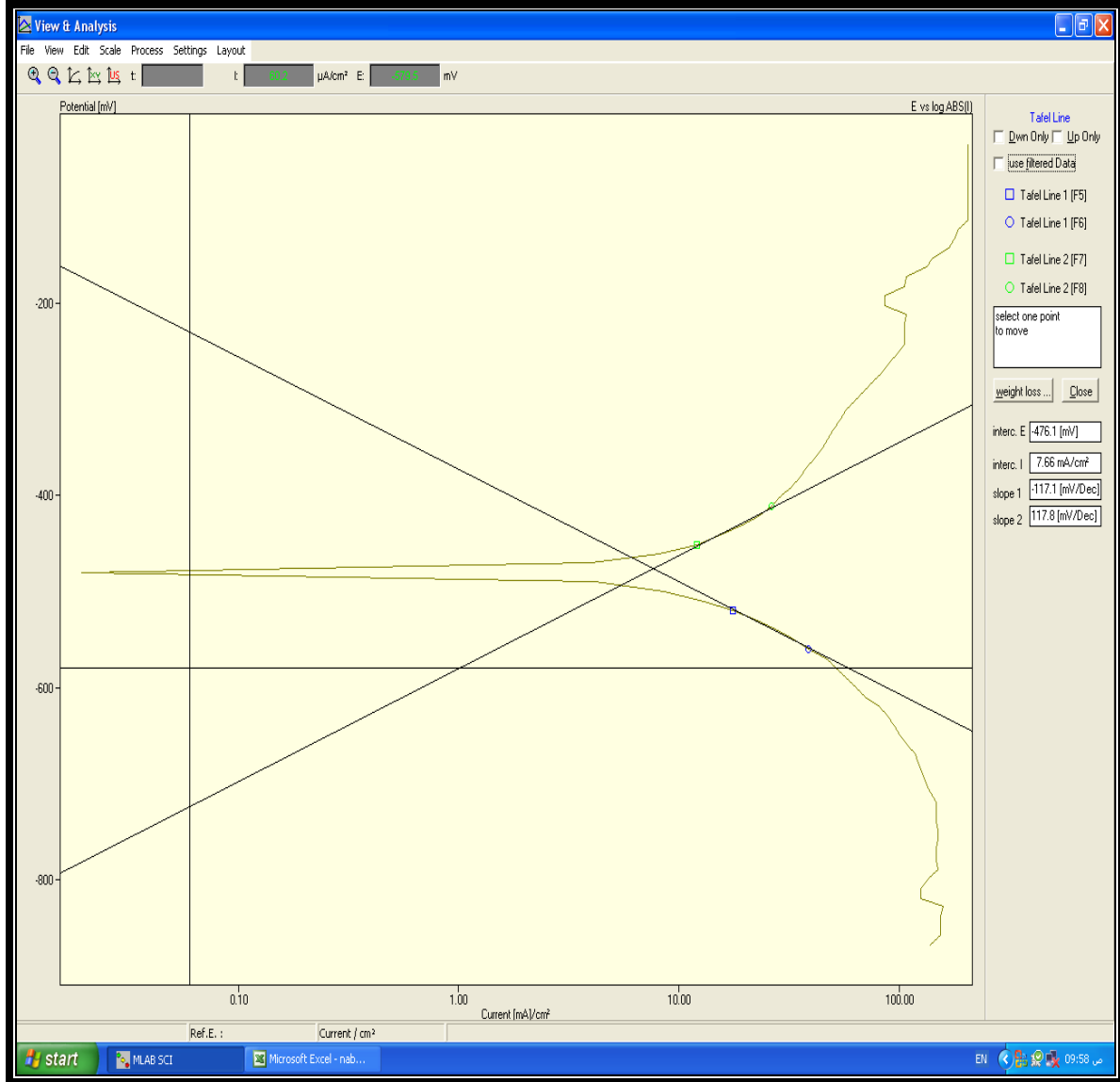
3-1-2-4 المحلول الحامضي Acid Solution

تتضمن هذه الطريقة اختبار أربع عينات هي عينة فولاذ واطئ الكربون من دون طلاء ، عينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni) ، عينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) وعينة فولاذ مطلية بطبقة (Zn-Ni-mSiC) ، تم اختبار هذه العينات في محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك (3%HCl) حجماًً وبدرجة حرارة الغرفة ، الشكل (4-9) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ كربوني من دون طلاء ، لقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالاتي :

$$I_{corr}=7.66\text{mA/cm}^2$$

$$E_{corr}=-476.1\text{mV}$$

إن كثافة تيار التآكل المرتفعة في المحلول الحامضي تعزى إلى طبيعة الفولاذ الواطئ الكربون ومحدودية مقاومته لحامض الهيدروكلوريك ، وذلك يعزى الى وجود ايونات الهيدروجين (H^+) التي تستهلك الالكترونات وتعمل على تعجيل معدل التفاعل (corrosion rate) من خلال تحولها الى ذرات والتي بدورها تتحد فيما بينها للتحول الى فقاعات غازية تخرج خارج المحلول ، وتوجد معلومات مفصلة حول هذا الموضوع في المصادر ، [19،9،1] .

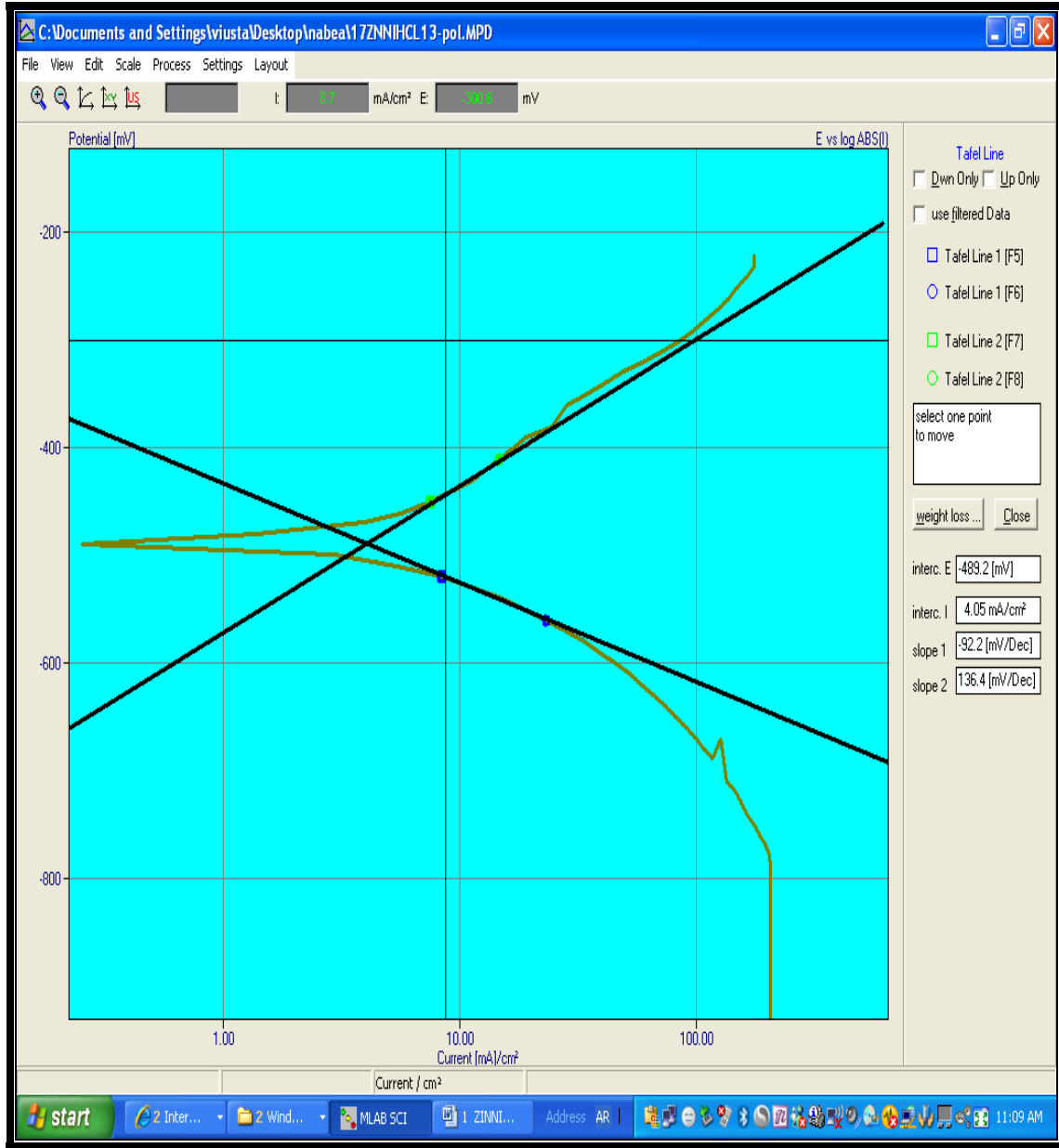


الشكل (9-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ كربوني في محلول مخفف (3% HCl) حجماً.

الشكل (10-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ كربوني مطلية بسبيكة Zn-Ni ، وقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالآتي :

$$I_{corr} = 4.05 \text{ mA/cm}^2$$

$$E_{corr} = -489.2 \text{ mV}$$

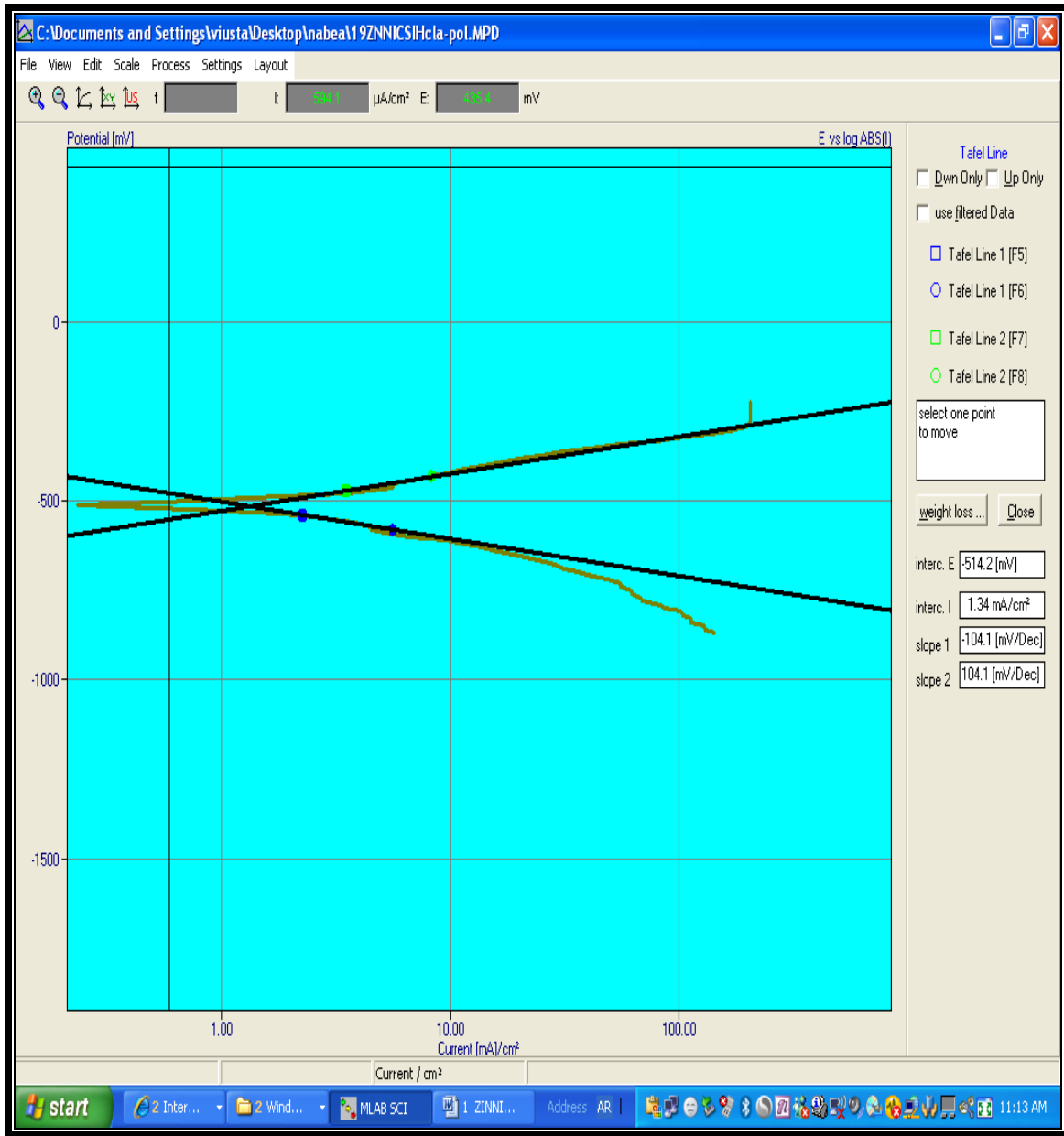


الشكل (10-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذية مطلية بسبيكة (Zn-Ni) في محلول مخفف (3% HCl) حجماً .

يلاحظ من الشكلين (9-4) و(10-4) أن E_{corr} للفولاذ من دون طلاء هي أعلى من E_{corr} للفولاذ المطلية بطبقة (Zn-Ni) وهذا يعني أن هذه الطبقة لا توفر الحماية من التآكل في المحاليل الحامضية لحامض الهيدروكلوريك (3% HCl) حجماً . أما الشكل (11-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ مطلية (Zn-Ni-mSiC) ، وقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالآتي :

$$I_{corr} = 1.34 \text{ mA/cm}^2$$

$$E_{corr} = -514.2 \text{ mV}$$



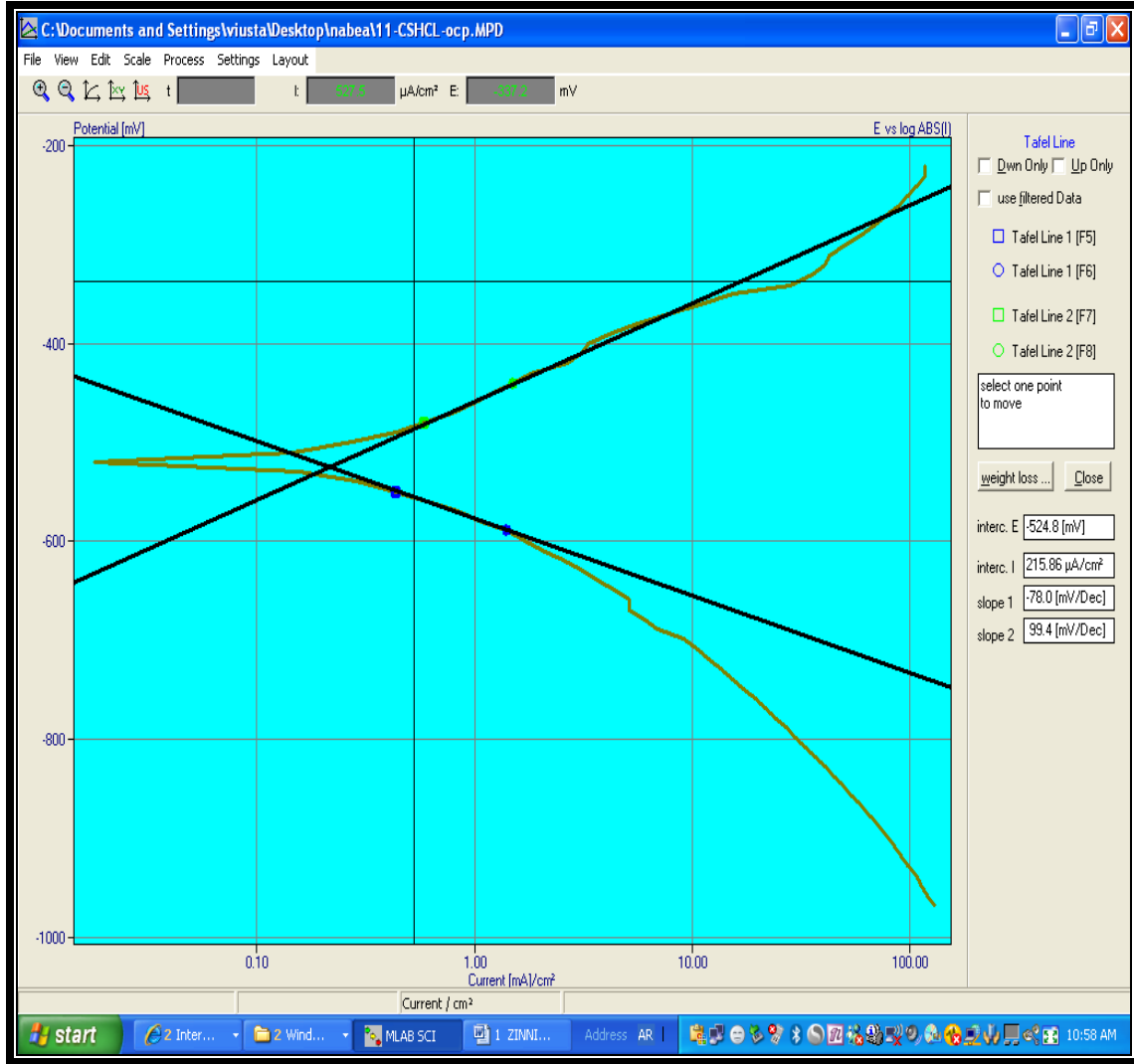
الشكل (11-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذية مطلية (Zn-Ni-*m*SiC) ، في محلول مخفف (3% HCl) حجماً .

يلاحظ من الشكل (11-4) أن طبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) لا تعطي الحماية من التآكل نسبة للفولاذ غير المطلي ، بينما كانت طبقة الطلاء (Zn-Ni) تعطي تحسناً في مقاومة التآكل نسبة إلى طبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) وبنسبة (4.86%) .

أما الشكل (12-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذ مطلية (Zn-Ni-*m*SiC) ، وقد بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل كالآتي :

$$I_{\text{corr}} = 215.86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

$E_{corr} = -524.8 \text{ mV}$



الشكل (12-4) يوضح منحنيات الاستقطاب لعينة فولاذية مطلية (Zn-Ni-mSiC) ، في محلول مخفف (3% HCl) حجماً .

يلاحظ من الشكلين (11-4) و (12-4) أن ميولية الفولاذ المطلي بكل من Zn-Ni- m SiC و (Zn-Ni- m SiC) تكاد تكون متقاربة حيث أن E_{corr} كانت -514.2 mV و -524.8 mV على التوالي ، وهذا يعني أن التحسن في مقاومة التآكل الذي تسببه طبقة (Zn-Ni- m SiC) نسبة إلى طبقة (Zn-Ni- m SiC) هو (2.02%) .
بينما كانت نسبة التحسن في مقاومة التآكل الذي تسببه طبقة الطلاء (Zn-Ni) للفولاذ الكربوني إلى طبقة الطلاء (Zn-Ni- m SiC) تعطي تحسناً في مقاومة التآكل نسبة إلى طبقة الطلاء ونسبة (6.78%) .

يستنتج من الاشكال (9-4) إلى (12-4) إن مقاومة الفولاذ الكربوني للتآكل تختلف في محلول (3%HCl) حجماً وحسب نوعية الطلاء حيث تتخذ التسلسل الآتي :

$$L.C.S > (Zn-Ni) > (Zn-Ni-mSiC) > (Zn-Ni-nSiC)$$

إن طبقة التغطية (Zn-Ni) توفر حماية ضد التآكل للنموذج الفولاذي المطلي بها وذلك بسبب مقاومة هذه الطبقة للأوساط التآكلية المختلفة ، حيث أن طبقة الطلاء (Zn-Ni) تعد طبقة تضحية أنودية (Sacrificial anode) للمعدن الاساس ، إن هذه المقاومة تأتي من الطور الاحادي (Single phase) (γ) ، الذي كما بينا سابقاً يحتوي نسبة نيكل تتراوح (10-15)% ، [42] . إن نسبة النيكل هذه تعطي مقاومة ضد التآكل أفضل ست مرات مما لو كان الزنك مترسباً لوحده ، [43] ، وذلك لان النيكل الموجود في السبيكة المترسبة يعمل على زيادة قوة السبيكة ، لان النيكل كما هو معروف عنصر مطلي (Ductile) لذا سوف يجعل طبقة (Zn-Ni) مقاومة للتآكل في أغلب الاوساط التآكلية ، [56] .

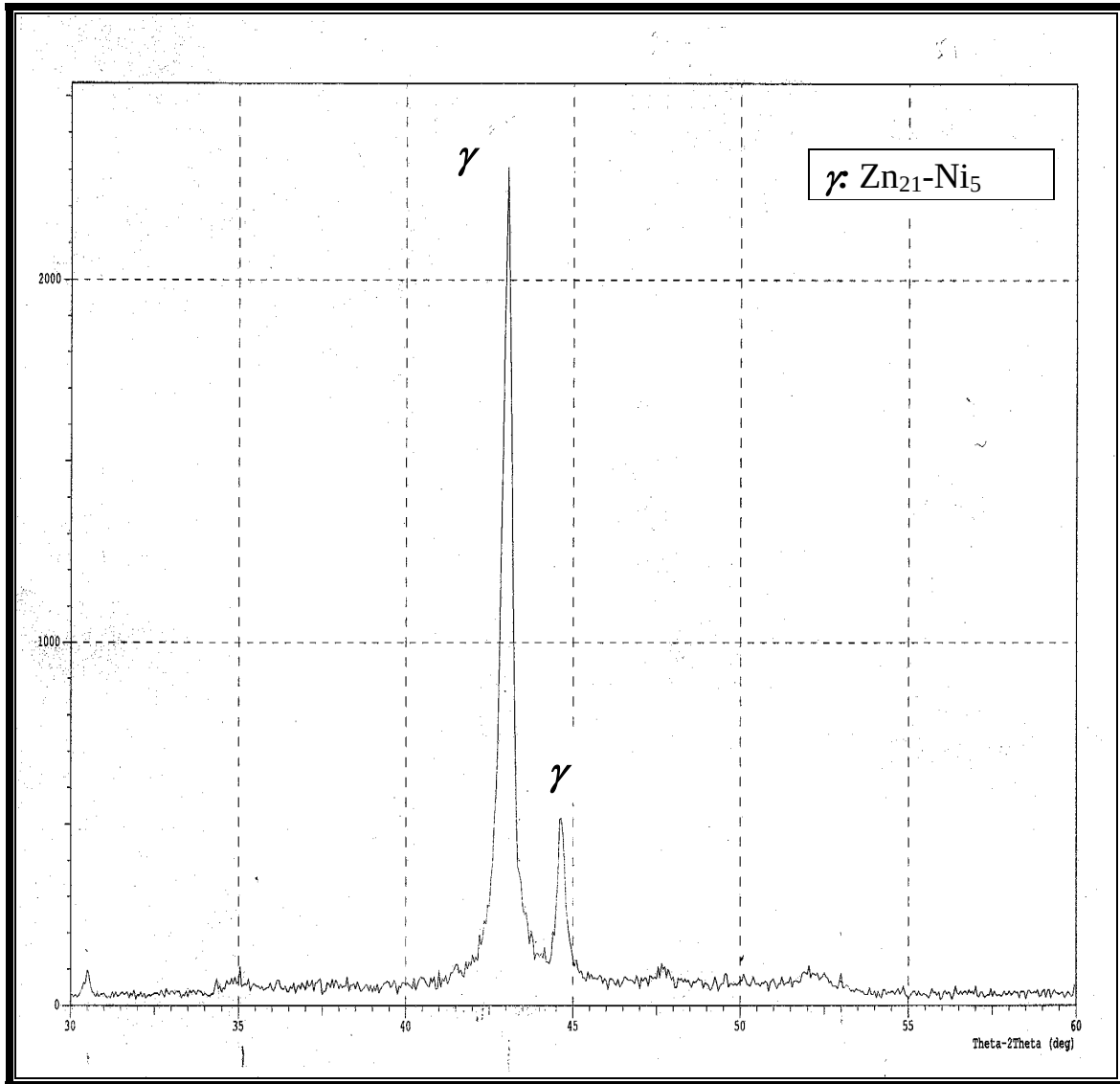
لقد بينت نتائج اختبار فلورة الاشعة السينية (XRF) نسب المكونات من الخارصين والنيكل لطبقة الطلاء وللتأكد من أن هذه النسب تقع ضمن الطور الاحادي (Gamma) ، الذي تكون فيه نسبة النيكل تتراوح (10-15)% ، [61،44] ، الجدول (1-4) يبين نسب مكونات طبقات الطلاء .

الجدول (1-4) يبين نسب مكونات طبقة الطلاء (Zn-Ni) .

النسبة الوزنية المئوية للعنصر	العنصر	طبقة الطلاء
86.2	Zn	Zn-Ni
13.8	Ni	
81.3	Zn	
12.8	Ni	Zn-Ni-mSiC
5.9	mSiC	
82.5	Zn	
13.3	Ni	Zn-Ni-nSiC
5.2	nSiC	

كما تم إجراء اختبار حيود الأشعة السينية (XRD) لغرض معرفة نوع الطور المترسب كهربائياً على عينة الفولاذ الكربوني ، وهل هو الطور (Gamma) أم لا .

الجدول (2-4) والاشكال (a,b,c,d and e 13-4) الموضحة في أدناه تبين نتائج اختبار حيود الاشعة السينية .



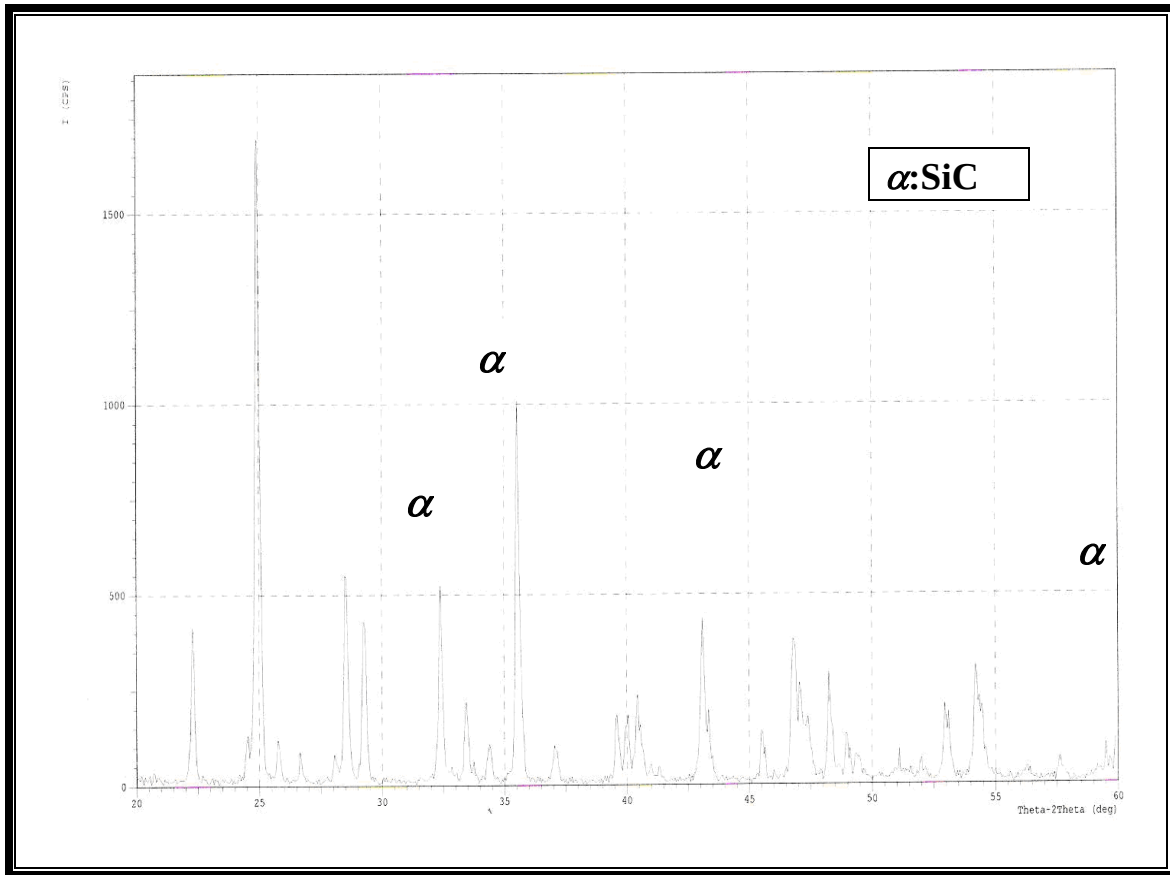
الشكل (a13-4) يبين نتائج اختبار حيود الاشعة السينية لعينة مطلية بطبقة (Zn-Ni) .

من ملاحظة أطراف حيود الاشعة السينية (X-ray) للسبيكة (Zn-Ni) كان واضحاً عند مقارنتها مع زوايا الحيود في بطاقات (JCPDS) لنفس السبيكة تطابقاً عند الزوايا $^{\circ}(43.01, 44.64, 70.98, 75.38, 77.96, 78.85)$ لكن بإنحراف بسيط هذا ناتج عن عوامل عدة تخص طرق تحضير العينة كما مبين في الجدول (a2-4) .
إن كثافة التبلور لسبيكة كانت عند الاتجاهين (330,214) مقابل زوايا الحيود $^{\circ}(43.01, 44.64)$ لكن طبيعة التبلور أقل كثافة .

الجدول (a2-4) يبين نتائج اختبار حيود الاشعة السينية لعينة مطلية بطبقة (Zn-Ni) .

2θ(deg)	d-spacing	Phase	Intensity(counts)
43.01	2.100	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	895
44.64	2.028	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	187
70.98	1.326	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	2
75.38	1.259	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	4
77.96	1.224	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	2
78.85	1.212	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	63

أما نتائج إختبار الحيود لمادة (m SiC) فكانت موضحة في الشكل (b13-4) :



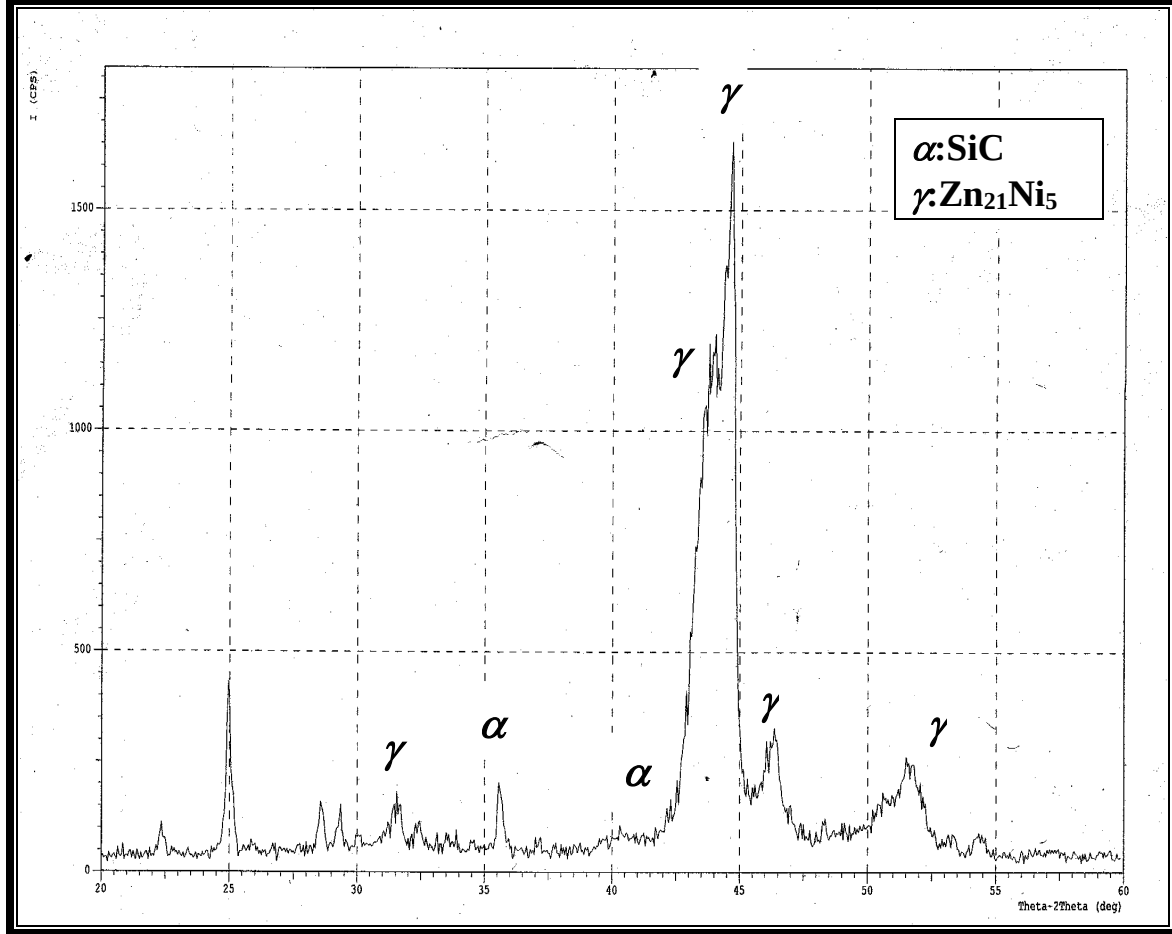
الشكل (b13-4) يبين نتائج إختبار حيود الاشعة السينية لمادة (m SiC) .

الجدول (b2-4) يبين نتائج إختبار حيود الاشعة السينية لمادة (m SiC) .

2θ(deg)	d-spacing	Phase	Intensity(counts)
34.40	2.60	α -SiC	39
35.23	2.56	α -SiC	438
43.11	2.09	α -SiC	185

59.92	2.05	α -SiC	35
-------	------	---------------	----

أما نتائج إختبار الحيود لطبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) فكانت موضحة بالشكل (c13-4).



الشكل (c13-4) يبين نتائج إختبار حيود الاشعة السينية لعينة مطلية بطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) .

أما عند دراسة أطياف حيود الاشعة السينية (X-ray) للسبيكة (Zn-Ni-*m*SiC) لاحظنا ظهور قمم (Peaks) عند نفس الزوايا تقريباً لسبيكة (Zn-Ni) هي $^{\circ}(43.23, 44.63, 48.31)$ لكن بإنحراف بسيط ، هذا ناتج عن تداخل مادة كاربيد السيليكون ضمن السبيكة (Zn-Ni) وظهور قمم جديدة عند الزوايا $^{\circ}(46.38, 46.92)$ مع السبيكة الاساس (Zn-Ni) هذه القمم عند تلك الزوايا ناتجة عن تبلور جديد للسبيكة الاساس بوجود مادة كاربيد السيليكون .

إحتفظت الطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) بتركيبها البلوري والاطوار البلورية للسبيكة الاساس (Zn-Ni) لكون نسبة مادة كاربيد السيليكون المضافة بحدود % (5.9) وهذه النسبة لا تعمل على إظهار أطوار جديدة ، ولكن تعمل على إنحراف زوايا الحيود ومن

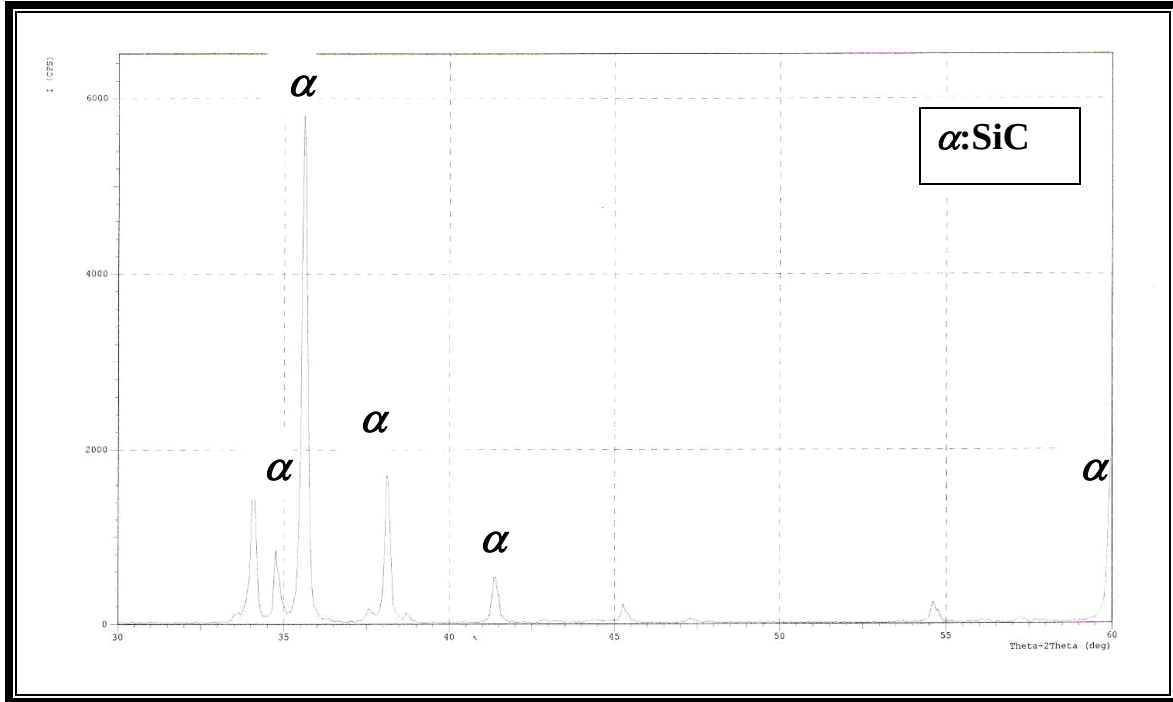
ثم تغير في المسافات البينية بين مستويات ملر البلورية (hkl) كما تؤثر هذه النسبة لمادة كاربيد السيليكون على حجم التبلور للحبيبات البلورية ، ومن الجدول (c2-4) يكون واضحاً أن هنالك إنحرافاً بزوايا الحيود ، وتغيراً في حجم التبلور نتيجة إضافة كاربيد السيليكون .

إن مادة كاربيد السيليكون في الطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) أدت إلى ظهور مناطق تنوية جديدة في السبكة الأساس مما عمل على خلق تبلور جديد باتجاهات مختلفة لزوايا حيود مختلفة جديدة وهذا واضح من الشكل (c13-4) .

الجدول (c2-4) يبين نتائج اختبار حيود الاشعة السينية لعينة مطلية بطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) .

2θ(deg)	d-spacing	Phase	Intensity(counts)
32.40	2.76	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	20
35.61	2.52	α -SiC	56
42.58	2.12	α -SiC	33
43.23	2.09	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	237
44.63	2.02	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	599
48.31	1.88	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	18
52.12	1.75	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	40

أما نتائج اختبار حيود الاشعة السينية لمادة (*m*SiC) فيوضحها الشكل (d13-4) :

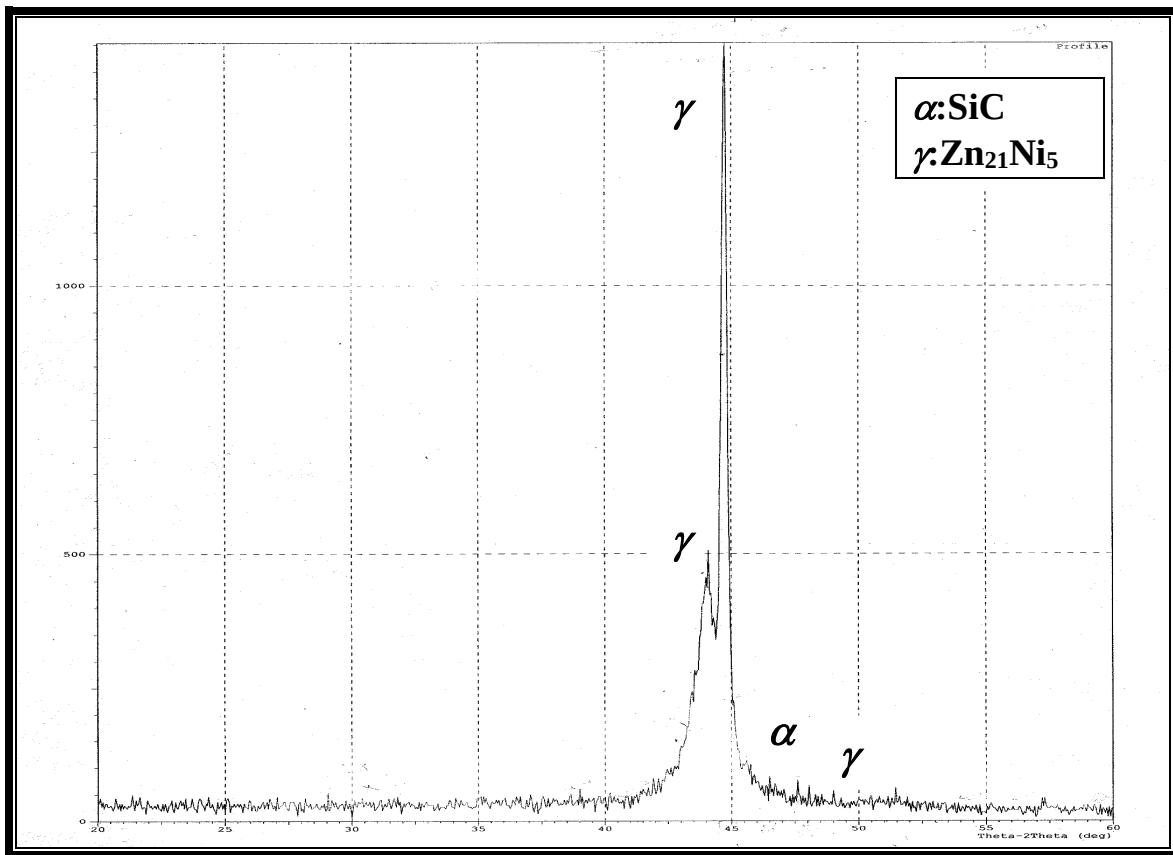


الشكل (d13-4) يبين نتائج اختبار حيود الاشعة السينية لمادة (α -SiC).

الجدول (d2-4) يبين نتائج اختبار حيود الاشعة السينية لمادة (α -SiC).

2 θ (deg)	d-spacing	Phase	Intensity(counts)
34.09	2.62	α -SiC	743
35.63	2.51	α -SiC	2668
38.14	2.35	α -SiC	819
41.39	2.17	α -SiC	252
59.97	1.54	α -SiC	182

أما نتائج اختبار الحيود لطبقة الطلاء (Zn-Ni- α -SiC) فيوضحها الشكل (e13-4) :



الشكل (e13-4) يبين نتائج اختبار حيود الاشعة السينية لعينة مطلية بطبقة (Zn-Ni- α -SiC).

أما عند دراسة أطياف حيود الأشعة السينية (X-ray) للسبيكة (Zn-Ni-*m*SiC) لوحظ ظهور قمم (Peaks) عند نفس الزوايا تقريباً لسبيكة (Zn-Ni) الزوايا $^{\circ}(43.03, 44.73, 45.18)$ لكن بإنحراف بسيط ، هذا ناتج عن تداخل مادة كاربيد السيليكون ضمن السبيكة (Zn-Ni) وظهور قمم جديدة عند الزوايا $^{\circ}(44.08, 45.58)$ مع السبيكة الأساس (Zn-Ni) هذه القمم عند تلك الزوايا ناتجة عن تبلور جديد للسبيكة الأساس بوجود مادة كاربيد السيليكون .

إن طبيعة التبلور لهذه الطبقة كانت لأبس بها لاسيما عند الزاوية $^{\circ}(44.7)$ باتجاه (111) أما باقي الاتجاهات البلورية فكانت لا بأس بها وهذا واضح من الشكل (e13-4) ولكن هنالك تداخل أو تقارب ما بين زوايا الحيود ، ومن الشكل نفسه يتضح إن معظم البناء البلوري أي كثافة التبلور لطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) هي بالزاوية $^{\circ}(44.7)$ وبالاتجاه (111) .

احتفظت الطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) بتركيبها البلوري ، والاطوار البلورية للسبيكة الأساس (Zn-Ni) لكون نسبة مادة كاربيد السيليكون المضافة بحدود % (5.2) وهذه النسبة لا تعمل على إظهار أطوار جديدة ، ولكن تعمل على إنحراف زوايا الحيود ومن ثم تغير في المسافات البينية بين مستويات ملر البلورية (hkl) كما تؤثر هذه النسبة لمادة كاربيد السيليكون على حجم التبلور للحبيبات البلورية ، ومن الجدول (e2-4) يكون واضحاً أن هنالك إنحرافاً بزوايا الحيود ، وتغيراً في حجم التبلور نتيجة إضافة كاربيد السيليكون .

إن مادة كاربيد السيليكون في الطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) أدت إلى ظهور مناطق تنوية جديدة في السبيكة الأساس مما عمل على خلق تبلور جديد باتجاهات مختلفة لزوايا حيود مختلفة جديدة وهذا واضح من الشكل (e13-4) .

الجدول (e2-4) يبين نتائج اختبار حيود الأشعة السينية لعينة مطلية بطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) .

2θ(deg)	d-spacing	Phase	Intensity(counts)
43.03	2.10	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	23
44.73	2.02	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	587
45.18	2.00	α -SiC	28
45.58	1.98	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	19

أما طبقة التغطية (Zn-Ni-SiC) فتكون مقاومة لمختلف الاوساط التآكلية ، وذلك بسبب كونها طبقة غير مسامية نوعاً ما وذات التصاقية جيدة ، كما أن هذه الطبقة تعمل حاجزاً فعالاً (Diffusion barrier) يمنع أنتشار الأيونات بين سطح المعدن والوسط التآكلي . وذلك لان هذه الطبقة تحتوي على مادة كاربيد السيليكون التي تمتاز كمثلاثتها من المواد السيراميكية بقلّة فعاليتها في أغلب الاوساط الحامضية أو الملحية أو المحاليل

الاعتيادية مثل ماء الحنفية ، أي أنها تعمل على عزل (Isolate) المعدن الاساس (الفولاذ) عن الوسط التآكلي ، [33] .
الجدول (3-4) يبين قيم كثافة تيار وجه التآكل لطبقات التغطية قيد الدراسة ولعينات الفولاذ الكربوني في محاليل مائية مختلفة وكما مبين في أدناه :

الجدول (3-4) يبين قيم كثافة تيار التآكل وجه التآكل لطبقات الطلاء الثلاث وللمعدن الاساس في محاليل الالكتروليتية مختلفة وبدرجة حرارة الغرفة .

المحلول المائي	طبقة التغطية	كثافة تيار التآكل ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	جهد التآكل (-mV)
Tap water	—	38.20	720.5
	Zn-Ni	18.29	790.9
	Zn-Ni- <i>m</i> SiC	2.35	513.3
	Zn-Ni- <i>n</i> SiC	0.332	555.6
(3%NaCl)	—	46.60	700.3
	Zn-Ni	21.60	361.8
	Zn-Ni- <i>m</i> SiC	14.14	636.6
	Zn-Ni- <i>n</i> SiC	10.57	490.2
(3%HCl)	—	7660	476.1
	Zn-Ni	4050	489.2
	Zn-Ni- <i>m</i> SiC	1340	514.2
	Zn-Ni- <i>n</i> SiC	215.86	524.8

أسباب
معدلات
في

أن
أختلاف
التآكل

طبقات الطلاء المختلفة يمكن أن يعزى إلى :

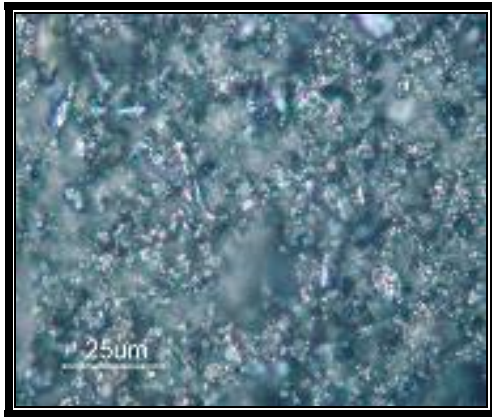
- أختلاف طوبغرافية السطح بعد الطلاء .
- أختلاف المسامات الناتجة بعد الطلاء .

أجري اختبار طوبغرافية السطح لدراسة التضاريس الخارجية لطبقات الطلاء (Topographic examination) وتحديد سلامة الطلاء من التشققات (Cracking) ، أو التقشر (Spalling) أو انفصال طبقة الطلاء عن المعدن الاساس (Detachment) أو تفاقم مناطق عدم التماس بحيث يمكن أن تقود إلى إحداث تلافيف أو طيات في طبقة الطلاء (Convolution) التي تكون دائماً تحت تأثير إجهادات تسهل كسرها خلال الاستخدام .
الاشكال (a,b,c,and,d14-4) تبين تضاريس طبقات الطلاء عند قوة تكبير (1000x)

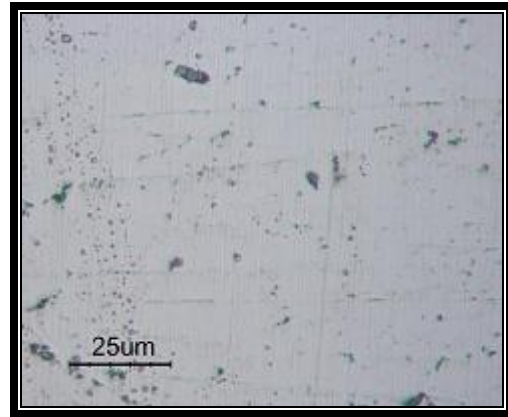
ويبدو واضحاً من الاشكال الفرق في حجم الحبيبات الطلاء المترسبة على سطح العينات الفولاذية ، إذ إن الطلاء بطبقة (Zn-Ni) يكون ذا حبيبات ناعمة وهذا يعزى إلى

طبيعة الطلاء المعدني الذي يمتاز بحبيبات صغيرة الحجم قليلة المسامية كما مبين في الشكل (b14-4). أما الشكل (c14-4) والذي يمثل طبقة طلاء (Zn-Ni-*m*SiC) فيكون ذو حبيبات خشنة وذلك بسب ترسيب دقائق كاربيد السيليكون التي تكون ذات حجم دقائق كبير يتراوح (73µm).

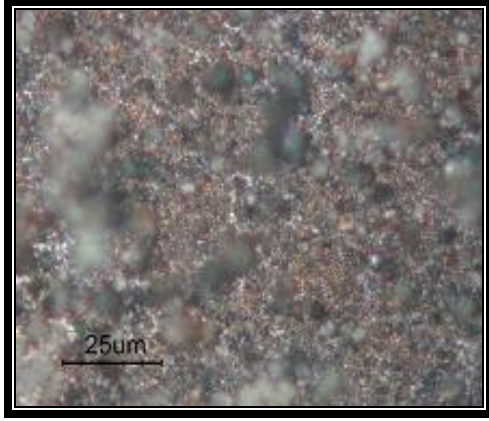
أما الشكل (d14-4) والذي يمثل طبقة طلاء (Zn-Ni-*m*SiC) فيكون ذو حبيبات ناعمة تقترب من حجم الحبيبات المترسبة في حالة الطلاء المعدني بطبقة (Zn-Ni) وذلك بسب ترسيب دقائق تكون ذات حجم صغير يتراوح قطرها (70-100nm).



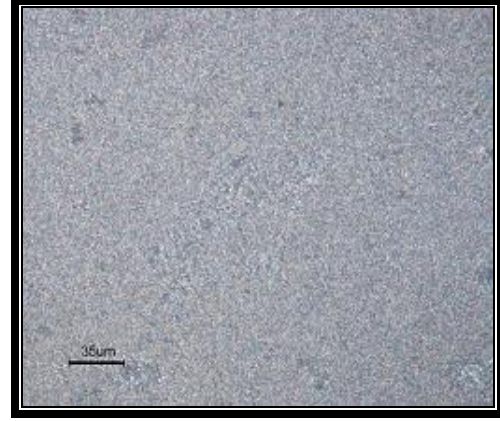
(c)



(a)



(d)



(b)

- (a) يبين سطح عينة فولاذ كاربوني بدون طلاء .
 (b) يبين سطح عينة فولاذ كاربوني المطلية بطبقة (Zn-Ni) .
 (c) يبين سطح عينة فولاذ كاربوني المطلية بطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) .
 (d) يبين سطح عينة فولاذ كاربوني المطلية بطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) .
 الشكل (4-14) يبين تضاريس سطح العينات عند قوة تكبير (1000x) .

تؤثر طوبوغرافية السطح الناتج بعد الطلاء على خشونة السطح نفسه .
 تم اجراء اختبار خشونة السطح لبيان مدى تأثير إضافة مادة كاربيد السيليكون (SiC) وبحجميها الحبيبيين المختلفين على خشونة السطح لطبقة الطلاء (Zn-Ni) والجدول (4-4) يبين نتائج اختبار الخشونة لعينات الفولاذ الكاربوني المطلية كهربائياً بطبقة (Zn-Ni) وطبقة (Zn-Ni-*m*SiC) وكذلك طبقة (Zn-Ni-*m*SiC) ، كما تم إجراء هذا الاختبار لبيان مدى تأثير خشونة السطح على معدلات التآكل للنماذج المطلية .
 أستخدمت طريقة (Ra µm) والتي تعني إشارة جانبية للخشونة ذات الطبيعة العشوائية (Random signal) .

ومن الجدول (4-4) يلاحظ إن إضافة مادة (*m*SiC) لا يؤثر كثيراً على قيم الخشونة وذلك يعزى إلى إن الحجم الحبيبي لهذه الدقائق يساوي (70-100nm) وابعاد الشبكة الحيزية للطور (Gamma) يساوي (a=8.92Å) أي أن هذه الدقائق تقوم بغلق الفراغات الموجودة على سطح طبقة الطلاء (Zn-Ni) وبذلك لا تتأثر الخشونة كثيراً . أما في حالة إضافة مادة (*m*SiC) فيلاحظ إن هنالك زيادة كبيرة في مقدار الخشونة وهذا يعزى إلى كبر الحجم الحبيبي لهذه الدقائق والذي يساوي (73µm) إذ إن هذه الدقائق لا تستقر في فراغات الشبكة الحيزية لطبقة الطلاء (Zn-Ni) بل إنها تترسب على السطح وهذا يؤدي إلى زيادة الخشونة لهذه الطبقة .

من نتائج إختبار (XRD) يمكن تفسير نتائج إختبار خشونة السطح التي يوضحها الجدول (4-4) ، إذ إن حجم الحبيبات لمادة ($mSiC$) في طبقة الطلاء (Zn-Ni- $mSiC$) كان كبير فأعطى مراكز تنوية بلورية كبيرة (متعددة البلورات) مما أدى إلى إعطاء خشونة أعلى ، أما حجم حبيبات مادة ($nSiC$) في طبقة الطلاء (Zn-Ni- $nSiC$) كان صغيراً فأعطى طبيعة تبلور عالية مما أعطى نعومة أفضل وهذا ما أكدته نتائج اختبار الخشونة .

ومن الجدير بالذكر أن نسبة الزيادة بالحجم الحبيبي ($mSiC$) إلى ($nSiC$) تقريباً يساوي (1000) مرة أكبر وهذا يعزز النتائج التي توصلنا إليها .

الجدول (4-4) يبين نتائج إختبار خشونة السطح لطبقات الطلاء .

طبقة التغطية	خشونة السطح (μm)	معدل القراءات (μm)
	0.49	
Zn-Ni	0.54	0.467
	0.37	
	0.93	
Zn-Ni- $mSiC$	0.86	0.856
	0.78	
	0.59	
Zn-Ni- $nSiC$	0.37	0.543
	0.67	

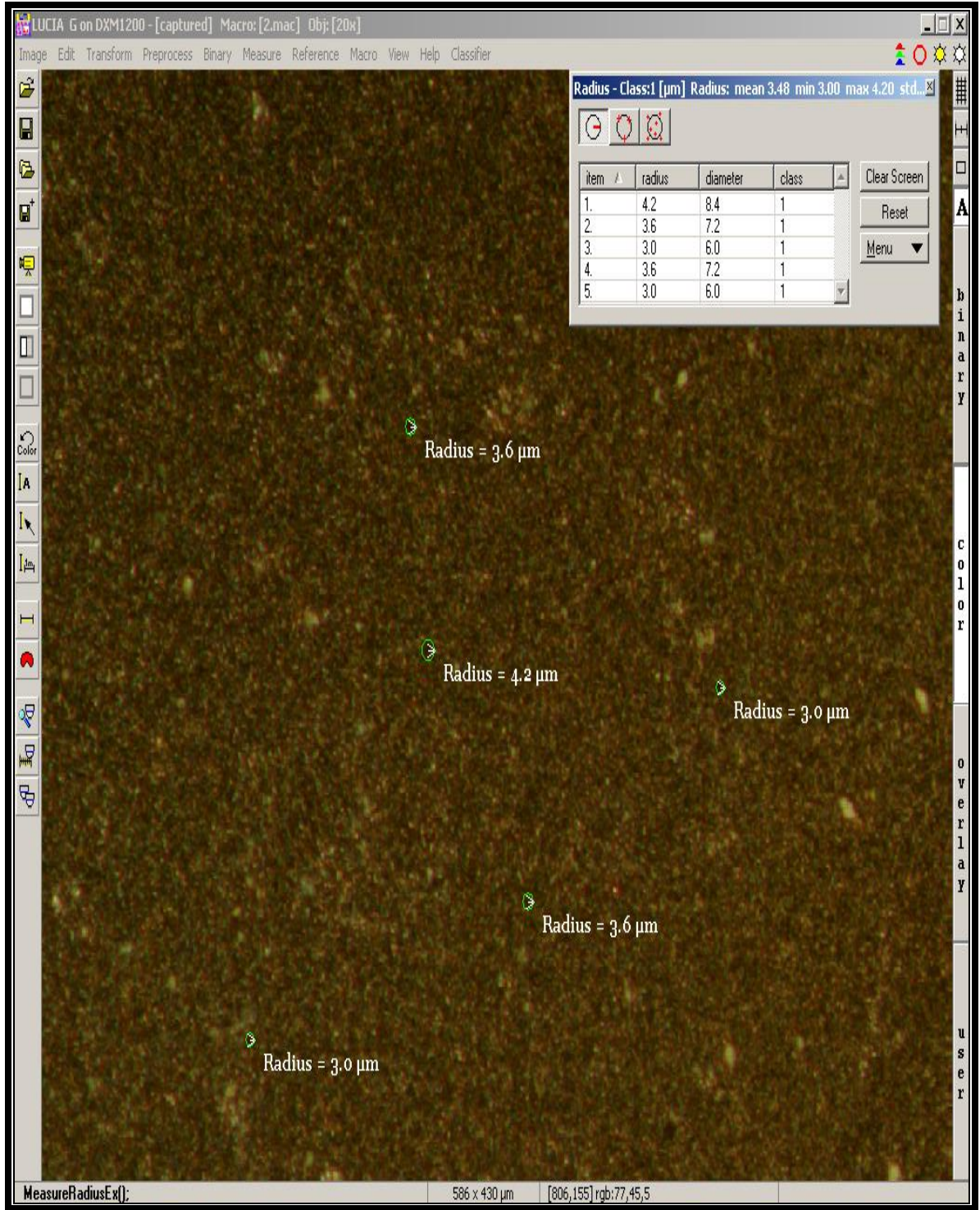
أُجري إختبار المسامية Porosity test لدراسة تأثير المسامية المتولدة في طبقة الطلاء ، على معدلات التآكل .

الأشكال (a,b and c 15-4) توضح نصف قطر المسامية الموجودة في طبقات الطلاء بإستخدام عدسة ذات قوة تكبير (200X) .

يلاحظ من الشكل (a15-4) إن المسامات المتكونة في طبقة الطلاء المعدني (Zn-Ni) تكون قليلة (Very low porosity) ، [67] . إذ يبلغ معدل نصف قطرها ($3.48\mu m$) ، وذلك بسبب طبيعة الطلاء الكهربائي بالمعادن الذي يمتاز بمساميته القليلة .

يلاحظ عند مقارنة نتائج اختبار المسامية مع نتائج اختبار الخشونة أن هنالك علاقة بينهما حيث أن الخشونة العالية كانت تسبب مسامية عالية وبذلك كان تسلسل المسامية والخشونة بالنسبة للفولاذ المطلي وحسب طبيعة طبقة الطلاء كالآتي :

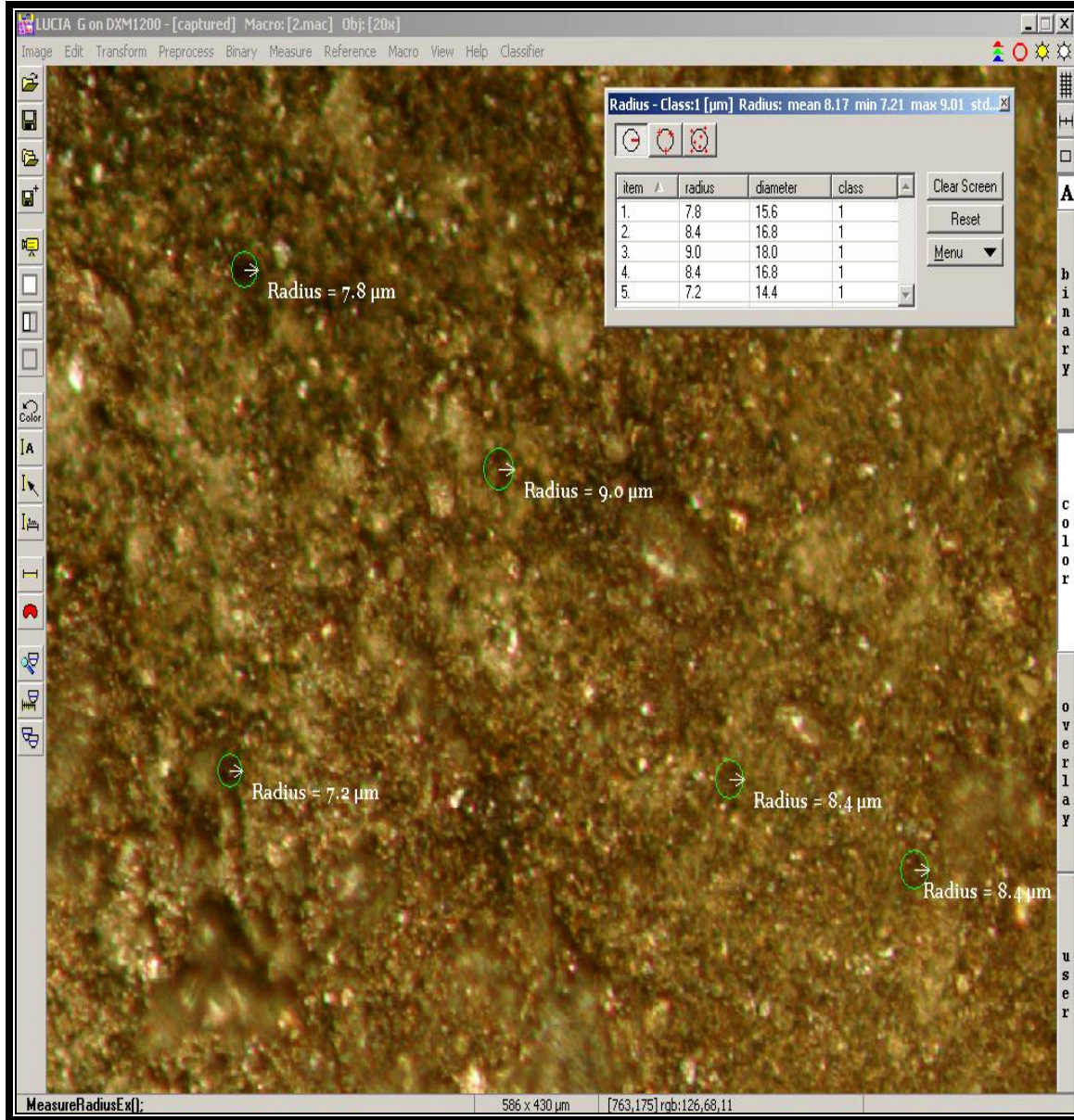
$$(Zn-Ni-mSiC) > (Zn-Ni-nSiC) > (Zn-Ni)$$



الشكل (a15-4) يوضح نصف قطر المسامية الموجودة على طبقة الطلاء (Zn-Ni) .

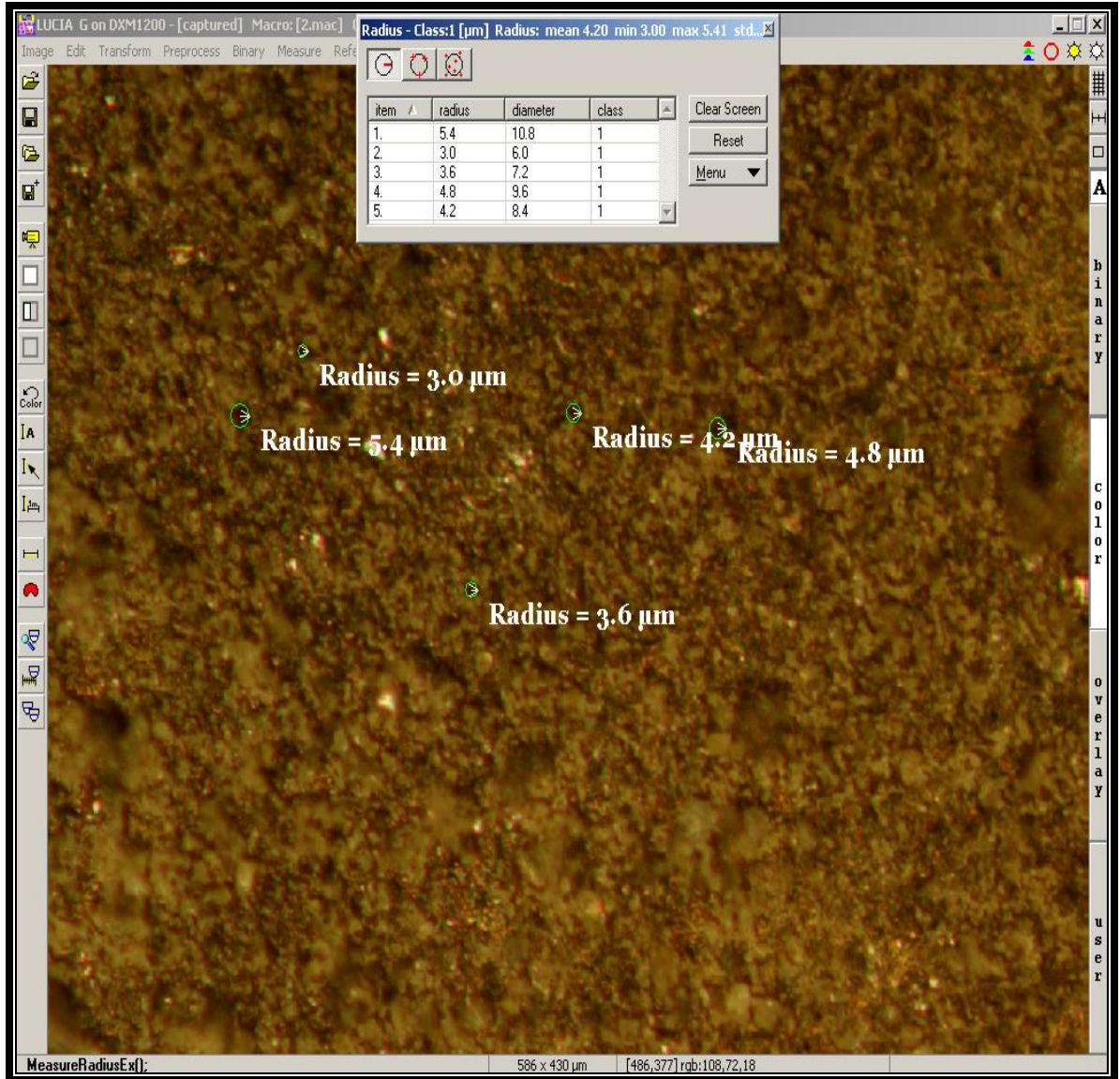
يلاحظ من الشكل (b15-4) إن المسامات المتكونة في طبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) تكون كبيرة الحجم وذلك يعزى إلى كبر حجم دقائق كاربيد السيليكون المستخدم والذي

يساوي $(73\mu\text{m})$ ، وجد بأن معدل نصف قطر المسامية المتكونة في طبقة الطلاء $(8.16\mu\text{m})$ ، وهي أكثر من الضعف مما عليه في حالة الطلاء بطبقة (Zn-Ni) والذي يساوي $(3.48\mu\text{m})$.



الشكل (b15-4) يوضح نصف قطر المسامية الموجود على سطح طبقة $(\text{Zn-Ni-}m\text{SiC})$.

يلاحظ من الشكل (c15-4) إن المسامات المتكونة في طبقة الطلاء $(\text{Zn-Ni-}m\text{SiC})$ تكون صغيرة الحجم وذلك يعزى إلى صغر حجم دقائق كاربيد السيليكون المستخدم والذي يساوي $(70-100\text{nm})$ ، ولذلك وجد بأن معدل نصف قطر المسامية المتكونة في طبقة الطلاء $(4.2\mu\text{m})$ مساوية لما هي عليه في حالة الطلاء بطبقة (Zn-Ni) ونصف مما عليه في حالة طبقة $(\text{Zn-Ni-}m\text{SiC})$.



الشكل (c15-4) يوضح نصف قطر المسامية الموجودة على سطح طبقة الطلاء (Zn-Ni-SiC).

3-4 اختبار الصدمة الحرارية Thermal Shock Test

يعد هذا الاختبار مهماً لتقييم أداء أنواع الطلاءات كافة بشكل عام والأكاسيد النامية على المعادن والسبائك بشكل خاص. إذ إن مقاومة الصدمة الحرارية تعد مقياساً لمُدَى لدونة (Plasticity) هذه الطبقات وتلاصقها (Adhesion) مع المعدن الأساس، إضافة لمُدَى إستقرارية هذه الطبقة، كما إنها تصف مقدار التوصيل الحراري (Thermal conductivity) للمواد [68].

الشكل (16-4) يبين تأثير الاخماد (Quenching) في درجات حرارية مختلفة على الوزن المفقود لطبقات الطلاء المختلفة، لقد تم إبقاء النماذج عند الدرجات الحرارية

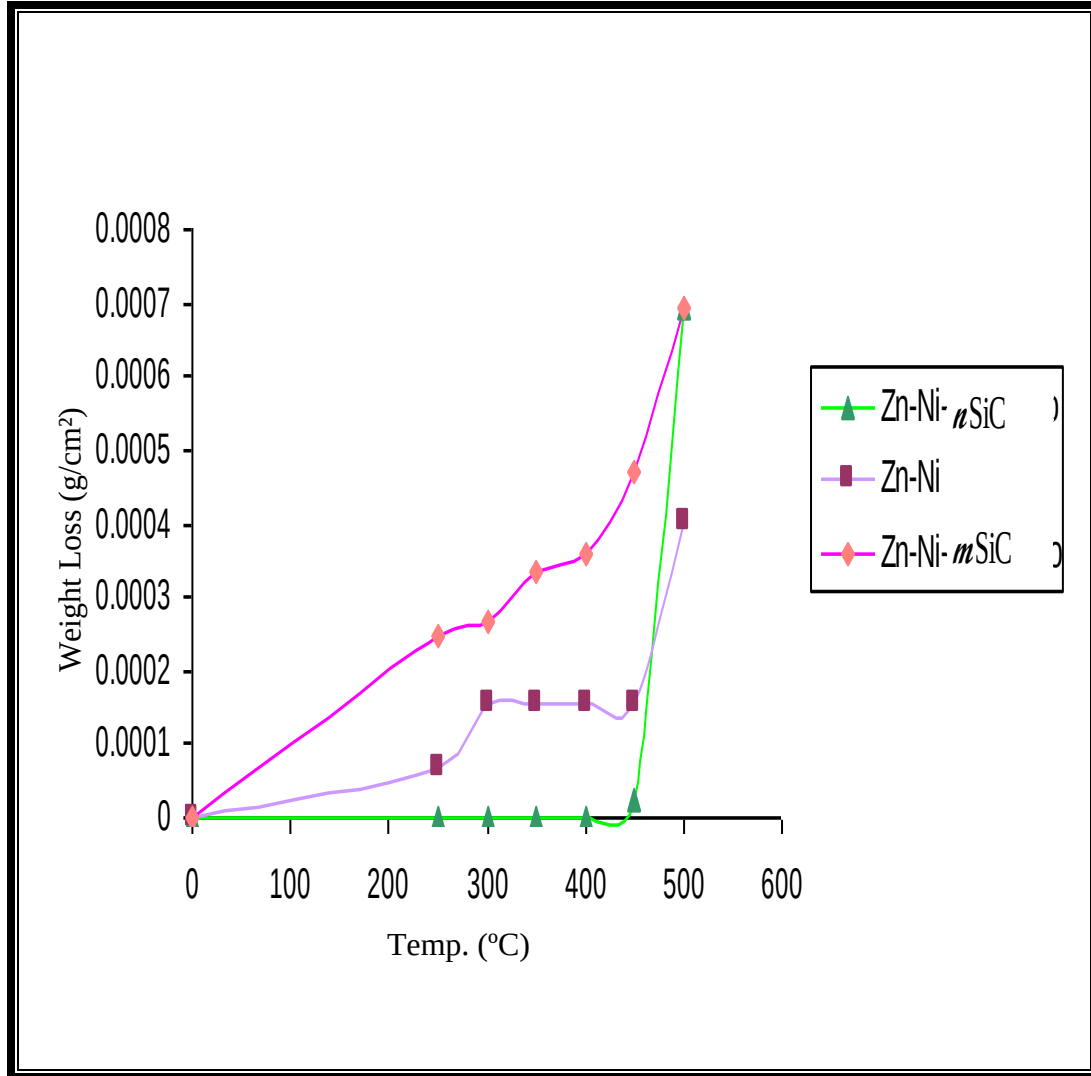
التالية °C (250، 300، 350، 400، 450، 500) لمدة (15min) ثم يبرد سريعاً بالماء ويسجل التغير بالوزن .

ويبدو واضحاً من الشكل (4-16) إستقرارية طبقة طلاء (Zn-Ni-*m*SiC) إلى درجة حرارة (450°C) ثم تبدأ بالتقشر عند درجة حرارة (500°C) ، أما طبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) فنلاحظ أن هنالك فقدان مستمر بالوزن ، أما طبقة الطلاء (Zn-Ni) فنلاحظ إن هنالك فقدان طفيف بالوزن عند درجات الحرارة (250°C) بعد ذلك يحصل إستقرار في الوزن إلى درجة حرارة (450°C) ثم تبدأ بالتقشر في درجة حرارة (500°C) أيضاً .

إن سبب استقرارية الطبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) إلى درجة حرارة (450°C) يعزى إلى تلاصق طبقة الطلاء بسطح المعدن ، كذلك خلو الطبقة من المسامية إلى حد ما (طبقة مستمرة على كل السطح) هناك سبباً آخر يعزى إلى إن دقائق كاربيد السيليكون المتناهية بالصغر والتي يتراوح قطرها (70-100nm) تقوم بأغلاق الفتحات الموجودة في طبقة الطلاء المعدني إذ إن أبعاد الشبكة الحيزية للطور (Gamma) كما بينا في الفقرة 1-3-2 ($a=8.92\text{\AA}$) أي إنها تدعم التركيب الهيكلي ميكانيكياً ، كما أن المواد السيراميكية معروفة بدرجات إنصهارها العالية ، أما التقشر الحاصل عند درجة حرارة (500°C) فهذا يعود إلى أن المواد السيراميكية لا تتحمل الصدمة الحرارية بدرجات الحرارة العالية بسبب تولد إجهادات حرارية فيها ، إذ إن الصدمة الحرارية المتكررة تعد مشكلة خطيرة بالنسبة للمواد غير المعدنية أكثر من المواد المعدنية بسبب قلة معامل التوصيل الحراري ومطيلية المواد غير المعدنية ، [68] .

أما فقدان المستمر بالوزن لطبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) فيعزى إلى التلاصق الضعيف لطبقة الطلاء هذه مع المعدن الأساس ، وذلك يعود إلى كبر حجم دقائق كاربيد السيليكون الذي يتراوح بين (73µm) والتي يكون تلاصقها ضعيفاً (إرتباطها ضعيفاً) مع الطلاء المعدني ففي حالة التبريد السريع تتولد إجهادات حرارية مما يؤدي إلى انفصال هذه الجسيمات عن طبقة الطلاء والذي يؤدي إلى فقدان المستمر بالوزن .

أما بالنسبة لطبقة الطلاء (Zn-Ni) فإن الإستقرار في فقدان بالوزن يعزى إلى التلاصق العالي لطبقة الطلاء مع المعدن الأساس ، كما يعد مؤشراً للدونة هذه الطبقة ، أما التقشر الحاصل عند درجة حرارة (500°C) فيعود إلى أن هذه الدرجة الحرارية كما هو معروف هي أعلى من درجة إنصهار الخارصين والتي تبلغ (420°C) فعند التبريد السريع تتولد إجهادات حرارية (Thermal stresses) في طبقة الطلاء مما يؤدي إلى انفصالها عن المعدن الأساس ومن ثم حصول نقصان بالوزن لوحدة المساحة .



الشكل (16-4) يوضح تأثير الصدمة الحرارية على الوزن المفقود لطبقات الطلاء للعينات الفولاذية.

أما عند إعتداد نتائج إختبار (XRD) يمكن تفسير نتائج إختبار الصدمة الحرارية التي يوضحها الشكل (16-4) ، إذ إن المادة التي تمتلك طبيعة تبلور عالية لها عيوب بلورية قليلة فتقاوم الصدمة الحرارية ، لذا فإن طبقة (Zn-Ni-mSiC) لها مقاومة صدمة حرارية ، وهذا ما أكدته نتائج اختبار الصدمة الحرارية .

4-4 إختبار البلى Wear test

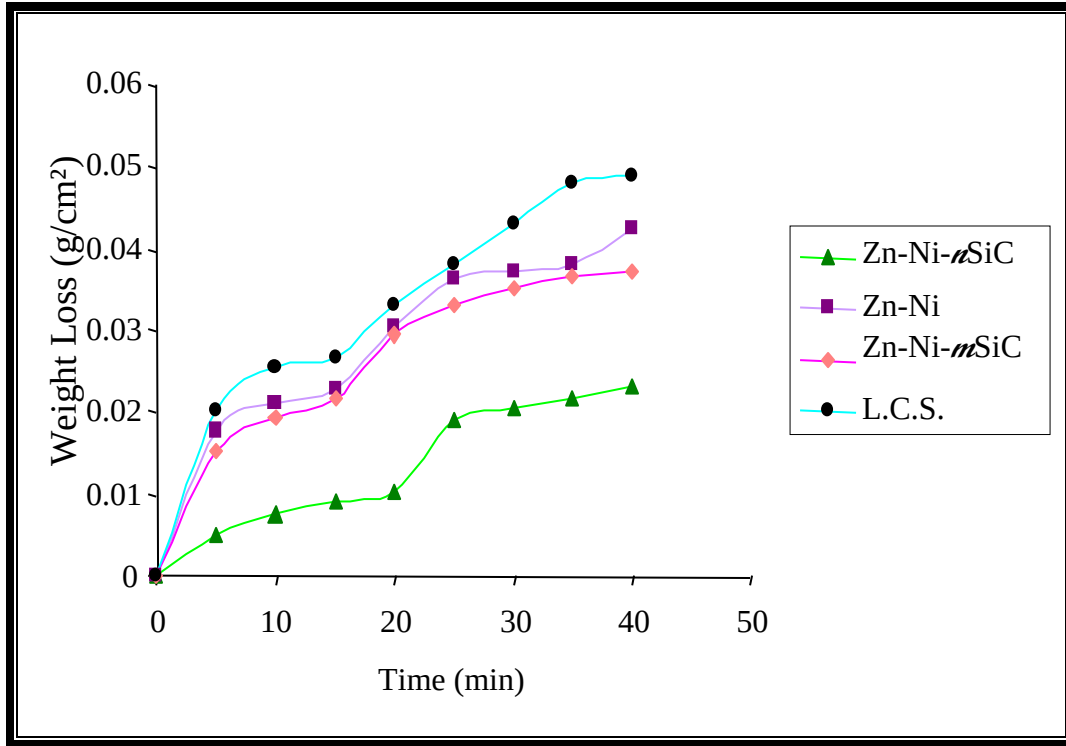
نلاحظ من الشكل (4-17) أن النماذج أظهرت نقصاناً مستمراً بالوزن مع زمن الاختبار ويمكن أن يعزى ذلك إلى عوامل عدة لعل في مقدمتها تكرار التشويه للنتوءات (Asperities) وما يتبعه من إصلاذ إنفعالي (Strain hardening) ومن ثم الفشل بالكلال (Fatigue).

إذ إن نموذج الفولاذ واطئ الكربون أظهر فقداناً مستمراً بالوزن مع زمن التعرض لسطح الاحتكاك ، وذلك يعزى إلى مقاومة الفولاذ القليلة للبلى ، لذا نلجأ إلى طرق مختلفة لتحسين مقاومته .

أما النموذج الفولاذ المطلي بطبقة (Zn-Ni) فنلاحظ من الشكل أن هنالك تحسن طراً على مقاومة البلى للنموذج الفولاذي ، وذلك يعزى إلى طبيعة طبقة (Zn-Ni) الصلدة ، [64].

أما فقدان المستمر بالوزن لطبقة الطلاء (Zn-Ni-mSiC) ، بالرغم من كون مادة كاربيد السيليكون مادة صلدة تقاوم البلى [67] ، فيعزى إلى التلاصق الضعيف لطبقة الطلاء هذه مع المعدن الاساس ، وذلك يعود إلى كبر حجم دقائق كاربيد السيليكون الذي يتراوح بين (73µm) والتي يكون تلاصقها ضعيفاً (ارتباطها ضعيفاً) مع الطلاء المعدني فعند التعرض لسطح الاحتكاك تنفصل هذه الجسيمات عن طبقة الطلاء والذي يؤدي إلى فقدان المستمر بالوزن .

أما التحسن الواضح لمقاومة البلى بالنسبة لطبقة الطلاء (Zn-Ni-mSiC) ، يعود لكون مادة كاربيد السيليكون مادة صلدة تقاوم البلى ، [67] كما يعزى إلى التلاصق الجيد لطبقة الطلاء هذه مع المعدن الاساس وذلك يعود إلى صغر حجم دقائق كاربيد السيليكون الذي يتراوح بين (70-100nm) والتي يكون مغمورة في أرضية الطلاء المعدني فعند التعرض لسطح الاحتكاك تنفصل أجزاء صغيرة من طبقة الطلاء والذي يؤدي إلى فقدان المستمر والقليل بالوزن مع زمن التعرض لسطح الاحتكاك .



الشكل (4-17) يوضح تأثير زمن التعرض للبلى على الوزن المفقود للعينات .

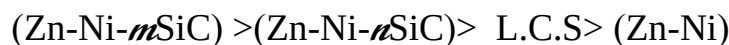
من نتائج إختبار (XRD) يمكن تفسير نتائج إختبار البلى والتي يوضحها الشكل (4-17) ، إذ إن المادة التي تمتلك طبيعة تبلور عالية لها مقاومة بلى عالية ، لذا فإن طبقة (Zn-Ni-mSiC) لها مقاومة بلى أعلى وهذا ما أكدته نتائج إختبار البلى .

الفصل الخامس
الاستنتاجات والتوصيات

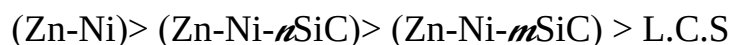
*Conclusions and
Recommendations*

1-5 الاستنتاجات *Conclusions*

1. إن إضافة مادة كاربيد السيليكون إلى محاليل الطلاء الكهربائي لسبيكة (Zn-Ni) يجعل طبقة الطلاء أقل كلفة من سبيكة (Zn-Ni) التي تعد في نفس الوقت أقل كلفة من طبقة الطلاء (Ni-Zn) لكونها غنية بمعدن الخارصين الرخيص .
2. أظهرت الاختبارات التي أجريت على طبقات الطلاء إن (Zn-Ni-*m*SiC) يعطي نتائج أفضل من (Zn-Ni-*m*SiC) وهذا يعزى إلى صغر حجم دقائق كاربيد السيليكون الذي يسند بدوره التركيب البلوري من خلال التلامس الحاصل مع الشبكة البلورية .
3. أظهرت طبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) خواص ميكانيكية وتأكلية جيدة إلى حد ما لأن مادة كاربيد السيليكون مادة خاملة كيميائياً وذات صلادة عالية فإنعكست صفاتها على سبيكة (Zn-Ni) كما إن نتائج طبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) كانت أفضل من نتائج طبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) وهذا يعود إلى صغر حجم كاربيد السيليكون الذي يجعله متداخلاً بشكل متجانس وعميق في السبيكة كما أن صغر حجمه القريب من المسافة بين الذرات في التركيب البلوري يجعله كجزيئات داعمه لهذا التركيب ومانعة (Isolate) لدخول المواد الغريبة .
4. أظهرت نتائج اختبار التآكل في ماء الحنفية الاعتيادي أن سلوك طبقات الطلاء والفولاذ منخفض الكربون كان بالشكل الاتي :



5. أظهرت نتائج اختبار التآكل في محلول ملحي لكلوريد الصوديوم (3%NaCl) وزناً أن سلوك طبقات الطلاء والفولاذ منخفض الكربون كان بالشكل الاتي :



6. أظهرت نتائج اختبار التآكل في محلول ملحي لحامض الهيدروكلوريك المخفف (3%HCl) حجماً أن سلوك طبقات الطلاء والفولاذ منخفض الكربون كان بالشكل الاتي :



7. أظهرت طبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) نتائج جيدة في اختبار الصدمة الحرارية لأن مادة كاربيد السيليكون مادة مقاومة لدرجات الحرارة وذات صلادة عالية فإنعكست صفاتها على سبيكة (Zn-Ni) كما إن نتائج طبقة الطلاء (Zn-Ni-*n*SiC) كانت أفضل بكثير من نتائج طبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC) وهذا يعود إلى صغر حجم كاربيد السيليكون الذي يجعله متداخلاً بشكل متجانس وعميق في السبيكة .

8. أظهرت نتائج إختبار البلى تفوق واضح لطبقة الطلاء (Zn-Ni-*m*SiC).
9. كما أظهرت نتائج إختبار المسامية والخشونة تطابقاً حيث إن هنالك علاقة بينهما حيث أن الخشونة العالية تسبب مسامية عالية وبذلك يكون تسلسل المسامية والخشونة الموجودة في طبقة الطلاء كالآتي:

$$(Zn-Ni-*m*SiC) > (Zn-Ni-*n*SiC) > (Zn-Ni)$$

2-5 التوصيات Recommendations

- عند إجراء الدراسات المستقبلية في هذا المجال نقترح ما يأتي :
1. إجراء معاملات حرارية لسبيكة الطلاء تحت أجواء خاملة أو أجواء مخلخلة الضغط ودراسة تأثيرها على الخواص .
 2. دراسة أداء هذه السبيكة عند درجات حرارة منخفضة .
 3. تحديد العوامل المؤثرة في تلاحق طبقات الطلاء مع المعدن الاساس .
 4. استخدام المجهر الالكتروني الماسح (Scanning electron microscope) لدراسة البنية المجهرية لطبقات الطلاء .
 5. إستخدام تكنولوجيا (Nanoscale) في عمليات الطلاء الكهربائي لسبائك أخرى ودراسة تأثير إضافة هذه المادة على خواص السبائك الناتجة .

Abstract

It is well established recently that (Zn-Ni) coatings possess significant applications like aerospace industry.

This work represents an attempt to introduce further improvement in the properties of these coatings, although the (Zn-Ni) deposition is known to be an anomalous electrodeposited process and yet poorly understood.

Also, it appears so difficult to design an electrolyte in such away to obtain a sacrificial coatings, i.e.~14%Ni content . In addition, it is required to verify whether or not the same simple relations would be obtained from the solutions containing other pairs of metal ions.

Carbon steel samples were coated with (Zn-Ni) and (Zn-Ni-SiC) which the particles of silicon carbide are different particles size once microscale (73 μ m) and another nanoscale (70-100nm) .After electroplating, these samples were analyzed by X-ray fluorescent to confirmed all the content for each alloy.

This work adopted an attempt to develop (Zn-Ni) and not (Ni-Zn) to minimize the cost .The addition of SiC, however introduces a further decrease in cost and weight (density for (*m*SiC) equal 2.1 g/cm³, and 1.6 g/cm³ for (*n*SiC)) which represent the main target in the aerospace industries.

In addition these coatings are free of toxicity and an environmentally friendly compared with Cd and Cr.

Polarization curves for (Linear polarization) were carried out by potentiostatic technique for different coatings layer and base metal for (tap

water, (3%NaCl), and (3%HCl)) a medium and produce all data by computerize. The final results of this test sign that (Zn-Ni-*n*SiC) layer coating is more better than the base metal and two layers coating. (Zn-Ni-*m*SiC) and (Zn-Ni).

Thermal shock test was carried out at various temperature ranges (250, 300,350,400,450 and 500°C) at interval of 50°C and these samples were water quenched after (15 min) at each temperature.(Zn-Ni-*n*SiC) coating, appeared to have a good plasticity and adhesion . The weight loss (measure for cracking and spalling), when compared with another coatings layer .

Surface roughness tests were carried out for coatings layer, appeared the addition of (*n*SiC) to the surface layer did not effect on the surface roughness, but the addition of (*m*SiC) to the surface layer appeared effect on the surface roughness .

Wear tests were conducted for all coatings layer and the base metal, the result was a significant superiority of (Zn-Ni-*n*SiC) layer, on the base metal, (Zn-Ni-*m*SiC) and (Zn-Ni) layers.

Porosity tests were carried out for coatings layer, appeared the (Zn-Ni-*n*SiC) , content a few porosity and nearly to the porosity which present in (Zn-Ni) layer , different from the (Zn-Ni-*m*SiC) layer which appeared increase in porosity .

الخلاصة:

يهدف البحث الحالي يمثل محاولة لادخال تحسينات إضافية على خواص طبقة الطلاء (Zn-Ni) للفولاذ منخفض الكربون من خلال إضافة دقائق من مادة كاربيد السيليكون (SiC). أن مادة كاربيد السيليكون (SiC) التي تمت إضافتها تمتاز بمقاومتها للتآكل في أغلب الاوساط المتعادلة،قاعدية،حامضية .

تم ترسيب طبقتي (Zn-Ni) و (Zn-Ni-SiC) وكان حجم دقائق كاربيد السيليكون يقع ضمن حجمين مختلفين أحدهما يقع ضمن (Microscale) بحدود (73µm) ، والآخر يقع ضمن (Nanoscale) بحدود (70-100nm) ، على نماذج من الفولاذ منخفض الكربون ، وقد تم استخدام تقنية فلورة الأشعة السينية (X-ray fluorescent) للتحليل الكيميائي لمكونات طبقات الطلاء .

تم إجراء إختبارات التآكل (الاستقطاب الخطي) المقاسة آلياً باستخدام تقنية (Potentiostatic) لطبقات الطلاء الثلاث وللمعدن الاساس وذلك في أوساط تآكلية مختلفة شملت ماء الحنفية الاعتيادي ومحلول ملحي لكوريد الصوديوم بتركيز (3%NaCl) وزناً ومحلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز (3%HCl) حجماً ، كما تم إجراء تجارب قياس المسامية وخشونة السطح لبيان مدى تأثيرها على مقاومة التآكل . كما أجري إختبار البلى لطبقات الطلاء وللمعدن الاساس فقد أظهرت طبقة الطلاء (Zn-Ni-mSiC) نتائج أفضل من المعدن الاساس وطبقتي الطلاء (Zn-Ni) و (Zn-Ni) .

ولغرض معرفة مقاومة طبقة الطلاء لدرجات الحرارة العالية تم إجراء إختبارات الصدمة الحرارية التي أجريت في درجات حرارة مختلفة شملت (250,300,350,400,450,and 500 °C) بفواصل (50 °C) وإخماد في الماء بفواصل زمنية (15 min) إذ أظهرت طبقة الطلاء (Zn-Ni-mSiC) ، تلاصق ولدونة عالية ، إذ كان الوزن المفقود (الذي يمثل مقياساً لتكسر طبقات الطلاء وتقرشها) يمثل مقداراً قليلاً مقارنة بطبقات الطلاء الأخرى .

بينت نتائج أختبار التآكل أختلاف مقاومة التآكل حسب نوع طبقة الطلاء حيث كانت تسلسلات مقاومة التآكل كما يلي :

• Tap water :

أظهرت نتائج أختبار التآكل في ماء الحنفية الاعتيادي أن سلوك طبقات الطلاء والفولاذ منخفض الكربون كان بالشكل الاتي :

$$(Zn-Ni-mSiC) > (Zn-Ni-nSiC) > L.C.S > (Zn-Ni)$$

• محلول ملحي لكوريد الصوديوم بتركيز (3%NaCl) وزناً :
أظهرت نتائج أختبار التآكل في محلول ملحي لكوريد الصوديوم (3%NaCl) وزناً أن سلوك طبقات الطلاء والفولاذ منخفض الكربون كان بالشكل الاتي :

$$(Zn-Ni) > (Zn-Ni-nSiC) > (Zn-Ni-mSiC) > L.C.S$$

- محلول حامضي لحامض الهيدروكلوريك بتركيز (3%HCl) حجماً : أظهرت نتائج اختبار التآكل في محلول ملحي لحامض الهيدروكلوريك المخفف (3%HCl) حجماً أن سلوك طبقات الطلاء والفولاذ منخفض الكربون كان بالشكل الآتي :

$$L.C.S > (Zn-Ni) > (Zn-Ni-mSiC) > (Zn-Ni-nSiC)$$

أما نتائج اختبار المسامية وخشونة السطح فكانت متطابقة حيث كلما قلت الخشونة قلت المسامية .

المصادر *References*

1. M.G.Fontana, “**Corrosion Engineering**”, 3rd ed., McGraw-Hill, 1986.
2. إلهام عبد المجيد أبراهيم “**طلاء الفولاذ الكربوني بسبيكة النيكل الاسود بديلاً للكادميوم**”، رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم هندسة المواد-جامعة بابل، 2001 .
3. أحمد فاضل حمزة الجبوري “**حماية الفولاذ الكربوني والألمنيوم والنحاس من التآكل باستخدام مثبتات عضوية جديدة**”، رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم هندسة المواد-جامعة بابل، 2007 .
4. نوال محمد داود الكروي “**مثبط عضوي جديد لحماية الفولاذ الكربوني في أوساط مختلفة**”، رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم هندسة المواد-جامعة بابل، 2006 .
5. المعهد المتخصص للصناعات الهندسية “**دليل الطلاء الكهربائي للمعادن**”، دائرة التعامل الكيميائي، بغداد، 1989 .
6. محمد عبد المهدي، “**الطلاء الكهربائي لحماية الفولاذ الكربوني**”، رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم هندسة المواد-جامعة بابل، 2000.
7. I.H.Karahan, “ **Electrodeposition and Properties of ZnFeNi alloys**”, The Physical Society of the republic of China, VO: 46, No.1, P (105-112), 2008. stimulates, A.Afshar, A.G. Dolati, and M. Ghorbain, Master. Chem. Phys. 77, 352 (2002).
8. P.Ganesan, S.P.Kumaraguru, B.N.Popov, “**Development of compositionally modulated multilayer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium**”, USA, 2007. Stimulates, N.Muira, T. Saito, T. Kanamaru, Y. Shindo, Y. Kitazawa, Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 23 (1983) 913.
9. L.L.shreir, and G.T.Burstein, R.A.Jarman, “ **Corrosion**”, Vo.2Corrosion control, 3rd ed., 2000.
10. Nestor Perez, “ **Electrochemistry and corrosion science**”, united states of America, 2004.
11. H.H.Uhlig and R.W.Revie, “ **Corrosion and Corrosion Control**”, 2nd ed., John Wiley and sons Inc., 1971 .
12. ASTM, Annual Book of ASTM Standards, part 10, G3, 1974.

13. R.E.Smallman,“**Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering**”,6th ed. , 1999.
14. R.S.Khurmi and R.S.Sedha, “**Material Science**”, published by schand and company Ltd. 2nd ed. , 1989 .
15. U.R.Evans, “**Introduction to Metallic Corrosion**”,3rd ed. Edward Arnold ,1981.
16. ASM, Handbook,“ **Corrosion: Fundamentals, Testing and protective**”, Vo.13A, 2003.
17. A.G.Guy and J.J.Hren,“ **Elements of Physical Metallurgy**”, university of florida,3rd ed. , 1974 .
18. William D.Callister. Jr.,“ **Materials science and Engineering An Introduction**”, 5th ed., United states of America, 2000.
19. د.قحطان الخزرجي، عبد الجواد محمد الشريف، “التآكل أسبابه-أنواعه طرق الحماية منه”، جامعه بغداد، 1987 .
20. R.S.Khurmi, R.S.Sedha,“ **Material Science**”, S.Chand and Company LTD, 7th ed. 1995.
21. د.حسين باقر رحمة الله، “هندسة التآكل وحماية سطوح المعادن”، الجامعة التكنولوجية، 1989 .
22. Peter A. Thornton,“ **Fundamentals of Engineering Materials**”, prentice-Hall, 1985.
23. محسن عباس أسود، “دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح المعادن”، رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم هندسة المواد-جامعة بابل، 2003 .
24. W.Bolton,“ **Engineering Materials Technology**”,3rd ed.,U.K., 1998 .
25. U.R.Evans,“ **The Corrosion And Oxidation Of Metals: Scientific Principles And Practical Applications**”, Edward Arnold LTD., 1960.
26. K.R.Trethewey,“ **Corrosion For science and Engineering**”, Longtion Group Limited, 1996.

27. A. Cottrell, “**An Introduction to Metallurgy**”, Bath press, Avon, 2nd ed., 1985.
28. ASM, Handbook, “**Corrosion**”, Vo.13, 2003.
29. R.A.Higgin, “**Engineering Metallurgy**”, part 1, Applied Physical Metallurgy, 4th edition, London, 1973 .
30. S.L.Kakani and A.Kakani, “**Material Science**”, New Age International (P) Ltd., 2004.
31. Van Vlack, L.H., “**Materials Science for Engineers**”, Addison-Weseley Pub. Co. Inc., 1970.
32. V.Raghavan, “**Materials Science and Engineering**”, Prentice-Hall of India, 5th ed., 2005 .
33. J.M.West, “**Basic Corrosion And Oxidation**”, 2nd ed., 1986 .
34. Khalid Waleed Hameed, “**CATHODIC PROTECTION OF LOW CARBON STEEL IN SEAWATER**”, Ph.D. Thesis, College of Engineering, University of Baghdad, April, 2006 .
35. Edmonton, Alberta, “**Corrosion Control**”, Canada, 1998.
36. M.H.Hafiz, “**Modeling Of Pipeline Corrosion Control By Cathodic Protection**”, Ph.D. Thesis, Department of Production and Metallurgy Engineering of the University of Technology, September, 2006.
37. كاظم عباس الموسوي، “التآكل”، منشورات ELGA، فالينا-مالطا، (2000).
E-mail: elgapu @dreamVol.ney.mt
38. Sieko and Plane، “الكيمياء”، ترجمة د. عصام جرجيس، د. وسام إبراهيم، د. بنان أحمد، جامعة الموصل، 1982.
39. د. جلال محمد صالح، “الكيمياء الكهربائية”، كلية العلوم-جامعة بغداد، 1977 .
40. “**A Text Book of Physical Chemistry**”, K.K.Sharma and L.K.Sharma،
ترجمة د. صبحي خميس علوان، الانسة. ناهدة سعيد حمودي، جامعة الموصل، 1983.
41. Maurice J.Webb, “**Mechanical Technician’s Handbook**”, Victanlic Company of America, 1983.

42. M.Benballa, L.Nils, M.Sarret and C.Muller,“ **Zinc-nickel codeposition in ammonium baths**”, p (55-61), 2000.
43. Manida Teeratananon,“ **Current Distribution Analysis of Electroplating Reactors and Mathematical Modeling of the Electroplated Zinc-Nickel Alloy**”, Ph.D.Thesis, Chulalongkorn University, Chemical Technology, 2004.
44. ASM, Handbook,“ **Alloy Phase Diagrams**”, Vo.3, 1992.
45. T.Ohtsuka and A.Komori,“ **Study of initial layer formation of Zn-Ni alloy electrodeposition by in situ ellipsometry**”, Electrochemical Acta., Vol.43, No.21-22, p (3269-3276), 1998. Stimulates, A. Brenner, **Electrodeposition of Alloys**. Vol. 1 and 2. Academic Press, 1963.
46. T.Ohtsuka,“ **Ellipsometric Study of the initial layer formation of the preferential Zn deposition in Zn-Ni electroplating**”,Nagoy Institute of Technology,Japan,ISIJ International,Vol.35,No.7,p(892-899),1995 .
47. On the web:“<http://www.iop.org/EJ/abstract/09574484/14/1/001>”.
48. J.H.Marburger,“ **The National Nanotechnology Initiative**”, Research and Development Leading to a Revolution in Technology and Industry, 2008.
49. B.Karn,“ **Nanotechnology and the Environment**”, 2003.
50. M. S. El Naschie,“**Nanotechnology for the developing world**”, 2006.
51. S.Patel,“ **Nanotechnology Vs Microtechnology**”, MSNT-504, 2007.
52. Zhong Lin Wang,“ **Characterization of Nanophase Materials**”, part1 Technical Approaches, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
53. A.Patanaika,R.D.Anandjiwalaa,R.S.Rengasamyc,A.Ghoshd and H.Pale,“**Nanotechnology in fibrous materials-a new perspective**”,Textile progress,Vol.39,No.2,p(67-120),June 2007 .

54. J.K.Ahmad,“ Surface preparation for finishing industry”, College of Engineering-Material Engineering department, 2008.
55. Trans. Electrochem. Soc., vol. 84, p. 363, 1943. Stimulates, W.Blum and G.B.Hogaboom“**Principles Electroplating and Electroforming (Electrotyping)**”,3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York , 1949 .
56. A.Weymcersch, L.Renard, J.J.Conrear, R.Winand, M.Jorda and C.Pellet, “**High-Current-Density Electroplating of Zinc-Nickel and Zinc-Iron alloys**”,Plating and surface finishing(68-73),1988 .
57. M.R. Lambert and R.G. Hart ,“**Corrosion Resistance of 0-15% Ni-Zn Alloy Electroplated Coatings**”, Homer Research Labs, Bethlehem Steel Corp,1986.
On the web:“<http://www.Sae.org/technical/papers/860266>”.
58. A.Voevodin, J.O’Neill, J.Zabinski,“ **Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications**”, surface and coatings technology, p (36-45), 1999. Stimulates, R.H. Graham, SR-71 Revealed, Motorbooks Int, Osceda, WI, USA, and 1997.224pp.
On the web: “www.elsevier.nl/locate/surfcoat”.
59. A.Durairajan, B.S.Haran, R.E.White, and B.N.Popov,“**Development of a New Electrodeposition Process for Plating of Zn-Ni-X(X=Cd, P) Alloys**”,P(1781-1786), 2000 . Stimulates, Z.Zhou and T.J.O.Keefe, surf. Coat. Technol., 96,191(1997).
60. P.Ganesan, S.P.Kumaraguru, B.N.Popov,“**Development of Zn-Ni-Cd coatings by pulse electrodeposition process**”, p (3658-3669),2006 . Stimulates, Anand Durairajan, Bala S.Haran Ralph E.White, Branko N.Popov, and J.Electrochem. Soc.147 (2000) 1781.

61. V.Ravindran and V.S.Muralidharan,“**Characterization of zinc-nickel alloy electrodeposits obtained from sulphamate bath containing substituted aldehydes**”,Indian Academy of Sciences, Vo.29,No.3, P(293-301),2006 . Stimulates, Ravindran Visalakshi and Muralidharan VS 2003 J. Sci. Ind. Res.**62**718.
62. C.Gheorghies, G.Carac, I.V.Stasi,“**Preparation and structural characterization of nickel/alumina nano-particles composite coatings**”, Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials Vo.8, No.3,p(1234-1237),2006 . Stimulates, Hitz, C., Lasia, A.: Expermental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, Journal of electroanalytical Chemistry, **500**, (2001), 213.
63. M.A.AL-Mahdy,“ **Development of electroplating (Zn-Ni) alloy**”, Ph.D. Thesis, department of Materials-University of Babylon, 2007.
64. S.Shivakumara, U.Manohar, Y.A.Naik and T.V.Venkatesha,“ **Influence of additives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath**”, Indian Academy of Sciences, Vo.30, No.5, P (455-462), 2007. Stimulates, Bajat J B, Kacarevic-Popovic Z, Miskovic-Stankovic V B and Maksimovic M D 2000 *Prog. Org. Coat.* **39** 127.
65. A.Everett,“ **Materials**”, Mitchell's Building Construction, London, 1972.
66. B.D.Craig,“ **Handbook of Corrosion Data**”, ASM International, 1989.
67. G.S.Brady, H.R.Claner and J.A.Vaccari,“ **Materials handbook**”, McGraw- Hill Handbooks,15th ed.,2001 .
68. PetchN.J.,“ **The Cleavage Strength of Polycrystals**”,J.Iron Steel Inst., Vol.174,p(25-28),1953 .
69. C.A.Keyser,“ **Materials Science In Engineering**”,4th ed.,USA,1986 .