



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة بابل / كلية الهندسة

# الإكساء بالغمر

رسالة تقدم بها

المهندس زهير طالب خليف الطائي

إلى قسم هندسة المواد في كلية الهندسة/ جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة

الماجستير علوم في هندسة المواد

بإشراف

الدكتور

تحسين علي حسين الحطاب

الدكتور

جليل كريم أحمد الخفاجي

شباط 2005 م

محرم 1426 هـ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

يَرْفَعِ اللّٰهُ الَّذِیْنَ اٰمَنُوْا مِنْكُمْ وَالَّذِیْنَ اٰتَوْا  
الْعِلْمَ دَرَجٰتٍ وَّاللّٰهُ بِمَا تَعْمَلُوْنَ خَبِیْرٌ

صدق الله العلي العظيم

سورة المجادلة، الآية (11)

إقرار المشرفين

نشهد أن إعداد الرسالة ( الأكساء بالغمر ) والتي قدمها الطالب زهير طالب خليف قد جرى تحت إشرافنا في جامعة بابل – كلية الهندسة ، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في هندسة المواد.

المشرف

الدكتور: تحسين علي حسين

المشرف

الدكتور : جليل كريم احمد

الإهداء

إلى مروح أبي الطاهرة ...

إلى من أعانوني من بعد الله في اجتياز الصعاب ... عائلتي

إلى الذين أحببهم في الله. فما أعطوني غير الحب والاعتزاز....

زهين

# شكر وتقدير

إذا حق لي أن اشكر عوناً فأنا هو الله الذي أعانني على إنهاء هذه الدراسة .  
فالحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على اشرف الأنبياء والمرسلين أبي القاسم  
محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين.

ثم أتقدم بوافر الشكر وعميق الامتنان إلى أستاذي الفاضل الأستاذ الدكتور  
جليل كريم احمد والدكتور تحسين على حسين لما أبدياه من جهد قيم ورعاية علمية  
طوال فترة الدراسة، فلهما مني كل التقدير والامتنان. كما أتوجه بشكري إلى رئاسة  
جامعة بابل وعمادة كلية الهندسة قسم هندسة المواد على منحي فرصة إكمال الدراسة.  
ولا يفوتني أن أتقدم بالشكر إلي منتسبي مختبر المعادن ومختبر المواد اللامعدنية  
في قسم هندسة المواد والمكتبة المركزية في جامعة بابل والجامعة التكنولوجية، لتقديمهم  
تسهيلات في إنجاز هذا البحث.

ومن واجب العرفان بالجميل يسرني أن أتقدم بفائق الشكر والتقدير إلى كافة  
منتسبي الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين لتعاونهم التام معي. كما أتوجه  
بالشكر إلى كل من ساهم في إظهار هذا البحث، والله ولي التوفيق .

## الخلاصة

تتناول هذه الدراسة عملية الأكسدة بالغمر (Immersion Coating) والعوامل المؤثرة في هذه العملية من درجة حرارة محلول الغمر, زمن الغمر, تأثير الهواء المذاب داخل المحلول وأضافة بعض المواد الكيميائية للتسريع او التقليل من عملية الترسيب.

تمت الدراسة باستخدام المعادن والسبائك الاتية (فولاذ كربوني C 0.32-0.4%, سبيكة الالمنيوم G<sub>3</sub>/5052, معدن الخارصين, ومعدن النيكل ) , كمواد أساس لترسيب النحاس عليها من المحاليل المائية للنحاس , ترسيب الخارصين على سطح سبيكة الالمنيوم G<sub>3</sub>/5052. جرت عملية الغمر في درجات حرارية مختلفة (0-60°C) مع ثبوت الفترة الزمنية لعملية الغمر, كذلك تم دراسة عملية الغمر عند درجة حرارة ثابتة وفترات زمنية مختلفة. واطهرت النتائج زيادة خطيه في وزن النحاس المترسب على سطح الفولاذ الكربوني مع زيادة درجة الحرارة , بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس . العلاقة الخطيه لاتظهر في حالة ترسيب النحاس على سطح الفولاذ الكربوني عند اضافة حامض الكبريتيك الى محلول الغمر ( كبريتات النحاس ) , كذلك فإن عملية الترسيب في هذه الحالة تكون اعلى من الحالة الاولى تحت نفس الظروف . وذلك بسبب مهاجمة الحامض لسطح الفولاذ الكربوني بعد عملية الغمر .

أضافة محلول الامونيا ( NH<sub>4</sub>OH ) الى محلول الغمر ( كبريتات النحاس ) عمل على اعاقه عملية الترسيب , وذلك بسبب تكون المركب المعقد الذي عمل على اعاقه عملية الترسيب . لم تحصل عملية ترسيب للنحاس على سطح سبيكة الالمنيوم بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس , وذلك بسبب سهولة تكون أوكسيد الالمنيوم والذي يعمل على اعاقه عملية الترسيب . لكن اضافة كلوريد الالمنيوم الى محلول الغمر عمل على تحطيم طبقة الاوكسيد هذه نتيجة لتكوين حامض الهيدروكلوريك , والذي تكون نتيجة لتفاعل كلوريد الالمنيوم مع الماء الموجود في محلول الغمر مما يسهل من عملية الترسيب .

كذلك تم دراسة تأثير الهواء المذاب داخل المحلول في عملية الأكسدة بالغمر. واستخدمت محلول غمر حاو على الهواء المذاب ومحلول غمر خال من الهواء المذاب من اجل ترسيب النحاس على سطح سبيكة الالمنيوم . لقد اظهرت النتائج أن الهواء المذاب يعيق عملية الترسيب , وذلك نتيجة لتكوين أوكسيد الالمنيوم .

كما تناول البحث دراسة امكانية الاكساء من محاليل غير المائية, تم استخدام كحول الميثانول النقي (CH<sub>3</sub>OH), في تحضير محلول الغمر اللامائي , الذي يتكون من كبريتات النحاس بتركيز

(  $10^{-3}$  Mol/L ~ ) , وقد اظهرت النتائج عدم حصول عملية ترسيب للنحاس على سطح سبيكة الالمنيوم بعد عملية الغمر كما أيد ذلك الفحص بتقنية حيود الاشعة السينية X-Ray. لم تحصل عملية الترسيب بسبب عدم تأين كبريتات النحاس في الكحول المثلي .

لقد اجريت قياسات واختبارات عدة لتقويم النتائج , وشملت, قياس وزن المعدن المترسب, معدل الترسيب, قياس سمك طبقة الاكساء, اختبار التآكل الكيميائي بالغمر البسيط, قياس الصدمة الحرارية, اختبار حيود الاشعة السينية (X-Ray), اختبار المسامية الظاهرية, اختبار الكثافة الظاهرية, قياس المقاومة الكهربائية, والفحص المجهرى.

المفهرس	
الصفحة	الموضوع
	<b>الفصل الأول: المقدمة الدراسات و البحوث السابقة</b>
1	1-1 المقدمة
4	1-1-1 المعاملات السطحية
5	2-1-1 الاكساء الغطائي
7	2-1 استخدامات الطلاء بالغمر (الإحلال)
9	3-1 الدراسات و البحوث السابقة
12	4-1 هدف البحث
	<b>الفصل الثاني: الجزء النظري</b>
13	1-2 الإكساء بالغمر (الإحلال)
15	2-2 آلية الإكساء بالغمر (الإحلال)
16	3-2 العوامل المسيطرة على عملية الاكساء بالغمر
16	1-3-2 الديناميكية الحرارية
17	2-3-2 انتقال الكتله الهيدروداينمك
17	3-3-2 حركية التفاعلات الكيميائية الكهربائية
21	4-2 جهد القطب القياسي
24	5-2 انتقال الايونات في المحاليل
26	6-2 المركبات المعقدة
29	7-2 التاكسد ونمو طبقة الاوكسيد
30	8-2 خواص الاغشية
30	1-8-2 الكثافة
31	2-8-2 المسامية
32	3-8-2 الالتصاقية
33	4-8-2 تاكل الاغشية
	<b>الفصل الثالث: اتلجزء العملي</b>
36	1-3 المقدمة

37	2-3 المواد المستخدمة
39	3-3 تحضير سطوح العينات
40	1-3.3 التنظيف بالمحلول القاعدي
40	2-3.3 التنظيف بالمحلول الحامضي
41	4-3 الأجهزة المستخدمة في عملية الغمر
43	5-3 المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة.
44	6-3 عملية الأكسدة بالغمر
44	1-6-3 الفولاذ الكربوني (C % 0.4 - 0.32)
44	1-1-6-3 الغمر بكبريتات النحاس
44	2-1-6-3 الغمر بكبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك المركز.
45	2-6-3 سبيكة الألمنيوم 5052/3G
45	1-2-6-3 الغمر بكبريتات النحاس .
45	2-2-6-3 الغمر بكبريتات النحاس مع حامض الهيدروكلوريك (HCl)
46	3-2-6-3 الغمر بكبريتات النحاس مع كلوريد الألمنيوم (AlCl <sub>3</sub> ) .
46	4-2-6-3 الغمر بكبريتات الخارصين.
46	5-2-6-3 الغمر بكبريتات النحاس مع هيدروكسيد الصوديوم
47	3-6-3 معدن الخارصين
47	1-3-6-3 الغمر بكبريتات النحاس
47	4-6-3 معدن النيكل
47	1-4-6-3 الغمر بكبريتات النحاس
47	2-4-6-3 الغمر بكبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك المركز.
47	3-4-6-3 الغمر بكبريتات النحاس مع هيدروكسيد الامونيا.
48	7-3 دراسة تأثير الزمن على عملية الأكسدة بالغمر .
48	1-7-3 الفولاذ الكربوني (C % 0.4 - 0.32)
49	2-7-3 سبيكة الألمنيوم (5052/3G) .
49	8-3 دراسة تأثير تكوين المركبات المعقدة على عملية الأكسدة بالغمر .
50	9-3 دراسة تأثير الهواء المذاب على عملية الأكسدة بالغمر.
51	10-3 عملية الأكسدة بالغمر من محاليل غير مائية
52	11-3 القياسات والاختبارات
52	1-11-3 أيجاد وزن المعدن المترسب ومعدل الترسيب
55	2-11-3 قياس سمك طبقة الأكسدة
55	3-11-3 اختبار التآكل
55	طريقة الغمر البسيط
56	4-11-3 فحص حيود الأشعة السينية.
57	5-11-3 اختبار الصدمة الحرارية
57	6-11-3 اختبار المسامية والكثافة.
58	7-11-3 اختبار المقاومة الكهربائية.
59	8-11-3 طوبوغرافية السطح
	<b>الفصل الرابع: النتائج و المناقشة</b>
60	1-4 دراسة الأكسدة بالغمر ( الإحلال ) من محاليل مائية
60	1-1-4 الفولاذ الكربوني (C % 0.4 - 0.32)

60	1-1-1-4- الغمر بكبريتات النحاس.
61	2-1-1-4- الغمر بكبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك.
63	2-1-4- سبيكة الألمنيوم $G_3 / 5052$ .
63	2-2-1-4- الغمر بكبريتات النحاس مع كلوريد الألمنيوم $(Cl Al_3)$ .
65	3-2-1-4- الغمر بكبريتات الخارصين مع هيدروكسيد الصوديوم.
66	1-4- معدن الخارصين .
67	2-4- تأثير الزمن على عملية الأكسدة بالغمر
67	1-2-4- الفولاذ الكربوني (C % 0.4 - 0.32)
68	2-2-4- سبيكة الألمنيوم $G_3 / 5052$ .
70	3-4- تأثير درجة الحرارة في معدل الترسيب .
71	4-4- تأثير الزمن في معدل الترسيب .
72	5-4- قياس سمك طبقة الأكسدة
74	6-4- اختبار التآكل
74	1-6-4- المحلول الحامضي
75	2-6-4- المحلول الملحي.
76	7-4- اختبار الصدمة الحرارية.
77	8-4- اختبار المسامية الظاهرية والكثافة الظاهرية.
79	9-4- اختبار المقاومة الكهربائية.
80	10-4- طوبغرافية السطح
<b>الفصل الخامس: الاستنتاجات و التوصيات</b>	
85	1-5- الاستنتاجات.
86	2-5- التوصيات.
87	المصادر.

### قائمة الرموز والمختصرات

الرموز	المعنى	الوحدات
$\Delta G$	التغير في طاقة كبس	$Kj / mol$
n	عدد الإلكترونات المشتركة في التفاعل	$Kj / mol$
F	ثابت فراداي	Coul
$E_{erd}^o$	الجهد القياسي للمعدن المختزل	Volt
$E_{oxd}^o$	الجهد القياسي للمعدن المتأكسد	Volt
$\Delta G^o$	التغير في طاقة كبس القياسي	$Kj / mol$

-	الشحنة على الأيون	Z
g	كتلة الأوكسيد	$M_o$
$g / cm^3$	كثافة الأوكسيد	$\rho_o$
$cm^3$	حجم الأوكسيد	$V_o$
$cm^3$	حجم المعدن	$V_m$
$g / cm^3$	كثافة المعدن	$\rho_m$
g	كتلة المعدن	$M_m$
-	نسبة بيلنك وبدورث	PBR
$j / molK$	ثابت الغازات	R
-	ثابت التوازن	$Q_R$
$mol / l$	فعالية المعدن الصلب	$a_{m(s)}$
$mol / l$	فعالية أيونات المعدن في المحلول	$a_{m(s)}^{n+}$
$mol / l$	فعالية أيون الفلز في السبيكة	$a_m^{n+}$
$mol / l$	فعالية الفلز في السبيكة	$a_m$
$m^2 / Sec$	ثابت الانتشار	D
$mol / m^3$	تركيز الصنف أو النوع	$C_j$
-	سرعة المحلول	U
$mol / m.sec$	التدفق للأيونات	J
$Volt / m$	انحدار الجهد	$\nabla\Phi$
-	الأيون المعقد ذو الشحنة p	$X^{-p}$
-	عدد المجاميع المتناسقة بين الفلز والأيون المعقد	q
$g / cm^3$	الكثافة الظاهرية	$\rho_a$
$cm^3$	الحجم الفعلي للغشاء	$V_a$
$g / cm^3$	الكثافة الحقيقية	$\rho_t$
-	عدد المسامات المفتوحة	P
$\mu m$	سمك الغشاء	d
-	كميات ثابتة	b, m
g	الوزن المكافئ للعنصر	N
g	الوزن الذري	M

g	وزن المعدن المترسب فعلياً	$W_a$
-	الأس الهيدروجيني	PH
$A^\circ$	الطول الموجي	$\lambda$
Degree	زاوية السقوط	$\theta$
g	الوزن الجاف	<b>D</b>
g	الوزن أثناء الغمر	<b>S</b>
g	وزن التشبييع	<b>W</b>
$cm^3$	الحجم الخارجي للنموذج	<b>V</b>
$cm^3$	حجم المسامات المفتوحة	$V_{po}$
-	اثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك	EDTA

## قرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة قد أطلعنا على الرسالة الموسومة (( الأكساء بالغمر)) المقدمة من قبل الطالب " زهير طالب خليف الطائي" وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وفيما له علاقة بها ورأينا أنها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير علوم في هندسة المواد.

التوقيع :  
الاسم: استاذ مساعد  
قاسم حسن كاظم  
عضوا  
التاريخ: / / 2005

التوقيع :  
الاسم: استاذ مساعد  
فاضل محمد حسون  
رئيسا  
التاريخ: / / 2005

التوقيع :  
الاسم: استاذ مساعد  
علي حسين عتيوي  
عضوا  
التاريخ: / / 2005

التوقيع :  
الاسم: رئيس باحثين  
جليل كريم احمد  
مشرفاً  
التاريخ: / / 2005

التوقيع :  
الاسم: استاذ مساعد  
تحسين علي حسين  
مشرفاً  
التاريخ: / / 2005

مصادقة رئيس قسم هندسة المواد  
أ.د. عبد الواحد كاظم راجح  
/ / 2005

مصادقة عميد كلية الهندسة  
أ.م.د. هارون عبد الكاظم شهد  
/ / 2005

## 1-1 المقدمة Introduction

أن تطبيقات أغشية المعادن اليوم تغطي مجالات علمية وصناعية مهمة لما تمتلكه من كفاءة في تهيئة سطوح لا تختلف عن مواصفات المعدن الأساس الذي رسبت عليه فحسب بل وحتى عن مواصفات نفس المواد المصنعة بتقنيات أخرى فتكسيبها صفات تجعلها أكثر ملائمة للتطبيقات العملية<sup>(1)</sup>.

ويعد الأكساء بالغمر (Immersion Coating) أحد الطرائق المستخدمة للحصول على تغطيات وأغشية معدنية رقيقة، حيث يتضمن ترسيب معدن التغطية على سطح المعدن الأساس والذي يستهلك في أثناء عملية الغمر لتوفير الإلكترونات اللازمة للاختزال أيونات معدن الأكساء أو التغطية، إن عملية استهلاك المعدن قد تتخذ عدداً من الأشكال لعل أحدها أن يتأكسد المعدن الأساس ليوفر الإلكترونات اللازمة لعملية الأكساء أو أن يهاجم من قبل محلول الأكساء ويحرر الإلكترونات اللازمة لحصول عملية الأكساء أو التغطية<sup>(2,3)</sup>.

تشمل هندسة الأسطح مجموعة العمليات المعقدة التي يتم فيها التحوير المتعمد لأسطح الأجزاء الهندسية بهدف تحسين أدائها في أثناء الخدمة وزيادة عمر الخدمة لها أو تحسين مظهرها أو زيادة اقتصاديتها في الإنتاج ويتم ذلك عن طريق الحصول على خواص سطحية تختلف عن خواص الكتلة في الداخل لغرض التقليل من التأثيرات التي تبدأ غالباً من السطح الخارجي، وتؤدي إلى حصول الفشل الهندسي للجزء<sup>(6,7)</sup>، وبصورة عامة يمكن تقسيم عمليات هندسة الأسطح إلى قسمين رئيسيين هما<sup>(8)</sup>.

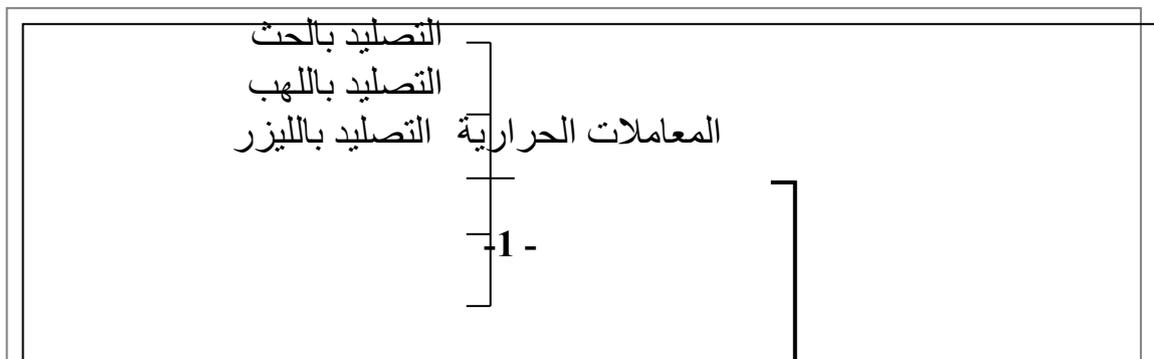
• عمليات تحضير الأسطح وتتضمن تنظيف وتحضير أسطح الأجزاء.

• المعاملات السطحية التي يتم من خلالها إعطاء المادة الخواص المطلوبة.

وهناك عدة طرائق لمعاملة أسطح المواد الهندسية لتعزيز الخواص المختلفة وتنقسم إلى قسمين رئيسيين هما المعاملات السطحية بدون زيادة واضحة في السمك والأكساء أو التغطية بزيادة في السمك<sup>(6)</sup>.

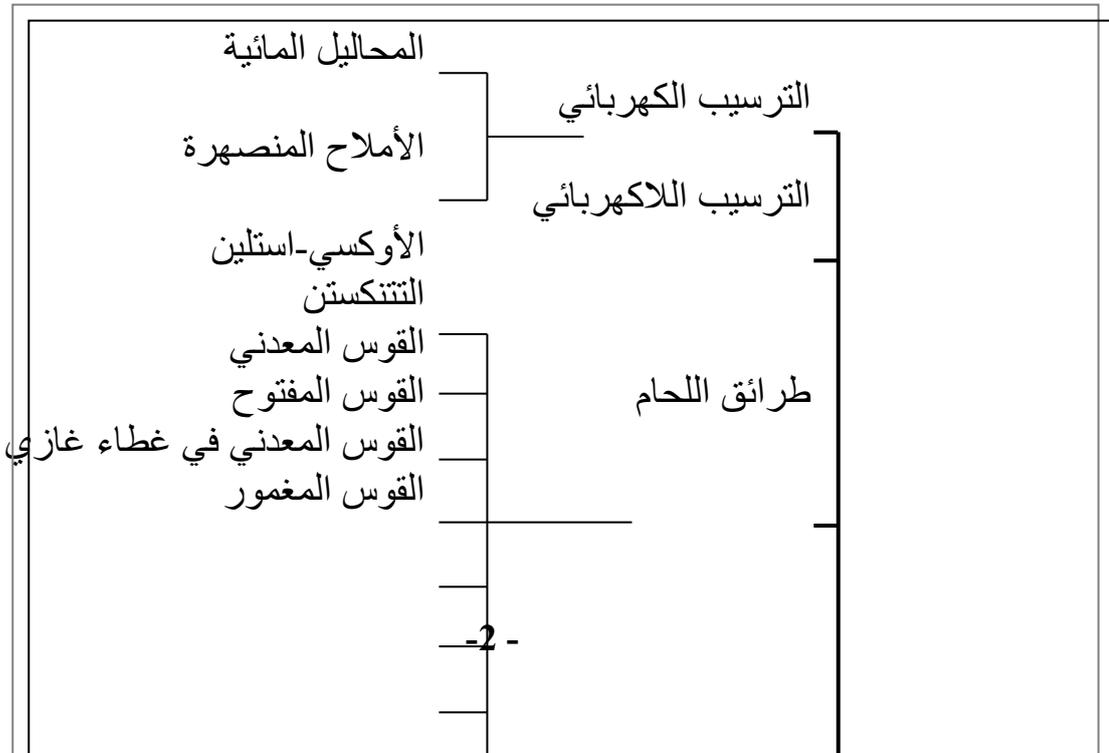
ويوضح الشكل (1-1) بعض المعاملات السطحية في حين يوضح الشكل (2-1) بعض طرائق الأكساء أَلْغَطَائِي<sup>(6)</sup>.

الشكل (1-1): بعض المعاملات السطحية<sup>(6)</sup>.





الشكل (2-1): بعض طرائق الأكساء الغطائي<sup>(6)</sup>.



الخبث الكهربائي	طرائق الأكسدة الغطائي
قوس البلازما	
المسحوق	
اللهب	
السلك	
القوس الكهربائي	الرش الحراري
البلازما	
التفجير	الترسيب الكيماوي للبخار
التبخير الحراري	
النفث الأيوني	الترسيب الفيزيائي للبخار
التغطية الأيونية	
الغرس الأيوني	
	التصفيح الميكانيكي

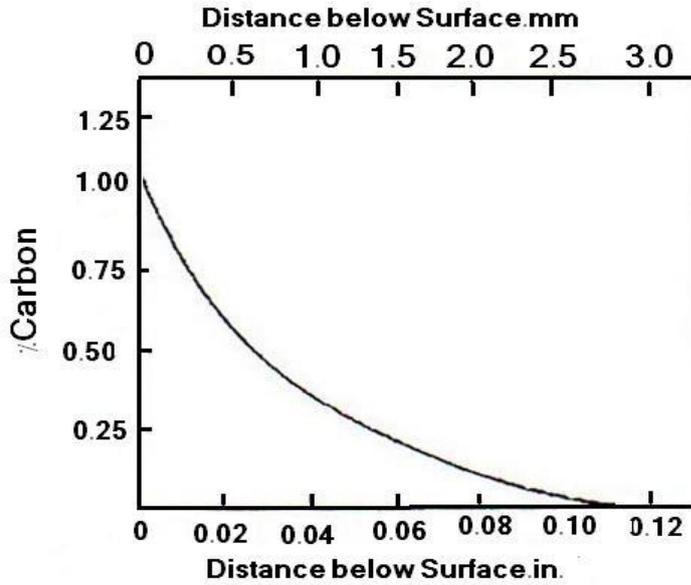
### 1-1-1 المعاملات السطحية Surface Treatment .

تتضمن المعاملات السطحية تحويل التركيب الكيماوي أو بدونه وبالنتيجة تغيير خواص السطح الخارجي في عدد من العمليات أو المعاملات وبدون إضافة كتلة تقريباً أهمها (7,6) .

1. العمليات الميكانيكية مثل القصف بكرينات الفولاذ (Shot Peening) والتي يصلد فيها السطح انفعالياً .
  2. المعاملة الحرارية للسطح مثل الانصهار والتسخين بالليزر أو التسخين بالحزمة الإلكترونية
  3. (Electron beam) , والتي يتم فيها تصليد السطح عن طريق التقسية الذاتية. المعاملات الكيماوية مثل التتميش والأكسدة ويحدث فيها إزالة للمادة أو تغيير التركيب الكيماوي عن طريق التفاعلات الكيماوية .
  4. الغرس الأيوني (Ion Implantation) التي يتم فيها تحويل تركيب السطح عن طريق تعجيل أيونات بطاقة عالية ودفعها باتجاه الطبقات السطحية.
  5. المعاملات الأنتشارية أو الأكسدة الأنتشاري الذي يستخدم لتحويل كيميائية الطبقة السطحية للسبائك في عدة عمليات منها الكربنة والنترده والكربونترده والكرمنه والبورده في هذه العمليات ينتشر أحد العناصر (B,Cr,C,N) من السطح إلى كتلة المادة الأساس (9) حيث يتكون الأكسدة بالدرجة الأساس داخل المادة الأساس وليس فوقها أي بدون حصول زيادة واضحة في السمك .
- يكون الهدف من هذه العمليات عادة هو زيادة الصلادة ومقاومة البلى علاوة على تحسين مقاومة التآكل الكيماوي ومقاومة الأكسدة في درجات الحرارة

العالية. يتضمن القسم الأكبر من الأكسدة الانتشاري تشبيح الطبقة السطحية للجزء بذرات المادة الخارجية (عادة العنصر) مع احتفاظ السطح بنسبة كبيرة من المادة الأساس .

يوضح الشكل (3-1) التوزيع النموذجي للتركيب الكيماوي للعناصر المضافة كدالة للعمق تحت السطح للمعدن الذي تم طلاؤه . يتميز السطح المشبع انتشاريا بان العناصر المنتشرة لها اكبر نسبة مئوية على السطح وتتناقص بشكل حاد مع زيادة البعد عن السطح (10).



المعدن الذي

الشكل (3-1)

### 2-1-1 الإحصاء العصبي Overly Coating

تشمل كافة طرائق الأكسدة التي تؤدي إلى حصول طبقة أكسدة غطائي على السطح . أن الأكسدة هو ترسيب ( اختزال كهرو كيميائي) لأيونات معدن التغطية من المحلول (11). حيث أن المعادن من الممكن أن تتواجد على شكل أيونات في محاليلها ، هذه الأيونات الموجودة من الممكن أن تختزل بواسطة الطرائق الكيميائية (Chemical Methods) أو الطرائق الكهرو كيميائية (Electro Chemical Methods), إلى ذرات المعدن (12) .

هنالك ثلاث تقنيات غير حرارية مهمة في عملية الأكسدة بالمعادن وهي:

- الأكسدة الكهربائي (Electro Coating) .
- الأكسدة اللاكهربائي (Electro less Coating).

• الأكساء بالغمر (Immersion Coating).

وجميع الطرائق الثلاث أعلاه تتضمن تحويل أيونات المعدن الموجودة في المحلول إلى ذرات المعدن على السطح، الفرق بين الطرق المذكورة أعلاه هو الآلية التي يتم فيها اختزال أيونات المعدن إلى المعدن حيث في عملية الأكساء الكهربائي يتم استخدام دائرة كهر بائية (Electrical-Circuit) من أجل اختزال (ترسيب) أيونات المعدن، في حين في عملية الأكساء اللاكهربائي يتم استخدام الاختزال الكيميائي (Chemical Reduction) ، لاختزال أيونات المعدن، أما في عملية الأكساء بالغمر فإن أيونات المعدن تختزل من المحلول بواسطة حصول أكسدة في المعدن الأساس حيث أن المعدن الأساس سوف يحل محل معدن الأكساء في المحلول أي ان الآلية ستكون الإحلال (Displacement). كذلك من الفروقات الأخرى بين الطرائق المذكورة أعلاه هي الخواص التي تتميز بها طبقة الأكساء أو الأكساء الناتجة من عملية الأكساء (11).

إن الأكساء بالإحلال (Displacement Coating) هو أحد طرائق الأكساء بالغمر حيث يتضمن ترسيب معدن التغطية على سطح المعدن الأساس من خلال المحلول الذي يحتوي على معدن التغطية أحد المعادن وهو المعدن الأساس سوف يحل محل معدن التغطية في المحلول أي أن المعدن الأكثر فعالية (More active) سوف يحل محل المعدن الأقل فعالية (Less active) في محلوله<sup>(4)</sup>. ويعدّ تفاعل الإحلال من تفاعلات الأكسدة والاختزال (Oxidation-Reduction Reaction) المهمة، التي تتضمن تفاعل عنصر مع مركب حيث يدخل العنصر في تركيب المركب في حين يتحرر العنصر الآخر الموجود ضمن المركب لذلك يطلق عليه بتفاعل الإحلال أو الاستبدال (Displacement Reaction) لأنه يتضمن استبدال عنصر بعنصر آخر، والشكل العام لتفاعل الاستبدال أو الإحلال هو<sup>(5)</sup>



حيث إن A, B عناصر معدنية أو هيدروجين و C عنصر غير معدني. ومن الممكن مرتباً المعادن والهيدروجين في سلسلة تسمى سلسلة الإحلال (Displacement Series) والتي يكون فيها المعدن مرتب بحيث يستطيع أن يحل محل المعدن الذي يليه من المحاليل المائية لأي ملح من أملاح المعدن. ومن الأمثلة على هذه السلسلة هي سلسلة الإحلال التالية والتي تحتوي على عدد من المعادن المهمة<sup>(5)</sup>

(... > Ca > Na > Al > Zn > Fe > Sn > Pb > (H) > Cu > Hg > Ag > Au > ...).

يلاحظ من خلال السلسلة أن الكالسيوم يمكن أن يحل محل أي من العناصر التي تليه ضمن السلسلة في حين أن الذهب لا يمكنه أن يحل محل أي من العناصر ضمن السلسلة، أي لا يمكنه تحرير أي عنصر من عناصر السلسلة، ولكن يمكن تحريره من قبل جميع عناصر سلسلة الإحلال، و يلاحظ من خلال السلسلة أن العناصر التي تسبق الهيدروجين ضمن سلسلة الإحلال، تكون قادرة على تحرير الهيدروجين من المحاليل الحامضية. كذلك فإن الهيدروجين لا يمكن تحريره من قبل المعادن التي تليه ضمن سلسلة الإحلال. وتكمن أهمية دراسة الأكسء بالغمر (Immersion Coating) في التطبيقات المتنوعة لما له من مميزات تجعله كثير الاستخدام في الفترة الأخيرة ولعل أبرزها، قلة الكلفة وسهولة الاستخدام.

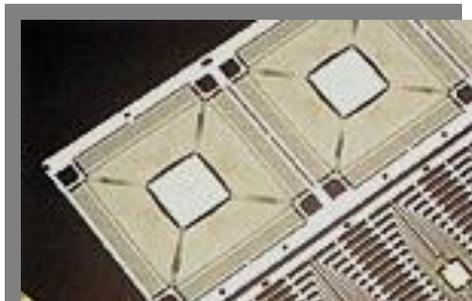
## 2-1 استخدامات الأكسء بالغمر (الإحلال) Immersion (displacement) Coating Uses

لقد ظهرت في الفترة الأخيرة استخدامات عديدة لعملية الأكسء بالغمر ولعل الذي ساعد على ذلك هو الصفات الأساسية لهذه العملية، لعل أبرزها قلة الكلفة، سهولة الاستخدام وإمكانية الحصول على معادن نقية في عملية الترسيب. على الرغم من وجود بعض المساوئ في هذه الطريقة ولعل أهمها الالتصاقية الضعيفة في بعض الحالات، كذلك فإن المعدن الأساس يكون في حالة تحلل مستمر لحين توقف عملية الأكسء وكذلك فإن سمك الطبقة يكون محدداً والسبب في ذلك يعود لأن عملية الأكسء تتوقف حالما يغطي جميع السطح بمعدن التغطية (4). ويمكن استخدام الأكسء بالغمر في عدد من التطبيقات منها .

1. يستخدم لتغطية وطلاء الأسطح الصعبة مثل الأسطح الداخلية للأنايبب والأسطوانات والتي يصعب طلاؤها بطرائق الأكسء التقليدية . والشكل (1-4) يوضح بعض الأجزاء التي تم طلاؤها بطريقة الغمر (الإحلال) (4) .



الشكل (1-4) 2. يستخدم لتغطية بعض زيادة التوصيلة الكهربائيه لأغراض النحاس ومن الامتله على ذلك الأجزاء الدقيقة في الأجهزة والحاسبات الإلكترونية . والشكل (1-5) يوضح بعض الأجزاء التي تم طلاؤها بطريقة الأكسء بالغمر (الإحلال) (4) .



- الشكل (1-5): بعض الأجزاء المطلية بطريقة الأكسء بالغمر (الإحلال) (4).
3. يستخدم كمرحلة أولية أو أساس لعمليات الأكسء الأخرى مثل الأكسء اللاكهربائي (Electroless) مثل ترسيب الذهب على النيكل حيث يكون الذهب في هذه الحالة أساس لعمليات الأكسء اللاكهربائي للنيكل وكذلك يمكن استخدامه لتهيئة النيكل للحام المعادن بالقصدير (Au/Ni (Solderable) (11).
4. يستخدم لتغطية واكسء بعض الأجزاء الهندسية المصنوعة من الفولاذ وكذلك يستخدم لطلاء بعض الأجزاء الميكانيكية التي يصعب اكساؤها بطرائق الأكسء التقليدية والشكل (1-6) يوضح بعض الأجزاء الهندسية والميكانيكية المطلية بهذه الطريقة (4).



- الشكل (1-6) بعض الأجزاء المطلية بطريقة الغمر (4).
5. يستخدم لتهيئة المعادن للحام بالقصدير (Solder applicator) كما هو الحال في ترسيب القصدير على النحاس (2) Sn/Cu.
6. يستخدم للطلاء على البلاستيك والمواد غير الموصلة للكهربائية (12).
7. استخلاص المعادن الثمينة وذات التراكيز القليلة من محاليلها.
8. الحصول على عوامل مساعدة للصناعة مثل المزيج نحاس - خارصين (13).
- 3-1 دراسات والبحوث السابقة:**

ظهرت في السنوات الأخيرة عدد من البحوث والدراسات في موضوع الطلاء بالغمر (Immersion coating) وهذه نبذة مختصرة عن بعض هذه البحوث والدراسات .

في عام 1984 قام الباحث جليل كريم احمد باستخدام طريقة الأكسء بالغمر لتهيئة سطح الألمنيوم لعملية اللحام النقطي (19). حيث استخدم الباحث محلول الزنكات القاعدي لترسيب طبقة من الخارصين على سطح معدن الألمنيوم ثم إزالة هذه الطبقة باستخدام حامض النتريك المخفف, ولقد قام الباحث باستخدام المحلول المكون من 400 g / L من هيدروكسيد الصوديوم مع 90g/L من أوكسيد الخارصين أجريت عملية الغمر بدرجة حرارة (20- 25°C) , ولفترة زمنية مقدارها (2-3min). بعد ذلك تستخرج

العينات وتغسل وتجفف, وتغمر في حامض النتريك المخفف (50%) حجما. ولقد أظهرت النتائج التي التوصل إليها الباحث الحصول على سطح من الألمنيوم الخالي من ألكسيد, كما أظهرت النتائج بان سمك طبقة الخارصين المترسبة على سبيكة الألمنيوم بحدود ( $4.5\mu m$ ).

في عام 1999 قام الباحثون (Peter Bratin, Micheal Pavlov and Gen Chalyt) بدراسة طبيعة السطح الناتج من ألكساء بالقصدير باستخدام طريقة ألكساء بالغمر وذلك باستخدام طريقة (SERA) (Sequential Electrochemical Reduction Analysis) (2).

حيث قام الباحثون بترسيب طبقة من القصدير على النحاس باستخدام محلول الغمر (ثابويوريا الحامضي), حيث جرت عملية الغمر في درجة حرارة المختبر. سمك طبقة القصدير المترسبة كانت ( $1\mu m$ ). قام الباحثون بدراسة طبقة السطح الناتج مع الزمن حيث لاحظ الباحثون حصول تغير في الأطوار فعند ترسيب القصدير على النحاس سوف تتكون طبقات داخلية بين المعدن الأساسي ومعدن ألكساء وهذه الطبقات الداخلية متكونة من الأطوار ( $\epsilon$ -Phase) ( $Cu_3Sn$ ), وكذلك تكون الطور الأخر ( $\eta$ -Phase) ( $Cu_9Sn_6$ ), بالإضافة إلى تكوين أو أكسيد القصدير. ولقد قام الباحثون بدراسة تغير السمك مع الزمن من خلال معاملة التعتيق في درجة حرارة ( $155^\circ C$ ) ومراقبة التغير في السمك كل ( $30min.$ ).

في عام 2000 قام الباحث (Andreas G. Andreous) بدراسة أساسيات عمليات الطلاء بالغمر (20) واصفا هذه الطريقة إحدى تطبيقات تفاعلات الأكسدة والاختزال (Reduction/Oxidation Reaction) مؤكدا على أهمية هذه الطريقة للحصول على معادن نبيلة كذلك للحصول على تغطيات رقيقة جدا من المعادن بدون استخدام تيار كهربائي أو مصدر خارجي للطاقة. وقام الباحث بترسيب طبقة من النحاس على سطح معدن الزنك باستخدام محلول حاوي على أيونات النحاس ( $Cu^{2+}$ ).

. حيث لاحظ الباحث حصول تغطية كاملة ( $25^\circ C$ ) جرت عملية الغمر في درجة حراره لسطح الزنك بالنحاس بعد مرور فترة زمنية على عملية الغمر. قام الباحث بدراسة طبيعة النحاس المترسب على سطح الزنك, ومقارنة النتائج التي تم التوصل إليها مع عمليات الطلاء الكهربائي مشيرا إلى بعض الميزات في هذه الطريقة, منها عدم الحاجة إلى استخدام محاليل السيانيد السامة جدا, و عدم الحاجة إلى محاليل الفوسفيت الغالية, و سهولة هذه العملية وقلة الكلفة مقارنة بالطرف الأخرى.

في عام 2000 قام الباحثون (Y.H. Ogata and T. Sakka) بدراسة إمكانية ترسيب المعادن النبيلة باستخدام طريقة الألكساء بالغمر (21), حيث قام الباحثون بدراسة إمكانية ترسيب النحاس على سطح السليكون المسامي من محاليل تحتوي على أيونات النحاس مع وجود الهاليدات داخل المحلول.

لاحظ الباحثون أن عملية ترسيب النحاس على سطح السليكون المسامي سوف تقل مع زيادة تركيز أيونات الها ليد. حيث لاحظ الباحثون إمكانية حصول عملية الترسيب للنحاس على سطح (PS) من محلول يتكون من ( $0.01M$ ) من ( $CuSO_4$ ) عندما يكون تركيز ( $NaCl$ ) أقل من ( $0.1M$ ) كذلك فان عملية الترسيب للنحاس تكون متزامنة مع أكسدة السليكون, في حين أن عملية ترسيب النحاس وأكسدة السليكون لا تحصل عندما يكون تركيز ( $NaCl$ ) يساوي ( $0.5M$ ). فسر الباحثون عملية الترسيب الناتجة من محلول الغمر والذي

يحتوي على (NaCl) بتركيز اقل من (0.1M), بسبب حصول تفاعل الاختزال بخطوتين الخطوة الأولى يقوم أحد الإلكترونات باختزال (Cu(III)) إلى (Cu(II)) والخطوة الثانية هو اختزال (Cu(II)) إلى (Cu(0)).

هذه الخطوات تسير بالاتجاه المعاكس في حالة زيادة تركيز (NaCl) فلا تحصل عملية ترسيب للنحاس على (PS). أما في حالة المحلول الحاوي على (CuCl) فان التفاعل يحصل بخطوة واحدة هي الخطوة الثانية فقط.

في عام 2001 قام الباحث Ian.I.Suni بدراسة تفصيلية لعملية الطلاء بالغمر من حيث ميزات هذه الطريقة, كذلك دراسة لعيوبها وتطبيقاتها المختلفة واصفا هذه الطريقة من الطرائق الكهروكيميائية الأفضل في ترسيب المعادن النبيلة لأغراض التماس أو لأغراض التوصيل, كذلك تعد من الطرائق المهمة لترسيب المعادن على أحرف الطباعة<sup>(22)</sup>.

قام الباحث بترسيب النحاس على سطح معدن التانتاليوم (Ta) جرت عملية الغمر في درجة حرارة المختبر في محلول النحاس الحامضي والذي يحتوي على أيونات النحاس (Cu<sup>++</sup>) في محلول يحتوي على الفلوريد, ولقد تم الحصول على طبقات بذرية من النحاس على سطح التانتاليوم (Ta).

جرت عملية الغمر خلال فترة زمنية مقدارها (40 min.) حيث تم الحصول على طبقات بذرية من النحاس النقي, وان معدل السمك الذي تم الحصول عليه خلال الفترة الزمنية المذكورة أعلاه هو.

$$th_{av} = 31nm.$$

$$1nm = 10^{-9}m.$$

في عام 2001 قام الباحثون (F.A . HarraZ, T.Tsuboi, T.Sakka and Y.H.Ogata) بترسيب معادن مختلفة على طبقات من السليكون المسامي باستخدام طريقة الطلاء بالغمر من خلال المحاليل المائية والمحاليل غير المائية<sup>(23)</sup>. وان المعادن التي درسها الباحثون هي (Cu,Ag,Ni). حيث وجد الباحثون انه من المهم خلق تماس جيد بين السليكون المسامي (PS) والمعادن من اجل التطبيقات المايكروإلكترونية. وقد وجد الباحثون أن معدن الفضة (Ag) يمكن ترسيبه بهذه الطريقة من المحاليل المائية الحاوية على أيونات الفضة (Ag<sup>+</sup>). أما في عملية ترسيب النحاس فانه يعتمد على نوع الملح المستخدم, حيث وجد الباحثون أن استخدام كبريتات النحاس CuSO<sub>4</sub> يرسب النحاس في حين استخدام كلوريد النحاس CuCl<sub>2</sub> يقلل أو يعيق من عملية الترسيب (Inhibits). في حين لا يحدث ترسيب النحاس في حالة استخدام المحلول المائي لـ Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> أما في حالة الترسيب من المحاليل غير المائية فقد وجد الباحثون إمكانية ترسيب الفضة والنحاس من محاليل الكحول المثيلي (MeOH) والحاوية على أيونات تلك المعادن.

وقد وجد الباحثون أيضا عدم إمكانية ترسيب المعادن (Ag,Cu) من محاليل المعادن السيانيدية (MeCN) والحاوية على أيونات Ag<sup>+</sup> أو أيونات النحاس Cu<sup>2+</sup> أما تأثير الإعاقة لعملية الترسيب بواسطة CuCl<sub>2</sub> سوف يظهر أيضا في حالة المحاليل غير المائية. أما بالنسبة إلى النيكل Ni فقد وجد الباحثون عدم إمكانية ترسيب النيكل من المحاليل المائية وغير المائية, وقد لاحظ الباحثون أن عملية أكسدة السليكون إلى SiO<sub>2</sub> يكون التفاعل المتزامن مع عملية الترسيب.

فسر الباحثون الاختلاف في سلوك المعادن في عملية الترسيب بأنه يعود إلى الاختلاف في فرق الجهد لتلك المعادن.

أما في حالة عدم الترسيب من المحاليل غير المائية والحاوية على أيونات تلك المعادن (MeCN) فإن السبب يعود إلى أن جهد أيونات المعادن في هذه الحالة سوف يزحف بالاتجاه الموجب, أي زيادة في قيمة الجهد الموجب ويصبح المعدن في هذه الحالة أكثر نبلاً. في عام 2002 قام الباحث M.Jeske بدراسة إمكانية تهيئة سطح الألمنيوم وسبائكه لعمليات الطلاء الآحقة باستخدام طريقة الطلاء بالغمر<sup>(24)</sup> (Immersion Plating), حيث من المعروف أن الألمنيوم يمتاز بتكوين طبقة من الأوكسيد الطبيعي على سطحه لذلك من الضروري إزالة هذه الطبقة لتهيئة سطح الألمنيوم لعمليات الطلاء الآحقة قام الباحث بدراسة عدد من سبائك الألمنيوم ومنها (1100,3003,2024,6061).

حيث قام الباحث بتغطية سطح الألمنيوم وسبائكه بطبقة من الخارصين باستخدام طريقة الغمر بالزنك (الزنكيت) ((Zinc Immersion (Zincate)) خلال عملية الزنكيت فان الغشاء الأوكسيدي سوف يزال ويستبدل بالزنك وبوزن مكافئ للألمنيوم النازل إلى المحلول, والفترة الزمنية لعملية الغمر هي (5-45Second), وتجرى عملية الغمر لمرّة واحدة فقط في محلول الغمر, بعد ذلك يتم إزالة طبقة الزنك المترسبة باستخدام حامض النتريك المخفف بنسبة 50% حجماً, ثم تعاد عملية الغمر مرة أخرى في محلول الزنكيت سوف يتم الحصول على طبقة ناعمة ودقيقة وملصقة من الزنك هذه الطبقة يتم الحصول عليها في فترة غمر (10-180second) حالما يتكون الزنك على سطح الألمنيوم أو السبيكة فان الجزء بالإمكان إجراء عملية الطلاء له بالنحاس, البراص, فضة, الزنك, النيكل, كروم وباستخدام محلول الطلاء المناسب.

في عام 2003 قام الباحثون S.Belhouse, S.Sam N. Gabouze, A.Ababou, C.Benzauz. بدراسة إمكانية ترسيب النحاس على سطح السليكون المسامي. حيث أن السليكون المسامي يمتاز بموصلية كهربائية ضعيفة ويحتوي على سطوح داخلية كبيرة والتي يمكن أن تتعرض إلى تغيرات كيميائية, ومن اجل زيادة الموصلية الكهربائية للسليكون المسامي وجد الباحثون إمكانية ملى هذه المسافات بواسطة مادة ذات موصلية كهربائية عالية, حيث قام الباحثون بترسيب النحاس على سطح السليكون المسامي وذلك عن طريق غمر العينات في محلول كبريتات النحاس  $CuSO_4$  وبتركيز  $10^{-2}M$  بدرجة حرارة المختبر ولمدة 15min. ولقد لاحظ الباحثون أن سطح السليكون المسامي ذو اللون الأخضر يتحول بعد 5min من الغمر إلى اللون الأحمر. ولقد قام الباحثون بدراسة طبيعة المعدن المترسب بعد 15min باستخدام الفحص بحيود الأشعة السينية (XRD) ولقد أظهرت نتائج الفحص بحيود الأشعة السينية أن النحاس المترسب يكون في المستوى البلوري (III) وعند زاوية حيود  $33^\circ$  حيث جرت عملية الفحص لعينات من PS غير مغمورة وعينات من PS مغمورة في  $CuSO_4$  وبتركيز  $10^{-2}M$  ولمدة 15min.

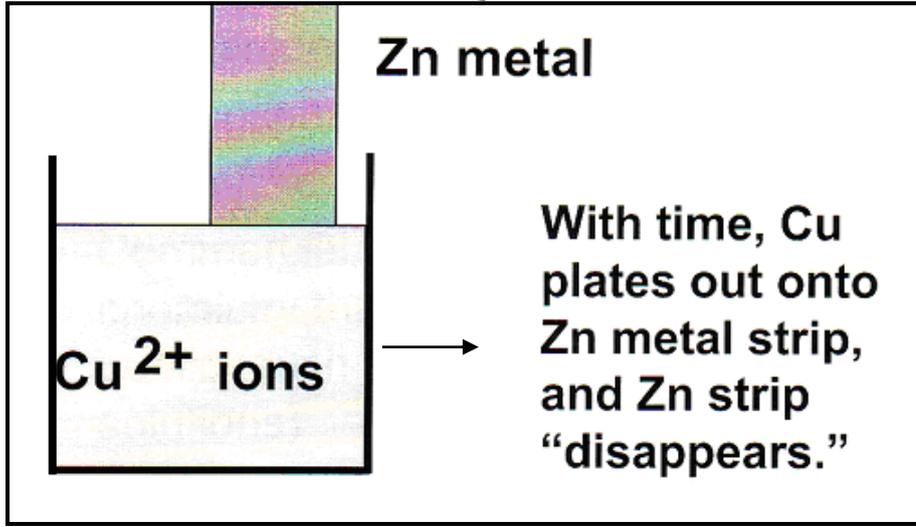
ولقد استنتج الباحثون أن عملية ترسيب النحاس تكون مترامنة مع عملية أكسدة السليكون إلى  $(SiO_2)$  أي أن عملية اختزال النحاس هو التفاعل الكاثودي يكون مترامناً مع التفاعل المسيطر وهو أكسدة السليكون التفاعل الانودي.

#### 1-4 هدف البحث.

هدف البحث هو التحري عن عملية الاكساء بالغمر والعوامل المؤثرة في هذه العملية من درجة حرارة محلول الغمر, زمن الغمر, تأثير الهواء المذاب داخل المحلول وأضافة بعض المواد الكيميائية للتسريع أو التقليل من عملية الترسيب. والاستفادة من هذه الظاهرة التلقائية في أمور عديدة تنظيف السطوح لعمليات ميكانيكية لاحقة أو الاكساء لعمليات الطلاء الكهربائي اللاحقة ودراسة تكون الاكاسيد على المعادن مثل الألمنيوم والنيكل .

## 1-2 الأكساء بالغمر (الإحلال) (Immersion Coating (Displacement))

هو تفاعل إحلال (Displacement Reaction) يتضمن إحلال المعدن الأساس محل معدن الأكساء في المحلول حيث يتم الحصول على تغطيات رقيقة (Thin Coating) (11). وتتضمن عملية الطلاء بالغمر غمر الجزء المراد طلاؤه في حوض الغمر الحاوي على أيونات الفلز المراد الطلاء به حيث تتم عملية الطلاء بدون استخدام تيار كهربائي أو مصدر خارجي للطاقة، أن نوع المعدن الذي يمكن ترسيبه يعتمد على كل من المعدن الأساس، وكذلك أيونات المعدن الموجودة ضمن المحلول (11,12). الشكل (1-2)، يوضح عملية الغمر لمعدن الزنك (Zn)، في حوض الغمر الحاوي على أيونات النحاس ( $Cu^{2+}$ )، حيث سوف يغطي معدن الزنك بالنحاس من الخارج بعد مرور فترة زمنية قصيرة (20).



الشكل (1-2) عملية الغمر لمعدن الزنك في محلول حاوي على أيونات النحاس (20).

أن أهم ما يميز الطلاء بالغمر هو أن سطح المعدن الأساس سوف ينحل لكي يوفر الإلكترونات اللازمة لاختزال أيونات معدن الطلاء المتواجدة ضمن المحلول وترسب على السطح للمعدن الأساس وكذلك فإن عملية الطلاء تكون مستمرة لحين تغطية كافة سطح المعدن الأساس، بعد ذلك تتوقف عملية الطلاء وهذا ما يميزه عن الطلاء اللاكهربائي (Electro Less)، حيث أن عملية الطلاء لا تتوقف كذلك فإن مصدر الإلكترونات اللازمة لاختزال الأيونات لا يكون المعدن الأساس في حالة الطلاء اللاكهربائي. تمتاز طبقة الطلاء الناتجة بكونها رقيقة جدا، وكذلك تكون مسامية في طبيعتها وأنها ضعيفة الالتصاق بالمعدن الأساس وكذلك تمتاز بالخواص الميكانيكية الضعيفة (12).

ويمكن التعبير عن الطلاء بالغمر بأنه تفاعل إحلال أحادي (Single Displacement Reaction) والذي يأخذ الشكل العام التالي (25).



حيث أن (A) يمثل المعدن الأساس و (BC) تمثل الأيونات المائية للمركب (BC) أو الحامض بحيث يحتوي على ( $B^{+}$ ) و ( $C^{-}$ ) على شكل أيونات مائية، في هذا التفاعل (A) سوف يحل محل (B) في المركب (BC)، والنتيجة النهائية تكوين معدن جديد هو (B)، ومركب أيوني جديد أو حامض هو (AC) أن سلسلة الفعالية (Activity Series) للعناصر غالبا ما

تستخدم لتحديد قابلية إحلال عنصر محل عنصر آخر في تفاعل الإحلال الأحادي (Single Displacement Reaction) وبصورة عامة وحسب التفاعل أعلاه إذا كان المعدن (A), يمتلك فعالية أعلى من (B), فإن تفاعل الإحلال الأحادي سوف يحدث في حين إذا كان (A), أقل فعالية من (B), فإن تفاعل الإحلال الأحادي لا يحدث, والجدول (1-2) يوضح سلسلة الفعالية لعدد من المعادن المألوفة (المعادن الأكثر فعالية تكون فوق المعادن الأقل فعالية)<sup>(25)</sup>.

الجدول (1-2) سلسلة الفعالية لعدد من المعادن المألوفة<sup>(25)</sup>.

Li ↔ Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	
K ↔ K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	
Ca ↔ Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Na ↔ Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	
Mg ↔ Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Al ↔ Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	
Mn ↔ Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Zn ↔ Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Cr ↔ Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	
Fe ↔ Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Cd ↔ Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Co ↔ Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Ni ↔ Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Sn ↔ Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Pb ↔ Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
H <sub>2</sub> ↔ 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Cu ↔ Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Hg ↔ Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	
Ag ↔ Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	

ومن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات هو ترسيب معدن الألمنيوم على سطح معدن المغنيسيوم عند غمر معدن المغنيسيوم في المحلول المائي لكلوريد الألمنيوم<sup>(25)</sup>.



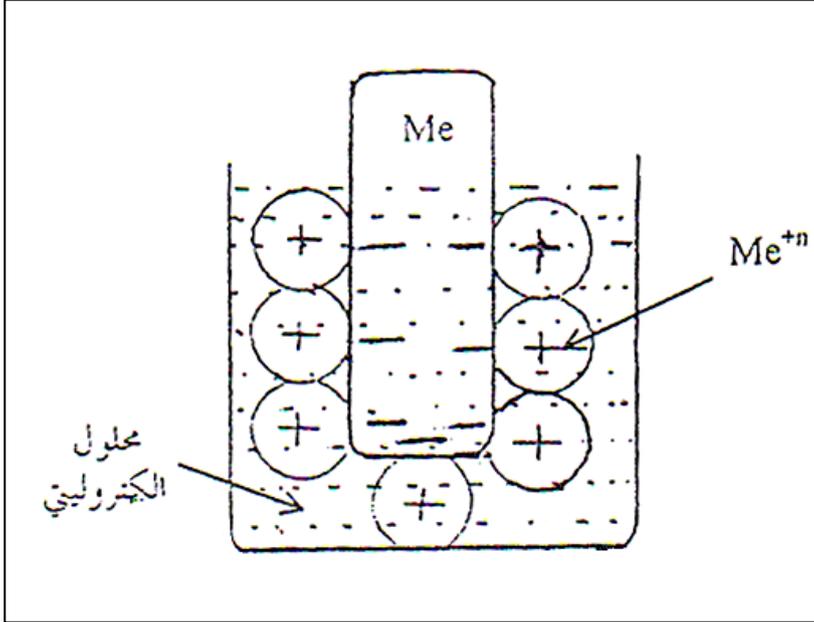
حيث يحصل التفاعل بسبب أن المغنيسيوم (Mg) يكون أكثر فعالية من الألمنيوم وكما موضح في السلسلة لذا فإن تفاعل الإحلال الأحادي (Single Displacement Reaction) سوف يحدث وتكون النتيجة النهائية هو الحصول على معدن الألمنيوم مع كلوريد المغنيسيوم.

## 2-2 آلية الإكساء بالغمر (الإحلال)

### Coating Mechanism by Immersion (Displacement)

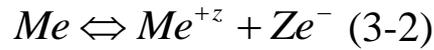
بعد تنظيف المعدن المراد إكساؤه يكون سطح المعدن نظيفا وفعالا بعد ذلك يتم غمره في محلول الإكساء الحاوي على أيونات المعدن المراد الإكساء به ومن المعروف عند غمر

أي معدن أو عنصر في محلول الكتروليتي سيولد تحفز للذرات الواقعة على سطح المعدن، لكي تتأين وتتحول إلى أيونات موجبة تتجمع هذه الأيونات على سطح المعدن الخارجي، بينما تتجمع الإلكترونات السالبة على سطح المعدن من الداخل ستتكون طبقتين، أحدهما موجبة متكونة من أيونات المعدن الموجبة على السطح الخارجي وبسبك طبقة واحدة أو عدة طبقات، وأخرى سالبة على سطح المعدن من الداخل عبارة عن تجمع للإلكترونات داخل سطح المعدن، تسمى هذه الطبقة بالطبقة الكهربائية المزدوجة (Electrical Double Layer)، والشكل (2-2) يوضح الطبقة الكهربائية المزدوجة<sup>(26)</sup>.



الشكل (2-2) الطبقة الكهربائية المزدوجة<sup>(26)</sup>.

سوف يعمل محلول الإكساء على مهاجمة سطح المعدن الأساس بحيث ستفقد ذرات العنصر الواقعة على سطحه الخارجي إلكتروناتها وتتحول إلى أيونات موجبة (الأكثر استقراراً من حيث التركيب الإلكتروني) يصل إلى حالة يكون السطح الخارجي مشبع إلكترونياً أو شبه مشبع للعناصر الانتقالية ومستقر ديناميكياً مقارنة بالتركيب الذري لحالته الذرية وكما في المعادلة التالية :

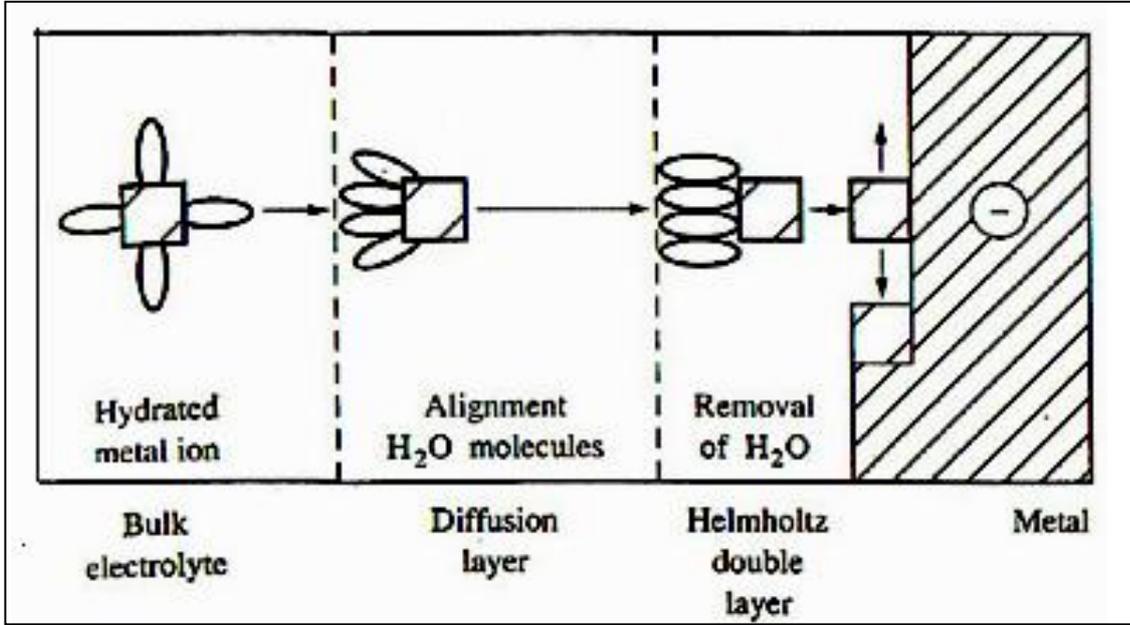


أما عملية الترسيب فتحصل نتيجة اختزال كهروكيميائي (Electro Chemical Reduction) لأيونات المعدن الموجودة ضمن محلول الغمر وتتحول إلى ذرات المعدن التي تترسب على السطح للمعدن الأساس وحسب المعادلة الآتية<sup>(11)</sup>.



حيث يعمل فرق طاقة الإحلال على جعل الأيونات الموجودة ضمن المحلول تختزل من قبل الإلكترونات الناتجة من عملية التأين للمعدن الأساس حيث أن الأيونات الموجودة ضمن المحلول تكون محاطة بعازل مغلق من جزيئات أو أيونات وتدعى (بالليغاندات)

(Ligands) , وهذا الليغاند من الممكن أن يكون من جزيئات ماء كما هو الحال في أيونات النحاس  $Cu^{+2}$  المحلول المائي حيث يأخذ الصيغة التالية  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  , وخلال عملية الترسيب فان هذه الجزيئات أو الأيونات سوف تترك أيونات المعدن التي كانت محيطة بها فتحصل عملية ترسيب للمحلول على سطح المعدن الأساس في حين أن أيونات المعدن الأساس سوف تحل محل أيونات المعدن الموجود ضمن المحلول . والشكل (2-3) يوضح ميكانيكية الترسيب للمعادن (11) .



الشكل (2-3) ميكانيكية الترسيب للمعادن (11).

### 3-2 العوامل المسيطرة على عملية الأكسدة بالغمغ

#### 1-3-2 الديناميكية الحرارية. Thermodynamics.

أن التغير في طاقة كبس ( $\Delta G$ ) يجب أن يكون سالباً أي أن التفاعل يجب أن يكون تلقائياً من الناحية الترموديناميكية وان التغير في طاقة الكبس ( $\Delta G$ ) (The change in Gibbs energy) يرتبط مع الجهد الكهروكيميائي للتفاعل الكلي بواسطة العلاقة الرياضية التالية (11) .

$$\Delta G = -nF\Delta E_{rxn} \dots\dots\dots(6-2)$$

or

$$\Delta G^o = -nF\Delta E^o_{rxn} \dots\dots\dots(7-2)$$

حيث أن :

$(\Delta G)$  = التغير في طاقة كبس القياسية.

$n$  = عدد الإلكترونات المشتركة في التفاعل الكلي .

$F$  = ثابت فراداي.

$$E^o_{rxn} = E^o_{red} - E^o_{ox}$$

$E^{\circ}_{red} =$  الجهد القياسي للمعدن المختزل.

$E^{\circ}_{ox} =$  الجهد القياسي للمعدن المتأكسد.

### 2-3-2 انتقال الكتلة (الهيدرو دينميك) Mass transfer/Hydrodynamics

إن أيونات المعدن المراد الأكسء به يجب أن تصل إلى سطح المعدن الأساس لكي تحصل عملية الاختزال حيث تتحول أيونات المعدن إلى ذرات على سطح المعدن الأساس، كذلك فإن أيونات المعدن الأساس يجب أن تغادر السطح لكي تحل محل أيونات معدن الأكسء في المحلول، أن عملية الانتقال هذه تتم بواسطة الهجرة (Migration) أو الأنتشار (Diffusion) أو جريان المحلول (Solution Flow).

### 3-3-2 حركية التفاعلات الكيميائية الكهربائية

#### Chemical/Electro Chemical Kinetics

إن حركية التفاعلات الكيميائية والكهروكيميائية يجب أن تكون كافية لجعل المواد المشتركة في التفاعل تخضع لعملية الترسيب لذلك فهي تؤثر وبشكل كبير في عملية الترسيب.

أما معدل الترسيب فإنه يعتمد بشكل عام على العوامل التالية (11)

#### ■ التركيب الكيميائي Chemical Composition

أن التكوين الكيميائي لمحلول الغمر يؤثر بشكل كبير في معدل الترسيب وتشمل بصورة رئيسية وجود المركبات المعقدة داخل المحلول أي وجود الليغاندات (Ligands) وكذلك تأثير الحمضية (pH) لمحلول الغمر. حيث أن وجود المركبات المعقدة القوية المحيطة بأيون المعدن المراد ترسيبه سوف يجعل عملية اختزال الأيون من المركب صعبة، وبذلك سوف يقلل من عملية الترسيب أما تأثير الحمضية (pH) فله دور كبير حيث انه يستطيع أن يؤثر في المركبات المتواجدة داخل المحلول كذلك يؤثر في جميع التفاعلات الكيميائية والكهروكيميائية وبالتالي سوف يؤثر في معدل الترسيب.

#### ■ الخواص الفيزيائية Physical Properties

من أهم الخواص الفيزيائية التي تؤثر في معدل الترسيب هي درجة الحرارة (Temperature)، انتقال الكتلة (Mass Transport). حيث أن هذه الخواص تؤثر بشكل كبير في معدل الترسيب حيث زيادة درجة الحرارة وكذلك زيادة انتقال الكتلة أي اضطراب المحلول سوف يؤدي بالنتيجة إلى زيادة معدل الترسيب.

#### ■ الخواص الكهروكيميائية لأيون المعدن

##### Electrochemical Properties of The Metal ion

أن الخواص الكهروكيميائية لأيون المعدن تؤثر في معدل الترسيب وتشمل.

□ جهد القطب القياسي ( $E^{\circ}$ ) The Standard Potential

□ الشحنة على الأيون (Z) The Charge On The ion

□ معدل انتقال الإلكترون The Rate Of Electron Transfer

ولتوضيح تأثير الخواص الكهروكيميائية لأيون المعدن في معدل الترسيب نأخذ المثال الآتي (11)

$\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu}^0$	$E^{\circ} = +0.337 \text{ V}$
$\text{Ag}^+ + e \longrightarrow \text{Ag}^0$	$E^{\circ} = +0.799 \text{ V}$

إن أيون الفضة يكون أسهل للاختزال مقارنة بأيون النحاس فإذا كان المحلول يحتوي على المعدنين فإن الفضة سوف تطلي المعدن المغمور أولاً والسبب في ذلك يعود إلى أن جهد القطب القياسي للفضة أكثر سالبية، مقارنة بجهد القطب القياسي للنحاس كذلك في حالة عدم وجود تفاعل جانبي فإن أيونات الفضة سوف تأخذ ضعف عدد الإلكترونات، لكي يكون عدد أيونات النحاس المختزلة نفس عدد أيونات الفضة المختزلة.

ومن العوامل الأخرى التي تؤثر في معدل الأكسدة بالغمر (الإحلال) هي طبيعة سطح المعدن الأساس من حيث وجود طبقة أكسيد واقية على السطح، حيث أن وجود مثل هذه الطبقة يعمل على التقليل، أو منع حصول الأكسدة بالغمر (الإحلال) وهذا التأثير يعتمد على طبيعة طبقة الأكسيد المتكونة على سطح المعدن، إذا كانت طبقة أكسيد رقيقة جداً وملتصقة بالمعدن الأساس وغير مسامية فأنها تعمل على التقليل أو منع عملية الأكسدة بالإحلال كما هو الحال في معدن الألمنيوم (14).

في حين عندما تكون طبقة أكسيد سميكة ومسامية وقليلة الالتصاق بالمعدن الأساس فأنها سوف تسمح لعملية الأكسدة بالإحلال بأن تحدث كما هو الحال في الحديد (14).

لذلك لابد من إضافة بعض العوامل المساعدة التي تعمل على إزالة طبقة أكسيد المتكونة على سطح المعدن من أجل تسهيل عملية الإحلال.

يعد العالمان بيلنك وبدورث (Pilling-and-Bedworth)، أول من وضع قاعدة لتصنيف الأكاسيد عام 1923، حيث صنفا الأكاسيد بصورة عامة إلى الواقية (Protective) وغير واقية (Non Protective) اعتماداً على نسبة تحمل اسميهما (P.B Ratio) (15). حيث أوضحنا أن مقاومة التآكل تتعلق بالنسبة الحجمية للأكسيد والمعدن ويمكن التعبير عنهما رياضياً بما يأتي (16).

$$PBR = \frac{M_0 \rho_m}{M_m \rho_0} = \frac{V_0}{V_m} \quad 8-2$$

حيث أن  $M_0$  = كتلة الأكسيد (g)  
 $\rho_0$  = كثافة الأكسيد ( $\text{g/cm}^3$ )  
 $V_0$  = حجم الأكسيد ( $\text{cm}^3$ )  
 $M_m$  = كتلة المعدن (g)  
 $\rho_m$  = كثافة المعدن ( $\text{g/cm}^3$ )  
 $V_m$  = حجم المعدن ( $\text{cm}^3$ )

إذا كان حجم الاوكسيد اقل من حجم المعدن أي ( $PBR < 1$ ) فان طبقة الاوكسيد لا تكفي

Protective		Non-Protective	
Metal	PBR	Metal	PBR

لتغطية سطح المعدن بكامله وستكون واقعة تحت اجهادات الشد وانها ستكون مسامية (porous) وغير واقية (Non Protective).

أما إذا كان حجم الاوكسيد اكبر من حجم المعدن ( $PBR > 1$ ) فان طبقة الاوكسيد ستكون مستقرة وحامية للمعدن. لكن اذا كانت هذه النسبة اكبر من الواحد بكثير فان اجهادات ضغط سوف تتولد في طبقة الاوكسيد, بالتالي يؤدي إلى تشقق (Cracking) وتقشر (Spalling) الاوكسيد وبالنتيجة تصبح مقاومة التاكسد قليلة جداً. أما النسبة المثالية (Ideal) اعتماداً على (PBR) فأنها تكون ضمن الواحد<sup>(16,17,18)</sup>, والجدول (1-1) يعطي نسب (B-P Ratio) لعدد من المعادن<sup>(17)</sup>.

جدول (1-1): نسب (BP Ratio) لعدد من المعادن<sup>(17)</sup>.

Ce	1.16	K	0.45
Al	1.28	Li	0.57
Pb	1.40	Na	0.57
Ni	1.52	Cd	1.21
Be	1.59	Ag	1.59
Pd	1.6	Ti	1.95
Cu	1.68	Ta	2.33
Fe	1.77	Sb	2.35
Mn	1.79	Nb	2.61
Co	1.99	U	3.05
Cr	1.99	Mo	3.40
Si	2.27	W	3.4

#### 2-4 جهد القطب القياسي Standard Electrode Potential

يعرف جهد القطب القياسي ( $E^{\circ}$ ) على انه جهد المعدن المغمور في محلول حاوٍ على أيونات ذلك المعدن بفعالية تساوي واحداً<sup>(18)</sup>. ولا يمكن قياس جهد القطب القياسي بصورة مباشرة بل يمكن قياسه عن طريق استخدام قطب مرجعي كقطب الهيدروجين القياسي (Standard Hydrogen Electrode), حيث اتخذت قيمة جهد قطب الهيدروجين مساوية إلى الصفر فولت<sup>(27)</sup> وقد رتببت جهود القطب لباقي العناصر في جدول سمي بجدول

الإحلال الكيميائي أو جدول الجهود الكلفانية , والجدول (2-3) يوضح الإحلال بدرجة 25°C مقابل جهد الهيدروجين القياسي (26).

إن جميع العناصر التي لها جهد موجب أكبر من جهد الهيدروجين لديها إمكانية لمنح الهيدروجين إلكتروناتها والتحول إلى أيونات بشكل ذاتي أما التي تقع تحت الهيدروجين وقيمة جهدها سالبة فإن الهيدروجين يتحول إلى أيون ويحصل أختزال للأيون, أي العناصر التي تقع فوق الهيدروجين في جدول الإحلال لديها إمكانية للتأكسد والتصرف كأنود مقارنة بالعناصر التي تقع تحتها. أن قيمة جهد الاتزان ( $E^{\circ}$ ) تتغير بتغير تركيز العناصر المؤكسدة والمختزلة حيث أن القيم المعطاة في الجدول (2-3) تنطبق فقط على المعادن المغمورة في محاليل تحوي على أملاحها بوحدة الفعالية الأيونية لذلك فإن جهد المعدن يتغير بتغير تركيز أيون المعدن وكذلك فعاليته في المحاليل المختلفة. في مجالات صناعية واسعة تكون المعادن مغمورة في محلول يحتوي على أيونات ذلك المعدن بفعالية قد لا تساوي الواحد الصحيح عندها ستحدد قيمة جهد القطب عن القيمة القياسية ( $E^{\circ}$ ).

الجدول (2-2) يوضح الإحلال بدرجة 25°C مقابل الهيدروجين القياسي (26).

التفاعل	الجهد $E^{\circ}$ V	التفاعل	الجهد $E^{\circ}$ V
$Li \Leftrightarrow Li^{+} + e^{-}$	+3.05	$V \Leftrightarrow V^{+3} + 3e^{-}$	+0.876
$Rb \Leftrightarrow Rb^{+} + e^{-}$	+2.985	$Zn \Leftrightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$	+0.762
$K \Leftrightarrow K^{+} + e^{-}$	+2.925	$Cr \Leftrightarrow Cr^{+3} + 3e^{-}$	+0.74
$Cs \Leftrightarrow Cs^{+} + e^{-}$	+2.923	$Ga \Leftrightarrow Ga^{+3} + 3e^{-}$	+0.53
$Ra \Leftrightarrow Ra^{+2} + 2e^{-}$	+2.920	$Fe \Leftrightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$	+0.440
$Ba \Leftrightarrow Ba^{+2} + 2e^{-}$	+2.900	$Cd \Leftrightarrow Cd^{+2} + 2e^{-}$	+0.402
$Sr \Leftrightarrow Sr^{+2} + 2e^{-}$	+2.890	$In \Leftrightarrow In^{+3} + 3e^{-}$	+0.342
$Ca \Leftrightarrow Ca^{+2} + 2e^{-}$	+2.870	$Tl \Leftrightarrow Tl^{+} + e^{-}$	+0.336
$Na \Leftrightarrow Na^{+} + e^{-}$	+2.714	$Mn \Leftrightarrow Mn^{+2} + 2e^{-}$	+0.283
$La \Leftrightarrow La^{+3} + 3e^{-}$	+2.520	$Co \Leftrightarrow Co^{+2} + 2e^{-}$	+0.277
$Mg \Leftrightarrow Mg^{+2} + 2e^{-}$	+2.370	$Ni \Leftrightarrow Ni^{+2} + 2e^{-}$	+0.250
$Am \Leftrightarrow Am^{+3} + 3e^{-}$	+2.320	$Mo \Leftrightarrow Mo^{+3} + 3e^{-}$	+0.2
$Pu \Leftrightarrow Pu^{+3} + 3e^{-}$	+2.070	$Ge \Leftrightarrow Ge^{+4} + 4e^{-}$	+0.15

$Th \Leftrightarrow Th^{+4} + 4e^{-}$	<b>+1.900</b>	$Sn \Leftrightarrow Sn^{+2} + 2e^{-}$	<b>+0.149</b>
$Np \Leftrightarrow Np^{+3} + 3e^{-}$	<b>+1.860</b>	$Pb \Leftrightarrow Pb^{+2} + 2e^{-}$	<b>+0.126</b>
$Be \Leftrightarrow Be^{+2} + 2e^{-}$	<b>+1.850</b>	$Fe \Leftrightarrow Fe^{+3} + 3e^{-}$	<b>+0.034</b>
$U \Leftrightarrow U^{+3} + 3e^{-}$	<b>+1.800</b>	$D \Leftrightarrow D^{+} + e^{-}$	<b>+0.0034</b>
$Hf \Leftrightarrow Hf^{+4} + 4e^{-}$	<b>+1.700</b>	$H \Leftrightarrow H^{+} + e^{-}$	<b>0.00</b>
$Al \Leftrightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$	<b>+1.660</b>	$Cu \Leftrightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$	<b>-0.337</b>
$Ti \Leftrightarrow Ti^{+} + e^{-}$	<b>+1.630</b>	$Cu \Leftrightarrow Cu^{+} + e^{-}$	<b>-0.521</b>
$Zr \Leftrightarrow Zr^{+4} + 4e^{-}$	<b>+1.530</b>	$2Hg \Leftrightarrow Hg_2^{+} + e^{-}$	<b>-0.789</b>
$U \Leftrightarrow U^{+4} + 4e^{-}$	<b>+1.500</b>	$Ag \Leftrightarrow Ag^{+} + e^{-}$	<b>-0.799</b>
$Np \Leftrightarrow Np^{+4} + 4e^{-}$	<b>+1.354</b>	$Rh \Leftrightarrow Rh^{+3} + 3e^{-}$	<b>-0.8</b>
$Pu \Leftrightarrow Pu^{+4} + 4e^{-}$	<b>+1.280</b>	$Hg \Leftrightarrow Hg^{+2} + 2e^{-}$	<b>-0.854</b>
$Ti \Leftrightarrow Ti^{+3} + 3e^{-}$	<b>+1.210</b>	$Pd \Leftrightarrow Pd^{+3} + 3e^{-}$	<b>-0.987</b>
$V \Leftrightarrow V^{+2} + 2e^{-}$	<b>+1.180</b>	$V \Leftrightarrow V^{+3} + 3e^{-}$	<b>-1</b>
$Mn \Leftrightarrow Mn^{+2} + 2e^{-}$	<b>+1.160</b>	$Pt \Leftrightarrow Pt^{+2} + 2e^{-}$	<b>-1.19</b>
$Nb \Leftrightarrow Nb^{+2} + 2e^{-}$	<b>+1.100</b>	$Au \Leftrightarrow Au^{+3} + 3e^{-}$	<b>-1.5</b>
$Cr \Leftrightarrow Cr^{+2} + 2e^{-}$	<b>+0.913</b>	$Au \Leftrightarrow Au^{+} + e^{-}$	<b>-1.68</b>

ويمكن حساب قيمة جهد القطب هذه من خلال معادلة نرنست (Nernst Equation) والمنطبقة على التفاعل الآتي (28,29).



$$E_{eq.} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K \quad 10-2$$

حيث أن  $E_{eq} =$  جهد الاتزان (فولت).  
 $E_{M^{n+}/M}^{\circ} =$  جهد القطب القياسي (فولت).  
 $R =$  ثابت الغازات  $8.314j/mol.K$   
 $T =$  درجة الحرارة المطلقة (K).  
 $N =$  عدد الإلكترونات المشتركة في التفاعل.  
 $F =$  ثابت فراداي  $96,500$ .  
 $K =$  ثابت التوازن.

$$K = \frac{a_{M(s)}}{a_{M^{n+}(aq)}} \quad 11-2$$

حيث أن  $a_{M(s)}$  = فعالية المعدن  
 $a_{M^{n+}(aq)}$  = فعالية أيونات المعدن في المحلول  
 ولقد اتخذت فعالية المعدن الصلب مساوية إلى الواحد الصحيح أي أن (29,30).

$$K = \frac{1}{a_{M^{n+}(aq)}} \quad 12-2$$

$$: E = E_{M^{n+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}(aq)} \quad 13-2$$

وعلى فرض أن التركيز والفعالية متكافئان ومن خلال المعادلة أعلاه نلاحظ أن قيمة جهد الاتزان ( $E^o$ ) تقل كلما قل التركيز. أن المعادلة (7-2) و(9-2) تنطبقان على المحاليل التي تحتوي على أيونات معدن بسيطة في قسم من المحاليل كذلك التي تحتوي على المواد الكلابية فان أيونات المعدن في المحلول ( $M^{n+}$ ) ترتبط بمواد مثل أيونات السيانيد ( $CN^-$ ), أيونات الهيدروكسيد ( $OH^-$ ) وغيرها لتكون ما يسمى بالأيونات المعقدة (Complex Ion). يمكن حساب قيمة جهد القطب المغمور في محلول حاو على المعقدات الكيميائية من معادلة نرنست (Nernst-Equation) والتي تأخذ الشكل التالي (27,31).

$$E = E_{M^{n+}}^o - \frac{RT}{nF} \ln K_f + \frac{RT}{nF} \left[ \ln \left( \frac{a_{mxq^{n-pq}}}{(a_{qx^{-p}})} \right) \right] \quad 14-2$$

حيث أن ( $K_f$ ) ثابت الاستقرارية (معكوس ثابت التفكك) أما في حالة الترسيب السباتك تصبح معادلة نرنست (Nernst Equation) الشكل الآتي (32).

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \quad 15-2$$

حيث أن  $a_{M^{n+}}$  = فعالية أيون الفلز في السبيكة.

$a_M$  = فعالية الفلز في السبيكة ( $1 \neq$ ).

## 5-2 انتقال الأيونات في المحاليل Ions Transport in Solutions

يمكن تقسيم حركة الأيونات داخل المحلول إلى نوعين, النوع الأول هو الحركة الفردية (Individual Motions) حيث تتحرك الأيونات في هذه الحالة بصورة منفردة بعضها عن البعض داخل المحلول الألكتروليتي, ويمتاز هذا النوع من الحركة للأيونات بصورة عامة بالعشوائية في السرعة والاتجاه (33).

أما النوع الثاني من الحركة للأيونات داخل المحلول فهو الحركة بشكل مجموعة (group), حيث يتضمن هذا النوع من الحركة انتقال أكثر من أيون ضمن اتجاه معين ويعد هذا النوع من الحركة للأيونات أهم من النوع الأول حيث انه يسبب تدفق (Flux) أو جريان الأيونات داخل المحلول.

أما وسائط نقل الأيونات التي تنتقل من خلالها الأيونات داخل المحلول فهي ثلاثة أنواع وهي (29,33,34).

1. الانتشار Diffusion
2. هجرة الأيونية Ionic Migration
3. الحمل Convection

أن العوامل الثلاثة أعلاه هي التي تحدد الية التدفق (Flux) التي يمكن أن تحدث لأي نوع أو صنف من الأيونات ( $j$ ) داخل المحلول وحسب المعادلة الآتية (29).

$$J_j = D_j \nabla C_j - \frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j U \quad (16-2)$$

حيث أن  $D =$  ثابت الانتشار  $m^2/s$   
 $\nabla C_j =$  تركيز الصنف أو النوع  $mol/m^3$   
 $\nabla \phi =$  انحدار الجهد  $v/m$   
 $Z_j =$  شحنة الأيون  
 $U =$  سرعة المحلول  
 $J =$  التدفق للأيونات  $mol/m^2s$

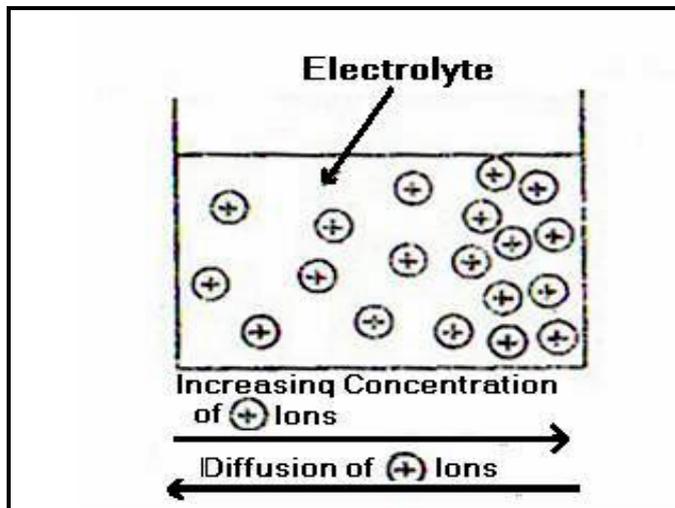
ويلاحظ من المعادلة أعلاه ظهور العوامل الثلاثة في المعادلة حيث أن , الجزء الأول وهو  $[D_j \nabla C_j]$  يمثل الانتشار ( Diffusion ), والجزء الثاني وهو  $[\frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi]$  يمثل الهجرة ( Migration ), والجزء الثالث وهو  $[C_j U]$  يمثل الحمل ( Convection ), أي انه بالإمكان صياغة المعادلة (16-2) بالشكل التالي (29).

$$J_j = \text{Diffusion} - \text{Migration} + \text{Convection} \quad (17-2)$$

ويلاحظ من خلال المعادلة ( 13-2 ) أن القوة المسيرة (Driving Force) لكل من العوامل الثلاثة هي التركيز (Concentration) والجهد (Potential) وانحدار الكثافة (Density Gradients) على التوالي (29).

حيث أن الانتشار يحدث إذا كان هنالك اختلاف في تركيز الأيونات في أماكن مختلفة من المحلول الألكتروليتي فإنه يسبب انحدار في التركيز (Concentration Gradient) وهذا الانحدار في التركيز سوف ينتج عنه انسياب أو حركة للأيونات داخل المحلول بصورة عشوائية لإعادة توزيع الأيونات في المحلول بشكل متجانس ويزداد الانتشار بزيادة حركة المحلول أو درجة حرارته (27,35).

والشكل (4-2) يوضح هذه الظاهرة (33). ويلاحظ من خلال الشكل انتشار الأيونات الموجبة داخل المحلول من المنطقة التي يحصل فيها تركيز عال للأيونات باتجاه المنطقة الأقل تركيزاً بالأيونات الموجبة.



الشكل (4-2) يوضح ظاهرة الانتشار<sup>(33)</sup>.

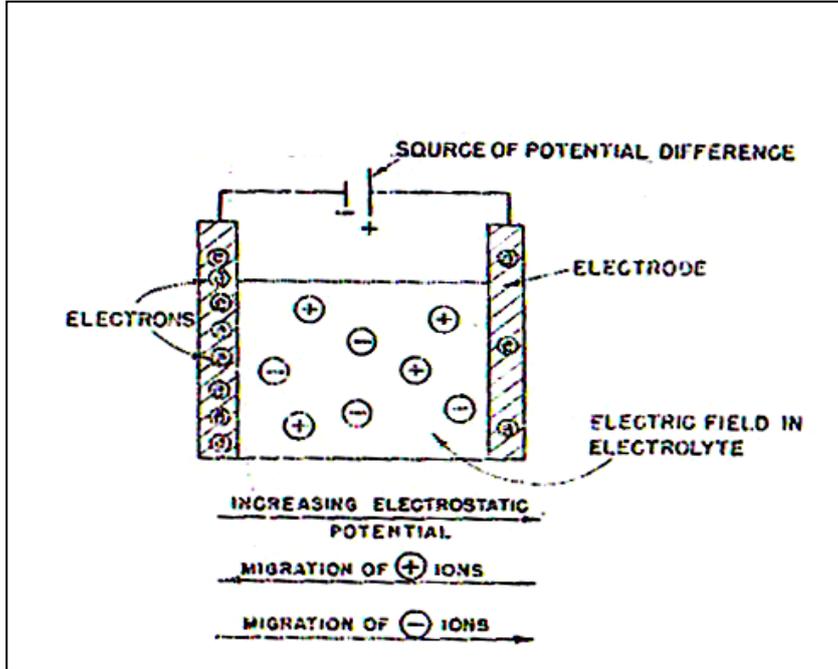
أما في حالة الهجرة الأيونية (Ionic Migration) فإنها تحدث إذا كان هنالك اختلاف في الجهد الكهروستاتيكي (Electrostatic Potential) في نقاط مختلفة من المحلول الألكتروليتي فإن ذلك يؤدي إلى حصول مجال كهربائي (Electric Field) ينتج عنه انتقال للشحنات باتجاه ذلك المجال<sup>(33)</sup>. وان هجرة الأيونات تتم بالأسلوب أدناه.

1. تتحرك الأيونات الموجبة نحو القطب السالب (الكاثود).

2. تتحرك الأيونات السالبة نحو القطب الموجب (الأنود).

وفي بعض الأحيان يطلق على هذا النوع أيضا بالتوصيل (Conduction) والشكل (5-2) يوضح هذه الظاهرة<sup>(33)</sup>.

ويلاحظ من خلال الشكل أن هجرة الأيونات داخل المحلول هو ناتج عن اختلاف في الجهد الكهروستاتيكي للمحلول الألكتروليتي والمجال الكهربائي ناتج عن طريق تطبيق جهد مختلف بين قطبين مغمورين داخل المحلول الألكتروليتي أما الحمل فإنه يمثل حركة كميات رئيسة من المحلول وفي جميع الأنظمة الكهروكيميائية من الممكن أن يكون الحمل طبيعي (Natural) أو قد يكون من نوع الحمل الإجباري (Forced Convection)<sup>(29)</sup>. وان واسطة الحمل تنشأ بسبب اختلاف الكثافات بين نقطة وأخرى داخل المحلول وتتأثر كثيراً باستخدام التحريك الميكانيكي أو الهوائي للمحلول وتتأثر أيضا بتغير درجة حرارة المحلول<sup>(35,29)</sup>.



الشكل (5-2) يوضح الهجرة الأيونية نتيجة لحصول انحدار في الجهد الكهروستاتيكي<sup>(33)</sup>.

## 6-2 المركبات المعقدة Complex Compounds

تستعمل المركبات المعقدة بشكل واسع في محاليل الترسيب الكهربائي بسبب كفاءتها العالية مقارنة مع المركبات البسيطة، فالمركبات المعقدة تكون ثابتة ولا تختزل في مدى

الفولتيات المستخدمة وهي لا تتأثر بقيمة الأس الهيدروجيني (PH) بسهولة. كذلك لا توجد حاجة ماسة لاستخدامها بتركيز عالية نسبياً في المحاليل كما في المركبات البسيطة<sup>(27)</sup>. ومن ناحية أخرى نجد أن المركبات المعقدة لا تؤثر في بنية الغشاء المترسب بصورة سلبية كما في بعض المركبات مثل الكربونات بل يكون تأثيرها مفيداً كما في معقدات السيانيدات التي تسبب أغشيه ذوات بنية حبيبية ناعمة وبريق عال إذ إنها تؤثر في نمط نموه .  
كذلك نجد بعض المعقدات تحقق كفاءة ترسيب عالية وتكون طبقة غشاء متجانسة عند الأجزاء الداخلية والخارجية والثقوب المراد طلاءها .

أما الأيونات المعقدة (Complex Ions) فهي الأيونات التي تحتوي زوجاً واحداً أو أكثر من الإلكترونات غير المتأصرة لها القدرة على تكوين أو اصر تناسقية مع الأيونات الفلزية ضمن مجموعة العناصر الانتقالية الحاوية على مدار إلكتروني فارغ (vacant Orbital) لذا تدعى هذه الأيونات المعقدة العوامل الكلابية (Ligand) وتكون مع الأيون الفلزي المركبات المعقدة<sup>(36)</sup> .

عدد هذه الأواصر يرتبط مباشرة مع العدد التناسقي ( Coordination number ) للفلز وهو في الغالب (2 أو 4 أو 6). ويمكن التعبير عن تكون معقداتها بواسطة المعادلة الآتية<sup>(27)</sup>



حيث أن:

$X^{-p}$  = الأيون المعقد (Ligand) ذو الشحنة p.

q = عدد المجاميع المتناسقة بين الفلز والأيون المعقد.

وتشمل الأيونات المعقدة أيون السيانيد ( $CN^-$ ) والهيدروكسيد ( $OH^-$ ) والكبريتيت ( $SO_3^{2-}$ ) وغيرها، كذلك أيونات الكلور ( $Cl^-$ ) والبروم ( $Br^-$ ) وبعض الجزيئات غير المشحونة مثل جزيئة الأمونيا ( $NH_3$ ) وجزيئة الماء ( $H_2O$ ) وكبريتيد الكاربون ( $CS_2$ ) وجزيئة الأثلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك ورمزها EDTA ..... الخ<sup>(36)</sup> .  
والجدول (4-2) يوضح بعض الأمثلة من مركبات تذوب بتكوينها معقدات أيونية<sup>(37)</sup> .  
الجدول (4-2) يوضح بعض المركبات التي تذوب بتكوينها معقدات أيونية<sup>(37)</sup> .

المركب أو الأيون	المحلول	المعقد المتكون
$AgCl$	$KCN(aq)$	$[Ag(CN)_2]^- (aq)$
$AgCl$	$Na_2S_2O_3(aq)$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} (aq)$
$Au^{3+}$	$NaCN(aq)$	$[Au(CN)_4]^- (aq)$
$CuSO_4$	$NH_3(aq)$	$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} (aq)$
$I_2$	$KI(aq)$	$[I_3]^- (aq)$
$KCN(excess)$	$FeSO_4(aq)$	$[Fe(CN)_6]^{3-} (aq)$

$KI(excess)$	$Hg^{2+}(aq)$	$[HgI_4]^{2-}(aq)$
$PbCl_2$	$HCl$	$[PbCl_4]^{2-}$

وتقيم الأيونات المعقدة في المحلول عن طريق ثابت الأستقرارية ( $K_{stab}$ ) وكما تكون قيمة ثابت الأستقرارية أعلى كلما يكون المعقد الأيوني أكثر استقراراً. وللسهولة في المقارنة تستخدم هذه القيم أحيانا بالصيغة اللوغارتمية ( $\log K_{stab}$ ). والجدول (5-2) يوضح قيم ثابت الأستقرارية لبعض الأنواع من المعقدات الأيونية (37,38).  
الجدول (5-2) يوضح قيم ثابت الأستقرارية لبعض الأنواع من المعقدات الأيونية (37,38).

المعقد الايوني	ثابت الأستقرارية ( $K_{stab}$ ) ( $mol\ dm^{-3}$ )	( $\log K_{stab}$ )
$[Ag(Cn)_2]^-$	$1.0 \times 10^{21}$	21.0
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1.7 \times 10^7$	7.2
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$7.1 \times 10^{16}$	16.9
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7.7 \times 10^4$	4.9
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4.5 \times 10^{33}$	33.7
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$2.0 \times 10^{27}$	27.3
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1.4 \times 10^{13}$	13.1
$[FeCl_4]^-$	$8.0 \times 10^{-2}$	1.1
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$4.8 \times 10^7$	7.7

وان الأيونات المعقدة ترتبط مع أيونات العناصر الفلزية لتكون المركب المعقد والذي يعمل على جعل جهد القطب للمعدن ينحرف نحو قيمة أكثر سالبية والجدول (6-2) يوضح جهد القطب القياسي لبعض الفلزات ومعقداتها مع جريئة (EDTA).  
الجدول (6-2) يوضح جهد القطب القياسي لبعض الفلزات مع معقد (EDTA) (40).

Reaction	Potential (v)	Reaction	Potential (v)
$Ce - 3e^- \Leftrightarrow Ce^{3+}$	-2.48	$Ce + EDTA^{4-} - 3e^- \Leftrightarrow [Ce(EDTA)]^-$	-2.78
$Co - 2e^- \Leftrightarrow Co^{2+}$	-0.28	$Co + EDTA^{4-} - 2e^- \Leftrightarrow [Co(EDTA)]^{2-}$	-0.76
$Cu - 2e^- \Leftrightarrow Cu^{2+}$	+0.34	$Cu + EDTA^{4-} - 2e^- \Leftrightarrow [Cu(EDTA)]^{2-}$	-0.22
$Fe - 2e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$	-0.44	$Fe + EDTA^{4-} - 2e^- \Leftrightarrow [Fe(EDTA)]^{2-}$	-0.87

$Fe - 3e^- \Leftrightarrow Fe^{3+}$	-0.04	$Fe + EDTA^{4-} - 3e^- \Leftrightarrow [Fe(EDTA)]^-$	-0.17
$Mn - 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+}$	-1.18	$Mn + EDTA^{4-} - 2e^- \Leftrightarrow [Mn(EDTA)]^{2-}$	-1.45

## 2-7 أ التأكسد ونمو طبقة الأكسيد Oxidation and Oxide Film Growth

عندما يتعرض سطح المعدن النظيف إلى الأوكسجين فان جزيئات الأوكسجين تنفصل إلى أيونات وتتحد مع أيونات المعدن على السطح لتكون طبقة اوكسيد رقيقة (Oxide Film) وتتحدد قابلية الأوكسيد على حماية المعدن الذي يغطيه من خلال سمك طبقة الأوكسيد ومعدل نموها ومدى تلاصقها بالمعدن وخواص أخرى وسواء كانت طبقة الأكسيد مسامية أم كثيفة فان قابليتها على الوقاية يمكن معرفتها إلى حد ما من نسبة بيلنك بدورث (PBR) والتي تم ذكرها سابقا(41).

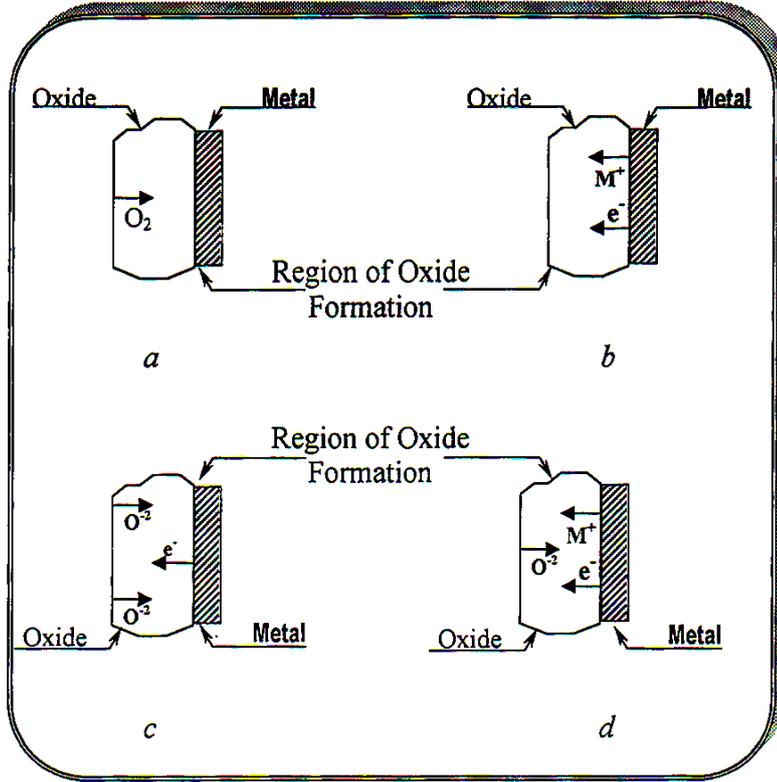
وفي عام 1933 درس العالم واكتر (Wagner) الآلية التي تنمو بها طبقة الأكسيد حيث تناول حالات نموذجية تختلف في معدلات النمو والطريقة التي تلتقي بها أيونات الأوكسيد وأيونات المعدن للتفاعل(42,43). وتتمثل خلاصة دراسته في الحالات التالية:

1. إذا كانت طبقة الأوكسيد المتكونة أولا مسامية (porous) فان جريئة الأوكسجين يمكنها المرور عبر مساميتها للتفاعل مع المعدن على السطح البيني (معدن/أوكسيد) (Metal/Oxide Interface) وكما موضح في الشكل (6-2a) (44,45). ويظهر ذلك في الاكاسيد التي لها (PBR) اقل من واحد.

2. أما إذا كانت طبقة الأوكسيد الرقيقة غير مسامية فان تفاعل الأوكسدة قد يحصل عند السطح البيني (هواء/اوكسيد) (Air/Oxide Interface) حيث تنتشر أيونات المعدن من السطح الفاصل بين المعدن والاكسيد باتجاه السطح الخارجي (هواء /اوكسيد). أما الإلكترونات فتهاجر (Migrate) أيضا في الاتجاه نفسه لغرض إكمال التفاعل كما مبين في الشكل (6-2b).

3. تفاعل الأوكسدة قد يحدث أيضا عن السطح الفاصل بين المعدن والأوكسيد عندما تكون طبقة الأوكسيد غير مسامية وفي الحالة هذه تنتشر أيونات الأوكسجين إلى الداخل خلال طبقة الأوكسيد الرقيقة للتفاعل مع المعدن عند السطح الفاصل بين (المعدن/اوكسيد) ثم تصبح الإلكترونات حرة فتتحرك باتجاه السطح الفاصل (هواء/أوكسيد) وكما موضح في الشكل (6-2c).

4. أن الآلية الأخيرة الممكن حدوثها هي الجمع بين الحالتين الثانية والثالثة وفيها تنتشر أيونات الأوكسجين إلى الداخل لكن أيونات المعدن والإلكترونات فانها تتحرك نحو الخارج وكما موضح في الشكل (6-2d). فان التفاعل سيتم في أي مكان تلتقي فيه الأيونات خلال طبقة الأكسيد.



الشكل (6-2) يوضح آلية التأكسد (44,45).

## 8-2 خواص الأغشية Properties of Films

تؤثر العديد من العوامل في طبيعة الغشاء المترسب مثل درجة الحرارة وزمن الترسيب، علاوة على تركيز المحلول ووجود بعض الشوائب فيه سواء كانت عضوية أم لاعضوية مثل الفلزات وغيرها التي قد تكون مضافة إلى المحلول فهي تؤثر في التركيب الغشاء. وهذا يقود إلى اختلاف في خواص الغشاء المترسب لذلك لا بد من دراسة خواصه لأجل فهم طبيعته وبالتالي مدى ملاءمته للتطبيقات المختلفة ومع تباين التطبيقات وتنوعها توجد بعض الخواص الأساسية التي لا بد من تحديدها قبل غيرها لتحديد كفاءة الغشاء، منها كثافة الغشاء وسمكة وكذلك وجود المسامية فيه ونوعها وتوزيعها وعلاقتها بخشونة السطح والتصاق الغشاء بالقاعدة المرسب عليها ووجود الاجهادات الداخلية ومقاومتها للبلية والتآكل ومقاومتها للظروف الجوية التي تتعرض لها ومقدار الانعكاسية للأطوال الموجية المستخدمة ودرجة لمعانه.

### 1-8-2 الكثافة Density

الكثافة هي إحدى الخواص المهمة للأغشية وخاصة الرقيقة منها والتي ترتبط مع المسامية وتتأثر بسمك الغشاء ومن ناحية أخرى فإنها تحدد بقية خواصه وبالتالي كفاءته. ويعبر عن الكثافة بدلالة كتلة الغشاء وحجمه وتعطى بالعلاقة الآتية (46).

$$\rho_a = \frac{Ma}{V_a + V_p} \quad (19-2)$$

حيث أن  $\rho_a$  = الكثافة الظاهرية (Apparent Density)

$V_a =$  الحجم الفعلي للغشاء  
 $V_p =$  حجم المسافات والفراغات الكلية في الغشاء  
 لذا فان الكثافة الحقيقية (True Density) للغشاء هي

$$\rho_t = \frac{M_a}{V_a} \quad (20-2)$$

أن العوامل التي تؤثر في كثافة الأغشية المترسبة بهذه الطريقة هي عوامل مرتبطة بظروف الترسيب وعوامل أخرى تخص المحلول المستخدم وكذلك عوامل تتعلق بطبيعة المعدن الأساس الذي تم الترسيب عليه. فبالنسبة إلى ظروف الترسيب يؤثر كل من درجة الحرارة والزمن اللازم للترسيب في انتظام وتوزيع الغشاء وبالتالي كثافته ويؤثر المحلول من حيث مكوناته على كثافة الغشاء. أما بالنسبة إلى المعدن الأساس الذي تم الترسيب عليه فيؤثر من خلال طبيعته ووجود غشاء أساسي عليه على كثافة الغشاء المترسب التالي كذلك تؤثر بعض العمليات التحضيرية مثل الصقل الميكانيكي أو الكيميائي وغيرها في الكثافة أيضا.

## 2-8-2 المسامية Porosity

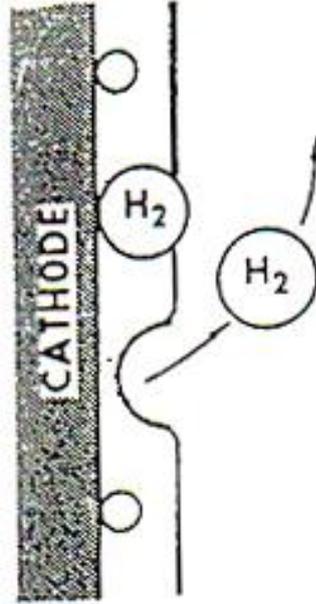
تعرف المسامية بأنها الفجوات أو الفراغات الدقيقة الموجودة في المادة وغالبا ما تتواجد في الأغشية وخاصة الرقيقة منها، فتؤثر في خواصها وتشتمل المسامية نوعين هما المسامات المغلقة (Closed Pores) والتي تتواجد ضمنا بين الطبقات المترسبة والمسامات المفتوحة (Open Pores) وهي مسارات مفتوحة تربط سطح المعدن الأساس مع سطح الغشاء الخارجي (46). وترتبط مع سمكه بالعلاقة التجريبية الآتية (47)

$$P = bd^{-m} \quad (21-2)$$

حيث أن: P = عدد المسامات المفتوحة  
 d = سمك الغشاء

m, b فهما ثابتان يعتمدان على نوع المحلول وظروف الترسيب.

تنشأ المسامات بتأثير عوامل مختلفة منها عوامل مرتبطة مع المعدن الأساس الذي يجري الترسيب عليه مثل الخشونة والعيوب السطحية والمعاملات الحرارية ووجود طبقة من غشاء أساسي عليه، علاوة على ذلك فإن العوامل التي تؤثر في الكثافة مثل ظروف الترسيب وطبيعة المحلول تؤثر بدورها في المسامية. كذلك تساهم الغازات المتحررة عند القاعدة (المعدن الأساس) مثل غاز الهيدروجين خاصة عند عدم تحريك المحلول في تكون المسامات كما في الشكل (2-7) والذي يوضح تحرر غاز الهيدروجين عند سطح المعدن الأساس وخروجه من الغشاء (48).



الشكل (2-7) تولد المسامات بفعل تحرر غاز الهيدروجين عند القطب السالب(48).

### 3-8-2 الالتصاقية Adhesion

وهي قوة الارتباط بين الغشاء والمعدن الأساس وتتأثر هذه القوة بوجود الاجهادات الداخلية والتي قد تسبب تقشرا (Peeling) للغشاء إذا ما كانت عالية وبالتالي تكون الالتصاقية ضعيفة<sup>(1)</sup> وتعتمد الالتصاقية على العوامل الأساسية والتي سبق ذكرها في الخصائص السابقة، مضافا إليها أهمية التهيئة الدقيقة لسطح المعدن الأساس قبل عملية الترسيب لضمان الارتباط الجيد للطبقة الأولى من الذرات المترسبة على سطح المعدن الأساس. أما آلية الالتصاق فتحدث بتأثير ثلاث قوى أساسية هي<sup>(49)</sup>

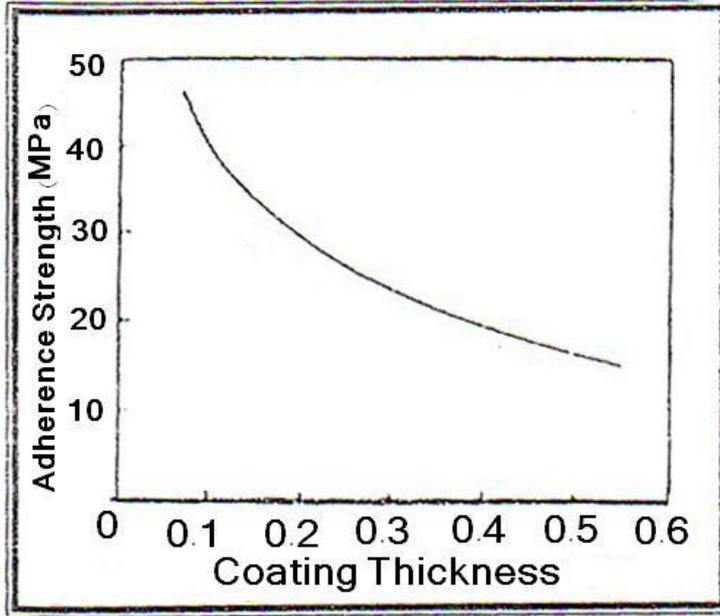
1. الالتصاق بالأرتباط الكيميائي ويحدث بتأثير اختلاف الخصائص الكهروكيميائية بين مادة الغشاء والمعدن الأساس.

2. الالتصاق بالأرتباط الميكانيكي الذي يحدث بفعل روابط التشابك الميكانيكي بين الغشاء والمعدن الأساس وتزداد بزيادة مساحة الاتصال بين المعدن الأساس والغشاء إذا ما كان سطح القاعدة خشنا لكن خشونة السطح ليست المقياس الكمي فقد تبقى فراغات دقيقة بينه عند السطح الفاصل مثل الفجوات السطحية التي تسبب فشلا في الالتصاق<sup>(48)</sup>.

3. الالتصاق بالأرتباط الفيزيائي وينشأ بفعل التآصر القطبي المتجانس غير الموجه، وتكون الذرات ممتزة فيزيائيا عند الغلاف الخارجي وبتأثير أواصر فاندر فالس. ومن أهم العوامل المؤثرة في التصاقية طبقات الطلاء هي :-

1. سمك طبقة الطلاء Coated Layer Thickness . يعد سمك الطلاء من أهم العوامل المؤثرة في التصاقية الطلاء تؤدي زيادة السمك إلى ارتفاع قيمة الإجهاد في طبقات الطلاء وخصوصاً عند الحد الفاصل بين طبقة الطلاء والسطح حيث يحصل أقصى

مستوى إجهاد مما يؤدي إلى انخفاض قيمه القوة اللازمة لخلع الطلاء<sup>(50)</sup>، والشكل (2-8) يوضح العلاقة بين السمك والتصاقية الطلاء<sup>(50)</sup>.



الشكل (2-8) العلاقة بين السمك والتصاقية الطلاء<sup>(50)</sup>.

2. التحضير الأولي لسطح المادة الأساس (The pretreatment of the sample) الهدف من تحضير السطوح هو الحصول على افضل خواص لشكل وطاقة الطبقة السطحية للمادة الأساس للحصول على ترابط قوي بين الطلاء والقاعدة من خلال الرابط الميكانيكي واللحام الدقيق، علاوة على انه يجعل السطوح فعالة فيزيائيا وكيميائيا بسبب ارتفاع مستوى الطاقة للذرات السطحية للمعدن الأساس<sup>(50)</sup>.

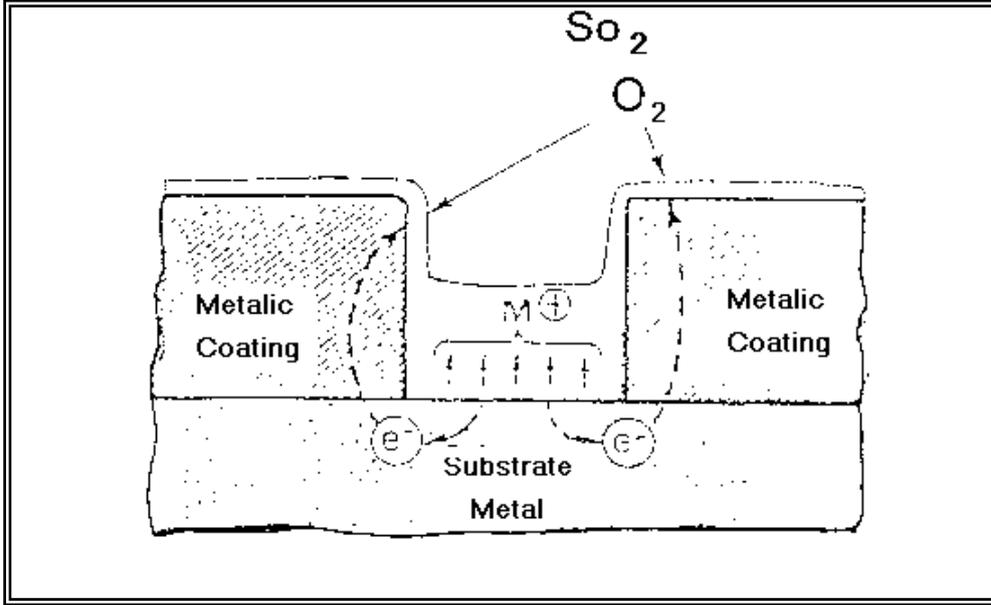
#### 4-8-2 تآكل الأغشية Corrosion of Films

يعرف التآكل بصورة عامة بأنه التلف الكيميائي الذي يحدث عند سطوح الفلزات أو السبائك بسبب تماسها مع المحيط سواء كان هواءً جويًا أو محيطاً كيميائياً آخر ويحدث للفلزات أنواع مختلفة من التآكل. أما بالنسبة إلى الأغشية فتتعرض إلى نوعين أساسيين من التآكل هما التآكل الجوي (Atmospheric Corrosion) والتآكل الكلفاني (Galvanic Corrosion)<sup>(51)</sup>.

وفيما يتعلق الأمر بالأغشية الرقيقة منها والسميكة، فإن الأول يحدث بشكل خاص في حالة الأغشية المرسبة على سطوح لا فلزية مثل الزجاج أو اللدائن، أما النوع الثاني فيحدث في حالة الأغشية المرسبة على قواعد فلزية أو سبائك. وعلى العموم فإن كلا نوعي التآكل يحدثان بفعل مؤثرات عديدة متداخلة منها ما يتعلق بطبيعة الفلز المترسب نفسه والمعدن الأساس ومنها ما يتعلق بالمؤثرات الخارجية التي يتعرض لها الغشاء أثناء التطبيق العملي.

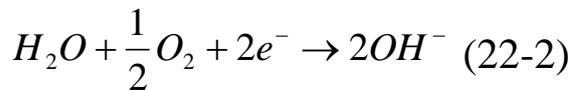
ومن المؤثرات الداخلية التركيب الكيميائي والحجم الحبيبي ووجود الأطوار المختلفة ووجود الشوائب كذلك الاختلاف في موقع مادة فلز الغشاء والمعدن الأساس في السلسلة الكهروكيميائية<sup>(52)</sup>، ووجود الاجهادات الداخلية والمسافات والخدوش والتشققات الموجودة

عند سطح الغشاء علاوة على خشونة السطح وبقاء بعض الشوائب ملتصقة على سطح المعدن الأساس بعد مراحل التنظيف والتهئية .  
و من المؤثرات الخارجية الرطوبة النسبية ووجود غاز الأوكسجين في الجو ووجود غازات أخرى مثل غاز ثاني اوكسيد الكبريت ( $SO_2$ ) وخاصة في المحيط الصناعي, أو التعرض إلى اجهادات خارجية<sup>(53,54)</sup>. أن الغازات الموجودة في الجو تهاجم المعدن الأساس أو الغشاء الأساسي للغشاء المترسب والحاوية على مسامات بألية كهر وكيميائية وكما موضح في الشكل (9-2) <sup>(55)</sup>.



الشكل (9-2) التآكل الكلفاني عند المسامات والخدوش<sup>(55)</sup>.

إذ تحدث إذابة لهذه الغازات في طبقة رطبة رقيقه غير مرئية ممتزة على سطح الغشاء بفعل الرطوبة (اذ أن وجودها يعتمد على الرطوبة النسبية في الجو) والرطوبة الحرجة (Critical Humidity) للفلز أو السبيكة المترسبة التي تمثل النقطة الحرجة التي يحدث بعدها التآكل ثم التلف ويبلغ سمك هذه الطبقة الرطبة بحدود ( $1\mu m$ ) تمتد إلى القاعدة من خلال الأجزاء المكشوفة من الغشاء بفعل المسامية المفتوحة والخدوش , وبتأثير الخاصية الشعرية تصل هذه الطبقة إلى أدق المسامات الموجودة عند سطح الفلز وتتكون خلية الكتروليتية بين الغشاء والمعدن الأساس عند قعر المسامة المفتوحة فتمثل خلية تآكل موقعية (Local Corrosion Cell) , فيبدأ تآكل فلز المعدن الأساس الذي يكون عادة اقل (ذو قيمة سالبة ويقع اسفل السلسلة الكهروكيميائية) بتأين بعض الذرات السطحية للمعدن الأساس الذي يكون في تماس مع المحيط الرطب الناقل للكهربائية فيتحول إلى أيون موجب بإطلاق إلكترونات التكافؤ, يساعد الإلكترون السالب على تأين الطبقة الرطبة والتي تمثل الآن محلولاً الكتروليتياً وكما في المعادلة الآتية



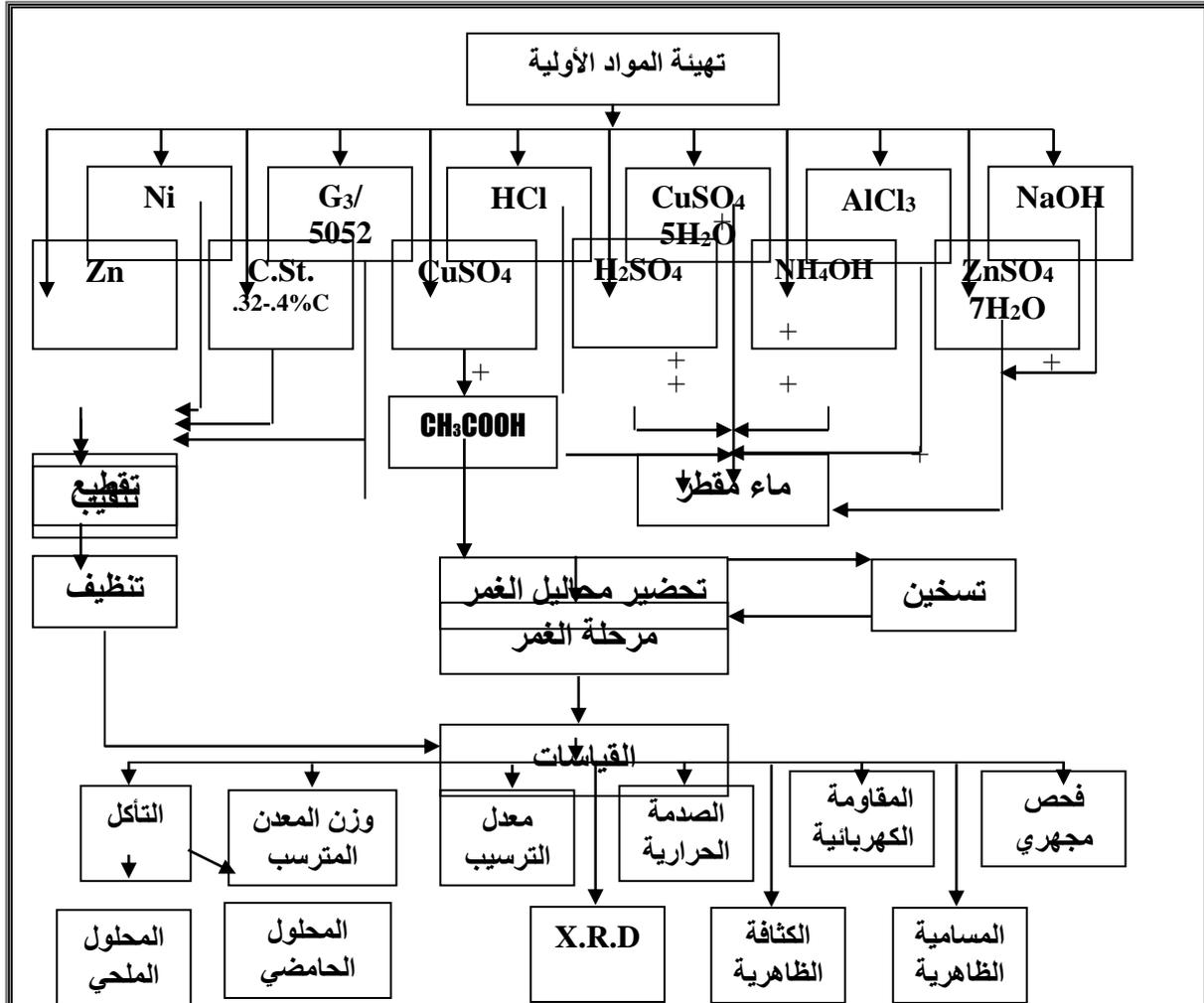
ويزداد معدل التآكل كذلك تحدث تفاعلات جانبية أخرى مثل تفاعل أيون الفلز مع أيون الهيدروكسيد السالب كما في المعادلة الآتية



وبالتالي تكون مركبات أخرى تضغط ضمناً على الغشاء أو تظهر عند السطح وتسبب فقدان اللمعة (Tarnishing) بتراكم نواتج التآكل. أن وجود غشاء من فلز ذي قيمة موجبة بالسلسلة الكهروكيميائية يؤدي إلى زيادة معدل سرعة التآكل بعد بدء التآكل الأولى مما لو كان الغشاء غير موجود أساساً (55,56).

## 1-3 المقدمة : Introduction

يتناول هذا الفصل التطرق إلى التركيب الكيميائي للنماذج المستخدمة وكيفية تهيئته النماذج وسطوح العينات المستخدمة لعملية الطلاء بالغمر وكذلك الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة، بالإضافة إلى توضيح لعمليات الغمر المختلفة التي تم إجراءها، وكذلك توضيح لبعض القياسات والاختبارات التي تم إجراءها. والمخطط (1-3) يوضح الأنسيابية للخطوات الرئيسية للجانب العملي المتبعة في هذه الدراسة.



المخطط (1-3): المخطط الأنسيابي للخطوات الأساسية للجانب العملي.

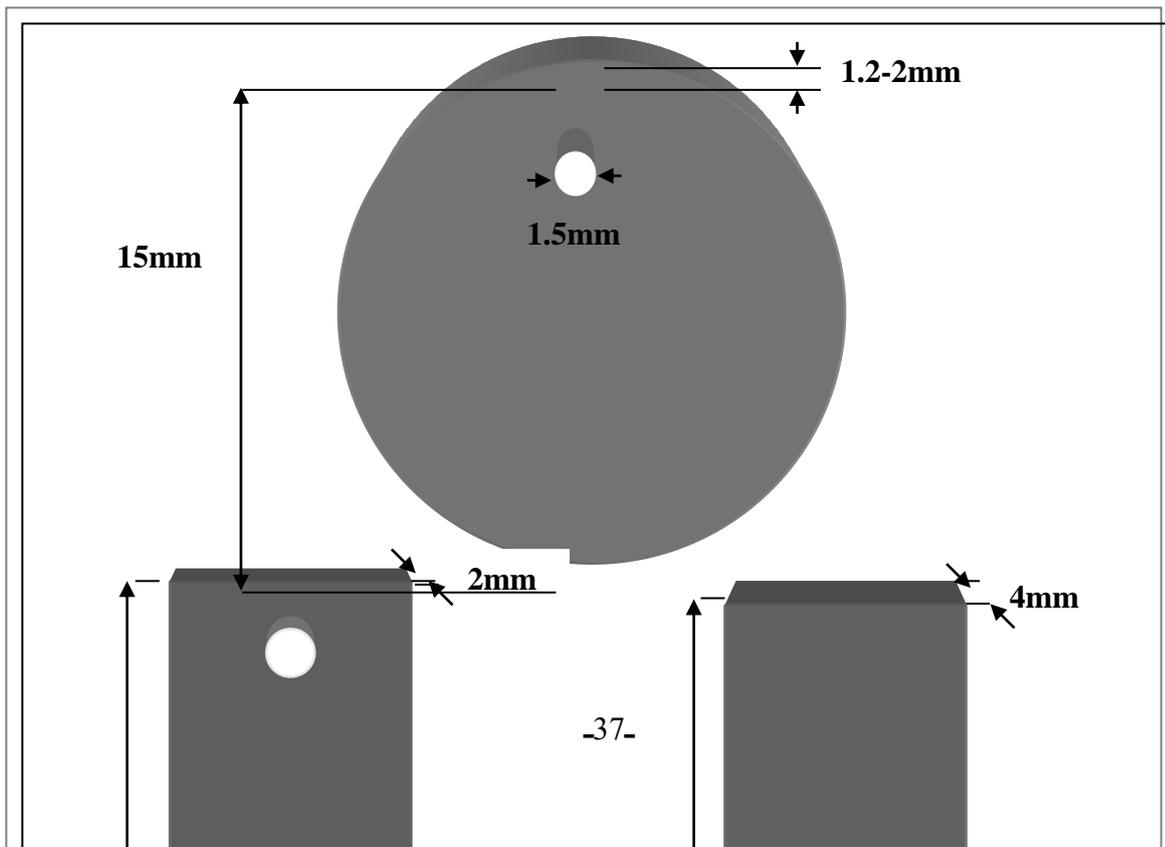
## 2-3 المواد المستخدمة Materials Used

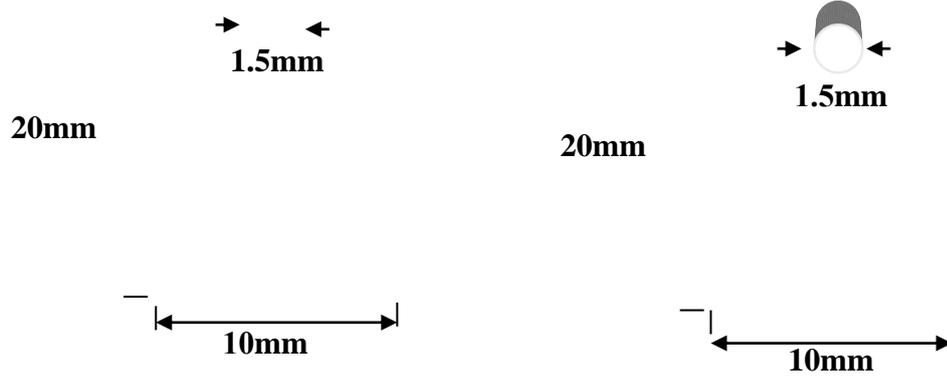
النماذج المستخدمة هي فولاذ كربوني (0.32-0.45C)، سبيكة الألمنيوم G3/5052، معدن الخارصين ذو نقاوة (97.4%) ومعدن النيكل (98.5%)، حيث تم إجراء التحليل في مختبرات الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين. والجدول (1-3) يوضح التركيب الكيميائي للنماذج الفولاذ الكربوني وسبيكة الألمنيوم.

جدول (1-3) يوضح التركيب الكيميائي للنماذج المستخدمة.

Al %	Fe%	Mg%	Zn%	Cu %	Mn %	Si%	Cr%	C%	المعدن
-	99.01 98.43	-	-	-	0.5 0.8	0.17	-	0.32 0.4	فولاذ
95.9	0.4	2.8	0.1	0.1	0.1	0.37	0.35	-	سبيكة الألمنيوم G <sub>3</sub> /5052

ولقد تم تحضير العينات على هيئة أقراص بقطر (15mm) وسمك يتراوح بين (1.2-2mm) (2mm) بالنسبة إلى عينات الفولاذ الكربوني ، أما بالنسبة إلى سبيكة الألمنيوم فتم تحضير العينات على هيئة قطع مستطيلة بأبعاد (2×1cm<sup>2</sup>) وبسمك (2mm) ، أما بالنسبة لعينات معدن الخارصين ومعدن النيكل فتم تحضير العينات على هيئة قطع مستطيلة بأبعاد (2×1cm<sup>2</sup>) وبسمك (4mm) . ولتوفير إمكانية تعليق النماذج تم إحداث ثقب فيها بقطر (1.5mm) . والشكل (1-3) يوضح العينات المستخدمة في عملية الغمر . ولعدم توفر المقاييس العالمية، تم اختيار قياسات هذه النماذج حسب أطلاعنا على المصادر .





الشكل (3-1): يوضح العينات المستخدمة في عملية الغمر

### 3-3 تحضير سطوح العينات Surface Preparation

لقد تم تحضير سطوح العينات بالشكل التالي:

1. تمت عمليات التنعيم (Grinding) بصورة كاملة وبالتدرج التالي. (180, 220, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200) باستخدام جهاز تنعيم كما في الشكل (3-3).
- 2.



### الشكل (3-2) جهاز التنعيم.

2. بعد الانتهاء من كل مرحلة كانت النماذج تغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي الموضح في الشكل (3-3).



الشكل (3-3) المجفف الكهربائي.

3. بعد ذلك صقلت النماذج (Polishing) باستخدام نفس جهاز التنعيم الموضح في الشكل (2-3) ما عدا استبدال ورق التنعيم بورق الصقل .
4. ثم غسلت نماذج بعد ذلك بالماء المقطر والكحول وجففت بتيار من الهواء الساخن باستخدام المجفف الكهربائي .
5. تم بعد ذلك تنظيف السطوح بالمحاليل قاعدية والحامضية .

### 1-3-3 التنظيف بالمحلول القاعدي Alkaline Cleaning

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

### 2-3-3 التنظيف بالمحلول الحامضي Pickling

تمت المعاملة بالمحلول الحامضي (HCl) يتركز 30% حجماً وبدرجة حرارة (25°C) ولفترة دقيقتين لإزالة الأكاسيد أعقبها غسل العينات في الماء المقطر والكحول (الأيثانول) ثم تجفيفها باستخدام المجفف الكهربائي بعد ذلك تم وزن العينات بميزان كهربائي حساس ألماني الصنع نوع

(Sartorius Bp301S Max 303g d = 0.1mg) كما مبين في الشكل (4-3).



الشكل (3-4) الميزان الكهربائي الحساس.

وبعد تسجيل وزن العينات يتم وضعها في الحافظة الزجاجية (Desiccator) الحاوية على حبيبات من السليكا لامتصاص الرطوبة كما في الشكل (3-5)، هذا التنظيف بالنسبة لنماذج الفولاذ الكربوني وسبيكة الألمنيوم<sup>(56)</sup>.



الشكل (3-5) الحافظة الزجاجية.

أما نماذج معدن الخارصين فلقد تمت معاملة بمحلول الحامضي (HCl) بتركيز (20%) حجماً وبدرجة حرارة (25°C) ولفترة زمنية مقدارها (1-3min.) لإزالة الأوكسيد المتكون على سطح الخارصين بعد ذلك تغسل العينة بالماء المقطر وتجفف وتوزن وتوضع في

الحافطة الزجاجية أما نماذج معدن النيكل فإنها تُغسل بالكحول ثم بعد ذلك تغسل بالماء الساخن ثم بعد ذلك غمرها في محلول التنظيف الذي يتكون من (56): -

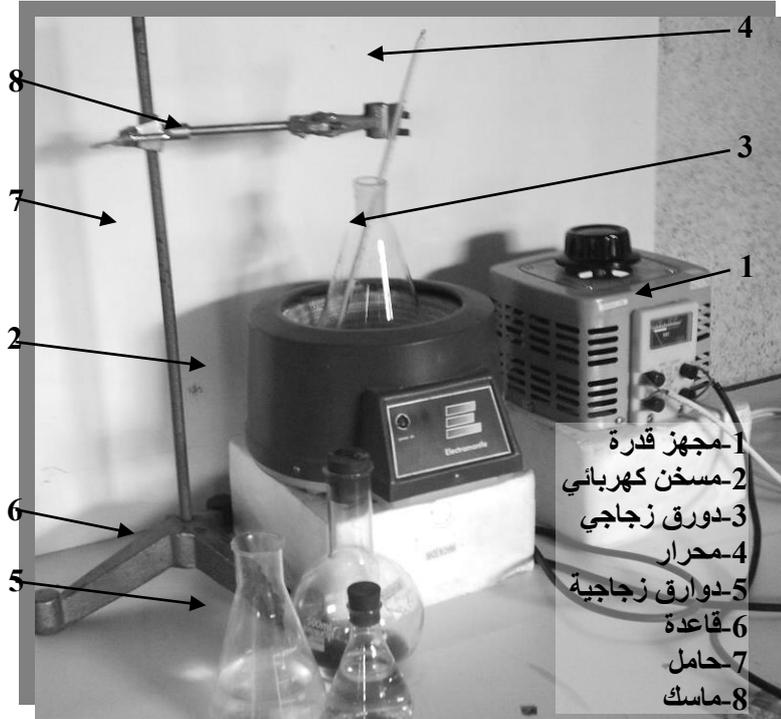
- 35% من حامض النتريك وزناً (من اصل 60%).
- 25% من حامض الخليك وزناً.
- 40% من الماء المقطر وزناً.

ولفترة زمنية مقدارها (1-5min.) ثم تغسل بعد ذلك بالماء الساخن وتجفف وتوضع في الحافطة الزجاجية.

### 3-4 الأجهزة المستخدمة في عملية الغمر .

جرت عملية الغمر باستخدام الأجهزة والمعدات الموضحة في الشكل (3-6). حيث تم استخدام المسخن الكهربائي (Heating Mental) مربوط إلى مجهز القدرة الغاريك

(Power state) من اجل الوصول إلى درجة حرارة الغمر المطلوبة, حيث يتم التحسس بدرجة حرارة المحلول بواسطة محرار زجاجي (Thermometer) بمدى (0-250°C) .



### الشكل (3-6) الأجهزة والمعدات المستخدمة.

حيث يتم تعليق العينة بواسطة حامل العينة (Hook) وتنزل من أعلى الماسك المثبت بواسطة حامل الماسك والقاعدة إلى الدورق الزجاجي والذي يحوي على محلول الغمر بحيث تنغمر العينة بالكامل في دورق الغمر . ومن اجل تحديد الفترة الزمنية لعملية الغمر تم استخدام ساعة التوقيت

(Professional Control Model D1231) .

وتقاس درجة الحموضة باستخدام جهاز ( pH-Meter ) كما مبين في الشكل (3-7).



الشكل (7-3) جهاز قياس الأس الهيدروجيني.

ويتم إضافة هيدروكسيد الأمونيا ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) وكذلك هيدروكسيد الصوديوم ( $\text{NaOH}$ ) باستخدام السحاحة ذات التدريجات (0-50ml) حيث تتم الإضافة مع التحريك المستمر لحين الحصول على محلول الغمر المطلوب.

### 3-5 المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة.

الجدول (2-3) يوضح المواد الكيميائية المستخدمة . حيث يتم استخدام كبريتات النحاس المائية لتحضير محلول الغمر الحاوي على أيونات النحاس  $\text{Cu}^{2+}$  ، ويتم استخدام حامض الكبريتيك المركز لتحضير محلول الغمر الحامضي للنحاس، في حين يتم استخدام كبريتات الخارصين المائية من أجل الحصول على محلول الغمر الحاوي على أيونات الخارصين  $\text{Zn}^{2+}$  ويتم استخدام هيدروكسيد الصوديوم من أجل الحصول على محلول الخارصين القاعدي ، كذلك يتم استخدام هيدروكسيد الأمونيا للحصول على محلول الغمر الحاوي على المركب المعقد لأيونات النحاس في حين يتم استخدام كلوريد الألمنيوم من أجل زيادة عملية الترسيب على سطح سبيكة الألمنيوم .

أما استخدام حامض النتريك وحامض الخليك لغرض تهيئة محلول التنظيف المستخدم لتهيئة سطح النيكل لعمليات الغمر ، أما الماء المقطر فيستخدم في تهيئة محاليل الغمر وكذلك يتم استخدامه في عملية تهيئة وتنظيف سطوح العينات ولقد تم تجهيزه باستخدام جهاز التقطير ألماني الصنع (GFL Type 2001/4) .

الجدول (2-3) المواد الكيميائية المستخدمة .

Concentration $\text{gl}^{-1}$ التركيز	Materials المواد	
(145-290)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	كبريتات النحاس المائية
62	$\text{H}_2\text{SO}_4$	حامض الكبريتيك المركز
287	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	كبريتات الخارصين المائية
175	$\text{NaOH}$	هيدروكسيد الصوديوم

10	NH <sub>4</sub> OH	هيدوكسيد الأمونيا
0.5	AlCl <sub>3</sub>	كلوريد الألمنيوم
350	HNO <sub>3</sub>	حامض النتريك
250	CH <sub>3</sub> COOH	حامض الخليك
0.4	CuSO <sub>4</sub>	كبريتات النحاس
-	H <sub>2</sub> O	ماء مقطر

### 3-6-1 عملية الأكساء بالغمر Immersion Coating Process

#### 3-6-1-1 الفولاذ الكربوني (0.32-0.4% C)

#### 3-6-1-1-1 الغمر بكبريتات النحاس .

بعد تهيئة العينات كما شُرحت سابقاً في الفقرة (3-3) يتم وزنها قبل عملية الغمر وذلك باستخدام الميزان الكهربائي الحساس كذلك تم حساب المساحة السطحية للعينات ،بعد ذلك تم إجراء عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس وبتركيز (1M) ولقد تم قياس قيمة PH لمحلول الغمر قبل عملية الغمر والذي كان بمقدار  $PH = 3$  ،بعد ذلك جرت عملية الغمر حيث يتم تعليق العينة بواسطة حامل (Hook) وتنزل من أعلى الماسك إلى دورق الغمر الذي يحوي على محلول الغمر، جرت عملية الغمر بدرجات حرارية مختلفة (0,10,20,30,40,50,60°C) ولفترة زمنية ثابتة لجميع درجات الحرارة وهي عشر دقائق (10min.) حيث تم توفير درجات الحرارة الواطنة (0,10°C) وذلك باستخدام قطع من الثلج المحيطة بدورق الغمر ،أما بالنسبة إلى درجات الحرارة الأخرى يتم وضع حوض الغمر "الدورق الزجاجي" داخل المسخن الكهربائي، ثم يجهز بالتتيار المطلوب عن طريق جهاز القدرة لحين الوصول إلى درجة حرارة الغمر المطلوبة حيث يتم تثبيت درجة حرارة محلول الغمر بواسطة المحرار بعد ذلك تجري عملية الغمر للفترة الزمنية المحددة حيث يتم السيطرة على فترة الغمر وذلك باستخدام ساعة التوقيت .

بعد إتمام عملية الغمر تستخرج العينة وتغسل بالماء المقطر والكحول ثم تجفف بعد ذلك باستخدام المجفف الكهربائي، بعد ذلك تم قياس وزن العينة بعد عملية الغمر .تم بعد ذلك حساب الوزن المكتسب لوحدة المساحة ولجميع درجات الحرارة ، ثم جرى رسم العلاقة بين الوزن المكتسب لوحدة المساحة مع درجة حرارة محلول الغمر عند ثبوت زمن الغمر . بعد ذلك توضع العينة في الحافظة الزجاجية ( Desiccator ) لحمايتها من الرطوبة المسببة للتآكل.

#### 3-6-1-2 الغمر بكبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك المركز.

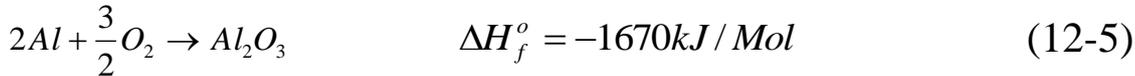
جرت عملية الغمر هنا في محلول مشابه لمحلول الطلاء الكهربائي المستخدم للتغطية بمعدن النحاس من محلول الطلاء الحامضي، حيث يتكون محلول الغمر هنا من (290 g/L CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O مع (62g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). تم قياس وزن العينات قبل عملية الغمر وكذلك تم حساب المساحة السطحية للعينات ، ثم جرت عملية الغمر في المحلول وبنفس الأسلوب المتبع سابقاً في عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس.

**2-6-3 سبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub>/5052****1-2-6-3 الغمر بكبريتات النحاس .**

جرت عملية الغمر لعينات من سبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub>/5052 في محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات النحاس وبتركيز واحد مولاري (1M). حيث جرت عملية الغمر بدرجات حرارية مختلفة

(0,10,20,30,40,50,60°C) ولفترة زمنية ثابتة (10min). وبنفس الأسلوب المتبع في عملية الغمر لعينة الفولاذ الكربوني بحيث تغمر العينة بكاملها في محلول الغمر. بعد إتمام عملية الغمر تستخرج العينة وتغسل بالماء المقطر والكحول ثم تجفف بعد ذلك باستخدام المجفف الكهربائي.

لقد أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من عملية الغمر لعينات من سبيكة الألمنيوم في محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات النحاس وبتركيز واحد مولاري (1M) عدم حصول اكساء لسطح سبيكة الألمنيوم بواسطة النحاس في درجات الحرارة المنخفضة ولكن عند زيادة درجة الحرارة لوحظ حصول عملية اكساء غير منتظمة وقليلة جداً حيث تم ملاحظة اللون الأحمر للنحاس على سطح سبيكة الألمنيوم في درجات الحرارة العالية. أن سبب عدم حصول عملية الترسيب بصورة واضحة وجيدة على الرغم من فرق الجهد العالي بين المعدنين هو تكوين الغشاء الخامد (Passive Film) على سطح الألمنيوم بعد عملية الغمر والذي هو عبارة عن اوكسيد الألمنيوم (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) حيث يعمل هذا الأوكسيد على تغطية سطح الألمنيوم, ان عملية الأكسدة هذه مصحوبة بانبعث حرارة وحسب التفاعل الآتي<sup>(19)</sup>.



ان هذا التفاعل والذي ينتج عنه تكوين الغشاء الخامد يأخذ دوره في التفاعل أسرع من تفاعل الاستبدال أو الإحلال والذي يحصل بين الألمنيوم الموجود في السبيكة والنحاس الموجود كأيونات داخل المحلول وذلك لسهولة تكوينه فيعمل هذا الغشاء الرقيق الخامد على التقليل من إمكانية مهاجمة محلول الغمر للسبيكة وبالتالي يقلل من عملية تحرير أيونات الألمنيوم اللازمة لحصول تفاعل الإحلال وان ظهور عملية الأكساء غير منتظمة في هذا النظام عند زيادة درجة الحرارة يعود إلى عدم انتظام الغشاء المتكون على سطح الألمنيوم بعد عملية الغمر.

**2.2.6.3 الغمر بكبريتات النحاس مع حامض الهيدروكلوريك (HCl) .**

جرت عملية الغمر في محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات النحاس وبتركيز (0.5M) مع حامض الهيدروكلوريك HCl وبتركيز (3%) حجماً. لقد تم قياس قيمة PH لمحلول الغمر قبل عملية الغمر, بعد ذلك جرت عملية الغمر في درجة حرارة 25°C ولفترات زمنية مختلفة. وبعد كل عملية غمر تم ملاحظة عملية الترسيب على سطح العينة من حيث معدل الترسيب, شكل الترسيب والتصاقية الطبقة المترسبة على سطح العينة .

**3-2-6-3 الغمر بكبريتات النحاس مع كلوريد الألمنيوم (AlCl<sub>3</sub>) .**

بعد عملية تهيئة العينات وتنظيفها، تم وزن العينات قبل عملية الغمر كذلك تم حساب المساحة السطحية للعينات بعد ذلك جرت عملية الغمر في محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات النحاس وبتركيز (0.5M) مع (0.5g/L) من كلوريد الألمنيوم ( $AlCl_3$ ) وبنفس الأسلوب المتبع في عملية الأكسدة لعينات الفولاذ الكربوني المذكورة سابقاً تحت نفس الظروف.

### 3-6-2-4 الغمر بكبريتات الخارصين.

جرت عملية الغمر لعينات من سبيكة الألمنيوم ( $G_3/5052$ ) في محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات الخارصين ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) وبتركيز (1M)، حيث جرت عملية الغمر في درجة حرارة ( $25^\circ C$ ) ولفترات زمنية مختلفة (10,20,30,60min.). أظهرت النتائج عدم حصول ترسيب للخارصين على سطح سبيكة الألمنيوم. أن عدم حصول عملية الترسيب يعود إلى تكوين أوكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ) حيث يمتاز هذا الأوكسيد بركته والالتصاقية الجيدة بالمعدن الأساس وأن تكوين هذا الأوكسيد الواقى سوف يعمل على منع مهاجمة محلول الغمر لسطح الألمنيوم وبالتالي يمنع حصول تفاعل الاستبدال (Displacement Reaction).

### 3-6-2-5 الغمر بكبريتات الخارصين مع هيدروكسيد الصوديوم .

بعد عملية تهيئة العينات وتنظيفها تم وزن العينات قبل عملية الغمر كذلك تم حساب المساحة السطحية للعينات، بعد ذلك جرت عملية الغمر في محلول الغمر والذي يتكون من ( $287 \text{ g/L } ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) مع ( $175 \text{ g/L NaOH}$ ). حيث جرت عملية الغمر بدرجات حرارية مختلفة ( $0,10,20,30,40,50,60^\circ C$ ) ولفترة زمنية مقداره (5min.). بعد إتمام عملية الغمر تستخرج العينات من محلول الغمر وتغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي. بعد ذلك تم وزن العينات بعد عملية الغمر تم بعد ذلك حساب مقدار الوزن المكتسب لوحدة المساحة، ثم جرى بعد ذلك رسم العلاقة بين مقدار الوزن المكتسب لوحدة المساحة مع درجة حرارة محلول الغمر عند ثبوت زمن الغمر. وتوضع العينات داخل الحافظة الزجاجية (Desiccator).

### 3-6-3 معدن الخارصين .

#### 3-6-3-1 الغمر بكبريتات النحاس

جرت عملية الغمر لعينات من الخارصين بعد عملية التهيئة والتنظيف في محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات النحاس ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) وبتركيز (1M) وبنفس الأسلوب المتبع في عملية الأكسدة لعينات الفولاذ الكربوني المذكورة سابقاً تحت نفس الظروف.

### 3-6-4 معدن النيكل .

#### 3-6-4-1 الغمر بكبريتات النحاس

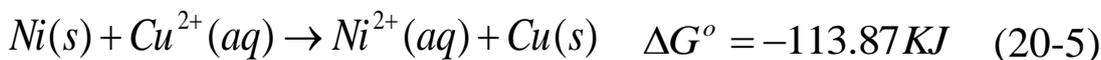
بعد عملية تهيئة العينات وتنظيفها، جرت عملية الغمر في محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات النحاس ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) وبتركيز (1M)، حيث جرت عملية الغمر في درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ) وكذلك في درجة حرارة ( $60^\circ\text{C}$ ) ولفترة زمنية مقدارها (10min.). بعد إتمام عملية الغمر في كل درجة حرارة يتم استخراج العينة وتغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي ويتم ملاحظة التغيرات التي حصلت على العينة بعد عملية الغمر.

### 2-4-6-3 الغمر بكبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك المركز.

جرت عملية الغمر هنا في محلول مشابه لمحلول الطلاء الكهربائي المستخدم للتغطية بمعدن النحاس من محلول الطلاء الحامضي حيث يتكون محلول الغمر من ( $290\text{g/L}$   $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) مع ( $62\text{g/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). حيث جرت عملية الغمر في درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ) وكذلك في درجة حرارة ( $60^\circ\text{C}$ ) ولفترة زمنية مقدارها (10min.). بعد إتمام عملية الغمر في كل درجة حرارة يتم استخراج العينة من محلول الغمر وتغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي ويتم ملاحظة التغيرات التي حصلت على العينة بعد عملية الغمر.

### 3-4-6-3 الغمر بكبريتات النحاس مع هيدروكسيد الامونيوم.

بعد عملية تهيئة العينات وتنظيفها، جرت عملية الغمر في محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات النحاس وبتركيز (0.5M) مع هيدروكسيد الامونيوم ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) وبتركيز (1M). ويتم إضافة هيدروكسيد الامونيوم إلى كبريتات النحاس باستخدام السحاحة حيث تتم الإضافة تدريجياً مع التحريك المستمر للمحلول باستخدام قضيب زجاجي لحين تحول اللون الأزرق لكبريتات النحاس إلى اللون الأزرق الغامق حيث يتم التوقف عن الإضافة حيث يتم الحصول على محلول الغمر القاعدي. بعد ذلك جرت عملية الغمر في درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ) ولفترة زمنية مختلفة (10,30,60min. for 24hr.). بعد كل عملية غمر تستخرج العينة وتغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي. ويتم بعد ذلك ملاحظة التغيرات التي حصلت على العينة بعد عملية الغمر. لقد أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من عملية الغمر لمعدن النيكل في محاليل الأكسدة المختلفة اعلاه عدم حصول عملية ترسيب لمعدن النحاس على سطح معدن النيكل. إن عدم حصول عملية الترسيب يعود إلى تكوين طبقة من أوكسيد النيكل تعمل على تغطية سطح النيكل بالكامل وتمتاز هذه الطبقة بكونها سميكة وملتصقة وغير مسامية، كذلك تمتاز بكونها مستمرة ومتصلة (42,41). أن تكوين طبقة الأوكسيد هذه تكون عائقاً لانتشار الأيونات وكذلك تحمي المعدن من مهاجمة محلول الغمر، وبذلك لم تحصل عملية الترسيب وان تكوين هذه الطبقة يؤكد أن الطاقة اللازمة إلى تكوين هذا الأوكسيد هي أقل من الطاقة اللازمة لحصول عملية الإحلال، لذلك فان تكوين الأوكسيد على السطح يأخذ دوره أسرع من تفاعل الإحلال.



وبذلك يعيق عملية الإحلال . أن معدن النيكل يمتاز بالمقاومة الجيدة للتآكل في المحاليل الحامضية والقاعدية , كذلك فان طبقة الأوكسيد هذه تمتاز بالمقاومة الجيدة للمحاليل الحامضية حيث إنها لم يهاجمها محلول الغمر الحامضي خلال فترة الغمر, حيث لم تستطع هذه المحاليل مهاجمة طبقة الأوكسيد والسماح لتفاعل الإحلال أو الاستبدال أن يحدث. إلا أن هذه الطبقة لم تهاجمها المحاليل القاعدية وهذا ما لوحظ عند إعطاء فترة زمنية طويلة لعملية الغمر حيث تم الحصول على طبقة اكساء على سطح النيكل مما يؤكد مهاجمة الأوكسيد من قبل المحلول القاعدي عند توفير الفترة الزمنية لذلك.

### 3-7-7دراسة تأثير الزمن في عملية الاكساء بالغمر .

من اجل دراسة تأثير الزمن في عملية الطلاء بالغمر عند ثبوت درجة الحرارة تم تحضير عدد من العينات المتماثلة من الفولاذ الكربوني (C 0.32-0.4%) وسبيكة الألمنيوم (G<sub>3</sub>/5052) حيث جرت عملية الغمر في فترات زمنية مختلفة وفي درجة حرارة ثابتة.

### 3-7-3 الفولاذ الكربوني (C 0.32-0.4%) .

لقد تم تهيئة عدد من عينات الفولاذ الكربوني (C 0.32-0.4%) المتماثلة من حيث الأبعاد حيث جرت عليها عمليات التهيئة والتنظيف، بعد ذلك تم قياس وزن العينات قبل عملية الغمر كذلك تم حساب المساحة السطحية للعينات ، بعد ذلك جرت عملية الغمر في المحلول والذي يتكون من كبريتات النحاس وبتركيز (1M) حيث جرت عملية الغمر في درجة حرارة (25°C) ولفترات زمنية محددة ولمرة واحدة في محلول الغمر. حيث يتم غمر العينة الأولى لفترة زمنية مقدارها (1min.) في محلول معين والعينة الثانية لفترة زمنية مقدارها (2min.) في محلول جديد غير مستخدم وتحت نفس الظروف وهكذا حتى العينة الأخيرة حيث تتم عملية الغمر في المحلول لمرة واحدة فقط . بعد كل عملية غمر تستخرج العينة وتغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي بعد ذلك تم قياس وزن العينات بعد عملية الغمر وتم بعد ذلك حساب التغير في الوزن لوحدة المساحة ( $\frac{\Delta\omega}{Area}$ ) ولجميع الفترات الزمنية . ثم جرى بعد ذلك رسم العلاقة بين التغير في الوزن لوحدة المساحة مع الفترة الزمنية لعملية الغمر عند ثبوت درجة الحرارة .

### 3-7-3-2 سبيكة الألمنيوم (G<sub>3</sub> /5052) .

بعد عملية التهيئة والتنظيف لعينات من سبيكة الألمنيوم (G<sub>3</sub> /5052) المتماثلة من حيث الأبعاد تم قياس وزن العينات قبل عملية الغمر كذلك تم حساب المساحة السطحية للعينات . بعد ذلك جرت عملية الغمر في المحلول والذي يتكون من كبريتات النحاس (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) وبتركيز (0.5M) مع (0.5g/L) من كلوريد الألمنيوم (AlCl<sub>3</sub>)، حيث تمت عملية الغمر لفترات زمنية محددة وفي درجة حرارة (25°C) وبنفس الأسلوب المتبع مع عينة الفولاذ الكربوني. بعد كل عملية غمر تستخرج العينة من المحلول وتغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي . ولقد تم قياس الوزن بعد عملية

الغمر ولجميع الفترات الزمنية حيث تم حساب التغير في الوزن لوحدة المساحة  $(\frac{\Delta w}{Area})$  ثم جرى بعد ذلك رسم العلاقة بين التغير في الوزن لوحدة المساحة مع زمن الغمر عند ثبوت درجة الحرارة لمحلول الغمر.

### 3-8 دراسة تأثير تكوين المركبات المعقدة في عملية الأكسدة بالغمر .

لقد تم دراسة تأثير تكوين المركبات المعقدة في عملية الأكسدة بالغمر (Immersion Coating) وذلك باستخدام هيدروكسيد الأمونيا ( $NH_4OH$ ) لهذا الغرض ولقد تم استخدام عينات من الفولاذ الكربوني (0.32-0.4% C) وسبيكة الألمنيوم ( $G_3/5052$ ) لهذه الدراسة, فبعد عملية تهيئة وتنظيف عينات الفولاذ الكربوني وسبيكة الألمنيوم ( $G_3/5052$ ) تم تحضير محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات النحاس ( $CuSO_4.5H_2O$ ) وبتركيز (0.5M) مع هيدروكسيد الأمونيا ( $NH_4OH$ ) وبتركيز (1M).

حيث يتم إضافة هيدروكسيد الأمونيا تدريجياً إلى محلول كبريتات النحاس وذلك باستخدام السحاحة مع التحريك المستمر للمحلول لحين الحصول على محلول الغمر المطلوب والذي يكون ذو لون أزرق غامق ولقد تم قياس قيمة PH لمحلول الغمر قبل عملية الغمر والذي كان بمقدار  $PH=9$ . بعد ذلك جرت عملية الغمر للعينات في درجة حرارة ( $25^\circ C$ ) ولفترة زمنية مقدارها (5min.) ,حيث تم قياس وزن العينات قبل عملية الغمر باستخدام الميزان الكهربائي الحساس. وبعد الانتهاء من عملية الغمر تستخرج العينة من محلول الغمر وتغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي . ولقد أظهرت النتائج عدم حصول عملية الترسيب للنحاس على سطح الفولاذ الكربوني وسطح سبيكة الألمنيوم. حيث لم يتغير لون العينة إلى اللون الأحمر بعد عملية الغمر كذلك لم يحصل تغير في الوزن للعينات بعد عملية الغمر .

إن عدم حصول عملية الترسيب لمعدن النحاس على سطح الفولاذ الكربوني وسطح سبيكة الألمنيوم من هذا المحلول يعزى إلى تكوين المركب المعقد ((ثنائي أكوا رباعي أمين نحاس (II) كبريتات ))  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)]SO_4$  <sup>(37)</sup>, ذي الثباتية العالية والذي سوف يجعل جهد الترسيب للنحاس (E) ينحرف نحو قيمة أكثر سالبية وذلك وفقاً لمعادلة نيرنست <sup>(35)</sup>. وهذا الجهد الناتج يكون غير قادر على توفير الطاقة اللازمة لحصول عملية الإحلال. كذلك فإن تكوين المركب المعقد ذي الثباتية العالية سوف يقلل من أيونات النحاس الحرة الغير مرتبطة  $Cu^{2+}$  الموجودة في المحلول وذلك لارتباطها بالعامل الكلابي لتكوين معقد كيميائي ثابت وبالتالي يقلل من عملية الترسيب حيث أن أيون النحاس  $Cu^{2+}$  وكما هو الحال مع بقية أيونات الفلزات الانتقالية يوجد في المحلول المائي بشكل معقد متميئ والصيغة هي  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  والتركيب هو شكل منحرف من ثماني الوجوه.

### 3-9 دراسة تأثير الهواء المذاب في عملية الأكسدة بالغمر.

لقد تم دراسة تأثير الهواء المذاب في عملية الأكسدة بالغمر (Immersion Plating) وذلك باستخدام عينات من سبيكة الألمنيوم (G<sub>3</sub>/5052). ولقد تم اختيار سبيكة الألمنيوم لهذا الغرض لأن الألمنيوم سهل المعادن للأكسدة كذلك فإن طبقة الأوكسيد هذه تكون رقيقة وحامية, حيث تكون ملتصقة وغير مسامية, حيث تبدي هذه الطبقة مقاومة كهربائية عالية تزداد بزيادة سمكها, واخيراً يتوقف سريان الإلكترونات من المعدن الأساس إلى محلول الغمر. تم تحضير محلول الغمر باستخدام ماء مقطر خالي من الأوكسجين المذاب, حيث تم تسخين الماء إلى درجة الغليان لطرده الأوكسجين والغازات, ومن بعد استخدم الماء لتحضير محلول الغمر والذي يتكون من كبريتات النحاس (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), بتركيز (1M).

### هيئة العينات بأسلوبين.

- استخدام الطرائق الميكانيكية ثم التنظيف بالمحلول الحامضي والقاعدي.
  - استخدام طريقة الأكسدة بالغمر لتنظيف سطح الألمنيوم وإزالة طبقة الأوكسيد. وذلك بغمر العينات في محلول الخارصين, الذي يتكون من (287g/L ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) مع (175 g/L NaOH), وبعد تكوين طبقة الخارصين على سطح العينة تم إزالة هذه الطبقة باستخدام حامض النتريك مخفف بنسبة (50%) حجماً, حيث تم غمر العينات في الحامض بدرجة حرارة المختبر ولمدة دقيقتين. أن هذه الطبقة سهلة الذوبان في حامض النتريك المخفف في حين لا يهاجم السبيكة, و أن ملح النترات المتكون عالي الذوبان في الماء, حيث تم غسل العينة بالماء الخالي من الأوكسجين المذاب ولمدة (10-15) ثانية. ومن أجل مقارنة النتائج ومعرفة تأثير الأوكسجين المذاب تم تحضير محلول غمر باستخدام ماء مقطر غير مغلي, وتم تحضير العينات بالأسلوبين السابقين وجرت عملية الغمر تحت نفس الظروف السابقة, حيث جرت عملية الغمر في درجة حرارة المختبر ولفترة زمنية مقدارها (10min.).
- لقد أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من عملية الغمر لعينات من سبيكة الألمنيوم في محلول الغمر والذي تم تحضيره باستخدام ماء مقطر خالي من الأوكسجين إلى حصول عملية ترسيب للنحاس على سطح سبيكة الألمنيوم بصورة واضحة في حين لم يحصل ترسيب من عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس والذي تم تحضيره باستخدام ماء مقطر حاوي على الأوكسجين وباستخدام أسلوب التنظيف الميكانيكي والتنظيف الحامضي والقاعدي في حين أظهرت بعض المناطق ظهور قليل من النحاس على سطح سبيكة الألمنيوم في حالة استخدام أسلوب التنظيف بترسيب الخارصين. أن حصول عملية الترسيب في حالة عدم وجود الأوكسجين يؤكد الدور الذي يؤديه الأوكسجين المذاب في حصول عملية الأكسدة لسطح الألمنيوم حيث أن وجود الأوكسجين يعمل على أكسدة سطح الألمنيوم داخل المحلول وإن عملية غليان ماء تحضير محلول الغمر عمل على طرد الأوكسجين ولو بصورة غير كاملة إلا أنها قللت من وجوده داخل محلول الغمر بحيث يكون غير كافٍ لمهاجمة جميع سطح الألمنيوم

### 3-10 عملية الطلاء بالغمر من محاليل غير مائية

#### Immersion process In nonaqueous solution.

لقد تم إجراء عملية الطلاء بالغمر من المحاليل غير المائية (Nonaqueous Solution) وذلك باستخدام كحول الميثانول (MeOH) كمذيب لتحضير محلول الغمر، حيث تم تحضير الكحول (المثيل) النقي عن طريق تقطير كحول تجاري بوجود هيدروكسيد الصوديوم وذلك باستخدام جهاز التقطير حيث تم تقطيره تحت درجة حرارة (64.7°C) .

وبعد الحصول على الكحول المقطر تم تحضير محلول الغمر والذي يتكون من  $3 \times 10^{-3} M$  من كبريتات النحاس، بعد ذلك جرت عملية الغمر لعينات من سبيكة الألمنيوم (G3/5052) في محلول الغمر، حيث تم حساب وزن العينات قبل عملية الغمر كذلك تم تهيئة سطح العينات باستخدام طريقة الإكساء بالغمر (Immersion Coating) حيث تم غمر العينات في محلول الزنك والذي يتكون من (287g/L ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) مع (175g/L NaOH) وبعد تكوين طبقة الخارصين على سطح العينة تم إزالة هذه الطبقة باستخدام حامض النتريك مخفف بنسبة (50%) حجماً، حيث تم غمر العينات في الحامض بدرجة (25°C) ولمدة دقيقتين . بعد ذلك تم غسل العينات بالكحول المقطر ثم جرت بعد ذلك عملية الغمر. حيث جرت عملية الغمر في درجة حرارة المختبر ولفترة زمنية مقدارها (30min.) بعد إتمام عملية الغمر تستخرج العينة وتغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي. بعد ذلك تم قياس وزن العينة بعده عملية الغمر كذلك تم ملاحظة التغيرات التي حصلت على العينة بعد عملية الغمر.

لقد أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من عملية الغمر في المحلول غير المائي اعلاه إلى عدم حصول ترسيب للنحاس على سطح سبيكة للألمنيوم. حيث لم يحصل هنالك تغيير في الوزن بعد الغمر وكذلك لم يلاحظ ظهور اللون الأحمر للنحاس على سطح سبيكة الألمنيوم ولقد أيد ذلك فحص حيود للاشعة السينية (XRD) من خلال مقارنة قيم (d) مع بطاقة ASTM كما موضح في الشكل (-16) 4، حيث أظهرت نتائج الفحص إلى عدم وجود النحاس على سطح سبيكة الألمنيوم بعد عملية الغمر . ان سبب عدم الترسيب هو أن تأين كبريتات النحاس وذو بانيتها جداً قليلة في الكحول المثيلي وعدم وجود الماء حتى بكميات قليلة بسبب استخدام الكحول المقطر فوق هيدروكسيد الصوديوم حتى يؤدي إلى تأين كبريتات النحاس لذلك لم تحصل عملية الترسيب.

### 3-11 القياسات والاختبارات

#### 3-11-1 أيجاد وزن المعدن المترسب ومعدل الترسيب .

من حساب الفرق بين وزن العينات قبل عملية الغمر وبعدها يمكن أيجاد وزن المعدن المترسب فعلياً ( $W_a$ ) على سطح المعدن الأساس. حيث أن الفرق في الكتلة قبل عملية الغمر وبعد عملية الغمر ( $\Delta w$ ) تمثل الفرق بين وزن المعدن المترسب ووزن المعدن النازل إلى

المحلول ومن خلال المعادلة الكيميائية التي تحكم تفاعل الاستبدال أو الإحلال يمكن حساب كتلة المعدن المترسبة فعلياً. حيث أن كل وزن مكافئ غرامي من المعدن مترسب على سطح المعدن الأساس يقابله وزن مكافئ غرامي واحد من المعدن الأساس نازل إلى المحلول (24). وبما أن الوزن المكافئ الغرامي لأي عنصر N

$$N = \frac{M}{Z} \quad (3-1)$$

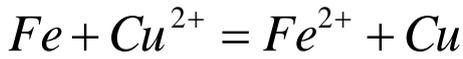
حيث أن:

$$N = \text{الوزن المكافئ لأي عنصر (g)} .$$

$$M = \text{الوزن الذري (g)} .$$

$$Z = \text{التكافؤ} .$$

فان النسبة بين الوزن المكافئ للمعدن المترسب والوزن المكافئ للمعدن النازل إلى المحلول تكافؤ النسبة بين الوزن للمعدن المترسب والوزن للمعدن النازل إلى المحلول . ويمكن توضيح ذلك حسب المثال التالي.



$$\Delta W = w_{Cu} - w_{Fe} \quad (3-2)$$

$$\therefore \frac{W_{Cu}}{W_{Fe}} = \frac{N_{Cu}}{N_{Fe}}$$

$$\therefore \frac{M_{Cu}}{M_{Fe}} = \frac{N_{Cu}}{N_{Fe}}$$

$$\therefore \frac{M_{Cu}}{M_{Fe}} = 1.1378939$$

$$\therefore \frac{W_{Cu}}{W_{Fe}} = 1.1378939$$

$$\therefore W_{Cu} = 1.1378939 W_{Fe}$$

$$\therefore W_{Fe} = 0.8788164 W_{Cu}$$

ولحساب وزن النحاس المترسبة فعلياً على سطح الحديد يتم تعويض قيمة ( $W_{Fe}$ ) في المعادلة

$$\Delta W = w_{Cu} - w_{Fe}$$

$$\therefore \Delta W = w_{Cu} - 0.8788164 w_{Cu}$$

$$\Delta W = w_{Cu}(1-0.8788164) \quad (3-3)$$

$$\Delta w = 0.1211836 w_{cu}$$

حيث يتم حساب وزن النحاس المترسب من خلال المعادلة (3-3) . أن المعادلة (3-3) تنطبق في حالة كون المعدن المغمور هو معدناً نقياً وبما أن أكثر المواد الهندسية هي سبائك تتكون من أكثر من عنصر لذلك فإن المعادلة (3-2) يتم تعديلها إلى صيغة معينة . بحيث تشمل السبائك لحساب وزن المعدن المترسب فعلياً . على فرض أن عناصر السبك هي (n-- (1,2,3,- ولها أوزان ذرية (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, ..., M<sub>n</sub>) وذات تكافؤات (Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, ..., Z<sub>n</sub>) وكل منها موجود بنسبة مئوية معينة في السبيكة (X<sub>1</sub>%, X<sub>2</sub>%, ..., X<sub>n</sub>%) وبما أن لكل عنصر جهد قطب قياسي (E<sub>1</sub><sup>0</sup>, E<sub>2</sub><sup>0</sup>, ..., E<sub>n</sub><sup>0</sup>)<sup>(57)</sup> لذلك من الممكن أن يتواجد أكثر من عنصر يمتلك جهد قطب قياسي يمكنه من حصول عملية الترسيب بالإحلال, أي نزول أكثر من عنصر إلى المحلول. و فرضنا أن وزن المعدن المترسب (W<sub>0</sub>) فإن المعادلة (3-2) سوف تأخذ الشكل الآتي .

$$\Delta w = w_0 - (w_1 + w_2 + \dots + w_n) \quad (3-4)$$

حيث أن (W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, ..., W<sub>n</sub>) هي وزن العناصر التي سوف تنزل إلى المحلول حسب فرق الجهد القياسي .

$$\therefore \frac{w_0}{(w_1 + w_2 + \dots + w_n)} = \frac{No}{\left(\frac{M_1}{Z_1 X_1} + \frac{M_1}{Z_1 X_2} + \dots + \frac{Mn}{Zn Xn}\right)}$$

$$\therefore w_0 = (w_1 + w_2 + \dots + w_n) \frac{No}{\left(\frac{M_1}{Z_1 X_1} + \frac{M_1}{Zn X_2} + \dots + \frac{Mn}{Zn Xn}\right)} \quad (3-5)$$

ومن خلال المعادلة (3-5) يتم حساب وزن المعدن المترسب فعلياً (W<sub>0</sub>) بدلالة وزن المعادن النازلة إلى المحلول (w<sub>1</sub> + w<sub>2</sub> + ..w<sub>n</sub>) ثم يتم تعويض القيمة الناتجة في المعادلة (3-4) حيث يتم حساب وزن المعدن المترسب فعلياً .  
ومن خلال حساب وزن المعدن المترسب يتم حساب معدل الترسيب وحسب العلاقة التالية :

$$R.D = \frac{W_0}{t \times A} \quad (3-6)$$

حيث أن:

$$R.D = \text{معدل الترسيب} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} .$$

$$t = \text{الزمن (min.)} .$$

$$A = \text{مساحة العينة قبل عملية الطلاء (cm}^2\text{)} .$$

### 2-11-3 قياس سمك طبقة الأكساء Measurement of Coating Layer Thickness

يقاس سمك طبقة الأكساء بأكثر من طريقة ولعل أسلوب حساب وزن طبقة الأكساء وحساب أبعاد النموذج تمثل أبسط طريقة لحساب السمك ولقد تم اخذ أكثر من قراءة لكل عينة حيث أن القراءة النهائية لكل عينة هي المعدل الحسابي لثلاثة نماذج لنفس العينة . حيث تم استخدام العلاقة التالية لتقدير سمك طبقة الأكساء (32) .

$$Thikness = \frac{Coating\ Weight}{(Density \times Area)}$$

حيث أن :

Thickness = السمك مقاس (cm) .

Density = الكثافة لمعدن الأكساء مقاسة بـ  $(g.cm^{-3})$  .

Area = مساحة النموذج مقاسة بـ (cm) .

Coating Weight = وزن طبقة الأكساء مقاس بـ (g) .

إن وزن طبقة الأكساء يمثل وزن الغشاء المترسب فعلياً ( $W_a$ ) لمعدن الأكساء على سطح المعدن الأساس والذي تم استخراجها من حساب الفرق في كتلة العينات قبل وبعد عملية الغمر وبنفس الأسلوب المتبع في الفقرة ( 1-11-3 ) .

### 3-11-3 اختبار التآكل Corrosion Test

#### طريقة الغمر البسيط Simple Immersion Method

استخدمت طريقة الغمر البسيط لأجراء هذا الاختبار وذلك بوضع العينات في محاليل الكتروليتية متعددة شملت حامض الهيدروكلوريك المخفف بتركيز (3%) حجماً ومحلول كلوريد الصوديوم المخفف بتركيز (3%) وزناً وبدرجة حرارة المختبر . تم قياس وزن العينات بواسطة الميزان الحساس وحساب المساحة السطحية للعينات قبل غمرها بالمحاليل الألكتروليتية . ولقد تم استخدام أربع عينات في هذا الاختبار وهي عينة الفولاذ الكربوني (0.32-0.4% C) المعدن الأساس .

كذلك عينة من النحاس النقي معدن التغطية أما العينة الثالثة فكانت عبارة عن عينة الفولاذ الكربوني مغطى بالنحاس بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس وبتركيز (1M) والعينة الرابعة كانت عبارة عن فولاذ كربوني مغطى بالنحاس بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك المركز, وبعد أزمنة متباينة جرى إخراج العينات من المحلول لتنظف في الماء المقطر ومن ثم بالكحول وتجفف ثم توزن . تم حساب التغير في الوزن لوحد المساحة  $(\frac{\Delta w}{Area})$  وتم اخذ عدة قراءات ثم جرى رسم العلاقة بين التغير في الوزن لوحد المساحة مع زمن التعرض للمحلول .

### 4-11-3 فحص حيود الأشعة السينية.

تم عمل تحليل معدني لسطح سبيكة الألمنيوم (G<sub>3</sub>/5052) بعد غمرها في محلول الغمر غير المائي وذلك للتحقق من حصول عملية الترسيب على سطح السبيكة وتم إجراء

التحليل في مختبرات الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين باستخدام طريقة حيود الأشعة السينية (X Ray Diffraction) والجهاز المستعمل في هذا الفحص من نوع (Philips Pw 1840) هولندي المنشأ والذي يكون فيه النحاس هدفاً لتوليد الأشعة والنيكل مرشحاً (Filter) للحصول على أشعة أحادية الموجه ذات طول موجي يساوي  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  وكانت القدرة المجهزة تساوي (40 كيلو فولت  $\times$  20 ملي أمبير) وسرعة مسح النموذج 3deg / min .

أما كيفية التحليل فتم وضع العينة داخل الجهاز في مكان مخصص لها حيث يتم تعريضها للأشعة السينية بمدى معين من زوايا السقوط في الوقت نفسه يقوم مسجل الحيود (Diffractometer) بتسجيل الأشعة الحائذة عن سطح السبيكة على شكل بياني يوضح العلاقة بين مقدار ضعف زاوية السقوط ( $2\theta$ ) وشدة الحيود (intensity) . من خلال التطبيق قانون (Bragge) لحيود الأشعة والذي ينص على :

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

حيث ان:

$n =$  عدد صحيح.

$\lambda =$  الطول الموجي والذي يساوي هنا الطول الموجي للأشعة السينية المتولدة من هدف النحاس .

$d =$  المسافات بين المستويات الذرية والتي تحسب من خلال القانون السابق وتقارن فيه قيمة ( $d$ ) مع بطاقات حيود الأشعة الصادرة من قبل الجمعية الأمريكية للفحص والمواد (ASTM) لمعرفة المادة قيد الفحص.

$\theta =$  زاوية السقوط ( والتي يمكن استخراجها من المخطط الذي يعطيه مسجل الحيود ) .

### 3-11-5 اختبار الصدمة الحرارية Thermal Shock Test

اجري هذا الاختبار على عينتين إحداهما فولاذ كربوني (0.32-0.4% C) مغطى سطحها بطبقة من النحاس بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس وبتركيز (1M) وبدرجة حرارة (20°C) والأخرى سبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub> /5052 مغطى سطحها بطبقة من الخارصين بعد عملية الغمر في محلول (287 g /L) من كبريتات الخارصين مع (175 g /L) من هيدروكسيد الصوديوم بدرجة حرارة (20°C) حيث جرت عملية الغمر لعينة الألمنيوم على مرحلتين في المحلول المذكور أعلاه، حيث جرت عملية الغمر في المرحلة الأولى في المحلول أعلاه وبعد تكوين طبقة الخارصين على سطح سبيكة الألمنيوم، تم إزالة هذه الطبقة باستخدام حامض النتريك مخفف بنسبة (50%) حجماً.

حيث تم غمر العينات في الحامض بدرجة حرارة (25°C) ولمدة دقيقتين. حيث أن هذه الطبقة تكون سهلة الذوبان في حامض النتريك المخفف، في حين لا يهاجم سبيكة الألمنيوم هذا الحامض وان ملح النترات المتكون عالي الذوبان في الماء حيث تم غسل العينة

بالماء ولمدة (10-15) ثانية، بعد ذلك جرت عملية الغمر في المحلول الذي يتكون من (287 g /L) من كبريتات الخارصين مع (175 g /L) من هيدروكسيد الصوديوم وبدرجة حرارة (20°C).

بالنسبة لعينة الفولاذ تم وضعها في فرن كهربائي وبدرجة حرارة (50°C) ولفترة زمنية مقدارها (30min) ثم الإخماد في الماء البارد، وبعدها استمر التسخين بزيادة في درجة الحرارة مقدارها (50°C) في كل مرة ولنفس الفترة الزمنية والإخماد بالماء أيضاً، وحتى الوصول إلى درجة حرارة 100°C.

أما بالنسبة لعينة سبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub> /5052 تم وضعها في فرن كهربائي بدرجة (50°C) ولفترة زمنية مقدارها (30min.) ومن ثم الإخماد في الماء البارد بعدها استمر التسخين بزيادة في درجة الحرارة مقدارها (50°C) في كل مرة ولنفس الفترة الزمنية والإخماد في الماء أيضاً حتى الوصول إلى درجة حرارة (150°C).

وتم بعد ذلك حساب التغير في الوزن لوحدة المساحة  $\left(\frac{\Delta w}{Aera}\right)$ . ثم جرى رسم العلاقة بين التغير في الوزن لوحدة المساحة مع درجة الحرارة.

### 3-11-6 اختبار المسامية والكثافة . Proosity and Density Test

تم إجراء اختبار المسامية بالاستفادة من عينات من طبقة الطلاء فقط بعد خلعها من المادة الأساس عند إجراء عملية الفحص . حيث أن القراءة النهائية لكل عينة هي المعدل الحسابي لقراءة ثلاثة نماذج من النحاس والخارصين بعد خلعها من عينات الفولاذ الكربوني وسبيكة الألمنيوم. والخطوات التي تم اتباعها في إجراء عملية الفحص هي مايلي:.

#### 1. استخراج الوزن الجاف (Dry Weight) D(g).

تجفيف النماذج لحين الوصول إلى وزن ثابت عن طريق غمر طبقة الطلاء في كحول الميثانول ثم تسخن باستخدام المسخن الكهربائي عند درجة حرارة (40°C) ثم وزن النموذج بميزان ذي حساسية  $\pm 0.0001g$ .

#### 2. استخراج الوزن في أثناء الغمر (Suspended Weight) S(g).

• توضع العينة في وعاء وتغمر بالماء المقطر لمدة 24 ساعة حتى تصل إلى

حالة التشبع (Saturation).

• يتم وزن العينة في أثناء وجودها بالماء المقطر وبعد الوصول إلى حالة

التشبع بتعليقها بميزان حلزوني .

#### 3. استخراج وزن التشبع (Saturated Weight) W(g).

بعد استخراج وزن الغمر يتم إخراج العينة من الماء المقطر وتمسح ببطء وبضغط خفيف على قطعة قماش قطنية مشبعة بالماء بحيث لا يتم سحب الماء من المسامات المفتوحة لإزالة قطرات الماء من سطح العينة ثم توزن في الهواء . تم إجراء الحسابات التالية بالاستفادة من الأوزان السابقة مع الأخذ بالاعتبار أن كثافة الماء تساوي  $1g/cm^3$  .

#### 1. الحجم الخارجي للنموذج (V (cm<sup>3</sup>))

$$V = W - S$$

2. حجم المسامات لمفتوحة ( $V_{Po} (cm^3)$ )

$$V_{Po} = W - D$$

3. نسبة المسامات المفتوحة  $Po\%$  (59).

$$Po\% = \frac{W - D}{V} * 100$$

$$P_B = \frac{D}{V}$$

4. الكثافة الظاهرية (Bulk Density)

### 3-11-7 اختبار المقاومة الكهربائية .Electrical Resistance Test

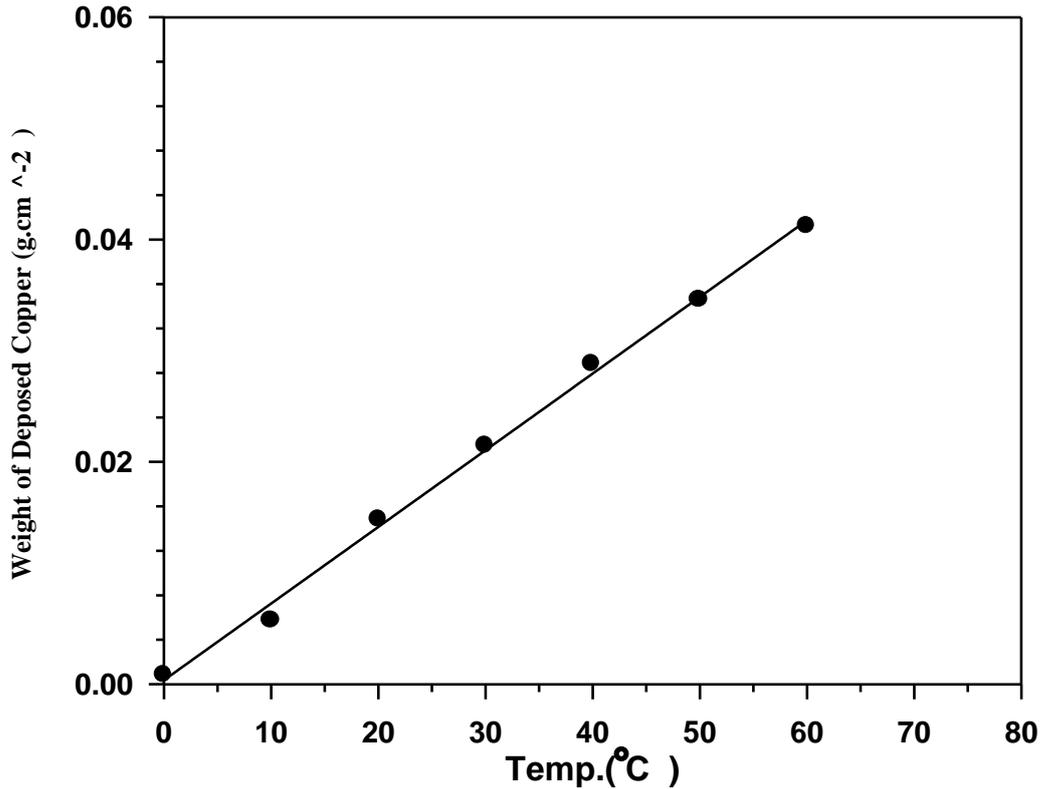
اجري هذا الاختبار على عينة من سبيكة الألمنيوم 5052 / G<sub>3</sub> بعد إزالة طبقة الخارصين المترسبة . حيث تم غمر العينات في محلول الزنك والذي يتكون من 287 g (287 g /L) من ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O مع 175 g/L من NaOH وبعد تكوين طبقة الخارصين على سطح العينة تم إزالة هذه الطبقة عن طريق غمر العينة في حامض النتريك المخفف 50% حجماً وبنفس الأسلوب المتبع سابقاً في الفقرة (3-9) . وبعد ذلك تم قياس المقاومة الكهربائية لسطح سبيكة الألمنيوم بعد إزالة طبقة الخارصين باستخدام جهاز (3468 AMULT IMETER HEWELETT PACKRO) , ولقترات زمنية مختلفة . حيث تم حساب المقاومة الكهربائية بأخذ عدة قراءات . ثم رسم العلاقة بين المقاومة الكهربائية ( نمو طبقة الأوكسيد) مع الزمن اللازم لنمو طبقة الأوكسيد Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3-11-8 طوبغرافية السطح .

تم فحص سطح النماذج المكسية باستخدام المجهر الضوئي نوع - (Union ME 3154) وبقوة تكبير (400X - 50) حيث تم إجراء الفحص لعينات من الفولاذ الكربوني المطلية بالنحاس وكذلك عينات من سبيكة الألمنيوم المطلية بالخارصين .

1-4 دراسة الاكساء بالغمر ( الإحلال ) من محاليل مائية .  
1-1-4 على عينة الفولاذ الكربوني (0.32-0.4% C)  
1-1-1-4 الغمر بكبريتات النحاس

لقد أظهرت النتائج التي تم التوصل اليها من عملية الغمر لعينات الفولاذ الكربوني في محلول كبريتات النحاس وبتركيز واحد مولاري (1M) حصول عملية اكساء لعينات الفولاذ بواسطة معدن النحاس وان عملية الأ كساء كانت منتظمة في جميع درجات الحرارة. والشكل (1-4) يوضح العلاقة بين وزن النحاس المترسب بالنسبة لوحدة المساحة مقابل درجة حرارة محلول الغمر.



الشكل(1-4) تأثير درجة حرارة محلول الغمر في وزن النحاس المترسب على عينة الفولاذ الكربوني

(Cu SO<sub>4</sub>) في محلول (0.32 - 0.4% C)

ويلاحظ من خلال الشكل أن العلاقة تكون خطية. أن حصول عملية الأ كساء لسطح الفولاذ بواسطة النحاس يعود إلى حصول تفاعل الاحلال (Displacement Reaction) حيث أن جهد القطب القياسي للحديد



في حين أن جهد القطب القياسي للنحاس .



لذلك فان الحديد يعد اكثر فعالية من النحاس لذلك عند غمر عينة الفولاذ في محلول كبريتات النحاس فإن الفولاذ سوف يهاجمه محلول الغمر مسببا بذلك حصول تفاعل الاحلال والذي يسبب حصول عملية الاكساء (Coating) وحسب المعادلة التالية<sup>(4)</sup> .



حيث يترسب النحاس على سطح الفولاذ في حين يحل الحديد محل النحاس في مركبه فيكون كبريتات الحديد داخل المحلول وان عملية الاكساء هذه تتوقف في حالة تغطية كافة أجزاء المعدن الأساس بمعدن الاكساء (4). وان ترسيب النحاس من محلول كبريتات النحاس بواسطة الحديد يمكن أن يوضع كعملية كهروكيميائية وكما يظهر في التفاعلات التالي.

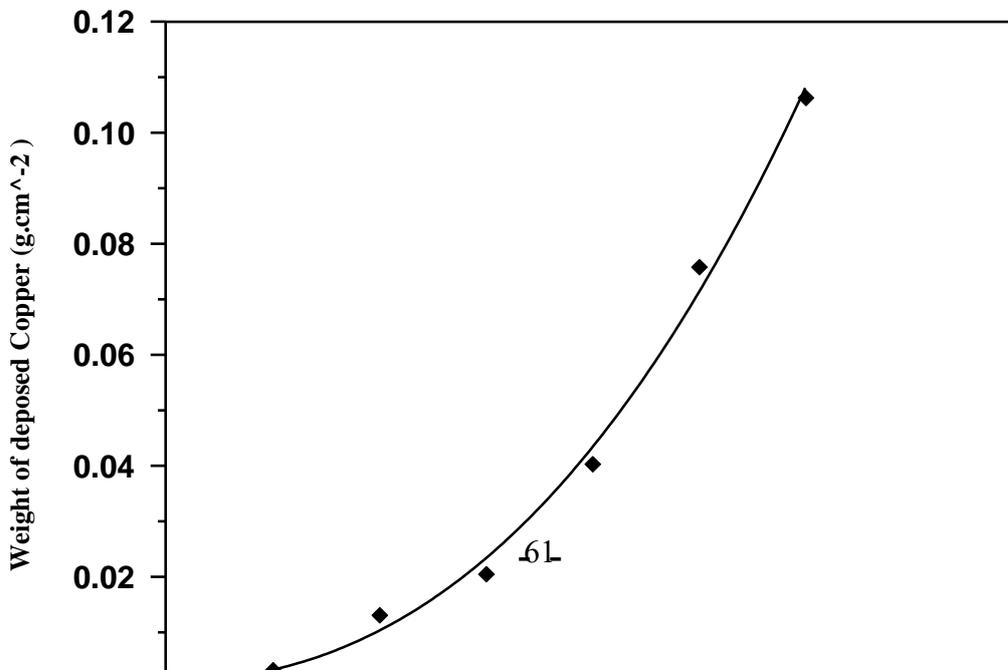


أن لدرجة الحرارة أهمية بالغة في السيطرة على عملية الترسيب هنا حيث أن زيادة درجة حرارة محلول الغمر تؤدي إلى زيادة تأين المادة الألكتروليتية من جهة وكذلك زيادة طاقة التنشيط للعملية من جهة أخرى, حيث تعمل درجة الحرارة على تحفيز الأيونات على الخروج من المسامات بعد عملية التغطية من اجل حصول عملية الإحلال كذلك فان درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة حصول معدل الانتشار للأيونات وكذلك زيادة معدل الترسيب .

#### 2-1-1-4 الغمر بكبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك.

يوضح الشكل (2-4) العلاقة بين وزن النحاس المترسب بالنسبة لوحدة المساحة مقابل درجة حرارة محلول الغمر لعينات الفولاذ بعد عملية الغمر في محلول الأكساء الذي يتكون من 290 g/L كبريتات النحاس مع 62 g/L حامض الكبريتيك .

يلاحظ من خلال الشكل زيادة واضحة في وزن النحاس المترسب مع زيادة درجة الحرارة وان مقدار الزيادة في الوزن يكون أعلى من مقدار الزيادة في حالة الغمر في محلول كبريتات النحاس فقط, أي ان معدل الترسيب في هذه الحالة هو أعلى من الحالة السابقة ( حالة الغمر في محلول كبريتات النحاس ) في نفس الدرجة الحرارية لمحلول الغمر . ان سبب الزيادة في معدل ترسيب النحاس على سطح الفولاذ هو حصول أكثر من تفاعل في هذه الحالة التفاعل الأول هو تفاعل الإحلال الذي يحصل بسبب مهاجمة محلول كبريتات النحاس لسطح الفولاذ .



### الشكل (2-4) تأثير درجة حرارة محلول الغمر في الوزن المكتسب لعينة الفولاذ الكربوني

(0.32 - 0.4% C) في محلول (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub>)

أما التفاعل الآخر هو التفاعل الذي يحدث بسبب وجود حامض الكبريتيك والذي يعمل على مهاجمة الفولاذ محراراً بذلك غاز الهيدروجين وان وجود غاز الهيدروجين يعمل على اختزال أيونات النحاس إلى معدن النحاس وهذه ما يلاحظ من خلال سلسلة الإحلال (Displacement Series) وبالتالي يعمل على ترسيب النحاس على سطح الفولاذ الكربوني وحسب المعادلة الآتية<sup>(61)</sup>.



لذلك فان الترسيب يكون أعلى في هذه الحالة لاشتراك تفاعلين للإحلال وان عملية الترسيب بواسطة الهيدروجين لا تكون متكافئة وذلك لأن قسماً من الهيدروجين سوف يخرج إلى الجو وهذا ما لوحظ عند زيادة درجة الحرارة حيث لوحظ ظهور فقاعات على سطح المعدن في أثناء الغمر مع زيادة درجة الحرارة لذلك فان مخطط العلاقة لم يأخذ شكل العلاقة الخطية .

2-1-4 عينة سبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub>/ 5052 .

1-2-1-4 الغمر بكبريتات النحاس مع حامض الهيدروكلوريك HCl .

أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من عملية الغمر لسبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub>/5052 في محلول الأكسء والذي يتكون من كبريتات النحاس وبتركيز (1M) مع حامض الهيدروكلوريك بتركيز (3%) حجماً. زيادة واضحة في عملية الترسيب لمعدن النحاس على سطح السبيكة وكذلك كانت عملية الترسيب عشوائية وكثيفة وغير منتظمة على سطح سبيكة الألمنيوم ولقد لوحظ أن عملية الترسيب تزداد في الكثافة العشوائية مع زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر .

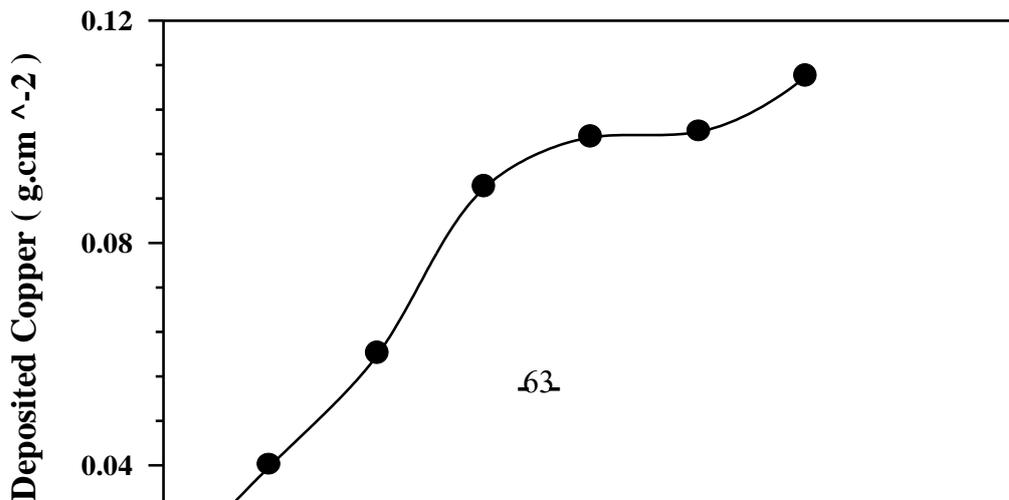
أن سبب الزيادة في عملية الترسيب وحصول عملية ترسيب عشوائية وكثيفة يعزى إلى وجود حامض الهيدروكلوريك والذي يعمل على زيادة حامضية محلول الأكسء، كذلك يعمل على مهاجمة سطح سبيكة الألمنيوم حيث يعمل على تحطيم طبقة الأوكسيد الواقية المتكونة بعد عملية الغمر مما سبب مهاجمة محلول الأكسء لسطح السبيكة محرراً بذلك أيونات الألمنيوم (Al<sup>3+</sup>) اللازمة لحصول تفاعل الاستبدال أو الإحلال (Displacement Reaction).



حيث أن طبقة الأوكسيد المتكونة على شكل غشاء رقيق سوف لا تقي السبيكة وقاية كافية عند تعرضها إلى أو ساط اقل أكسدة مثل حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك. كذلك فإن زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر سوف يعمل على زيادة فترة المهاجمة من قبل الحامض للطبقة الأوكسيدية وبالتالي مهاجمة سطح المعدن مما يعجل من عملية الترسيب ويجعل عملية الترسيب غير منتظمة ومسامية مما يسبب الاستمرار لعملية الترسيب وهذا يؤدي إلى عشوائية الترسيب وعدم انتظامه .

#### 4-2-1-2-2 الغمر بكبريتات النحاس مع كلوريد الألمنيوم (AlCl<sub>3</sub>) .

يوضح الشكل (3-4) العلاقة بين درجة حرارة محلول الأكسء ومقدار وزن النحاس المترسب بالنسبة لوحدة المساحة لسبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub>/5052 بعد عملية الغمر في محلول الأكسء والذي يتكون من كبريتات النحاس وبتركيز (0.5M) مع (0.5g/L) من كلوريد الألمنيوم.



الشكل(4-3) تأثير درجة حرارة محلول الغمر في الوزن المكتسب لعينة سبيكة الألمنيوم (G<sub>3</sub> / 5052) في محلول (AlCl<sub>3</sub> + CuSO<sub>4</sub>)

ويلاحظ من خلال الشكل زيادة واضحة في عملية الترسيب مع زيادة درجة الحرارة كذلك فان مقدار الزيادة في الوزن يكون أعلى مما هو عليه في حالة الغمر في محلول كبريتات النحاس فقط كذلك لوحظ أن الترسيب يكون إسفنجياً في درجات الحرارة العالية أن في هذه الحالة يعود إلى ( Displacement Coating) حصول عملية الأكساة بالإحلال والذي يعمل على تحرير حامض الهيدروكلوريك (AlCl<sub>3</sub>) وجود ملح كلوريد الألمنيوم



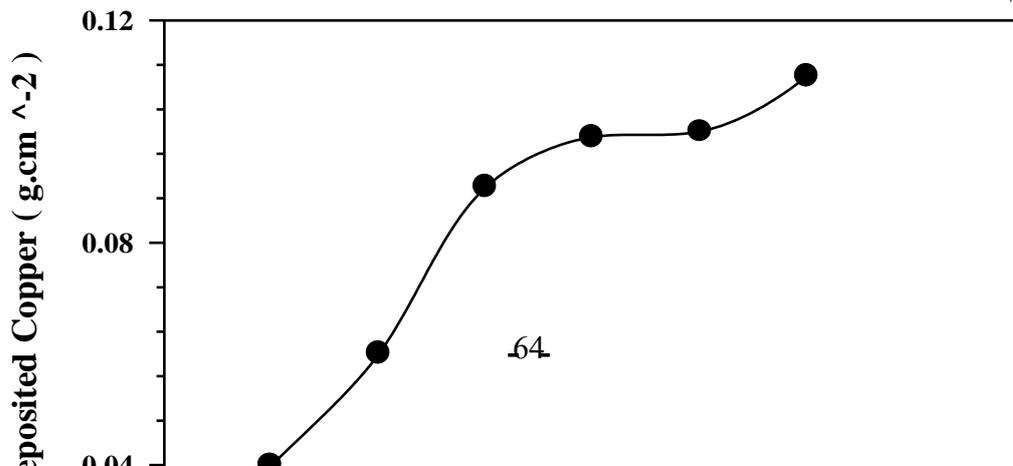
وبالتالي فان حامض الهيدروكلوريك يعمل على مهاجمة طبقة الأوكسيد الرقيقة المتكونة على سطح السبيكة بعد عملية الغمر في محلول الأكساة , ويعمل على تحطيم هذه الطبقة وبالتالي يعمل على تحرير أيونات الألمنيوم (Al<sup>3+</sup>) اللازمة لحصول تفاعل الاستبدال أو الإحلال (Displacement Reaction).



إن عملية الإحلال للألمنيوم محل النحاس يتم بعد تحطيم طبقة الأوكسيد حيث يبدأ ذرات الألمنيوم تحت هذه الطبقة بالتأين حيث أن الإحلال لا يمكن أن يكون مع الألمنيوم المتحد مع الأوكسجين (الألمونا) لأن ذلك يتطلب تكسير جزئية الألمنيوم وذلك يحتاج إلى طاقة لا يمكن توفيرها من عملية الإحلال ومن المرجح ثرموديناميكياً أن يكون الإحلال بين الألمنيوم وأيونات النحاس Cu<sup>2+</sup> الموجودة في المحلول .

#### 4-1-2-3 بكتريبات الخارصين مع هيدروكسيد الصوديوم .

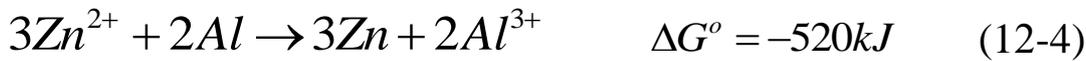
يوضح الشكل (4-4) العلاقة بين وزن الخارصين المترسب بالنسبة لوحدة المساحة مع درجة حرارة محلول الغمر لعينات من سبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub>/5052 بعد عملية الغمر في محلول الغمر الذي يتكون من 287 g/L من كبريتات الخارصين و 175 g/L هيدروكسيد الصوديوم .



### الشكل (4-4) تأثير درجة حرارة محلول الغمر في وزن الخارصين المترسب لعينة سبيكة الألمنيوم

(ZnSO<sub>4</sub> + NaOH) في محلول (G<sub>3</sub> / 5052)

ويلاحظ من خلال الشكل زياده واضحة في مقدار وزن الخارصين المترسب مع زيادة درجة الحرارة , كذلك لوحظ بعد عملية الغمر الحصول على طبقة اكساء مستمرة ومنتظمة من الخارصين على سطح سبيكة الألمنيوم , في حين عند زيادة درجة الحرارة لمحلول الغمر تم الحصول على طبقة تمتاز بمنظرها المعتم وقوامها الإسفنجي . أن عملية الأكساء هنا تحدث بسبب تفاعل الاحلال الذي يحدث عند غمر عينات من سبيكة الألمنيوم في محلول كبريتات الخارصين القاعدي وكما في المعادلة الآتية (19).

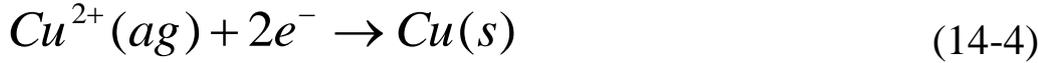


أن الطاقة الحرة القياسية للتفاعل أعلاه سالبة وهذا يشير إلى إمكانية حدوث التفاعل حيث أن جهد الألمنيوم القياسي  $E^{\circ} = -1.66V$  في حين أن جهد الخارصين القياسي  $E^{\circ} = -0.76V$  أن الألمنيوم يعتبر اكثر فعالية من الخارصين وهذا ما يلاحظ من خلال سلسلة الاحلال (Displacement Series) (5).

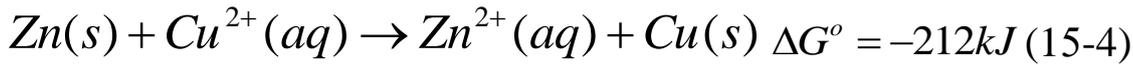
أن عملية الإحلال للألمنيوم محل الخارصين يتم بعد مهاجمة طبقة الأوكسيد من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) حيث تبدأ ذرات الألمنيوم تحت هذه الطبقة بالتأين وتستمر عملية الإحلال مع ذرات الخارصين فتضعف قوة ارتباط الطبقة الأوكسيدية بسطح المعدن لحين انفصالها ونزولها إلى المحلول , حيث سوف يوفر فرصة مهاجمة المعدن الأساس من قبل محلول الغمر وعليه تحصل عملية الإحلال , حيث يترسب الخارصين على سطح الألمنيوم في حين ينزل الألمنيوم إلى داخل محلول الغمر وتستمر العملية لحين تغطية كافة السطح بواسطة الخارصين . وان زيادة درجة حرارة محلول الغمر يؤدي إلى زيادة في حركة الأيونات وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة في معدل تفاعل الاستبدال أو الإحلال مما يؤدي إلى زيادة في معدل الترسيب , على العكس في درجات الحرارة المنخفضة حيث سوف تقلل من معدل تفاعل الإحلال أو الاستبدال مما يؤدي إلى الحصول على طبقة اكساء منتظمة ومستمرة .

3-1-4 معدن الخارصين.

أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من عملية الغمر لمعدن الخارصين النقي في محلول كبريتات النحاس وبتركيز واحد مولاري (1M) حصول عملية ترسيب لمعدن النحاس على سطح الخارصين. تمتاز طبقة النحاس المترسبة على سطح الخارصين بقوامها الإسفنجي , ولقد لوحظ عند زيادة درجة الحرارة لمحلول الأكسجين زيادة عملية الترسيب على سطح معدن الخارصين مع نقصان واضح في التصاقية الطبقة المترسبة عند زيادة درجة الحرارة . في حين في درجات الحرارة الواطئة يكون الترسيب اقل مع التصاقية جيدة . إن حصول عملية الأكسجين للنحاس على سطح الخارصين يعود إلى حصول تفاعل الاستبدال (Displacement Reaction) حيث يلاحظ من خلال سلسلة التفاعلية أن الخارصين أكثر فعالية من النحاس. حيث جهد القطب القياسي للخارصين  $E^{\circ} = -0.76V$  وفي حين جهد القطب القياسي للنحاس  $E^{\circ} = -0.34V$  , وعليه عند غمر معدن الخارصين في محلول كبريتات النحاس والحاوي على أيونات النحاس ( $Cu^{2+}$ ) فإن معدن الخارصين سوف يهاجمه محلول الغمر محراراً بذلك أيونات الخارصين التي سوف تنزل إلى المحلول , ويترسب في نفس الوقت وبكمية مكافئه النحاس على سطح الخارصين وحسب المعادلة التالية (20).



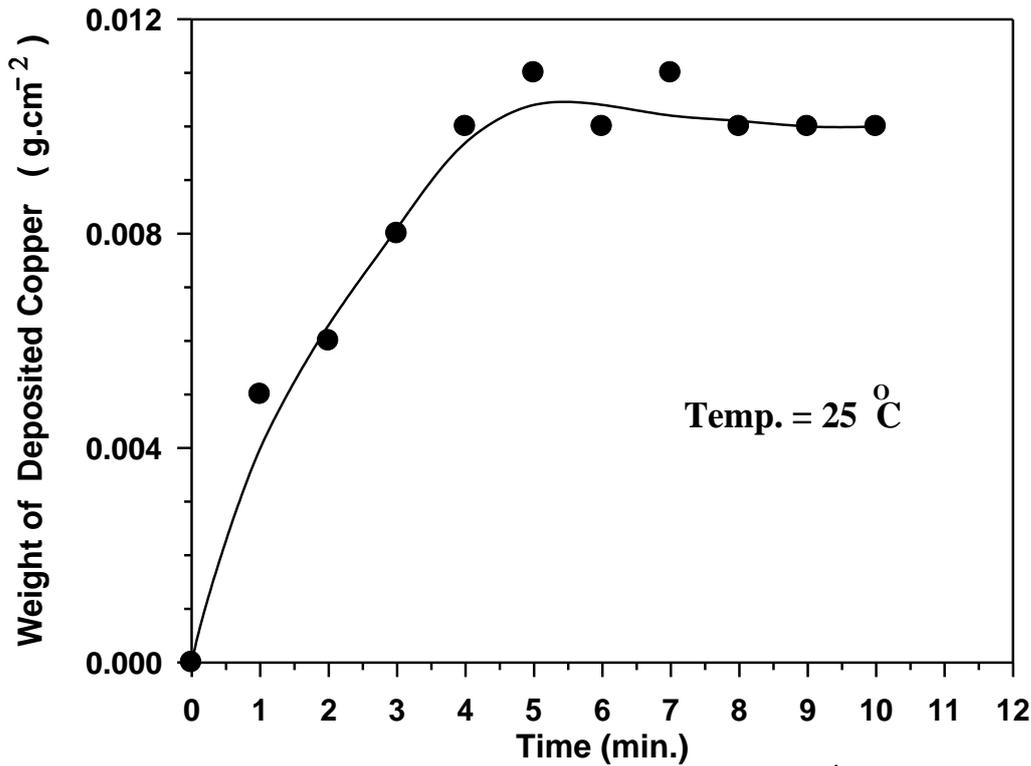
إن تفاعل الإحلال أو التعويض (Displacement Reaction) في هذا النظام هو التفاعل المسيطر وهذا يعني أن الطاقة الأزمنة لتكوين الغشاء الخامد (Passive Film) الواقية على سطح معدن الخارصين أعلى من الطاقة المنبعثة من تفاعل الاستبدال أو التعويض . لذلك تكون المهاجمة شديدة ويكون الالتصاق ضعيفاً ويكون النحاس المترسب ذا مسامية عالية وداكناً وان تفاعل الاستبدال يكون حسب المعادلة الآتية (20).



إن زيادة درجة الحرارة يعجل من عملية الانتشار لأيونات من المعدن إلى المحلول وكذلك من المحلول إلى المعدن مما يؤدي إلى زيادة معدل الترسيب وبالتالي زيادة في المسامية الظاهرية, وهذا يعني بان مساحة التعرض أو التماس للدقائق المترسبة على سطح المعدن الأساس سوف تنخفض مما يؤدي إلى ضعف الترابط ما بين الدقائق المترسبة وسطح المعدن الأساس.

#### 2-4 دراسة تأثير الزمن في عملية الأكسجين بالغمر ( الإحلال ) 1-2-4 الفولاذ الكربوني.

يوضح الشكل (5-4) العلاقة بين وزن النحاس المترسب الوزن المكتسب لوحدة المساحة مع زمن الغمر عند درجة حرارة ثابتة لعينات من الفولاذ الكربوني بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس وبتركيز واحد مولاري (1M) .

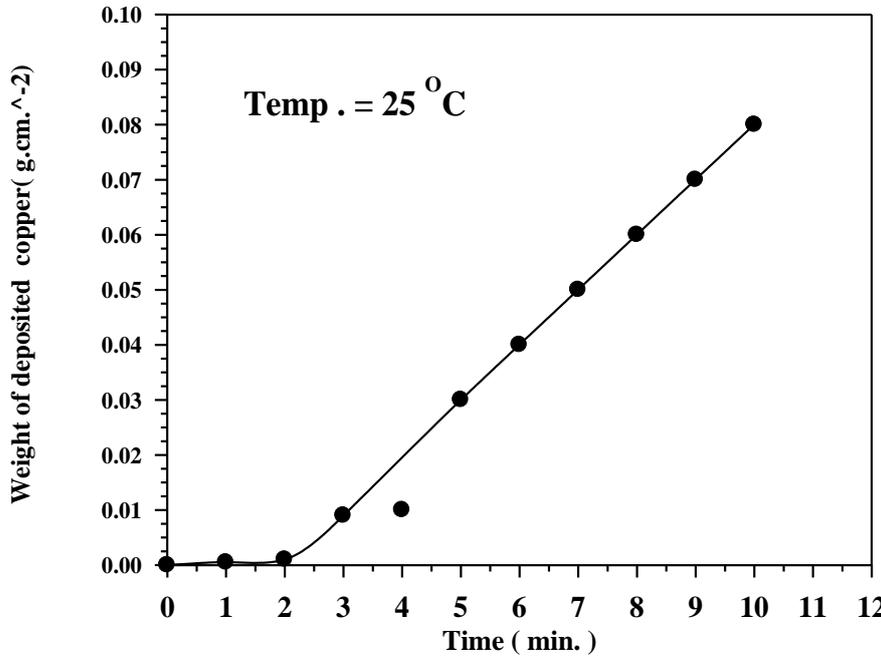


الشكل (4-5) تأثير زمن الغمر في وزن النحاس المترسب على سطح الفولاذ الكربوني في محلول  $\text{CuSO}_4$

ويلاحظ من خلال الشكل زيادة في مقدار التغير في الوزن لوجدة المساحة خلال الدقيقة الأولى من زمن الغمر تليها زيادة طفيفة في مقدار التغير في الوزن خلال الدقائق التالية لتصل بعد ذلك إلى قيمة ثابتة عند الدقائق الأخرى لعملية الأكسدة. يزداد التغير في الوزن خلال الدقيقة الأولى من زمن الغمر لزيادة معدل التجهيز للأيونات الفلزية إلى سطح المعدن الأساس. أن زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر مع ثبوت درجة الحرارة سوف يعطي الوقت الكافي للأيونات داخل المحلول كي تنتشر إلى سطح المعدن الأساس، كذلك سوف يعطي الوقت الكافي للأيونات التي على سطح المعدن الأساس من الانتشار إلى المحلول وبالتالي تحصل زيادة في عملية الترسيب للذرات على السطح. ويحدث بعدها استقرار في مقدار التغير في الوزن وذلك بسبب الانتظام في معدل تجهيز الأيونات الفلزية ومعدل ترسيبها، حيث إن عملية الترسيب سوف تتوقف بعد تغطية كافة أجزاء القطعة بمعدن النحاس بصورة منتظمة. إن المسامية سوف تنخفض وذلك لأن زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر مع ثبوت درجة الحرارة سوف يتيح فرصة كافية للذرات الواصلة كي تتخذ المواقع الأكثر ملائمة لها وبالتالي يحدث انتظام في نمو الغشاء. كذلك زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر مع ثبوت درجة الحرارة سوف يجعل عملية الترسيب تتم بشكل متجانس وبالتالي يتم الحصول على طبقة ذات مسامية قليلة وبالتالي سوف يقلل من مهاجمة المحلول لسطح المعدن الأساس فيحدث بذلك استقرارية للتغير في الوزن لوحد المساحة.

#### 4-2-2 سبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub>/ 5052 .

يوضح الشكل (4-6) العلاقة بين الوزن النحاس المترسب لوحدة المساحة مع زمن الغمر عند درجة حرارة ثابتة لعينات من سبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub>/5052 بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس وبتراكيز (0.5M) مع (0.5g/L) من كلوريد الألمنيوم (AlCl<sub>3</sub>) .



الشكل (4-6) تأثير زمن الغمر في

الوزن المكتسب لوحدة المساحة لعينات من سبيكة الألمنيوم

G<sub>3</sub> / 5052 في محلول (CuSO<sub>4</sub>. + AlCl<sub>3</sub>)

ويلاحظ من خلال الشكل زيادة واضحة في مقدار التغير في الوزن مع زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر, كذلك لوحظ تغير لون محلول الغمر من اللون الأزرق إلى اللون الأبيض حيث يبدأ اللون الأزرق بالتحول إلى اللون الأبيض تدريجياً مع زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر .

إن الزيادة الحاصلة في الوزن المكتسب يعود إلى زيادة في معدل الترسيب مما لا يتيح الفرصة الكافية للذرات الواصلة إلى السطح كي تتخذ المواقع الأكثر ملائمة لها وبالتالي

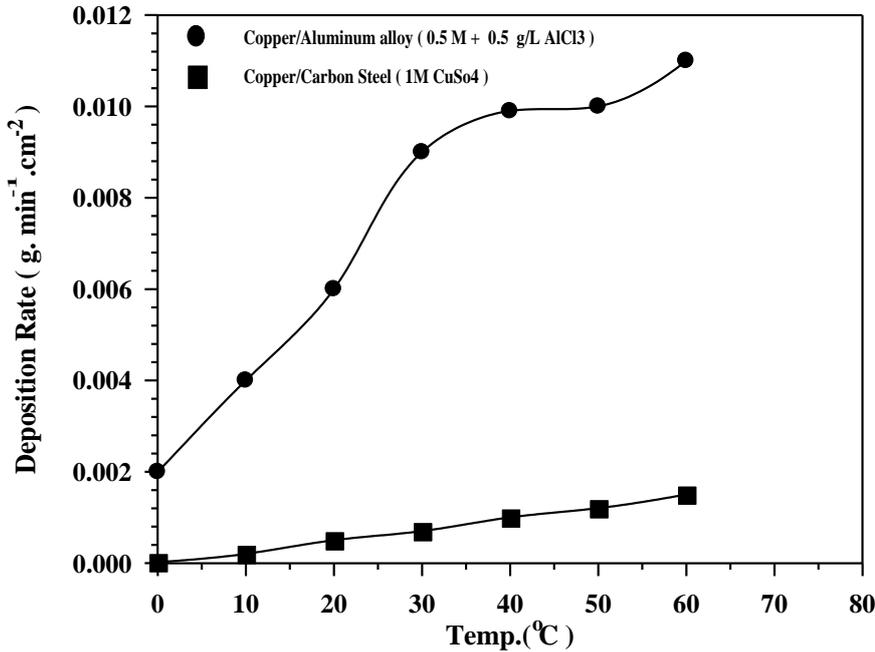
يحدث عدم انتظام في نمو الغشاء، وعليه يكون الترسيب غير متجانس وحاو على عدد من العيوب منها المسامية. حيث ان عملية الترسيب في هذا النظام تحدث بعد مهاجمة سطح سبيكة الألمنيوم من حامض الهيدروكلوريك الناتج من إضافة كلوريد الألمنيوم إلى محلول كبريتات النحاس .



وان حامض الهيدروكلوريك يعمل على مهاجمة طبقة الأوكسيد الرقيقة المتكونة على سطح سبيكة الألمنيوم بعد عملية الغمر في المحلول، ويعمل على تحطيم هذه الطبقة وبالتالي يسمح لمحلول الأكسء من مهاجمة السبيكة . وان زيادة الفترة الزمنية سوف يزيد من معدل الترسيب وتزداد المسامية في طبقة التغطية وعليه تستمر المهاجمة مع زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر، حيث إن النحاس سوف يستنزف من المحلول مع زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر وهذا ما لوحظ عند تغير لون محلول الأكسء من الأزرق إلى الأزرق المبيض مع زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر .

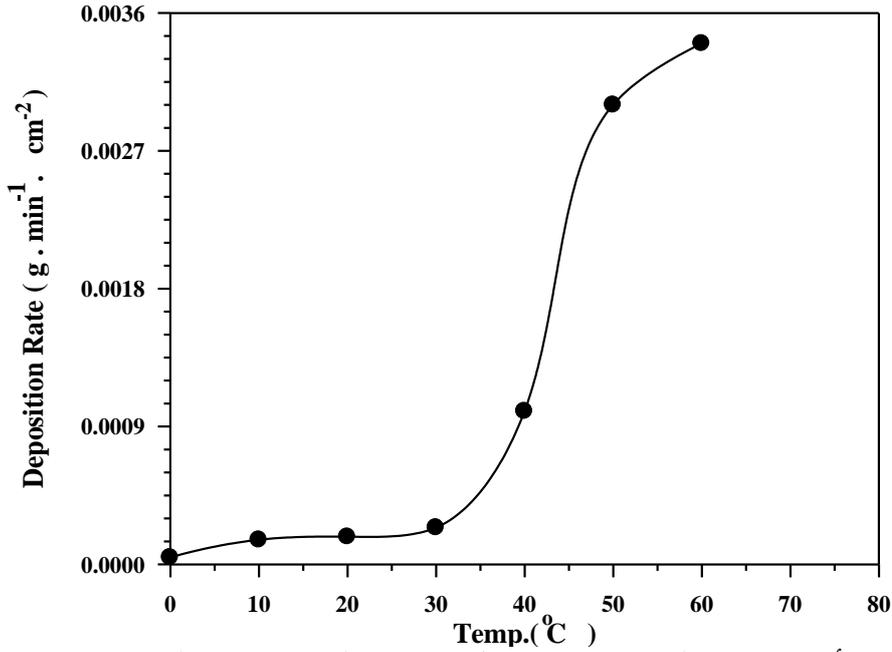
#### 3-4 تأثير درجة الحرارة في معدل الترسيب.

يمثل الشكل (7-4) العلاقة بين معدل المترسب على عينات الفولاذ الكربوني وسبيكة الألمنيوم مع درجة حرارة محلول الغمر.



الشكل (7-4) تأثير درجة الحرارة في معدل ترسيب النحاس على سطح الفولاذ الكربوني، و على سطح سبيكة الألمنيوم.

أما الشكل (8-4) فيمثل العلاقة بين معدل الترسيب الخارصين على سطح سبيكة الألمنيوم مع درجة حرارة محلول الغمر.

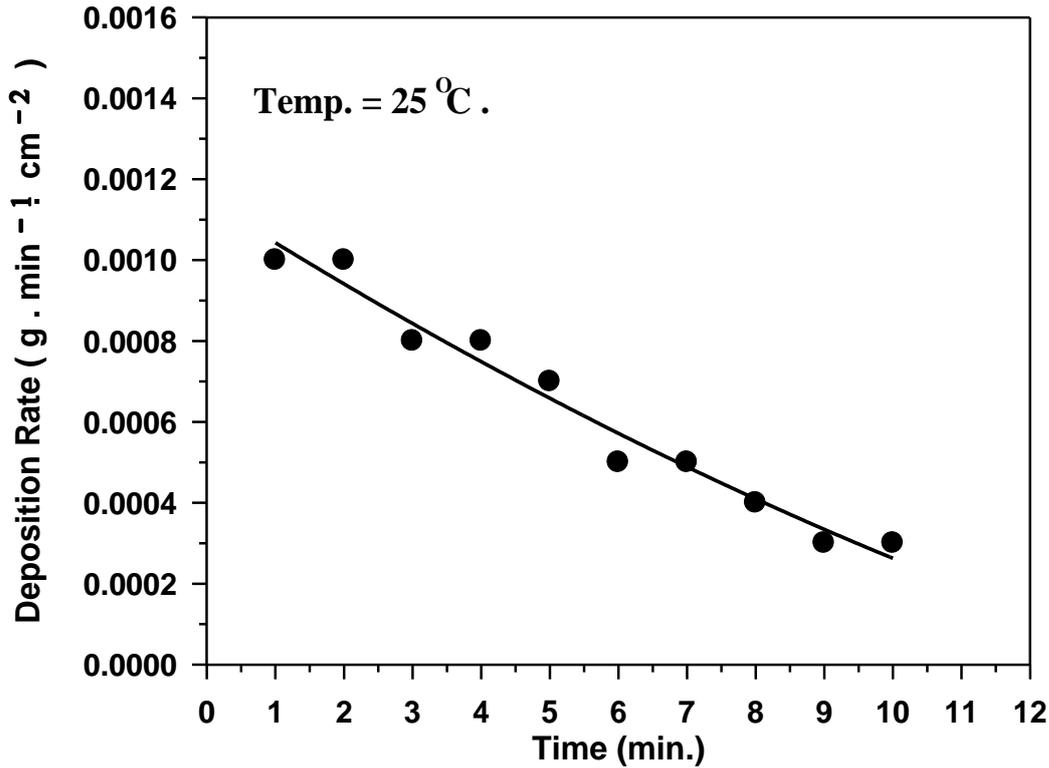


الشكل (4-8) تأثير درجة الحرارة في معدل ترسب الخارصين على سطح سبيكة الألمنيوم. ويلاحظ من خلال الأشكال زيادة في وزن المعدن المترسب على سطح المعدن الأساس مع زيادة درجة الحرارة , كذلك يلاحظ زياده في معدل الترسيب مع زيادة درجة حرارة محلول الغمر.

إن الزيادة الحاصلة في وزن المعدن المترسب مع زيادة درجة حرارة محلول الغمر تحدث بسبب زيادة في معدل حصول تفاعل الاستبدال أو الإحلال (Displacement Reaction), حيث زيادة درجة حرارة محلول الغمر سوف تؤدي إلى زيادة في معدل تجهيز الأيونات الفلزية إلى سطح المعدن الأساس مع زيادة درجة حرارة محلول الغمر , أما الزيادة الحاصلة في معدل الترسيب فيحدث بسبب الزيادة في كتلة المعدن المترسب مع زيادة درجة حرارة محلول الغمر حيث تكون الزيادة مستمرة مع زيادة درجة الحرارة لمحلول الغمر وان ذلك سوف يؤدي إلى زيادة معدل الترسيب.

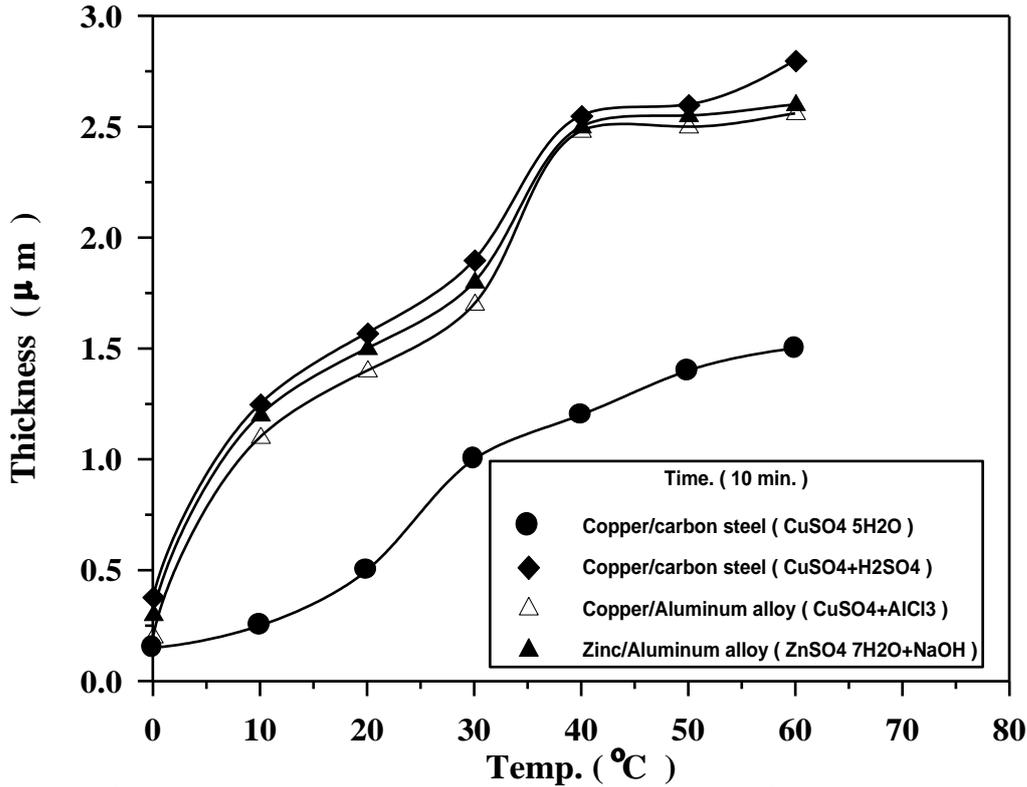
#### 4-4 تأثير الزمن في معدل الترسيب

يمثل الشكل (4-9) العلاقة بين زمن الغمر ومعدل الترسيب عند ثبوت درجة الحرارة لمحلول الأكسجين على التوالي لعينات من الفولاذ الكربوني بعد غمرها في محلول كبريتات النحاس وبتركز (1M) ولفترات زمنية مختلفة .



الشكل (4-9) تأثير زمن الغمر في معدل الترسيب النحاس على سطح الفولاذ الكربوني. ويلاحظ من خلال الشكل (4-9) زياده في معدل الترسيب مع بداية الفترة الزمنية لعملية الغمر بعد ذلك يحدث انخفاض في معدل الترسيب مع زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر. أن الزيادة الحاصلة في معدل الترسيب في بداية الفترة الزمنية لعملية الغمر يحدث بسبب الزيادة الحاصلة في كتلة المعدن المترسب عند الدقائق الأولى لعملية الغمر حيث سيكون هنالك زيادة في عدد الذرات المترسبة على سطح المعدن الأساس خلال الفترات الزمنية الأولى لعملية الغمر وذلك لزيادة معدل تجهيز الأيونات الفلزية الى سطح المعدن الأساس بعد ذلك تحدث استقراريه في كتلة الغشاء المترسب, وذلك بسبب الاستقرار في معدل الأيونات تجهيز الفلزية ومعدل ترسيبها ينتج عنها نقصان تدريجي في معدل الترسيب ذلك بسبب زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر مقارنة مع كتلة الغشاء المترسب, وهذا يلاحظ من خلال الشكل (4-12) حيث أن معدل الترسيب ينخفض تدريجيا مع زيادة زمن الغمر عند استقرار كتلة المعدن المترسب.

4-5 قياس سمك طبقة الطلاء. Measurement of Coating Layer Thickness. يوضح الشكل (4-10) العلاقة بين درجة حرارة محلول الغمر وسمك طبقة النحاس و الخارصين المترسبة على سطح الفولاذ الكربوني و سبيكة الألمنيوم (G<sub>3</sub>/5052).

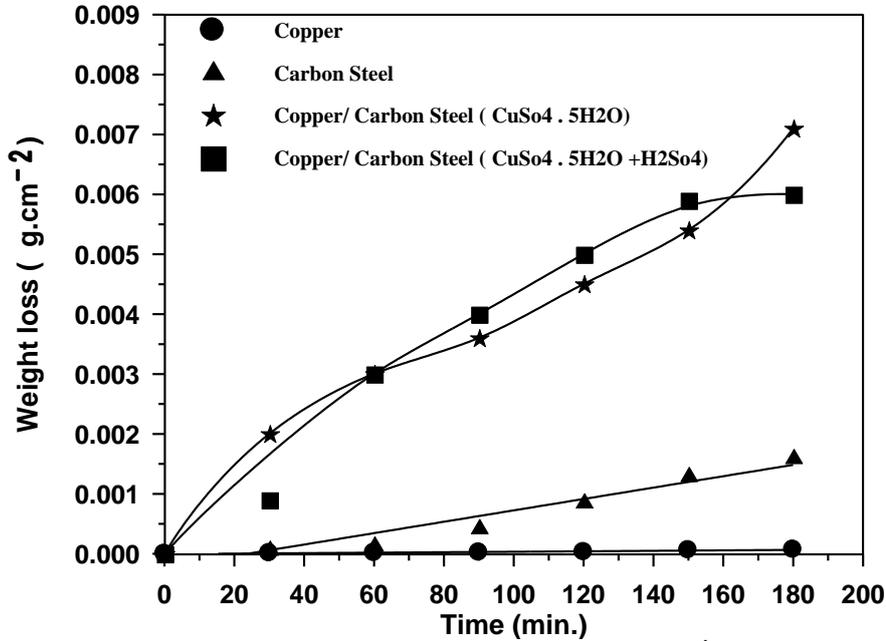


الشكل (4-10) تأثير درجة حرارة محلول الغمر في سمك طبقة الأكسءاء.

ويلاحظ من خلال الشكل زيادة في سمك طبقة الخارصين المترسبة مع زياده في درجة حرارة محلول الغمر , أن درجة حرارة محلول الغمر تعد إحدى أهم المعلمات تأثيراً في معظم تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة والطلاءات, أما تأثيرها في عملية الطلاء بالغمر (الإحلال) (Immersion(Displacement Plating)) فيمكن بتأثيرها في معدل الانتشار حيث أن زيادة درجة حرارة محلول الغمر يؤدي إلى زيادة حركة الأيونات الموجودة داخل المحلول الذي يؤدي إلى زيادة معدل الانتشار كذلك زيادة الطاقة اللازمة لاطلاق ايونات الألمنيوم من السطح , وبالتالي زيادة في معدل تفاعل الاستبدال أو الإحلال(Displacement Reaction) والذي يؤدي إلى زيادة في معدل الترسيب وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة في سمك الطبقة المترسبة على سطح المعدن الأساس. ويلاحظ من خلال الشكل أيضاً أن سمك طبقة النحاس المترسب على الفولاذ الكربوني من محلول الغمر الحامضي هي أعلى من سمك طبقة النحاس و الخارصين المترسبة على سطح الفولاذ الكربوني و سبيكة الألمنيوم على التوالي , و السبب في ذلك يعود إلى وجود حامض الكبريتيك الذي يعمل على مهاجمة الفولاذ مما يزيد من معدل الترسيب مما يسبب زيادة في السمك , وان سمك طبقة الخارصين المترسبة على سطح الألمنيوم هي أعلى من سمك النحاس المترسب على سطح سبيكة الألمنيوم من محلول كبريتات النحاس مع كلوريد الألمنيوم, وذلك بسبب المهاجمة من قبل هيدروكسيد الصوديوم لطبقة الاوكسيد مما يؤدي إلى زيادة معدل الترسيب وبالتالي زيادة سمك الطبقة المترسبة .

#### 6-4 اختبار التآكل Corrosion Test 1-6-4 المحلول الحامضي Acid Solution

جرى هذا الاختبار بطريقة الغمر البسيط لأزمان مختلفة, والشكل (4-11) يوضح تأثير فترة الغمر في المحلول الحامضي (3% HCl) حجماً على الوزن المفقود للعينات الأربع.



الشكل (4-11) تأثير فترة الغمر في المحلول الحامضي في الوزن المفقود.

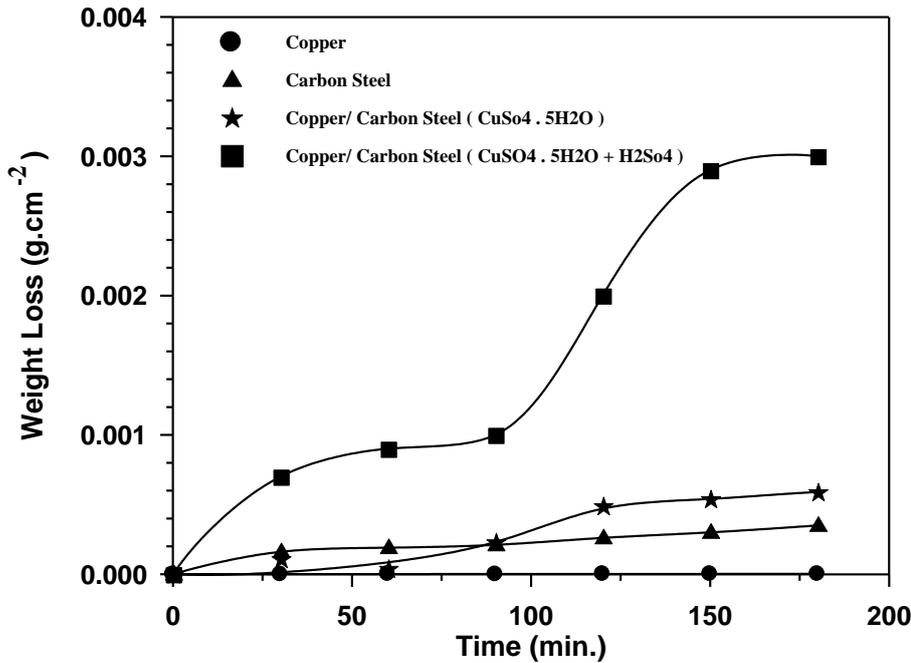
ويلاحظ من خلال الشكل (4-11) أن معدن النحاس قد اظهر مقاومة جيدة ضد التآكل مقارنةً مع عينة الفولاذ, كذلك عينة الفولاذ المغطى بالنحاس من محلول الأكسجين المتكون من كبريتات النحاس فقط, و من عينة الفولاذ المغطى بالنحاس من محلول كبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك, واللتين أظهرتا فقداً عالياً بالوزن ومقاومة قليلة للتآكل. حيث يلاحظ من خلال الشكل الزيادة العالية في الوزن المفقود لهاتين العينتين مع زيادة الفترة الزمنية للتعرض إلى المحلول الحامضي مقارنةً مع عينة النحاس النقي وعينة الفولاذ المعدن الأساس.

أن النحاس يتميز عن بقية المعدان الأخرى بان له مقاومة تآكل عالية وهو من المعدان النبيلة لذا اظهر مقاومة جيدة ضد التآكل, أما بالنسبة إلى عيني الفولاذ المغطى بالنحاس واللتين أظهرتا مقاومة تآكل قليلة فان سبب ذلك يعود إلى مهاجمة الحامض لسطح الفولاذ عن طريق المسامية لطبقات الأكسجين مما يسبب التآكل الكلفاني الذي يحصل بين المعدن الأساس ومعدن التغطية, وان حصول الفقدان العالي بالوزن لعينة الفولاذ المغطى بالنحاس مقارنة بالعينات الأخرى يؤكد ان غشاء النحاس المتكون على سطح الفولاذ يعد غير حامٍ لسطح الفولاذ في الوسط الحامضي مما يسبب تزايداً في الوزن المفقود مع زيادة فترة التعرض إلى المحلول والسبب في ذلك يعزى لكون هذا الغشاء مسامياً لذا فان الحامض يهاجم سطح المعدن الأساس من خلال المسامات ويسبب حصول التآكل.

### salt solution

### 2-6-4 المحلول الملحي

اجري هذا الاختبار في المحلول الملحي بتركز (3% NaCl) ووزنا وبدرجة حرارة المختبر. والشكل (4-12) يوضح تأثير فترة الغمر في المحلول الملحي مقابل الوزن المفقود للعينات الأربعة.



الشكل (4-12) تأثير فترة الغمر في المحلول الملحي في الوزن المفقود للعينات. ويلاحظ من خلال الشكل أن التغيير في وزن العينة للمعدن الأساس يزداد مع زيادة الفترة الزمنية للتعرض للمحلول الملحي، في حين اظهر النحاس مقاومة عالية جدا ضد التآكل مقارنة بالعينات الثلاث الأخرى، في حين أظهرت عينة الفولاذ المغطى بالنحاس من محلول الغمر المتكون من كبريتات النحاس فقط و عينة الفولاذ المغطى بالنحاس من محلول الغمر المتكون من كبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك المركز فقداناً عالياً بالوزن ومقاومة قليلة للتآكل .

إن كافة أنواع الفولاذ تمتاز بمقاومة تآكل ضعيفة في معظم الأوساط، أما بالنسبة للنحاس فان النحاس يتميز عن بقية المعادن الأخرى بان له مقاومة تآكل جيدة، أما عينا الفولاذ المغطى بالنحاس واللذان أظهرتا مقاومة تآكل قليلة في الوسط الملحي فان السبب يعود إلى حصول التآكل الكلفاني (Galvanic Corrosion) للعينات.

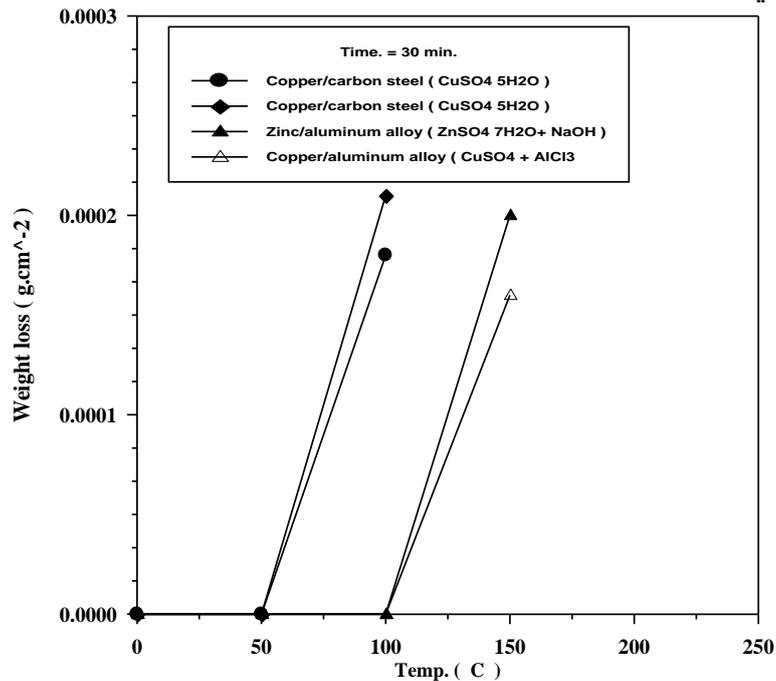
ويلاحظ من خلال الشكل (4-12) مقدار الفقدان في الوزن لعينة الفولاذ المغطى بالنحاس من محلول الغمر المتكون من كبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك المركز هو أعلى من مقدار الوزن المفقود للعينات الثلاث الأخرى، وهذا يؤكد أن غشاء النحاس المتكون على سطح الفولاذ الكربوني هو غير حام لسطح الفولاذ في الوسط الملحي والسبب في ذلك يعزى إلى كون مسامية الغشاء في حالة الغمر في محلول كبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك المركز هو أعلى من مسامية الغشاء في حالة الغمر في محلول كبريتات النحاس،

لذا فان الحامض يهاجم سطح المعدن الأساس من خلال هذه المسامات ويسبب حصول التآكل الكلفاني (Galvanic Corrosion) بين المعدن الأساس ومعدن التغطية .

#### 7-4 اختبار الصدمة الحرارية Thermal Shock Test

يعد هذا الاختبار مهماً لتقويم أداء أنواع الطلاءات كافة بشكل عام والأكاسيد النامية على المعادن والسبائك. إذ أن مقاومة الصدمة الحرارية تعد مقياساً لمدى لدونة (Plasticity) هذه الطبقات وتلاصقها (Adhesion) مع المعدن الأساس, إضافة لمدى استقرارية هذه الطبقة(61) .

الشكل (4-13) يبين تأثير الإخماد (Quenching) (التبريد السريع) في درجات حرارية مختلفة على الوزن المفقود لعينات الفولاذ الكربوني المغطى بالنحاس وعينات من سبيكة ألومنيوم المغطى سطحها بالنحاس والخاصين, إذ يجري بقاء أو حفظ عينة الفولاذ المتكون عليها النحاس عند درجات الحرارة التالية (50, 100°C) ولمدة (30min.) ثم تبرد سريعاً بالماء ويسجل التغير في الوزن. أما عينات سبيكة الألومنيوم G<sub>3</sub>/5052 يجري حفظها عند الدرجات التالية (50, 100, 150°C) ولمدة (30min.), ثم تبرد بالماء سريعاً ويسجل التغير في الوزن.



الشكل (4-13) تأثير الصدمة الحرارية في الوزن المفقود لعينتي الفولاذ الكربوني وسبيكة الألومنيوم.

ويلاحظ من خلال الشكل (4-13) استقرارية طبقة النحاس المترسبة على سطح الفولاذ الكربوني عند درجة حرارة (50°C) ثم تبدأ بالتقشر عند درجة حرارة (100°C), أما طبقة النحاس و الخاصين المترسبة على سطح سبيكة الألومنيوم فأنها تكون مستقرة عند درجة حرارة (50, 100°C) ثم تبدأ بالتقشر عند درجة حرارة (150°C) .

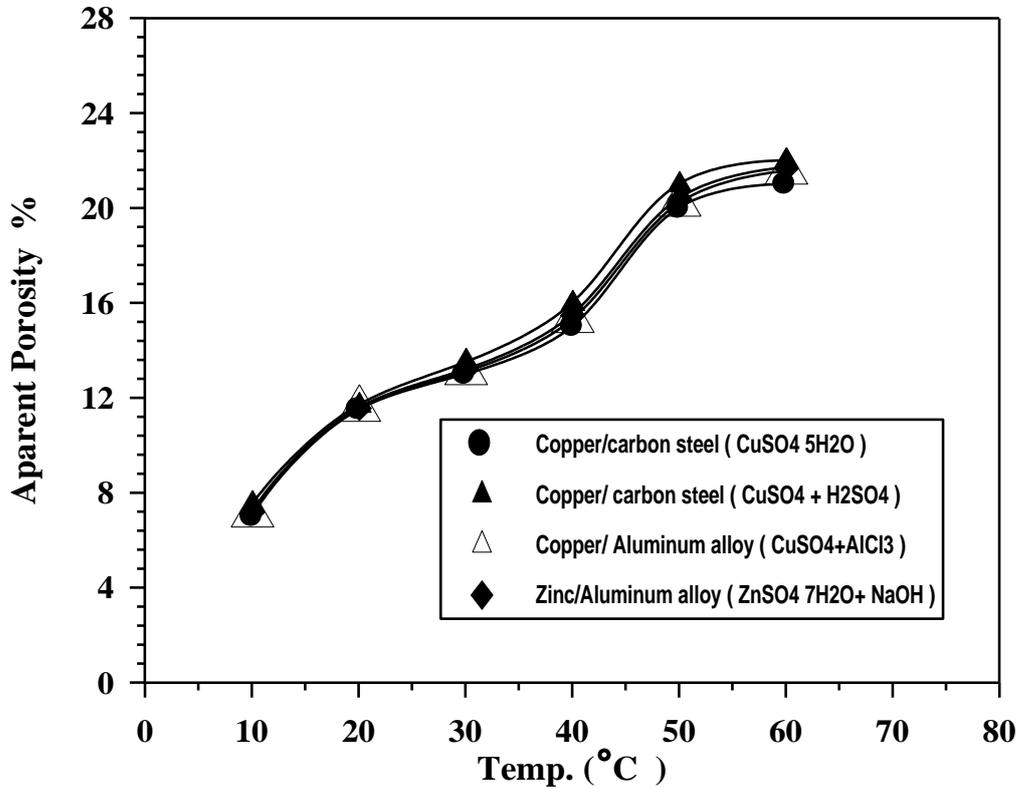
أن حصول التقشر (Spalling) لطبقة النحاس المترسبة على سطح الفولاذ الكربوني عند درجة حرارة (100°C) وحصول التقشر لطبقة الخاصين والنحاس المترسبة على

سطح سبيكة الألمنيوم عند درجة حرارة (150°C) يعود سببه إلى قلة التلاصق بين الطبقة المترسبة والمعدن الأساس.

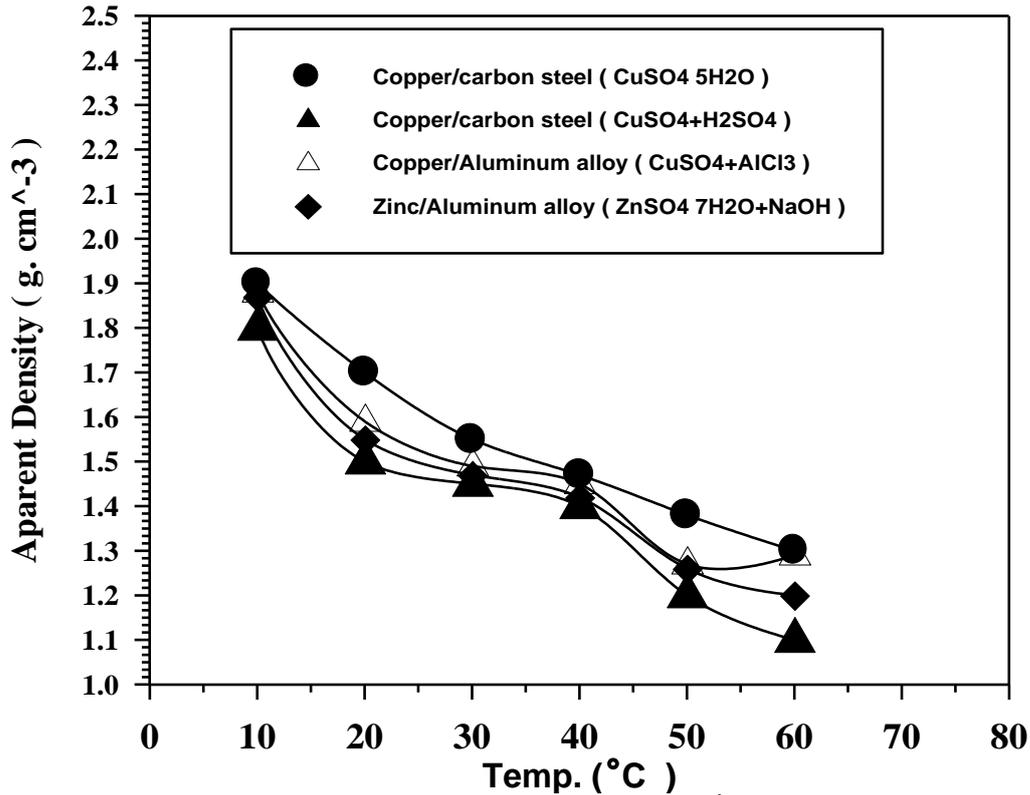
حيث أن الأغشية المترسبة بواسطة الطلاء بالغمر (الإحلال) **Immersion Plating (Displacement)** تمتاز بكونها ضعيفة الالتصاق بالمعدن الأساس في بعض الحالات<sup>(22)</sup>. وهذا ما تم التوصل إليه أيضا من هذا الاختبار حيث أنه يعد معياراً لمدى تلاصق طبقات الطلاء بالمعدن الأساس ومقياساً لمدى تقشر هذه الطبقات (Spalling) وتكسرها (Cracking).

#### 8-4 اختبار المسامية الظاهرية والكثافة الظاهرية:

تم إجراء فحص المسامية الظاهرية والكثافة الظاهرية بالاستفادة من عينات اغشية الأكسء (النحاس،الخارصين) بعد خلعها من المعدن الأساس ( الفولاذ الكربوني ،سبيكة الالمنيوم). يمثل الشكلان (4-14) ، (4-15)العلاقة بين درجة حرارة محلول الغمر ونسبة المسامية الظاهرية والكثافة الظاهرية على التوالي عند ثبوت الفترة الزمنية لعملية الغمر .



الشكل (4-14) تأثير درجة حرارة محلول الغمر في المسامية الظاهرية.

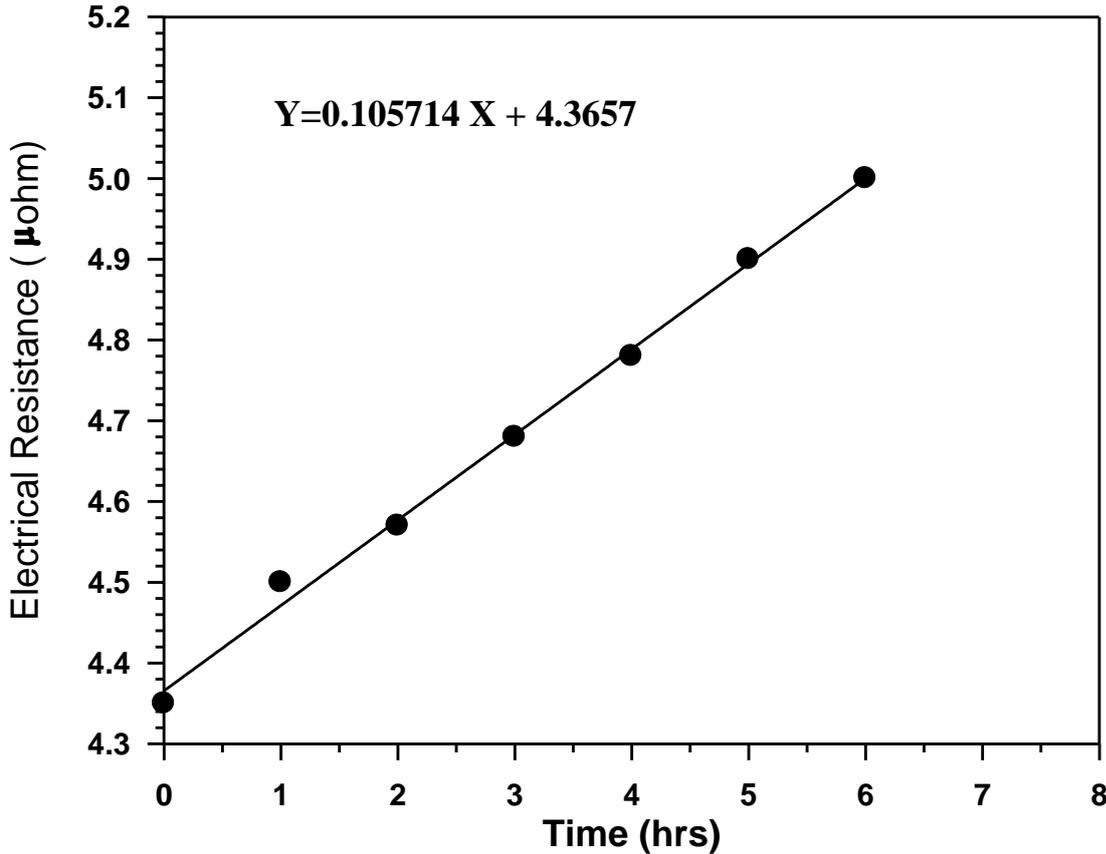


الشكل (4-15) تأثير درجة حرارة محلول الغمر في الكثافة الظاهرية.

ويلاحظ من الشكل (4-14) زيادة نسبة المسامية الظاهرية لطبقات الأكسدة مع زيادة درجة حرارة محلول الغمر. أما الشكل (4-15) فيلاحظ منه نقصان مستمر لكثافة طبقات الأكسدة مع زيادة درجة حرارة محلول الغمر، أن درجة الحرارة تعد إحدى أهم المعلومات تأثير في معظم تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة والطلاءات، أما تأثيرها على عملية الترسيب في حالة الأكسدة بالغمغ فليكن في تأثيرها في معدل الانتشار حيث أن زيادة درجة حرارة المحلول يؤدي إلى زيادة حركة الأيونات الموجودة داخل المحلول والذي يؤدي بدوره إلى زيادة معدل الترسيب مما لا يتيح الفرص الكافية للذرات الواصلة كي تتخذ المواقع الأكثر ملائمة لها على سطح المادة الأساس، وبالتالي يحدث عدم انتظام في نمو الغشاء وعليه يكون الترسيب بشكل غير متجانس وحاو على العديد من العيوب منها المسامية مما يؤدي إلى نقصان في الكثافة الظاهرية لطبقات الطلاء مع زيادة درجة حرارة محلول الغمر. ويلاحظ من خلال الشكل (4-14) مسامية الأغشية المرسبة من محلول الأكسدة الحامضي الحاوي على كبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك أعلى من الأغشية الأخرى المرسبة على سطح الفولاذ الكربوني وعلى سطح سبيكة الألمنيوم من المحاليل الأخرى، وسبب ذلك يعود إلى وجود الحامض الذي يعمل على مهاجمة سطح الفولاذ ويجعل عملية الترسيب غير منتظمة وحاوية على عدد من العيوب ومنها المسامية. أما مسامية الخارصين المرسب على سطح سبيكة الألمنيوم فهي أعلى من مسامية أغشية النحاس المرسب على السبيكة من محلول كبريتات النحاس مع كلوريد الألمنيوم وذلك بسبب وجود هيدروكسيد الصوديوم الذي يزيد من عملية الترسيب بعد مهاجمة سطح السبيكة وإزالة طبقة الأوكسيد مما يجعل الترسيب غير متجانس وحاو على عدد من العيوب منها المسامية.

### 9-4 اختبار المقاومة الكهربائية

لقد تم إجراء هذا الاختبار للتأكد من نظافة سطح الألمنيوم الناتج بعد عملية الإزالة لطبقة الخارصين المترسبة على سطح سبيكة الألمنيوم G<sub>3</sub>/5052 . حيث تم قياس المقاومة الكهربائية للسبيكة G<sub>3</sub>/5052 بعد إزالة طبقة الخارصين بفترات زمنية متفاوتة. والشكل (4-16) يوضح العلاقة بين المقاومة الكهربائية للسبيكة ( نمو طبقة الأوكسيد) مقابل الزمن بعد إزالة طبقة الخارصين منها.

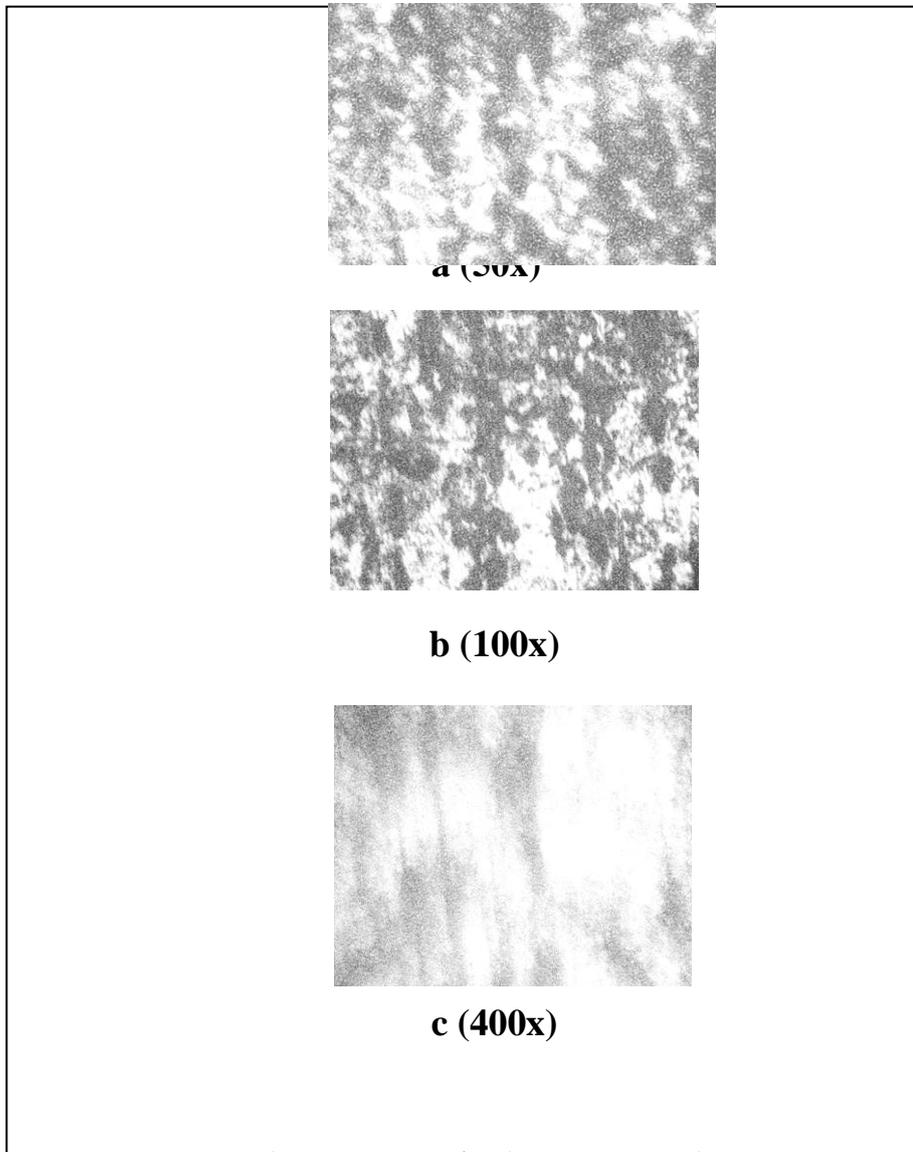


الشكل (4-16) سلوك المقاومة الكهربائية ( نمو طبقة الأوكسيد) ويلاحظ من الشكل (4-16) ظهور علاقة خطية بين المقاومة الكهربائية ( نمو طبقة الأوكسيد) الزمن بعد إزالة طبقة الخارصين وكذلك أظهرت النتائج أن إعادة تكوين أوكسيد الألمنيوم على سطح السبيكة النظيفة يكون منتظماً. مما يدل على كفاءة الطريقة بإزالة طبقة الأوكسيد المتكونة على سطح السبيكة مقارنةً بالطريقة الميكانيكية اليدوية لإزالة طبقة الأوكسيد ( باستخدام الفرشاة الحديدية أو المبرد أو استخدام أوراق التنعيم ). وإلا لما كانت الزيادة في المقاومة الكهربائية منتظمة مع الزمن كما أن المقاومة الكهربائية بزمن الصفر كانت بحدود (4.36) مايكرواوم وهي قيمة قريبة للمقاومة الكهربائية لمعدن الألمنيوم النقي (2.6) مايكرواوم وهذا الفرق قد يعزى إلى العناصر المسببة لهذه السبيكة G<sub>3</sub>/5052 .

أن ذلك يدعم الاستنتاج بان درجة نظافة السبيكة متساوية وليس هناك تفاوت واضح يؤدي إلى الاختلاف بدرجة نمو طبقة الأوكسيد على السطح المعالج مما يؤدي إلى اختلاف قيم المقاومة الكهربائية.

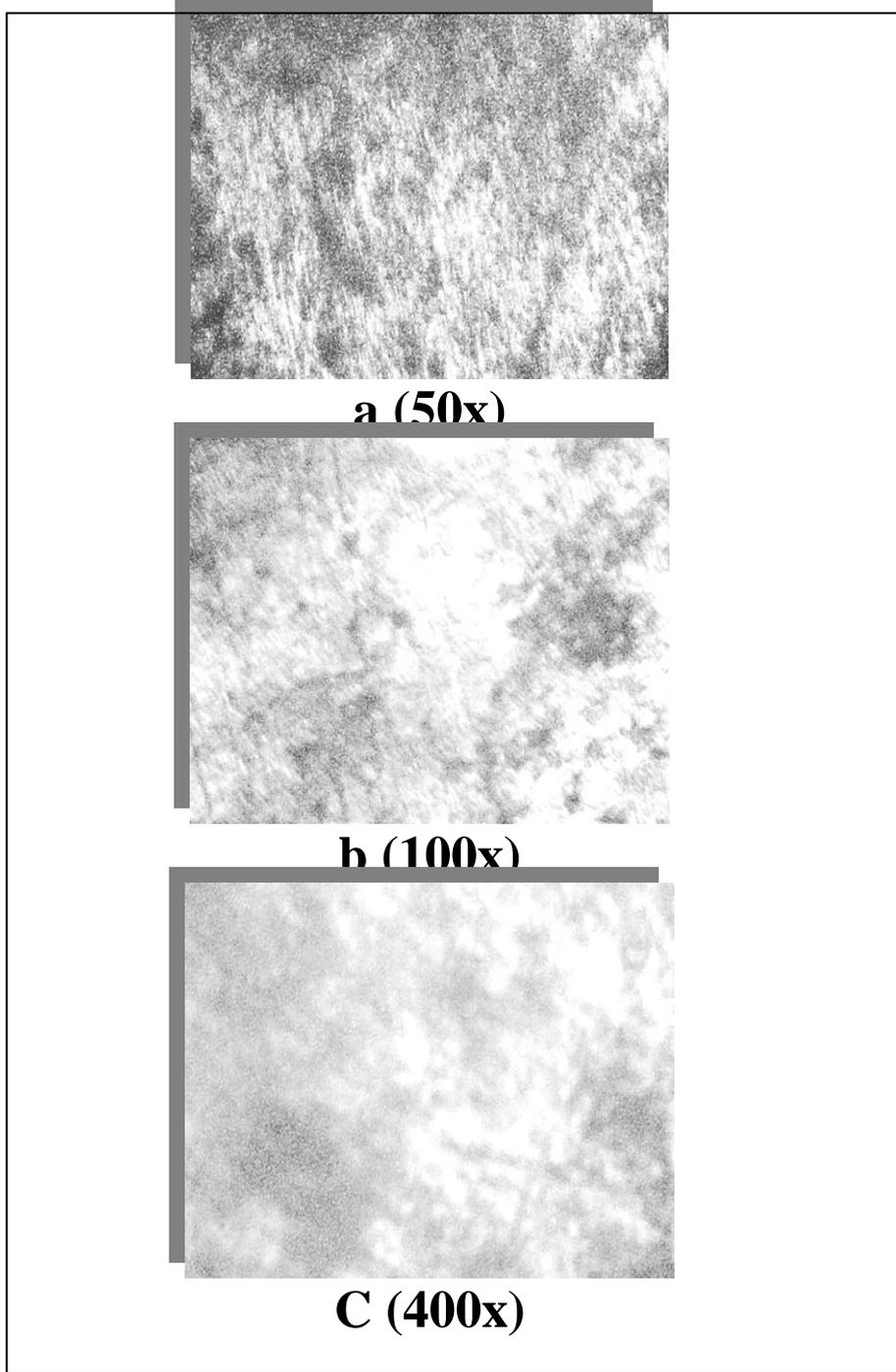
#### 10-4 اختبار طوبوغرافية السطح

اجري هذا الاختبار لدراسة التضاريس الخارجية لطبقات الأكساء (Topographic Examination) وتحديد سلامة الطبقات من التشققات (Cracking) أو التقشر (Spalling) أو انفصال طبقات الأكساء عن المعدن الأساس أو تفاقم مناطق عدم التماس, بحيث يمكن أن تقود إلى أحداث تلافيف أو طيات طبقة الطلاء والتي تكون دائماً تحت اجهادات تسهل كسرها خلال الاستخدام إضافة إلى مدى خشونة أو نعومة السطح. والشكل (17-4) يبين طوبوغرافية السطح لعينات من الفولاذ بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس وبقوة تكبير (50,100,400X) على التوالي



الشكل (17-4) طوبوغرافية السطح لطبقة الأكساء المتكونة على سطح الفولاذ الكربوني بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس.

في حين يبين الشكل (4-18) طوبغرافية السطح لعينات من الفولاذ بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك وبقوة تكبير (50,100,400X) على التوالي،

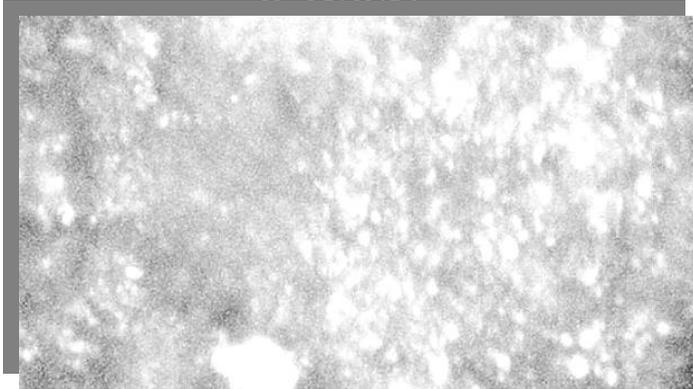


الشكل (4-18) طوبغرافية السطح لطبقة الأكسدة المتكونة على سطح الفولاذ الكربوني بعد عملية الغمر في محلول كبريتات النحاس مع حامض الكبريتيك.

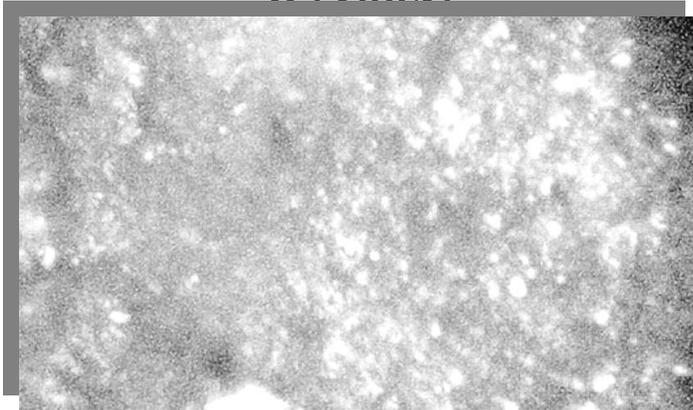
والشكل (19-4) يبين طوبغرافية السطح لعينات من سبيكة الألمنيوم المرسب عليه الخارصين من محلول الغمر الذي يتكون من كبريتات الخارصين مع هيدروكسيد الصوديوم وعند قوة تكبير (50,100,400X).



**a (50x)**



**b (100x)**



**C (400x)**

الشكل (19-4) طوبغرافية السطح لطبقة الأكسدة المتكونة على سطح سبيكة الألمنيوم بعد عملية الغمر في محلول كبريتات الخارصين مع هيدروكسيد الصوديوم.

ويبدو واضحاً الفرق في خشونة الأسطح للعينات ويعود سبب ذلك إلى أن طبقة الأكسء تكون مسامية كذلك فان عملية الأكسء تعتمد على طبيعة ومكونات محلول الغمر من حيث وجود عوامل مساعدة تعمل على زيادة الترسيب أو تسهل من عملية الترسيب .

**1-5 الاستنتاجات Conclusion**

1. عملية الأكسء بالإحلال تعتمد على تركيب المعدن الأساس ومكونات محلول الغمر.
2. معدل الترسيب يزداد مع زيادة درجة حرارة محلول الغمر .
3. عملية الأكسء بالإحلال تتوقف عند تغطية كافة سطح المعدن الأساس بمعدن التغطية.
4. معدل الترسيب يقل مع زيادة الفترة الزمنية لعملية الغمر .
5. لا يتكون غشاء واق على سطح الفولاذ الكربوني والخاصين بالسرعة والسهولة التي يتكون فيها على سطح الألمنيوم والنيكل لإعاقة عملية الأكسء .
6. أيونات الكلور المائية تعمل على تحطيم طبقة الغشاء الواقي المتكون على سطح الألمنيوم وتسمح لعملية الأكسء بالحصول بسهولة .
7. محلول الغمر القاعدي يعمل على مهاجمة سطح الألمنيوم ويسمح لعملية الأكسء أن تحدث بسهولة.
8. محلول الغمر الحامضي لا يستطيع مهاجمة سطح معدن النيكل وإزالة طبقة الأوكسيد المتكونة لذلك فان عملية الأكسء لا تحصل.
9. يمكن إضافة مواد كيميائية تسهل من عملية الأكسء بالإحلال على سطح المعادن التي يصعب أكسءها بصورة طبيعية.
10. يمكن السيطرة على عملية الأكسء بالغمر والتحكم بسرعة الأكسء وإيقافه عن طريق استخدام مواد كيميائية لها القدرة على تكوين المركبات المعقدة التي تعمل على إعاقة عملية الأكسء.
11. يمكن أن يشترك أكثر من تفاعل للإحلال في عملية الغمر مما يؤدي الى زيادة عملية الترسيب.
12. أن للهواء المذاب داخل محلول الغمر دوراً في إعاقة عملية الأكسء بالغمر وخاصة للمعادن السهلة التأكسد.
13. لا يمكن الحصول على طبقة أكسء للنحاس من محاليل غير مائية باستخدام كحول الميثانول كمذيب.
14. فعالية سطح المعدن الأساس تلعب دور مهم في عملية الأكسء من خلال تسهيل أو إعاقة عملية الأكسء.

**2-5 التوصيات Recommendations**

1. دراسة مفصلة لأغشية المعادن المترسبة للاستفادة منها في تطبيقات صناعية مختلفة.
2. دراسة تأثير طرائق التخشين السطحي لسطح مادة الأساس في خواص طبقات الأكسء الناتجة والتصاقيتها.

3. دراسة تأثير المعاملات الحرارية المختلفة لطبقات الأكساء في الخواص الناتجة.
4. دراسة التصاقية الأغشية الناتجة مع سطح المعدن الأساس.
5. دراسة تأثير الهواء المذاب في عملية الأكساء باستخدام طرائق أخرى لازالة الهواء المذاب من محلول الغمر مثل استخدام قانصات الأوكسجين.
6. إجراء اختبارات في أوساط تآكلية أخرى.
7. دراسة إمكانية الترسيب من محاليل غير مائية باستخدام محاليل أخرى غير كحول الميثانول.

## المصادر References

1. Massel L.I. and Glang K., "Hand book of thin Film technology".Mc Graw – Hill, New york ,1970.
2. Peter Bratin, Michael Pavlov and Gen Chalyt,"Surface Evaluation of the Immersion Tin Coating Via Sequential Electro chemical Reduction Analysis (SERA)", ECI Technology ,1 Madison Street,East Rutherford.NJ07073,1999.
3. Same.S , N Gabouz, S.Belhousse, A.Ababou, C.BenaZZouZ, "Copper deposition into porous silicon by immersion plating" , Unite de Development te et de Technologie du silicium, Key Words: Porous Silicon; Copper deposition; Immersion plating .,2003.
4. "Immersion plating," On the web :<http://www.Absolutch.Come / Surface / electro plating / aimmersion.html>.2000
5. Harry H.Sisler and Galvin A. vander werf ,"College Chemistry ," New York The Macmillan Company ,1964,P.166.
6. Wells. T.C ,"Surfacing Jouranal ," Vol.9 ,No. 4,1978,P.2.
7. San Karan. V. ,"Advance in Materials Technology," V.24/25 1992,P.1.
8. Keith Stevens,"Guide to Surface Engineering " Internet Site ,2000.
9. Wachtell. R.L ,"Science and Technology of surface Coatings, "NATO Advanced Study In stitute on the Science Technology of Surface Coatings, London ,Academic press Eds.B.N chap Man and J.C. Anderson,1974,P.105.
10. Groover, M.P, "Fundamentals of Modern Manufacturing Materials processes and systems", prentice Hall, Inc,1999 .
11. Roy H.Magnuson ,"Metal Deposition and Etching", Endicott Interconnect Technologies ,March 30,2004:  
(E-Mail: roy .magnuson@ eitny.Com).

12. Kenneth G.Budinski," Engineering Materials properties and Selection ," Fifth Edition , prentice – Hall, Inc,1996,P.573-581.
13. ن. لبيداف . ترجمة د. عيسى مسموح , "كيمياء وتكنولوجيا التخليق العضوي الأساسي والبترو كيميائي", الجزء الأول ،دار مير للطباعة والنشر الأتحاد السوفيتي ،موسكو 1977.
14. Ashby, M.F. and Johns, H. D.R. "Engineering Materials", pergamon press, 1982.
15. Scully, J.C, "The Fundamental of Corrosion", 2<sup>nd</sup> Ed., Pregamon Press.Oxford,1975.
16. Fontana and Green, "Corrosion Engineering ". 2<sup>nd</sup> Ed .,Mc Graw -Hill pub.1978.
17. Trethewey, K.R and Chamberlian, J, "Corrosion for science and Engineering" , 2<sup>nd</sup> Ed., printed in Singapore.1996,P.69-95.
18. Vhlig, H.H and Revie, R.W "Corrosion and Corrosion control", 3<sup>rd</sup>. Ed.john Wiely and sons Inc.,1974,P.69-95.
19. د. جليل كريم احمد , " تهيئة سطح الألمنيوم لعملية اللحام النقطي", الشركة العامة للصناعات الميكانيكية، 1984.
20. Andreas G.Andreous, "planting", 2000,on web:[http://ww2 the.ece.jhu.edu /faculty/ abdeous/ 495/2000 /planting.pdf](http://ww2.the.ece.jhu.edu/faculty/abdeous/495/2000/planting.pdf).
21. Ogata, Y.H and Sakka, dT" Advanced Energy Utilization Division chemical reaction complex process,"2000.
22. Ian I.Suni and Chandra.Tiwair, S "Immersion planting of Noble Metals (Cu,Au,etc.)", Dept. of chemical engineering, Clarkson University, 2001.
23. Aharraz, F. T. Tsuboi, T.sakka and Ogata, Y.H. "Metal Deposition on to porous silicon layer by Immersion planting from Aqueous and

- nonaqueous Solutions” ,Institute of Advanced Energy, Kyoto University, 2001.
24. .Jeske, M ”plating processes (Aluminum plating)”, copyright 2000,HBS Equipment cooperation, August 3, 2002.
25. ”Single and Double Displacement reactions,” on the web:<http:// SMC.eau/ Chem 10/Lab Reaction pdf-28K –View as htm>.2002.
26. د.كاظم عباس 2000 , ELGA الموسوي, "التآكل", منشورات
27. Lowen Heim,F.A.,”Electro plating”, Mc Graw Hill, New York, 1987,P.P.19-24,150-152.
28. .Bargleis, A and pocius, V. ”Automated Design of Technological process for Coating deposition”, 3<sup>rd</sup>., Mashinostr , Russ, 1983,P.19-24,150-152.
29. Krishan Rajeshwar and jorge. G. Ibanez, “Environmental Electro Chemistry, Fundamentals and applications Abatement”, Academic Press, 1997,P.62.
30. GABE, D.R. ”priceless of metal surface Treatment and protection”, 2<sup>nd</sup>., pergamen press, Oxford, 1979,P.5-13.
31. واثق ناصر حسين, "أيجاد بدائل لمادة السيانيد في عمليات الطلاء", رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم الهندسة الكيماوية- الجامعة التكنولوجية-1999.
32. آلاء علاء الدين عبد الحميد العاني"طلاء الذهب السبائكي", رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم العلوم التطبيقية, الجامعة التكنولوجية, 2000.
33. John M. Bokirs and Amulya N. Reddy, “Modern Electro Chemistry,”VOL.1, 1977,P.287-290.
34. Antropov, L.I ”Theoretical Electro chemistry,” 1977,P.25-35.
35. Kurmash V.I.,” Effective Method for Electroplating and control of of the properties of metal films in the manufacture of Electronic Components,”2nd edition, navak, Russ.,1993.

36. Mortimer C.E., Chemistry A Conceptual approach ” , Reinhold book Corporation, New York, 1968,P.576-599.
37. موري وداوسن, ترجمة د.مهدي ناجي الزكوم, "الكيمياء ألا عضوية المقارنة التركيبية", جامعة البصرة, ص331, 1982.
38. Coton, A and Wilkinson, G “Advanced inorganic Chemistry”, Interscience Publishers, 1962.
39. Pouchert, C.J ”The aldrich library of in fared spectra”, 2<sup>nd</sup> edition, 1990.
40. Wolfgang, G. “Ullmann`s encyclopedia of industrial Chemistry”, VCH,New York, Vol. A10, 1987.
41. Balton, W. “Engineering Materials Technology,”3<sup>rd</sup> edition, U.K., 1998,P.13-57-60.
42. Jastrzebski, ”The Nature and properties of Engineering Material” , 2<sup>nd</sup> edition, john wiely Inc., 1977.
43. جميل حبيب غازي, "تحسين الاستقرارية الحرارية لسبائك الألمنيوم المستخدمة في صناعات الفضاء ". رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم هندسة المواد-جامعة بابل, 2002.
44. د. قحطان خلف الخزرجي, عبد الجواد محمد احمد, هندسة التآكل وحماية سطوح المعادن, "بغداد, 1989.
45. إسراء قحطان تاج الدين, "تحسين مقاومة تآكل السبيكة ذات أساس ألمنيوم-نحاس", رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم هندسة المواد-جامعة بابل, 2000.
46. Leeds, J.M. “Gold plating Technology,” Reid,F.H and goldie, W.,Eds., Electro chemical publications Limited,Scotland,1982,P.316-324.
47. . Garte, S.M”Gold Plating Technology”, Reid,F.H and goldie, W.,Eds., Electro Chiminal Publications Limited,Scotland,1982,P.295-315.

48. Eittle, V.A "Application of polarization measurement in the control of metal deposition", Warren, I.H.Eds., Elsevier, Amsterdam,1984,P1-14,55-77.
49. Wolfgang, "Ullmann`s encyclopedia of industrial chemistry", VCH, New York, Vol.A9, 1987,P.137.
50. Matejka, D. and B. Benko, "Plasma Spraying of Metallic and ceramic Materials",, John Wily and sons,1978.
51. Dean, S.W." Testing of Metallic and inorganic Coating", harding, W.B. and signal, A.eds., ASTM special Tech. Pub., Philadelphia, 1978,P.177,192.
52. Berry, B.W and Hall, P.M and M.T. Harris,"Thin films Technology" , VAN Nostrand Reinhhdd Co.,1968,P.3-5,406.
53. Randin, J.P "Surf. And coat.tech.,"Vol.34,1988,No.11,Nov,P.72-75.
54. Antler, M. and Drozdowicz, M.H "Wear", Vol. 74, 1982.
55. Krumbein, S.J. and Holden, C.A "Testing of Metallic and inorganic coating", harding,W.B. and signal, A,eds., ASTM, special Tech. Pub., Philadelphia,1978,P.193-207.
56. محمد صباح علي الميالي, " السيطرة على الظروف التشغيلية في منظومة التشغيل الكهروكيميائي ", رسالة ماجستير مقدمة الى قسم هندسة المواد – جامعة بابل , 2002 .
57. Lowenhalm, F.A "Modern Electroplating", 3<sup>rd</sup> ed., John wiley and sons Inc., New York, 1974.
58. C 830, Annual Book of ASTM Standards, U.S.A, Vol.15, 1988.
59. Schmidt F.C, and holtzclaw, H.F "College Chemistry with Qualitative Analysis", D-C- Heath and Company, 1963.
60. Keyser, C.A." Material Since in Engineering", 4<sup>th</sup> Ed. U.S.A, 1968.



## **Abstract**

In this Work immersion coating phenomenon is studied as a function of temperature, time, and addition of some chemicals to facilities or inhibits the deposition.

Carbon Steel ( 0.32-0.4%C ), Nickel, Zinc, and aluminium alloy ( G<sub>3</sub>/5052 ) are used as substrates for deposition, Copper from its aqueous solution, as well as deposition of Zinc on aluminum alloy is performed.

Immersion coating is carried on between (0-60°C) at constant time, the results shows a linear increase in the weight of copper deposit against temperature in the form:

$$Y = 8.35E^{-5} X + 5E^{-5}$$

The above linearity disappeared in the presence of Sulfuric acid due to the attacking of the steel by the acid resulting in more copper deposit than in case of pure immersion coating under the same conditions.

Addition of ammonia solution to the copper solution results inhibition of the copper deposition until ceasing with increasing ammonia concentration, this is due to the complex formation with the copper ion resulting in noble complex.

No copper deposits on aluminum alloy, this is due to the easily formed aluminum oxide as a passive film, but addition of aluminum chloride shows destruction of the film due to the formation of hydrochloric acid from the hydrolysis of aluminum chloride which results in conducting of the deposition.

Deposition from airted and deaired copper salt solutions on aluminum substrate show that airted solution inhibits deposition due to oxide formation of aluminum.

No deposition from a very dilute ( $\sim 10^{-3}$  mol /L) copper salt solution in methanol have been seen which confirms by X-Ray diffraction technique, this is due to the undissociation of copper salt molecule in methanol.

Various measurements, calculations and tests are carried out to support the results, such as weight of the metal deposit, rate of deposition, thickness of the deposit, chemical corrosion by simple immersion method, thermal shock,

x-ray diffraction, apparent porosity, apparent density, electrical conductivity and microstructure.

**Republic of Iraq  
Ministry of higher  
Education  
& Scientific Research  
Babylon University  
College of Engineering**



# *Immersion Coating*

*A Thesis*

*Submitted to the materials Engineering department at  
college of engineering/ Babylon University in partial  
fulfilment of the requirements for the degree in master of  
science in materials science.*

*By*

**Zuhair Talib Khulief Al\_Tai**

**Supervised By**

**Dr. J. K. Ahmed**

**Dr. T. A. Hussain**

**2005**