



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة دمشق

كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية

قسم هندسة التصميم الميكانيكي

اختصاص علم المواد وهندستها

عنوان الأطروحة

" تحسين الخواص السطحية للخلائط المعدنية من خلال ترسيب أغشية
رقيقة ذات طبيعة عضوية سليكونية باستخدام تقانة البلازما "

دراسة أعدت لنيل درجة الدكتوراه في اختصاص علم المواد وهندستها

إعداد

المهندس جابر قيسانيه

المشرف العلمي

أ. د. محمد علي سلامة

2024 م

كلمة الشكر

أينما تجد شيئاً غير عادي ستجد بصمة معلم رائع ... هو رمزاً للعطاء والجد والوفاء... يستحق منا كل عبارات الشكر والاحترام...، فجميع العبارات تقف عاجزة للتعبير عن الامتنان العظيم الذي يجول في نفسي تجاه تلك الشموع التي تحترق لتتير لنا طريق المعرفة، ولا يسعني إلا أن أتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير للأستاذ الدكتور محمد علي سلامة الذي تكرم بالإشراف على هذا العمل.

كما أتقدم بالشكر لكل من كان عوناً لنا في انجاز هذا العمل، وأخص بالشكر كل من الأساتذة الدكتور صقر سلوم، الدكتور أيمن المصري، الدكتور إبراهيم غريبي، والدكتورة المهندسة جلاء اليونس.

وأقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة التحكيم عرفاناً بجهودهم القيّمة وتوجيهاتهم التي بذلوها لإتمام هذا البحث.

الإهداء

إلى صاحب القلب الطيب ...
إلى صاحب النفس الأبية ...
إلى صاحب الابتسامة الفريدة ...
إلى رئيس جامعة دمشق ... إلى الأستاذ الدكتور محمد أسامة الجبان

إلى من كان له أيادٍ بيضاء لن تمحوها الأيام...
مثلي الأعلى في حياتي...
بين يديك يا أبتى... أضع ثمرة من ثمار عطائك....

إلى من يعرفها القلب قبل العين...
إلى العطاء والتضحية المتجسدان في روحها النقية...
إلى من لا أزال استمد من لمسة يدها عزيمتي...
إليك يا أمي...

إلى النجوم المتلألئة والأزهار الفواحة... التي عطرت مسيرة حياتي....
إلى من ضمنني وإياهم دوحة واحدة... ومن أرى في وجوههم سعادتي... وفي عيونهم فرحتي...
إلى أخوتي وأخواتي...

فهرس المحتويات

1	الملخص باللغة العربية
2	الملخص باللغة الانكليزية
3	الفصل الأول: مقدمة عامة
4	(1-1) مقدمة
5	(2-1) المشكلة العلمية في البحث
6	(3-1) أهداف البحث
7	(4-1) أهمية المادة العضوية السليكونية المستخدمة
8	(5-1) الدراسات المرجعية
12	الفصل الثاني: الألمنيوم وخلائطه
13	(1-2) مقدمة
13	(2-2) خواص الألمنيوم
15	(3-2) إنتاج الألمنيوم
16	(4-2) خلائط الألمنيوم
24	(5-2) استخدامات الألمنيوم
28	(6-2) التآكل
31	(7-2) الأطوار المتشكلة من خلائط الألمنيوم
34	(8-2) آثار العناصر السبائكية على سلوك التآكل للألمنيوم
41	الفصل الثالث: الأغشية الرقيقة
42	(1-3) مقدمة
43	(2-3) خواص الأغشية الرقيقة
45	(3-3) عمليات توضع الأغشية الرقيقة
48	(4-3) التوضع الفيزيائي للبخر
54	(5-3) التوضع الكيميائي للبخر
59	(6-3) تطبيقات الأغشية الرقيقة
62	(7-3) توصيف الأغشية الرقيقة

71	الجزء العملي
72	الفصل الرابع: المنظومة المستعملة وتحضير العينات
73	4-1) المنظومة المستعملة لتوضيع الأغشية الرقيقة
74	4-2) التركيب الكيميائي للركائز المستخدمة في هذا البحث
76	4-3) الأجهزة المستعملة لتوصيف الأغشية الرقيقة
80	4-4) تحضير العينات
82	الفصل الخامس: توضيع أغشية رقيقة من مادة سداسي ميثيل ديسيلوكسان
83	5-1) دراسة القساوة الميكروية وسلوك التآكل للأغشية الرقيقة المحضرة وفق الشرط الأول (بدون وجود الأكسجين) داخل حجرة التوضيع
83	5-1-1) تحديد الثخانة
84	5-1-2) دراسة التركيب الكيميائي للأغشية المحضرة وفق الشرط الأول بطريقة EDX
86	5-1-3) الخواص المورفولوجية للعينات بطريقة AFM
90	5-1-4) القساوة الميكروية للعينات
91	5-1-5) قياسات التآكل الكهروكيميائي للعينات المحضرة وفق الشرط الأول
98	5-2) دراسة القساوة الميكروية وسلوك التآكل للأغشية الرقيقة المحضرة وفق الشرط الثاني (مع وجود الأكسجين) داخل حجرة التوضيع
98	5-2-1) تحديد الثخانة للأغشية المحضرة وفق الشرط الثاني
99	5-2-2) دراسة التركيب الكيميائي للأغشية المحضرة وفق الشرط الثاني بطريقة EDX
101	5-2-3) الخواص المورفولوجية للأغشية المحضرة وفق الشرط الثاني بطريقة AFM
104	5-2-4) القساوة الميكروية للأغشية الرقيقة المحضرة وفق الشرط الثاني
104	5-2-5) قياسات التآكل الكهروكيميائي للأغشية الرقيقة المحضرة وفق الشرط الثاني
111	الفصل السادس: الاستنتاجات والتوصيات
112	6-1) الاستنتاجات
113	6-2) التوصيات
114	المراجع

فهرس الجداول

19	جدول (2-1): مجالات المتانة لخلائط الألمنيوم المشغولة المختلفة
20	جدول (2-2): نظام توصيف المعالجة الحرارية للسبائك المشغولة
22	جدول (2-3): المواصفة EN الرقمية المكونة من خمسة أرقام
23	جدول (2-4): مواصفة المعالجة الحرارية للسبائك المصبوبة EN 1706
24	جدول (2-5): المواصفة الأمريكية لسبائك الصب
24	جدول (2-6): مجالات متانة الشد لخلائط الصب المختلفة
45	جدول (3-1): خصائص الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها
75	جدول (1-4): التركيب الكيميائي للركائز (AI-2024)
75	جدول (2-4): التركيب الكيميائي للركائز (AI-7075)
76	جدول (3-4): التركيب الكيميائي لركائز المغنيزيوم
83	جدول (5-1): الشروط التجريبية للأغشية المحضرة (الشرط الأول)
84	جدول (5-2): التركيب الكيميائي للأغشية الموضوعة على الخلائط الثلاث وفق الشرط الأول
88	جدول (5-3): الخشونة في الأغشية الرقيقة والركائز في الشرط الأول
93	جدول (4-5): وسائط التآكل للركائز من (AI-2024) ولأغشية الموضوعة وفق الشرط الأول
94	جدول (5-5): وسائط التآكل للركائز من (AI-7075) ولأغشية الموضوعة وفق الشرط الأول
95	جدول (6-5): وسائط التآكل للركائز من (AZ80Mg) ولأغشية الموضوعة وفق الشرط الأول
98	جدول (5-7): الشروط التجريبية للأغشية المحضرة وفق الشرط الثاني
99	جدول (5-8): نسب العناصر الكيميائية للأغشية الموضوعة على الخلائط الثلاث وفق الشرط الثاني
105	جدول (9-5): وسائط التآكل للأغشية الموضوعة على (AI-2024) وفق الشرط الثاني
109	جدول (10-5): وسائط التآكل للأغشية الموضوعة على (AI-7075) وفق الشرط الثاني
109	جدول (5-11): وسائط التآكل للأغشية الموضوعة على AZ80Mg وفق الشرط الثاني

فهرس الأشكال

7	الشكل (1-1): سداسي ميثيل ديسيلوكسان
15	الشكل (2-1): عملية انتاج الألمنيوم
16	الشكل (2-2): عملية تنقية الألمنيوم
18	الشكل (2-3): رموز خلائط الألمنيوم المشغولة
27	الشكل (2-4): تطبيقات الألمنيوم وخلائطه
30	الشكل (2-5): آلية التآكل النقري في الألمنيوم
37	الشكل (2-6): تأثير النسب المئوية للعناصر السبائكية على الكمون القطبي للألمنيوم
49	الشكل (3-1): مخطط البوتقة
50	الشكل (3-2): مخطط نظام التبخر الحراري
51	الشكل (3-3): مخطط نظام التبخر بالحزمة الإلكترونية
51	الشكل (3-4): مخطط نظام التوضيع بالليزر النبضي
52	الشكل (3-5): مخطط نظام التوضيع بالرشاشة
54	الشكل (3-6): مخطط نظام الرشاشة التفاعلية
55	الشكل (3-7): مخطط عمليات CVD
59	الشكل (3-8): أنظمة CVD
61	الشكل (3-9): تطبيقات الأغشية الرقيقة
62	الشكل (3-10): المجهر الإلكتروني الماسح SEM
63	الشكل (3-11): توليد الأشعة السينية
64	الشكل (3-12): المجهر AFM
67	الشكل (3-13): تابعة كمون الاستقطاب للتيار
67	الشكل (3-14): ثابتا تافل
68	الشكل (3-15): منحني الاستقطاب وثابتا تافل
69	الشكل (3-16): رسم تخطيطي للكمون الجيبي
70	الشكل (3-17): منحنيات (Bode, Nyquist) دارات مكافئة بسيطة
73	الشكل (4-1): a: مخطط كتلي تمثيلي للمنظومة المستعملة b: المنظومة المستعملة
74	الشكل (4-2): منظومة التبخير وشكل العينات
75	الشكل (3-4): جهاز التحليل الطيفي (Spectro)

76	الشكل (4-4): جهاز القساوة الميكروية
77	الشكل (4-5): منظومة اختبار التآكل الكهروكيميائي
78	الشكل (4-6): جهاز AFM
79	الشكل (7-4): المجهر الالكتروني الماسح (SEM) مزود بمطيافية (EDX)
79	الشكل (4-8): القضبان من الخلائط الثلاث
80	الشكل (4-9): جهاز الصقل
80	الشكل (4-10): عينات من أجل الاختبارات (Microhardness، SEM، AFM)
81	الشكل (4-11) - (4-12): عينات اسطوانية من أجل اختبار التآكل الكهروكيميائي
84	الشكل (5-1): صورة مقطع عرضي SEM للغشاء الموضع وفق الشرط الأول
85	الشكل (5-2): أطياف EDX للأغشية المحضرة وفق الشرط الأول
86	الشكل (3-5): الصور المورفولوجية لخليطة (Al-2024)
87	الشكل (4-5): الصور المورفولوجية لخليطة (Al-7075)
87	الشكل (5-5): الصور المورفولوجية لخليطة مغنيزيوم (AZ80Mg)
89	الشكل (5-6): منحنيات التوزع الاحصائي للحبيبات
90	الشكل (5-7): سطح الانطباع
93	الشكل (8-5): منحنيات الاستقطاب للأغشية الرقيقة الموضوعة على (Al-2024) وفق الشرط الأول
94	الشكل (9-5): منحنيات الاستقطاب للأغشية الرقيقة الموضوعة على (Al-7075) وفق الشرط الأول
95	الشكل (5-10): منحنيات الاستقطاب للأغشية الرقيقة الموضوعة على المغنيزيوم وفق الشرط الأول
99	الشكل (5-11): صورة المقطع العرضي SEM للغشاء الموضع وفق الشرط الثاني
100	الشكل (5-12): أطياف EDX في الشرط الثاني
102	الشكل (5-13): منحنيات التوزع الاحصائي للحبيبات للأغشية الموضوعة وفق الشرط الثاني
103	الشكل (5-14): صور مورفولوجية للأغشية الموضوعة وفق الشرط الثاني
106	الشكل (15-5): منحنيات الاستقطاب للأغشية الرقيقة الموضوعة على (Al-2024) وفق الشرط الثاني
107	الشكل (16-5): منحنيات الاستقطاب للأغشية الرقيقة الموضوعة على (Al-7075) وفق الشرط الثاني
108	الشكل (5-17): منحنيات الاستقطاب للأغشية الرقيقة الموضوعة على المغنيزيوم وفق الشرط الثاني

الملخص

جرى توضع أغشية رقيقة متبلورة بلازماً من (HMDSO) على ركائز من السليكون Si (100) وثلاث خلطات معدنية هي (Al-2024)، (Al-7075) و (AZ80Mg) باستخدام تقنية التوضع الكيميائي للبخر المُعزّز بالبلازما (PECVD) عند شرطين للتوضع. استخدم المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتحديد ثخانة الأفلام الرقيقة، دُرست القساوة الميكروية والتآكل الكهروكيميائي للعينات المطلية وغير المطلية في ثلاثة أوساط من التآكل. حُدد التركيب الكيميائي للأغشية المحضرة باستعمال مطيافية التبعثر الطاقى للأشعة السينية (EDX) وتم تحديد خشونتها ومتوسط أقطار حبيباتها باستخدام المجهر (AFM). بينت الدراسة بأن القساوة الميكروية في الشرط الأول (بدون وجود أكسجين) أكبر من القساوة الميكروية في الشرط الثاني (بوجود أكسجين)، وازدادت قيم هذه القساوة بعد توضع الأفلام الرقيقة عليها بالمقارنة مع حالة الركائز.

أشارت النتائج إلى أن الأفلام المُحضرة تتمتع بمقاومة تآكل أكبر للأوساط الأكالة المُستخدمة في البحث وهي (0.1M HCl) و (0.1M NaOH) و (3.5%NaCl) مقارنةً مع الركائز لدى اختبارها بجهاز التآكل الكهروكيميائي وباستخدام تقنية الكون الديناميكي (منحنيات تافل). أظهرت النتائج خواصاً واعدة للحماية من التآكل للأفلام الرقيقة (HMDSO) سواء المحضرة وفق الشرط الأول أو الشرط الثاني.

كانت هذه النتائج بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-2024) في الشرط الأول أفضل بالمقارنة مع حالة الشرط الثاني، بينما بالنسبة لخليطتي الألمنيوم (Al-7075) والمغنيزيوم (AZ 80 Mg): كانت الأفلام المُرسبة وفق الشرط الثاني أفضل من المرسبة وفق الشرط الأول من حيث الخواص الكيميائية وفي المحاليل الثلاث.

الكلمات المفتاحية: أفلام رقيقة، ثخانة، القساوة الميكروية، التآكل، الخشونة، تافل.

Abstract

Plasma-polymerized thin films of (HMDSO) were deposited on Si (100) silicon and three metal alloys (Al-2024), (Al-7075) and (AZ 80 Mg) substrates using the plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique under two deposition conditions. A scanning electron microscope (SEM) was used to determine the thickness of the thin films. The microhardness and electrochemical corrosion of coated and uncoated samples in three corrosion media were studied. The chemical composition of the prepared films was determined using the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and the roughness and average particle diameters were determined using the AFM device. The study showed that the microhardness in the first condition without the presence of oxygen was greater than the microhardness in the second condition in the presence of oxygen, and the values of the hardness increased for the coated substrates compared to the uncoated substrates.

The results indicated that the prepared films had greater corrosion resistance to the (0.1M HCl), (0.1M NaOH) and (3.5%NaCl) corrosive medias used in this research compared to the substrates when tested with an electrochemical corrosion device and using the dynamic potential technique (Tafel curves). The results showed promising corrosion protection properties of the thin films (HMDSO) in both the first and second conditions.

Those results for the aluminum alloy (Al-2024) the films deposited were better in the first condition than those in the second condition, while for the aluminum (Al-7075) and magnesium (AZ 80 Mg) alloys: the results were better in the second condition than those in the first condition in terms of the chemical properties and in the three solutions.

Keywords: Thin Films, Thickness, Microhardness, Corrosion, Roughness, Tafel.

الفصل الأول: مقدمة عامة

1-1) مقدمة.

2-1) المشكلة العلمية في البحث.

3-1) أهداف البحث.

4-1) أهمية المادة العضوية السليكونية المُستخدمة ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O}$).

5-1) الدراسات المرجعية.

1-1) مقدمة:

يُعرف التآكل بأنه انحلال المعدن بسبب تفاعله مع الوسط المحيط (تآكل كيميائي) أو تآكله بسبب تفاعله مع الوسط المحيط عند تطبيق فرق كمون كهربائي (تآكل كهروكيميائي) أو تآكله نتيجة الاحتكاك أو غيره (تآكل ميكانيكي)، وهناك أمثله كثيرة لتآكل المعادن والخلائط المعدنية منها صدأ الحديد وتآكل الأنابيب المدفونة في التربة وتآكل هياكل السيارات والطائرات والأجزاء الداخلية لها، وهناك أمثلة أخرى على تآكل أجزاء معدنية عديدة تتعرض إلى أوساط مخرشة مثل الأوساط الحمضية والقلوية والمياه المالحة وغير ذلك (Ahmad, 2006). إن الأضرار التي يسببها التآكل عديدة وجميعها ذات مردود اقتصادي سيء، لذلك يجب استخدام معادن أو خلائط معدنية عالية مقاومة للتآكل أما المعادن ذات المقاومة الضعيفة للتآكل فإنها تطلى بأنواع طلاء مختلفة لتحسين خواصها السطحية الفيزيائية والكيميائية. يسبب التآكل في كثير من الأحيان توقف المصانع عن العمل توقف غير مبرمج، وما يرافق ذلك من تكاليف اقتصادية إضافية غير متوقعة. كذلك يؤدي حصول التآكل إلى ارتفاع كلف الصيانة الدورية، ويتطلب في كثير من الحالات تبديل الجزء المعدني التالف بجزء جديد آخر، وبهذا الخصوص يكون بالإمكان أحياناً توفير بعض المبالغ عند اختيار مادة معدنية ذات مقاومة تآكل عالية لتصنيع هذا الجزء التالف. وتتوافر العديد من الأمثلة التي تشير إلى أن اختيار مادة عالية التكاليف نسبياً، ولكنها ذات مقاومة جيدة للتآكل من الناحية الاقتصادية أفضل من استخدام مادة معينة أرخص ثمناً ولكنها تتعرض للتلف السريع بسبب التآكل، مما يتطلب عندئذ تغييرها بصورة دورية. وفي كلتا الحالتين يلاحظ بأن التآكل يسبب أضراراً اقتصادية بسبب زيادة التكاليف، تدخل الإجراءات الوقائية للحد من التآكل ضمن كلف التشغيل والصيانة (Revie et al., 2008).

تُعد الحماية من التآكل أحد الحلول لتقليل تكاليف الصيانة مع زيادة الإنتاج للصناعة، ويعد الطلاء التقليدي مصدر قلق للبيئة، مما دفع الباحثين إلى تطوير طلاء من مادة عضوية ذات أداء أعلى ومضاد

للتآكل (Winkler, 2016)، حيث تُعدّ الطلاءات الواقية وسيلة لعزل الأسطح المعرضة للتآكل عن العوامل البيئية المسببة للتآكل، والطلاء هو عبارة عن أغشية رقيقة من مواد تتراوح ثخانتها من النانومتر (طبقة أحادية) إلى عدة ميكرومترات وتتوضع على أسطح المواد والهدف منها تحسين متانتها ومقاومتها للتآكل. تستخدم في العديد من الصناعات وسائل ترسيب مختلفة للأغشية الرقيقة، وتستخدم هذه الأغشية الرقيقة على نطاق واسع في حياتنا اليومية (Rao et al., 2013)، ومن هذه الطرائق الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD) والترسيب الكيميائي للبخر (CVD)، وتعتمد الخواص الميكانيكية والكيميائية للأغشية الرقيقة على ثخانة الغشاء وبنية المجهرية، مما يؤدي إلى ظهور سلوك مختلف مقارنةً بالركازة (Acosta, 2021). تتلخص طريقة الترسيب الكيميائي للبخر (CVD) بحدوث تفاعل كيميائي يؤدي إلى تشكيل أغشية رقيقة حيث يتعرض سطح الركازة لبخار مادة كيميائية واحدة أو أكثر، وذلك من أجل تشكيل طبقة ذات خواص معينة وبالتركيب الكيميائي المطلوب، ويُعد ترسيب الأغشية الرقيقة خطوة تصنيعية مهمة في إنتاج العديد من الأجهزة والمنتجات البصرية الإلكترونية والطبية وشاشات LED والمرشحات الضوئية والغرسات الطبية (Frey, 2015) وتُعدّ طريقة CVD مفيدة في تحضير طلاءات لمجموعة واسعة من التطبيقات بما في ذلك مكونات الأجهزة الطبية ومكونات السيارات والطائرات.

1-2) المشكلة العلمية في البحث:

تتميز الخلطات المعدنية المستخدمة في صناعة السيارات والطائرات بالصلابة والكثافة المنخفضة، وهي خصائص مهمة وجذابة، ومع ذلك فإنها تتعرض للتآكل الشديد في الأوساط العدائية مثل الأوساط الحمضية أو القلوية أو الملحية التي تحوي على الكلور والأوساط التي تحوي على الأكسجين، ومن هذه الخلطات:

خليطة ألومنيوم (Al 2024): وهي خليطة معدنية غير متجانسة مكونة من الألومنيوم والنحاس وتحتوي النحاس بنسبة (4.5%)، بسبب عدم التجانس تأكل غلفانياً.

خليطة ألومنيوم (Al 7075): وهي خليطة ذات صلابة عالية مكونة من (Al-Zn-Mg)، إلا أن التآكل الذي يحدث فيها والناتج عن وجود الشوائب اللامعدنية يؤدي إلى تقليل عمر التعب لديها بنحو 6 إلى 8 مرات.

خليطة المغنيزيوم (AZ80 Mg): تتكون هذه الخليطة من العناصر الكيميائية التالية:

(Al 7.8%–9.2%, Mn 0.15%–0.5%, Zn 0.2%–0.8%, Mg–balance, in wt %)

وهي تستخدم في صناعة السيارات والطائرات بسبب وزنها الخفيف، إلا أن مقاومتها للاهتراء والتآكل قليلة مما يحد من تطبيقاتها.

إحدى الأسباب الشائعة لفشل الخلطات المعدنية هي التلف الناتج عن التآكل، وتآكل هذه الخلطات لا يمكن تفاديه بالكامل، لكن يمكن تقليل معدله من خلال اختيار المواد المناسبة للتطبيقات أو تعديل بنية الطبقات السطحية للخلطات. تشارك تقنيات البلازما في الوقت الحاضر بشكل كبير في إنتاج الطلاءات نظراً لأن الطرائق الكيميائية التقليدية تكون في بعض الأحيان أقل كفاءة وضارة بالبيئة، إلى جانب إمكانية التحكم الدقيق في شروط تحضير الأغشية أو الأفلام الرقيقة.

1-3) أهداف البحث:

- 1- إطالة عمر الخدمة للقطع المعدنية المستخدمة في صناعة السيارات والطائرات.
- 2- تقليل التكاليف الناتجة عن تآكل القطع المعدنية، باعتبار التآكل عبء اقتصادي نظراً لأن عمليات الإصلاح والصيانة التي يتم إجراؤها للتخفيف من آثاره عادةً ما تكون أكثر من اللازم بسبب عدم وجود منهجية موثوقة للتنبؤ بالآثار المستقبلية.

3- تحضير أفلام رقيقة من مواد عضوية سليكونية بطريقة الترسيب الكيميائي للبخار المعزز

بالبلازما (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition PECVD) بهدف

استخدامها في تحسين خواص ومقاومة تآكل هذه الخلطات.

4- توصيف الأفلام الرقيقة الناتجة.

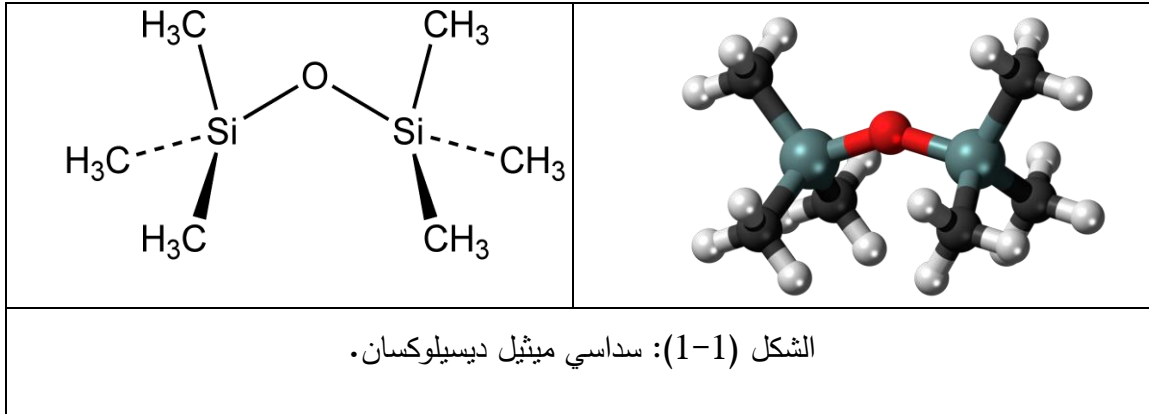
5- دراسة تأثير ترسيب الأفلام الرقيقة في الخواص الميكانيكية والكيميائية لهذه الخلطات.

6- مقارنة خواص الخلطات المعدنية غير المطلية والخلطات المطلية بتقنية الترسيب الكيميائي للبخار

المعزز بالبلازما (PECVD).

4-1) أهمية المادة العضوية السليكونية المستخدمة ($C_6H_{18}Si_2O$):

إن سداسي ميثيل ديسيلوكسان (HMDSO) أو (MM) هو مركب عضوي من السليكون له الصيغة الكيميائية $O[Si(CH_3)_3]_2$ كما هو موضح في الشكل (1-1)، يستخدم هذا المركب عديم اللون المتطاير كمذيب وكاشف في الاصطناع العضوي ودرجة تجمده قريبة من (-68) درجة مئوية، ودرجة غليانه تتراوح بين (90) و (100.5) درجة مئوية. ويتم تحضيره عن طريق التحلل المائي لكور ثلاثي ميثيل سيليل.



من أهم مميزات هذا المركب: يتمتع بخواص عزل جيدة ومقاومة عالية للماء وقابلية قص عالية دون

انهيار، قابلية عالية للانضغاط، قابلية انتشار عالية وانخفاض التوتر السطحي وثبات جيد للحرارة وعديم

الرائحة، قابل للذوبان في مجموعة واسعة من المذيبات ومتوافق مع مجموعة واسعة من مكونات مستحضرات التجميل وبيئات الأسطح النظيفة بسهولة لإضفاء خاصية مقاومة الماء (OSPAR Commission, 2004).

1-5) الدراسات المرجعية:

- درس (Hegemann) وآخرون في عام (2000) أثر تغير معدل التدفق لغاز الأكسجين والمادة (HMDSO) على الخواص البنيوية للأفلام الرقيقة المُنضرة، لاحظوا أنه بزيادة معدل تدفق الأكسجين من (90 sccm) إلى (180 sccm) انخفض معدل التوضيع من (90 nm/min) إلى (40 nm/min)، وتغيرت الصيغة الكيميائية للغشاء الرقيق المُنضر من ($\text{SiO}_{1.52}\text{C}_{0.47}$) إلى ($\text{SiO}_{1.78}\text{C}_{0.26}$).
- حضر (Dattatray) وآخرون في عام (2006) أفلام رقيقة من ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$) بطريقة الترسيب الكيميائي المعزز بالبلازما، ووجدوا أنه عندما تكون نسبة الأكسجين منخفضة أقل من (50%) تتشكل أغشية رقيقة من النوع ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$) والتي تشبه البوليميرات في حين عندما تكون نسبة الأكسجين أكثر من (80%) تتشكل الأفلام غير عضوية (SiO_2)، وبينت الاختبارات أن الطاقة السطحية لأغشية رقيقة (SiO_2) أعلى من الطاقة السطحية لأغشية رقيقة ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$).
- رسبت الأغشية الرقيقة انطلاقاً من المادة (HMDSO) من قبل (Uwe) وآخرين على الألمنيوم في عام (2009)، وتوصلوا إلى أن الأغشية الرقيقة التي تحوي نسبة كربون منخفضة (أقل من 17%) تتمتع بمقاومة تآكل أعلى بالمقارنة مع الأغشية الرقيقة التي تحوي نسبة عالية من الكربون.
- قام (Trunec) وآخرون بترسيب أفلام رقيقة صلبة من مادة (HMDSO) عند الضغط الجوي على ركائز من الزجاج والسليكون والبولي كربونات في عام (2021)، ودرسوا أثر درجة حرارة الركازة في المجال ($25-150^\circ\text{C}$) على الخواص الميكانيكية للأفلام المُنضرة والتي تشبه (SiO_x)، ووجدوا

أن الخواص تعتمد بشكل كبير على درجة حرارة الركازة حيث ازدادت القساوة الميكروية من (0.4 GPa) إلى (7 GPa) مع ازدياد درجة الحرارة.

- درس (Ziari) وآخرون الخواص السطحية لأغشية البولييميد (PI) المطلية بطبقات رقيقة مترسبة من أبخرة سداسي ميثيل ديسيلوكسان النقي (HMDSO) في حجرة من البلازما ذات التردد المنخفض في عام (2013)، وتوصلوا إلى أن المحتوى العالي من الكربون الذي كشف عنه بتحليل-ATR FTIR يجعل الأفلام السطحية المطلية أكثر كره للماء. تشير الزيادة في معامل الانكسار إلى بنية أقل مسامية، وأظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح طبقة متجانسة بدون تشققات.
- رسب (Li) وآخرون أغشية رقيقة من السليكون العضوي من مادة (HMDSO) عند تردد (30 MHz/50KHz) مع وجود مزيج من الغازات من (HMDSO) و (Ar) في عام (2017)، جرى اختبار القساوة الميكروية للأغشية المُحضرة من قبلهم ولاحظوا أنه مع ازدياد التردد ازدادت القساوة.
- حضر (Roger) وآخرون في عام (2018) جزيئات نانوية تشبه السليكا في جو من الأكسجين والأرغون و (HMDSO)، ولاحظ أن هذه الجزيئات يمكن الحصول عليها عندما تكون نسبة الأكسجين (20%) ويكون التردد عالٍ، أي أن هذه الجزيئات تتشكل عندما يكون هناك زمن كافٍ للتفكك والتشكل والنمو.

- ركز (Saloum) وآخرون في دراستهم على أداء الحماية من التآكل لأغشية HMDSO الرقيقة المبلعمة بالبلازما في وسطين مختلفين مسببين للتآكل وهما (0.3M NaCl) و (0.3 M H₂SO₄) في عام (2018)، تم ترسيب الأغشية الرقيقة pp-HMDSO على ركائز فولاذية لإجراء الاختبارات الكهروكيميائية باستخدام تقنية الاستقطاب الديناميكي، كما تم ترسيبها أيضاً على ركائز السليكون

لدراسة مقاومتها للتآكل، حيث تم غمر الركائز لمدة أسبوع في الوسائط المسببة للتآكل، وأظهرت النتائج خصائص واعدة للحماية من التآكل للأغشية الرقيقة.

- تم ترسيب أغشية رقيقة لسداسي ميثيل ديسيلوكسان (pp-HMDSO) المبلمر بالبلازما في نظام ترسيب البخار الكيميائي المعزز بالبلازما الراديوي (RF) على أنواع مختلفة من الركائز: رقائق السليكون والزجاج وبلورات الكوارتز، وتمت معالجة الأغشية الرقيقة في نوعين من البلازما التفاعلية المنتجة بوجود غازات SF_6 و O_2 من قبل (Saloum) وآخرون في عام (2019)، ثم درس تأثير هذا التعديل السطحي على الخصائص المختلفة للفيلم الرقيق pp-HMDSO (التركيب الكيميائي، التركيب العنصري، التشكل السطحي، كثافة الفيلم وثخانتته، فجوة النطاق الضوئية، والمقاومة الكهربائية)، ووجدوا أن بلازما SF_6 قامت بتحويل فيلم pp-HMDSO المزروع إلى مادة أكثر مسامية وتسببت في تضيق فجوة النطاق الضوئي بحوالي 33%، بينما تسببت بلازما O_2 في خفض المقاومة الكهربائية للفيلم.

- تم تقديم مقالة مرجعية عن الترسيب الكيميائي البخار المعزز بالبلازما عند ضغط منخفض (PECVD) لإنتاج أغشية رقيقة من السليكون العضوي من (HMDSO) قبل (Amanda) وآخرين في عام (2021)، حيث تمثل البلازما ذات الضغط المنخفض منهجية بسيطة وفعالة من حيث التكلفة، ووجدوا تحسن في خصائص الديناميكا الحرارية السطحية ومقاومة التآكل والخواص البصرية والميكانيكية. وتم عرض التطبيقات الممكنة للمواد المعالجة في الأنظمة الطبية والطاقة والبصريات والاستشعار، ووجدوا أن هناك ترابطاً صارماً بين التركيب الكيميائي/البنية لأغشية السليكون العضوي وخصائصها الفيزيائية والكيميائية.

- تمت دراسة خواص الأغشية الرقيقة المرسبة بطريقة (PECVD) من قبل (Teniou) وآخرين في عام (2022)، وتم تصنيع الأفلام من مادة HMDSO النقية و/أو المخلوطة بنسب مختلفة من غاز الأكسجين، ووجدوا أن زاوية التماس للأفلام الموضوعة من سداسي ميثيل ديسيلوكسان النقي (HMDSO) كانت حوالي 110 درجة. وتتناقص زاوية التماس تدريجياً مع ازدياد نسبة الأكسجين لتصل إلى 17° للأغشية المرسبة من نسبة أكسجين 90%، وتم استخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR والتحليل الطيفي للانبعاث الضوئي لفحص الخواص الفيزيائية والكيميائية للأفلام الموضوعة.
- تم تصنيع مستشعرات سعوية ذات أغشية رقيقة مسامية نانوية للكشف عن المركبات العضوية المتطايرة باستخدام الأقطاب الكهربائية المتداخلة صغيرة الحجم من قبل (Dallah) وآخرين في عام (2023)، وتم تصنيع الطبقات الحساسة من (HMDSO) باستخدام طريقة (PECVD)، ويعتمد اختيار البوليمر HMDSO كطبقة حساسة على ثابت العزل الكهربائي المنخفض مقارنة بالتحليلات، وارتبط أداء الاستشعار عن بوليمرات البلازما ارتباطاً وثيقاً بخواصها الكيميائية والفيزيائية، والتي تعتمد بشكل مباشر على ظروف بلورة البلازما بما في ذلك الضغط، وكانت حساسية المستشعر عند أعلى قيمة لها 0.32 و 0.24 و 0.20 pf/ppm تجاه الميثانول والإيثانول والأسيتون على التوالي، وتم فحص البنية الكيميائية والمورفولوجية للطبقات الرقيقة بواسطة التحليل الطيفي (FTIR) ومجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

الفصل الثاني:

الألمنيوم وخصائصه

(1-2) مقدمة.

(2-2) خواص الألمنيوم.

(3-2) إنتاج الألمنيوم.

(4-2) خلطات الألمنيوم.

(5-2) استخدامات الألمنيوم.

(6-2) التآكل.

(7-2) الأطوار المتشكلة في خلطات الألمنيوم.

(8-2) آثار العناصر السبائكية على سلوك التآكل للألمنيوم.

2-1) مقدمة:

يُعدُّ الألمنيوم ثاني أكثر العناصر المعدنية وفرة على وجه الأرض، وبدأ باستخدامه بشكل واسع في التطبيقات الهندسية منذ نهاية القرن التاسع عشر، أدت الحاجة إلى مواد ذات صفات خاصة إلى إنتاج واستخدام هذا المعدن وسبائكه. عندما طور تشارلز هول في أوهايو وبول هيرولت في فرنسا عام 1886 الارجاع الكهرليتي للألومينا (Al_2O_3) ، ظهرت أولى المركبات التي تعمل بمحركات الاحتراق الداخلي، وعليه لعب الألمنيوم دوراً أساسياً في صناعة السيارات باعتباره مادة ذات قيمة هندسية متزايدة وخفيفة الوزن، ثم استخدم لإنشاء الأبراج اللازمة لدعم شبكة الكابلات التي توفر الطاقة الكهربائية من مواقع توليد الطاقة باعتباره موصلاً للكهرباء.

طوّر الأخوان رايت صناعة الألمنيوم في غضون بضعة عقود فأصبح يدخل في صناعة أجزاء من الهيكل مثل هياكل الطائرات والمحركات وأجسام الصواريخ وخلايا الوقود ومكونات القمر الصناعي، ولم تقتصر صناعة الألمنيوم على هذه التطورات فقط بل دخل في التطبيقات التجارية مثل إطارات المرأة وأرقام المنازل والصواني وأواني الطهي، مع مرور الوقت أصبح الألمنيوم يستخدم في أغلب جوانب الحياة الحديثة.

2-2) خواص الألمنيوم:

يتميز خلأئط الألمنيوم بتنوع خواصها، حيث يمكن تطوير مجموعة من الخواص الفيزيائية والميكانيكية لخليطة الألمنيوم بتغيير نسبة الألمنيوم وإضافة عناصر سبائكية (Nunes et al., 1990)، وتم التعرف بشكل عام على أكثر من ثلاثمائة تركيبة من خلأئط الألمنيوم سواءً خلأئط الألمنيوم المشغولة (Wrought aluminum alloy) أو خلأئط الألمنيوم المصبوبة (Cast aluminum alloy) (Cayless, 2013). إن خصائص الألمنيوم التي تجعل هذا المعدن وخالأئطه أكثر اقتصادية وجاذبية لمجموعة متنوعة من الاستخدامات

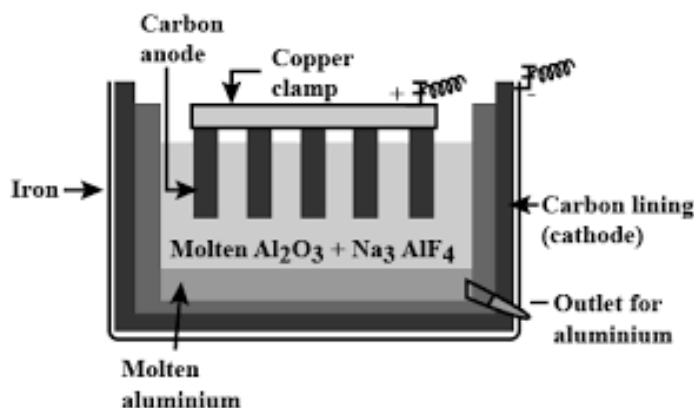
هي المظهر وخفة الوزن وقابلية التصنيع والخصائص الفيزيائية والميكانيكية المميزة والمقاومة للتآكل، حيث تبلغ كثافة الألمنيوم (2.7 g/cm^3) فقط أي ما يقارب ثلث كثافة الفولاذ (7.83 g/cm^3) أو النحاس (8.93 g/cm^3)، ويمكن أن تُظهر مقاومة ممتازة للتآكل في معظم البيئات بما في ذلك الغلاف الجوي والمياه المالحة والبتروكيماويات والعديد من الأنظمة الكيميائية (Ackerman et al., 1992).

تتمتع أسطح الألمنيوم بخاصية انعكاس الأشعة حيث تعكس الطاقة المشعة والضوء المرئي والحرارة المشعة والموجات الكهرومغناطيسية بكفاءة، في حين أن الأسطح المؤكسدة والداكنة يمكن أن تكون عاكسة أو ماصة ويؤدي انعكاس الألمنيوم المصقول على نطاق واسع من أطوال الموجات إلى اختياره لمجموعة متنوعة من الاستخدامات الزخرفية والوظيفية. يُظهر الألمنيوم موصلية كهربائية وحرارية ممتازة، وتم تطوير سبائك معينة تتمتع بالمقاومة الكهربائية العالية، وهذه السبائك مفيدة في صناعة المحركات الكهربائية، وغالباً ما يتم اختيار الألمنيوم نظراً لموصلته الكهربائية العالية. يمكن تلبية متطلبات الموصلية العالية والقوة الميكانيكية من خلال استخدام كبل نقل طويل عالي الجهد مصنوع من الفولاذ المطلي بالألمنيوم. تعتبر الموصلية الحرارية لخلائط الألمنيوم حوالي 50 إلى 60% من النحاس، وهذه الخاصية مفيدة في المبادلات الحرارية والمبخرات والأجهزة والأواني المسخنة كهربائياً ورؤوس ومشعات أسطوانات السيارات.

إن الألمنيوم معدن غير مغناطيسي وهذه الخاصية هامة في الصناعات الكهربائية والإلكترونية، وإنه معدن غير قابل للاشتعال وهو أمر مهم في التطبيقات التي تكون على تماس مع المواد القابلة للاشتعال أو المتفجرة، والألمنيوم أيضاً معدن غير سام ويستخدم بشكل روتيني في أواني الأطعمة والمشروبات بالإضافة إلى المظهر الجذاب بطبيعته. تتجاوز متانة بعض سبائك الألمنيوم متانة الفولاذ الإنشائي، ومع ذلك فإن متانة الألمنيوم النقي وبعض سبائكه منخفضة للغاية.

3-2 إنتاج الألمنيوم:

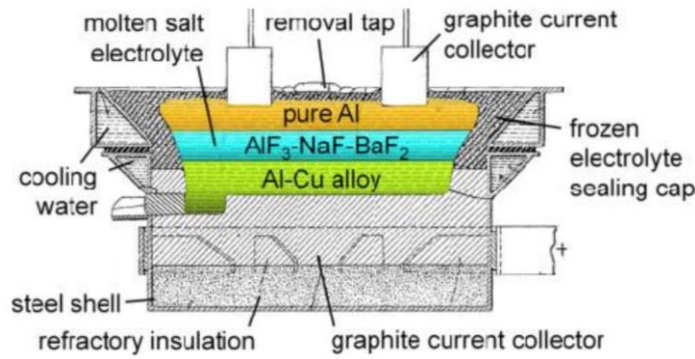
يعتمد إنتاج الألمنيوم بالكامل على عملية (Hall-Heroult)، حيث يتم إذابة الألومينا في حمام كربوليت (Na_3AlF_6) مع إضافات مختلفة من ملح الفلور للتحكم في درجة حرارة الحمام والكثافة والمقاومة وقابلية ذوبان الألومينا (Prasad, 2000)، ويتم بعد ذلك تمرير تيار كهربائي خلال الحمام لتحليل الألومينا الذائبة مع الأكسجين الذي يتشكل عند القطب الموجب الكربوني ويتفاعل معه، ويجمع الألمنيوم عند المهبط (الكاثود). تتم إزالة المعدن المفصول بشكل دوري عن طريق التفريغ إلى بوتقة، والتي يتم نقلها بعد ذلك إلى قوالب الصب حيث يتم إنتاج سبائك معاد صهرها أو تصنيعها كما في الشكل (1-2).



الشكل (1-2): عملية إنتاج الألمنيوم (Hall-Heroult).

إن الشوائب الرئيسية للألمنيوم المصهور هي الحديد والسليكون، لكن الزنك والغالسيوم والتيتانيوم والفناديوم موجودة عادة كشوائب ثانوية. على الصعيد الدولي تُعدُّ درجة نقاوة الألمنيوم المعيار الأساس للتعريف بالمعدن، في حين تطورت في الولايات المتحدة اتفاقية للنظر في التراكيز النسبية للحديد والسليكون باعتبارها المعايير الأكثر أهمية، لذلك يمكن الإشارة إلى درجة المعدن النقي وحده على سبيل المثال 99.70% من الألمنيوم، أو بالطريقة التي أقرتها جمعية الألمنيوم (Aluminum Association) التي تم فيها إنشاء درجات Pxxx القياسية، وفي الحالة الأخيرة تشير الأرقام التي تلي الحرف P إلى النسب العشرية القصوى للسليكون

والحديد على التوالي على سبيل المثال: P1020 عبارة عن خليطة ألومنيوم غير ممزوج ولا يحتوي على أكثر من (0.10%) Si ولا يزيد عن (0.20%) Fe، أما P0506 فهي خليطة ألومنيوم لا تحتوي على أكثر من (0.05%) Si ولا تزيد عن (0.06%) Fe، وتتراوح درجات P الشائعة من P0202 إلى P1535. إن تنفيذ طرائق التنقية يمكننا من الوصول إلى مستويات أعلى من النقاوة، ويتم تحقيق نقاوة بنسبة 99.99% من خلال التبلور الجزئي أو عمليات خلية هوبس (Hoopes)، والعملية الأخيرة هي عملية تحليل كهربي من ثلاث طبقات حيث يتم استخدام الملح المصهور بكثافة أكبر من الألومنيوم المصهور النقي كما في الشكل (2-2)، ويمكن باستخدام تقنيتي التنقية معاً الوصول إلى نقاوة بنسبة 99.999% لتطبيقات عالية المواصفات (Solheim et al., 2021).



الشكل (2-2): عملية تنقية الألومنيوم باستخدام خلية هوبس.

(4-2) خلايط الألومنيوم:

من الملائم تقسيم خلايط الألومنيوم إلى فئتين رئيسيتين: خلايط الصب والخلائط المشغولة، ويختلفان عن بعضهما بالخواص، تستجيب العديد من الخلايط للمعالجة الحرارية بناءً على قابلية الذوبان في الطور (phase solubilities) وتشمل هذه المعالجات: المعالجة الحرارية للمحلول (heat treatment) والاسقاء (quenching) والترسيب (precipitation) والتقسية (hardening) (Cayless, 1990). أطلقت تسميات على

الخلاط المصبوبة والمشغولة، وتُعدُّ نظام جمعية الألمنيوم هو الأكثر انتشاراً ومعترف به في الولايات المتحدة، وتقسم السبائك إلى عدة مجموعات للتبسيط.

2-4-1) الألمنيوم المشغول وخلائطه: هذه الخلاط مخصصة بشكلٍ أساسي لإنتاج المنتجات المشغولة عن طريق التشكيل على الساخن أو البارد مثل الدرفلة والبثق والتطريق والسحب، ويمكن تقسيم سبائك الألمنيوم المطاوع إلى مجموعات من السبائك المعالجة بالحرارة وغير المعالجة بالحرارة. يمكن تقوية السبائك القابلة للمعالجة الحرارية عن طريق اختيار المعالجة الحرارية المناسبة، ولا يمكن تقوية السبائك غير القابلة للمعالجة الحرارية بشكل كبير عن طريق المعالجة الحرارية وإنما من خلال محتوى السبائك، ولكن يمكن زيادتها بشكل كبير عن طريق التقسية أثناء العمل (work-hardening)، ويتم ذلك عن طريق تنعيم أبعاد الحبيبات، ويتطلب الوصول إلى مواصفات الخواص النموذجية مزيجاً من التعيين الفريد لمكونات السبيكة والمعالجة الحرارية بالإرجاع (temper).

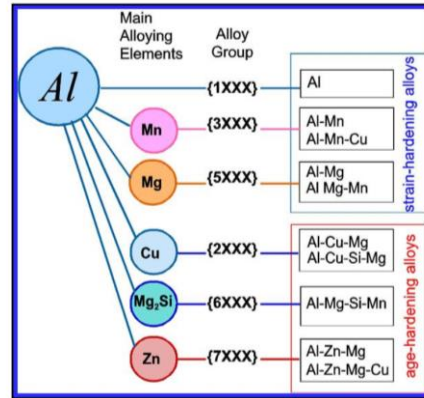
2-4-2) أنظمة التصنيف والتصميم الدولية للسبائك المشغولة:

المعيار الوطني الأمريكي (ANSI) هو المعيار الأساس للألمنيوم المشغول وسبائك الألمنيوم المشغولة ومعايير تعيين درجة الحرارة للمعالجة الحرارية في المنظمة الدولية للمواصفات والمقاييس ISO واللجنة الأوروبية للتطبيع CEN، مما يسمح بالإحالة المرجعية بين معايير التوصيف هذه. يتم تحديد السبائك المسجلة في المواصفة القياسية الأمريكية الوطنية (American National Standard) من خلال إضافة "AA" مقابل مع التي تدل على نسب العناصر مثال: AA 5754.

المنظمة الدولية للمواصفات والمقاييس (ISO): يتطابق نظام توصيف السبائك ودرجة الحرارة بشكل أساسي مع نظام AA، لكن السبائك لا يسبقها الحرفان (AA)، يستخدم التعيين الحالي لسبائك ISO أيضاً

رموزاً كيميائية، ومع ذلك فقد تقرر مؤخراً اعتماد نظام توصيف السبائك المكون من أربعة أرقام بشكل كامل وسحب نظام الرموز الكيميائية كما يلي:

1xxx ألومنيوم نقي مضبوط، 2xxx الخلائط التي يشكل النحاس فيها العنصر الخلائطي الرئيسي؛ ويمكن أن تحتوي على عناصر أخرى، أهمها المغنيزيوم، 3xxx الخلائط التي يشكل المنغنيز فيها العنصر الخلائطي الرئيسي. 4xxx الخلائط التي يشكل السليكون فيها العنصر الخلائطي الرئيسي، 5xxx الخلائط التي يشكل المغنيزيوم فيها العنصر الخلائطي الرئيسي، 6xxx الخلائط التي يشكل المغنيزيوم والسليكون فيها العنصرين الرئيسيين. 7xxx الخلائط التي يشكل الزنك فيها العنصر الخلائطي الرئيسي، ويمكن أن تحتوي على عناصر أخرى مثل النحاس والمغنيزيوم والكروم والزركونيوم، 8xxx خلائط تحتوي على القصدير وبعض الليثيوم، 9xxx رمز محجوز لخلائط مستقبلية وهذا واضح في الشكل (2-3) ، ويبين الجدول (1-2) متانة الشد لهذه الخلائط (Kissell et al.,2004).



الشكل (2-3): رموز خلائط الألمنيوم المشغولة.

الجدول (1-2): مجالات المتانة لخلائط الألمنيوم المشغولة المختلفة.

Aluminum Association series	Type of alloy composition	Strengthening method	Tensile strength range	
			MPa	ksi
1xxx	Al	Cold work	70-175	10-25
2xxx	Al-Cu-Mg (1-2.5% Cu)	Heat treat	170-310	25-45
2xxx	Al-Cu-Mg-Si (3-6% Cu)	Heat treat	380-520	55-75
3xxx	Al-Mn-Mg	Cold work	140-280	20-40
4xxx	Al-Si	Cold work (some heat treat)	105-350	15-50
5xxx	Al-Mg (1-2.5% Mg)	Cold work	140-280	20-40
5xxx	Al-Mg-Mn (3-6% Mg)	Cold work	280-380	40-55
6xxx	Al-Mg-Si	Heat treat	150-380	22-55
7xxx	Al-Zn-Mg	Heat treat	380-520	55-75
7xxx	Al-Zn-Mg-Cu	Heat treat	520-620	75-90
8xxx	Al-Li-Cu-Mg	Heat treat	280-560	40-80

اللجنة الأوروبية للتطبيع: Comité Européen de Normalisation (CEN) يتطابق نظام التوصيف الأوروبي للسبائك المشغولة الموصوفة (EN 573) وللمعالجة الحرارية الموصوفة (EN 515) بشكل أساسي مع نظام ANSI أو (AA) والنظام ISO، ويتم تحديد السبائك وفقاً للموصوفة الأوروبية مسبوفاً برمز (EN AW) مثال

(EN AW-5754 أو EN AW-Al Mg₃) وتدل EN على المعايير الأوروبية، و A على الألمنيوم، و W تدل على المشغولة.

نظام توصيف المعالجة الحرارية للسبائك المشغولة (EN 515): يتم استخدام نظام تعيين المعالجة الحرارية وفق الموصوفة EN 515 لجميع أشكال السبائك المصنوعة من الألمنيوم، تتكون تسميات المعالجة الحرارية الأساسية من الأحرف التالية (F, O, H, W, T)، وتدل هذه الرموز على:

F Temper: عند التصنيع، O Temper – Annealed: للحصول على متانة أقل.

H Temper - Strain-hardened: العمل على البارد بعد التلدين (أو بعد التشكيل على الساخن) أو دمج

التلدين الجزئي أو الاستقرار، W Temper - Solution heat treated: محلول معالج حرارياً، وهو غير

مستقر، ويذكر زمن التعتيق على سبيل المثال W 1/2 h، T Temper - Thermally treated: معالجة

حرارية لإنتاج منتجات مستقرة بخلاف F أو O أو H ومعتق في درجة حرارة الغرفة أو درجات حرارة متوسطة مع أو بدون تصلب انفعالي إضافي كما واضح في الجدول (2-2).

3-4-2 نظام توصيف السبائك المصبوبة:

تم تصميم سبائك الألمنيوم المصبوبة بشكل أساسي لإنتاج المصبوبات عن طريق تصلب السبائك المنصهرة في قالب. ترتبط خواص المسبوكات بتركيب السبيكة، وأيضاً بشكل كبير بنوع القالب وعمليات تعبئة القالب أي عمليات الصب المستخدمة. لهذا السبب فإن عملية الصب الأساسية المستخدمة هي جزء من نظام تعيين مواصفة سبائك الألمنيوم المصبوبة على عكس الأنظمة الدولية لتسمية سبائك الألمنيوم المشغولة (AA, ISO, CEN)، تختلف أنظمة المواصفة لسبائك الصب والسبائك المشغولة بشكل كبير.

الجدول (2-2): نظام توصيف المعالجة الحرارية للسبائك المشغولة.

First digit	
-H1	Strain-hardened only
-H2	Strain-hardened and partially annealed
-H3	Strain-hardened and stabilized by low temperature treatment
-H4	Strain-hardened and subjected to paint bake cycle
Second digit	
-HX2	Quarter hard (Numerals 1, 3, 5, 7 designate
-HX4	Half hard tempers inbetween those indicated
-HX6	Three quarter hard at left)
-HX8	Full hard (Numeral 9 for "extra hard" temper)
Third digit	
e.g. -HX11	Products which are slightly strain-hardened between O and HX1
e.g. -H112	Hot worked products with mechanical property limits
e.g. -HXX5	Welded tubes with prop'ty limits deviating from HXX temper of strip

First digit (numerals 1 to 9; selected examples given below)	
T4	Solution heat treated and naturally aged to a stable condition
T6	Solution heat treated and artificially aged to maximum strength
T7	Solution heat treated and artificially overaged
T8	Solution heat treated, cold worked and artificially aged
T9	Solution heat treated, artificially aged and cold worked
Second digit	
TX1, 3 to 9	Variations of basic temper, usually indicating lower strength
T42, T62	Solution heat treated from O or F temper and aged
T61, T63, T65	Increasingly, but not fully, artificially aged for improved formability
T79....T73	Increasingly overaged for improved corrosion resist. and toughness
T66	6XXX alloys; better properties than T6 by special process control
T4+	6XXX alloys; better properties than T4 by special process, e.g. for improved paint bake response (non standardized designation)

1-3-4-2) المواصفة الأوروبية للسبائك المصبوبة:

في إطار الجهود المبذولة لتطوير نظام المواصفة الأوروبية للسبائك المصبوبة، تم تطوير المواصفة EN 1780 (مواصفة السبائك) و EN 1706 (التركيب الكيميائي والخواص الميكانيكية بالإضافة إلى نظام المعالجة الحرارية)، والتي تختلف عن المواصفة ANSI (AA) المستخدمة على نطاق واسع. على وجه التحديد، تحدد المواصفة AA (8) مجموعات من سبائك الصب، في حين أن المواصفة EN لا تميز إلا بين (4) مجموعات من السبائك وتستبعد السبائك التي تحتوي القصدير المُستخدمة في المحامل (Bearing). يتكون نظام المواصفة لسبائك الصب (EN 1780) مما يلي: تدل EN على المعايير الأوروبية، والحرف (A) على الألمنيوم والحرف (C) على الصب، ويتم تحديد السبيكة إما بواسطة (5 أرقام) أو بالرموز الكيميائية متبوعة بحرف يدل على عملية الصب وربما بحرف أو رقم يدل على نظام المعالجة الحرارية، ويبين الجدول (2-3) المواصفة الرقمية المكونة من 5 أرقام.

الجدول (2-3): المواصفة EN الرقمية المكونة من 5 أرقام

Definition of Casting Alloy Groups	1 st digit	2 nd digit	generic
Aluminium alloys grouped by major alloying element			
Copper (Cu)	2xxxx	21xxx	AlCu
Silicon (Si)	4xxxx	41xxx	AlSiMgTi
		42xxx	AlSi7Mg
		43xxx	AlSi10Mg
		44xxx	AlSi
		45xxx	AlSi5Cu
		46xxx	AlSi9Cu
		47xxx	AlSi(Cu)
		48xxx	AlSiCuNiMg
Magnesium (Mg)	5xxxx	51xxx	AlMg
Zinc (Zn)	7xxxx	71xxx	AlZnMg

أما مواصفة EN التي تعتمد على الرموز الكيميائية فهي كما يلي: Al وبعدها فراغ، عادة ما يتبع برمز العنصر السبائكي الرئيس متبوع بالنسبة المئوية، ثم ترتب العناصر السبائكية الأخرى (4 عناصر كحد أقصى) بترتيب تنازلي، مثال: (EN AC-Al Si7Mg0.3, EN AC-Al Si7Mg0.6).

يتميز عملية الصب الحرف الأول بعد أرقام السبائك الخمسة أو الرموز الكيميائية عملية الصب، ويتم استخدام الرموز التالية: D: الصب بالضغط، K: الصب بقالب دائم، L: الصب بالشمع المفقود، S: الصب بالقالب الرملي. مثال: EN AC-42000K، أما مواصفة المعالجة الحرارية للسبائك المصبوبة EN 1706 ظاهرة في الجدول (2-4)، وفيما يلي مثال (EN 1706 AC-42100KT6) تعني وفقاً للمواصفة (EN 1706) الصب بقالب دائم للسبيكة 42100 تم تلدينه وتعتيقه صناعياً.

الجدول (4-2): مواصفة المعالجة الحرارية للسبائك المصبوبة EN 1706.

F:	As-cast
O:	Annealed
T1:	Controlled cooling from casting and naturally aged
T4:	Solution heat treated and naturally aged
T5:	Controlled cooling from casting and artificially aged or over-aged
T6:	Solution heat treated and fully artificially aged
T64:	Solution heat treated and artificially under-aged
T7:	Solution heat treated and artificially over-aged (stabilised)

2-3-4-2) المواصفة الأمريكية لسبائك الصب:

يتم وصف خلطات الصب وفق المواصفة (ANSI H35.1 (M) -1997) بنظام مكون من ثلاثة أرقام متبوعاً بقيمة عشرية، الرقم العشري 0. في جميع الحالات يتعلق بحدود سبيكة الصب، تتعلق الكسور العشرية 1. و 2. بتركيبات السبيكة، والتي يجب أن تؤدي بعد الصهر والمعالجة إلى توافق كيميائي مع متطلبات مواصفات الصب، عائلات سبائك الصب هي: 1xx.x ألومنيوم نقي، 2xx.x الخلطات التي يشكل النحاس فيها العنصر الخلطي الرئيس، ويمكن أن تحتوي على بعض العناصر الخفيفة الأخرى، 3xx.x الخلطات التي يشكل السليكون فيها العنصر الخلطي الأول، ويمكن أن تحتوي على بعض العناصر الخفيفة الأخرى مثل النحاس والمغنيزيوم، 4xx.x الخلطات التي يشكل السليكون فيها العنصر الخلطي الرئيسي، 5xx.x الخلطات التي يشكل المغنيزيوم فيها العنصر الخلطي الرئيس، 6xx.x رمز محجوز لخلطات مستقبلية، 7xx.x الخلطات التي يشكل الزنك فيها العنصر الخلطي الرئيس، ويمكن أن تحتوي على عناصر أخرى مثل النحاس والمغنيزيوم، 8xx.x الخلطات التي يشكل القصدير فيها العنصر الخلطي الرئيس، 9xx.x رمز محجوز لخلطات مستقبلية وهذا واضح في الجدول (5-2)، ويبين الجدول (6-2) مجالات متانة الشد لخلطات الصب المختلفة (Davis, 2001).

الجدول (2-5): المواصفة الأمريكية لسبائك الصب.

Definition of Casting Alloy Groups	
Aluminium, 99.00 percent minimum and greater	1xx.x
Aluminium alloys grouped by major alloying elements	
Copper (Cu)	2xx.x
Silicon (Si), with added copper and/or magnesium	3xx.x
Silicon (Si)	4xx.x
Magnesium (Mg)	5xx.x
Zinc (Zn)	7xx.x
Tin (Sn)	8xx.x
Other elements	9xx.x
Unused series	6xx.x

الجدول (2-6): مجالات متانة الشد لخلائط الصب المختلفة.

Table 3 Strength ranges of various cast aluminum alloys

Alloy system (AA designation)	Tensile strength range	
	MPa	ksi
Heat treatable sand cast alloys (various tempers)		
Al-Cu (201–206)	353–467	51–68
Al-Cu-Ni-Mg (242)	186–221	27–32
Al-Cu-Si (295)	110–221	16–32
Al-Si-Cu (319)	186–248	27–36
Al-Si-Cu-Mg (355, 5% Si, 1.25% Cu, 0.5% Mg)	159–269	23–39
Al-Si-Mg (356, 357)	159–345	23–50
Al-Si-Cu-Mg (390, 17% Si, 4.5% Cu, 0.6% Mg)	179–276	26–40
Al-Zn (712, 713)	241	35
Non-heat treatable die cast alloys		
Al-Si (413, 443, F temper)	228–296	33–43
Al-Mg (513, 515, 518, F temper)	276–310	40–45
Non-heat treatable permanent mold cast alloys		
Al-Sn (850, 851, 852, T5 temper)	138–221	20–32

(5-2) استخدامات الألمنيوم: يستخدم الألمنيوم في البناء والتشييد والنقل والسلع الاستهلاكية والكهرباء

والآلات والمعدات والحاويات والتعبئة والاستخدامات الأخرى وهذا ظاهر في الشكل (2-4).

– الأبنية: تستخدم في أسقف المباني الصناعية والزراعية، وأنابيب الصرف في المنازل والمستشفيات

والمدارس والمباني التجارية والمكاتب، ويستخدم الألمنيوم في الجسور وأبراج التحكم في حركة المرور

وإشارات المرور ، وغالباً ما تُصنع صهاريج تخزين المياه من سبائك الألمنيوم لتحسين مقاومة التآكل وإلضفاء مظهر جذاب.

- العبوات والتغليف: تستخدم صناعات الأغذية والأدوية الألمنيوم على نطاق واسع لأنه غير سام وغير ماص كما أنه يقلل من نمو البكتيريا ويشكل أملاحاً عديمة اللون ويمكن تنظيفه بالبخار. تعتبر ميزة مقاومة التآكل مهمة في شحن البضائع الهشة والمواد الكيميائية القيمة ومستحضرات التجميل، وتعد علب المشروبات هي أعظم قصة نجاح لصناعة الألمنيوم، حيث يتم تعبئة المشروبات الغازية والبيرة والقهوة والأطعمة الخفيفة واللحوم وحتى النبيذ في علب من الألمنيوم.

- السيارات: يستخدم كل من الألمنيوم المشغول والألمنيوم المصبوب في صناعة السيارات بشكل كبير، وتعد المكابس ورؤوس الأسطوانات وعلب المرافق وعلب ناقل الحركة من المكونات التي أثبتت جدواها.

- الشاحنات: نظراً لانخفاض الوزن والرغبة في زيادة الحمولات الفعالة، استخدم المصنعون الألمنيوم بشكل مكثف في تصميم المقطورة والشاحنات، وتستخدم السبائك الصفائحية في أجسام الشاحنة، وتوفر خزانات الوقود المصنوعة من الألمنيوم خفضاً للوزن ومقاومة للتآكل ومظهراً جذاباً (Varshney& Kumar, 2021).

- المحامل: تُستخدم سبائك الألمنيوم والقصدير في محركات البنزين والديزل المتوسطة والثقيلة لتوصيل المحامل.

- التطبيقات البحرية: يستخدم الألمنيوم في مجموعة كبيرة ومتنوعة من التطبيقات البحرية، بما في ذلك العناصر الرئيسية مثل الهياكل وأغطية الفتحات والنوافذ والموانئ ومعدات التهوية والأثاث بالإضافة إلى ذلك تستخدم السفن على نطاق واسع ألواح سبائك الألمنيوم الملحومة في الخزانات الكبيرة

المستخدمة للنقل، تُستخدم سبائك الصب في الأجزاء الهيكلية للمحرك الخارجي والأغلفة الخاضعة للغطس وأغطية المحرك والأجزاء المتنوعة، وتطبيقات بحرية إضافية مثل علامات الملاحه والزوارق والمجاديف (Vargas & Kannoorpatti, 2013).

- الفضاء: يستخدم الألمنيوم تقريباً في جميع قطاعات صناعة الطائرات والصواريخ والمركبات الفضائية، وفي هياكل الطائرات والمحركات وخزانات الوقود السائل والمؤكسدات. يستخدم الألمنيوم على نطاق واسع بسبب خفة الوزن ومقاومة التآكل في المياه المالحة، عادة ما يتم تصنيع السطح الخارجي للطائرة المعرضة لبيئة المياه المالحة من سبائك مغلفة (Raj et al., 2021).
- التطبيقات الكهربائية: يسود استخدام الألمنيوم في معظم التطبيقات التي تتطلب موصلية كهربائية، ويعتمد استخدام الألمنيوم بدلاً من المواد المنافسة بميزة التكلفة المنخفضة والموصلية الكهربائية العالية والقوة الميكانيكية الكافية والجاذبية النوعية المنخفضة والمقاومة الممتازة للتآكل.
- المحولات: تم استخدام لفائف الألمنيوم على نطاق واسع في محولات الطاقة من النوع الجاف وتم تكييفها مع ملفات الملف الثانوية في محولات التيار الثابت من النوع المعلق المغناطيسي.
- معدات المعالجة: يستخدم في صناعة البترول، حيث يتم استخدام الألمنيوم في تغليف خزانات التخزين المصنوعة من الفولاذ، ويتم تغطية الأجزاء الخارجية بطلاء من الألمنيوم، وخطوط أنابيب الألمنيوم هي ناقلات للمنتجات البترولية. تستخدم سبائك الألمنيوم على نطاق واسع في صناعة المتفجرات بسبب خصائصها غير القابلة للاشتعال . تتم معالجة المؤكسدات القوية وتخزينها وشحنها في أنظمة مصنوعة من الألمنيوم. - معدات المنسوجات: يستخدم الألمنيوم على نطاق واسع في آلات ومعدات النسيج. إنه مقاوم للعديد من العوامل المسببة للتآكل التي توجد في مصانع النسيج وفي صناعة الخيوط.



6-2 التآكل:

تآكل المعادن هو تفاعل كهروكيميائي يتضمن أكسدة الأنود (المصعد) إلى أيون موجب، والذي ينطلق من المعدن الصلب كما في التفاعل (R(2-1، تقترن الأكسدة بتفاعل اختزال (إرجاع)، وفي جملة الألمنيوم والماء يكون المعدن هو الأنود والماء هو المحلول الكهرليتي (Burleigh, 2003). إن التفاعلات المهبطية (الكاثودية) الشائعة في النظام هي اختزال أيونات الهيدروجين إلى هيدروجين كما في التفاعل (R(2-2 واختزال الأكسجين إما إلى هيدروكسيد كما في التفاعل (R(2-3 (في الوسط القلوي أو المحايد) أو الماء كما في التفاعل (R(2-4 (في الوسط الحمضي)، ويمكن أيضاً تقليل أيونات النحاس من الماء كما في التفاعل (R(2-5، وينتج الألمنيوم المؤكسد في التفاعل (R(2-6، وهو غير قابل للذوبان في الماء ويترسب كجيل أبيض (Gustafsson, 2011).

Oxidation:	$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$	R(2 - 1)
Reduction:	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	R(2 - 2)
	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	R(2 - 3)
	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	R(2 - 4)
	$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	R(2 - 5)
Forming of corrosion product:	$Al^{+3} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3$	R(2 - 6)

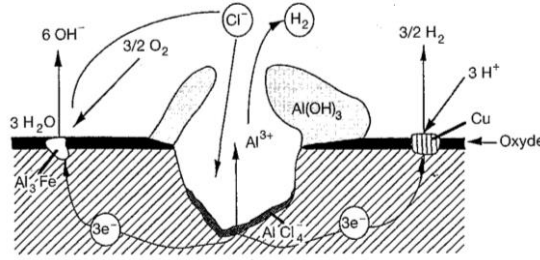
الألمنيوم مقاوم للتآكل بشكل مدهش بالنظر إلى كمونه الكهربائي المنخفض (low electrode potential)، حيث يبلغ كمون القطب القياسي للألمنيوم نحو (-1.68 V)، وتتشكل طبقة أكسيد (Al_2O_3) على سطح الألمنيوم والتي ستؤثر بقوة على سلوكه الكهروكيميائي، ويتكون الأكسيد تلقائياً في وسط مؤكسد لذلك يصبح الألمنيوم خاملاً (naturally passivated) بشكل طبيعي بوجود الماء والأكسجين في الهواء (Sukiman et al., 2012).

إن أكسيد الألمنيوم الطبيعي غير مستقر في الماء وعندما يكون الألمنيوم في الماء تميل طبقة الأكسيد المتشكلة إلى النمو ويخضع لتعديلات مختلفة (Osoba et al., 2018)، وتتشكل أولاً بلورات البريت ($\alpha - Al(OH)_3$) وفي درجات الحرارة الأعلى يتشكل البوهيميت (boehmite) ($AlOOH$) وهو عبارة عن مركب معدني بلوري مكون من أكسيد وهيدروكسيد الألمنيوم وعند التلامس مع الماء يمكن أن تخضع طبقة الأكسيد لتغيير آخر كتكوين طبقة أكسيد/هيدروكسيد غير متبلورة وتكون سوداء ومسامية، تسمى هذه الظاهرة بالسواد ولا تغير من مقاومة التآكل (Gustafsson, 2011).

2-6-1) التآكل النقري (Pitting Corrosion):

هناك العديد من أنواع التآكل ولكن النوع الأكثر شيوعاً في نظام تماس المياه مع الألمنيوم في درجة حرارة الغرفة هو التآكل النقري، ويمكن تقسيم العملية إلى مرحلة بدء التآكل ومرحلة انتشار هذا التآكل. في المرحلة الأولى: يبدأ النقر بواسطة الأيونات مثل أيونات الكلور التي تخترق طبقة الأكسيد، ويتم تشكل النقر في مناطق الضعف في الطبقة مثل العيوب أو الجزيئات غير المتجانسة مثل (Al_3Fe) (Gustafsson, 2011). في مرحلة الانتشار الظاهرة في الشكل (2-5) يتأكسد الألمنيوم إلى أيونات الألمنيوم وتتوضع في قاع النقر، ويحدث الاختزال في الماء أو الهيدروجين عند ملامسة المعدن للماء بجانب النقر، وتزداد درجة الحموضة (pH) على السطح الخارجي للنقر بحدوث تفاعلات الاختزال لتصبح قلوية. يشكل أيون الألمنيوم

طبقة من كلور الألمنيوم أو أوكسي كلور الألمنيوم في النقر وتصبح مستقرة. بعد فترة يتحلل كلور الألمنيوم إلى هيدروكسيد الألمنيوم، ويؤدي هذا إلى انخفاض درجة الحموضة لتصبح البيئة أكثر حامضية مما يزيد من معدل التآكل داخل النقر، ويتسبب هيدروكسيد الألمنيوم عند حافة النقر ويغطي الفتحة مما يعيق في النهاية تبادل الأيونات ويبطئ عملية التآكل (Ambat et al., 2006).



الشكل (5-2): آلية التآكل النقري في الألمنيوم.

2-6-2 معدل التآكل:

يعتمد معدل تآكل الألمنيوم في الماء على عدة عوامل مقترنة بالماء: درجة الحموضة ودرجة الحرارة والتوصيل الكهربائي والعناصر الموجودة في الماء وحركات الماء، ويعتمد أيضاً على تركيب السبيكة وتقنية التصنيع (البثق والدرفلة ... إلخ) والمعالجة الحرارية وحالة السطح، ويؤثر تركيب وكمية الأطوار مثل $(\alpha(FeSi), Al_6(Mn, Fe), Al_3Fe)$ أو السليكون النقي على معدل التآكل (Vargel, 2004).

يعطي فقدان الكتلة تلميحاً إلى معدل تآكل المادة حيث تشتمل عملية التآكل على تأكسد المعدن أي تحوله إلى أيونات، ولأن هذه الأيونات تغادر سطح الألمنيوم إلى المحلول الكهربي المحيط، وعليه فإن عملية التآكل تتطوي على فقدان الكتلة من المعدن. يعد التآكل النقري عند وجود الألمنيوم في الماء أحد المشاكل الرئيسية حيث يمكن أن يحدد النقر الواحد عمر المادة، وبالتالي فإن معدل التآكل النقري هو بارامتر مهم (Vargel, 2004). يتبع معدل التآكل النقري المعادلة التالية: $d = kt^{1/3}$ حيث d هو عمق النقر

و t هو الزمن و k ثابت يعتمد على المادة والبيئة المحيطة، يزداد المعدل بشكل كبير في البداية وبعد ذلك يمكن أن يظل مستقراً تقريباً لسنوات (Burleigh, 2003).

2-7) الأطوار المتشكلة في خلأط الألمنيوم:

تحتوي جميع سبائك الألمنيوم التجارية على الحديد والسليكون بالإضافة إلى عنصرين أو أكثر تجري إضافتهما عن قصد لتحسين الخواص (Davis, 2001).

- **الحديد:** يتنبأ مخطط الطور (ألمنيوم- حديد) أثناء تجمد سبيكة الألمنيوم والحديد التي تحتوي على بضعة أعشار من الحديد، بأن معظم الحديد يبقى في الطور السائل حتى يتجمد المحلول الصلب زائد Al_3Fe وهو عبارة عن جزيئات تتشكل بين الحبيبات ولها بنية بلورية أحادية الميل، واعتماداً على معدل التصلب وعلى وجود الشوائب الأخرى مثل المنغنيز يمكن أن تتشكل حبيبات لطور Al_6Fe القابل للاستقرار بدلاً من الطور Al_3Fe ، الحد الأقصى للذوبان الصلب للحديد في الألمنيوم هو 0.05%، ولكن قابلية الذوبان أقل بكثير في معظم السبائك الإنشائية.

- **السليكون:** هذا العنصر هو أيضاً شوائب منتشرة في سبائك الألمنيوم التجارية ويتشكل الطوران التاليان: الطور المكعب الثلاثي $\alpha Al_{12}Fe_3Si$ والطور أحادي الميل الثلاثي $\beta Al_9Fe_2Si_2$ من خلال التفاعل اليوتكتيكي (eutectic)، عند محتويات السليكون المنخفضة يتواجد كل الحديد تقريباً وفق الطور Al_3Fe ، ومع زيادة محتويات السليكون يظهر أولاً الطور (α) ثم الطور (β) ، حيث يُحسن السليكون قابلية الصب والسيولة، وعليه يتم استخدامه في سبائك الصب (3xx.x) و (4xx.x) ويتراوح السليكون من 5 إلى 20% في سبائك الصب. تُستخدم السبائك التي تحتوي على (أكثر من 12.6% Si) في المحرك لأن جزيئات السليكون الأولية مقاومة للتآكل، وتحتوي بعض

سبائك الصب (3xx.x) على إضافات صغيرة من المغنيزيوم لجعلها قابلة للتعتيق. إن نظام Al-Mg-Si هو الأساس لسبائك (6xxx)، وفي محتويات المغنيزيوم المنخفضة قد يكون عنصر السليكون موجوداً كجسيمات، ومع زيادة المغنيزيوم قد توجد جسيمات السليكون والموشور السداسي Mg_2Si ، وفي محتوى المغنيزيوم العالي يتواجد Mg_2Si فقط. مع إضافة النحاس يمكن أن يتكون الطور الرباعي المعقد $Al_4CuMg_5Si_4$.

- **المنغنيز:** نظام الألمنيوم والمنغنيز هو أساس أقدم سبائك الألمنيوم هذه السبائك المعروفة باسم (3xxx) وهي السبائك المشغولة الأكثر استخداماً بسبب قابليتها للتشكيل الممتاز ومقاومتها للتآكل. تحتوي سبائك الألمنيوم والمنغنيز التجارية على كل من الحديد والسليكون، وأثناء تجميد السبائك التجارية فإن بعض أشكال المنغنيز تتواجد وفق الطور $(Al_6(Mn, Fe))$ والمكعب $(Al_{12}(Mn, Fe))$ بواسطة التفاعل اليوتكتيكي. في السبائك المحتوية على النحاس يترسب المنغنيز وفق الطور $(Al_{20}Cu_2Mn_3)$.

- **المغنيزيوم:** نظام الألمنيوم والمغنيزيوم هو الأساس لسبائك الألمنيوم المشغولة (5xxx) والمسبوكات (5xx.x) غير القابلة للمعالجة بالحرارة، والتي تتميز بالمتانة ومقاومة التآكل. إن الصعوبة في تشكيل الطور المكعبي المتمركز وجهياً Al_3Mg_2 قد حالت دون تسويق سبائك الألمنيوم والمغنيزيوم القابلة للمعالجة بالحرارة، إلا إذا كانت تحتوي على ما يكفي من السليكون أو النحاس أو الزنك لتكوين الأطوار (Mg_2Si) و $(Al-Cu-Mg)$ أو $(Al-Zn-Mg)$.

- **النحاس:** نظام الألمنيوم والنحاس هو أساس السبائك المشغولة (2xxx) والسبائك المصبوبة (2xx.x)، والعديد من السبائك الأخرى المعالجة بالحرارة التي تحتوي على النحاس، في سبائك الألمنيوم والنحاس التجارية يتحد بعض النحاس كيميائياً مع الألمنيوم والحديد لتشكيل إما الهيكل الشبكي الرباعي قاعدته

مربع (Al_7Cu_2Fe) أو الشكل الرباعي قاعدته مستطيل ($\alpha (Al, Cu, Fe)$) أثناء التجمد. لا يمكن إذابة هذه المكونات أثناء المعالجات الحرارية اللاحقة، لكن أثناء المعالجة الحرارية لسبائك الألمنيوم والنحاس التي تحتوي على القليل من المغنيزيوم يترسب الطور (Al_2Cu) كطور تقوية. تؤدي إضافة المغنيزيوم إلى سبائك الألمنيوم والنحاس الغنية بالألمنيوم إلى تكوين الطور Al_2CuMg عن طريق التفاعل اليوتكتيكي، إن وجود الطور الرباعي المتمركز وجهياً Al_2CuMg في بنية السبائك المستخدمة في الصناعات الفضائية يمنحها خواصاً مرغوبة من المتانة وجساءة التحطم ومقاومة نمو الشقوق التعبية.

- **الزنك:** يمنح هذا العنصر القليل من المتانة للألمنيوم، وتعتبر العناصر $Al-Zn-Mg$ هي الأساس للسبائك المشغولة ($7xxx$) وسبائك الصب ($7xx.x$). يمكن أن يتكون طوران عن طريق التفاعل اليوتكتيكي في سبائك الزنك والمغنيزيوم التجارية: الموشور السداسي $MgZn_2$ والمكعب المتمركز حجبياً (BCC) ($Al_2Mg_3Zn_3$)، واعتماداً على نسبة الزنك/المغنيزيوم يتم تقوية السبائك الخالية من النحاس بواسطة الأطوار $MgZn_2$ و $Al_2Mg_3Zn_3$ ، في سبائك $Al-Zn-Mg-Cu$ يكون النحاس والألمنيوم بديلاً للزنك في $MgZn_2$ لتشكيل $Mg(Zn, Cu, Al)_2$.

- **الكروم:** في السبائك التجارية يمكن تقليل قابلية الذوبان إلى الحد الذي يمكن أن تتشكل فيه جسيمات Al_7Cr الأولية من خلال التفاعل البيروتكتيكي عند محتويات كروم أقل من تلك المشار إليها في مخطط الطور الثنائي للكروم والألمنيوم، ونظراً لأن الجسيمات الأولية الخشنة ضارة بالمطيلية وجساءة التحطم والتعب، فإن الحدود العليا للكروم تعتمد على كمية وطبيعة عناصر السبيكة والشوائب الأخرى، في سبائك ($5xxx$) يتشكل الهيكل الشبكي بهيئة مكعب متمركز وجهي (FCC) $Al_{18}Mg_3Cr_2$ أثناء التسخين المسبق للسبيكة، بينما في سبائك ($7xxx$) يتكون $Al_{12}Mg_2Cr$ ، ويساهم الكروم في

زيادة متانة السبائك غير القابلة للمعالجة بالحرارة بينما في منتجات السبائك القابلة للمعالجة بالحرارة يتحكم الكروم في حجم الحبيبات ودرجة إعادة التبلور.

- الزركونيوم: يتفاعل هذا العنصر أيضاً مع الألمنيوم تفاعلاً بيريتكتيكياً، يتنبأ مخطط التوازن بأن الطور المتوازن Al_3Zr هو هيكل شبكي رباعي ذو قاعدة مربعة، لكن الجزيئات الدقيقة القابلة للاستقرار من Al_3Zr هي عبارة عن مكعب يتشكل أثناء التسخين المسبق للسبائك. تحتوي معظم السبائك (7xxx) وبعض السبائك (6xxx) و (5xxx) المطورة منذ الستينيات على كميات صغيرة من الزركونيوم، عادة أقل من 0.15% لتشكيل الجزيئات الدقيقة من Al_3Zr للتحكم في إعادة التبلور.
- الليثيوم: يقلل هذا العنصر من الكثافة ويزيد من معامل المرونة لسبائك الألمنيوم، وفي السبائك الثنائية يتشكل الطور Al_3Li ويتحد (Li) مع الألمنيوم والنحاس في سبائك (Al-Cu-Li) لتشكيل عدد كبير من الأطوار (Al-Cu-Li) ونظراً لتكلفتها العالية مقارنة بعناصر السبائك الأخرى، فهي تستخدم حتى الآن فقط في صناعات الفضاء والتطبيقات العسكرية (Gao,2016).

2-8) آثار العناصر السبائكية في سلوك التآكل للألمنيوم:

يُعدُّ الألمنيوم معدناً قابلاً للتفاعل بالإضافة إلى أنه ديناميكياً حرارياً من خلال موقعه في سلسلة القوة الدافعة الكهربائية (electromotive force series)؛ ومن بين المعادن الإنشائية فإن البريليوم والمغنيزيوم فقط هما الأكثر تفاعلاً منه، وتعود مقاومته الممتازة للتآكل واستخدامه كأحد المعادن الأساسية في التجارة إلى طبقة الأكسيد المتشكلة والمرتبطة بقوة بالسطح.

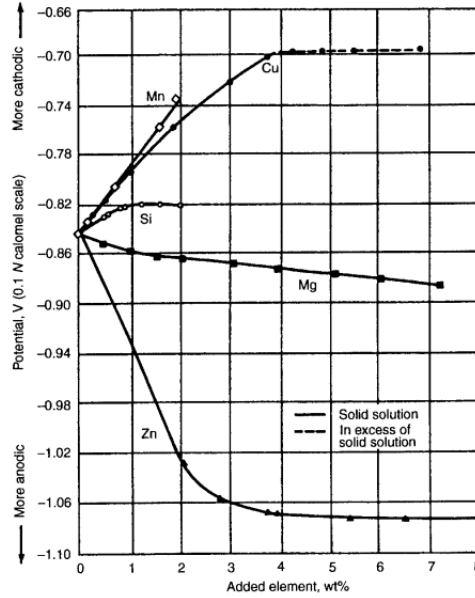
يتشكل الفيلم السطحي الطبيعي في الهواء عند درجة الحرارة المحيطة بسماكة نحو ($50 \text{ \AA} = 5 \text{ nm}$) فقط، وعند تلف هذا الفيلم الرقيق يتم إعادة تشكيله فوراً في معظم البيئات ويستمر في حماية الألمنيوم من

التآكل، ولكن في ظل ظروف معينة وعند إزالة الفيلم أو إتلافه لا يمكن أن يحدث فيه الإصلاح الذاتي وعندها يحدث التآكل.

تعتمد مقاومة التآكل لسبائك الألمنيوم على كل من المتغيرات المعدنية والبيئية. إن المتغيرات المعدنية التي تؤثر على التآكل هي التركيب الكيميائي للخليطة والمعالجة الحرارية (اختيار درجة الحرارة المناسبة) والعمل الميكانيكي. تحدد هذه المتغيرات البنية الميكروية والتي بدورها تحدد حدوث التآكل الموضعي وطريقة هجوم هذا التآكل. تؤثر المتغيرات البيئية الكيميائية والفيزيائية على التآكل. يعتمد التأثير الكيميائي للبيئة على تركيبها ووجود شوائب مثل أيونات المعادن الثقيلة. المتغيرات الفيزيائية هي درجة الحرارة ومقدار الحركة والضغط. إن المتغير الفيزيائي الآخر الذي يمكن أن يسبب تآكل الألمنيوم هو وجود تيارات كهربائية مارة (متأوبة أو مباشرة). نظراً لأن العديد من المتغيرات تؤثر على التآكل، فلا يمكن اعتبار أن استقرار الألمنيوم يعتمد فقط على أساس المنتج أو البيئة المعنية، وتُعد المعرفة التفصيلية بآثار الشوائب وظروف التشغيل وتصميم القطعة والبنية الميكروية للسبائك أمراً ضرورياً، إن الخبرة المكتسبة من تطبيقات الخدمة الناجحة سابقاً هي الأكثر قيمة (Davis, 2001).

السبائك المشغولة (1xxx): إن الألمنيوم النقي (99.00% أو أنقى) أكثر مقاومة للتآكل من أي سبائك أخرى، وسيحدث الذوبان السريع في المحاليل شديدة الحموضة أو القلوية ولكن في مجال الأكسدة الثابت حيث (pH=4-9) يتعرض الألمنيوم فقط لتلطخ السطح بالماء وللتآكل الموضعي، ولا يتحمل الألمنيوم النقي أيّاً من أشكال التآكل الموضعي الأكثر خطورة مثل التآكل ما بين الحبيبات أو التقشير أو التآكل التشققي الإجهادي SCC. إن الحديد والسليكون والنحاس هي العناصر الموجودة بتركيز عالي بالمقارنة مع الشوائب الأخرى، وتشكل الأطوار التالية: Al_6Fe و Al_3Fe و $Al_2Fe_3Si_2$ وكلها مهبطية بالنسبة لحبيبات الألمنيوم، وعندما تكون هذه الأطوار متشكلة عند السطح فإن طبقة الأكسيد فوقها تكون رقيقة أو غير موجودة، تعمل

الخلايا المحلية التي تنتجها هذه الشوائب على تعزيز هجوم النقر على السطح، ويتناسب عدد وحجم النقر مع مساحة الأطوار الثنائية، ليست كل عناصر الشوائب ضارة بمقاومة التآكل لسبائك الألمنيوم من سلسلة (1xxx)، ويمكن للعناصر الضارة أن تقلل من مقاومة بعض أنواع السبائك ولكن ليس لها آثار سيئة في أنواع أخرى. السبائك المشغولة (2xxx) وسبائك الصب (2xx.x)، حيث يكون النحاس هو العنصر الرئيس في تركيب هذه السبائك، وهي أقل مقاومة للتآكل من السبائك الأخرى والتي تحتوي على كميات أقل بكثير من النحاس، هذه السبائك ذات متانة عالية وقابلة للمعالجة بالحرارة، ويعود تاريخها إلى دورالومين الذي تم تطويره في ألمانيا في عام 1919 وتم إنتاجه لاحقاً في الولايات المتحدة كسبيكة 2017، يمكن أن تكون التأثيرات الكهروكيميائية على التآكل أقوى في هذه السبائك منها في السبائك الأخرى بسبب عاملين: تغير أكبر في كمون الاستقطاب (electrode potential) مع اختلافات في كمية النحاس في المحلول الصلب (solid solution) كما في الشكل (2-6) وفي ظل بعض الظروف وجود عدم انتظام في تركيز المحلول الصلب، ومع ذلك فإن المقاومة العامة للتآكل التي تتناقص مع زيادة محتوى النحاس لا تُعزى في المقام الأول إلى الطور الثنائي، إنما يُعزى الانخفاض في مقاومة التآكل العام إلى الخلايا الغلفانية الناتجة عن تكوين أطوار نحاسية دقيقة أو أغشية مترسبة على سطح السبيكة نتيجة للتآكل، مع انتشار التآكل تستبدل أيونات النحاس التي تدخل في البداية في المحلول على السبائك لتشكيل حبيبات مهبطية، يؤدي اختزال أيونات النحاس وزيادة كفاءة تفاعلات الاختزال O_2 و H^+ بوجود النحاس إلى زيادة معدل التآكل.



الشكل (2-6): تأثير النسب المئوية للعناصر السبائكية على الكمون القطبي للألمنيوم في

محلول (53 g/L NaCl+ 3 g/L H₂O₂) عند درجة حرارة (25 °C).

يمكن أن يؤدي استخدام المعالجة الحرارية الجيدة لهذه السبائك إلى تقليل التأثيرات الكهروكيميائية على مقاومة التآكل، ويؤثر كل من معدل التبريد ودرجة الحرارة وزمن التعتيق الاصطناعي على مقاومة التآكل للمنتج النهائي. إن الأطوار الرئيسية المتشكلة في سبائك (2xxx) هي $CuAl_2$ للسبائك التي تحتوي على أقل من (1% Mg) على سبيل المثال (2014 و 2219) و $CuMgAl_2$ لمحتوى مغنيزيوم أعلى من 1% (على سبيل المثال 2034 و 2024) و $CuLiAl_2$ عند وجود الليثيوم (على سبيل المثال 2090) و Mg_2Si للسبائك ذات المحتوى المنخفض من النحاس (على سبيل المثال 2008 و 2117).

السبائك المشغولة (3xxx): تتمتع السبائك المشغولة من سلسلة (3xxx) (الألمنيوم - منغنيز والألمنيوم - المنغنيز - مغنيزيوم) بمقاومة عالية جداً للتآكل. يوجد المنغنيز في محلول الألمنيوم الصلب بشكل جزيئات صغيرة مترسبة، أو بشكل جزيئات أكبر كطور $Al_6(Mn, Fe)$ أو الطور $Al_{12}(Mn, Fe)_3S$. حيث أن هذه المكونات ليست مواقع مهمة لبدء التآكل، لا تتعرض السبائك (3xxx) لأي من أشكال التآكل

الموضعي الخطر، ويُعد التآكل النقري هو النوع الرئيس الذي تعاني منه، تستخدم هذه السبائك على نطاق واسع في معدات الطهي والمعدات الكيميائية والمنتجات المعمارية المتنوعة التي تتطلب مقاومة عالية للتآكل. السبائك المشغولة (4xxx) وسبائك الصب (3xx.x) و(4xx.x): يدخل عنصر السليكون في تركيب الأطوار في السبائك المشغولة (4xxx) وفي سبائك الصب (3xx.x) و(4xx.x). يعتبر السليكون مهبطياً بالنسبة لمحلول الألمنيوم الصلب بعدة مئات من الميلي فولت، ومع ذلك فإن تأثيرات السليكون على مقاومة التآكل لهذه السبائك ضئيلة بسبب انخفاض كثافة تيار التآكل الناتج لأن جزيئات السليكون شديدة الاستقطاب، تتأثر مقاومة التآكل لسبائك الصب (3xx.x) بشكل كبير بمحتوى النحاس والذي يمكن أن يصل إلى 5% في بعض السبائك وبالشوائب الموجودة.

السبائك المشغولة (5xxx) وسبائك الصب (5xx.x): تتمتع السبائك (Al-Mg-Mn) و (Al-Mg-Cr) و (Mg-Cr) وسبائك الصب (5xx.x) بمقاومة عالية للتآكل، وهذا يفسر جزئياً استخدامها في مجموعة متنوعة من منتجات البناء والمعالجة الكيميائية، فضلاً عن التطبيقات التي تتعرض لمياه البحر. إن السبائك التي يوجد فيها المغنيزيوم بكميات تبقى في المحلول الصلب أو تترسب جزئياً كجزيئات Al_8Mg_5 تكون عموماً مقاومة للتآكل مثل الألمنيوم النقي تجارياً وهذه السبائك أيضاً أكثر مقاومة للماء المالح وبعض المحاليل القلوية مثل بكتريونات الصوديوم والأمينات، يمكن أن تكون السبائك المشغولة التي تحتوي على حوالي 3% أو أكثر من المغنيزيوم في ظل ظروف معينة تؤدي إلى ترسيب Al_8Mg_5 بين الحبيبات، عرضةً للتقشير أو SCC في السبائك التي تحتوي على الكروم يوجد هذا العنصر على شكل راسب $Al_{12}Mg_2Cr$ ، ويكون المنغنيز في هذه السبائك على شكل $Al_6(Mn, Fe)$ ولا تؤثر هذه الرواسب والجزيئات سلباً على مقاومة التآكل لهذه السبائك.

السبائك المشغولة (6xxx): تتمتع هذه السبائك بمتانة عالية ومقاومة جيدة جداً للتآكل وقابلة للمعالجة بالحرارة ومكونة من (Al-Mg-Si) مناسبة للغاية في مختلف التطبيقات الإنشائية والبحرية. يعتبر الطور Mg_2Si فريداً من نوعه من حيث أنه مركب أيوني وليس فقط مصعدياً بالنسبة للألمنيوم ولكن أيضاً متفاعل في المحاليل الحمضية، إن إضافات النحاس التي تزيد المتانة في العديد من هذه السبائك تكون محدودة بكميات صغيرة لتقليل تأثيرها على مقاومة التآكل، عند مستويات النحاس التي تزيد عن 0.5% يمكن أن يحدث بعض التآكل بين الحبيبات. عندما تكون محتويات المغنيزيوم والسليكون في السبيكة متوازنة بما يتناسب مع الشكل Mg_2Si يكون التآكل بين الحبيبات طفيفاً في معظم البيئات التجارية، أما إذا كانت السبيكة تحتوي على سليكون أكثر وتحتوي على مستوى عالٍ من الشوائب المهبطية فإنها تزداد القابلية للتآكل بين الحبيبات. تحتوي السبائك المشغولة (7xxx) وسبائك الصب (7xx.x) على إضافات رئيسة من الزنك والمغنيزيوم أو المغنيزيوم بالإضافة إلى النحاس والتي تعطي مستويات مختلفة من المتانة، تتمتع تلك التي تحتوي على النحاس بأعلى متانة وقد تم استخدامها كمادة إنشائية وبشكل أساسي في تطبيقات الطائرات لأكثر من 50 عاماً. تتمتع سبائك السلسلة الخالية من النحاس بالعديد من الخصائص المرغوبة مثل متانة متوسطة إلى عالية وجساءة ممتازة وقابلية تشكيل وتشغيل جيدة وقابلية لحام. كثر استخدام هذه السبائك الخالية من النحاس في السنوات الأخيرة ويشمل الآن تطبيقات السيارات والأعضاء الهيكلية ولوحة الدروع والتطبيقات العسكرية، ومكونات النقل الأخرى. تعتبر السبائك المشغولة (7xxx) وسبائك الصب (7xx.x) بسبب احتوائها على الزنك أنودية بالنسبة إلى السبائك (1xxx) وسبائك الألمنيوم الأخرى، وهي من بين سبائك الألمنيوم الأكثر عرضة للتآكل الإجهادي التشققي SCC، ومع ذلك يمكن تجنب SCC عن طريق اختيار السبائك والمعالجة الحرارية المناسبة ومن خلال مراعاة اعتبارات التصميم والتجميع والتطبيق المناسبة. تعتبر مقاومة التآكل العام لسبائك (7xxx) الخالية من النحاس جيدة حيث تقترب من السبائك المشغولة (3xxx) و(5xxx)

و(6xxx)، وتتمتع السبائك المحتوية على النحاس مثل 7049 7050 7075 7178 بمقاومة أقل للتآكل العام من تلك الموجودة في نفس السلسلة التي لا تحتوي على النحاس. جميع سبائك (7xxx) أكثر مقاومة للتآكل العام من سبائك (2xxx) ولكنها أقل مقاومة من السبائك المشغولة من المجموعات الأخرى. على الرغم من أن وجود النحاس في كل من السبائك المشغولة والمسيبوكة من نوع (Al-Zn-Mg-Cu) يقلل من مقاومة التآكل العام إلا أنه مفيد حيث يقاوم SCC، ويسمح النحاس بترسيب هذه السبائك في درجات حرارة أعلى دون تقليل المتانة وبالتالي يجعل من الممكن تطوير المعالجة الحرارية (T73)، والتي تجمع بين المتانة العالية والمقاومة الممتازة للتآكل (SCC) (Gao,2016).

تأثيرات عناصر السبائك الأخرى:

إضافة إلى العناصر الرئيسة التي تحدد أنظمة السبائك التي تمت مناقشتها يمكن أن تحتوي سبائك الألمنيوم التجارية على عناصر أخرى توفر خصائص معينة، حيث يضاف الرصاص والبيزموت إلى السبائك 2011، 6262 لتحسين خصائص تصنيعها. يُضاف النيكل إلى السبائك المشغولة (2018 و 2218 و 2618) والتي تم تطويرها للعمل في درجات الحرارة المرتفعة، وإلى بعض السبائك المصبوبة (3xx.x) المُستخدمة في المكابس وكتل الأسطوانات وأجزاء المحرك الأخرى المعرضة لدرجات حرارة عالية. تحتوي سبائك الألمنيوم المصبوب مجموعة 850.0 على القصدير، في جميع الحالات تُشكل إضافات السبائك هذه الأطوار الكاثودية بالنسبة للألمنيوم وتقلل من مقاومته للتآكل في الوسط الملحي المائي، ومع ذلك غالباً ما تستخدم هذه السبائك في البيئات التي لا تتعرض فيها للتآكل.

الفصل الثالث: الأغشية الرقيقة

3-1 مقدمة.

3-2 خصائص الأغشية الرقيقة.

3-3 عمليات توضع الأغشية الرقيقة.

3-4 التوضع الفيزيائي للبخر (PVD).

3-5 التوضع الكيميائي للبخر (CVD).

3-6 تطبيقات الأغشية الرقيقة.

3-7 توصيف الأغشية الرقيقة والبنى النانوية.

3-1) مقدمة:

منذ البدء بتحضير الأغشية الرقيقة، سرعان ما وجدت هذه الأغشية تطبيقات صناعية في مجال الديكور والبصريات، ومع تطور تقنية الأغشية الرقيقة المدعومة بتطوير تقنية الخلاء والطاقة الكهربائية، زاد نطاق التطبيقات لتشمل في الوقت الحاضر كل قطاع صناعي تقريباً وذلك لتوفير خواص فيزيائية وكيميائية محددة لسطح المادة. سمحت إمكانية التكيف بخصائص الغشاء من خلال تباين البنية المجهرية وفقاً لبارامترات التوضيع بدخولها من أبسط التطبيقات مثل الطلاءات المقاومة للتآكل إلى التطبيقات الأكثر تقدماً تكنولوجياً مثل الإلكترونيات الدقيقة والطب الحيوي مؤخراً، وعلى الرغم من هذا التقدم المثير للإعجاب إلا أن العلاقة بين جميع خطوات إنتاج الأغشية الرقيقة أي بارامترات التوضيع والتشكل والخصائص ليست دقيقة تماماً. من بين الأسباب الأخرى، أعاق الافتقار إلى تقنيات التوصيف المناسبة لفحص الأغشية ذات الثخانة الأقل من طبقة ذرية واحدة وعدم فهم الفيزياء تطوير نماذج معقدة للتنبؤ الدقيق بخصائص الغشاء، علاوة على ذلك لا تزال هناك بعض الصعوبات المتعلقة بالإنتاج على نطاق واسع والتكلفة العالية نسبياً لتوضيع البنى المتقدمة، وبمجرد التغلب على هذه الحواجز ستصبح تقنية الأغشية الرقيقة أكثر قدرة على المنافسة للتطبيقات التكنولوجية المتقدمة.

كأحد ركائز التقنيات الحديثة المتقدمة، عملت الأغشية الرقيقة والطلاء على توسيع نطاقها لتشمل أنواعاً مختلفة من مجالات البحث الناشئة ولازالت تتطور بسرعة لتلائم متطلبات الأكاديميين والصناعيين. فإن الأغشية الرقيقة والطلاءات التي لا يمكن الاستغناء عنها أبدأ لتطوير العلوم والتكنولوجيا الحديثة ستلعب باستمرار القوة الدافعة الرئيسة للابتكار في الجيل التالي من الحوسبة وتكنولوجيا المعلومات والطاقة الجديدة وعلم الأحياء وعلوم الحياة والأدوية الجديدة، والملاحة الفضائية والطيران، والجيولوجيا وهندسة المحيطات، والعلوم العسكرية ... وغيرها.

3-2) خواص الأغشية الرقيقة:

1- ثخانة الغشاء. 2- الخشونة. 3- الخواص الميكانيكية. 4- الخواص الكهربائية. 5-

الخصائص البصرية. 6- التركيب الكيميائي والبنية.

حظيت الأغشية الرقيقة باهتمام كبير في السنوات الأخيرة لتطبيقاتها في مجالات متنوعة مثل الصناعات الإلكترونية وأنظمة الأسلحة العسكرية وعلوم الفضاء والطاقة الشمسية وغيرها. تستخدم الأغشية الرقيقة كعناصر ضوئية وعناصر عالية التوصيل وعناصر كمبيوتر واسعة الذاكرة وأجهزة الاستشعار وغيرها. تعتمد خصائص الغشاء وبنيته بشكل أساسي على شروط وظروف تحضيره. ساعدت التطبيقات العديدة للأغشية في توسيع الدراسات لتطوير طرائق تحضير الأغشية للحصول على أغشية مميزة.

يمكن تعريف الغشاء الرقيق بأنه طبقة صلبة لها ثخانة تتراوح من عدد قليل من الأنغسترومات إلى حوالي 10 ميكرومتر (Lambourne et al., 1999) علاوة على ذلك يمكن تصنيفها على نطاق واسع وفق ثلاثة أقسام فرعية وفقاً لثخانتها هي فيلم:

1- رقيق جداً (Ultra-thin) تتراوح ثخانتها في المجال (100Å - 50Å).

2- رقيق (Thin) تتراوح ثخانتها في المجال (1000Å - 100Å).

3- سميك نسبياً تكون ثخانتها أكبر من (1000Å).

تلعب الثخانة دوراً مهماً في الأغشية الرقيقة فهي بارامتر مهم تؤثر على الخصائص البصرية والكهربائية والبنوية، ويمكن الحصول على الخصائص المرغوب بها عن طريق اختيار ثخانة محددة وبارامترات توضع مناسبة لمادة معينة (Lin et al., 2014)، للتأكد من أن الطلاءات التي تم إنتاجها من خلال عملية معينة تلبي المتطلبات التكنولوجية المحددة، يتوفر مجال واسع من طرق التوصيف والقياس والاختبار، وتعتمد الخصائص الفيزيائية للغشاء الرقيق بشكل كبير على ثخانتها. لذلك فإن تحديد ثخانة الفيلم ومعدل الترسيب (التوضيح) هو مهمة أساسية في تقنية الأغشية الرقيقة.

بذلت الشركات المصنعة لمعدات تحضير الأغشية الرقيقة جهوداً ناجحة لتلبية متطلبات أنظمة التوضيع المحسّنة والأكثر اقتصادية ولشاشات التحكم ببارامترات توضيع الغشاء. أصبح الفهم المحسن لفيزياء وكيمياء الأغشية والأسطح والواجهات والبنى الدقيقة ممكناً بفضل التقدم الملحوظ في الأجهزة التحليلية خلال العقد الماضي. يؤدي الفهم الأساسي الأفضل للمواد إلى تطبيقات موسعة وتصميمات جديدة للأجهزة التي تتضمن هذه المواد.

من الأمثلة الجيدة على الأهمية الحاسمة لتقنية التوضيع تصنيع أجهزة أشباه الموصلات، وهي صناعة تعتمد كلياً على تكوين أغشية صلبة رقيقة من مجموعة متنوعة من المواد عن طريق التوضيع من الغاز أو البخار أو السائل أو الطور الصلب.

يمكن تعريف الأغشية رياضياً على أنها مادة صلبة متجانسة ثنائية البعد (تمتد في اتجاهين)، عندما تكون الركازة غائبة يسمى الفيلم الصلب رقاقة معدنية (**foil**)، ويتم توضيع الأغشية الرقيقة على الركازة لتحقيق خصائص لا يمكن الوصول إليها. تختلف خواص الأغشية الرقيقة عموماً عن الركائز، قد تكون الأغشية الرقيقة ليست كثيفة بالكامل وثنائية البعد مع عيوب بنيوية مختلفة، وتتأثر بشدة بتأثيرات السطح البيني والسطح. يمكن أن تكون هذه الخصائص الفريدة بسبب ثخانتها القليلة، ويبين الجدول (3-1) خصائص الأغشية الرقيقة مقسمة إلى خمس فئات أساسية ويعطي مثالاً على التطبيقات النموذجية لكل فئة، في كثير من الحالات يتأثر نمو وتحضير الأغشية الرقيقة بخصائص مادة الركازة الأساسية.

الجدول (3-1): خصائص الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها

خاصية الأغشية الرقيقة	تطبيقات نموذجية
ضوئي (بصري)	الطلاءات العاكسة / المضادة للانعكاس، المرشحات، الديكور، الأقراص المضغوطة
مغناطيسي	أقراص الذاكرة (الأقراص الصلبة)
الكهربائية	العوازل والتطبيقات الكهربائية والموصلات وأجهزة أشباه الموصلات والمحركات الكهروضغطية
الحرارية	الطبقات العائقة (الحاجزة) للحرارة
الكيميائية	الحماية ضد الأكسدة أو التآكل، حساسات للغازات
الميكانيكية	الطلاءات الترابيلوجية المقاومة للاهتراء، وعالية الصلابة (القساوة)، الالتصاق،

3-3 عمليات توضع الأغشية الرقيقة:

إن المادة الصلبة تكون في شكل غشاء رقيق عندما تتوضع كطبقة رقيقة على ركازة صلبة عن طريق التكتيف المتحكم فيه للذرات أو الجزيئات أو الأيونات الفردية عبر عمليات فيزيائية أو تفاعلات كيميائية. هناك العشرات من تقنيات التوضع لتشكيل طبقات في مجال ثخانة يتراوح من بضع نانومترات إلى حوالي عشرات الميكرومترات.

تتميز معظم المواد الهندسية (تسمى عادةً المواد Bulk) بخصائص ثابتة مثل المقاومة الكهربائية والسعة الضوئية وما إلى ذلك وبالتالي فإن تطبيقاتها محدودة، وعندما يتم تقليل الثخانة فإن هذه الخصائص تتغير جذرياً بعد حدود معينة ويسمى هذا تأثير الحجم وهذا يضيف مرونة في تصميم الأجهزة لتطبيق معين. تمتلك

الأغشية الرقيقة خصائص جذابة وبالتالي يمكن أن يكون لها تطبيقات متعددة، إن الأجهزة التي تستخدم الأغشية الرقيقة تشغل مساحة أقل ويتطلب تصنيعها مواد أقل وبالتالي فهي غير مكلفة (Ohring, 1992). يجري تصنيف الأغشية الرقيقة بإحدى الطريقتين التاليتين: طريقة التوضيع الفيزيائي للبخر (Physical Vapor Deposition) (PVD) وطريقة التوضيع الكيميائي للبخر (CVD). تعتمد الطريقة الفيزيائية (PVD) على اقتلاع ذرات المادة من المصدر (الهدف) بالتبخّر (Evaporation) أو الرشاشة (Sputtering) (Kennedy et al., 2005)، بينما تعتمد الطريقة الكيميائية (CVD) على حدوث تفاعل كيميائي بين المواد الكيميائية في الطور البخاري. إن العلاقات بين البنية والخواص والمعالجة والأداء هي من السمات الرئيسة لاختيار طريقة تحضير الأغشية الرقيقة.

وتتدرج ضمن طريقة التوضيع الفيزيائي للبخر مايلي:

1- التبخير (Evaporation) ويشمل:

التبخير الحراري ضمن الخلاء التقليدي (Conventional Vacuum Evaporation) (thermal).

التبخير بالحزم الإلكترونية (Electron-Beam Evaporation).

التبخير بليزر نبضي (Pulsed Laser Evaporation).

2- الرشاشة (Sputtering):

الرشاشة بتيار مستمر (DC) (DC Sputtering).

الرشاشة بترددات راديوية (RF) (Radio Frequency (RF) Sputtering).

الرشاشة المغنترونية (Magnetron sputtering).

الرشاشة التفاعلية (Reactive sputtering).

وتتدرج ضمن طريقة التوضيع الكيميائي للبخر (Ohring, 1992) مايلي:

- 1- التوضيع الكيميائي للبخر عند الضغط الجوي ((Atmospheric-Pressure CVD (APCVD)).
- 2- التوضيع الكيميائي للبخر عند الضغط المنخفض ((Low-Pressure CVD (LPCVD)).
- 3- التوضيع الكيميائي للبخر العضوي-المعدني ((Metal-Organic CVD (MOCVD)).
- 4- التوضيع الكيميائي للبخر المعزز بالبلازما ((Plasma-Enhanced CVD (PECVD)).
- 5- توضيع الطبقة الذرية ((Atomic Layer Deposition (ALD)).
- 6- التوضيع الكيميائي للبخر المحرض بالليزر ((Laser-Induced CVD (LCVD)).

أما التقنيات الكيميائية الرطبة (**Wet Chemical Techniques**):

- 1- ترسيب ضمن الحمام الكيميائي ((Chemical Bath Deposition (CBD)).
 - 2- رش الانحلال الحراري (Spray pyrolysis).
 - 3- الطلاء الكهربائي (Electroplating)
 - 4- التقنيات الدوارة المحلول-الهلام (Sol-gel spin-on Techniques) (Jilani et al., 2017) .
- وتشمل عملية التوضيع (Deposition process) مايلي: المادة الهدف أو المصدر (Source) وكيفية النقل (Transport) والتكثيف على الركيزة (Condensation on substrate).

1. تعتمد طبيعة الغشاء الموضع على بارامترات عملية التحضير مثل نوع الركيزة ودرجة حرارة التوضيع والبيئة الغازية ومعدل التوضيع... وغيرها.
2. تنشأ ظروف محيطية مناسبة لنقل المواد من المصدر إلى الوجهة (الركيزة).
3. يتم النقل في عملية PVD بطريقة فيزيائية مثل التبخر أو الصدم.

يلزم في التبخير استخدام درجة حرارة عالية، بينما في الرشاشة يلزم استخدام تيار مستمر (DC)، أوترددات راديوية (RF).

أما في طريقة التوضيع الكيميائي للبَخار (CVD): فإن المصدر يحتوي على المادة ويحصل على أغشية ذات جودة عالية، وبالنسبة للتقنيات الأخرى مثل الطلاء الكهربائي: فإنها تستخدم للحصول على أغشية ذات ثخانة عالية جداً، والعملية سريعة ويكون التحكم في الثخانة أقل.

3-4) التوضيع الفيزيائي للبَخار (PVD):

يشير التوضيع الفيزيائي للبَخار PVD إلى العملية التي يتم فيها تحويل المادة الصلبة المراد توضيعها إلى طور بخاري، يتم نقل الطور البخاري عبر منطقة ذات ضغط منخفض من المصدر إلى الركازة، يتطلب التحسين البنيوي للغشاء هجرة البخار إلى سطح الركيزة وهناك حاجة إلى موازنة معدل الوصول مع هذه الحركة السطحية، مما يتيح الوقت للذرات للوصول إلى مواقع التوازن. يُعد التبخير الفيزيائي من أقدم طرق توضيع الأغشية المعدنية، حيث يتم تسخين الألمنيوم والذهب والمعادن الأخرى إلى درجة التبخير ثم يتكثف ليشكل طبقة رقيقة تغطي سطح الركازة، وتتم جميع عمليات التوضيع في الخلاء أو في الضغط الجوي المُتحكم فيه بشدة.

درجات الخلاء والوحدات موضحة أدناه:

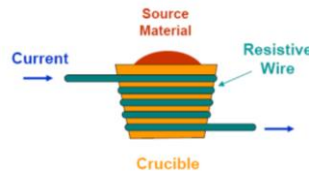
- الخلاء المتوسط (rough vacuum): 1bar- 1mbar.
- الخلاء العالي (high vacuum): $10^{-3} - 10^{-6}$ mbar.
- الخلاء العالي جداً (very high vacuum): $10^{-6} - 10^{-9}$ mbar.
- الخلاء الفائق (ultra-high vacuum): يكون أعلى من 10^{-9} mbar وهو الخلاء الموجود في الفضاء، حيث: $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mm Hg} = 1000 \text{ mbar} = 14.7 \text{ p.s.i}$, $1 \text{ torr} = 1.33 \text{ mbar}$.

3-4-1) التبخير:

في عملية التبخير يتم رفع درجة حرارة المادة المصدر (والتي قد تكون معدناً أو سبيكة أو مركباً) ليتشكل عمود بخار ينتقل في مسارات مستقيمة إلى الركازة، تتكاثف الذرات والجزيئات من الطور البخاري لتشكيل الغشاء الصلب عند وصولها إلى الركازة. يتم امتصاص حرارة التكاثف بواسطة الركازة، ويمكن أن يكون التسخين الموضعي الناتج عن هذه العملية ضخماً، هناك عدة طرق يمكن من خلالها توصيل الحرارة إلى المادة لإحداث التبخير: مثل التسخين التقليدي أو التسخين بالمقاومة الكهربائية أو التسخين بالحرارة الإلكترونية.

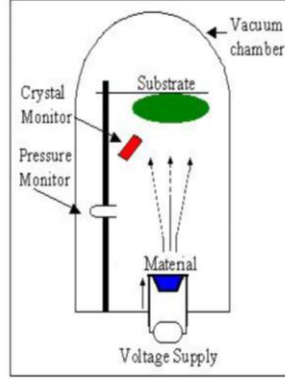
3-4-1-1) التبخير الحراري:

التبخير الحراري هو طريقة شائعة لتوضيع الأغشية الرقيقة، ويتم تبخير مادة المصدر في الخلاء، حيث يساعد الخلاء بزيادة سرعة جزيئات البخار للانتقال مباشرة إلى الجسم المستهدف (الركازة) حيث تتكاثف مرة أخرى إلى الطور الصلب. في حالة التبخير الحراري يتم استخدام وشيعة وبوتقة وهذا واضح من الشكل (3-1)، يمر تيار مستمر عالي الشدة عبر الوشيعة للوصول إلى درجات انصهار عالية للمعادن، حيث يتبخر المعدن ويصل بخاره إلى الركازة في جو من الخلاء العالي (Jilani et al., 2017). يمكن ترسيب المواد ذات درجات الانصهار المنخفضة من خلال هذه التقنية بشكل خاص، ويحدث التبخير في الخلاء وتتم إزالة الأبخرة بالكامل قبل بدء العملية.



الشكل (3-1): مخطط البوتقة

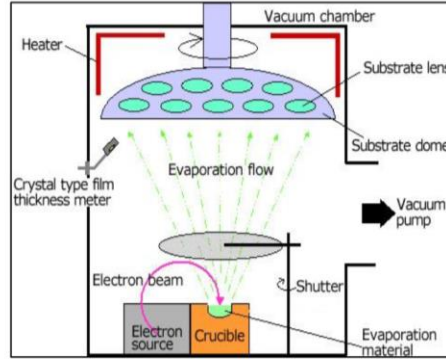
يتم إحداث الخلاء العالي داخل حجرة التبخير الحراري بواسطة مضخة أولية ومضخة انتثارية، وتوضع المادة المراد ترسيبها في البوتقة التي يتم تسخينها باستخدام تيار مستمر، ويبين الشكل (2-3) نظام التبخير الحراري.



الشكل (2-3): مخطط نظام التبخير الحراري.

3-4-1-2) التبخير بالحزمة الإلكترونية (EBE):

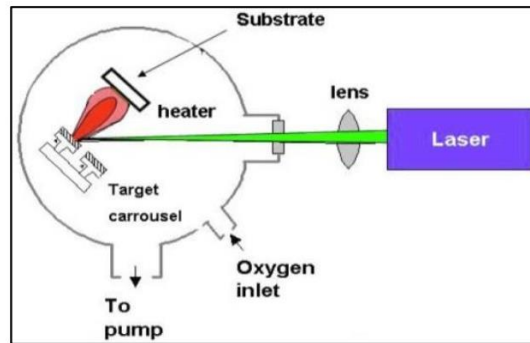
في هذه التقنية يتدفق تيار من الإلكترونات المُسرَّعة عبر حقل كهربائي مطبق عليه كمون يتراوح من 5 إلى 10 كيلو فولت وتتركز على سطح مادة المصدر، وتفقد الإلكترونات طاقتها بسرعة كبيرة عند اصطدامها بالسطح وتتصهر المادة موضعياً وتتبخَّر كما في الشكل (3-3). أي أن السطح يتم تسخينه مباشرة عن طريق الصدم بالإلكترونات، على عكس أنماط التسخين التقليدية، ويسمح التسخين المباشر بتبخير المواد من بوتقات مبردة بالماء وتبريد البوتقات بالماء ضروري لتبخير المواد المقاومة للحرارة ولتجنب تفاعلها مع جدران البوتقة بشكل كامل تقريباً ويسمح هذا بتحضير أغشية عالية النقاء (Goeke, 2014). يمكن تصنيف المدفع الإلكتروني إلى مدفع حراري ومدفع بلازمي، في النوع الأول تتولد الإلكترونات حرارياً من أسلاك أو أقراص معدنية درجة حرارتها مرتفعة، وفي النوع الثاني يتم استخراج الحزمة الإلكترونية من البلازما المحصورة ضمن مساحة صغيرة.



الشكل (3-3): مخطط نظام التبخير بالحزمة الإلكترونية

2-4-3) التوضيع بالليزر النبضي (PLD: Pulsed Laser Deposition):

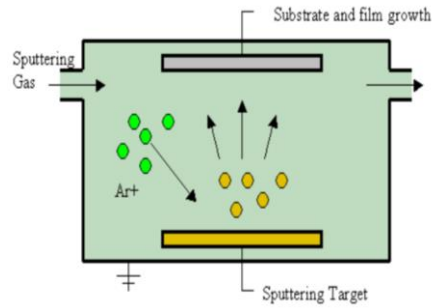
تم استخدام هذه التقنية لأول مرة من قبل سميث وتورنر في عام 1965 لترسيب أغشية رقيقة في حجرة من الخلاء باستخدام ليزر الياقوت النبضي، يتم في هذه التقنية تبخير المادة وإخراجها من سطح الهدف من خلال تسليط شعاع الليزر، وتتشكل الأغشية عن طريق تكثيف المادة المقتلعة من المصدر على الركيزة كما في الشكل (4-3). تُحدد خصائص امتصاص المادة المراد تبخيرها الطول الموجي لليزر الذي سيتم استخدامه، وللحصول على كثافة الطاقة العالية المطلوبة في كثير من الحالات يتم استخدام أشعة الليزر النبضية بشكل عام ويتم تحديد عرض النبضة ومعدل التكرار وشدة النبضة لتطبيقات محددة.



الشكل (4-3): مخطط نظام التوضيع بالليزر النبضي

3-4-3 الرشاشة (Sputtering):

هي عبارة عن اقتلاع ذرات من سطح مادة المصدر عن طريق صدمها بأيونات مسرعة، من هذا التعريف تعتبر هذه العملية عبارة عن عملية حت وينتج عنها بخاراً من مادة القطب السالب (الهدف)، فإنها تُستخدم أيضاً (وبشكل أكثر تكراراً) كطريقة لترسيب الأغشية على غرار التبخر. هناك العديد من الطرق المستخدمة لتوضيع المواد مثل المعادن ومواد السيراميك والبلاستيك على أسطح الركازة وتشكيل أغشية رقيقة، ومن بين هذه العمليات عملية الرشاشة التي أصبحت إحدى أكثر الطرائق استخداماً في صناعة الأغشية الرقيقة، وتُعد من تقنيات التوضيع الفيزيائي. حيث يتم توضيع المواد على الركائز بالقذف أو بالرش أو باستخلاص الذرات من المادة المصدر وإيداعها على الركازة في حجرة الخلاء. تتم عملية الرشاشة عن طريق تحضير الهدف للحصول على أغشية رقيقة منه وتركيبها في حجرة الخلاء، ويتم اقتلاع ذرات من مادة الهدف بصدمها بأيونات غاز خامل في الغالب غاز الأرجون (Ar^+)، وتتحرك هذه الذرات حتى تصل إلى الركازة وتبدأ بالتكاثف على سطحها على شكل غشاء رقيق، مع استقرار المزيد من الذرات تبدأ في الترابط مع بعضها البعض وتشكيل طبقة ذرية مترابطة. يمكن الحصول على طبقة واحدة أو أكثر من هذه الذرات اعتماداً على زمن التوضيع للحصول على الثخانة المطلوبة كما هو موضح في الشكل (3-5).



الشكل (3-5): مخطط نظام التوضيع بالرشاشة

يتم إدخال ذرات الأرجون في حجرة الخلاء بضغط من (1-10 mTorr)، ويتم تطبيق فرق كمون كهربائي بين الهدف والركازة الذي يؤين ذرات الأرجون ويحولها إلى بلازما (وسط غازي يحتوي على أيونات والإلكترونات عند درجة حرارة عالية).

تقنيات التوضيع بطريقة الرشاشة:

3-4-3 (1) الرشاشة بتيار مستمر (DC):

في هذه الطريقة من الضروري أن تتمتع الأيونات الموجبة التي تقتلع الذرات من سطح المادة المصدر بفرصة إعادة الاتحاد مع الإلكترونات لتجنب تراكم الشحنات على السطح، مع هذا النظام DC من الممكن عكس القطبية المعروفة باسم الرشاشة الخلفية وهي مفيدة للغاية لإزالة الطبقات السطحية الرقيقة مثل الأكاسيد المتبقية والتي يمكن أن تؤثر في الخواص الكهربائية والميكانيكية للركازة والغشاء أو تمنع التصاق الغشاء بالركازة (Mitterer et al., 1999).

3-4-3 (2) الرشاشة بترددات راديوية (RF):

يتم تطبيق تردد عادةً (13.36 MHz)، والذي يتم تخصيصه عن قصد لأغراض معينة، لا يمكن استخدام الرشاشة بتيار مستمر لتوضيع الأغشية العازلة لأن سطح الهدف يملك شحنة موجبة، ويُستخدم مصدر الطاقة RF لحل هذه المشكلة حيث يسمح بتوضيع المواد العازلة (Gharavi, 2017).

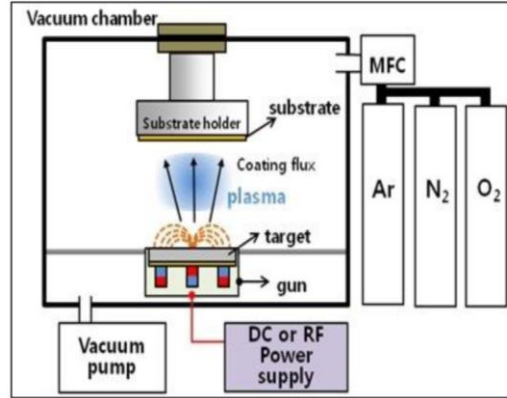
3-4-3 (3) الرشاشة المغنطرونية:

يؤدي تطبيق المجال المغناطيسي في البلازما إلى تحريك الإلكترونات باتجاه خطوط المجال المغناطيسي، وتستخدم هذه الطريقة حقول مغناطيسية لزيادة معدلات التوضيع والسماح بالتوضيع عند ضغط منخفض ودرجة حرارة منخفضة (Oláh et al., 2015). على سبيل المثال سيؤدي تطبيق مغناطيس مستوٍ إلى

تحريك الإلكترونات وفق مسار حلزوني، مما يزيد من معدل الاصطدامات والتأين، لذلك ينتج بهذه التقنية أغشية عالية الجودة عند ضغوط منخفضة.

4-3-4-3 الرششة التفاعلية:

يمكن استخدام الرششة التفاعلية لتوضيع أغشية من مواد مثل الأكاسيد أو النتريدات من خلال استخدام أهداف معدنية نقية، بالإضافة إلى غاز خامل (الأرغون)، وإدخال غازات متفاعلة مثل الأكسجين أو النيتروجين على سبيل المثال إلى حجرة الخلاء كما في الشكل (3-6)، وتتفاعل ذرات مادة الهدف المتناثرة مع الغاز لتشكيل مادة جديدة، أي يمكن تصنيع المركبات عن طريق الرششة التفاعلية، أي صدم الأهداف الأولية أو السباتك بالغازات المتفاعلة بدلاً من استخدام أهداف من النتريدات أو الأكاسيد (Biró et al., 2008).



الشكل (3-6): مخطط نظام الرششة التفاعلية

5-3) التوضيع الكيميائي للبخر (CVD):

يمكن أن يحدث التوضيع أيضاً بسبب تفاعل كيميائي بين بعض المواد المتفاعلة على الركازة، وفي هذه الحالة يتم ضخ الغازات المتفاعلة (precursors) إلى حجرة التفاعل (المفاعل: reactor)، وفي ظل الظروف المناسبة من الضغط ودرجة الحرارة (T,P) يحدث التفاعل على الركازة، يتم توضيع أحد نواتج

التفاعل على الركازة، ومن ثم ضخ المنتجات الثانوية إلى الخارج (Spear, 1982)، وتعد البارامترات الرئيسية عبارة عن بارامترات كيميائية:

1- معدلات التفاعل reaction rates.

2- نقل الغاز gas transport.

3- الانتشار diffusion.

إن العمليات الأساسية في طريقة (CVD) الموضحة بالشكل (7-3) هي:

1- النقل بالانتشار والحرارة للمواد المتفاعلة إلى منطقة التفاعل.

2- تفاعلات في الطور الغازي.

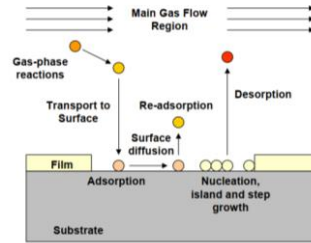
3- نقل المواد المتفاعلة إلى سطح الركازة.

4- الامتصاص الكيميائي والفيزيائي.

5- التفاعلات السطحية التي تؤدي إلى تشكيل الغشاء.

6- طرد المنتجات الثانوية.

7- النقل الحراري والانتشاري للمنتجات الثانوية بعيداً عن منطقة التفاعل.



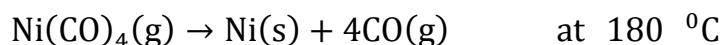
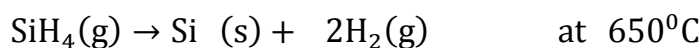
الشكل (7-3): مخطط عمليات (CVD)

3-5-1) اختيار التفاعلات الكيميائية:

يجب أن تكون مادة الهدف بالطور الغازي على سبيل المثال: يُستخدم غاز السيلان (Silane) وصيغته الكيميائية (SiH_4) لتوضيع السليكون، ويجب التنبؤ بالديناميكا الحرارية للتفاعلات الكيميائية لنتج طبقة صلبة. هذا يعني أنه يجب أن تكون هناك ميزة للطاقة لحدوث التفاعل المطلوب، بمعنى آخر يجب أن تتخفض طاقة جيبس الحرة (GFE)، ويمكن ضبط درجة الحرارة والضغط (P,T) لتصبح $\Delta G < 0$ ، بالإضافة إلى طرد المنتجات الثانوية غازية.

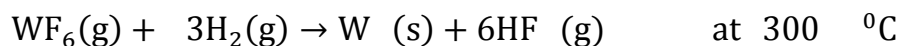
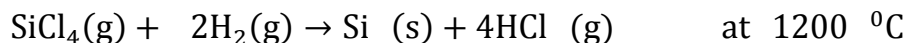
النوع الأول لتفاعلات CVD:

4. الانحلال الحراري: وهو عبارة عن التحلل الحراري للغازات على الركائز الساخنة.



أيضاً يمكن توضيع: Al, Ti, Pb, Mo, Fe, B, Zr, C, Si, SiO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 , BN, Si_3N_4 .

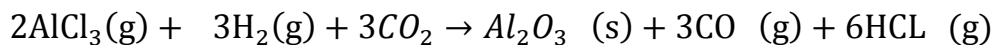
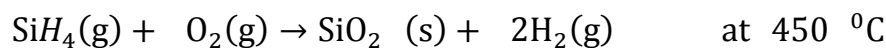
5. الاختزال: استخدام غاز الهيدروجين لاختزال الهاليدات وهاليدات الكربونيل وأوكسي الهاليدات:



أيضاً يمكن توضيع: Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , ZnO.

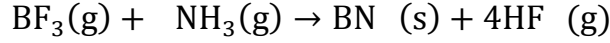
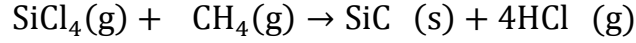
النوع الثاني لتفاعلات CVD:

6. استخدام غاز الأكسجين أو غاز CO_2 لإنتاج الأكاسيد:



أيضاً يمكن توضيع: TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , ZnO.

7. تشكيل المركبات: يمكن تشكيل مجموعة متنوعة من أغشية الكريد والنتريد والبوريد.

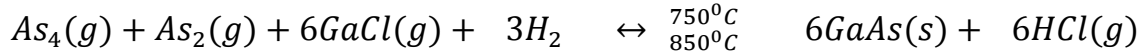


النوع الثالث لتفاعلات CVD:

- يمكن أن يتوضع معدن صلب عند وجود تكافؤين للمعدن عند درجتي حرارة استقرار مختلفة:



8. التحويل العكسي: اعتماداً على درجة الحرارة، يمكن الحصول على الترسيب أو الحث.



نقل الغاز: هو عبارة عن تدفق المواد المتفاعلة عبر حجرة (CVD)، والهدف هو توصيل الغاز بشكل متجانس ومنظم إلى الركازة ويجب تحسين التدفق لتحقيق أقصى معدل توضيع. يمكن أن يكون التدفق جزئياً (انتشار الغاز) أو لزجاً (تدفق سائل). في النظام اللزج: تنتج معدلات التدفق المنخفضة تدفق رقائقي (مرغوب)، وتنتج معدلات التدفق العالية تدفقاً مضطرباً (يتم تجنبه).

الطبقة الحدودية (Boundary Layer): إن معظم التدفق في الحجرة هو عبارة عن تدفق لزج رقائقي، وعليه فإن سرعة الغاز بالقرب من سطح الركازة يجب أن تنتهي إلى الصفر وهذا يخلق طبقة راکدة فوق الركازة، وتعتمد ثخانة هذه الطبقة (δ) على بارامترات الحجرة وسينتشر الغاز على هذه الطبقة بالانتشار.

توضيع الأغشية: يتم تحديد نمو تدفق الغاز فوق طبقة الركازة من خلال معدلات الامتصاص والتفاعل، ومع ذلك في الواقع يتأثر معدل التوضيع بما يلي: المسافة من مدخل الغاز، مواصفات وبارامترات التفاعل، التباين الشعاعي، ولتحسين تجانس الغشاء: نقوم بإمالة الركازة باتجاه تدفق الغاز وزيادة T على طول الركازة.

المزايا: يمكن التوصل إلى معدلات نمو عالية، ويمكن توضيع المواد التي يصعب تبخيرها، قابلية إعادة الإنتاج جيدة، يمكن أن تتم الأغشية بشكل محوري.

السلبيات: درجات حرارة عالية، عمليات معقدة، الغازات السامة.

3-5-2) توضيع البخار كيميائياً عند الضغط الجوي (APCVD):

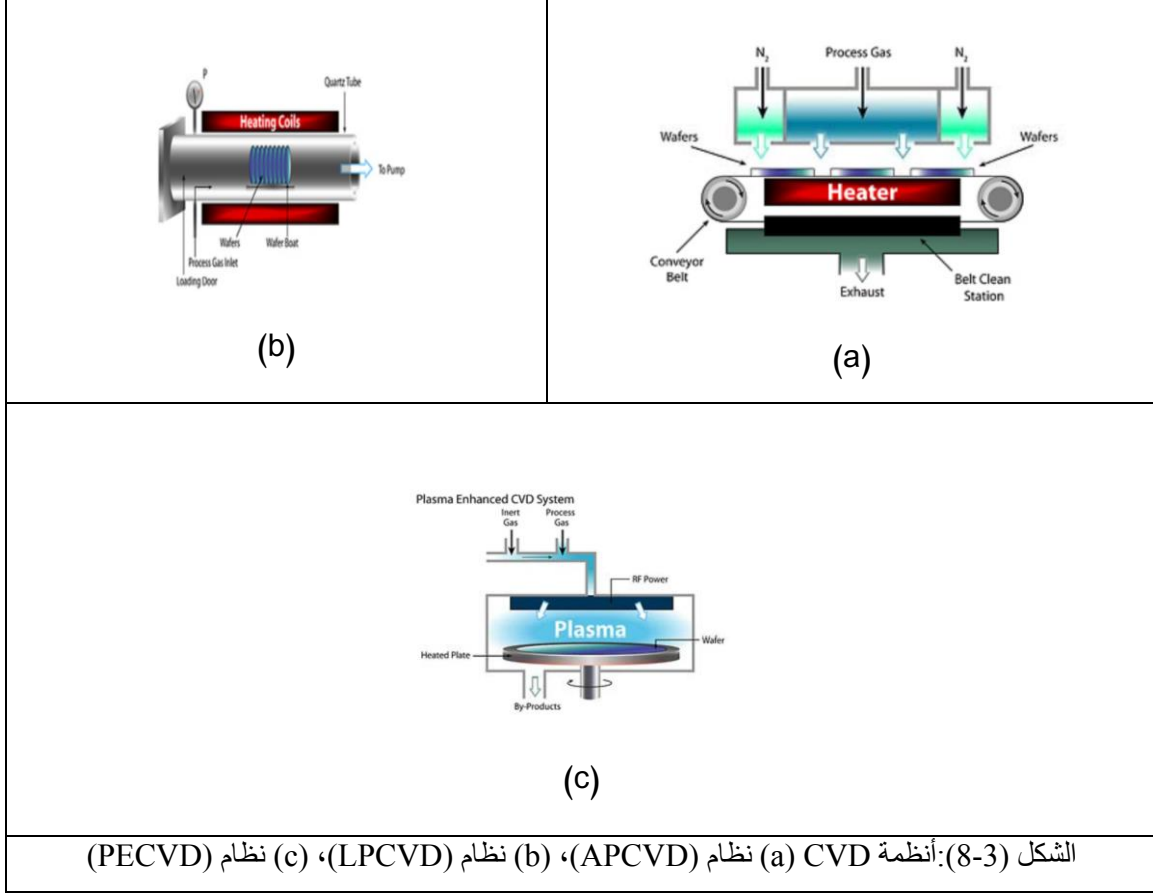
معدل التوضيع مرتفع، التجانس ضعيف، مستوى التلوث مرتفع، درجة الحرارة (250-450 درجة مئوية)، وتسمى عملية الجدار البارد، من المواد التي يتم توضيعها: SiO_2 , Si_3N_4 , Si ، كما في الشكل (3-3-a).

3-5-3) توضيع البخار كيميائياً عند الضغط المنخفض (LPCVD):

يتم التوضيع بضغط منخفض ودرجة حرارة عالية ($575-650^\circ\text{C}$) كما في الشكل (3-3-b)، يكون معدل التوضيع منخفض وتجانس الأغشية عالي والخواص جيدة (Kennedy et al., 2005)، من المواد التي يتم توضيعها بهذه الطريقة: Si , Si_3N_4 , SiO_2 .

3-5-4) التوضيع الكيميائي للبخار المعزز بالبلازما (PECVD):

يسمح التفاعل الكيميائي الأيوني بالتوضيع عند درجة حرارة منخفضة، ويتم توضيع الغشاء عن طريق القذف الأيوني القابل للتحكم به عن طريق تطبيق كمون على الركيزة كما في الشكل (3-3-c)، وتتميز هذه الطريقة بمعدل توضيع أسرع ودرجة حرارة توضيع أقل بالمقارنة مع طريقة CVD الحرارية (Goeke, 2014).



3-6 تطبيقات الأغشية الرقيقة:

امتد استخدام الأغشية الرقيقة إلى العديد من التطبيقات، فقد لعبت تقنيات الأغشية الرقيقة دوراً حيوياً في جعل الحياة أسهل للجميع، فالدور الذي تلعبه الأغشية الرقيقة في حياتنا اليومية لا ينتهي حيث تم إجراء العديد من الابتكارات في طور دراستها (Hagarová et al., 2008)، وحالياً لا يمكننا العثور على أي مجال من مجالاتنا الحياتية بدون استخدام أغشية رقيقة كما هو ظاهر في الشكل (9-3) (Ha Yoo et al., 2008)، وهذه التطبيقات هي:

9. الأغشية الرقيقة المستخدمة لأغراض الزخرفة والديكور.

10. الأغشية الرقيقة المستخدمة في البصريات: وهو عبارة عن طبقة أو عدة طبقات توضع على ركائز

مثل العدسات والمرآيا التي تغير من انعكاسها ونفاذيتها للضوء، أحد هذه الأنواع يعتمد على جعل

المادة غير عاكسة وهذا النوع يستخدم في العدسات، أما النوع الآخر يزيد من نسبة الانعكاس ويستخدم في المرايا والمرشحات.

11. الأغشية الرقيقة الواقية والتي تستخدم للحماية من التآكل والاهتراء (García et al., 2007) مثل طلاء المجوهرات وساعات المعصم والسكاكين بالإضافة إلى الأغشية المستخدمة في الصناعات الغذائية والدوائية والأجهزة الطبية (Choe et al., 2006).

12. الأغشية الرقيقة المستخدمة في الخلايا الشمسية تعد هي الجيل الثاني من الخلايا الشمسية (Persson, 2006)، والتي تعتمد على تصنيع الخلايا الشمسية من طبقات متعددة من مواد

كهروضوئية (تمتص الطاقة الضوئية وتحولها إلى طاقة كهربائية) (Dagamseh et al., 2008)

13. الأغشية الرقيقة في الدارات المتكاملة وهي مصنوعة من مواد موصلة وشبه موصلة وكذلك مواد عازلة، وباستخدام تقنيات مشابهة لتلك المستخدمة في تصنيع الدارات المتكاملة. تستخدم الأغشية الرقيقة في معظم الأجهزة المهمة في الحياة: مثل أجهزة LED للإضاءة وتطبيقات العرض وشاشات البلورات السائلة وأجهزة الاستشعار CMOS لكاميرات الفيديو وغيرها. ويمكن توزيع أغشية موصلة كهربائياً، على سبيل المثال تستخدم الطلاءات المصنوعة من أكسيد القصدير-الإنديوم كأقطاب كهربائية موصلة للكهرباء، كما تم استخدام تقنية الأغشية الرقيقة لإنتاج البطاريات.

14. كما تستخدم الأغشية الرقيقة في صناعة السيارات لتحقيق توفير اقتصادي وبيئي، ويتم التوصل لذلك من خلال تقليل وزن عناصر الآلات المستخدمة وزيادة عمرها التشغيلي.

15. إن التطور السريع في مجال الحاسوب أدى إلى الحاجة إلى مواد ذات سعة تخزين عالية مما زاد الاهتمام بدراسة الخواص المغناطيسية للأغشية الرقيقة، وأدى البحث في الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة إلى تصنيع أجهزة الكشف التي تعمل بالأشعة تحت الحمراء

(Muhammad et al., 2011). يجري البحث عن مواد خفيفة الوزن ومقاومة للتآكل والاهتراء

لاستخدامها في مجال الفضاء.



الشكل (3-9): تطبيقات الأغشية الرقيقة

3-7) توصيف الأغشية الرقيقة:

يتم توصيف الأغشية الرقيقة باستخدام التقنيات والأجهزة الآتية:

3-7-1) المجهر الإلكتروني الماسح (SEM: Scanning Electron Microscopy):

وهو نوع من المجاهر الإلكترونية التي تنتج صوراً بمسح السطح بحزمة مركزة من الإلكترونات. تتفاعل الإلكترونات مع الذرات في سطح العينة وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات عن طبوغرافيا السطح وتكوين العينة (Hashim, 2016). يتم مسح الحزمة الإلكترونية ودمج موضع الحزمة مع شدة الإشارة المكتشفة لإنتاج الصورة كما في الشكل (3-10). في المجهر SEM الأكثر شيوعاً يتم الكشف عن الإلكترونات الثانوية (Secondary electrons) المنبعثة من الذرات التي تثيرها الحزمة الإلكترونية باستخدام كاشف الإلكترونات الثانوية والتي تكون طاقتها نحو (50 eV) وأقل، ويعتمد عدد الإلكترونات الثانوية التي يمكن الكشف عنها وبالتالي شدة الإشارة على تضاريس العينة، ويمكن أيضاً أن تكون الإلكترونات الأولية متبعثرة خلفياً عن السطح (Backscattered electrons) وتتمتع هذه الإلكترونات بطاقة حوالي (80%) أو أكثر من طاقة حزمة الإلكترونات الأولية الأصلية (Berhanu, 2018).

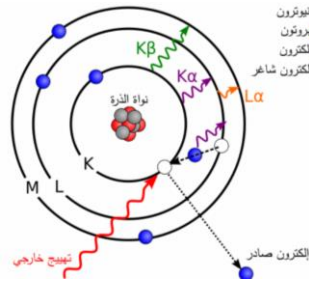


الشكل (3-10): المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

3-7-2) تقنية مطيافية تبعثر الطاقة للأشعة السينية (EDX):

هي تقنية تحليلية تُستخدم من أجل تحليل التركيب الكيميائي للعينات، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على الأشعة السينية التي تنتج عن التأثير المتبادل بين الحزمة الإلكترونية وذرات سطح العينة، وهذه الأشعة مميزة للعناصر في سطح العينة وبذلك يمكن معرفة التركيب العنصري للسطح. بتعبير آخر، بما أن لكل عنصر بنيته الذرية المميزة، فإن له مجموعة قمع طاقة مميزة في طيف الأشعة السينية (Egerton, 2005).

يؤدي تهيج الذرات في سطح العينة عند قذفها بحزمة إلكترونية إلى إصدار إلكترونات من المدارات الذرية الداخلية. عندما تهبط الإلكترونات من المدارات الذرية الأعلى إلى الأخفض، فإنها تصدر بذلك أشعة سينية لها طاقة موافقة لفرق الطاقة بين تلك المدارات الذرية، وهذا الفرق في الطاقة هو مميز لكل عنصر كيميائي، ولكل عنصر هناك عدد من الانتقالات المسموحة بين المدارات الذرية، وتوصف هذه الانتقالات بأنها انتقالات كمومية، ويرمز لها بـ $K\alpha$ و $K\beta$ و $L\alpha$ وهي ظاهرة بالشكل (3-11).



الشكل (3-11): توليد الأشعة السينية.

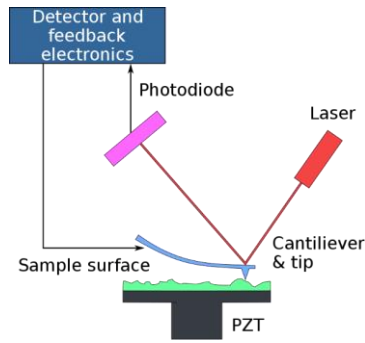
3-7-3) تقنية مجهر القوى الذرية (AFM): Atomic Force Microscope

يستخدم مجهر القوة الذرية AFM لدراسة تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكروية كما في الشكل (3-12-a). يتكون المجهر AFM من ذراع cantilever في نهايته مجس probe مكون من رأس حاد يعرف بالإبرة tip. يستخدم لمسح سطح العينة. يصنع الذراع من مادة السليكون أو نتريد السليكون يكون

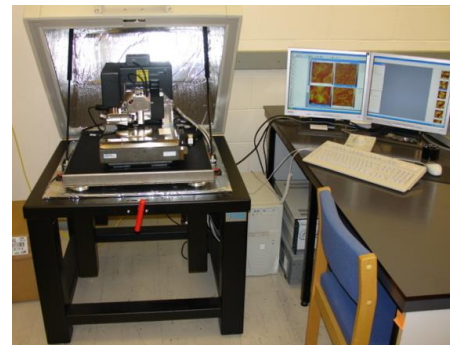
نصف قطر الإبرة في حدود بضعة نانومترات، عندما تقترب الإبرة من سطح العينة تتولد قوة بين الإبرة وسطح العينة تؤدي هذه القوة إلى انحراف في الذراع كما في الشكل (b-12-3)

تقوم الأبرة بالمرور على السطح المراد مسحه، تُثبت هذه الإبرة إلى حامل أفقي بينما تكون هي نفسها عمودية على هذا الحامل وعلى السطح المراد مسحه، ثم يتم إسقاط شعاع ليزري على الحامل والذي يرتفع وينخفض مع ارتفاع وانخفاض الإبرة وبالتالي مع تنوع تضاريس السطح من ارتفاع وانخفاض يتم التقاط منعكس الشعاع الليزري على الحامل من قبل المستقبل وبالتالي يتم تحديد تضاريس السطح المسوح تبعاً لحركة منعكس الشعاع الليزري (Binnig et al., 1986).

يقاس انحراف الذراع بواسطة انحراف شعاع ليزر عن مرآة مثبتة على الذراع، ويرصد شعاع الليزر المنعكس على مصفوفة خطية من الديودات الضوئية (Photodiodes)، ويتم تثبيت العينة على قاعدة من مادة كهروانضغاطية تحرك العينة في الاتجاه Z للحفاظ على قيمة ثابتة للقوة المتبادلة بين الإبرة وسطح العينة وكذلك تحريك العينة وفق البعدين (X,Y)، وفي النهاية تنتج صورة تمثل طبوغرافيا سطح العينة (Kyeyune, 2017).



(b)



(a)

الشكل (12-3): المجهر AFM (a) جهاز AFM، (b) مكونات جهاز AFM.

3-7-4) تقنيات قياس مقاومة التآكل (Corrosion Resistance):

3-7-4-1) تقنية الجهد الديناميكي (Dynamic Voltammetry):

تُعدُّ الطرق الكهروكيميائية لتقدير معدلات التآكل طرقاً حديثة نسبياً، وتعتمد على استخدام قانون فاراداي الذي يعبر عن معدل انتقال الأيونات والإلكترونات، ويرتبط معدل التآكل للمعادن والسبائك بتيار التآكل؛ أي معدل ذوبان ذرات المعدن أو سريانها من خلال ما قد يتكون على السطح من مواد صلبة، ولذلك فإن فاعلية هذه الطبقة في تسهيل مرور الإلكترونات أو عرقلتها لإتمام التفاعلين المصعدي والمهبطي تؤدي بالضرورة إلى تغيير في معدلات التآكل، وترتبط الكتلة الذائبة من معدن ما بتيار التآكل، وتعطى سرعة أو معدل التآكل (C_R) بالعلاقة التالية مقدرة بوحدة (cm/s) (3-1):

$$C_R = \frac{M \cdot i_{corr} \cdot t}{F \cdot d \cdot n} \rightarrow C_R$$
$$= f(I) \quad (1)$$

- 3)

حيث M: الوزن الجزيئي (g/mol)، i_{corr} : كثافة تيار التآكل (A/cm^2)، t: الزمن (s)، F: ثابت فاراداي (96500 C/mol)، d: الكثافة (g/cm^3)، n: عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل الناتج. بتحويل الثواني إلى أعوام والسنتيمتر إلى ميليمتر نحصل على C_R مقدر بوحدة (mm/y) كما في المعادلة (3-2):

$$C_R = \frac{K \cdot I \cdot E_w}{d \cdot A} \quad (2 - 3)$$

$$K = \frac{10 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365}{96500} \approx 3272 \quad \text{حيث } K:$$

حيث $\frac{I}{A}$: كثافة تيار التآكل مقدرة بوحدة (A/cm^2) - E_w : الوزن المكافئ ويساوي (M/n) - $K=3272$ عند

قياس سرعة التآكل بوحدة (mm/year) وتختلف قيمته مع تغيير الواحدات (Bardal, 2004).

3-7-4-2) طريقة مقاومة الاستقطاب الخطي (Linear Polarization Resistance):

وهي إحدى الطرق الكهروكيميائية في تقدير معدلات التآكل، وهي طريقة سريعة سهلة الاستخدام في وجود أنظمة الحاسب المتطورة، ويتم حساب كثافة تيار التآكل من خلال مسح للكمون مع التيار للعينة المراد تقدير معدل تآكلها (Bardal, 2004)، ويتم رسم التيار الناتج مقابل الكمون كما في الشكل (3-13) فيكون ميل المستقيم هو عبارة عن مقاومة الاستقطاب الخطية حسب المعادلة (3-3):

$$\frac{\Delta E_{\text{applied}}}{\Delta I_{\text{applied}}} = R_P = \left\{ \frac{1}{2.3 \cdot i_{\text{corr}}} \right\} \left\{ \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right\} \quad (3-3)$$

حيث:

$\Delta E_{\text{applied}}$ فرق الكمون المطبق بوحدة (V)

$\Delta I_{\text{applied}}$ فرق التيار المطبق بوحدة (A/cm^2)

i_{corr} كثافة تيار التآكل بوحدة (A/cm^2)

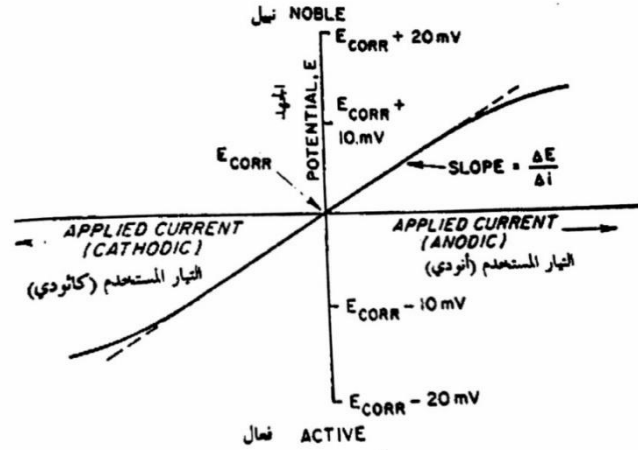
β_a : ثابت تافل المصعدي مقدر بوحدة $V - \beta_c$: ثابت تافل المهبطي مقدر بوحدة V ، يبين الشكل

(3-14) كيفية حسابهما من منحنيات الاستقطاب، وبترتيب العلاقة السابقة ينتج الشكل النهائي الآتي (3-3)

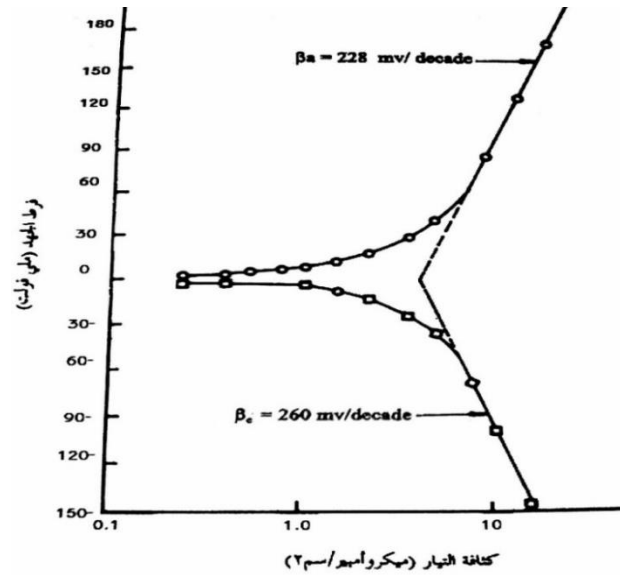
(4):

$$i_{\text{corr}} = \left\{ \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \right\} \cdot \frac{\Delta I_{\text{applied}}}{\Delta E_{\text{applied}}} \quad (4-3)$$

وبعد معرفة كثافة تيار التآكل يتم تعويضه بعلاقة C_R ، للحصول على سرعة التآكل.



الشكل (3-13): تابعة كمون الاستقطاب للتيار.

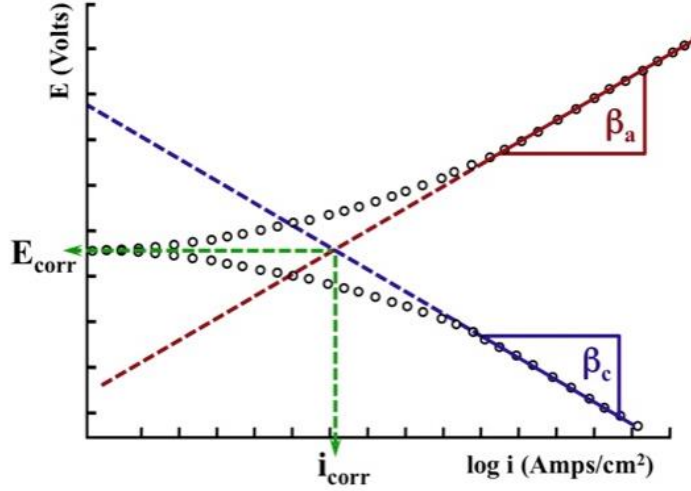


الشكل (3-14): ثابتا تافل (β_c , β_a).

3-4-7-3 طريقة استقراء تافل (Tafel Extrapolation Method):

يمكن الاطلاع على شرح للبارامترات الكهروكيميائية المميزة في طريقة تافل في المرجع (Frankel, 2016). ويبين الشكل (3-15) منحنى الاستقطاب وملاءمة ذلك المنحنى باستخدام طريقة تافل، ويعبر المحور X عن كمون التآكل (E_{corr}) والمحور Y عن كثافة تيار التآكل (i_{corr}) في مقياس لوغاريتمي حيث تتقاطع خطوط تافل في نقطة إحداثياتها (E_{corr}, i_{corr}) تدل i_{corr} كثافة تيار التآكل عدل سرعة التآكل

للعينة و E_{corr} كمون التآكل للعينة على ميل العينة للتآكل. تتناسب كثافة تيار التآكل المأخوذة من منحنيات الاستقطاب مع سرعة التآكل وبتعويضها في علاقة C_R يُحصل على سرعة التآكل (Ciucci et al., 2015).



الشكل (3-15): منحنى الاستقطاب وثابتا تافل.

3-4-4-7 تقنيّة الممانعة الكهروكيميائية (Electrochemical Impedance Spectroscopy:)

(EIS): يتم في هذه التقنية تحريض النظام من خلال تطبيق تيار متناوب صغير ضمن مجال من الترددات، ويتم تسجيل استجابة التيار الكهربائي المعتمدة على التردد للنظام. يعبر عن الممانعة المقاسة بعدد عقدي مع معامل و إزاحة الطور بين الكمون المطبق و تيار الاستجابة (Song et al., 2013). يصف قانون أوم التناسب بين الكمون الكهربائي المطبق U والتيار المار I ، مع المقاومة R كونها ثابت التناسب كما في المعادلة

$$I = \frac{1}{R} U \quad (5-3) \quad (5-)$$

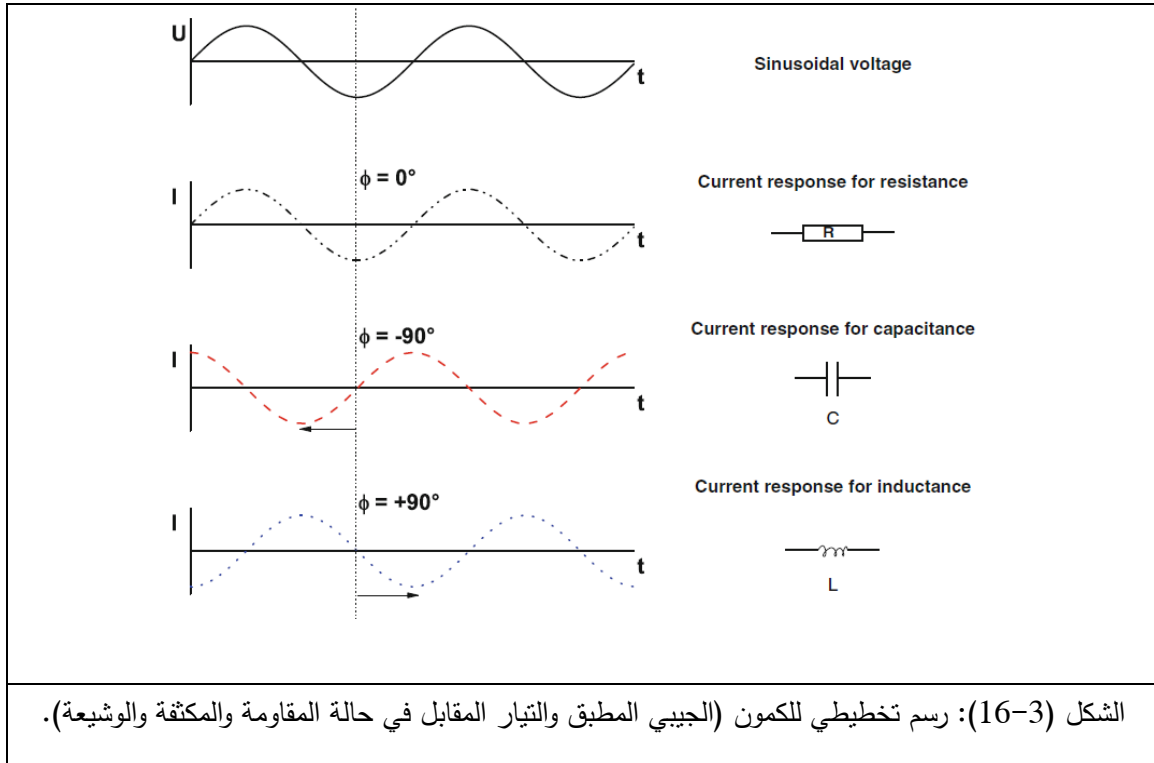
3)

إذا تم تطبيق كمون جيبي بتردد معين f يكون للتيار المتناوب المقابل سعة وإزاحة طور معينة تسمى المقاومة في هذه الحالة بالممانعة Z كما في المعادلة (3-6):

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} \quad (6 - 3)$$

حيث: $\omega = 2\pi f$

إذا كانت الدارة الكهربائية مكونة فقط من مقاومة، فإن إزاحة الطور بين الكمون المطبق والتيار تكون صفراً. ومع ذلك فإن استبدال المقاومة بمكثفة أو وشيعة يسبب إزاحة طورية كما هو موضح في الشكل (3-16). يمكن وصف معظم الأنظمة الكهروكيميائية في تقنية EIS بتقريب أولي عبارة عن دائرة مكافئة مكونة من مكثفات ومقاومات ووشيعة، وتسمى بالدائرة المكافئة أو دائرة راندل Randles الموضحة في الشكل (3-17) وهي الدارة الأكثر استخداماً.

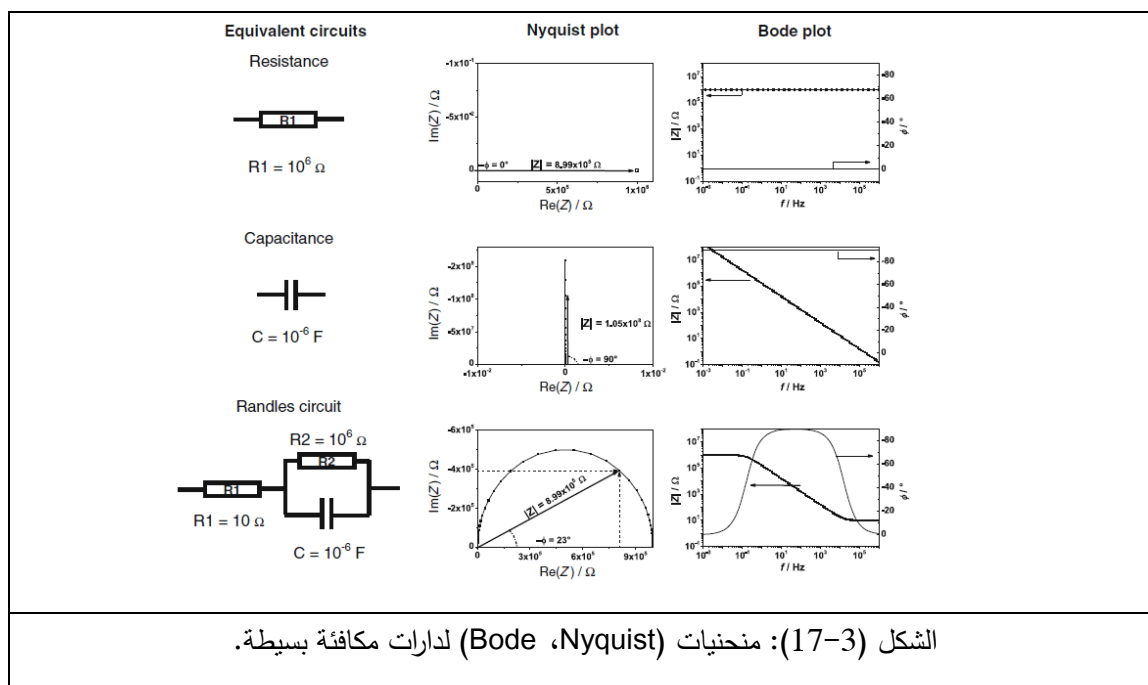


$$U(t) = U_0 e^{i\omega t} \quad \text{حيث: (3-7)}$$

$$I(t) = I_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (8 - 3)$$

$$Z = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t - \phi)}} = |Z|e^{i\phi} = |Z|[\cos \phi + i \sin \phi] \quad (9 - 3)$$

لتحليل قياسات الممانعة المعقدة وتفسيرها، لابد من فهم الوصف التخطيطي للطيف الناتج. يوجد منحنيان، هما: منحني Nyquist ومنحني Bode الموضحان في الشكل (17-3) لعناصر الدارة البسيطة. في مخطط Nyquist يتم رسم الجزء الحقيقي من الممانعة $Re(Z)$ كمحور أفقي والجزء التخيلي $Im(Z)$ كمحور شاقولي في نظام الإحداثيات الديكارتية، ويبين مخطط Bode العلاقة بين الممانعة وزاوية الطور بدلالة التردد.



من المعروف أن تقنية EIS فعالة لدراسة السلوك التآكلي للأغشية الصلبة، وهي تقنية تحليلية مفيدة تقدم لنا كمية كبيرة من المعلومات حول تفاعلات التآكل وانتقال الكتلة وتوصيف انتقال الشحنة الكهربائية في المواد ضمن المحاليل. يعكس طيف الممانعة السلوك العازل وتفاعلات الأكسدة والإرجاع وانتقال الكتلة التي تحدد الخواص الكهربائية والكيميائية لوسط التآكل ومواد الإلكترود. تعطي أطياف EIS تفاصيل عن خصائص التآكل الفيزيائي والكهروكيميائي للسطح البيني ركازة/غشاء (Zhu et al., 2010)

الجزء العملي

الفصل الرابع: المنظومة المُستعملة وتحضير العينات.

الفصل الخامس: توضع أغشية رقيقة من مادة سداسي ميثيل ديسيلوكسان (HMDSO) باستخدام تقنية التوضع الكيميائي للبخر المُعزز بالبلازما (PECVD) عند شروط توضع مختلفة.

5-1) دراسة القساوة الميكروية وسلوك التآكل للأغشية الرقيقة المُحضرة من (HMDSO) في الشرط الأول (بدون وجود الأكسجين) داخل حجرة التوضع.

5-2) دراسة القساوة الميكروية وسلوك التآكل للأغشية الرقيقة المُحضرة من (HMDSO) في الشرط الثاني (مع وجود الأكسجين) داخل حجرة التوضع.

الفصل السادس: الاستنتاجات والتوصيات.

الفصل الرابع:

المنظومة المُستعملة وتحضير العينات

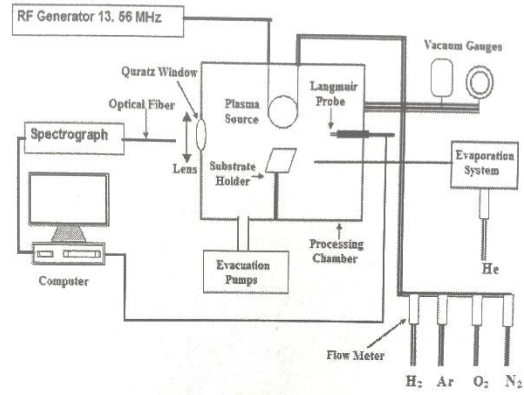
- 4-1) المنظومة المُستعملة لتوضيع الأغشية الرقيقة.
- 4-2) التركيب الكيميائي للركائز المُستخدمة في هذا البحث.
- 4-3) الأجهزة المُستعملة لتوصيف الأغشية الرقيقة.
- 4-4) تحضير العينات.

4-1) المنظومة المُستعملة لتوضيع الأغشية الرقيقة:

جرى استخدام تقنية التوضيع الكيميائي للبخر المعزز بالبلازما PECVD حيث تستعمل البلازما لتحسين سرعة التفاعلات الكيميائية للمواد المراد توضيعها بهذه التقنية. تتميز هذه الطريقة بأنها تمكن من إجراء التوضيع عند درجات حرارة منخفضة نسبياً قد تصل إلى درجة حرارة الغرفة، ويبين الشكل (4-1-a) مخطط كتلي تمثيلي للبنية التجريبية المستخدمة من أجل عملية التوضيع وتشخيص البلازما، وتظهر منظومة التوضيع المُستعملة في الشكل (4-1-b) والموجودة في قسم الفيزياء في هيئة الطاقة الذرية.



b



a

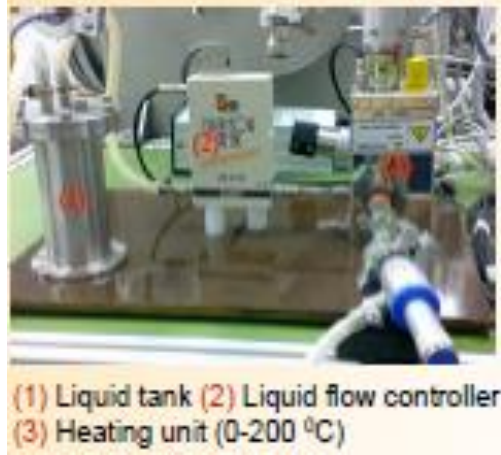
الشكل (4-1): a: مخطط كتلي تمثيلي للمنظومة المُستعملة.

b: المنظومة المُستعملة (PECVD).

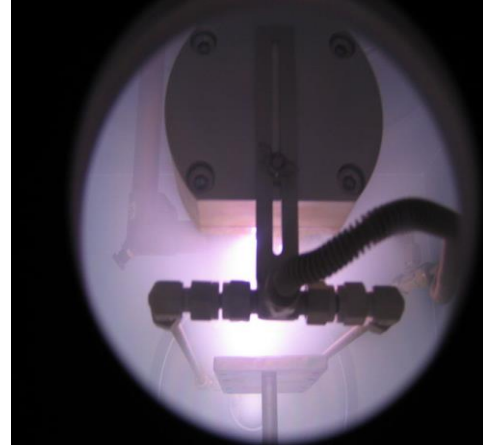
يتألف المنبع HCD-L 300 من أنبوبين متحورين بطول 30 cm، حيث الأنبوب الداخلي هو المهبط المجوف ويُشكل الأنبوب الخارجي المصعد، وكلا الأنبوبين مزودين بثقوب متحورة ومتراصة مع بعضها منتجةً 30 نفثاً بلازمية (plasma jet) الشكل (4-2-a). تطبق الاستطاعة الراديوية (300 W كحد أعظمي) عند التردد 13.56 MHz على المهبط (Saloum et al., 2018).

يتم تفريغ حجرة العمليات ذات الأبعاد (50X50X50 cm³)، وذلك قبل إجراء عملية التوضيع إلى ضغط أولي يساوي $P=10^{-5}$ mbar باستخدام مضخة أولية (Alcatel 2063 C2) ومضخة دوارة Root (Alcatel RSV 301B). يتكون نظام تبخير مادة سداسي ميثيل ديسلوكسان HMDSO من مقياس تدفق سائل كتلي (Lintec-L-M-2100A) ومبخر (Lintec-VU 410) مسخن إلى الدرجة 70°C، يبين الشكل

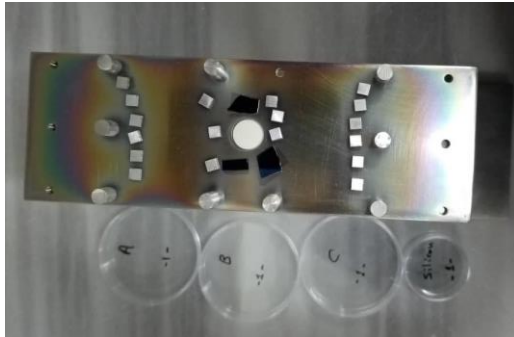
(b-2-4) منظومة التبخير المستخدمة. يُحمل بخار HMDSO إلى حجرة البلازما بغاز الهليوم، وذلك من خلال أنبوب مسخن إلى الدرجة 50°C . استخدمت غازات تجارية من الأرجون والهليوم بنقاوة (99.99 %) ومادة HMDSO من شركة Sigma-Aldrich وبنقاوة 98%. تم وضع الركائز على حامل ركازة كما في الشكل (d-C-2-4).



(b)



(a)



(d)



(c)

الشكل (2-4) منظومة التبخير وشكل العينات: a: نفاثات البلازما. b: منظومة التبخير المستخدمة. c, d: العينات على حامل الركازة.

2-4 التركيب الكيميائي للركائز المستخدمة في هذا البحث:

- السليكون وحيد البلورة (Si100):

تم تجهيز ركائز بأبعاد (4.5x4x0.9 cm) من أجل اختبار التحليل الطيفي، وبعد إجراء الاختبار باستعمال جهاز التحليل الطيفي (Spectro) الموجود في جامعة البعث والواضح في الشكل (3-4)، توصلنا إلى التركيب الكيميائي للركائز.



الشكل (3-4): جهاز التحليل الطيفي (SPECTRO).

- **خليطة الألمنيوم (AI-2024)** ونسب العناصر الكيميائية المكونة لها واضحة في الجدول (1-4).

الجدول (4-1): التركيب الكيميائي للركائز (AI-2024)

Sp. No.	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Pb (%)	Sn (%)
A	0.205	0.258	4.033	0.5240	1.320	0.0476	0.0064	0.0321	0.0013	0.0052
Sp. No.	Ti (%)	Ag (%)	Be (%)	Bi (%)	Co (%)	P (%)	Sb (%)	V (%)	Al (%)	
A	0.0224	0.0010	0.0001	<0.0010	<0.0010	0.0038	0.0040	0.0045	93.50	

وتبين من خلال التحليل الطيفي أن الخليطة تحتوي على العناصر التالية (Al, Cu, Mg) كما في الجدول (1-4)، ويُلاحظ أن النحاس هو العنصر الخلائطي الرئيس ونسبته تقريباً 4.033% والألمنيوم ونسبته 93.5%، والمغنيزيوم ونسبته 1.32%. لدى الرجوع إلى المواصفات العالمية النازمة لمثل هذه الخلطات المعدنية، وُجد أن هذه الخليطة توافق الخليطة ذات الرمز AI-2024 وفقاً للمنظمة الدولية للمواصفات والمقاييس (ISO).

- **خليطة الألمنيوم (AI-7075)** ونسب العناصر الكيميائية المكونة لها واضحة في الجدول (2-4).

الجدول (2-4): التركيب الكيميائي للركائز (AI-7075).

Sp. No.	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Pb (%)	Sn (%)
B	1.189	1.366	1.316	0.0070	2.014	5.13	0.0052	0.2208	<0.001	0.0048
Sp. No.	Ti (%)	Ag (%)	Be (%)	Bi (%)	Co (%)	P (%)	Sb (%)	V (%)	Al (%)	
B	0.0450	0.0016	0.0001	<0.0010	<0.0010	0.0027	0.0043	0.0115	90.60	

وتبين من خلال التحليل الطيفي أن خليطة الألمنيوم تحتوي على العناصر التالية (Al, Zn, Mg, Cu) كما في الجدول (2-4) ويلاحظ أن الزنك هو العنصر الخلائطي الرئيس ونسبته تقريباً 5.13 % والألمنيوم ونسبته تقريباً 91 %، والمغنيزيوم ونسبته تقريباً 2% والنحاس ونسبته 1.3%، ووفقاً للمنظمة الدولية للمواصفات والمقاييس (ISO) نجد أنها توافق الخليطة ذي الرمز (Al-7075).

- **خليطة المغنيزيوم (AZ80 Mg alloy):** وجدنا أن النتائج التي حصلنا عليها من التحليل الطيفي غير منطقية لأنه لا يوجد عينة عيارية للمغنيزيوم، لذلك تم اعتماد النسب الكيميائية للعناصر المكونة للخليطة (AZ80 Mg alloy) من الشركة المصنعة وتتكون هذه الخليطة من العناصر الكيميائية والواضحة في الجدول (3-4).

الجدول (3-4): التركيب الكيميائي لركائز المغنيزيوم

Element	Content (%)
Magnesium, Mg	91
Aluminum, Al	7.80 - 9.20
Zinc, Zn	0.20 - 0.80
Manganese, Mn	0.12
Silicon, Si	0.10
Copper, Cu	0.050
Iron, Fe	0.0050
Nickel, Ni	0.0050

ووفقاً للمواصفة الأمريكية للمواد الهندسية والاختبارات (ASTM) تبين أن خليطة المغنيزيوم توافق الخليطة ذي الرمز (AZ80 Mg alloy).

3-4 الأجهزة المستعملة لتوصيف الأغشية الرقيقة:

1-3-4 جهاز قياس القساوة الميكروية (Microhardness):

استخدم جهاز القساوة الميكروية نوع (Galileo) مع رأس انغماس فيكرز وهو هرم ألماسي بزاوية (136^0) وعند قوة تحميل 25 g مع زمن انغماس ثابت 15 ثانية موجود في كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية بجامعة دمشق وذلك لقياس القساوة الميكروية للأغشية الرقيقة وهو واضح في الشكل (4-4).



الشكل (4-4): جهاز القساوة الميكروية

جرى حساب قساوة فيكرز باستخدام المعادلة رقم (1-4) مع إدخال قيمة حمل الانغماس P مقدر بوحدة (Kgf) و d هو المتوسط الحسابي للقطرين d_1 و d_2 مقدر بوحدة (mm):

$$VDH = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (1 - 4)$$

4-3-2) جهاز اختبار التآكل الكهروكيميائي (Electrochemical Corrosion):

أُستخدم جهاز التآكل الكهروكيميائي (iviumstat) الموجود في جامعة دمشق - كلية العلوم، وبتقنية الكمون الديناميكي (طريقة استقراء تافل) لتقييم أداء التآكل للأغشية المُحضرة. يُعد الجهاز عبارة عن خلية ثلاثية الأقطاب بسعة 50 mm مع قطب عامل (Work Electrode) وهو عينة الاختبار وقطب كالوميل مشبع (SCE) كقطب مرجعي (Reference Electrode) والبلاتين كقطب مساعد (Counter Electrode)، وهذه الخلية موصولة مع جهاز التآكل الكهروكيميائي والذي بدوره مرتبط مع الكمبيوتر كما هو مبين في الشكل (5-4).



الشكل (5-4): منظومة اختبار التآكل الكهروكيميائي (iviumstat).

4-3-2-1) أوساط التآكل:

أُجريت اختبارات التآكل في ثلاث محاليل عيارية وهذه المحاليل هي:

المحلول الأول: محلول حمضي وهو حمض كلور الماء (0.1M HCL).

المحلول الثاني: محلول قلوي وهو هيدروكسيد الصوديوم (0.1M NaOH).

المحلول الثالث: محلول ملحي (مياه البحر) (3.5% NaCL).

تم إجراء الاختبار على العينات غير المطلية والعيّنات المُرسب عليها أغشية رقيقة مباشرةً في المحلول الحمضي والقلوي، بينما تم نَقع العينات لمدة 15 يوم بدرجة حرارة الغرفة (25°C) من أجل المحلول الثالث الملحي وبعد ذلك تم إجراء الاختبار. استخدمت تقنية الكمون الديناميكي (طريقة استقراء تافل)، وحُددت وسائط التآكل الأساسية i_{corr} و E_{corr} من منحنيات استقراء تافل (Tafel).

3-3-4) مجهر القوة الذرية AFM:

استخدم مجهر القوة الذرية من النوع nanoSurf الموجود في جامعة دمشق – كلية العلوم لدراسة تضاريس السطوح للعينات غير المطلية وللعينات المرسب عليها أغشية رقيقة. وتم تقدير خشونة السطح للركائز غير المطلية وللأغشية الرقيقة وذلك بالاستعانة ببرنامج Gwyddion ويظهر هذا المجهر في الشكل (4-6).



الشكل (4-6): جهاز AFM.

4-3-4) المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

جرى قياس ثخانة الأغشية الرقيقة باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) نوع TSCAN Vega II XMU (Czech Republic) المزود بمطيافية تبديد طاقة للأشعة السينية (EDX) لتحديد التركيب الكيميائي للأغشية الرقيقة المُحضرة كما في الشكل (4-7) وهو موجود في هيئة الطاقة الذرية، علماً أنه تم قياس ثخانة الأغشية الرقيقة بدقة عالية، وتم تحضير الأغشية الرقيقة على كل من السليكون وخليط الألمنيوم والمغنيزيوم معاً وبالشروط نفسها، وتم قياس ثخانة هذه الأغشية على السليكون من صورة المجهر الإلكتروني SEM.



الشكل (7-4): المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) مزود بمطيافية (EDX).

4-4 تحضير العينات:

بعد الحصول على المواد الأولية من الركائز (الخلائط)، حيث تم تأمين خلائط الألمنيوم من سوريا في حين تم تأمين خليطة المغنيزيوم من الصين، وهي عبارة عن قضبان ذات مقطع دائري ظاهرة في الشكل (4-8-a).

تم التأكد من نسب العناصر الكيميائية للخلائط باستخدام جهاز التحليل الطيفي الموجود في جامعة البعث وكانت أبعاد العينات (4.5x4.0x0.9 cm) وهي ظاهرة في الشكل (4-8-b)، وتم تحضير العينات وترقيمها بالرموز المناسبة وبالأبعاد المطلوبة والتي تناسب كل جهاز من الأجهزة المستخدمة سواء في الترسيب (التوضيع) أو في توصيف الأغشية الرقيقة.

تم ترميز خليطة الألمنيوم (Al-2024) بالرمز A، وخليطة الألمنيوم (Al-7075) بالرمز B، وخليطة المغنيزيوم (AZ-80Mg) بالرمز C.



(b)

(a)

الشكل (8-4): (a) القضبان من الخلائط الثلاث، (b) عينات التحليل الطيفي.

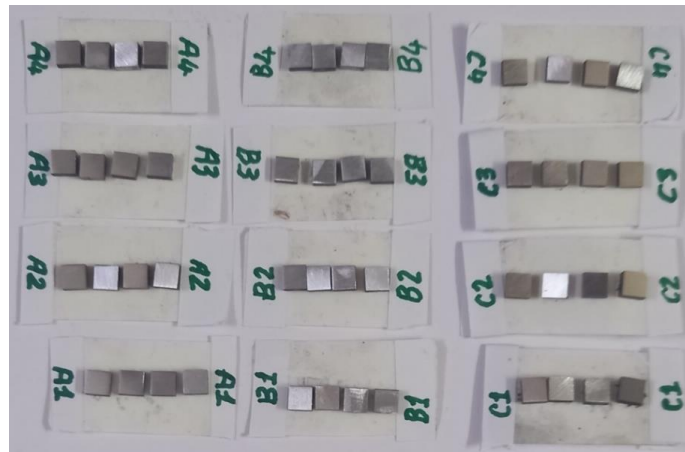
4-4-1 خطوات تحضير العينات:

- 1- القص والتشذيب: فضلاً عن الخراطة للحصول على أسطح مستوية وأبعاد مطلوبة تتناسب أجهزة التوضيع والاختبار.
- 2- الشد: تم استخدام أوراق شد بدرجات نعومة مختلفة (120 - 150 - 400 - 800 - 1000 - 1500 - 2500) لإزالة النتوءات جميعها بحيث يصبح السطح أملساً وناعماً قدر الإمكان.
- 3- عملية الصقل: أستخدم جهاز صقل مكون من قرص دوار مغطى باللباد يدور بواسطة محرك كهربائي، وهو واضح في الشكل (4-9).



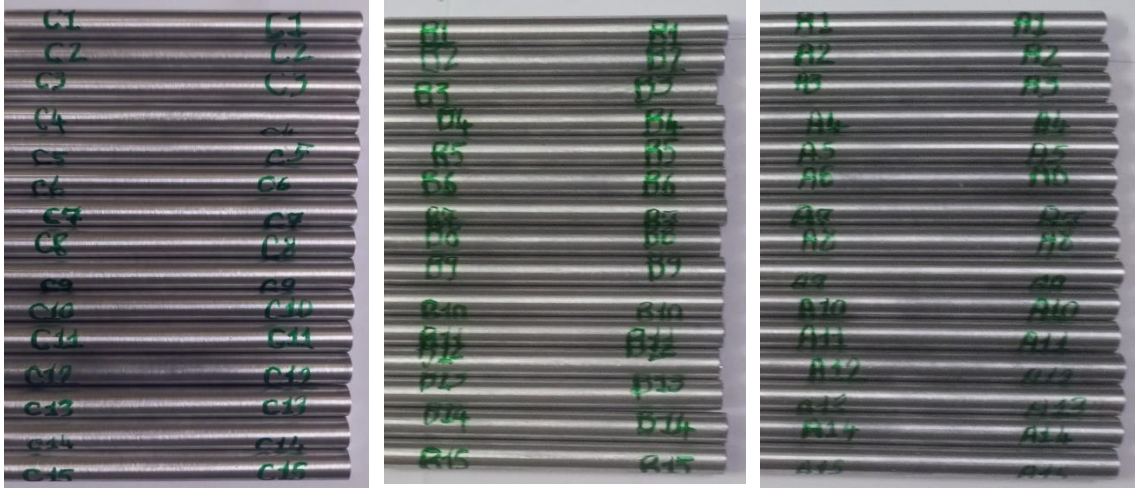
الشكل (4-9): جهاز الصقل.

- 4- عملية تنظيف العينات: تم التنظيف بالأسيتون.
 - 5- تنظيف السليكون: قبل عملية التوضيع يتم غمس السليكون في محلول (HF) لإزالة أي أكسيد متشكل على السطح.
- تم تحضير عينات مسطحة بأبعاد (5x5x3 mm) من كل خليطة بما يناسب جهازي AFM و SEM وجهاز القساوة الميكروية وهي ظاهرة في الشكل (4-10).



الشكل (4-10): عينات من أجل الاختبارات (AFM) و (SEM) و (Microhardness).

تم تحضير عينات اسطوانية بقطر (7 mm) من كل خليطة بما يناسب جهاز اختبار التآكل الكهروكيميائي (جهاز تافل) وهي ظاهرة في الشكل (4-11)، ثم تم طلاء الحواف الجانبية بمادة تمنع التآكل وشد سطح العينات كما في الشكل (4-12).



الشكل (4-11): عينات اسطوانية من أجل اختبار التآكل الكهروكيميائي.



الشكل (4-12): عينات اسطوانية من أجل اختبار التآكل الكهروكيميائي بعد طلاء الحواف.

الفصل الخامس: توضع أغشية رقيقة من مادة سداسي ميثيل ديسيلوكسان (HMDSO) باستخدام تقنية التوضع الكيميائي للبخر المُعزّز بالبلازما (PECVD) عند شروط توضع مختلفة.

- 5-1) دراسة القساوة الميكروية وسلوك التآكل للأغشية الرقيقة المُحضرة من (HMDSO) وفق الشرط الأول بدون وجود الأكسجين داخل حجرة التوضع.
- 5-2) دراسة القساوة الميكروية وسلوك التآكل للأغشية الرقيقة المُحضرة من (HMDSO) وفق الشرط الثاني مع وجود الأكسجين داخل حجرة التوضع.

5-1) دراسة القساوة الميكروية وسلوك التآكل للأغشية الرقيقة المُحضرة من (HMDSO) وفق الشرط الأول (بدون وجود الأكسجين) داخل حجرة التوضيع:

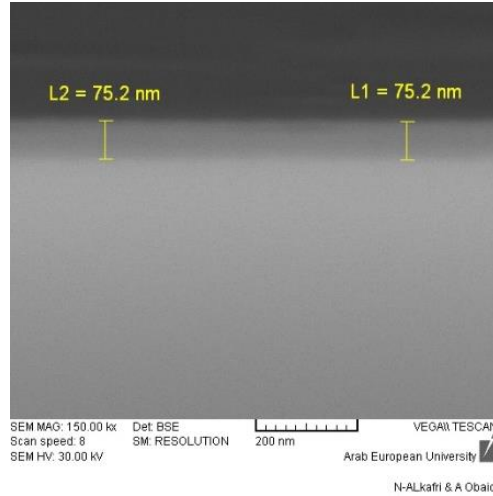
جرى توضيع أغشية رقيقة من مادة سداسي ميثيل ديسيلوكسان (HMDSO) على ركائز من السليكون (100) Si وخلائط من الألمنيوم (Al-2024) و (Al-7075) وخلائط من المغنيزيوم (AZ80Mg)؛ باستخدام تقنية التوضيع الكيميائي للبخر المعزز بالبلازما (PECVD) وذلك عند شروط التوضيع الموضحة في الجدول (5-1) حيث كانت الاستطاعة المطبقة (100 W) وزمن التوضيع (30 min) وأُستخدم غازي الأرجون والهليوم. يبين الجدول (5-1) الشروط التجريبية (الشرط الأول) لتوضيع الأغشية الرقيقة من ضغط ودرجة حرارة ومعدل تدفق الغازات وزمن التوضيع.

الجدول (5-1): الشروط التجريبية للأغشية المُحضرة (الشرط الأول).

Argon/HMDSO Plasma	
Applied RF Power (W)	100
Evaporation Temperature of HMDSO (°C)	70
Pressure (Pa)	10
Flow of HMDSO	8 sccm
Flow of Ar gas	25 sccm
carrier gas of HMDSO vapor= Helium	40 sccm
Deposition Time (min)	30

5-1-1) تحديد الثخانة:

أُستعمل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) نوع (TSCAN Vega II XMU (Czech Republic) لتحديد الثخانة، من خلال صورة المقطع العرضي المأخوذة لعينات من السليكون الموضَّع عليها أغشية رقيقة من مادة (HMDSO). يبين الشكل (5-1) صورة المقطع العرضي للفيلم الموضَّع وفق الشرط الأول وبلغت ثخانته نحو (75 nm) ويظهر المقطع أن الأغشية المُحضرة كانت كثيفة وغير مسامية.



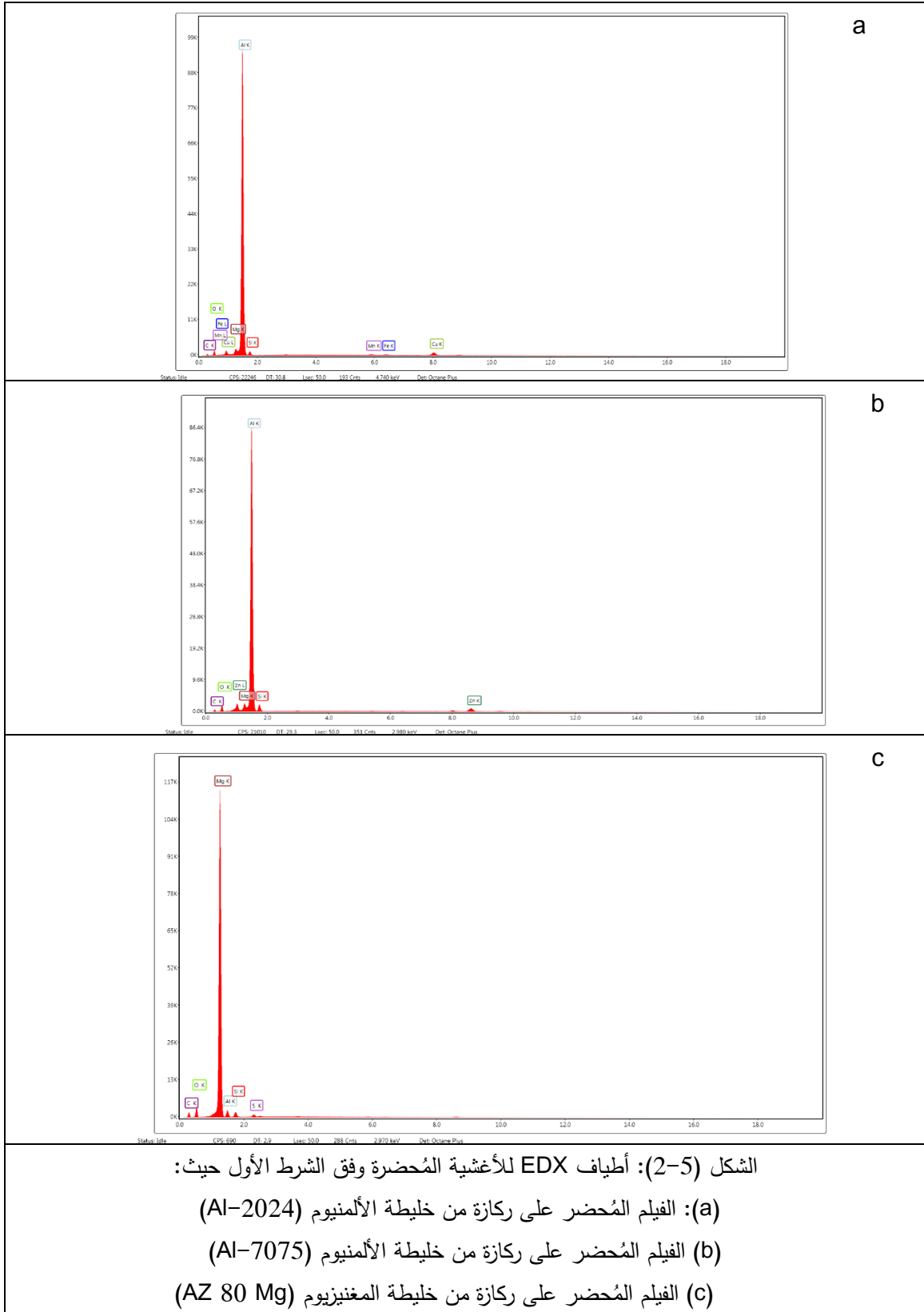
الشكل (1-5): صورة المقطع العرضي SEM للفيلم المُوضع وفق الشرط الأول.

5-1-2) دراسة التركيب الكيميائي للأغشية المُحضرة بطريقة (EDX) وفق الشرط الأول:

جرى فحص التركيب الكيميائي للأغشية الرقيقة باستعمال مطيافية EDX، ويبين الشكل (2-5) أطياف EDX للأغشية المُحضرة على ركائز من (Al-2024) و (Al-7075) و (AZ80Mg)، وتبين الأطياف وجود السليكون (Si) والكربون (C) والأكسجين (O) وهذه العناصر ناتجة عن توضع المادة العضوية السليكونية على الأسطح وتكوين الأفلام الرقيقة، بالإضافة إلى عنصري الألمنيوم والنحاس وهذه العناصر موجودة في الركيزة من (Al-2024)، وعنصري الألمنيوم والزنك والمغنيسيوم وهذه العناصر موجودة في الركيزة من Al-7075 والمغنيزيوم والألمنيوم وهي موجودة في الركيزة من خليطة المغنيزيوم AZ80Mg ونسب هذه العناصر واضحة في الجدول (2-5)، ويعود سبب اختلاف تركيز هذه العناصر، إلى اختلاف تركيب الركازات الكيميائي وطبيعتها حيث تخترق الأشعة السينية الفيلم وتصل للركيزة.

الجدول (2-5): التركيب الكيميائي للأغشية الموضوعة على الخلائط الثلاث وفق الشرط الأول.

Al-2024			Al-7075			AZ /80/ Mg		
Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
C _K	6.79	14.09	C _K	7.40	16.34	C _K	15.89	27.00
O _K	3.61	5.63	O _K	3.58	5.94	O _K	7.06	9.00
Cu _L	1.83	0.72	Mg _K	1.15	1.26	Mg _K	71.02	59.61
Mg _K	0.79	0.81	Al _K	68.48	67.29	Al _K	3.06	2.31
Al _K	82.06	75.77	Si _K	2.44	2.30	Si _K	2.00	1.45
Si _K	1.78	1.58	Zn _K	16.94	6.87	S _K	0.98	0.62

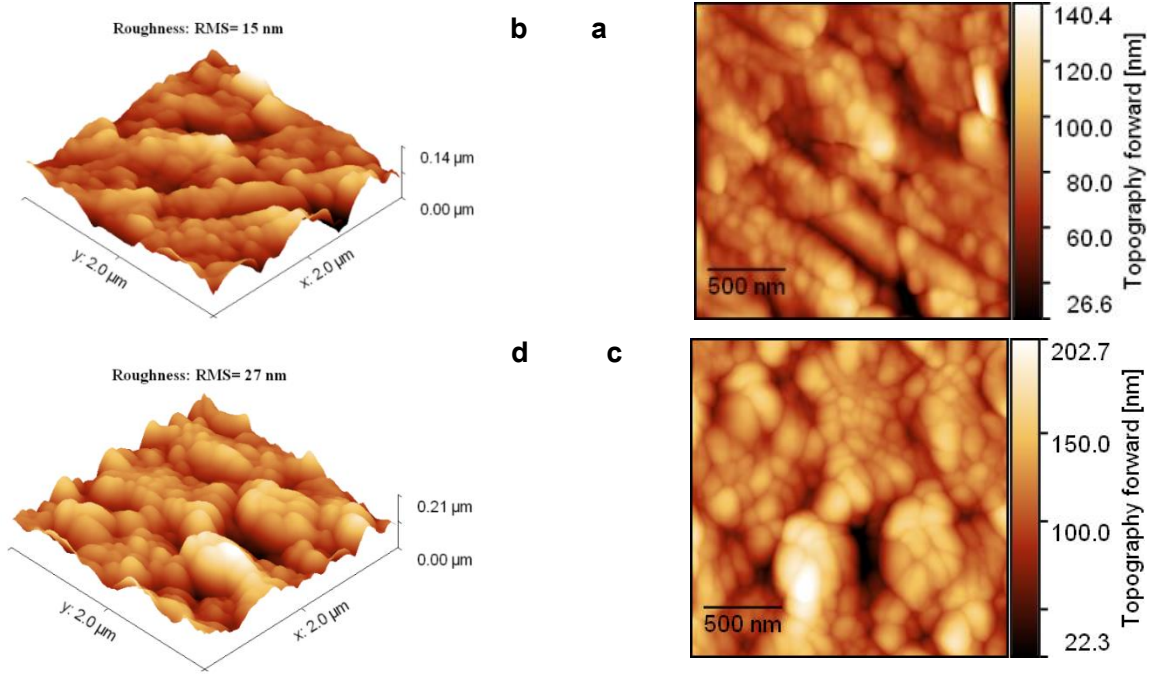


5-1-3) الخواص المورفولوجية للعينات بطريقة AFM:

أجريت دراسة مورفولوجية سطح الأفلام الرقيقة الموضّعة على ركائز من خليطة الألمنيوم (Al-2024) وخليطة الألمنيوم (Al-7075) وخليطة المغنيزيوم (AZ80Mg) بواسطة المجهر (AFM). تم تقدير متوسط خشونة (RMS) للأفلام من قياسات AFM وباستخدام برنامج التحليل Gwyddion ولوحظ أنه:

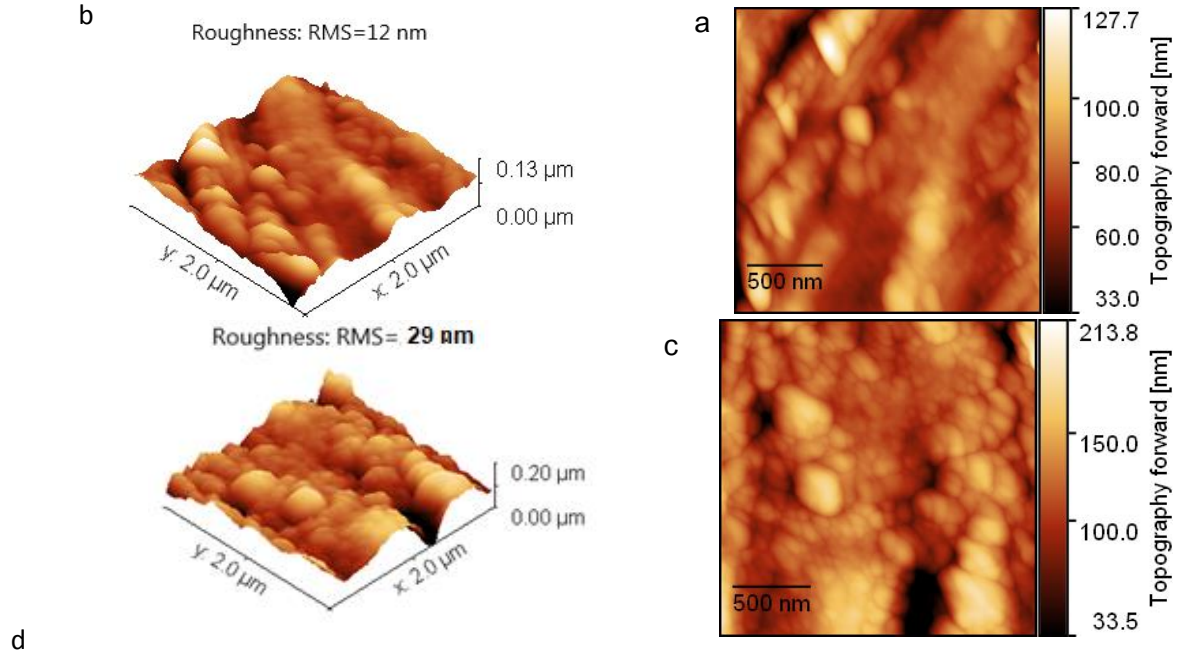
- بالنسبة لخليطة (Al-2024): بلغت خشونة سطح الفيلم نحو (27 nm) بينما خشونة سطح الركيزة كانت نحو (15 nm)، ويوضح الشكل (3-5) صور AFM ثنائية الأبعاد وثلاثية الأبعاد للأفلام الرقيقة المحضرة والركيزة من (Al-2024). - بالنسبة لخليطة (Al-7075): كانت خشونة سطح الفيلم نحو (29 nm) بينما خشونة سطح الركيزة كانت (12 nm)، ويبين الشكل (4-5) صور AFM ثنائية الأبعاد وثلاثية الأبعاد للأفلام الرقيقة المحضرة والركيزة من (Al-7075).

- بالنسبة لخليطة (AZ /80/ Mg): خشونة سطح الفيلم نحو (20 nm) بينما خشونة سطح الركيزة هي (16 nm)، وهذا ظاهر في الشكل (5-5) للأفلام الرقيقة المحضرة والركيزة من (AZ80Mg). وتعود القيمة المنخفضة لخشونة الركائز إلى إجراء عملية الصقل لها أثناء تحضير العينات للاختبار، ويُلاحظ ارتفاع قيمة الخشونة بعد توضع الفيلم وذلك بسبب نمو المادة العضوية السليكونية على سطح العينة.



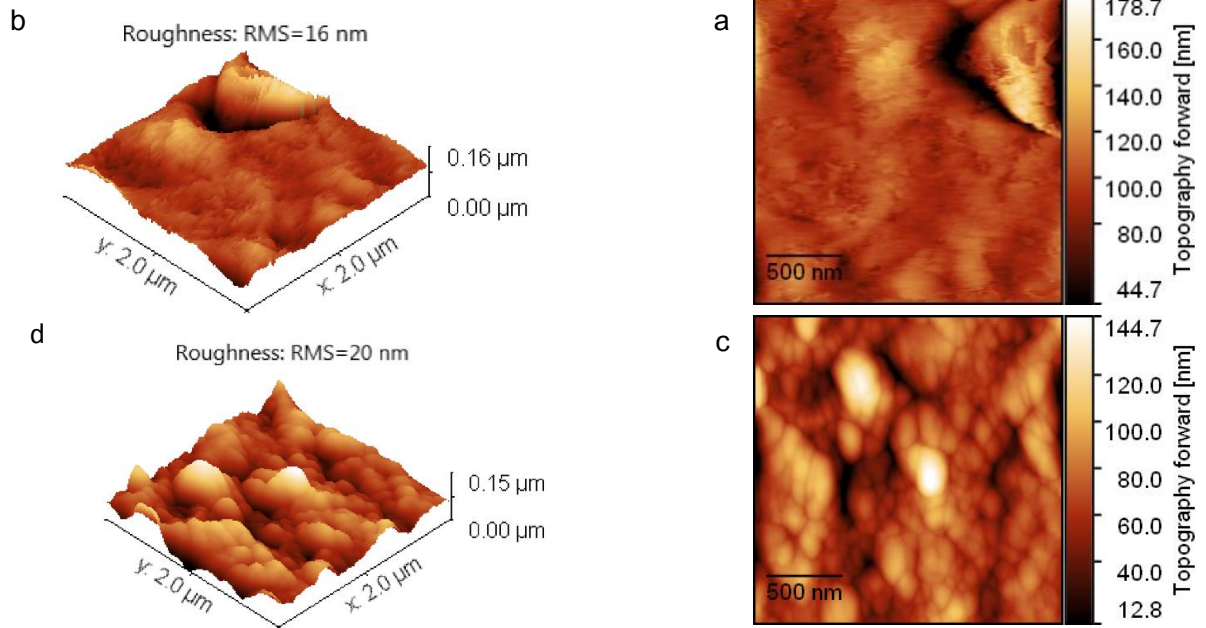
الشكل (3-5) الصور المورفولوجية (AFM) لخليطة (Al-2024):

- a: صورة مورفولوجية 2D للركيزة المرجعية.
b: صورة AFM-3D للركيزة المرجعية.
c: صورة مورفولوجية 2D للفيلم الرقيق المحضر على الركيزة.
d: صورة 3D للفيلم الرقيق المحضر على الركيزة.



الشكل (4-5) الصور المورفولوجية (AFM) لخليطة (Al-7075):

a: صورة مورفولوجية 2D للركازة المرجعية. صورة 3D AFM للركازة المرجعية. b: صورة مورفولوجية 2D للفيلم الرقيق المُحضر على الركازة. c: صورة مورفولوجية 2D للفيلم الرقيق المُحضر على الركازة. d: صورة 3D للفيلم الرقيق المُحضر على الركازة.



الشكل (5-5) الصور المورفولوجية (AFM) لخليطة المغنيزيوم (AZ80Mg):

a: صورة مورفولوجية 2D للركازة المرجعية. b: صورة 3D AFM للركازة المرجعية. c: صورة مورفولوجية 2D للفيلم الرقيق المُحضر على الركازة. d: صورة 3D للفيلم الرقيق المُحضر على الركازة.

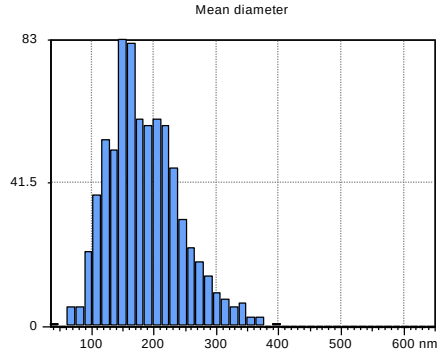
الجدول (3-5): خشونة سطوح الأغشية والركائز من (Al-2024) و (Al-7075) و (AZ80Mg) باستخدام برنامج (Gwyddion).

العينة	قبل التوضيع	بعد التوضيع
(Al-2024) A	الخشونة 15 nm	الخشونة 27 nm
(Al-7075) B	الخشونة 12 nm	الخشونة 29 nm
(AZ (80) Mg) C	الخشونة 16 nm	الخشونة 20 nm

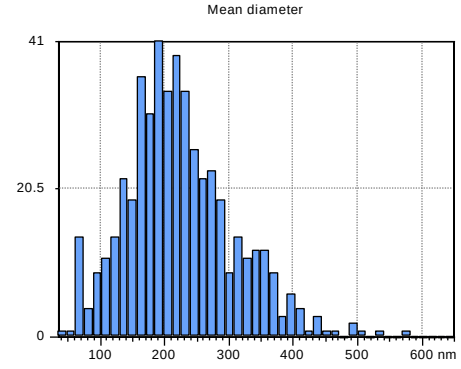
يبين الشكل (5-6) منحنيات التوزيع الإحصائي لحبيبات الخلائط الثلاث قبل توضيع الأغشية الرقيقة عليها وبعدها، حيث وجد من المنحنيات أن:

- متوسط أقطار الحبيبات للخليطة (Al-2024) هي (190 nm) وعددها (41) ومجال التوزيع من (0 nm) إلى (600 nm) وللخليطة نفسها بعد توضيع الغشاء الرقيق عليها هي (150 nm) وعددهم (83) ومجال التوزيع من (30 nm) إلى (370 nm).
- بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-7075) كان متوسط أقطار الحبيبات (200 nm) وعددهم (33) ومجال التوزيع من (30 nm) إلى (610 nm) بينما كان متوسط أقطار الحبيبات للغشاء الرقيق المتوضع على الخليطة السابقة (200 nm) وعددهم (49) ومجال التوزيع من (0 nm) إلى (500 nm).
- خليطة المغنيزيوم: إن متوسط أقطار الحبيبات للخليطة هي (200 nm) وعددهم (27) ومجال التوزيع من (0 nm) إلى (510 nm)، بينما بعد توضيع الغشاء الرقيق أصبح متوسط أقطار الحبيبات نحو (140 nm) وعددهم (83) ومجال التوزيع من (30 nm) إلى (370 nm).

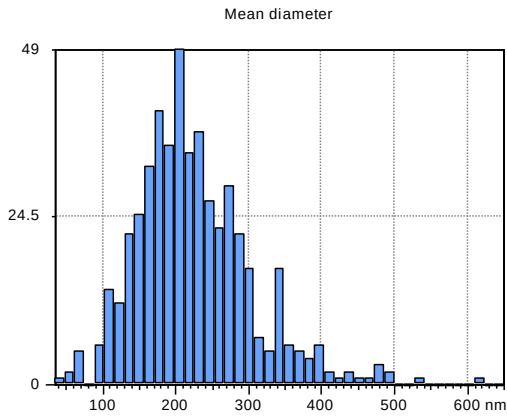
يُلاحظ التضيق في منحنيات التوزيع الإحصائي لحبيبات الأغشية الرقيقة مقارنةً بمنحنيات الركائز وهذا يدل على تجانس الأغشية، وأن أبعاد الحبيبات للأغشية الرقيقة أصغر من أبعاد الحبيبات للركائز وعدد هذه الحبيبات الصغيرة في الأغشية الرقيقة أكثر من عددهم في الركائز وهذا يدل على نعومة الأغشية وكثافتها.



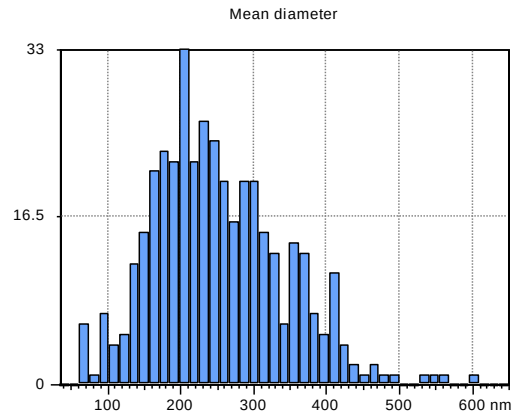
b



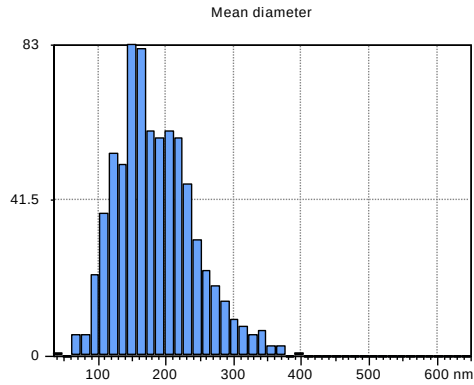
a



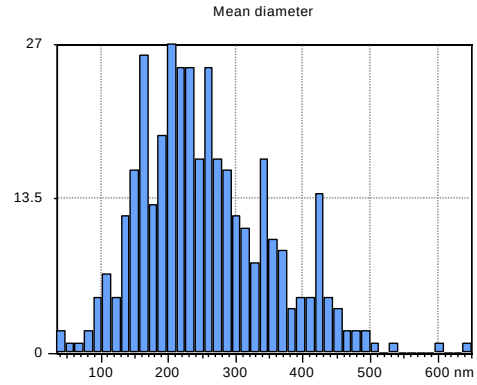
d



c



f



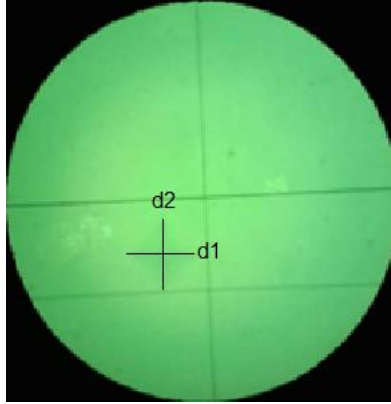
e

الشكل (5-6): منحنيات التوزيع الإحصائي للحبيبات

- a: خليطة الألمنيوم (Al-2024).
b: الغشاء الرقيق الموضع على خليطة من (Al-2024).
c: خليطة الألمنيوم (Al-7075).
d: الغشاء الرقيق الموضع على خليطة من (Al-7075).
e: خليطة المغنيزيوم (AZ80Mg).
f: الغشاء الرقيق الموضع على خليطة من (AZ80Mg).

5-1-4) القساوة الميكروية للعينات:

جرى حساب قساوة فيكرز الميكروية باستخدام المعادلة رقم (4-1) مع إدخال قيمة حمل الانغماس ومساحة السطح الفعال للانطباع، وتم أخذ أربع قراءات للعينات الواحدة وبعد ذلك جرى حساب المتوسط الحسابي. يبين الشكل (5-7) سطح الانطباع بعد إجراء اختبار القساوة.



الشكل (5-7): سطح الانطباع.

بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-2024): وجد أن قيمة القساوة الميكروية قبل توضيع الفيلم الرقيق على العينة مساوية إلى (164 Hv)، وازدادت قيمة القساوة بمقدار الضعف تقريباً بعد توضيع الفيلم الرقيق من المادة العضوية السليكونية لتصل إلى القيمة (303 Hv).

بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-7075): وجد أن قيمة قساوتها الميكروية مساوية إلى (116 Hv)، وازدادت قيمة القساوة بعد توضيع الفيلم الرقيق من المادة العضوية السليكونية لتصل إلى القيمة (309 Hv) أي ازدادت بمقدار ضعفين ونصف.

بالنسبة لخليطة المغنيزيوم (AZ80Mg): كانت القساوة الميكروية للعينات من خليطة المغنيزيوم مساوية إلى نحو (102 Hv) وازدادت هذه القيمة إلى ثلاثة أضعاف بعد ترسيب الفيلم الرقيق لتصل إلى نحو (340 Hv).

يمكن أن يعود سبب ارتفاع قيم القساوة الميكروية بعد توضيع الأغشية الرقيقة على كل من ركائز خلائط الألمنيوم والمغنيزيوم إلى تشكل أطوار ومحاليل معدنية صلبة في كل من الغشاء الرقيق المتوضع والطبقة البينية الموجودة بين الغشاء الرقيق والركيزة المعدنية. تتمتع بقيم قساوة ميكروية مرتفعة القيم مقارنة مع قيم مثيلاتها للركيزة المعدنية وهنا لابد من الإشارة أيضاً إلى أن رأس الإنغماس الهرمي لم يصل إلى سطح الركيزة المعدنية، والدليل على ذلك هو ارتفاع قيم القساوة الميكروية كلاً من الغشاء الرقيق والطبقة البينية مقارنة مع قيم مثيلاتها لمعدن الركيزة المعدنية، وهذا واضح من المنحنيات (5-6).

ويُلاحظ أن القساوة الميكروية للأفلام الرقيقة المتوضعة على خليطة المغنيزيوم أعلى من القساوة الميكروية للأفلام الرقيقة المتوضعة على خلائط الألمنيوم ويعود السبب في ذلك إلى أن المركبات والأطوار المتشكلة في كلٍ من الغشاء الرقيق المتوضع على خليطة المغنيزيوم والطبقة البينية بينه وبين الركازة، تتمتع بقيم قساوة أعلى من مثيلاتها المتوضعة على ركائز من خلائط الألمنيوم، بالإضافة إلى نعومة الحبيبات حيث كان متوسط أقطار الحبيبات مساوٍ إلى 140 nm مع تضيق في مجال توزع هذه الحبيبات بالنسبة للأفلام المتوضعة على خليطة المغنيزيوم، وكانت خشونة الأفلام المتوضعة على خليطة المغنيزيوم أقل من خشونة الأفلام المتوضعة على خلائط الألمنيوم وهذا واضح في الجدول (3-5).

5-1-5) قياسات التآكل الكهروكيميائي للعينات المحضرة وفق الشرط الأول:

جرى اختبار التآكل لخليطة الألمنيوم (Al-2024) وخليطة الألمنيوم (Al-7075) وخليطة المغنيزيوم (AZ80Mg) المطلية وغير المطلية في المحلول الحمضي (0.1M HCl) ومحلول قلوي (0.1M NaOH) ومحلول ملحي (3.5%NaCl)، تبين الأشكال (8-5) و (9-5) و (10-5) منحنيات الاستقطاب للخلائط Al-2024 و Al7075 و Az 80 Mg غير المطلية والمطلية حيث يعبر المحور X عن كمون التآكل (E_{corr}) والمحور Y عن كثافة تيار التآكل (i_{corr}) في مقياس لوغاريتمي. وتتناسب كثافة تيار التآكل المأخوذة من منحنيات الاستقطاب مع سرعة التآكل (Wang et al., 2006, 2799).

تم تقدير نسبة الحماية (P_i (%)) باستخدام المعادلة (1-5) (Yang et al., 2008)، (Saloum et al., 2018):

$$P_i(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0}\right) \times 100 \quad (1-5)$$

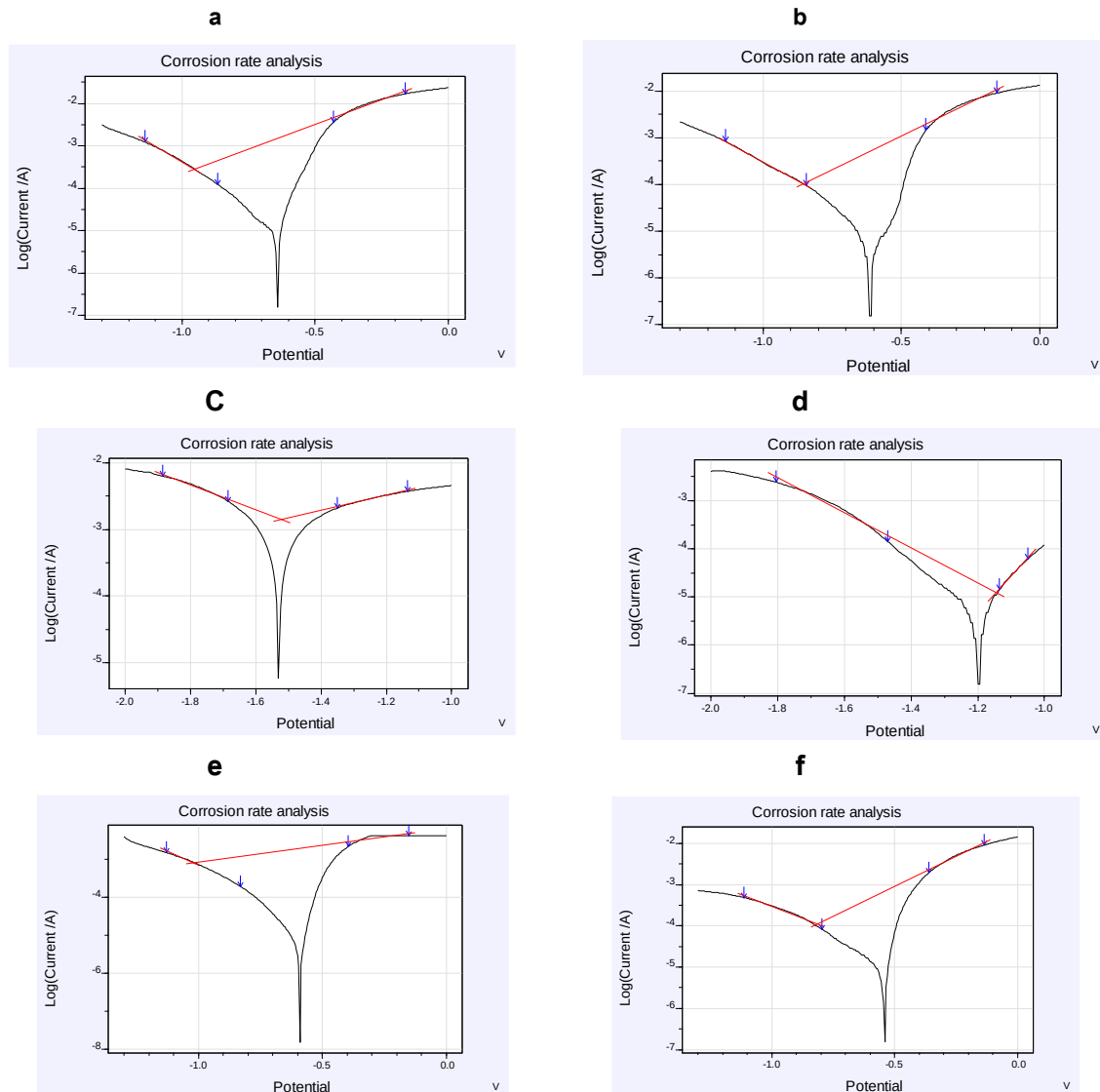
حيث: i_{corr} و i_{corr}^0 هما كثافة تيار التآكل للعينات الموضوعة عليها مادة HMDSO والخليطة غير المطلية على الترتيب.

أولاً: **خليطة الألمنيوم (Al-2024):** يوضح الشكل (8-5) منحنيات الاستقطاب وملاتمة تلك المنحنيات باستخدام طريقة تافل (النتيجة التجريبية في اللون الأسود وتافل باللون الأحمر) للعينات غير المطلية من (Al-2024) ولأفلام الرقيقة المتوضعة على هذه الخليطة، يُبين انخفاض قيم كثافة تيار التآكل من $(0.000185) \text{ A/cm}^2$ إلى $(0.000103) \text{ A/cm}^2$ في محلول (0.1M HCl)، ومن $(0.000936) \text{ A/cm}^2$ إلى $(1.26 \times 10^{-5}) \text{ A/cm}^2$ في محلول (0.1M NaOH). في حين انخفضت قيم كثافة تيار التآكل من $(0.000831) \text{ A/cm}^2$ إلى $(0.000109) \text{ A/cm}^2$ في محلول (3.5%NaCl) (القيم ظاهرة في الجدول (4-5)). ووجد أن نسبة الحماية في المحلول الأول (0.1M HCL) تساوي تقريباً (44 %)، ونسبة الحماية في المحلول الثاني (0.1M NaOH) هي (98 %) ونسبة الحماية في المحلول الثالث (3.5 %NaCl) تساوي (86%).

ثانياً: خليطة الألمنيوم (Al-7075): يوضح الشكل (5-9) منحنى الاستقطاب الديناميكي وملائمة ذلك المنحنى باستخدام طريقة استقراء تافل للعينات غير المطلية من (Al-7075) ولأفلام الرقيقة الموضوعة عليها.

بيّن انخفاض قيم كثافة شدة تيار التآكل من 0.001251 A/cm^2 إلى 0.000634 A/cm^2 في محلول (0.1M HCl) لخليطة الألمنيوم (Al-7075) بعد توزيع الفيلم الرقيق، ومن 0.001459 A/cm^2 إلى 0.000643 A/cm^2 في المحلول (0.1M NaOH) ومن $7.21\text{E}-06 \text{ A/cm}^2$ إلى 0.000272 A/cm^2 في المحلول الملحي (3.5%NaCl) (القيم ظاهرة في الجدول (5-5)). تم تقدير نسبة الحماية (P_i (%)) باستخدام المعادلة (5-2)، ووجد أن نسبة الحماية لخليطة الألمنيوم (Al-7075) في المحلول الحمضي تساوي تقريباً (49%) وفي المحلول القلوي كانت نسبة الحماية مساوية تقريباً إلى (98 %)، في حين كانت في المحلول الملحي تقريباً (58%).

ثالثاً: خليطة المغنيزيوم (AZ80 Mg): يبين الشكل (5-10) منحنيات الاستقطاب الديناميكي وملائمة تلك المنحنيات باستخدام طريقة استقراء تافل للعينات غير المطلية من (AZ80 Mg) ولأفلام الرقيقة الموضوعة عليها، بيّن انخفاض قيم كثافة شدة تيار التآكل من 0.004213 A/cm^2 إلى 0.000635 A/cm^2 في محلول (0.1M HCl) لخليطة المغنيزيوم بعد توزيع الفيلم الرقيق، ومن $1.95\text{E}-05 \text{ A/cm}^2$ إلى $8.64\text{E}-07 \text{ A/cm}^2$ في المحلول (0.1M NaOH) ومن 0.000743 A/cm^2 إلى 0.000472 A/cm^2 في المحلول الملحي (3.5%NaCl) وهي ظاهرة في الجدول (5-6). تم تقدير نسبة الحماية (P_i (%)) باستخدام المعادلة (5-1)، وجد أن نسبة الحماية بالنسبة لخليطة المغنيزيوم في المحلول الحمضي مساوية إلى (84%) وفي المحلول القلوي مساوية إلى (95 %) وفي المحلول الملحي (37%).

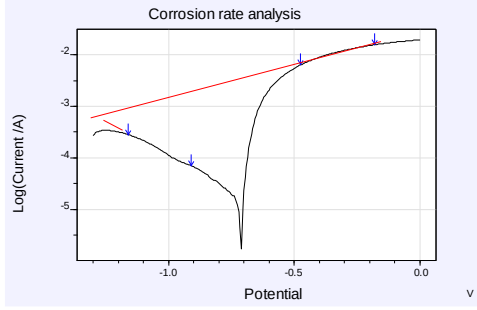


الشكل (5-8): منحنيات الاستقطاب للعينات غير المطلية ولأفلام المُحضرة وفق الشرط الأول:

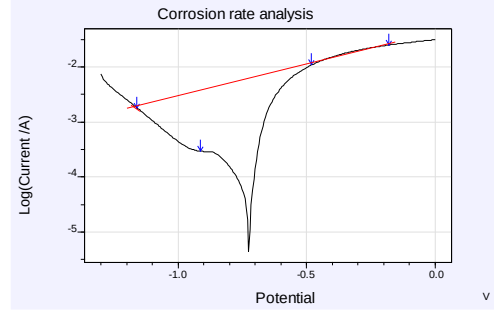
- a: عينة من خليطة الألمنيوم 2024 في المحلول الحمضي.
b: فيلم رقيق في المحلول الحمضي.
c: عينة من خليطة الألمنيوم 2024 في المحلول القلوي.
d: فيلم رقيق في المحلول القلوي.
e: عينة من خليطة الألمنيوم 2024 في المحلول الملحي.
f: فيلم رقيق في المحلول الملحي.

الجدول (5-4): وسائط التآكل للركائز من (Al-2024) ولأفلام المُوضعة وفق الشرط الأول

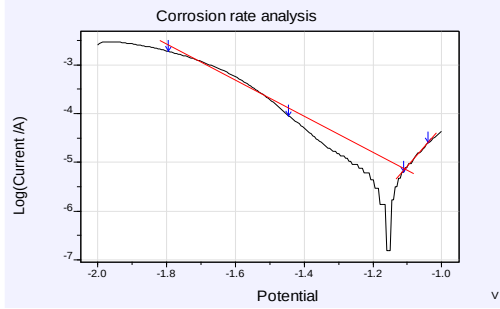
sample	E _{corr} (V)	I _{corr} A/cm ²	R _p Ω	C _R mm/y
a	-0.9529	0.000185	261.4	2.143
b	-0.8541	0.000103	692	0.3361
c	-1.5204	0.000936	102.9	10.87
d	-1.1446	1.26E-05	3111	0.04106
e	-1.0242	0.000831	135.3	2.72
f	-0.8161	0.000109	757.5	0.3576



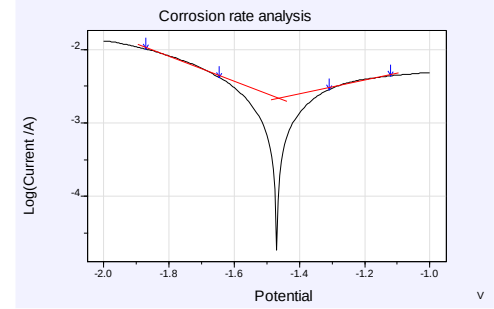
b



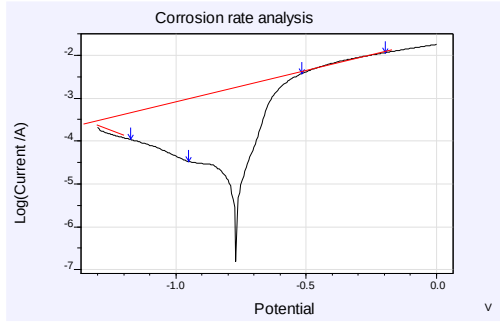
a



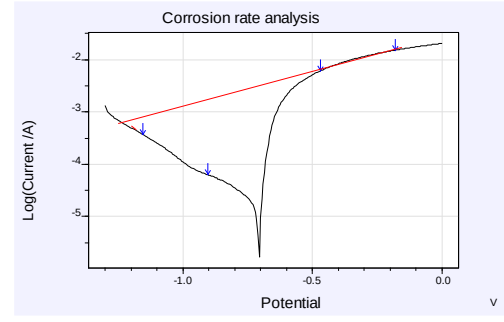
d



c



f



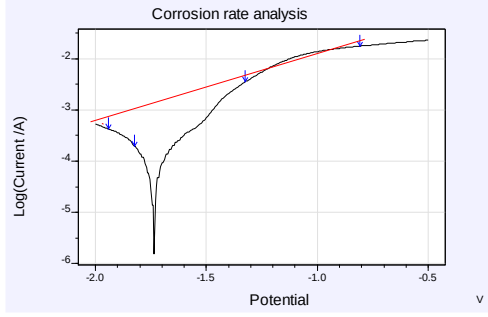
e

الشكل (5-9): منحنيات الاستقطاب الديناميكي:

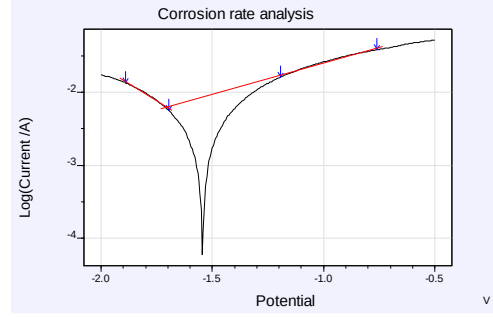
- a: عينة من خليطة الألمنيوم Al-7075 في المحلول الحمضي،
 c: عينة من خليطة الألمنيوم Al-7075 في المحلول القلوي،
 e: عينة من خليطة الألمنيوم Al-7075 في المحلول الملحي،
 b: فيلم رقيق متوضع على (Al-7075) في المحلول الحمضي،
 d: فيلم رقيق متوضع على (Al-7075) في المحلول القلوي،
 f: فيلم رقيق متوضع على (Al-7075) في المحلول الملحي.

الجدول (5-5): وسائط التآكل للركائز من (Al-7075) وللأفلام الموضوعة وفق الشرط الأول

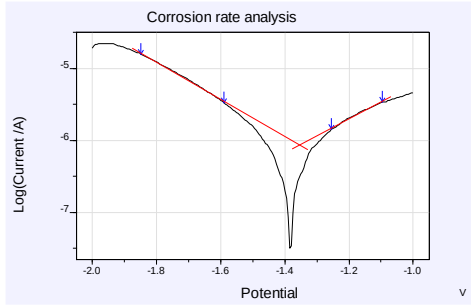
sample	E _{corr} (V)	I _{corr.} A/cm ²	R _p Ω	C _R mm/y
a	-1.1748	0.001251	50.61	14.53
b	-1.2841	0.000634	175.90	2.074
c	-1.4627	0.001459	75.73	16.94
d	-1.1068	7.21E-06	5088.00	0.02
e	-1.2255	0.000643	145.6	2.105
f	-1.3296	0.000272	417.6	0.8893



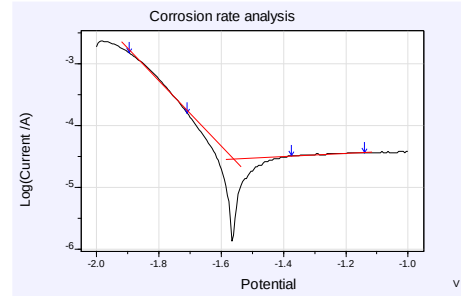
b



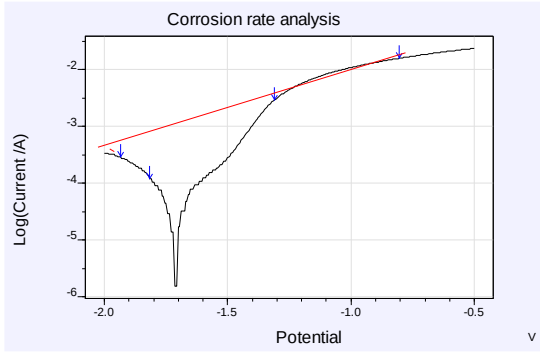
a



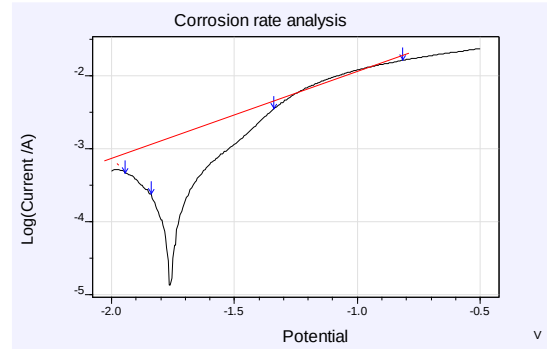
d



c



f



e

الشكل (5-10): منحنيات الاستقطاب الديناميكي

a: عينة من خليطة المغنيزيوم في المحلول الحمضي،

c: عينة من خليطة المغنيزيوم في المحلول القلوي،

e: عينة من خليطة المغنيزيوم في المحلول الملحي،

b: فيلم رقيق متوضع على خليطة المغنيزيوم في المحلول الحمضي.

d: فيلم رقيق متوضع على خليطة المغنيزيوم في المحلول القلوي.

f: فيلم رقيق متوضع على خليطة المغنيزيوم في المحلول الملحي.

الجدول (5-6): وسائط التآكل للركائز من (AZ80 Mg) ولأفلام الموضوعة وفق الشرط الأول

sample	E _{corr} (V)	I _{corr} . A/cm ²	R _p Ω	C _R mm/y
a	-1.7076	0.004213	24.79	48.94
b	-1.9965	0.000635	172.30	2.08
c	-1.561	1.95E-05	2675.00	0.2265
d	-1.353	8.64E-07	1.02E+05	0.002827
e	-2.0028	0.000743	141.5	2.43
f	-2.0018	0.000472	216.9	1.546

بمقارنة نتائج اختبار التآكل الكهروكيميائي للركائز الثلاث قبل توضع الأغشية الرقيقة عليها: تبين أن أفضل مقاومة تآكل في المحلول الحمضي كانت للركازة من خليطة الألمنيوم (AI-2024) وتساوي (261.9Ω)، ويعود ذلك إلى اختلاف العناصر الكيميائية المكونة لكل خليطة واختلاف الخواص المورفولوجية والميكانيكية لهذه الخلطات حيث كانت أفسى خليطة هي خليطة الألمنيوم (AI-2024) فقد وصلت القساوة إلى (164 Hv) وتميزت بأن حبيباتها أنعم من حبيبات الخليطتين الأخرتين، ويُلاحظ من الجداول السابقة أن مقاومة التآكل لخليطة الألمنيوم (AI-7075) هي أعلى من مقاومة التآكل لخليطة المغنيزيوم في المحلول الحمضي بمقدار الضعف وهذا يعود إلى الاختلاف في العناصر الكيميائية المكونة لكلا الخليطتين، في حين في المحلول القلوي كانت للركازة من خليطة المغنيزيوم (AZ80 Mg) وتساوي (2675Ω) وهذا يعود إلى أن عنصر المغنيزيوم هو العنصر الخلطي الرئيس لهذه الخليطة على خلاف خلائط الألمنيوم الذي يعتبر الألمنيوم هو العنصر الخلطي الرئيس لهم، وتزيد مقاومة التآكل لخليطة المغنيزيوم (35) مرة عن مقاومة التآكل لخليطة الألمنيوم في المحلول القلوي (0.1M NaOH)، بينما في المحلول الملحي كانت مقاومات التآكل متقاربة جداً للركائز الثلاث بسبب تشكل طبقة حماية على السطح ناتجة عن التأكسد.

وتم التوصل إلى أن العينات المطلية تتمتع بقيم أخفض لكثافة التيار ومقاومة تآكل أعلى، وسرعة تآكل أقل من العينات غير المطلية في المحاليل الثلاثة وللخلائط الثلاث وهذا يدل على مقاومة تآكل جيدة للعينات التي وضعت عليها أفلام رقيقة، وهذا يعود إلى أن الأفلام تتمتع بقساوة أكبر من الركائز وبحبيبات أنعم وكثافة وتجانس أعلى، ومن المعروف أنه كلما كانت المادة أفسى والحبيبات أنعم كانت مقاومة التآكل لها أعلى.

ويُلاحظ أن الأفلام أظهرت أعلى مقاومة تآكل لهم في المحلول القلوي مقارنةً مع المحلولين الآخرين وكانت سرعة التآكل لهم قليلة جداً مقارنةً بالمحلول الحمضي والملحي وذلك لأن الفعل العدائي لحمض كلور الماء هو أكثر من الفعل العدائي للمحلول القلوي بسبب وجود الكلور الذي يعدُّ من أكثر العناصر عدائية بعد الفلور، ويُلاحظ أن تأثير المحلول الملحي أخف من تأثير المحلول الحمضي على الأفلام بسبب تشكل طبقة حماية على السطح.

كما يُلاحظ تساوي مقاومتا التآكل تقريباً بعد توضع الأفلام الرقيقة على كلٍّ من خليطة (AI-7075) وخليطة (AZ80 Mg) في المحلول الحمضي، وهذا يعود إلى عاملين متضادين: الأول أن العناصر الكيميائية للفيلم الرقيق المتوضع على خليطة المغنيزيوم أعلى من نسب تلك العناصر المتوضعة على خليطة الألمنيوم (AI-7075) وهذا العامل يزيد من مقاومة التآكل، والثاني أن مقاومة التآكل للركازة من خليطة المغنيزيوم أقل

من مقاومة التآكل للركازة من خليطة الألمنيوم (AI-7075)، وهذا يقلل من مقاومة التآكل، في حين كانت قيمة مقاومة التآكل للفيلم الرقيق المتوضع على خليطة الألمنيوم (AI-2024) في المحلول الحمضي أعلى من الأفلام الرقيقة المتوضعة على الخليطتين الآخريتين ويعود السبب في ذلك إلى أن مقاومة التآكل للركازة من (AI-2024) أعلى من الركائز الأخرى.

وكذلك تزيد مقاومة التآكل لخليطة المغنيزيوم بعد توضع الفيلم الرقيق على مقاومة التآكل لخلائط الألمنيوم بعد توضع الأفلام الرقيقة، حيث تزيد بمقدار (20-30) مرة، ويعود السبب في ذلك إلى أن كثافة تيار التآكل لخليطة المغنيزيوم أقل بكثير من كثافة تيار التآكل لخليطة الألمنيوم في الحالتين قبل توضع الفيلم الرقيق وبعده ويؤثر هذا على معدل التآكل وهذا واضح من الجداول (4-5) و (5-5) و (6-5).

5-2) دراسة القساوة الميكروية وسلوك التآكل للأغشية الرقيقة المُحضرة من

(HMDSO) وفق الشرط الثاني (مع وجود الأكسجين) داخل حجرة التوضيع:

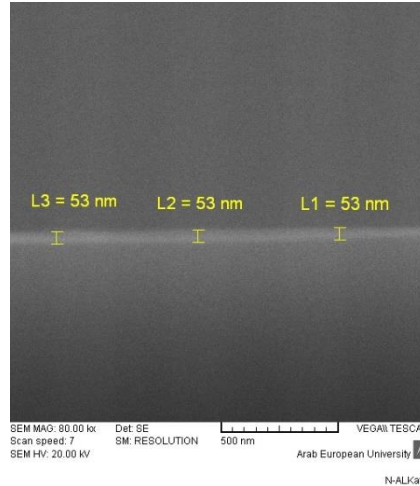
جرى توضيع أغشية رقيقة من مادة سداسي ميثيل ديسيلوكسان (HMDSO) بمعدل تدفق مقداره (8 sccm) على ركائز من السليكون (100) Si وخلائط من الألمنيوم (Al-2024) و (Al-7075) وخلائط من المغنيزيوم (AZ80Mg)؛ باستخدام تقنية التوضيع الكيميائي للبخار المعزز بالبلازما (PECVD) وذلك عند الشرط الثاني للتوضيع الموضح في الجدول (5-7) حيث كانت الاستطاعة المطبقة (100 W) وأُستخدم غازي الأرجون والهليوم وهي عبارة عن غازات خاملة بالإضافة إلى غاز الأكسجين (O_2) وكان معدل تدفقه مساوٍ إلى (20 sccm). يبين الجدول (5-7) الشروط التجريبية (الشرط الثاني) لتوضيع الأغشية الرقيقة من ضغط ودرجة حرارة ومعدل تدفق الغازات وزمن توضيع.

الجدول (5-7): الشروط التجريبية للأغشية المُحضرة وفق الشرط الثاني

Oxygen/Argon/HMDSO Plasma	
Applied RF Power (W)	100
Evaporation Temperature of HMDSO ($^{\circ}C$)	70
Pressure (Pa)	10
Flow of HMDSO	8 sccm
Flow of Ar gas	25 sccm
Flow of O_2 gas	20 sccm
carrier gas of HMDSO vapor= Helium	40 sccm
Deposition Time (min)	30

5-2-1) تحديد النخانة للأغشية المحضرة وفق الشرط الثاني:

جرى قياس النخانة من خلال صورة المقطع العرضي المأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينات من السليكون الموضِع عليها أغشية رقيقة من مادة (HMDSO) وفق الشرط الثاني (بوجود الأكسجين)، ويبين الشكل (5-11) صورة المقطع العرضي للفيلم الموضِع وثنائته تساوي تقريباً إلى نحو (53 nm). يلاحظ أن نخانة الفيلم الموضِع وفق الشرط الثاني أقل من نخانة الفيلم الموضِع وفق الشرط الأول، ويعود ذلك إلى أن طاقة إلكترونات البلازما تتوزع على تفكيك المركب (HMDSO) فقط في الشرط الأول، بينما في الشرط الثاني فإنها تتوزع على تفكيك المركب (HMDSO) بالإضافة إلى الأكسجين (O_2) الذي تم إضافته.



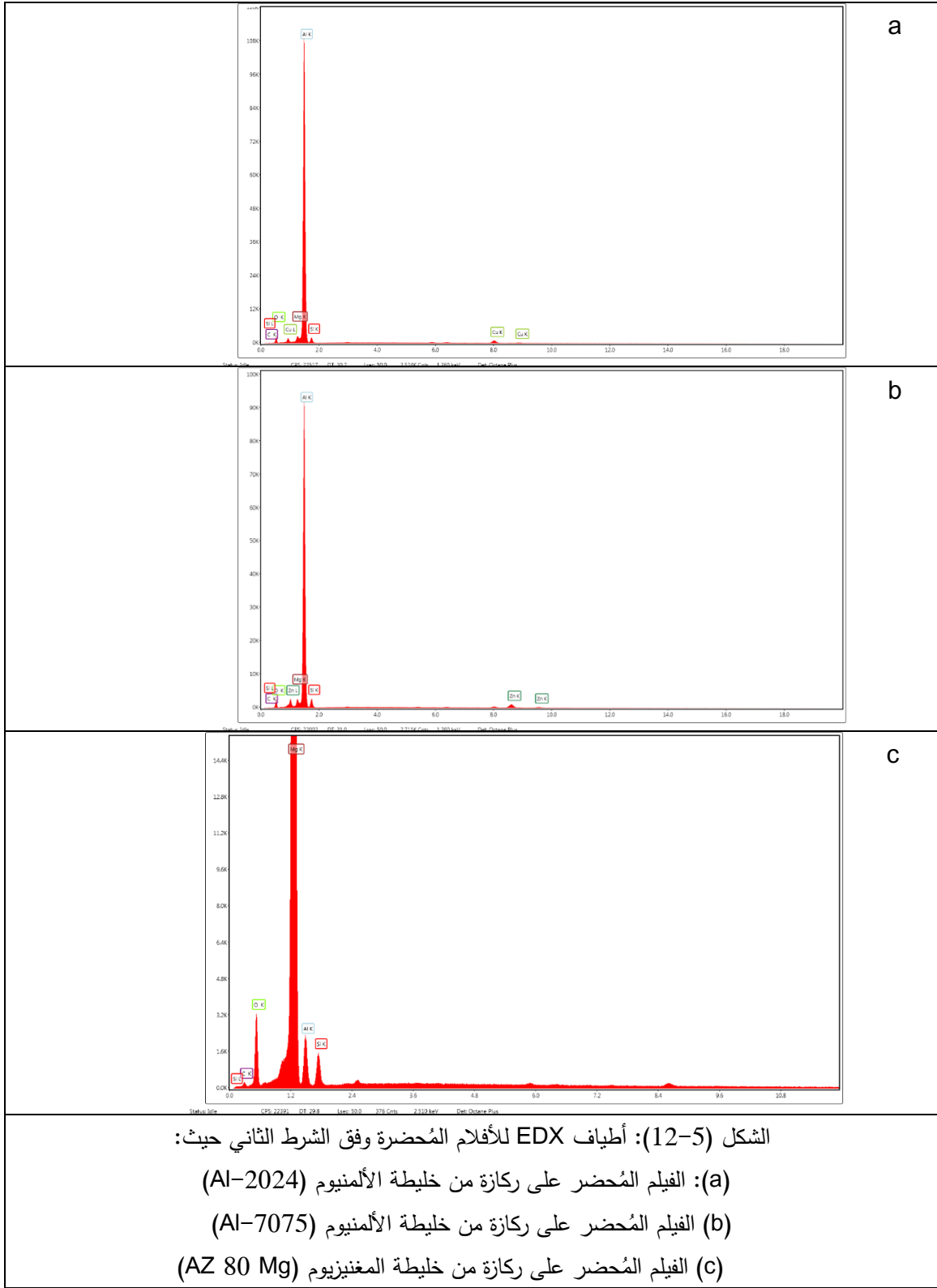
الشكل (11-5): صورة المقطع العرضي SEM للفيلم الموضع وفق الشرط الثاني.

5-2-2 دراسة التركيب الكيميائي للأغشية المُحضرة بطريقة (EDX) وفق الشرط الثاني:

تم التأكد من توزيع الأفلام على الركائز الثلاث من خلال تقنية (EDX)، حيث تبين من الجدول (5-8) وجود الأكسجين والكربون والسليكون وهذه العناصر الكيميائية هي مكونات الغشاء (HMDSO) الموضع على سطح الركائز، ويبين الشكل (5-12) أطياف EDX للأفلام المُحضرة وفق الشرط الثاني على ركائز من (Al-2024) و (Al-7075) و (AZ80 Mg).

الجدول (5-8): التركيب الكيميائي للأفلام المرسبة على الخلائط الثلاث الموضوعة وفق الشرط الثاني.

Al-2024			Al-7075			AZ 80 Mg		
Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
C _K	0.75	1.65	C _K	0.99	2.18	C _K	1.89	3.7
O _K	3.42	5.63	O _K	4.18	6.89	O _K	4.5	6.6
Cu _L	1.60	0.66	Mg _K	1.18	1.28	Mg _K	87.7	84.64
Mg _K	0.69	0.75	Al _K	86.8	84.91	Al _K	3.68	3.2
Al _K	91.45	89.35	Si _K	3.68	3.46	Si _K	2.22	1.86
Si _K	2.09	1.96	Zn _L	3.18	1.28			



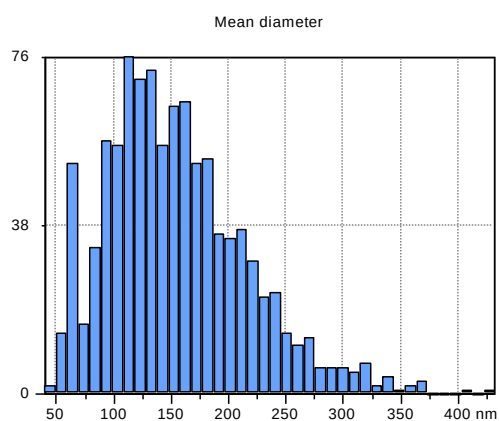
5-2-3) الخواص المورفولوجية بطريقة AFM للأفلام المُحضرة وفق الشرط الثاني:

يبين الشكل (5-13) منحنيات التوزع الإحصائي للحبيبات للأفلام المُحضرة على الركائز الثلاث وفق الشرط الثاني، ومن هذه المنحنيات لوحظ أن:

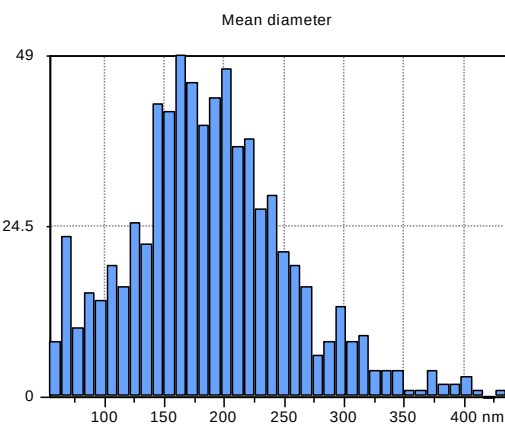
- بالنسبة للفيلم المُوضع على (AI-2024): كان متوسط أقطار الحبيبات مساوٍ إلى (162 nm) وعددهم 49، وكان مجال التوزع للحبيبات من 0 nm إلى 400 nm.
- بالنسبة للفيلم المُوضع على (AI-7075): فإن متوسط أقطار الحبيبات يساوي (112 nm) وعددهم 76، ومجال التوزع للحبيبات من (50 nm) إلى (350 nm).
- الفيلم المُوضع على (AZ 80 Mg): كان متوسط أقطار الحبيبات مساوٍ إلى (105 nm) وعددهم 89، ومجال التوزع من (50 nm) إلى (337 nm).

جرى الحصول على خشونة (RMS) للعينات باستخدام برنامج التحليل Gwyddion ولوحظ أنه:

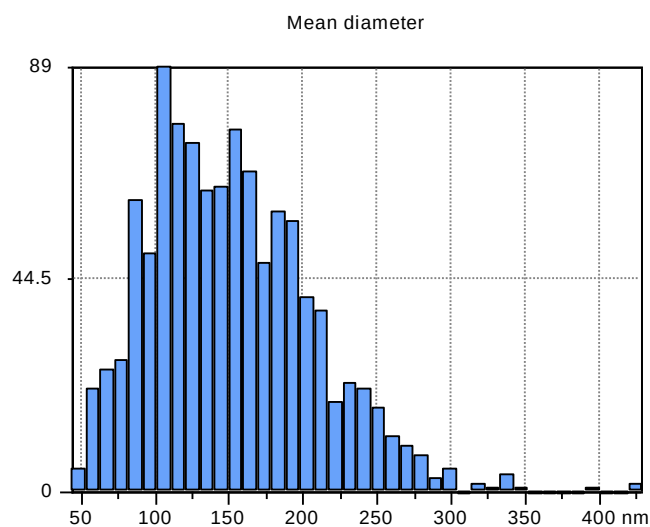
- بالنسبة لخليطة (AI-2024): خشونة سطح الفيلم هي (28 nm) ويوضح الشكل (5-14) صور AFM ثنائية الأبعاد وثلاثية الأبعاد للأفلام الرقيقة المُحضرة من (AI-2024).
- بالنسبة لخليطة (AI-7075): خشونة سطح الفيلم هي (14 nm) ويبين الشكل (5-14) صور AFM ثنائية الأبعاد وثلاثية الأبعاد للأفلام الرقيقة المُحضرة من (AI-7075).
- بالنسبة لخليطة (AZ80Mg): خشونة سطح الفيلم هي (9 nm)، ظاهر في الشكل (5-14) للأفلام الرقيقة المُحضرة (AZ80Mg).



b



a



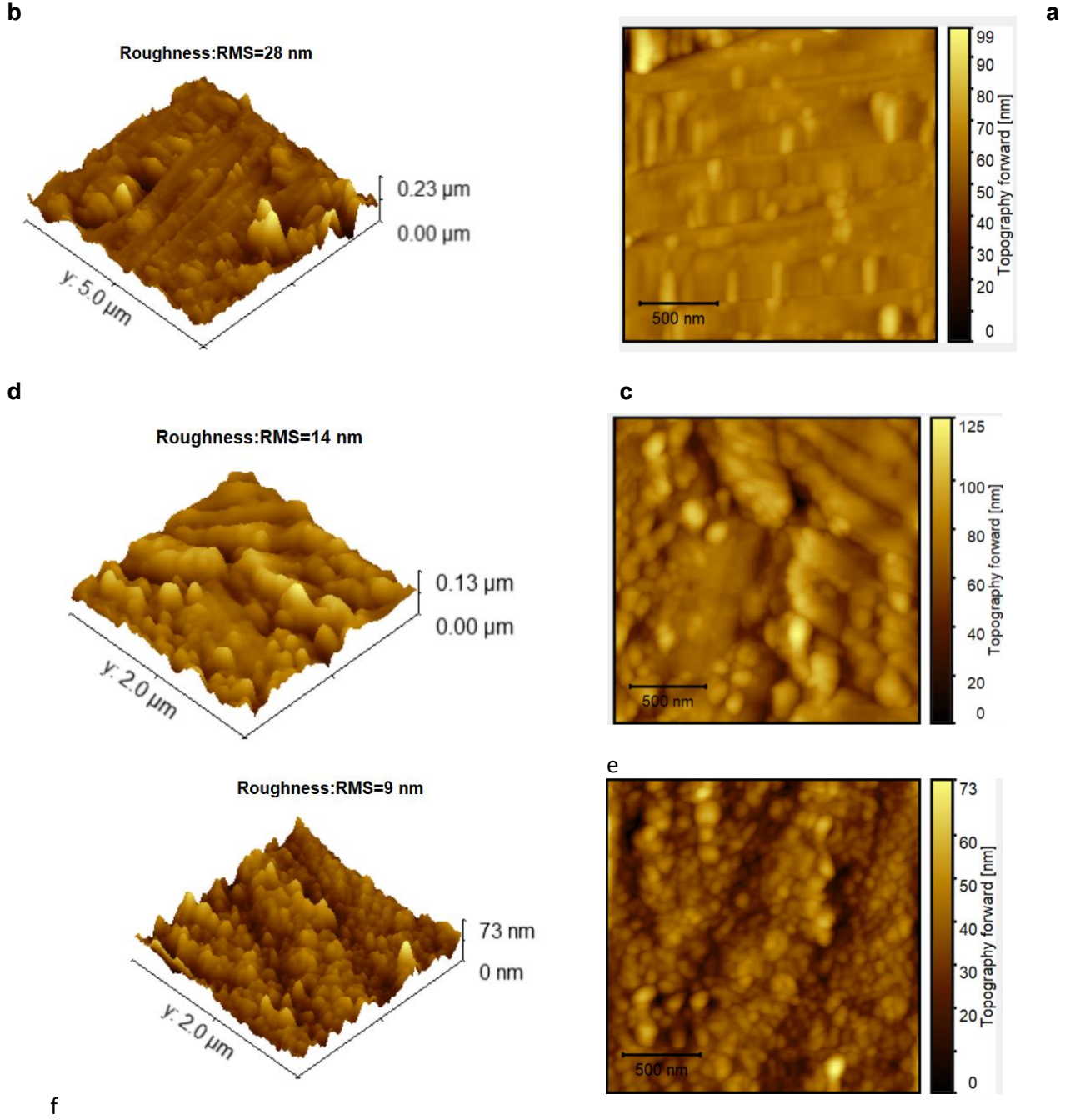
c

الشكل (5-13): منحنيات التوزيع الإحصائي للحبيبات للأفلام الموضوعة وفق الشرط الثاني

a: الغشاء الرقيق الموضع على خليطة من (Al-2024).

b: الغشاء الرقيق الموضع على خليطة من (Al-7075).

c: الغشاء الرقيق الموضع على خليطة من (AZ 80 Mg).



الشكل (14-5) الصور المورفولوجية (AFM) للأفلام المُوضعة وفق الشرط الثاني:

- a: صورة مورفولوجية 2D للفيلم المُوضع على (Al-2024).
b: صورة AFM-3D للفيلم المُوضع على (Al-2024).
c: صورة مورفولوجية 2D للفيلم المُوضع على (Al-7075).
d: صورة AFM-3D للفيلم المُوضع على (Al-7075).
e: صورة مورفولوجية 2D للفيلم المُوضع على (AZ80Mg).
f: صورة AFM-3D للفيلم المُوضع على (AZ 80 Mg).

5-2-4) القساوة الميكروية للأغشية الرقيقة المُحضرة وفق الشرط الثاني:

وجد أن قيمة القساوة الميكروية بعد توضع الفيلم الرقيق بوجود الأكسجين على العينة من (Al-2024) مساويةً إلى (265 Hv)، حيث ازدادت قيمة القساوة بمقدار مرة ونصف تقريباً بعد توضع الفيلم الرقيق من المادة العضوية السليكونية.

وكانت قيمة القساوة الميكروية بعد توضع الفيلم الرقيق على العينة من (Al-7075) مساويةً إلى (281 Hv)، حيث ازدادت بمقدار أقل من ضعفين ونصف.

في حين ازدادت قيمة القساوة لخليطة الألمنيوم (AZ 80 Mg) بعد توضع الفيلم الرقيق في الشرط الثاني إلى أكثر من ضعفين ونصف لتصل إلى (300 Hv).

يُلاحظ أن قيم القساوة الميكروية للأغشية الرقيقة المتوضعة وفق لشرط التوضع الثاني هي أعلى من قيم مثيلاتها للركازة المعدنية، ويعود ذلك إلى السبب نفسه، الذي جرى ذكره آنفاً في حال توضع هذه الأغشية وفق لشرط التوضع الأول، إضافةً إلى أن مقياس الحبيبات للأغشية الرقيقة أقل من مقياس الحبيبات للركائز المساوية إلى (200 nm).

بمقارنة قساوة الأفلام الرقيقة المُرسبة وفق الشرط الثاني مع قساوة الأفلام الرقيقة المُرسبة وفق الشرط الأول، نجد أن قساوة الأفلام في الشرط الثاني أقل من قساوة الأفلام في الشرط الأول بقليل، وهذا يعود إلى عاملين لهما تأثيران مختلفان على القساوة:

- العامل الأول التخانة: تخانة الأفلام في الشرط الأول (75 nm) أكبر من تخانة الأفلام في الشرط الثاني (53 nm)، وبالتالي هذا العامل يجعل قساوة الأفلام في الشرط الأول أكبر من قساوة الأفلام في الشرط الثاني بسبب تأثير الركازة على قيمة القساوة، فكلما كانت التخانة أقل كان التأثير أعلى.

- العامل الثاني وهو مقياس الحبيبات: يُلاحظ أن متوسط مقياس الحبيبات للأفلام المُرسبة وفق الشرط الأول (من 140 nm إلى 200 nm) أكبر من متوسط مقياس الحبيبات للأفلام المُرسبة في الشرط الثاني (من 105 nm إلى 162 nm) ومن المعروف أنه كلما كان مقياس الحبيبات أقل كانت القساوة أكبر وهذا العامل يرفع من قيمة القساوة.

5-2-5) قياسات التآكل الكهروكيميائي للأغشية الرقيقة المُحضرة وفق الشرط الثاني:

جرى اختبار التآكل للأفلام الرقيقة المُحضرة وفق الشرط الثاني والمُوضعة على خليطة الألمنيوم (Al-2024) وخليطة الألمنيوم (Al-7075) وخليطة المغنيزيوم (AZ 80 Mg) في محلول حمضي (0.1M HCl) ومحلول قلوي (0.1M NaOH) ومحلول ملحي (3.5%NaCl).

أولاً: خليطة الألمنيوم (Al-2024): يوضح الشكل (5-15) منحنيات الاستقطاب وملائمة تلك المنحنيات باستخدام طريقة تافل للأفلام الرقيقة المتوضعة على هذه الخليطة في الشرط الثاني، يُبين انخفاض

قيم كثافة تيار التآكل من 0.000185 A/cm^2 إلى 0.000145 A/cm^2 في محلول (0.1M HCl)، ومن 0.000936 A/cm^2 إلى $2.95 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ في محلول (0.1M NaOH). في حين انخفضت قيم كثافة تيار التآكل من 0.000831 A/cm^2 إلى 0.000262 A/cm^2 في محلول (3.5%NaCl) (القيم ظاهرة في الجدول (5-9)). ووجد أن نسبة الحماية في المحلول الأول (0.1M HCl) تساوي تقريباً إلى (21%)، ونسبة الحماية في المحلول الثاني (0.1M NaOH) هي (96%) ونسبة الحماية في المحلول الثالث (3.5 %NaCl) تساوي (68%).

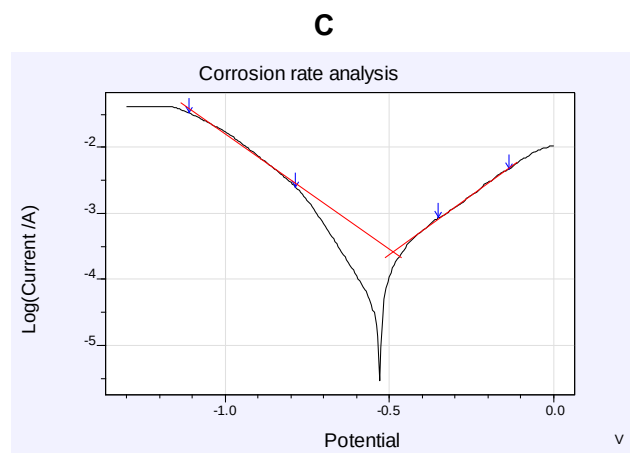
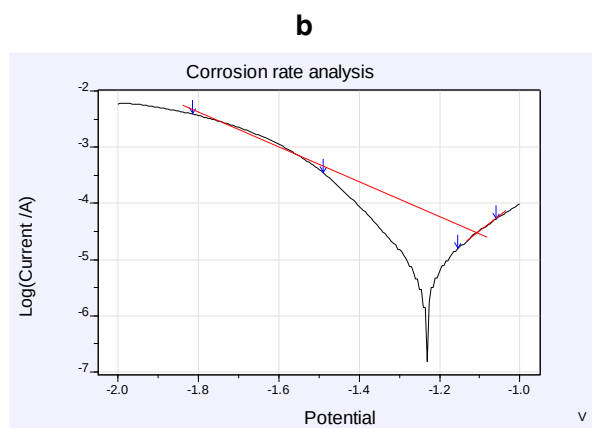
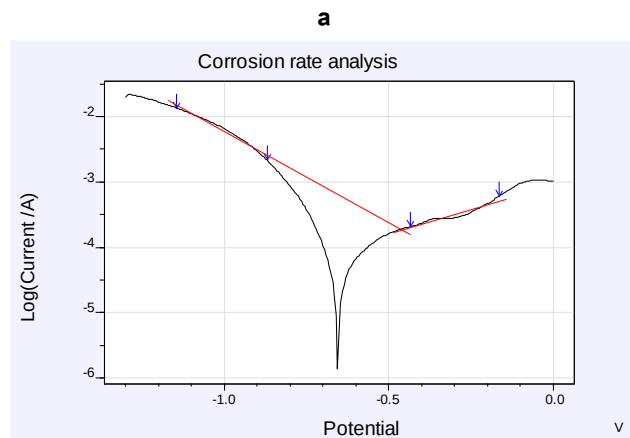
ثانياً: خليطة الألمنيوم (Al-7075): يوضح الشكل (5-16) منحنى الاستقطاب الديناميكي وملائمة ذلك المنحني باستخدام طريقة استقراء تافل للأفلام الرقيقة الموضوعة على (Al-7075) في الشرط الثاني.

بيّن انخفاض قيم كثافة شدة تيار التآكل من 0.001251 A/cm^2 إلى 0.000142 A/cm^2 في محلول (0.1M HCl) لخليطة الألمنيوم (Al-7075) بعد توزيع الفيلم الرقيق، ومن 0.001459 A/cm^2 إلى $1.29 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ في المحلول (0.1M NaOH) ومن 0.000643 A/cm^2 إلى 0.000208 A/cm^2 في المحلول الملحي (3.5%NaCl) (القيم ظاهرة في الجدول (5-10)). وجد أن نسبة الحماية لخليطة الألمنيوم (Al-7075) في المحلول الحمضي تساوي تقريباً (88%) وفي المحلول القلوي كانت نسبة الحماية مساوية تقريباً إلى (98%)، في حين كانت في المحلول الملحي تقريباً (67%).

ثالثاً: خليطة المغنيزيوم (AZ80 Mg): يبين الشكل (5-17) منحنيات الاستقطاب الديناميكي للأفلام الرقيقة الموضوعة على عينة (AZ80 Mg)، بيّن انخفاض قيم كثافة شدة تيار التآكل من 0.004213 A/cm^2 إلى 0.000109 A/cm^2 في محلول (0.1M HCl) لخليطة المغنيزيوم بعد توزيع الفيلم الرقيق، ومن $1.95 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ إلى $1.95 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ في المحلول (0.1M NaOH) ومن 0.000743 A/cm^2 إلى 0.000128 A/cm^2 في المحلول الملحي (3.5%NaCl) وهي ظاهرة في الجدول (5-11). تم تقدير نسبة الحماية (P_i (%)) ووجد أن نسبة الحماية بالنسبة لخليطة المغنيزيوم في المحلول الحمضي مساوية إلى (97%) وفي المحلول القلوي مساوية إلى (90%) وفي المحلول الملحي (82%).

الجدول (5-9): وسائط التآكل للأفلام الموضوعة على (Al-2024) وفق الشرط الثاني.

sample	E _{corr} (V)	I _{corr.} A/cm ²	R _p Ω	C _R mm/y
a	-0.459	0.000145	552.5	0.6022
b	-1.107	2.95E-05	1710.0	0.0964
c	-0.4879	0.000262	234.1	0.8557



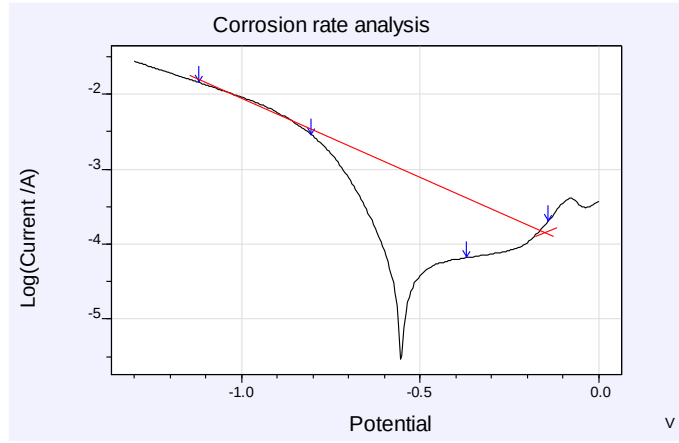
الشكل (5-15): منحنيات الاستقطاب للأفلام المُحضرة وفق الشرط الثاني:

a: فيلم رقيق موضع على خليطة (Al-2024) في المحلول الحمضي.

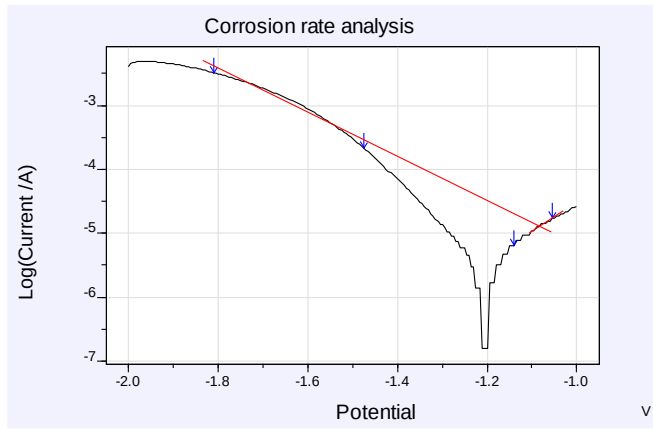
b: فيلم رقيق موضع على خليطة (Al-2024) في المحلول القلوي.

c: فيلم رقيق موضع على خليطة (Al-2024) في المحلول الملحي.

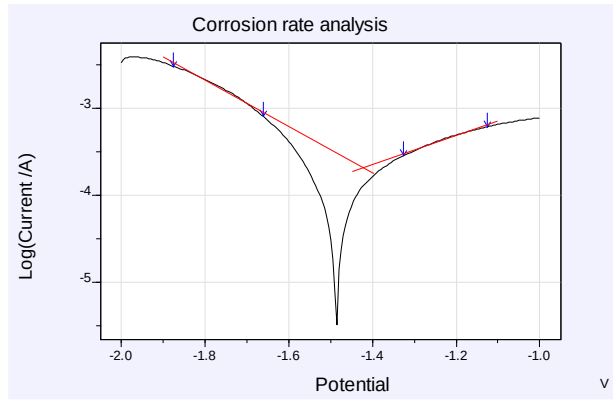
d



e



f



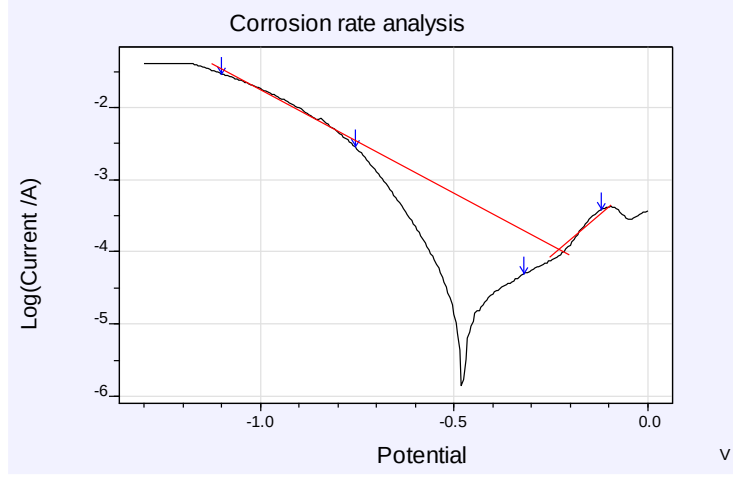
الشكل (5-16): منحنيات الاستقطاب للأفلام المُحضرة وفق الشرط الثاني:

d: فيلم رقيق موضع على خليطة (Al-7075) في المحلول الحمضي.

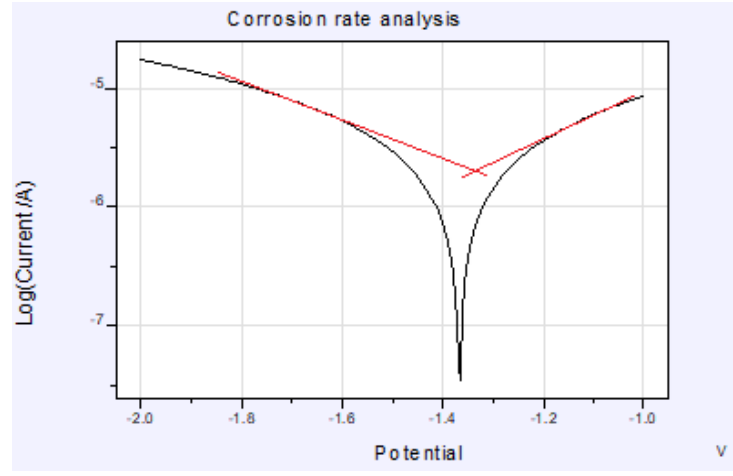
e: فيلم رقيق موضع على خليطة (Al-7075) في المحلول القلوي.

f : فيلم رقيق موضع على خليطة (Al-7075) في المحلول الملحي.

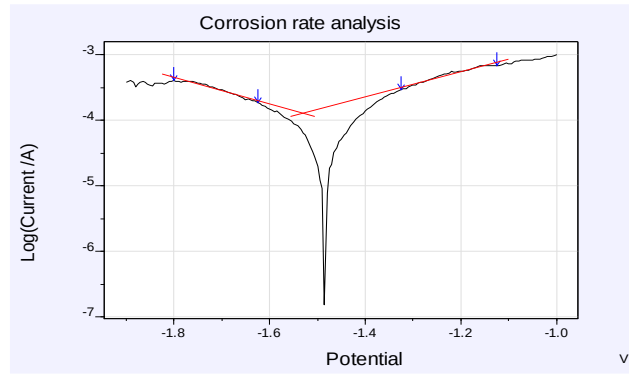
g



h



k



الشكل (5-17): منحنيات الاستقطاب للأفلام المُحضرة وفق الشرط الثاني:

g: فيلم رقيق موضع على خليطة (AZ80 Mg) في المحلول الحمضي.

h: فيلم رقيق موضع على خليطة (AZ80 Mg) في المحلول القلوي.

K: فيلم رقيق موضع على خليطة (AZ80 Mg) في المحلول الملحي.

الجدول (5-10): وسائط التآكل للأفلام الموضوعة على (Al-7075) وفق الشرط الثاني

sample	Ecorr (V)	Icorr. A/cm ²	Rp Ω	C _R mm/y
d	-0.151	0.000142	773.1	0.4652
e	-1.0818	1.29E-05	4206.0	0.04213
f	-1.4222	0.000208	486.7	0.681

الجدول (5-11): وسائط التآكل للأفلام الموضوعة على (AZ 80 Mg) وفق الشرط الثاني

sample	Ecorr (V)	Icorr. A/cm ²	Rp Ω	C _R mm/y
g	-0.2265	0.000109	526.8	0.3570
h	-1.3055	1.95E-06	5.65E+04	0.006392
k	-1.5304	0.000128	857.0	0.4187

بمقارنة قيم كثافة تيار التآكل ومقاومة التآكل للأفلام الرقيقة الموضوعة وفق الشرط الثاني مع قيمهم في الشرط الأول نجد أن:

بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-2024): يُلاحظ أن قيم كثافة تيار التآكل للأفلام الموضوعة وفق الشرط الثاني هي أعلى منها في الشرط الأول في المحاليل الثلاثة، في حين كانت مقاومة التآكل للأفلام الموضوعة في الشرط الثاني أقل منها في الشرط الأول وهذا واضح من الجدولين (5-4) و(5-9)، ويعود السبب في ذلك إلى أن مقاس الحبيبات للأفلام الرقيقة الموضوعة في الشرط الثاني (162 nm) أكبر من مقاس الحبيبات للأفلام الموضوعة في الشرط الأول (150 nm) وبالتالي الشرط الأول أفضل من الشرط الثاني بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-2024) من حيث الخواص الكيميائية وفي المحاليل الثلاثة.

بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-7075): يُلاحظ أن قيم كثافة تيار التآكل للأفلام الموضوعة بالشرط الثاني هي أقل منها في الشرط الأول في المحلولين الحمضي والملحي، في حين كانت مقاومة التآكل للأفلام الموضوعة في الشرط الثاني أعلى منها في الشرط الأول وهذا واضح من الجدولين (5-5) و(5-10)، أما بالنسبة للمحلول القلوي فيلاحظ أن القيم متقاربة ونسبة الحماية متساوية، ويعود السبب في ذلك إلى أن مقاس الحبيبات للأفلام الرقيقة الموضوعة في الشرط الثاني (112 nm) أصغر من مقاس الحبيبات للأفلام الموضوعة في الشرط الأول (200 nm) وبالتالي الشرط الثاني أفضل من الشرط الأول بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-7075) من حيث الخواص الكيميائية.

بالنسبة لخليطة المغنيزيوم (AZ 80 Mg): قيم كثافة تيار التآكل للأفلام الموضوعة في الشرط الثاني أقل منها في الشرط الأول في المحلولين الحمضي والملحي، بينما مقاومة التآكل لهم أعلى ونسبة الحماية أعلى وهذا ما يبينه الجدولين (5-6) و(5-11)، وذلك لأن مقاس الحبيبات في الشرط الثاني (105

(nm) أقل منها في الشرط الأول (140 nm) وكذلك الخشونة حيث كانت في الشرط الثاني (9 nm) بينما في الشرط الأول (20 nm)، وفي المحلول القلوي يلاحظ أن القيم متقاربة وكذلك نسبة الحماية، وعليه فإن الأفلام المرسبة في الشرط الثاني أفضل منها في الشرط الأول بالنسبة لخليطة المغنيزيوم وفي المحلولين الحمضي والملحي.

وبالنظر إلى الأبحاث والدراسات يلاحظ أن:

- توصل (Saloum) وآخرون إلى نسبة حماية مساويةً إلى (84%) عند توضيع أفلام رقيقة من (HMDSO) على الفولاذ وفي المحلول ($0.3M H_2SO_4$)، في حين كانت نسبة الحماية مساويةً إلى (66%) في المحلول ($0.3M NaCl$) مع العلم أنه تم ترسيب الأفلام في شروط مختلفة عن الشروط التي تم ترسيبها في بحثنا حيث كانت الاستطاعة المطبقة في بحثهم (300 W) وزمن التوضيع (20 min) (Saloum et al., 2018).
- توصل (Li) وآخرون إلى قساوة من (3.5 GPa) إلى (4.3 GPa) للأفلام الرقيقة الموضوعة على عينات من السليكون من أجل استطاعات من (10 W) إلى (60 W)، وتم ترسيب هذه الأفلام من مادة سداسي ميثيل ديسيلوكسان، وأشارت نتائجهم إلى أن الفيلم الموضوع يتكون من السليكون والكربون والأكسجين ولاحظوا ازدياد القساوة مع ازدياد الاستطاعة وكانت قيم القساوة في بحثنا أقل من قيمها في بحثهم حيث أعلى قيمة توصلنا لها هي ($340 Hv = 3.4 GPa$) وهذا يعود إلى اختلاف شروط الترسيب حيث كان التردد لديهم (33 MHz) بينما التردد في بحثنا يساوي إلى (13.56 MHz)، بالإضافة إلى اختلاف الركائز والتي هي في بحثنا خلائط الألمنيوم والمغنيزيوم بينما في بحثهم كانت من السليكون (Li et al., 2017).
- رسب (Abd et al., 2023) وآخرون أفلام رقيقة من مادة (HMDSO) على ركائز من خلائط النحاس والفضة عند استطاعات من (100 W) إلى (300 W) وعند زمني ترسيب (5 min) و(7 min)، وتوصلوا إلى أنه مع زيادة الاستطاعة وزمن الترسيب تزيد ثخانة الأفلام ويقل مقاس الحبيبات وازدادت نسبة حماية التآكل من (50%) إلى (95%) حيث تمت دراسة مقاومة التآكل بالاعتماد على تقنية الممانعة الكهروكيميائية، وقد توصلنا في بحثنا إلى نسبة حماية تصل إلى نحو (98%) وهي أعلى من النسبة التي توصل إليها الباحثين وذلك لأن زمن الترسيب في بحثنا (30 min) وهو أعلى من زمن الترسيب لديهم.

الفصل السادس: الاستنتاجات والتوصيات.

6-1) الاستنتاجات.

6-2) التوصيات.

6-1) الاستنتاجات:

- جرى توزيع أغشية رقيقة من مادة سداسي ميثيل ديسيلوكسان (HMDSO) على ركائز من السيليكون (100) Si وخلائط من الألمنيوم (Al-2024) و (Al-7075) وخلائط من المغنيزيوم (AZ 80 Mg)؛ عند شرطي ترسيب: الشرط الأول بدون أكسجين، والشرط الثاني بوجود أكسجين.
- تم التوصل إلى ثخانة أفلام رقيقة تساوي (75 nm) للشرط الأول، و (53 nm) للشرط الثاني.
- كانت قيمة القساوة الميكروية للأفلام الرقيقة عند الشرط الأول وبالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-2024) مساويةً إلى (303 Hv)، وبالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-7075) هي (309 Hv)، أما بالنسبة لخليطة المغنيزيوم (AZ 80 Mg) هي (340 Hv).
- قيم القساوة الميكروية للأفلام الرقيقة المُحضرة بالشرط الثاني هي:
لخليطة الألمنيوم (Al-2024): 265 Hv
لخليطة الألمنيوم (Al-7075): 281 Hv
لخليطة المغنيزيوم (AZ 80 Mg): 300 Hv
- تم التوصل من نتائج اختبار التآكل الكهروكيميائي للركائز الثلاث قبل توزيع الأغشية الرقيقة عليها إلى ما يلي: أفضل مقاومة تآكل في المحلول الحمضي كانت للركازة من خليطة الألمنيوم (Al-2024) وتساوي (261.9Ω)، في حين في المحلول القلوي كانت للركازة من خليطة المغنيزيوم (AZ80 Mg) وتساوي (2675Ω) بينما في المحلول الملحي كانت مقاومات التآكل متقاربة جداً للركائز الثلاث.
- بعد الترسيب في الشرط الأول: بالنسبة لخليطة (Al-2024) وجد أن نسبة الحماية في المحلول الأول (0.1M HCl) تساوي تقريباً إلى (44 %)، ونسبة الحماية في المحلول الثاني (0.1M NaOH) هي (98 %) ونسبة الحماية في المحلول الثالث (3.5 % NaCl) تساوي (86 %). وبالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-7075) وجد أن نسبة الحماية في المحلول الحمضي تساوي تقريباً (49 %) وفي المحلول القلوي كانت نسبة الحماية مساويةً تقريباً إلى (98 %)، في حين كانت في المحلول الملحي تقريباً (58 %). أما بالنسبة لخليطة المغنيزيوم (AZ80 Mg): وجد أن نسبة الحماية في المحلول الحمضي مساويةً إلى (84 %) وفي المحلول القلوي مساويةً إلى (95 %) وفي المحلول الملحي (37 %).
- بعد الترسيب في الشرط الثاني: بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-2024) وجد أن نسبة الحماية في المحلول الأول (0.1M HCl) تساوي تقريباً إلى (21 %)، ونسبة الحماية في المحلول الثاني

(0.1M NaOH) هي (96%) ونسبة الحماية في المحلول الثالث (3.5 %NaCl) تساوي (68%)، بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-7075) وجد أن نسبة الحماية في المحلول الحمضي تساوي تقريباً (98%) وفي المحلول القلوي كانت نسبة الحماية مساوية تقريباً إلى (98%)، في حين كانت في المحلول الملحي تقريباً (67%)، وبالنسبة لخليطة المغنيزيوم (AZ80 Mg) وجد أن نسبة الحماية في المحلول الحمضي مساوية إلى (97%) وفي المحلول القلوي مساوية إلى (90%) وفي المحلول الملحي (82%).

- بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-2024): إن الأفلام المرسبة في الشرط الأول أفضل منها في الشرط الثاني من حيث الخواص الكيميائية وفي المحاليل الثلاث.
- بالنسبة لخليطة الألمنيوم (Al-7075): إن الأفلام المرسبة في الشرط الثاني أفضل منها في الشرط الأول من حيث الخواص الكيميائية وفي المحاليل الثلاث.
- بالنسبة لخليطة المغنيزيوم (AZ 80 Mg): إن الأفلام المرسبة في الشرط الثاني أفضل منها في الشرط الأول وفي المحلولين الحمضي والملحي.

6-2) التوصيات: نقترح مستقبلاً ما يلي:

- 1- دراسة تأثير الأفلام الرقيقة المحضرة من مادة (HMDSO) في (معامل يونغ) في خلائط الألمنيوم والمغنيزيوم.
- 2- دراسة سلوك التآكل للأفلام المحضرة في أوساط تآكل أخرى مثل (0.3M H₂SO₄) لمعرفة مقدار كثافة تيار التآكل ومقاومة التآكل لها.
- 3- تحضير أفلام رقيقة بشروط ترسيب أخرى.
- 4- مقارنة فعالية هذه الأفلام في مقاومة التآكل مع أفلام رقيقة من المعادن وبنتريدات المعادن.

References:

1. Acosta, E. (2021). Thin Films/Properties and Applications. **IntechOpen**, doi = {10.5772/intechopen.95527}
2. Abd, Y., Mohamed, W., Rifai, M. & et all. (2023). Rf-plasma Protective Coating on Silver-Copper Alloys using HMDSO/O₂/Ar Precursors. *Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies*.13(1):61-74.
3. Ahmad, Z. (2006). Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. **ICChemE Series**. Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier.
4. Amanda, S.M., Cristiane, C., Jéssica, S., & et all. (2021). Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane -A review. **Vacuum**. Vol:194. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110556>.
5. Ackerman, H., Adolphson, Donald R. & et al. (1992). **Corrosion ASM Metals Handbook**. Vol:13. No: 9. P:3455.
6. Ambat, R., Davenport, A., Scamans, G.M., & et al. (2006). Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium. **Corrosion Science - CORROS SCI**. Vol: 48, PP: 3455-3471. Doi: 10.1016/j.corsci.2006.01.005.
7. Bardal, E. (2004). Corrosion and Protection. **Engineering Materials and Processes**. Springer,Verlag London.
8. Berhanu, T. (2018). Working Principle of Scanning Electron Microscope .
9. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**. Vol: 56, No. 9, PP: 930-933.
10. Biró, D., B. Barna, P., Székely L. & et al. (2008). Preparation of multilayered nanocrystalline thin films with composition-modulated interfaces. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**. PP: 99-106.
11. Burleigh, T. (2003). Corrosion of Aluminum and Its Alloys. .1201/9780203912607.ch11.
12. Cayless, R. (2013). Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum and Aluminum Alloys. **Materials Science**. Vol: 2, PP: 15-28.
13. Cayless, R. (1990). Alloy and temper designation systems for aluminum and aluminum alloys. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. ASM International. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v02.a0001058>.

14. Choe, H.-C., Ko, Y.-M. & Park, H.-O. (2006). Electrochemical Behavior of TiN Film Coated Ti-Nb Alloys for Dental Materials. **METALS AND MATERIALS International**. Vol: 12, No: 4, PP: 365-369.
15. Ciucci, F. & Chen, C. (2015). Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Using the Distribution of Relaxation Times: A Bayesian and Hierarchical Bayesian Approach. **Electrochimica Acta**. Vol:167, PP: 439-454.
16. Davis, J.R. (2001). Aluminum and Aluminum Alloys. PP: 351-416. **ASM International**. DOI:10.1361/auth2001p351.
17. Dattatray, S., Jianming, Z., Michelle L. & et all. (2006). Investigation of Gas Phase Species and Deposition of SiO₂ Films from HMDSO/O₂ Plasmas. **Plazma Processes and Polymers**. Vol:3. No:3. PP: 276-287.
18. Dallaha, K., Bellel, A., Lezzar, O. & et all. (2023). Capacitive response of nanoporous HMDSO film coated interdigitated electrodes towards VOCs molecules. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**. Vol: 18. No:1. PP: 279 – 290.
19. Dagamseh, A., Vet, B., Tichelaar, F. D. & et al. (2008). ZnO:Al films prepared by rf magnetron sputtering applied as back reflectors in thin-film silicon solar cells. **Thin Film Solid**. Vol: 516, No: 21, PP: 7844-7850.
20. Egerton, R. F. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy. **Springer Science**. United States of America.
21. Frankel, G. S. (2016). Fundamentals of Corrosion Kinetics. **Dordrecht**. Springer Netherlands.
22. Frankel, G. S. (2016). *Fundamentals of Corrosion Kinetics.Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals*.
23. Frey, H. (2015). Applications and Developments of Thin Film Technology. **Handbook of Thin-Film Technology**. 10.1007/978-3-642-05430-3_1.
24. Gao, N. (2016). Aluminum Alloys. **Metals**. Vol:6, PP:1-238. Switzerland.
http://www.mdpi.com/journal/metals/special_issues/aluminum_alloys.
25. Gustafsson, S. (2011). Corrosion properties of aluminium alloys and surface treated alloys in tap water (Dissertation). p. 42. <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:uu:diva-157527>.

26. García-González, L., Garnica-Romo, M. G., Hernández-Torres, J. & et al. (2007). A study of TiAlN coatings prepared by rf co-sputtering. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol: 24, No: 2, PP: 249-257.
27. Gharavi, M. A. (2017). Nitride Thin Films for Thermoelectric Applications : Synthesis, Characterization and Theoretical Predictions: Linköping Studies in Science and Technology. Thesis. **Linköping, Linköping University Electronic Press.**
28. Goeke, R. S. (2014). Thin Films Deposition Methods. **Sandia National Laboratories.**
29. Hagarová, M., Savkova, J. & Jakubéczyová, D. (2008). Structure and Tribological Properties of Thin TiAlN Coating. **Journal of Metals, Materials and Minerals.** Vol: 18, No: 2, PP: 25-31.
30. Ha Yoo, Y., Phuong Le, D., Gu Kim, J. & et al. (2008). Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution. **Thin Film Solid.** Vol: 516, No: 11, PP: 3544-3548.
31. Hegemann, D., Vohrer, U., Oehr, C. & et all. (2000). Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas. **Surface and Coatings Technology.** PP:116-119.
32. Jilani, A., Shaaban Abdel-wahab, M. & Hammad, A. (2017). Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating.
33. Kennedy, D. M., Xue, Y. & Mihaylova, E. (2005). Current and Future Applications of Surface Engineering. **The Engineers Journal (Technical).** Vol: 59, PP: 287-292.
34. Kyeyune, B. (2017). Atomic Force Microscopy: African Institute for Mathematical Sciences (AIMS). **Lappeenranta University Of Technology.** Finland.
35. Kissell, J., Pantelakis, Syros & Haidemenopoulos, Gregory. (2004). Aluminum and Aluminum Alloys. **Handbook of Advanced Materials.** PP: 321- 463.
<https://doi/10.1002/0471465186.ch9>.
36. Lambourne, R. & Strivens, T. A. (1999). Paint and surface coatings Theory and Practice. **Woodhead. Cambridge CB1 6AH, England.**
37. Lin, M.-T., Wan, C.-H. & Wu, W. (2014). Enhanced Corrosion Resistance of SS304 Stainless Steel and Titanium Coated with Alternate Layers of TiN and ZrN in a Simulated O₂-rich Environment of a Unitized Regenerative Fuel Cell. **international journal of electrochemical science.** Vol: 9, PP: 7832 - 7845.

38. LI, J., Yuan, Q., CHANG, X. & et all. (2017). Deposition of organosilicone thin film from hexamethyldisiloxane (HMDSO) with 50 kHz/33 MHz dual-frequency atmospheric-pressure plasma jet. **Plasma Science and Technology**. Vol:19. No:4.
39. Li, J., Yuan, Q., Chang, X. & et all. (2017). Deposition of organosilicone thin film from hexamethyldisiloxane (HMDSO) with 50kHz/33MHz dual-frequency atmospheric pressure plasma jet. *Plasma Science and Technology*. 19: 1-8.
40. Mitterer, C., Mayrhofer, P., Kelesoglu, E. & et al. (1999). **Internal growth parameters a suitable basis for comparison of PVD coatings.**
41. Muhammad, U., Qadria, b., Maria Cinta, P. & et al. (2011). WO₃ thin films for optical gas sensing. **Procedia Engineering**. Vol: 25, PP: 260-263.
42. Nunes, Rafael, Adams, J.H. & et al. (1990). **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. Vol:2. ASM Handbook Committee.
43. Osoba, L. O., Owolabi, O. B., Talabi, S. I., & et al. (2018). Review on Oxide Formation and Aluminum Recovery Mechanism during Secondary Smelting. **Journal of Casting & Amp; Materials Engineering**. Vol:2, No:2, PP:45-51.
<https://doi.org/10.7494/jcme.2018.2.2.45>.
44. Ohring, M. (1992). **The Materials Science of Thin Films**. Academic Press. United States of America.
45. Oláh, N., Fogarassy, Z., Furko, M. & et al. (2015). Sputtered Nanocrystalline ceramic TiC / amorphous C thin films as potential materials for medical applications. **Ceramics International**. Vol: 41, PP: 5863–5871
46. OSPAR Commission. (2004). OSPAR background document on hexamethyldisiloxane (HMDS).
47. Persson, C. (2006). Thin-film ZnO/CdS/CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells: Anomalous physical properties of the CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ absorber. *Brazilian Journal of Physics*. Vol: 36, No: 3b, PP: 948-951.
48. Prasad, Shiva. (2000). Studies on the Hall-Heroult Aluminum Electrowinning Process. **J. Braz. Chem. Soc.** Vol: 11, No: 3, PP: 245-251. Brazil.
49. Rao, M. C. & M. S. Shekhawat. (2013). A brief survey on basic properties of thin films for device application. **International Journal of Modern Physics: Conference Series**. Vol: 22. World Scientific Publishing Company.
50. Revie, R.w. & Uhlig, H.H. (2008). Corrosion and Corrosion Control an Introduction to Corrosion Science and Engineering. **John Wiley & Sons**, New Jersey.

51. Roger, W., Christian, R. & et all. (2018). Nanoparticle production from HMDSO in atmospheric pressure argon oxygen plasma. **Plasma Processes and Polymers**. Vol:15. No:5.
52. Raj, R., Selvam, P. & Pughalendi, M. (2021). A Review of Aluminum Alloys in Aircraft and Aerospace Industry. **Journal of Huazhong University of Science and Technology**. Vol:50, No:4, PP:1-10. <https://www.researchgate.net/publication/352281767>.
53. Saloum, S., Alkhaled, B., Alsadat, W. & et all. (2018). Plasma polymerized hexamethyldisiloxane thin films for corrosion protection. **Modern Physics Letters B**. Vol: 32. No:3. id. 1850036.
54. Saloum, S., Shaker, S., Alkafri, M. & et all. (2019). Effect of surface modification on the properties of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane thin films. **Surface and Interface Analysis**. Vol:51. No:7. PP:754-762.
55. Song, G.-H., Yang, X.-P., Xiong, G.-L. & et al. (2013). The corrosive behavior of Cr/CrN multilayer coatings with different modulation periods. **Vacuum** .Vol: 89, No: 10, PP: 136-141.
56. Spear, K. E. (1982). Principles and applications of chemical vapor deposition (CVD). **Pure and Applied Chemistry**. Vol: 54, No: 7, PP: 1297-1311.
57. Solheim, A., Kjos, O.S., Gudbrandsen, H. & et al. (2021). Separation of Aluminum from More Noble Elements in an Electrolysis Cell with Side-by-Side Geometry. **Metall Mater Trans B**. Vol: 52, PP: 1550–1555. <https://doi.org/10.1007/s11663-021-02122-9>.
58. Sukiman, N. L., Zhou, X., Birbilis, N. & et al. (2012). Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments. <https://doi.org/10.5772/53752>.
59. Trunec, D., Zajíčková, L., Bursikova, V. & et all. (2010). Deposition of hard thin films from HMDSO in atmospheric pressure dielectric barrier discharge. **Journal of Physics D: Applied Physics**. Vol:43. No:22.
60. Teniou, F.A, Kihel, M. & Sahli, S. (2022). Surface treatment of thin films deposited by plasma PECVD prepared for an application as biocide material. **2nd International Conference on Advanced Electrical Engineering (ICAEE)**, Constantine, Algeria, pp: 1-3. doi: 10.1109/ICAEE53772.2022.9962064.

61. Uwe, L. & Jörg, I. (2009). Plasma Polymerization of HMDSO with an Atmospheric Pressure Plasma Jet for Corrosion Protection of Aluminum and Low Adhesion Surfaces. **Plazma Processes and Polymers**. Vol:6. No:10. PP: 642-648.
62. Vargas, M., & Kannoorpatti, K. (2013). Corrosion of marine grade aluminium alloys in tropical natural seawater. **Annual Conference of the Australasian, Corrosion Association Corrosion and Prevention**. Vol:1, No:1, PP: 266-275.
63. Vargel, C. (2004). Corrosion of Aluminum. **Corrosion of Aluminium**. Elsevier. PP:1-626.
64. Varshney, D., & Kumar, K. (2021). Application and use of different aluminum alloys with respect to workability, strength and welding parameter optimization. **Ain Shams Engineering Journal**. Vol: 12, No:1, PP:1143-1152.
<https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.05.013>.
65. Wang, Z. B., Lu, J. & Lu, K. (2006). Wear and corrosion properties of a low carbon steel processed by means of SMAT followed by lower temperature chromizing treatment. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2796-2801.
66. Winkler, A. (2016). Initial stages of organic film growth characterized by thermal desorption spectroscopy. **Surface science**. Vol: 643. PP: 124-137.
67. Yang, S.-M., Chang, Y.-Y., Wang, D.-Y & et al. (2007). Mechanical properties of nano-structured Ti-Si-N films synthesized by cathodic arc evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*. 440: 375–379.
68. Zhu, H., Hüpkens, J., Bunte, E. & et al. (2010). Influence of working pressure on ZnO:Al films from tube targets for silicon thin film solar cells. **Thin Solid Films**. Vol: 518, No: 17, PP: 4997-5002.
69. Ziari, Z., Nouicer, I., Sahli, S. & et al. (2013). Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide. **Vacuum**. Vol: 93. PP: 31–36.

Ministry of Higher Education

Damascus University

Faculty of M&E Engineering

Department of Mechanical Design Engineering



“Improving the Surface Properties of Metal Alloys by Depositing of Organosilicone Thin Films Using Plasma Technology”

**A dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Ph.D Degree in Materials Science and Engineering**

by

(Eng. Jaber kaisanya)

Supervisor:

Prof. Dr. Eng. Mohamad Ali Salameh (Damascus University)

2024