جـامعـة دمشـق
كلّية الهندسة الميكانيكيّة والكهربائيّة
قسم هندسة التَّصميم الميكانيكي

تأثير عوامل الطّلاء الكهروكيميائي للفولاذ الكربوني بطبقة Zn-Ni على الخواص الميكانيكية والتّآكل الكهروكيميائي

رسالة مُقَدَّمة لِنيلِ دَرَجةِ الدُّكتوراه في هندسةِ التَّصميم الميكانيكي
اختصاص علم المواد وهندسَتها

إعداد المهندس
باسم محمود عمّار

إشـراف
أ.م.د. محمد مازن يعقـوب
أستاذ مساعِد في كليّة الهندسة الميكانيكيّة والكهربائيّة – جامعة دمشق

العام الدّراسي
2018 – 2019

كَلمة شُكر

Acknowledgment

أتوجّه بالشّكر إلى الجهات والمراكز العلميّة الآتية التي قَدَّمَت الدَّعم التَّقني وأسهَمَت في إجراء الاختبارات الميكانيكيّة والكهروكيميائيّة:

- جامعة دمشق–كلّية الهندسة الميكانيكية والكهربائيّة–قسم هندسة التّصميم الميكانيكي وقسم العلوم الأساسيّة.
- المعهد التقاني للهندسة الميكانيكية والكهربائية في جامعة دمشق.
- الهيئة العامّة للطّاقة الذّرّيّة في الجمهوريّة العربيّة السّوريّة.
- المعهد العالي للعلوم التَّطبيقيّة والتكنولوجيا –مركز الدّراسات والبحوث العلمية.
- مركز الدّراسات والأبحاث الصّناعيّة في وزارة الصّناعة.
- الهيئة العامّة للمواصفات والمقاييس في الجمهورية العربيّة السّوريّة.

قرار لجنة الحكم Approval

وتوقيعات لجنة المُناقشة

تمّ إجراء جميع التّعديلات المطلوبة في هذه الأطروحة
وتُعدّ هذه النّسخة هي النّسخة النّهائيّة المعتمدة لأطروحة الدّكتوراه للمهندس
باسم محمود عمّار

أ.د.م. عصام موسى	
أ.م.د. محمد مازن يعقوب	
أ.م.د. حسان حامد	
أ.م.د. مهلب الداود	
أ.م.د. محمد سمير البرزاوي	

فهرس المحتويات

Table of Contents

فهرس المحتويات. 4
فهرس الأشكال.... 8
فهرس الجداول.... 10
قائمة المُصطَلَحات 11
المُلَخَّص..... 13
مُقَدِّمـة عامّـة..... 16
1. الفصلُ الأوّل... 19
تقانات الطّلاء الكهروكيميائي في هَندَسة السُّطوح 19
1.1 إعداد السّطوح..... 20
1.1.1 التَّنظيف الكيميائي..... 21
1.1.1.1 التَّنظيف بالمذيبات..... 22
2.1.1.1 التَّنظيف القلوي 23
3.1.1.1 التَّنظيف الحمضي..... 23
4.1.1.1 التَّنظيف بالتَّحليل الكهرليتي 24
5.1.1.1 التَّنظيف بالموجات فوق الصّوتيّة..... 24
2.1.1 التَّنظيف الميكانيكي 24
1.2.1.1 الإنهاء بالسَّفح..... 24
2.2.1.1 الإنهاء السَّطحي الشَّامل..... 25
2.1 أنواع تَقَنيَّات الطّلاء..... 26
1.2.1 الانتشار والتَّطعيم الأيوني 26
1.1.2.1 الانتشار 26
2.1.2.1 التَّطعيم الأيوني 27
2.2.1 الطّلاء بالتَّرسيب في المحاليل..... 27
1.2.2.1 الطّلاء الكهروكيميائي. 27
2.2.2.1 التَّشكيل الكهروكيميائي..... 28
3.2.2.1 الطّلاء اللاكهربائي..... 29
4.2.2.1 الطّلاء بالغَمر في المَصهور..... 30
3.2.1 الطّلاء التَّحويلي 31
1.3.2.1 الطّلاء التَّحويلي الكيميائي... 31
2.3.2.1 الأنوَدَة..... 32
4.2.1 الطّلاء بترسيب البخار..... 33
1.4.2.1 التّرسيب الفيزيائي للبخار..... 33
2.4.2.1 التّرسيب الكيميائي للبخار..... 34
5.2.1 الطّلاء العضوي 34
3.1 الطّلاء الكهروكيميائي 35

1.3.1 أنواع عمليّات الطِّلاء الكهروكيميائي 36
1.1.3.1 الطِّلاء في الأسطوانة.. 36
2.1.3.1 الطِّلاء الاهتزازي 39
3.1.3.1 الطِّلاء بالحامِل..... 39
4.1.3.1 طِلاء الأسلاك والأحزمة..... 42
2.3.1 مُتَغيّرات عمليّة الطِّلاء الكهروكيميائي 42
2. الفصلُ الثَّاني..... 43
الخَصائِصُ الميكانيكيَّةُ والكهروكيميائيَّةُ لِطَبَقَاتِ الطِّلاء المَعدِنيَّةِ 43
1.2 الطِّلاء الكهروكيميائي بالزّنك وسبائِكه 44
1.1.2 الأحواض المُستَخدَمة لِلطِّلاءِ بالزّنك..... 45
1.1.1.2 حمّامات الزّنك السّيانيديَّة..... 45
2.1.1.2 حمّامات الزّنك القلويَّة 46
3.1.1.2 حمّامات الزّنك الحمضيّة..... 46
2.1.2 الطِّلاء الكهروكيميائي بِسَبائِكِ الزّنك..... 46
1.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك المُنتَظَم..... 48
2.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك غير المُنتَظَم:..... 48
3.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك المُتوازِن..... 48
4.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك المُحَرَّض..... 49
5.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك الشَّاذ..... 49
2.2 التآكل الكهروكيميائي..... 50
1.2.2 طَبيعةُ الحمايةِ في طَبقاتِ الطِّلاء المعدنيّ..... 51
1.1.2.2 الحماية الكاثوديّة (بالتّضحية)..... 51
2.1.2.2 الحماية الأنوديّة..... 52
2.2.2 الخصائصُ الكهروكيميائيّةِ لطبقاتِ الطِّلاء. 53
1.2.2.2 جهاز اختبار الاستقطاب الدّيناميكي للكمون. 54
2.2.2.2 نظام الأقطاب الثلاثة 55
3.2 الخصائص الميكانيكيّة لطبقاتِ الطِّلاء:..... 58
1.3.2 الثَّخانَةُ:..... 58
2.3.2 الخُشونة..... 58
3.3.2 تماسكُ الطّبَقةِ وقَساوَتِها الميكرويَّة 59
3. الفصلُ الثَّالث..... 61
دراسة مرجعيّة في أدبيّات البَحث 61
1.3 عَرضُ الدِّراسات السَّابِقة..... 63
1.1.3 ترسيبِ الطَّبقاتِ الثُّلاثِيَّة..... 63
2.1.3 تَرسيبُ الطَّبقاتِ الثُّنائِيَّة بالتَّيَّارِ النَّبضي 67
1.2.1.3 التَّرسيبُ وحيدُ الطَّبقةِ بالتَّيَّارِ النَّبضي..... 67
2.2.1.3 التَّرسيبُ مُتَعَدِّدِ الطَّبقاتِ بالتَّيَّارِ النَّبضي..... 68
3.1.3 تَرسيبُ الطَّبقاتِ الثُّنائِيَّة بالتَّيَّارِ المُستَمِر 69
1.3.1.3 التَّرسيبُ بالتَّيَّارِ المُستَمِرّ في الأوساطِ القلويَّة..... 69
2.3.1.3 التَّرسيبُ بالتَّيَّارِ المُستَمِرّ في الأوساطِ الحَمضِيَّة 73

4. الفصلُ الرَّابِع 80
العَيِّناتُ والاختِبَارات 80
1.4 العَيِّنات 81
2.4 المواد الكيميائِيَّةِ 82
1.2.4 مواد تَحضير السَّطوح للطِّلاء 82
2.2.4 مُرَكَّباتِ المَحلول الكهرليتي 82
3.2.4 مُرَكَّباتِ مَحلول التَّثبيط 83
3.4 خَلِيَّةُ الطِّلاءِ الكهروكيميائي والتَّجهيزاتُ الخاصَّةُ بِها 83
4.4 أجهزَةُ الاختبارِ المُستَخدَمَةِ في تَحديدِ الخَصائِصِ الميكانيكيَّةِ والكهروكيميائِيَّة 88
5.4 طَريقَةُ مُعالَجةِ البيانات 95
5. الفصلُ الخامِس 100
عَرضُ النَّـتائِجِ ومُناقَشَتِها 100
1.5 عَرضُ بياناتِ نتائِجِ الاختِبارات 101
1.1.5 نتائِج الاختبارات الخاصَّةِ بالمَعدِنِ الأساس (CK45) 101
1.1.1.5 تَحليل العناصر الكيميائِيَّة بِتَقَنيَّة (Spectrometer) 101
2.1.1.5 اختبارِ الشَّد (Tension Test) 101
3.1.1.5 اختبارِ القَساوَةِ (HRC) 102
4.1.1.5 اختبارِ الخُشونَة (R_a) 102
2.1.5 نتائِج الاختبارات الخاصَّةِ بِمَحلولِ الطِّلاء (Electrolyte) 102
1.2.1.5 تركيز المَحلول الكهرليتي بتَقنيَّةِ الامتِصاصِ الذَّرّي (AAS) 102
3.1.5 نتائِج الاختبارات الخاصَّةِ بطَبَقَةِ الطِّلاء (Zn-Ni) 104
1.3.1.5 الثَّخانَة (Thickness) 104
2.3.1.5 الخُشونَة (Roughness) 107
3.3.1.5 القَساوَةِ الميكرَويَّة (Microhardness) 110
4.3.1.5 التَّماسُك (Pull-Off Adhesion) 112
5.3.1.5 تَحديد نِسب (Zn , Ni) في الطَّبقة بِتَقَنيَّةِ الامتصاصِ الذَّرّي (AAS) 114
6.3.1.5 متوسّط وزن طبقات الطّلاء (في المصفوفة L_{27}) 115
7.3.1.5 مؤشّراتُ التَّآكل بالاستقطاب الدّيناميكي (PP) 116
4.1.5 الدِّراسَةِ المورفولوجيّة (Morphology) 121
1.4.1.5 دِراسَةُ البُنيَةِ بالمِجهَر الإلكتروني الماسِح (SEM) 121
2.4.1.5 التَّحليل الكَّمي للعناصِر بِتقنيَّة مِطيافِ تَشَتُّتِ طاقة أشعّةِ رونتجن (EDX) 123
3.4.1.5 طيف حيود أشعَّةِ رونتجن (XRD) 125
2.5 مُعالَجَةُ البيانات 127
1.2.5 بناءُ المَصفوفة المُتَعامِدة ($OA: L_{27}\ 3^7$) 128
1.1.2.5 دراسة ثَخانة طبقات الطّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{27}) 129
2.1.2.5 دراسة التَّآكل الكهروكيميائي لطبقات الطّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{27}) 131
3.1.2.5 دراسة تماسك طبقات الطّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{27}) 135
4.1.2.5 دراسة خشونة طبقات الطِّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{27}) 136
2.2.5 بناءُ المَصفوفة المُتَعامِدة ($OA: L_{36}\ 3^3\times2^3$) 138
1.2.2.5 دراسة ثخانة طبقات الطِّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{36}) 141

2.2.2.5 دراسة متوسّط خشونة طبقات الطّلاء (R_a) في مصفوفة التَّجارب (L_{36}) 142
3.2.2.5 دراسة القساوة الميكرويَّة لطبقات الطِّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{36})..... 143
4.2.2.5 دراسة تماسك طبقات الطّلاء في مصفوفة التّجارب (L_{36}) 143
5.2.2.5 دراسة مقاومة التَّآكل الكهروكيميائي في مصفوفة التّجارب (L36)..... 144
3.2.5 الدّراسة المورفولوجيَّة (Morphology Study) 146
6. الفصلُ السَّادِس 150
الخُلاصَة والمُقتَرَحات 150
7. المَـراجِع..... 155
8. المُلحَقات..... 162

فهرس الأشكال

List of Figures

الشكل (1-1): التنعيم الأسطواني 25
الشَّكل (1-2): مُعَدَّل استهلاك محاليل الطلاء الكهروكيميائي في الهند 35
الشَّكل (1-3): أسطوانة الطّلاء الأفقيّة 37
الشَّكل (1-4): خط إنتاج للطّلاء الأسطواني 38
الشكل (1-5): الطّلاء الاهتزازي 39
الشَّكل (1-6): الأحواض الخاصّة بتقانة الطّلاء بالحامِل 41
الشَّكل (2-1): آلية عَمل الحماية الكاثوديّة 53
الشَّكل (2-2): آلية عَمل الحماية الأنوديّة 53
الشكل (2-3): الخلية الكهروكيميائيّة ثلاثيّة الأقطاب 55
الشّكل (2-4): نظام الأقطاب الثلاثة 56
الشّكل (2-5): طريقة توصيل أقطاب الخليّة الكهروكيميائيّة ثلاثيّة الأقطاب 57
الشَّكل (2-6) مجموعة من طرائِق اختبار التَّماسُك 60
الشَّكل (3-1) تأثير كثافة التَّيّار في البنية المورفولوجية. [51] 65
الشَّكل (3-2): مُقارَنة بين مُنحَنياتِ الاستقطاب للطّبقات (Zn-Ni-Fe) و (Zn-Ni-Co) 67
الشَّكل (3-3) تأثير عوامل التَّرسيب في طبيعة الأطوار المُتَشَكِّلة 70
الشَّكل (3-4) تأثير فوق الكمون على البنيةِ المورفولوجِيَّةِ 72
الشَّكل (3-5) تأثير المستويات (الدنيا والعليا) للمُتَغَيّرات على الاستجابة (i) [25] 73
الشَّكل (3-6) البنيةِ المورفولوجِيَّةِ ونتائِجُ (XRD) عِند النِّسب الثّلاثةِ للنيكل 75
الشّكل (3-7): تأثير شروط الحوض في طبيعة البنية المترسّبة 76
الشَّكل (3-8): أطياف انعراج أشعة (XRD) للطَّبقات المعالجة وغير المُعَالَجةِ بالكرومات 78
الشَّكل (4-1): الموازين المستخدمة: ميزان (a) بدقة (0.01 g) ، وميزان (b) بدقّة (0.0001 g) 84
الشَّكل (4-2): دارة التَّبريد وصندوق حفظ العيّنات 84
الشَّكل (4-3): خَليَّةُ الطِّلاء الكهروكيميائي وتَجهيزاتُها 85
الشَّكل (4-4): العناصر الأساسيّة في اختبار التَّماسُك (ماسك العيّنات والكتلة الضّاغطة مع النَّازع) 87
الشَّكل (4-5): مِطياف تحليل العناصر الكيميائيَّة (a)، وفرن المعالجة (b) 88
الشَّكل (4-6): جهاز قساوة روكويل (a)، وجهاز فيكرز للقساوة الميكرويّة (b) 89
الشَّكل (4-7): جِهاز قياس ثخانة الطّبقاتِ الرَّقيقة 90
الشَّكل (4-8): جِهاز قياس خُشونةِ سَطحِ الطّبقاتِ الرَّقيقة 90
الشَّكل (4-9): جِهاز الاستقطاب الدّيناميكي للكمون 91
الشَّكل (4-10): جِهاز الامتصاص الذَّرّي AAS (في الأعلى). مع الرؤوس العياريَّة Lamps (في الأسفل) 92
الشَّكل (4-11): جهاز حيود أشعّة رونتنجن (XDR) 93
الشَّكل (4-12): جِهازَي (SEM) و (EDX) 94
الشَّكل (4-13): توزيع مستويات العوامل في مصفوفة التّجارب الأوّليَة (L_{27} 3^7 :OA) المبنيّة في بيئة Minitab 99
الشَّكل (5-1) منحنيات الشَّدّ لثلاث عيّنات من الفولاذ (CK45) 101
الشَّكل (5-2) المخطّط البياني لمتوسّط ثخانة طبقات المصفوفة (L_{27}) 104
الشَّكل (5-3) المخطّط البياني لمتوسّط ثخانة طبقات المصفوفة (L_{36}) 105
الشَّكل (5-4) المخطّط البياني لمتوسّط ثخانة طبقات المصفوفة (L_{16}) 106
الشَّكل (5-5) المخطّط البياني لمتوسّط خشونة طبقات المصفوفة (L_{27}) 107
الشَّكل (5-6) المخطّط البياني لمتوسّط خشونة طبقات المصفوفة (L_{36}) 108
الشَّكل (5-7) المخطّط البياني لمتوسّط خشونة طبقات المصفوفة (L_{16}) 109
الشَّكل (5-8) المخطّط البياني لنتائج القساوة الميكرويّة لطبقات المصفوفة (L_{27}) 110
الشَّكل (5-9) المخطّط البياني لمتوسّط القساوة الميكرويّة لطبقات المصفوفة (L_{36}) 111

الشَّكل (5-10) المخطّط البياني لمتوسّط تماسك طبقات المصفوفة (L_{27}) 112
الشَّكل (5-11) المخطّط البياني لمتوسّط تماسك طبقات المصفوفة (L_{36}) 113
الشَّكل (5-12) المخطّط البياني لنسب النّيكل في طبقات عيّنات المصفوفة (L_{36})..... 114
الشَّكل (5-13) المخطّط البياني لمتوسّط وزن طبقات طلاء المصفوفة (L_{27}) 115
الشَّكل (5-14) المخطّط البياني لمتوسّط كثافة تيّار التّآكل لطبقات طلاء المصفوفة (L_{27})..... 119
الشَّكل (5-15) المخطّط البياني لمتوسّط كثافة تيّار التّآكل لطبقات طلاء المصفوفة (L_{36})..... 119
الشَّكل (5-16) المخطّط البياني لمتوسّط كثافة تيّار التّآكل لطبقات طلاء المصفوفة (L_{16})..... 120
الشَّكل (5-17): البنية المورفولوجيَّة للعيَّنة (2) من المصفوفة (L_{36}) 121
الشَّكل (5-18): البنية المورفولوجيَّة للعيَّنة (12) من المصفوفة (L_{36}) 121
الشَّكل (5-19): البنية المورفولوجيَّة للعيَّنة (25) من المصفوفة (L_{36}) 122
الشَّكل (5-20): البنية المورفولوجيَّة للعيَّنة (35) من المصفوفة (L_{36}) 122
الشَّكل (5-21): تحليل (EDX) لنسب العناصِر في العيَّنة (2) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)..... 123
الشَّكل (5-22): تحليل (EDX) لنسب العناصِر في العيَّنة (12) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)..... 123
الشَّكل (5-23): تحليل (EDX) لنسب العناصِر في العيَّنة (25) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)..... 124
الشَّكل (5-24): تحليل (EDX) لنسب العناصِر في العيَّنة (35) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)..... 124
الشَّكل (5-25): طيف حيود أشعّة (XRD) للعينة (2) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)..... 125
الشَّكل (5-26): طيف حيود أشعّة (XRD) للعينة (12) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)..... 125
الشَّكل (5-27): طيف حيود أشعّة (XRD) للعينة (25) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)..... 126
الشَّكل (5-28): طيف حيود أشعّة (XRD) للعينة (35) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)..... 126
الشَّكل (5-29): نتائِجُ تحليل (Minitab) للبيانات الخاصّة بالثَّخانة في المصفوفة (OA: L_{27} 3^7) 130
الشَّكل (5-30): نتائِجُ تحليل (Minitab) لبيانات كثافة تيّار التّآكل الكهروكيميائي في المصفوفة (OA: L_{27} 3^7)..... 132
الشّكل (5-31): تأثير كثافة تيّار التّرسيب على نسبة ترسيب النّيكل..... 135
الشَّكل (5-32): نتائِجُ تحليل (Minitab) لبيانات اختبار تماسك طبقة الطّلاء في المصفوفة (OA: L_{27} 3^7) 136
الشَّكل (5-33): نتائِجُ تحليل (Minitab) لبيانات اختبار خشونة طبقة الطّلاء في المصفوفة (OA: L_{27} 3^7)..... 137
الشّكل (5-34): نتائِج تَحليل (S/N Ratio)، وتَحليل (ANOVA) للمصفوفة (OA: L_{36}) 141
الشَّكل (5-35): نتائِج تَحليل (ANOVA, S/N-Smaller) لاختبار الخشونة (Ra) 142
الشَّكل (5-36) نتائِج تَحليل (ANOVA, S/N-larger) لاختبار القساوة الميكرويّة..... 143
الشَّكل (5-37) نتائِج تَحليل المتوسّطات لاختبار التّماسك في المصفوفة (L_{36})..... 144
الشَّكل (5-38): نتائِج تَحليل (S/N) لمقاومة التَّآكل الكهروكيميائي في مصفوفة التَّجارب (L_{36})..... 145
الشَّكل (5-38): طبيعة التَّرسيب والتَّشقّقات النانويّة في العيّنة (35)..... 147

فهرس الجداول

List of Tables

الجدول (2-1): بعض مركّبات السّيانيد المُستَخدمة في عمليّات الطّلاء.....45
الجدول (3-1): نتائِجُ اختبار التآكل الكهروكيميائي لطبقات (Zn-Ni-Co) 64
الجدول (3-2): النتائِج النّهائِيّة لاختبارات الطّبقات على أساس نتائِج اختبارات طبقة الكادميوم. 72
الجدول (4-1) توزيعُ العَيّناتِ وعَدَدُها في مَصفوفاتِ التَّجارب 82
الجدول (4-2): المُتغيّرات (عوامل التّرسيب) المدروسة مع مستوياتها في مصفوفة التّجارب الأوّليّة (L_{27}).....98
الجدول (4-3): المُتغيّرات (عوامل التّرسيب) المدروسة مع مستوياتها في مصفوفة التّجارب النّهائيّة (L_{36}) 98
الجدول (5-1): نتائج تحليل العناصر الكيميائيَّة للمعدن الأساس بتقانة (Spectrometer).....101
الجدول (5-2): نتائِج اختبار القَساوة للمعدن الأساس (HRC) 102
الجدول (5-3): نتائِجُ اختبار متوسّط ارتفاع خشونة المعدن الأساس (R_a) 102
الجدول (5-4): نتائِج اختبار الامتصاص الذّرّي لِنِسَبِ النّيكل في المحلول الكهرليتي. 103
الجدول (5-5): نتائِج ثَخانة الطَّبقات للمصفوفة ($L_{27}: 3^7$).....104
الجدول (5-6): نتائِج ثَخانة الطَّبقات للمصفوفة ($L_{36}: 3^3 \times 2^3$).....105
الجدول (5-7): نتائِج ثَخانة الطَّبقات للمصفوفة ($L_{16}: 4^2$).....106
الجدول (5-8): نتائِج متوسّط خُشونة الطَّبقات للمصفوفة ($L_{27}: 3^7$) 107
الجدول (5-9): نتائِج متوسّط خُشونة الطَّبقات للمصفوفة ($L_{36}: 3^3 \times 2^3$).....108
الجدول (5-10): نتائِج متوسّط خشونة الطَّبقات للمصفوفة ($L_{16}: 4^2$) 109
الجدول (5-11): نتائِج القَساوة الميكرويَّة للطَّبقات في المصفوفة ($L_{27}: 3^7$) 110
الجدول (5-12): نتائِج القَساوة الميكرويَّة للطَّبقات في المصفوفة ($L_{36}: 3^3 \times 2^3$) 111
الجدول (5-13): نتائِج اختبار تَماسُك طَبَقاتِ الطِّلاء في المصفوفة ($L_{27}: 3^7$) 112
الجدول (5-14): نتائِج اختبار تَماسُك طَبَقاتِ الطِّلاء في المصفوفة ($L_{36}: 3^3 \times 2^3$) 113
الجدول (5-15): النّسب الوزنية (Zn , Ni) في طَّبقات طلاء عيّنات المصفوفة ($L_{36}: 3^3 \times 2^3$).....114
الجدول (5-16): نتائِج اختبار متوسّطِ وزنِ طَبَقاتِ الطِّلاء في المصفوفة ($L_{27}: 3^7$).....115
الجدول (5-17): مؤشّرات التّآكل بالاستقطاب الديناميكي في المصفوفة ($L_{27}: 3^7$).....117
الجدول (5-18): مؤشّرات التّآكل بالاستقطاب الديناميكي في المصفوفة ($L_{36}: 3^3 \times 2^3$) 118
الجدول (5-19): مؤشّرات التّآكل بالاستقطاب الديناميكي في المصفوفة (L_{16}).....120
الجَدوَل (5-20): العوامِل المَدروسة ومُستَوياتِها وتَرميزها في المَصفوفة ($OA:L_{27}\ 3^7$) 128
الجدول (5-21): النِّسب المئويَّة لمساهَمة العوامل في تغيُّر الاستِجابة 131
الجدول (5-22): النِّسب المئويَّة لمساهَمة العوامل في تغيُّر الاستِجابة 133
الجدول (5-23): العلاقة بين كثافة تيّار التّرسيب وكثافة تيّار التَّآكل. 134
الجدول (5-24): جدول توزيع مستويات العوامل للمصفوفة النّهائِيَّة ($OA: L_{36}\ 3^3 \times 2^3$).....140
الجدول (5-25) الخصائِص الميكانيكيّة والكيميائيّة والكهروكيميائيّة لطبقات طلاء العيّنات (2, 12, 25, 35).....146
الجدول (5-26) نتائج تحليل الأطوار وحساب حجم البلّورات لطبقات طلاء العيّنات (2, 12, 25, 35).....149

قائمة المُصطَلَحات

Glossary

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	مطياف الامتصاص الذّرّي
AE	Auxiliary Electrode	القُطب المساعِد
AISI	American Iron and Steel Institute	المعهد الأمريكي للحديد والفولاذ
ANOVA	Analysis of Variance	تحليل التّبايُن
AP	Anodic Protection	الحماية الأنوديّة
ASTM	American Society for Testing of Materials	الجمعيّة الأمريكية لاختبار المواد
CC	Conversion Coating	الطّلاء التّحويلي
CCD	Corrosion Current Density	كثافة تيّار التّآكل
CF	Controllable Factors	العوامل المُتَحَكَّمُ فيها
CP	Corrosion Potential	كمون التّآكل
CR	Corrosion Rate	مُعَدَّل التّآكل
DIN	Deutsches Institut für Normung (German Institute of Standards)	المعهد الألماني للمعايير
DOE	Design of Experiment	تصميم التَّجارب
DTM	Design of Taguchi Method	التَّصميم بطريقة تاغوتشي
EC	Electroplating Coating	الطّلاء الكهروكيميائي
EDX	Energy Dispersive X-Ray	طاقة تشتّت أشعّة رونتجن
IF	Incontrollable Factors	عوامل لا يمكن التَّحكّم فيها
ISO	International Standardization Organization	المنظّمة الدّوليّة للتّقييس
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Society	جمعيّة اللجنة المشتركة لانعراج المساحيق
LTB	Larger the Better	الأكبر هو الأفضل
MRA	Multiple Regression Analysis	تحليل الانحدار المُتَعَدِّد
MSD	Mean Squared Deviation	متوسّط مربّع الانحرافات

PP	Potentiodynamic Polarization	الاستقطاب الدّيناميكي للكُمون
NTB	Nominal the Best	المُحَدَّد هو الأفضل
OA	Orthogonal Array	المصفوفة المُتعامِدة
PR	Polarization Resistance	مُقاومة الاستقطاب
RE	Reference Electrode	القطب المَرجِعي
S/N Ratio	Signal to Noise Ratio	نسبة الإشارة إلى الضَّجيج
SEM	Scanning Electron Microscope	المِجهر الإلكتروني الماسِح
SS	Sum of Squares	مجموع المُربَّعات
SST	Salt Spray Test (Salt Fog Test)	اختبار الرَّذاذ (الضّباب) المِلحي
STB	Smaller the Better	الأصغر هو الأفضل
STD	Standard Deviation	الانحراف المِعياري
WE	Working Electrode	القطب العامِل
XRD	X- Ray Diffraction	انعراج أشعّة رونتِجِن
Zn-Ni	Zinc and Nickel Binary Layer Alloy	طبقة الطّلاء الثّنائيّة زنك– نيكل

المُلَخَّص

تَعَدَّدت الدِّراسات حول عملية الطّلاء الكهروكيميائي (Electroplating) بطبقة (Zn-Ni)، لما تُحَقِّقُه هذه التَّقانةُ من التَّوازُنِ بين الخصائِصِ المُتَميِّزة والجدوى الاقتصاديّة، مقارنةً بغيرها من تقاناتِ هندسةِ السُّطوح. وللدَّورِ الرَّائِدِ الذي تُبديهِ طبقةُ (Zn-Ni) في مقاومة التآكل الكهروكيميائي. إلّا أنّ جُلّ الدراسات كانت موجَّهةً نَحوَ طلاءِ الفولاذ منخفض نِسبةِ الكربون (Mild steel) ولعددٍ محدودٍ من متغيّرات العمليّة. اهتَمَّ هذا البحث بدراسة طبقة الحماية (Zn-Ni) للفولاذ (DIN: CK45) متوسّط نِسبةِ الكربون. جرى دراسة تأثيرِ عوامِلِ الطّلاء في هَندَسَةِ الطَّبقة (الثَّخانَةِ ومتوسّط ارتفاعِ الخشونة)، وخَصائِصها الميكانيكيَّةِ (القساوةِ الميكرويَّة والتَّماسُك)، وخصائِصها الكهروكيميائِيَّة (التَّآكل الكهروكيميائي)، وتَحديدِ النَّماذِجِ الرّياضيَّةِ التي تَصفُ تَغيُّراتِ استِجابَةِ طبقةِ الطّلاء بالتَّأثيرِ المُتَبادَلِ لعوامِلِهِ، واقتراحِ أَنسَبِ المُستوياتِ ضمنَ شروط البحث لبلوغِ الخصائِصِ المُثلى المُمكِنة.

تمَّ طِلاءُ الفولاذ المَذكور؛ بطبقةِ (Zn-Ni) في وَسطٍ حَمضيٍّ كلوريديّ، ودراسةُ تَغَيُّرِ سلوكِ الطَّبقةِ بتأثيرِ سَبعةِ عواملَ (المسافة بين الأقطاب، تركيز أملاح كلوريد النّيكل، درجة حرارة التَّرسيب، زمن التَّرسيب، كثافة تَيَّارِ التَّرسيب، قساوّةِ المَعدِنِ الأساسِ وخشونته) اعتُمِدَت طريقةُ جينيتشي تاغوتشي (G. Taguchi Optimization Method) في تَصميمِ التَّجارب (DOE) بناءً على المصفوفاتِ المُتعامِدة.

أمَّا عَمَلِيَّاتُ التَّقييم فقد اعتَمَدَت نِسبَةُ الإشارةِ إلى الضَّجيج (S/N Ratio)، مع تحليل التَّبايُن (ANOVA)، وتحليل الانحدار المُتَعَدِّد (MRA)، في بيئتيّ (Minitab, Statgraphics). تراوَحَت ثخانةُ طبقاتِ الطّلاء بين (5 -45 µm)، لجميعِ العيّناتِ التي بَلَغَ عَدَدُها (142). استُخدِمَت أجهزةُ الاختبار اللاإتلافيّة في تَحديدِ الخصائِصِ الهندسيّة، وحُدِّدَت القساوة الميكرويّة للطّبقات ($HV_{0.025}$)، وتماسك الطَّبقة باختبارِ مَتانَةِ النَّزع (Pull-off Adhesion)، كما جَرى تَقييمُ مُقاوَمةِ التَّآكل الكهروكيميائي لطبقاتِ الطّلاء جميعها، اعتِماداً على كثافةِ تَيَّاره (i_{Corr}) المُحَدَّد مِن مُنحَنياتِ تافِل (Taffel) في اختبارِ الاستقطاب الدّيناميكي للكمون (Potentiodynamic Polarization). استُخدِمَت تَقنيَّتيّ الامتصاص الذّرّي (AAS) وتَشَتُّت طيف أشعَّةِ رونتجن (EDX) في تَحديد نسبة النّيكل في طبقاتِ الطّلاء. كما جرى دراسة البنية المورفولوجيّة لبعض العيّنات باستخدامِ المِجهر الإلكتروني الماسِح (SEM)، في حِين جَرى تَحديد الأطوار المُتَرَسِّبة (γ,δ,η) وطبيعةِ التَّوجُّهِ المُفَضَّلِ للبلّورات، وتَحديدِ حجمِ البلّورات اعتماداً على قانونيّ براغ (Bragg) وتشرر

(Scherrer)، وتَحليل طيف حيود أشعّة رونتنجن (XRD) في بيئة (Origin Pro). وانتهى البحث إلى تَحديد درجة تأثيرِ كل عاملٍ من العوامِل في الخاصّيَّة المُحَدَّدة مع نِسبةِ مُساهَمَته في التَّأثير، وتَحديد النَّماذِجِ الرّياضيَّةِ لتأثير العواملِ في الخصائِص الهندسيّة والميكانيكيّة والكهروكيميائيَّة اعتماداً على معادلاتِ التَّنبُؤ في تَحليل الانحدار المُتَعَدِّد.

Abstract

There have been numerous studies on the electroplating process (Zn-Ni), because this technology achieves a balance between distinct properties and economic feasibility, compared to other surface engineering technologies. moreover, for the leading role of Zn-Ni in Electrochemical Corrosion resistance. however, most of the studies were oriented towards low-carbon steels (Mild steel) and a limited number of process variables.

This study is concerned with the study of the protection layer (Zn-Ni) of steel (DIN:CK45) medium carbon Steel. The objective is to study the effect of coating factors on the Geometry of the layer (Thickness and average Roughness), its Mechanical properties (Microhardness and Cohesion), its Electrochemical properties (electrochemical corrosion), and determination of the mathematical models that describe the changes of coating layer response by interaction influence. To achieve the optimal possible Properties. (Zn-Ni) in the medium of chloride acid, and the study of the change in the behavior of the layer under the influence of seven factors (distance between the electrodes, concentration of nickel chloride salts, Deposition temperature, Deposition time, Deposition Current Density, hardness of the Substrate and its roughness). The method of optimization of the G. Taguchi in the design in (DOE) of Evaluations have adopted Orthogonal Arrays.

The thickness of the coating layers ranged from (5 - 45 μm) for all the samples (142). The non-destructive testing devices were used to determine the engineering properties and the layer hardness of the layers ($HV_{0.025}$), layer cohesion was determined by the pull-off adhesion test, and the electrochemical corrosion resistance of all layers was evaluated, based on the specified (i_{Corr}) in the Taffel curves. The Atomic Absorption Techniques (AAS) and the (EDX) were used to determine the ratio of nickel in the coating layers. The morphological structure of some samples was studied using a scanning electron microscopy (SEM), while (γ, δ, η) phases were determined, the preferred orientation of the crystals, the size of the crystals based on the "Bragg" and "Scherrer", X - ray diffraction in the (Origin Pro) environment. The study concluded to determine the degree of influence of each factor in the specific property with its contribution to the effect, and to determine the mathematical models of the effect of factors in the engineering, mechanical and electrochemical properties depending on the prediction equations in the (MRA).

مُقَدِّمـة عامّـة

General Introduction

تَزايَدَ الطَّلبُ في العقودِ الأخيرةِ على إيجادِ طبقاتِ طلاءٍ معدِنيّةٍ تَتمتَّعُ بِقُدرةٍ عاليةٍ على تَخفيضِ سرعةِ التآكل، الأمرُ الذي أغرى الباحثينَ والعاملينَ في مجالاتِ هندسةِ السُّطوحِ وعِلم الموادِ والكيمياءِ الكهربائيّة، بالاهتمامِ بتلبيةِ هذا المَطلبِ وتحسينِ خصائصِ طَبقاتِ الطّلاء، مع الأخذِ بالحُسبانِ الأثرَ الصّحيَ والجدوى الاقتصاديّة.

فقد تَبيَّنَ أنَّ إضافَة أحَدِ عَناصِرِ مَجموعَةِ الحَديد (Fe, Co, Ni) إلى الزّنك، يُحَسِّنُ من الخَصائِصِ الميكانيكيَّةِ والكهروكيميائِيَّة للطَّبقة المُتَرَسِّبة.إذ تَعمل الطّبقة الثّنائيّة (Zn-Ni)؛ على حماية الفولاذ، وحديد الصّب، والنّحاس، والبرونز، من التَّآكل. [108]

فإضافةُ معدن النّيكل (- 0.257 V vs. Standard Hydrogen Electrode: SHE) تُساهِمُ في تَخفيضِ فرق كمون الإرجاع بين معدِنِ الزّنك (- 0.762 V vs. SHE) ومعدِنِ الحَديد (- 0.441 V vs. SHE) وبالتّالي تَخفيضِ القوّةِ المُحَرّكةِ الكهربائِيَّةِ في خليَّةِ التَّآكُل. [152 ;137]

ويَعودُ الفَضلُ في اكتِشافِ طَبَقة (Zn-Ni) إلى الأستاذ برينر(Brenner-1960)، الذي نَشَرَ آنّذاك كتاباً عُنوانُه تَرسيبُ السَّبائِك، وتَتَالت بَعدَه الأبحاثُ حولَ تَطويرِ عَمَليَّاتِ الطِّلاءِ بِهذه الطَّبقة؛ التي بقيَ تَرسيبُها وَقفاً على الأوساطِ السّيانيديَّة الخَطرةِ (السَّامَّةِ والمُسَرطِنة)، وتَجَلَّت مَراحِلُ التَّطويرِ؛ باستِبدالِ الأحواضِ السّيانيديَّةِ بالأحواضِ القُلَويَّةِ فالحَمضيّة (الكبريتيَّةِ منها والكلوريديَّة). [63]

فأوَّلُ تسويقٍ للطّلاءِ بهذه الطَّبقة في الأوساطِ الحَمضيَّةِ، كانَ قَد حَدَثَ في بريطانيا عام (1980)، ومِن جِهةٍ أُخرى؛ فإنَّ دِراساتِ عِلمِ السُّمومِ المُرَكَّزَةِ حولَ طَبَقاتِ الكروم التي نَشَرَتها (Elsevier) منذُ عام (1963) ولأكثر من (40) عاماً؛ جَعَلَت مِن سبَائِكِ الزّنكِ عامَّةً؛ ومِن سبيكة (Zn-Ni) خاصَّةً؛ مَيداناً بَحثِيَّاً مُستَقطَباً. [159 ;34]

أمَّا عَمَليَّةُ التَّرسيبِ الكهروكيميائي؛ فقَد حَدَثَت أوَّلَ مَرَّةٍ؛ في عام (1805) على يَد الأستاذِ الجامِعي الإيطالي (Luigi V. Brugnatelli) الذي استَطاعَ ترسيبَ طبقةٍ مِنَ الذَّهبِ على ميداليَّتَينِ مِنَ الفِضّة، اعتِماداً على مُدَّخَرَةِ (Pile – بيل)؛ التي اختَرَعَها فولتا (Alessandro Volta) قَبلَ تِسعِ سنوات. وَرُفِضَت أَعمالُ (Luigi) مِن قِبَلِ الامبراطور نابليون (Emperor Napoleon Bonaparte) وقُمِعَت مِن قِبَلِ

الاكاديميَّةِ الفَرَنسيَّةِ للعُلوم. وبَعدَ ثلاثَةِ عُقود؛ اكتَشَفَ دانيال (Prof. J. F. Daniell)، المُدَّخَرةِ ثابتةِ الجُهد (Constant Voltage Battery)، المُحتَوِيَة على قُطبِ (Zn) المَغمورِ في حَمضِ الكبريتيك وغِلافٍ من (Cu) في كبريتاتِهِ. فَساهَمَ بِدَورِهِ في تَفعيلِ تقَنِيَّةِ الطّلاء الكهروكيميائي (Electroplating) وتَرسيبِ الطَّبقاتِ الرَّقيقة المتجانسة الثّخانة (Deposition of Thin Uniform Coatings).

واستَمَرَّ العَمَلُ على تَحسينِ هذه التَّقانةِ واستِثمارِها؛ حتى غَدَت حِصَّتُها في السُّوقِ العالَميّ عام (2015)؛ نَحوَ (37%) في قِطاعِ هَندَسَةِ السُّطوح. إذ حَقَّقَ الطَلاء بطَبقَات الزّنكِ وسبائِكه نِسبة (15%)، في حِينِ أنَّ مَجموعِ الطّلاء في كلٍّ مِن: النيكل (Ni) والنحاس (Cu) والكروم (Cr) والقصدير (Sn) والمعادن الثمينة؛ (22%). ومِنَ المُتَوَقَّعِ ازديادُ مُعَدَّل النُموّ السَّنَوي لتقانة الطلاء الكهروكيميائي (3.7%)؛ حَتَّى عام (2020). كما يُتَوَقَّعُ اتّساعُ انتِشارِها في منطقة آسيا والمُحيطِ الهادي؛ مع بَقاءِ الرِّيادَة لأمريكا وأوروبا الغَربيَّةِ. [146]

وتُعدُّ تقانةُ الطّلاءِ الكهروكيميائي، أكثر الطَّرائِق اقتصاديّةً بين مثيلاتها من تقانات الطّلاء المعدنيّ، وتَعتمدُ مبدأَ التّرسيب الكهروكيميائي للطّبقةِ المعدنيّةِ على المهبط، حيثُ يتَأيَّنُ المِلحُ المَعدنيُّ في كَهرليتِهِ، وتُرجَعُ أيونات المعدِنِ على المهبط، عندَ تَطبيقِ حقلٍ كهربائيٍّ ناتجٍ عن مُرورِ تَيَّارٍ من مَنبَعٍ خارجي. ويُنسَب إلى التّقنيّة المذكورةِ أَكثَرُ المُصطَلَحَاتِ وُروداً في أدبيّاتِ البحثِ وهوَ (Electroplating)، كما شاعَ استِعمَالُ بعضِ المُصطلحاتِ البديلةِ للتّقنيةِ نَفسِها، كالتّرسيبِ الكهروكيميائي (Electrodeposition)، والبَلوَرَةِ الكهروكيميائيّة (Electrocrystallization).

تَتَعلَّقُ خصائصُ طَبقةِ الطِّلاءِ بشروطِ العَمليّة، وتَتَمَثَّلُ هذه الشُّروطُ بمجموعةٍ من المُتَغيّرات تُدعى بعواملِ الطِّلاء، كَزَمنِ العمليَّةِ، ودرجةِ حرارةِ المحلولِ الكهرليتي، وتركيبِهِ الكيميائيّ وتراكيزِ مكوّناتِهِ، وكثافةِ تَيَّارِ الكاثودِ، ونوعِ الأنود، والخصائصِ الفيزيائيّةِ والكيميائيّةِ لسطحِ المعدنِ الأساس، وغيرها من العوامل، وتكمن إشكاليّة التَّحكُّمِ في نظامٍ مُتَعَدِّدِ المُكوّنات ومُعَقَّدِ العَمليّات؛ في تَحديد العلاقة بين خصائِصِ النِّظامِ ومكوّناتِهِ، إذ يُمكن النّظرُ إلى عوامل الطّلاء كوِحدَةِ تحكّمٍ في الخصائص الميكانيكيّة للطّبقة. ومِن هُنا؛ فإنَّ موضوع البحث تَصوغُه العبارة الآتية:

"**إنّ الخصائصَ المُحدّدة للطّبقة تَعني مُستَوياتٍ مُحَدَّدةٍ لعواملِ الطّلاء**"

يدورُ البحثُ حولَ إيجاد العلاقة بين خصائصِ طبقةِ الطّلاءِ ومُتغيّراتِ العمليّة، لنظامِ طلاءِ الفولاذ متوسّطِ نسبةِ الكربون (DIN: CK45 ≡ AISI: 1045)؛ بطبقةِ (Zn-Ni) في وسطٍ حَمضيّ كلوريديّ، بتقانة الطّلاء الكهروكيميائي (Electroplating) بالتَّيّارِ المستَمِر (DC).

جاء البحث في ستَّةِ فُصول. تَضَمَّنَ الفصلُ الأوَّل؛ التَّعريف بالتَّقاناتِ المُتنوّعةِ في هندَسَةِ السُّطوح، مع تَسليطِ الضّوءِ على تقانةِ الطّلاء (التَّرسيب) الكهروكيميائي. وتَضمَّنَ الفصلُ الثَّاني؛ تصنيف عمليّات التَّرسيب بالطّبقات المعدنيّة، وذِكرِ أهمّ خصائِصها الميكانيكيّة والكهروكيميائيّة. واشتَمَلَ الفصل الثَّالثُ على عَرضِ نتائِجِ الأعمالِ السّابِقةِ والأبحاثِ المَنشورة في أدبيّاتِ الموضوع.

احتوى الفصل الرَّابعُ توصيفاً لأنواعِ العيّنات والموادِ والتَّجهيزاتِ وأنواعِ الاختبار المُطَبَّقة. أمّا عَرضُ النّتائِجِ وتحليل البيانات واستخراجِ النَّماذج؛ فقد جرى في الفصل الخامِس. وانتهت الدّراسة إلى عَرضِ نتائِجها وتَقديمِ مُقتَرَحاتِ التَّوسُّعِ والتَّطوير ؛ في الفصل السَّادِس.

الفصلُ الأوّل

تقانات الطّلاء الكهروكيميائي
في هَندَسة السُّطوح

Electroplating techniques in
Surface Engineering

تَمهيد:

بَدأتِ المحاولاتُ الجادَّةُ في مجالِ الطّلاءِ الكهروكيميائي مَطلَعَ الثُّلثِ الثّاني من القرنِ الماضي، وهوَ فنٌّ حديثٌ، ارتبطَ ظهورهُ بِتأسيس فَرع الكيمياءِ الكهربائيةِ القائمِ على تحليلِ النَّتائجِ الفيزيائيةِ والكهربائيةِ للتَّفاعلاتِ الكيميائيّة. وقد أسهَمَت الجهود المُتتاليةُ لمجموعةٍ منَ العُلماء، أمثال: فولتا – فاراداي – نرنست – فوتلر – بولمر – تافل... وغيرهم. إلى جانبِ التَّقدُّم الفنّي الذي حَقَّقَهُ الباحثون والعاملونَ في مجالِ التَّرسيبِ الكهروكيميائي منذ ذلك الوقت وحتى اليوم، في سَدِّ حاجاتِ هذه الصّناعةِ وَتَلبيَةِ مُتَطَلَّباتِ تَطويرِها.

وتَهدُفُ عَمليّاتُ التّغطيةِ (أو الطّلاء) إلى:

1. تأمين الحماية من التآكل.
2. تحسين المَظهر.
3. زيادةِ مقاومة الاهتراء (تقليل مُعامل الاحتكاك).
4. زيادةِ (أو إنقاص) الموصليّة الكهربائيّة (أو الحراريّة).
5. تحضير السّطح المعدني لتنفيذِ عمليّاتِ مُعَالَجةٍ لاحقة.
6. إعادة بناء السّطح المهترئ أو المتآكل نتيجةَ الخدمة. [117; 133]

ويمكن تغطية المواد غير المعدنيّة وطلائها. كطلاء المواد البلاستيكيّة بطبقةٍ معدنيّةٍ لإضفاء المظهر المعدنيّ. أو طلاء العَدَساتِ الزّجاجيةِ بطبقاتٍ مضادّةٍ للانعكاس. إلى جانبِ استعمالِ الطّلاءِ في صناعةِ الالكترونيّات لتغطيةِ رقائقِ أنصافِ النّواقلِ (Semiconductor Chips) وفي لوحاتِ الدّاراتِ المطبوعةِ (Printed Circuit Boards). وفي جميعِ الحالات، يجبُ أن يكونَ سطحُ الركيزةِ نظيفاً لضمانِ التصاقِ طبقةِ الطّلاء به. [141]

يتناولُ هذا الفصل التَّقاناتِ الخاصّة بهندسةِ السّطوحِ، ومجموعةِ العمليّاتِ المُطبّقةِ، بَدءاً بِعمليّاتِ التّنظيفِ والإعدادِ والمعالجةِ وصولاً إلى عمليّاتِ الطّلاءِ والتّرسيب. مع تسليطِ الضّوءِ على عمليّةِ الطّلاءِ الكهروكيميائي (تعريفُها– توصيفُها– تصنيفُها– مُتَغيّراتِها).

1.1 إعداد السّطوح:

يتوقّفُ نجاح عمليّات الطّلاء، على التَّحضيرِ الجيّدِ والإعدادِ الصّحيحِ للسطوحِ المُرادِ طلائها. وبالتالي لابدّ من إعداد السّطح وتنظيفه بعنايةٍ فائقة.

يمكن تصنيف عمليّات إعداد السّطوح (Surface Processing Operations) إلى: [28; 92; 98]

1. التنظيف (Cleaning).
2. معالجة السّطح (Surface Treatments).
3. الطّلاء وترسيب الطّبقات الرّقيقة (Coating and Thin Film Deposition).

- يشير مصطلح التنظيف (Cleaning) إلى عمليّةِ إزالة جميع أشكال الملوّثاتِ الناتجة عن العمليّات المُسبَقة، أو من تأثير البيئة على السَّطح المُراد طلاؤه. وتُقسم عمليّات التَّنظيف إلى: التَّنظيف الكيميائي (Chemical Cleaning)، والتَّنظيف الميكانيكي (Mechanical Cleaning).
- يُقصَدُ بالمعالجات السطحية (Surface Treatments) مجموعة العمليّات الميكانيكية والفيزيائيّة التي تُحدِثُ تغييراً في سطح الجزء بطريقة ما، كتحسين درجة الإنهاء أو إشابته بذرّات عناصر مُعيّنةٍ لتغيير بعض خصائصه الفيزيائيّة والكيميائيّة.
- يتَضمّنُ الطّلاء وترسيب الطّبقات الرّقيقة (Coating and Thin Film Deposition)، مجموعةِ عمليّاتِ التَّغطيةِ (Coating) التي تؤدّي إلى تشكيل طبقةِ طلاءٍ (Layer) على سطح المعدن (المادّة). كما هو الحال في عمليّات الطّلاء الكهروكيميائي (Electroplating) أو الطّلاء العضوي (Painting) وغيرها ... [8]

1.1.1 التَّنظيف الكيميائي

لا تخلو السّطوح المعدنيّة، من وجود طبقاتٍ (ولو رقيقةٍ) من أنواع الملوّثاتِ المُختَلفة، كالزّيوت والشّحوم والأوساخ والبقايا المعدنيّة أو العضويّة وغيرها... ما يَستَلزم عمليّات المعالجة والإزالة والتنظيف. ويَتوجَّبُ أخذُ العوامل الآتية بالحسبان لدى اختيار طريقة التَّنظيف المناسبة:

- طبيعة الملوّثاتِ المطلوب إزالتها.
- درجة النظافة المطلوبة.
- الغرض من التنظيف.
- عوامل البيئة والسلامة.
- حجم السّطح وهندسته.
- التكلفة، بما في ذلك تصريف النّفايات وإعادة التّدوير.

تتراكم أنواع مختلفة من الملوِّثاتِ على الأسطح، نتيجةً للمعالجات المُسبَقة أو لِمُخلّفات عمليّات التّصنيع أو للظروف البيئيّة. ولتحديد الطّريقة المُناسبة للتنظيف، يتوجّبُ أولاً تحديد ما يجب تنظيفه. إذ يمكنُ أن تكون الملوِّثاتِ السَّطحية واحدةً من الفئات الآتية:

- الزّيوت والشحوم.
- الأوساخ والغبار.
- المركّباتِ العضويّة (كاللواصق والدّهان).
- مُركبّات التّلميع والصَّقل.
- الطّبقات الأوكسيديّة والصَّدأ.

كما يجب النَّظر في نوع مادّة المعدن الأساس قبل اختيار طريقة التّنظيف، لتجنّب الآثار السّلبيّة لردود أفعالِ مواد التنظيف. إذ يَنحلُّ الألومنيوم في معظمِ الأوساطِ الحمضيّةِ أو القلويّة. ويتآكلُ المغنيزيوم (Mg) في العديد من الأحماض. كما يتآكلُ النّحاس بِفعلِ الأحماض المؤكسِدة كحمض النتريك (HNO_3).

يمكن تصنيف طُرقِ التَّنظيف الكيميائي تِبعاً لنوع المواد الكيميائيّة المستَخدمَة وطريقة التّطبيق، بالآتي:

1. التَّنظيف بالمذيبات (Solvent Cleaning).
2. التنظيف القلوي (Alkaline Cleaning).
3. التنظيف الحمضي (Acid Cleaning).
4. التّنظيف بالتّحليل الكهرليتي (Electrolytic Cleaning also called Electrocleaning).
5. التنظيف بالموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Cleaning).

1.1.1.1 التَّنظيف بالمذيبات

تُستَخدمُ طرقة التّنظيف بالمُذيبات، لإزالة البقايا العُضويّة كالزّيوت والشّحوم من سطح المعدن، وإذابة بقايا الملوِّثاتِ العضويّة نتيجةَ تفاعلِها مع المواد الكيميائية. ويجري تطبيق هذه العمليّة بإحدى الطّرق الآتية:

المسح اليدوي (Hand-Wiping)، الغَمر (Immersion)، البخّ أو التَّرذيذ (Spraying)، وإزالة الشحوم بالبخار (Vapor Degreasing). وتُستَخدَم طريقة الإزالة بالبخار للتَّخلُّصِ من الزّيوت والشّحوم المُغطّيةِ للسّطوح الملوَّثة. وذلك باستعمال مذيباتٍ مُحَدَّدةٍ تتمتّع (جميعها) بدرجات غليانٍ منخفضةٍ نسبياً، والشَّائع منها: ثلاثي كلور الإيثلين (C_2HCl_3) وكلوريد الميثيلين (CH_2Cl_2). وتعتمدُ عملية التّنظيف بالبخار على

تَبخير المذيب السائل ضمن حاوية، ثم يتم إدخال الأجزاء الباردة نسبياً لتنظيفها في جوٍّ من البخار، والذي يتكثّف على سطح الأجزاء الملوّثة، فتنحلّ الملوِّثات وتتقطّر إلى قاع الحاوية. [109]

2.1.1.1 التَّنظيف القلوي

هو أكثر طرق التنظيف الصناعي استخدامًا. وكما يشير الاسم فإنه يستخدم المُرَكَّبات القلويّة لإزالة الزُّيوت والشُّحوم والشَّمع وأنواعٍ مختلفةٍ من الجُسيمات. تتكون المحاليل في عمليّات التنظيف القلوي من أملاحٍ قابلةٍ للذوبانِ في الماء مثل:

- هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$)، المحلول القلوي الأكثر استخداماً في عمليّات التّنظيف والذي يُدعى بالصّودا الكاوية (Caustic Soda).
- كربونات الصوديوم (Na_2CO_3).
- هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH). أو ما يدعى بالبوتاس الكاوي (Caustic Potash).
- فوسفات الصّوديوم (Na_3PO_4)، تُستَخدَمُ مركَّبات الفوسفات عموماً لزيادة فعاليّة المحلول بسبب قدرته على تليين الماء.
- فوسفات البوتاسيوم (K_3PO_4)
- البوراكس ($Borax: Na_2B_4O_7$).
- سيليكات الصّوديوم (SiO_2/Na_2O).

تجري طريقة التنظيف في درجات حرارة تتراوح بينَ ($50 - 95\ ^oC$)، بالغمر (أكثر من 10 دقائق) أو بالتَّرذيذ، بعد التّنظيف في المحلول القلوي، تَجري عملية الغسل بالماء لإزالة بقايا المُركّبات القلويّة.

3.1.1.1 التَّنظيف الحمضي

يُزيل التنظيف الحمضي؛ الأكاسيد الموضِعيّة الخفيفة من السطوح المعدنية بطريق النَّقع (لبضع دقائق على الأكثر)، أو الرَّش، أو المسح. وتجري العمليّة في درجة حرارة المحيط أو في درجاتِ حرارةٍ عالية.

سوائل التنظيف الحمضيّة الشائعة:

الهيدروكلوريك (HCl)، النيتريك (HNO_3)، والفوسفوريك (H_3PO_4)، والكبريتيك (H_2SO_4)، ويعتمدُ الاختيار على نوع المعدن الأساس والغرض من التنظيف.

4.1.1.1 التَّنظيف بالتَّحليل الكهرليتي

يُمثّل السّطح المراد معالجته في هذه الطّريقة، المصعد (الأنود) في خليّة التحليل الكهروكيميائية، وفيها يتم تطبيق تيارٍ مُستَمرّ (3 to 12 VDC) وبكثافات تيّارٍ مختلفة (1 to 15 A/dm^2) في محلول التنظيف القلوي. تتولّد فقاعات الغاز على السَّطح المُرادِ تنظيفه نتيجةً لعمليّات التحليل الكهربائي، الأمر الذي يؤدّي إلى إزالة الأفلام والملوّثاتِ العنيدة والمُستعصيّة.

5.1.1.1 التَّنظيف بالموجات فوق الصّوتيّة

تَجمَعُ هذه الطّريقة بين التنظيف الكيميائي والتحريض الميكانيكي لإزالة الملوّثاتِ السطحية بكفاءةٍ عالية. يتكوّن سائل التنظيف بصفةٍ عامةٍ مِن محلولٍ قلويّ. ويَتَحقَّقُ التحريك الميكانيكي بتوليد اهتزازات عاليةِ التَّردُّد ذات سعة كافيةٍ لإحداثِ التجويف – تشكيل فقاعات غازيّة منخفضة الضغط (كهوف). عندما تَعبُر موجة الاهتزاز نقطة معينة في السائل، تعبُر جبهة الضّغط العالي منطقة الضّغط المنخفض مسبّبةً انفجار الفقاعات، يَنتُج عنهُ موجة صدمة تكون قادرةً على اختراق جُزيئاتِ المُلوّثاتِ الملتصقة على السَّطح المراد تنظيفه؛ وانتزاعها منه. تؤدّي الدورة السريعة من (التجويف والانفجار) في جميع أنحاء الوسط السائل، إلى زيادةِ فعاليّةِ تنظيف الموجات فوق الصوتية، حتى في التّجاويف الداخلية والسّطوح المعقَّدة. يتم إجراء عمليّة التّنظيف بتردّدات تتراوحُ بين (20 – 45 K Hz)، وعادةً ما تكون درجة حرارة العَمَل (65 – 85 ^oC).

2.1.1 التَّنظيف الميكانيكي

يشتَملُ التنظيف الميكانيكي، على جميع أعمال الإزالة الفيزيائيّة (المادّيّة) للمُلوّثات (Soils)، والقشور (Scales)، والطّبقات الرّقيقة (Films)، من السَّطح المُراد معالجته باستخدام مواد قاسية تُدعى بالمواد الحاكّة أو الكاشطة (Means of Abrasives). وتُصَنَّف تَقنيَّات التنظيف الميكانيكي وإنهاء السّطوح في مجموعتين رئيسيّتين:

1.2.1.1 الإنهاء بالسَّفح (Blast Finishing):

تَعتَمد هذه الطّرق على الأثر النّاتج عن اصطدام جزيئاتٍ قاسيةٍ مُتَحرّكةٍ بسرعةٍ عاليةٍ بالسَّطح المُرادِ مُعالَجتُه. وأكثر هذه الطّرق شيوعاً، طريقة **السَّفحِ بالرَّمل** (Sand Blasting)، تَعتَمدُ هذه الطّريقةِ

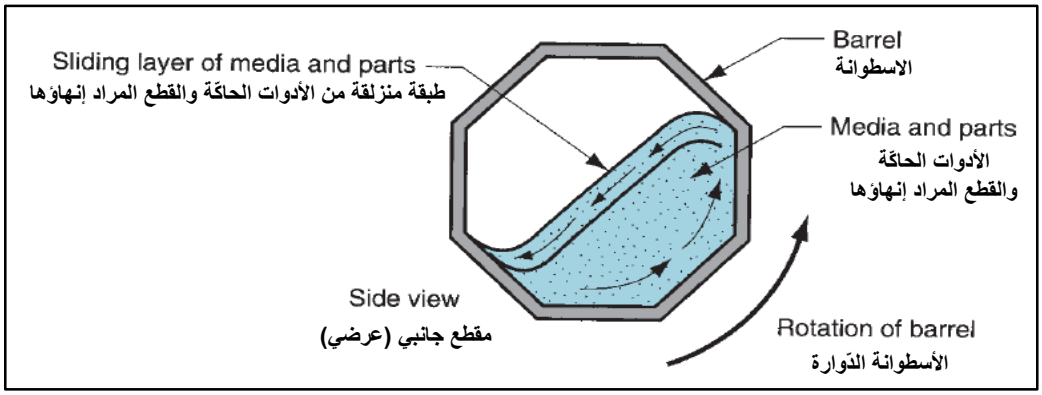
على رمي السَّطح المرادِ معالجته بحبيباتٍ من رملِ السيليكون (SiO_2) بسرعة عاليةٍ للاستفادة من الطّاقة الحركيّة التي سيمتصّها السَّطح عند الاصطدام. وتُستخدم في بعض الأحيان موادَّ حاكَّةٍ أُخرى، كأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) وكربيد السليكون (SiC). ويتم قَذف الحبيبات الحاكَّة على سطح الهدف بواسطةِ الهواء المضغوط أو قوّة الطّرد المركزي.

2.2.1.1 الإنهاء السَّطحي الشَّامل (Mass Finishing):

يُطلَقُ مُصطلح التَّشطيب الشَّامل (Mass Finishing) على مجموعةِ تقنيّاتِ إنهاء السّطوح، كالإنهاءِ بالتَّقليب (Tumbling Finishing)، والإنهاء الاهتزازي (Vibratory Finishing)، وغيرها من التقنيات التي تستخدم قوة الطَّرد المركزي.

تجري عمليّةُ إنهاء سطوح الأجزاء والقطع المُرادُ معالجَتها، في جميع تقنيّات التشطيب الشَّامل، عِبرَ خلطها بكمياتٍ كبيرةٍ مع أدواتٍ حاكَّةٍ خاصّة (Abrasive Media) ضمن حاويةٍ متحرّكة بحركةٍ دورانيّةٍ أو اهتزازيّة. يؤدّي الخلط والتَّدوير إلى احتكاك السّطوح فيما بينها من جهة، واحتكاكها بالموادِّ الحاكّةِ من جهةٍ أخرى، لتحقيق وإنجاز الإنهاء المطلوب. وإنَّ الغايَة من عمليّات التَّشطيب الشامل هي: التَّنظيف، التَّقشير، إزالة التّرسبات، إزالة طبقات الطّلاء، كما ويُستَخدمُ للصَّقلِ والتَّلميع. يبيّن الشَّكل (1-1) طريقة التَّنعيم الأسطواني.

تُعَدُّ عمليّة التَّقليب (Tumbling) إحدى أهمّ عمليّات التَّشطيب الشَّاملِ والتي تُعرَفُ أيضاً بتقنيَّةِ الإنهاء الأسطواني (Barrel Finishing). وتُستَخدمُ في هذهِ التّقنيّةِ براميل أفقيّة المِحور، بمقاطِعَ عرضيَّةٍ سُداسيَّةٍ أو ثمانيَّة. تتراوح فيها سرعة دوران البراميل (10 – 50 rpm).



الشكل (1-1): التنعيم الأسطواني [92]

2.1 أنواع تَقَنيّات الطّلاء:

يَتَميّزُ فرعُ هندسة السُّطوح بتَعَدُّدِ تَقنيّاته ووفرةِ مجالات التَّطبيق، وإنَّ الاختيار الصحيح لتقنيّة الطّلاء المناسِبة، يتَطلَّبُ المعرفة الوافية بأنواعها ومزاياها. ما يَدعو إلى ضرورةِ تَصنيفِ هذه التّقنيّات وتوصيفِها.

يمكن تصنيف تقنيات الطّلاء تِبعاً لطبيعة مواد الطّلاء وحالتها، بالمجموعاتِ الآتية: [92; 94]

1. الطّلاء الأيوني.
2. الطّلاء بالتّرسيب في المحاليل.
3. الطّلاء التّحويلي.
4. الطّلاء بترسيب البخار.
5. الطّلاء العضوي.

1.2.1 الانتشار والتَّطعيم الأيوني (Diffusion and Ion Implantation):

1.1.2.1 الانتشار (Diffusion):

تنطوي عَمليَّةُ الانتشار على إحداث تَغيُّراتٍ بنيويَّةٍ في الطَّبقاتِ السَّطحية للمَعدن المُراد مُعالَجَته، من خِلالِ التَّوزيع المُتَجانسِ للذَّرَّاتِ (أو العناصِرِ) المُراد إشابَة (Doping) السَّطحِ بِها.

تَتَشرَّبُ (Impregnates) الطَّبقات السّطحيّة ذرَّاتِ العناصر الغريبة المُضافة (Foreign Elements)، وتنتَشِرُ فيها بنسبٍ مُحدَّدة ومُتَدرِّجةٍ نقصاناً نحوَ العمق، وذلك تِبعاً لخصائص المعدن الأساس ولمُتَغيّرات العَمليّة. وتَجدُرُ الإشارةُ إلى أنَّ السّطوح المعدنيّة المُعالَجة بالانتشار، تبقى مُحتَوِيَة على نسبةٍ من ذرَّات المعدن الأساس والتي عادةً ما تكون عاليَةً. وتُستَخدَمُ هذه التَّقنيّة بشكلٍ واسعٍ في عمليّات التَّعدين (Metallurgy) والتَّطبيقات الصِّناعيّة لأشباه الموصلات (Semiconductor Manufacture).

يتم تَطبيق تقنيّة الانتشار في عمليّات التَّعدين، وتغيير كيمياءِ السَّطح المعدنيّ في عدد من العمليات والمعالجات، ولأهدافٍ مُحَدَّدة. إذ يمكن إجراء عمليَّة التَّقسية السَّطحية بإحدى عمليّات الانتشار الآتية:

الكَربنة (Carburizing)، النَّتردة (Nitriding)، الكَربونَتردة (Carbonitriding)، المُعالَجة الكرومَاتيّة أو الكَرمَنَة (Chromizing)، البَورَنة (Boronizing)، الأَلمَنة (Aluminizing)، السَّلكَنة (Siliconizing).

2.1.2.1 التَّطعيم الأيوني (Ion Implantation):

تُعَدُّ تَقنيَّةُ التَّطعيم (الزَّرع) الأيوني بديلاً مُناسِباً لِتقَنيَّةِ الانتشار، عندما تكون الطريقة الأخيرة غير مجدية عَمليّاً، نتيجةَ ارتفاع درجاتِ حرارة العمل. فيَتمّ زرع أيوناتِ عناصرِ الإشابةِ في سطحِ المعدنِ الأساس باستخدامِ حزمةٍ من الجُسيمات المتأيّنة عاليةِ الطّاقة. ما يَنتُج عنه إحداث تَغيّراتٍ في التَّركيبِ الكيميائي والخصائصِ الفيزيائيةِ للطَّبقاتِ القريبةِ من سطحِ المعدنِ الأساس. إذ يَنتج عن اختراق (Penetration) الأيونات أو الذّرات، طبقةُ إشابةٍ أكثر رِقَّةً (Much Thinner) مقارنةً بتقنيّة الانتشار (Diffusion).

وتَتَمَتَّع هذه التَّقنيَّة بالميّزات الآتية:

1. انخفاض درجة حرارة العمل.
2. القدرة العالية على التَّحكم بعمق الاختراق.
3. عَدمُ وجود مُلَوِّثات أو نفايات يُطلبُ التَّخلُّصُ منها.
4. الاتّصال التَّامِ لِطبقةِ الطّلاءِ مع المعدنِ الأساس (اتّصالٌ خالٍ مِنَ الفجوات أو الانقطاعات).

2.2.1 الطّلاء بالتَّرسيب في المحاليل (Plating Deposition):

يجمع هذا الصّنف مجموعة العمليّات التي تجري في المحاليل الكهرليتيّة، أو المصاهير المعدنيّة، أو أيّ وَسَطٍ سائل يُعَدُّ مَصدَراً للأيونات والعناصر المعدنيّة المُسَاهِمَةِ في تشكيل الطّبقةِ وبنائها.

1.2.2.1 الطّلاء الكهروكيميائي Electroplating

تُعرَّفُ تقنيّةُ الطّلاء الكهروكيميائي كعمَليّة ترسيبٍ مِهبطيٍّ (كاثوديٍّ) لطبقةٍ معدنيّةٍ رقيقةٍ على مادّة أخرى (معدنيّة أو غير معدنيّة)، تحتَ تأثير تيّارٍ كهربائيٍّ مُستَمرٍّ أو نبضيّ في محلولٍ كهرليتيٍّ.

تَحدُثُ عمليّة التّرسيب، نتيجةً لهجرةِ الأيوناتِ المعدنيّةِ (موجبة الشّحنة) المُتَشرّدةِ منَ المَحلول الكهرليتي، وانتقالها تحت تأثيرِ حقلٍ كهربائيٍّ مُتولّدٍ بين قُطبَين مغمورَين في المحلول، إلى سطحٍ ناقلٍ موصولٍ مع القطب السّالب لمنبعِ التّيار الخارجيّ.

كما يمكن تعريف هذه العمليّة بأنّها:

عمليَّةٌ كهروكيميائيّة، تستخدم تياراً كهربائيّاً لإرجاع الشوارد المعدنيّة (الكاتيونات) المُنحَلَّة في المحلول الكهرليتي، في تشكيل (ترسيب) طبقةٍ معدنيّةٍ على قطب كهربائي يدعى بالمهبط (Cathode).

تُستخدم هذه التقنيّة في المقام الأول لتغيير خصائص سطح المعدن المُراد طلائه، كتحسين مقاومةِ التَّآكل ومقاومةِ الاهتراء، وتخفيض مُعامِل الاحتكاك، وتَحسين الخصائص الكهربائيّة والحراريّة، تغيير لون السّطح وإضفاء اللّمعيّة والسّطوع، وغيرها. وتَخضعُ هذه العمليّة، كغَيرها من عمليّات التَّحليل الكهربائي (Electrolysis)، إلى قانونيّ فاراداي (Michael Faraday -1883)، يَنصُّ القانون الأوّل على الارتباط المباشر بينَ كمّية المعادن المُترَسّبة نتيجةَ مرورِ تيّارٍ كهربائيٍّ في محلولٍ كهرليتيٍّ مع كمّية الكهرباء المُتَدفّقة. في حين يَنصُّ القانون الثّاني على التناسب الطّرديّ بين كمّية المواد التي تَطرأ عليها التَغيّرات عند الأقطاب (أكسدة أو اختزال) مع أوزانها المكافئة.

تتميّزُ تقنيّةُ الطّلاء الكهروكيميائي بكونها تقنيّةٌ منخفضة الطّاقة (Low Energy). لأنّ حدوث التّفاعلات الكيميائيّة اللازمة لتشرّد المحلول وتأمين هجرة الشّوارد المعدنيّة الموجبة وانتقالها إلى سطح المعدن الأساس، يتطلّب مستوياتٍ متدنّيةٍ نسبيّاً من الطّاقة الكهربائيّة. [46]

ونتيجةً لتكثّفِ خطوطِ الحقلِ الكهربائي على المهبطِ (الكاثود) عندَ الحوافِ والنتوءاتِ والزّوايا. فمنَ الصعبِ إجراءُ الطّلاءِ دونَ حدوثِ تراكمٍ للأيوناتِ المترسّبةِ عند الحوافِ الخارجيّةِ، ما يؤدّي إلى تشكيلِ طبقاتٍ ذاتِ سماكاتٍ متفاوتةٍ (أقلُّ تجانس).

2.2.2.1 التَّشكيل الكهروكيميائي Electroforming

وهي عمليّة ترسيبٍ كهروكيميائيٍّ في خليّةِ الطّلاءِ المُكوَّنةِ من المحلولِ الكهرليتي، ومَنبَعِ قُدرَةٍ خارجيّ مُتَّصِلٌ بقطبيّ الخليّة (Cathode and Anode) المغمورَين في المحلول.

ويَتمّ في هذه التَّقنيّة ترسيبُ طبقةِ طلاءٍ أوّليّة على سطحِ جسمٍ ناقلٍ (يُمثِّل الكاثود في خليّة الطّلاء) يُدعى بالنَّموذَج (Pattern)، والّذي يجري نزعهُ بعد تشكيلِ الطّبقةِ وتحقيقِ السَّماكةِ المطلوبة.

ومن المعروفِ أنَّ متوسّطَ سَماكةِ طبقاتِ الطّلاء بالتّرسيب تقاربُ الـ (50 µm)، في حين أنّها أكبر بكثيرٍ في تقنيّةِ التَّشكيلِ الكهروكيميائي. أي أنّ زمنَ عمليّةِ التَّشكيل كبيرٌ جِدّاً مُقارِنةً بعمليّاتِ الطّلاء الأخرى.

ويُلاحَظُ التَّشابهُ الكبيرُ (لدرجة التّطابق) بين تقنيّتيّ الطّلاءِ الكهروكيميائي (Electroplating) والتَّشكيلِ الكهروكيميائي (Electroforming)، من جِهةِ مبدأ العمل، والمعدّات، والشّكلِ العام. ويكمن الاختلافُ في الهدف. إذ يمكن القول ببساطة أنَّ: الهدف الأساسي من تقنيّة الطّلاء الكهروكيميائي، هو تحسين خصائص القطعة (الجزء) بترسيبِ طبقةِ طلاءٍ رقيقةٍ على سطحِهِ. أي أنَّ ناتج العمليَّة هو قطعةٌ مطليّةٌ (قطعة – طبقة)، في حين أنّ الهدف من عمليّة التَّشكيل الكهروكيميائي هو بناءُ وتشكيلُ القطعة (الجزء) في غياب المعدن الأساس أو ما يدعى بالرّكازة، ليكون ناتج العمليّة قطعةٌ فقط.

يمكن للنَّماذج أن تكون:

- ثابتة (Solid) أي يمكن استخدامها أكثر من مرّة.
- أو مُستَهلَكة (Expendable) أي تُستَخدَم لمرّة واحدة.

يجب أن تتوفّر في النّماذِج الثّابتة التّصميم المناسب لضمان نزع طبقةِ التّرسيبِ المُتَشَكّلة. في حين تُستَخدمُ النَّماذجُ المُستَهلَكةُ في التّصاميمِ المُعقّدةِ التي يَصعبُ فيها استخدامُ النّماذجَ الثّابتة، إذ تَتَشوَّه النَّماذجُ المُستَهلَكةُ أثناءَ عمليّةِ نزعِ الطَّبقة.

تُصَنَّعُ النَّماذجُ المُستَهلَكةُ من مواد يمكنُ أن تكون:

- إمّا قابلةٍ للصّهر: معادنُ ذاتِ درجاتِ حرارةِ انصهارٍ منخفضة، بلاستيك، شمع ...
- أو قابلةٍ للذوبان والانحلال: تُصنَّع من المواد التي يمكن حَلُّها بسهولةٍ في مواد كيميائية؛ على سبيلِ المثال، يمكنُ حلُّ الألومنيوم في هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

3.2.2.1 الطّلاء اللاكهربائي Electroless Plating

في عمَليّةِ الطّلاء اللاكهربائي والمعروفةِ أيضًا بالتَّرسيب الذَّاتي (Autocatalytic Deposition). يكون معدن الطّلاء مُتشرّداً (مُتَأيّناً) في محلولِ أملاحه، ويجري ترسيبه على سطح الرُكازة التي يتمّ تحفيزها بواسطة تفاعلٍ كيميائيّ. وعندما تتشكَّل طبقةٌ من المعدن المُتَرَسِّبِ على سطح الرُّكازة، تَعملُ

تلك الطّبقة كمُحَفّزٍ للطّبقات اللاحقة، الأمر الذي يدفعُ إلى استمراريّة حدوثِ التّفاعلات الكيميائيّةِ التي ستزيد بدورها سماكة طبقة الطّلاء. لذا فإنَّ سماكةُ الطّبقة تَعتمد على زمنِ الغمر في المحلول.

تحتوي محاليل الطّلاء على الأملاح المعدنيّةِ (أملاح المعادن موضوع الطّلاء)، ومُرجِعات، ومعقّدات، ومثبّتات، وعناصر ضبط (Buffer) درجة الحموضة PH. وفي درجات حرارة تقارب الـ (90 °C).

تكمنُ الميزة الأساسيّة لعملية الطّلاء اللاكهربائي، في القدرة على تشكيلِ طبقة طلاءٍ متجانسةِ السّماكة، بصرفِ النَّظر عن تعقيد التّصميم الهندسيّ للجزء المُرادِ طلاؤه. كما يُمكِنُ بهذه العمليّة طلاء المواد النّاقلة للتّيّار الكهربائي (كالمعادن) والعازلة (كالبلاستيك)، وغالباً ما تُستخدَم هذه التّقانة لطلاء الأجزاء العازلة بطبقة رقيقةٍ ناقلةٍ للتيّارِ الكهربائي تَحضيراً لعمليّات الطّلاء الكهروكيميائي (Electroplating).

وإنَّ عمليّة الطّلاء اللاكهربائي أبطأ بكثيرٍ من عمليّة الطّلاء الكهروكيميائي.

تتماثل معدّات الطِّلاء اللاكهربائي مع معدّات الطِّلاء الكهروكيميائي، في حين تتباين فيما يلي:

- لا تحتاج عملية التَّرسِيبِ اللاكهربائي إلى منبع تيّارٍ خارجيّ (وحدة تغذية بالطّاقة الكهربائيّة).
- زيادة تكاليف التّشغيل في التَّرسِيبِ اللاكهربائي نتيجةَ ارتفاع درجة حرارة العمل.
- زمن الغَمر في حوض (خزّان) الطِّلاء اللاكهربائي أكبر بكثير مقارنةً بزمن عمليّة التَّرسِيبِ الكهروكيميائي. فغالباً ما يتطلّب زمن الطِّلاء اللاكهربائي قرابة الـ 24 ساعة. [140]

4.2.2.1 الطّلاء بالغَمرِ في المَصهور Hot Dipping

تُعَدُّ عمليّةُ الطّلاء بالغمر في المصهور (Hot Dipping) والتي تُدعى أيضاً بالغلفنةِ (Galvanizing) أحد أنواع عمليّات الطّلاء واسعة الانتشار. وتنطوي عمليّة الغلفنة على غمر الأجزاء الحديديّةِ المُراد طلاؤها في حوضٍ يحتوي على مصهورِ الزّنك (445 to 460 °C)، والذي يدعى بحمّامِ الزّنك. وتُستَخدمُ هذه العمليّة عموماً لأغراض الوقاية من التآكل. [104]

يحدثُ عندَ الغَمرِ تفاعلٌ كيميائيٌّ بين مصهور الزّنك وسطح المعدن الأساس (الرّكازة)، يؤدّي إلى تشكيل سبيكةٍ من الحديدِ والزّنك (Fe-Zn) مع وجود طبقةٍ خارجيّةٍ من الزّنك النَّقي. يتراوح مُتوسّط سماكة الطّبقات المطليّة في هذه التّقنية ضمن المجال (40 – 90 µm)

ويقتضي نجاح العمليّة، التَّحضير الجيّد لسطح المعدن الأساس قبل البدءِ بعمليّةِ الطّلاء، وتتمثّل عمليّات تحضير السّطوح بتسلسلِ المراحل الآتية:

التنظيف القلوي بالصّودا الكاوية (Caustic Cleaning)، التّخليل أو التَّخريش الحمضي (Pickling)، ثمّ غمر الأجزاء في مَصهورِ الزّنك حتى تتعادل درجة حرارة الأجزاء مع درجة حرارة الحمّام.

يمكن تطبيق هذه العمليّة على الأجزاء الكبيرة والصغيرة المُصنّعةِ وشبهِ المُصنَّعة، وعلى الأجزاء ذاتِ التَّصاميمِ البسيطة أو المُعَقَّدة.

تَعتَمِدُ المُسمّياتِ المُختَلفةِ لِعَمليّة الغمر السَّاخن، على معدن الطّلاء، وأوسعها انتشاراً:

- الغَلفنة (Galvanizing)؛ يُشيرُ المُصطَلَح إلى طلاء الفولاذ أو حديد الصّب بِمَعدِنِ الزّنك (Zn).
- الألمَنة (Aluminizing)؛ يشير إلى طلاء المَعادِنِ بِمَعدِنِ الألمنيوم (Al).
- القَصدَرة (Tinning)؛ يشير إلى الطّلاء بالقصدير (Sn).
- القَصدَرة الرّصاصيّة (Terneplate)؛ يُشِيرُ إلى طلاء الفولاذ بسبيكة (Sn-Pb).

3.2.1 الطّلاء التَّحويلي (Conversion Coating):

يُقصَدُ بِمُصطَلَح الطّلاءِ التّحويلي؛ تَشكيلُ طبقةٍ واقيةٍ، بتحويل جزءٍ من سطحِ المعدنِ الأساس إلى مركّباتهِ الأوكسيديّة. ويُمكِنُ أن تَجري عَمليَّاتِ التَّحويلِ كيميائِيّاً أو كهروكيميائِيّاً.

1.3.2.1 الطّلاء التَّحويلي الكيميائي Chemical Conversion Coatings

تَهدُفُ عمليّات الطّلاء التَّحويلي إلى تشكيلِ طبقاتٍ شَديدَة الالتِصاق على الأسطح المعدنيّة، من خلال التّفاعُلات الكيميائيّة أو الكهروكيميائيّة بين المحلول الكهرليتي والأيونات المُتَشكّلة على السَّطح المعدني المغمورِ في المحلول. وتَندَرِجُ عمليّات التحويل في فئتين:

- التَّحويل الكيميائي، ويَنتُج عن ردودِ الأفعال الكيميائيّة فقط.
- التَّحويل بالأنودة، ويَنتُج عن ردودِ الأفعال الكهروكيميائيّة لإنتاج الطّبقات الأوكسيديّة.

يمكن ذكر عمليّات الطلاء التحويلي الكيميائي الأكثر شيوعا بالآتي:

1. الطّلاء الفوسفاتي Phosphate coating.
2. الطّلاء الكروماتي Chromate coating.

يُحوّل الطّلاء الفوسفاتي السطح المعدني الأساسي، إلى فوسفات وقائي من خلال التَّعرض لمحاليل من أملاح فوسفات معدنيّة (على سبيل المثال: Zn و Mg و Ca) مع حمض الفوسفوريك المخفف (H_3PO_4).

يَتراوح متوسّط سماكة طبقات الطّلاء الفوسفاتيّة (2 – 50 µm). يُطَبَّق الطّلاء الفوسفاتي على مجموعةٍ واسعةٍ من المعادن، أهمّها الفولاذ المغلفَن (الفولاذ المطلي بالزّنك).

تُورِّثُ كلّ طريقة من الطّرق السابقةِ، خصائصَ محدّدةٍ على سطوحِ الأجزاء المعالَجة.

إذ تُضفي طبقاتُ الطّلاء الفوسفاتيّة على الرُّكازات المعدنيّة سطوحاً جديدةً غيرِ معدنيّةٍ (عازلة) وغيرِ قابلةٍ للذّوبان في الماء. كما تساعدُ هذه الطّبقات في عمليّات الطّلاء العضويّ اللاحق، كطبقةِ أساسٍ للدهانات (Paints) واللاكيه (الورنيش) (Lacquers).

كما تُبدي طبقاتُ الطِّلاءِ الكروماتيةِ مقاومةَ تآكلٍ متميّزة، إضافةً إلى مقاومة الرّطوبة.

تُعتبَر الطّلاءات التّحويليّة بالكرومات والمعروفة أيضًا باسم: طلاء التَّثبيط (Passivate Coatings) عمليةُ غَمرٍ كيميائيٍّ (Chemical Immersion Process)، يتم تطبيقها على الأجزاء المطليّة كهروكيميائيّاً بالزّنك (Zn) لتحسين مقاومة التآكل. [3]

يقوم طلاء الكرومات بتحويل المعادن الأساسية إلى أشكال مختلفة من أفلام الكرومات بالغمر في المحاليل المائية لحمض الكروميك وأملاح الكرومات والمواد الكيميائية الأخرى. تَشمل المعادن المعالجة في هذه الطريقة: الألومنيوم والكادميوم والنحاس والمغنيسيوم والزنك (وسبائكهم). تكون طبقات طلاء الكرومات أرق إلى حدّ ما من طبقات الفوسفات، سماكات أقل من (2 µm).

تُستَخدم طريقة الطّلاء الكروماتي عموماً للأغراض الآتية:

- الحماية من التآكل.
- طلاء أساسي لعمليّات الطّلاء العضوي.
- للأغراض الزّخرفية (للدّيكور).

تبدو طلاءات الكرومات بمظهرٍ رائق صافي (Clear) أو مُتَألّق زاهي بعدّةِ ألوان (Colorful)؛ تشمل الألوان المتاحة زيت الزيتون أو البرونز أو الأصفر أو الأزرق الساطع.

2.3.2.1 الأنوَدَة Anodizing

يتم تطبيق الطّلاءات الأوكسيديّة، في المقام الأول لأغراض الديكور، كما أنّها تُعَدُّ أساساً جيّداً للطّلاء العضويّ اللاحق. كما تُستَخدَمُ معالَجة السّطوح بالطّبقات الأوكسيديّةِ بشكلٍ عام لتحسين مقاومة التّآكل، وتقليل معامل الاحتكاك بتعزيز خاصّيّة التشحيم الذّاتي.

تُعرفُ الطّريقة الكهروكيميائية لطلاء التّحويل باسم "الأنودة" (Anodizing). وينبع هذا المصطلح من حقيقة أنّ الجزء المراد طلائه، يمثّلُ المصعد "الأنود" في خليّة الطّلاء عِوَضاً عَن المهبط "الكاثود"، مقارنةً بالطّلاء الكهروكيميائي. تُقَدِّمُ عمليّة الأنودةُ حمايةً عاليةً من التآكل.

ويُعَدُّ معدنيّ الألومنيوم (Al) والمغنيسيوم (Mg) أكثر المعادن المستخدَمةِ في عمليّات الطّلاء التحويلي بالأنودة، ويَليهِما التيتانيوم (Ti) والزّنك (Zn) والزّركونيوم (Zr) وغيرها... .

يُعَدُّ حمض الكبريتيك (Sulfuric Acid) أكثرُ المحاليل الكهرليتيّة استخداماً في هذه التّقنيّة. ويَتبَعُ معدّل الأكسدة إلى مجموعةٍ من العوامِل أهمّها: قيمة الجهد المطبّق بين القطبين، كثافة التيّار، نوع المحلول الكهرليتي، ودرجة حرارة المحلول. وتتراوح سماكات الطّبقات المؤكسدة عادةً ما بين (2 – 75 µm). [85]

4.2.1 الطّلاء بترسيب البخار (Vapor Deposition Coating) :

تَتَشَكَّلُ في تقنيّةِ ترسيب البخار، طبقة رقيقة تُدعى بالغِشاءِ الرّقيق (Thin Film) على سطح المعدن الأساس؛ إما بالتّكثيف أو بالتّفاعل الكيميائي. أي أن لهذه التّقنيّة اتجاهان اثنان:

ترسيب البخار الفيزيائي (المادّي) **PVD**. وترسيب البخار الكيميائي **CVD**. [57]

1.4.2.1 التّرسيب الفيزيائي للبخار PVD: Physical Vapor Deposition

الترسيب الفيزيائي للبخار (PVD)، وهو أحد أنواع تقنيّات الطّلاء بالتّرسيب للأغشية الرّقيقة وذلك بتحويل المادّة (موضوع الطّلاء) إلى طور البخار في غرفة مخلّاة من الهواء، ومن ثمّ تكثيفها كطبقة رقيقة ($t \leq 1\mu m$) على سطح المعدن الأساس.

يُمكنُ تطبيق هذه التّقنيّة على طيفٍ واسعٍ من المواد كالمعادنِ، والمُركّبات السيراميكيّة أو العضويّة. يَجري تبخير المادّة (والتي يُمكن لها أن تكون صلبةً أو سائلة) بالتّسخين بالمقاومةِ الكهربائيةِ (Electric Resistance) أو بالقَذف الأيوني (Ion Bombardment). هذه الاختلافات وغيرها تَسمَح بتقسيم عمليّة الطّلاء إلى ثلاثة أنواع:

I. التبخير في حجرةٍ مُفَرّغَة.
II. الطّلاء بالرّش (الاختراق).
III. الطلاء الأيوني.

2.4.2.1 التّرسيب الكيميائي للبخار CVD: Chemical Vapor Deposition

يَحدُثُ التّرسيب الفيزيائي للبخار (PVD)، بِتكثيف البُخارِ على سطحِ المعدنِ الأساس؛ وهي عمليةٌ فيزيائيةٌ بالمُجمَل. في حين أنَّ تقنيّة ترسيب البخار الكيميائي (CVD) ينطوي على التفاعل بين خليط من الغازات وسَطح المعدن الأساس المُسَخَّن، وتَنتُج عنه عمليّةُ تَحلّلٍ كيميائيٍّ لبعض مكوّنات الغاز ثمّ يتنوّى (يتبلور) مُنَتج التفاعل (إما معدن أو مركَّب) وينمو مُشكِّلاً طبقةً رقيقةً صلبةً على سطح المعدن الأساس. وتجري هذه العمليّة في حجرة مُغلقة.

تحتاج معظم التّفاعلات الكيميائيّة في تقنيّة الـ (CVD) إلى الحرارة. ويمكن لبعض أنواع التّفاعلات أن تستخدمَ مصادرَ حراريّة كالبلازما أو الأشعّةِ فوق البنفسجيّة (Ultraviolet Light or Plasma). وتَستَخدِمُ هذه التَّقانة مجموعة واسعة من الضغوط ودرجات الحرارة تتبع لنوع المعدن (أو السّبيكة) المُراد تَرسيبه. ويمكن تطبيقها على مجموعةٍ متنوعةٍ من مواد الطّلاء وأصنافٍ عديدةٍ من المعدن الأساس، كما تُستَخدَمُ بشكلٍ خاص للدّارات المطبوعة. [149]

تشمل المعادن المناسبة للطّلاء في هذه الطّريقة بشكل أساسي: التنغستن، الموليبدينوم، والتيتانيوم، والفاناديوم. كما تناسبُ ترسيب بعض المُركّبَات كأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3)، ثنائي أكسيد السليكون (SiO_2)، نيتريد السيليكون ($Si3N_4$)، كربيد التيتانيوم (TiC)، نيتريد التيتانيوم (TiN).

وغالباً ما تكون الغازات أو الأبخرة المتفاعلة عبارة عن هيدرات معدنيّة Metallic Hydrides (MH_x)، أو كلوريدات Chlorides (MCl_x)، أو فلورايدات Fluorides (MF_x)، أو كربونيلات Carbonyls ($M(CO)_x$).

حيث M: المعدن المُتَرسّب. x: مُعامِل موازنة التكافؤ في المُركّب.

5.2.1 الطّلاء العضوي (Organic Coatings):

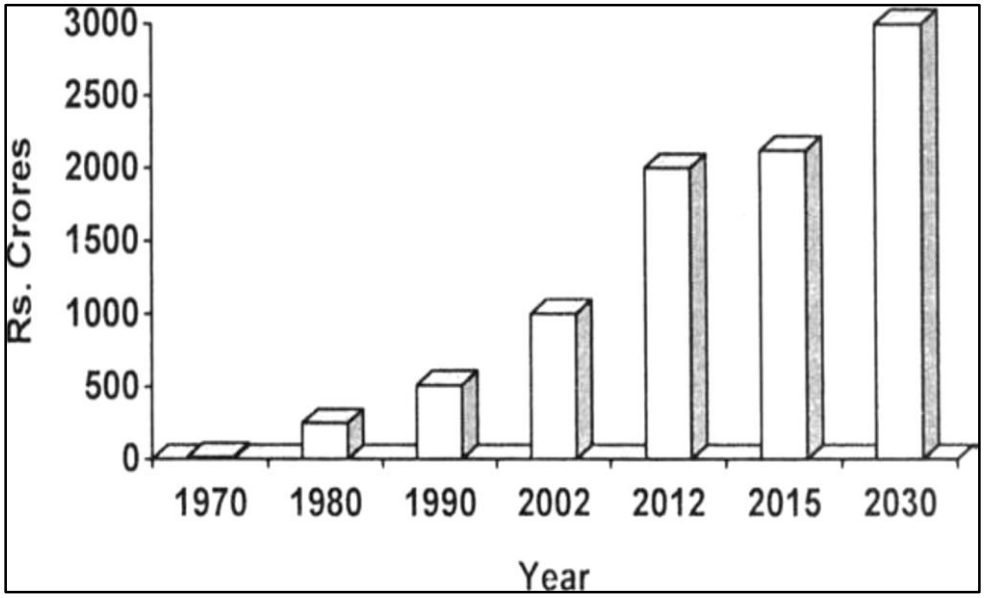
يُشير مصطلح الطّلاء العضوي (Organic Coatings) إلى عمليّة الطّلاء بالبوليمرات والراتنجات (Polymers and Resins)، الطّبيعيّة منها أو الاصطناعيّة، ذاتِ القوامِ السّائلِ أو الصّلب، والتي يجري ترسيبها كطبقاتٍ رقيقة على سطح المعدن الأساس. وهي تقانةٌ سهلة التّطبيق ومنخفضة التكاليف.

توجد طرق مُختَلِفة لتشكيل طبقةِ الطّلاء، إلّا أنَّ الطّريقة السّائدة والأكثر شيوعاً لتطبيق عمليّة الطّلاء هي طريقة التّرذيذ (البخّ – الرّشّ). [26 ;7]

3.1الطّلاء الكهروكيميائي:

بَقيَت عمليّات الطِّلاء الكهروكيميائي بدائيّة لعشرات السّنين. إذ كانت تَعتمد كلّيًّا على خِبرة المُشَغِّل أو العامِل ومَهارته. وقد دَفّعَت الحاجة إلى ضرورة التَّقليل من مخاطر تَلفِ المُنتَج النِّهائي وتحقيق عمليّات طلاءٍ ناجحةٍ ومتميّزة، إلى الاستمرار في تطوير هذه التّقانة.

وتَتجَلّى أهمّيّة هذه التّقانة في اقتصاديَّتها المُتَميّزة وإنتاجِيَّتها الكبيرة، يبيّنُ الشَّكل (1-2) تزايد استهلاك محاليل الطّلاء الكهروكيميائي (مقدَّرةً بعُملة الرّوبييه Rs الهنديَّة مع عامل الضّرب بمليون Crores) منذ عام (1970) والاستهلاك المتوقّع حتّى عام (2030) لإحصائِيَّةٍ في الهند. [56]



الشَّكل (1-2): مُعَدَّل استهلاك محاليل الطلاء الكهروكيميائي في الهند [56]

تُعَدُّ تقنيَّة الطّلاء (التَّرسيب) الكهروكيميائي أكثرَ الطَرائِقِ ملاءَمةً لتشكيلِ طبقاتِ الطِّلاء المعدِنيَّةِ منها والعُضويَّة، لِما تَتَمتَّعُ به من إنتاجيّةٍ عالية، وانخفاضٍ في تكاليفِ الإنتاجِ، ومَحدوديّةِ مُتَطلَّباتِ الطّاقة، معَ إمكانِ الأتمتةِ والتّحَكُّم، والقُدرَةِ على طِلاءِ مجالٍ واسعٍ من أنواعِ الطّبقات، والقدرةِ على طِلاءِ الأسطحِ المعقّدة، عِلاوةً على إمكانِ الحصولِ على خَصائصَ مُحَدَّدةٍ كالمَظهرِ والسماكةِ والخشونةِ وغيرها من الخصائصِ الميكانيكيّةِ والوظيفيّة.

ويمكن بهذه الطريقة ترسيبُ المجموعةِ الآتيةِ من المعادنِ الانتقاليّة: [70]

Cr, Mn, Fe, Co, **Ni**, Cu, **Zn**, As, Se, Tc, Ru, Rh, Pd
Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ti, Pb, Bi.

تتباينُ تصنيفات عمليّات الطِّلاء الكهروكيميائي (التصفيح) تِبعَاً للأُسُس المُتَّبَعة في التَّصنيف. إذ يمكن تصنيفها اعتماداً على طبيعة الأجزاء المُرادِ طلاؤها، والتي قد تكون قِطَعاً منفصلة، أو مُستَمرّة كما يلي:

I. الطّلاء بالدّفعة (Batch Plating): (للقطَع المنفصلة) وتتضمّن عمليّات الطّلاء الآتية:
   1. الطّلاء بالأسطوانة: (وتُقسَم إلى الطّلاء بالدَّوران والطّلاء بالاهتزاز)
   2. الطّلاء بالحامِل.

II. الطّلاء المستمرّ (Continuous Plating): (للقطَع المُستَمرَّة) وتتضمّن عمليّات طلاء الأسلاك والصّفائح الرّقيقة.

كما يمكن تصنيفها اعتماداً على طبيعة العمليّة التكنولوجيّة كما يلي:

1. الطِّلاء في الأسطوانة (Barrel Plating).
2. الطِّلاء الاهتزازي (Vibratory Plating).
3. الطِّلاء بالحامِل (Rack Plating).
4. طلاء الأحزمة والأسلاك (Strip and Wire Plating).

1.3.1 أنواع عمليّات الطِّلاء الكهروكيميائي (Electroplating Types):

تَجمعُ تقنيّة الطّلاء الكهروكيميائي بين إمكانيّة الحصول على الخصائصِ المُتميّزةِ للطَّبقة؛ والجدوى الاقتصاديّةِ مِنها، علاوةً عن تَميُّزِها بعدمِ تأثّرها بأبعاد المُنتَجات. إذ يُمكِنُ طِلاءُ المُنتّجاتِ الصغيرةِ بطريقةِ الطّلاءِ ضمن اسطوانات (Barrel plating)، في حين تُستَخدمُ طريقةُ الحَامِل أو الحامِلوف (Rack plating) لطلاء المُنتَجاتِ كبيرةِ الأبعاد (كالأنابيب)، كما يُمكِنُ طلاء المُنتَجات الطّويلة جدّاً (كالأسلاك) بالطّلاء المُستَمرّ (Continuous Plating).

1.1.3.1 الطِّلاء في الأسطوانة (Barrel Plating):

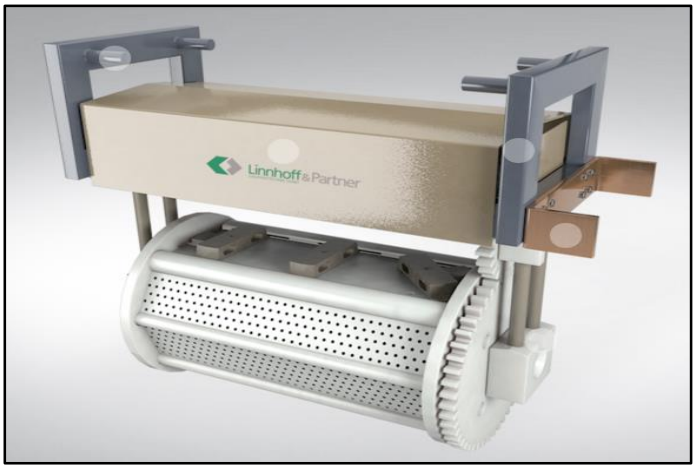
تَستَلزِمُ الطّريقةُ كما يوحي الاسم، وضعُ الأجزاء والقِطَع المُرادِ طلاؤها؛ ضمنَ أسطوانةٍ دَوَّارَةٍ، عادةً ما تكون مصنوعة من البولي بروبلين (PP: Polypropylene). تَحتوي الأسطوانة (البرميل) على قُضبانٍ مركزيّةٍ لتوصيل التيار الكهربائيّ، وتَدورُ ببطءٍ بينما يتمّ غمرها في محلول الطّلاء الكهرليتي.

يوفِّر الطّلاء في الأسطوانات وسيلةً فعّالةً من حيث التّكلفة، نتيجةً لقدرتها على طلاءِ عددٍ كبيرٍ من الأجزاء، ذاتِ الأبعادِ والتّصاميم المختَلِفة. ولا تَتَطلّب هذه التَّقنيّة استهلاكاً كبيراً في المعدّات، كما أنَّها تَشغَلُ مساحةَ عملٍ صغيرة، وأيدٍ عاملةٍ قليلة، ما يؤدّي إلى تقليل التّكاليف. ولعلّ أكثرُ ما يميّزُ الطّلاء في الأسطوانات، هو القدرة على طلاء كمّياتٍ كبيرةٍ من الأجزاء في الدّفعة الواحدة (Batch)، ما يَعكسُ وفراً كبيراً في الوقت والتكلفة. كما يمكن معالجة مجموعات مُختَلفةٍ من القطع باستخدام المعدّاتِ نفسِها. إذ تَتطلَّب عمومًا أنظمة الطّلاء بالأسطوانات استهلاكاً أقل للمعدّات مقارنةً بغيرها من أنظمة الطّلاء. ويجري تصنيع أسطوانات (حاويات أو براميل) الطِّلاء بأحجامٍ وتصاميمَ مختلفة، والشّائع منها نوعان أساسيان:

1- الأسطوانات الأفقيّة.

2- الأسطوانات المائِلة بزاوية (45^o).

تُعَدُّ الأسطوانات الأفقية المبيَّنة في الشَّكل (1-3) الأكثر شيوعاً، وتتواجد بِسعاتٍ مختلفةٍ تصل حتّى (500 L).



الشَّكل (1-3): أسطوانة الطّلاء الأفقيّة

وعادةً ما تكون الاسطوانات الأفقيّة سداسيّة المقطع ذاتِ جدرانٍ مثقّبة مع لوحةٍ قابلةٍ للإزالةِ، يتم من خلالها تحميل الأجزاء وتفريغها (الأجزاء المُراد طلاؤها). وتكون مغمورةً جزئيّاً أو كلّياً في المحلول الكهرليتي. ويجري تدويرها عِبرَ المسننات البلاستيكية الجانبيّة. يبيّن الشّكل (1-4) خطّ إنتاجِ للطّلاء الأسطواني.

في حين تحتوي البراميل المائلة على جدرانٍ كتيمةٍ، تُفتح من الأعلى، وتَضمُّ محلول الطِّلاء والأنودات والأجزاء المُرادُ طلاؤها. وقد يكون لها جدران مثقوبة مغمورة جزئيّاً أو كلّياً في خزّان المحلول الكهرليتي مع الأنودات.

ولتحقيق الأداء الأمثل لِعَمليَّات الطِّلاء في الأسطوانات، وللحصول على طبقاتِ طلاءٍ ذاتِ سماكات متجانسة، يتوجّب مراعاة ما يلي:

1. زيادة زمن عملية الطِّلاء.
2. زيادة سرعة دوران البرميل.
3. زيادة مساحة الاتصال بمحلول الطِّلاء.
4. تخفيضُ حجم الشّحنة (الأجزاء المراد طلاؤها فيه).
5. تقليل حجم البرميل.

وعادةً ما تكون كثافة تيار الطِّلاء منخفضة نسبيّاً ($1 - 3\ A.dm^{-2}$)



الشَّكل (1-4): خط إنتاج للطّلاء الأسطواني

2.1.3.1 الطِّلاء الاهتزازي (Vibratory Plating):

تُعَدُّ آلات الطّلاء الاهتزازي نوعاً مُعَدَّلاً من آلات الطّلاء في الاسطوانات، بعد استبدال الحركة الدّورانيّة للأسطوانة بالحركة الاهتزازيّة. كما يبيّنه الشَّكل (1-5).

تُستَخدَم هذه التّقنيّة لطِلاء الأجزاءِ أو القِطعِ الصّغيرةِ ذاتِ الأخاديدِ والتّجاويفِ العميقةِ في خليّةٍ أسطوانيَّةٍ مُهتَزَّة، تَعمَلُ على نقلِ طاقتِها الحركيّةِ إلى الحِمل (الأجزاء المُراد طلاؤها). وتتميَّزُ تقنيّة الطّلاء الاهتزازي عن الطّلاء في الأسطوانات، بقدرةٍ أكبر على ترسيبِ طبقاتٍ أكثر تجانساً وانتظاماً.. يَنتقلُ التّيار الكهربائي عبر نقاط الاتّصال الموجودة في أسفل الخليّة الأسطوانيّة إلى الحِمل لتزويده بالطّاقة الكهربائيّة اللازمة للعمليّة. لا يمكن في هذه التّقنيّة طلاء الأجزاء ذاتِ الأبعاد والأوزان الكبيرة أو حتّى معقّدة الشّكل، والتي يمكن أن تُحدث تعشّقاتٍ وتشابكاتٍ فيما بينها. كما لا يمكن، من جهة أخرى طلاء الأجزاء ذاتِ الأبعادِ والأوزان الصّغيرةِ جدّاً، والتي يتعذّر فيها تحقيق الاهتزاز الكافي للأجزاء المُراد طلاؤها.



الشكل (1-5): الطّلاء الاهتزازي

3.1.3.1 الطِّلاء بالحامِل (Rack Plating):

تعتمد عمليّة الطِّلاء بالحامِل على إرفاق (تحميل) الأجزاء المُراد طلاؤها، بإطارٍ قابلٍ للحركة والتنقّل (عبر رافعةٍ جسريةٍ) بين مجموعة أحواض إعداد السطح والتّنظيف والطِّلاء.

تَتَحدَّدُ سماكة طبقة الطِّلاء اعتماداً على كلٍّ من كثافة تيار الكاثود وزمن الغمر في الخزّان. وتوجَد طُرُقٌ عِدّةٌ لتحريك محلول الطِّلاء في خزّاناته (أحواض الطِّلاء) وأكثرها شيوعاً:

- التَّحريض بالفقاعات الهوائيّة.
- التَّحريك القسري (بالمضخّات).

يختلف الطّلاء بالحامِل أو ما يُدعى الطّلاء بالحامل، عن الطّلاء بالأسطوانات بحيث يتم تثبيت الأجزاء على رفوف معدنية بمسامير أو أسلاك أو أوتاد. لتثبيت الأجزاء عند غمر الحامِل المعدني في محلول الطلاء الكهرليتي. تُناسب تقنيّة الطّلاء بالحامِل الأجزاء والقطع المعقّدة أو كبيرة الأبعاد، وأيضاً الأجزاء الحسّاسة لعمليّة الاهتزاز أو الدّوران أو التّقلّب في الأسطوانات (كالمعادن الهشّة).

وإضافَةً إلى توفير الحماية مِن تلف الأجزاء، فإن هذه التّقنيّة تُمَكِّنُ من طلاء القطع الطّويلة (عِدّةُ أمتار) والأشكال المعقدة بكفاءةٍ عالية. وَيُعدُّ هذا النَّوع من تَقنيَّاتِ الطِّلاء؛ الخيار المفضَّل في الصناعات التي يكون فيها تشطيب عالي الجودة أمرًا بالغ الأهمية؛ كالمعدات العسكرية، والأجزاء الطبيّة، والإلكترونيّات، وأجزاء السّيارات. يبيّن الشَّكل (1-6) أحواض الطّلاء بالحامِل.

تُناسب طريقة الطّلاء بالحامِل المنتجات التي تَحتاجُ إنهاءً سطحيّاً أكثر جودةً مقارنةً بطريقة الطّلاء بالأسطوانات، نَظَراً لزيادة مساحة التّلامس السّطحي فيما بين القطع عند الطّلاء بالأسطوانات. كما تتَّمتَّعُ القطع المطليّة بطريقة الحامِل بسطوح عالية الجودة خاليةٍ من الخدوشِ والحزوز، مقارنةً بطريقة الأسطوانات.

تتوافق كل من طريقتيّ الحامِل والأسطوانة، بالقدرةِ على طِلاء مجموعةٍ واسعةٍ من معادن الطّلاء كالألمنيوم والزّنك والقصدير والنّحاس والنّيكل، وغيرها... إضافةً إلى المعادن الثمينة كالذّهب والفضّة ....

تَتَمَثَّلُ عيوب هذه الطّريقة بالتكلفة العالية ومتطلبات العمل. وفي كثير من الحالات، قد يكون من الضروري تصميم وتصنيع رف مخصَّص لقطع مُحدّدة.

تتمتّع تقنيّة الطّلاء بالحامِل بالميّزات الآتية:

1. إمكانيّة تثبيت القِطع في كلّ الاتجاهات.
2. افتراضيّاً، يمكن استيعاب كل التّصاميم.
3. تقنيّة أرخص وأبسط من تقنيّة الطّلاء بالبرميل.
4. المرونة الكبيرة، والقدرة على تحقيق متطلّبات الجودة.
5. القدرة العالية على تلبية متطلّباتٍ خاصّةٍ ومُحَدَّدة.

وتكمن عيوب هذه التّقنيّة بالآتي:

1. التكاليف الإضافيّة المُتَرَتّبة عن الكثافة العالية في عمليّات التَّعليق والتّثبيت.
2. وجود علامات على المُنتَج، إثرَ عمليّة التَّعليق (بصمَات التَّثبيت).
3. ضرورة نزع أوتاد الحامِل بشكلٍ دوريّ.
4. صعوبة طلاء القِطع ذاتِ الثّقوب والتّجاويفِ العميقة.



الشَّكل (1-6): الأحواض الخاصّة بتقانة الطّلاء بالحامِل

4.1.3.1 طِلاء الأسلاك والأحزمة (Strip and Wire Plating):

A. طِلاءُ الأسلاك (Wire Plating):

تَتَميَّزُ تَقَنيَّةُ طِلاء الأسلاك بالسّرعة العالية مقارنةً بغيرها من تقنيّاتِ الطّلاء. وتُقارِبُ كثافة تيّار الكاثود، أي السّلك المُراد طلاؤه ($200\ A.dm^{-2}$).

وتُغَطّي هذه التّقنيّة مجالاً واسِعَاً من التطبيقات أهمُّها الطّلاء بـ:

- القصدير أو سبيكة (Pb-Sn) على النُّحاس لإنتاج الأسلاك الكهربائيّة(Electrical Wire) .
- طلاء الذهب على النُّحاس لتطبيقات الـ (Connector Jacks)
- طلاءالنحاس على أسلاك الفولاذ لأنظمة التوصيل (Communication Systems)
- طلاء الزّنك على الفولاذ للوقاية من الصّدأ (Fencing) وغير ذلك من التطبيقات.

B. طلاء الحِزام (الشَّريط) الصَّفائحي (Strip Plating):

تَستَخدمُ هذه التّقنيةّ في طلاء الصّفائح والألواح المعدنيَّةِ، وتُستَخدَمُ فيها الدّرافيل بالتّراكب وبصورةٍ مستمرة، فقد شاعَ فيها استخدام مُصطلح "على الطاير On The Fly " وأَوسَعُ هذه العمليّات انتشاراً، هي عمليّةُ الغلفنة **(الطِّلاء الكهروكيميائي بالزّنك) (Electrogalvanizing)**.

2.3.1 مُتَغيّرات عمليّة الطِّلاء الكهروكيميائي (Electroplating Parameters):

تَتَشَكَّلُ طَبقَة الطّلاء بترسّبِ (Deposition) شَوارِدِها المَعدنيّة الموجودةِ في المَحلول الكهرليتي ضمن حَوضِ الطَّلاء (Bath) على المَسرَى المُتَّصِلِ بالقطب السَّالبِ لِمَصدَرِ تَيَّارٍ مُستَمرٍّ خارجيّ، يُدعى ذلك المَسرى والمُمَثِّلِ للمَعدَنِ الأساس المُراد طِلاؤه بالمهبط (Cathode)، في حين يُدعى المَسرى الآخرِ؛ المُتَّصِلِ بالقطب الموجِب لِمَصدَرِ التَيَّارِ بالمصعد (Anode).

تَتَعلَّقُ خصائصُ طَبقة الطِّلاء بشروط العَمليّة، وتَتَمَثَّلُ هذه الشُّروط بمجموعةٍ من المُتَغيّرات تُدعى بعواملِ الطِّلاء، كزمن العمليَّة، ودرجة حرارة المحلول، وتركيب المحلول وتراكيز مكوّناته، وكثافة تَيَّار الكاثود، وخصائصِ سطح المعدنِ الأساس، وغيرها.. . [44; 49; 61; 73; 82; 116; 135; 138; 157]

الفصلُ الثَّاني

الخَصائِصُ المِيكانيكيَّةُ والكهروكيميائيَّةُ لِطَبَقَاتِ الطِّلاء المَعدِنيَّةِ

Mechanical and electrochemical properties of Metallic coatings

تَمهيد:

تَهدُفُ عَمَلِيَّةُ الطِّلاءِ (أو التَّرسيب) إلى تَشكيلِ طبقةِ حِمايَةٍ للمعدنِ الأساس (الرّكيزة)، مِن طريق فرضِ حاجزٍ مادّيٍ يَحُولُ بَينَهُ وبينَ تَمَاسهِ معَ الوسَط المُحيط. ويمكنُ لهذه الطّبقاتِ أن تكونَ عضويَّةً، أو غيرَ عضويَّةٍ، أو ذاتَ أساسٍ مَعدنيّ.

يُشَكِّلُ الطّلاء العُضويُّ حاجِزاً بوليميريّاً بين المعدن الأساس والبيئة المُحيطة. وتنتمي مواد الدّهان والرّاتِنجات والّلاكيه والوَرنيش إلى مجموعةِ الطّلاء العُضوي. كما تَنتَمي إليه مانِعَاتِ التَّآكُل (Inhibitors).

وتشتَملُ مجموعةِ الطّلاءاتِ غيرِ العُضويَّةِ على المُركّباتِ السّيراميكيّة أو على نواتِجِ عَمَليَّاتِ التّحويل (المُرَكَّباتِ الكروماتيَّةِ أو الفوسفاتيّةِ أو الأوكسيديّة).

بينما يَتَكوَّنُ الحاجزُ في الطِّلاءُ المَعدنيُّ مِن مُكوِّنٍ (مَعدنٍ) واحِدٍ أو عِدَّةِ مُكوِّناتٍ (سبيكة ثنائيّة أو ثلاثية) بين المَعدنِ الأساس والبيئة المُحيطة.

وفي جميع الحالات فإنَّ بُلوغَ الخصائص المَرجوّةِ من طبقةِ الطّلاء يَعتمدُ على درجةِ نَجاحِ عمليّة التَّرسيب على الركيزة المُعَدّةِ جيّداً بشكلٍ مُسبَق.

1.2 الطّلاء الكهروكيميائي بالزّنك وسبائِكه:

تُعَدُّ طَبَقَاتُ الطِّلاءِ المُشَكَّلَةِ مِن سَبائِكِ الزّنك (Zn) مع عَناصِرِ المجموعةِ الثالِثَةِ (Group VIIIB) في الجَدولِ الدَّوري للعَناصِرِ الكيميائِيَّةِ، طَبَقاتٌ واعِدَةٌ، نَتيجَةً لِتَماثُلِ خَصائِصها؛ ولِدَورِها المُتَمَيِّزِ في حِمايَةِ الفولاذِ مِن التَّآكُل. وعلى وجهِ التَّحديدِ؛ فإنَّ ما تُبديه الطَّبقةُ الثُّنائِيَّةُ (Zinc-Nickel Binary Layer) مِنَ الخَصائِصِ الميكانيكيَّةِ الجَيِّدَة؛ ومُقاوَمَةِ التَّآكُلِ المُتَمَيِّزة مُقارَنةً بطبقةِ الزّنك (للثَّخانةِ نَفسِها)، تَجعَلُ مِنها طَبقةَ طِلاءٍ استثنائِيَّة (Remarkable). [27]

ونَتيجَةً لذلكَ فَقَد تَنَوَّعَتِ أبحاثُ التَّطويرِ والتَّحسينِ –معَ استِمرارِها–في شَتَّى المَجالات؛ وعلى وجهِ الخُصوص؛ الدِّراسات الثيرموديناميكيَّة لِمُخَطَّطِ توازُنِ أطوارِها ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$). [39; 45; 51; 64; 136; 148; 150].

يَغلُبُ استخدامُ الزّنك في طِلاء الفولاذ وحديد الصبّ بغرضِ الحماية من التآكل في بيئاتٍ مختلفة.

وتَجدُرُ الإشارة إلى ظاهرةِ تَغيُّرِ مَظهر الزّنك ما لَمْ تَجرِ مُعالجَته بالكرومات بَعدَ عمليّة الطِّلاء، إذ يتحوّل لون الزّنك من الفضّي السّاطع إلى الرّمادي الباهت بَعد تَرسُّبِ طبقةِ الطِّلاء وتَعَرُّضها للهواء.

يمكن تنفيذ عمليّات الطّلاء بالزّنك في ثلاثة أنواعٍ من الحمّامات (أحواض الطّلاء المحتوية على المحلول الكهرليتي) وهي:

- حمّامات (أحواض) السّيانيد ومركّباته.
- الحمّامات (الأحواض) القلويّة.
- الحمّامات (الأحواض) الحمضيّة.

1.1.2 الأحواض المُستَخدَمة لِلطّلاءِ بالزِّنك:

1.1.1.2 حمّامات الزّنك السّيانيديَّة:

تُصَنَّفُ حمَّامَات الزِّنك السّيانيديّة (Cyanide Zinc Baths) في أربع مجموعات أساسيّة:

- حمَّامَات السّيانيد النِّظاميّة (Regular cyanide zinc baths).
- حمَّامَات مُعتَدِلَةُ السّيانيد (Midcyanide baths).
- حمَّامَات مُنخَفضَةُ السّيانيد (Low-cyanide baths).
- حمَّامَات فقيرةُ السّيانيد (Microcyanide baths).

يعرض الجدول (2-1) تركيبات مختلفة لحَمَّامَات الزِّنك ذات الأساس السّيانيدي. [111]

الجدول (2-1): بعض مركّبات السّيانيد المُستَخدمة في عمليّات الطّلاء

Constituent	Regular	Mid	Low
$Zn(CN)_2$	60	30	10
NaCN	40	20	8
NaOH	80	75	65
Na_2CO_3	15	15	15

شروط الطّلاء في الاسطوانات (In barrel plating):

درجة حرارة محلول الطِّلاء بين (20 – 40 °C).

مُتوسِّط كثافة التيَّار (0.6 $A.dm^{-2}$) عند جهد مُستَمرّ (12 – 25 VDC)

شروط الطّلاء في الحامِل (In rack plating):

درجة حرارة محلول الطِّلاء بين (20 – 40 °C).

مُتوسِّط كثافة التيَّار (2 -5 $A.dm^{-2}$) عند جهد مُستَمرّ (3 – 6 VDC)

2.1.1.2 حمّامات الزّنك القلويَّة:

Alkaline Noncyanide Zinc Baths

تُعَدُّ عمليّة استبدال الحمّامات السّيانيديّة بالحمّامات القلويّة تطوراً منطقيّاً كمُحاولةٍ لإيجاد محاليل كهرليتيّةٍ خاليةٍ من مُرَكَّبَاتِ السّيانيد السَّامَّة. ففي عام (1970)، بلغَت نسبة استخدام الأحواض القلويّة الخالية من مركّبَات السّيانيد قرابة الـ (4 %) فقط، لِتَصِلَ إلى (30 %) عام (1990)، كما انخفض معدّل استخدام أحواض السّيانيد خلال هذين العَقدين من (97 %) حتى (20 %)، في حين تَحتلُّ الحمّامات الحمضيّة الكلوريديّة النسبة العُظمى لعمليّات الطّلاء الكهروكيميائي في الوقت الحالي. [97 ;76 ;24]

3.1.1.2 حمّامات الزّنك الحمضيّة:

Acid Chloride Zinc Baths

أَحدَثَ هذا النوع من الحَمَّامَات نقلَةً نوعيَّةً لتقنيّة الطِّلاء الكهروكيميائي بالزّنك مَطلَعَ عام (1970)، إذ حَوَّلَت معظم الدُّول المتقدّمة آنذاك حوالي (50 %) من أوساط الطّلاء بالزّنك بتقنيَّتَيّ الحامِل والاسطوانة (rack-and-barrel plating) إلى **الحَمَّامات** الحمضيّة ذات الأساس الكلوريدي. [110]

2.1.2 الطّلاء الكهروكيميائي بِسَبائِكِ الزّنك:

تُبدي طبقاتُ الزّنك مُعدلاتِ تآكلٍ شِبهَ خطّيةٍ مع مرور الزّمن في معظم البيئات الأكّالة، باستثناءِ البيئاتِ الصِّناعيّة المحتويةِ على حمضِ الكبريت (Acidic Sulphur). إذ يَزدادُ مُعدّل التّآكل مع زيادة مِقدارِ مُركّبات الكِبريت في الوَسَط المُحيط. وعادةً ما يكون للكلوريدات وأكاسيد النيتروجين تأثيرٌ ضَعيفٌ في مُعَدَّلاتِ التّآكل، على حين يَزداد هذا التّأثير مع مُشارَكَةِ الكبريتات لَهما. كما يَزيدُ وجودُ مركّبات الكبريت مِن مُعدّلاتِ التّآكل في الأوساط القلويّة. [47]

عادةً ما تَتُمُّ مُعالَجة طَبقاتِ الزّنك (وسبائكه) المَطليَّة كهروكيميائيّاً، في إحدى مُرَكّبات الكروم؛ بطريقةٍ تُدعى بالتَّخميلِ أو التَّثبيط (Passivation) بِهدَفِ تَعزيزِ مقاومةِ التآكل. ويَعتَمِدُ مُعَدَّلُ تآكلِ الزّنك المُعَالَجِ بالكرومات على كلٍّ مِن طَبيعةِ البيئة المُحيطة (Atmospheric Conditions) من جِهة، وعلى طَبيعةِ الطّبقةِ المُثَبَّطة (Nature of The Passivated Film) مِن جِهةٍ أُخرى.

ففي حالةِ طِلاء الفولاذ كهروكيميائيّاً بطبقةٍ من الزّنك مَتبوعَةً بعمليّةِ التَّثبيط، وتَعريضها (تعريض الطّبقة) إلى شروطِ البيئات الطّبيعية، فإنَّ مُعَدَّلاتِ تَآكُلِ الزّنك ستتأثّرُ أكثر بطبيعة طَبقةِ التَّثبيط مُقارَنةً بِسماكةِ

طبقة الزّنك، بينما تتأثّرُ أكثر بسماكةِ طبقةِ الزّنك في الأوساط والبيئات الحمضيّة (أي أنّ لِسماكةِ طّبقةِ الطِّلاء تأثيرٌ مُهِمٌّ في الأوساطِ الأكّالةِ الأكثر حِدَّةً).

تَتَمَتَّعُ أحواضُ الزّنك الحمضيّة بتكلفةٍ أَدنى مِن أحواض السيانيد القلويّة. كما أنَّ الطَّبقاتِ المُتَرَسِّبةِ في الأَحواضِ الحمضية، لا تبلُغُ مستوى التَّقصُّفِ الهيدروجيني للطَّبقاتِ المُتَرَسِّبةِ في الأحواضِ القلويّةِ لدى طلاء الفولاذ عالي المتانة أو الفولاذ السّبائكي. [12; 129]

فعلى سبيل المِثال: تَميلُ مقاومة التَّآكل إلى الازدياد عن طريق التّرسيب بِمُشارَكةِ مَعدن الزّنك معَ معدنٍ آخر. ولمَّا كانَ لكلّ معدنٍ كُمونه التّوازُنيّ (E_o) الخاصّ به، ومِن ثَمَّ كانَ مِنَ الصَّعب ترسيبُ مَعدِنين أو أكثر في آنٍ واحِد مع التّحكم في نِسبِ التَّرسيب. كانَ الأمرُ أكثرَ سهولةً عِندَ ترسيبِ معدنين كموناتُها التَّوازُنِيَّةُ مُتقارِبةٌ. أمّا في حالة السّبيكة المركَّبةِ التي تكون فيها كُمونات مُكوّناتِ التّرسيب شديدةُ التّبايُن، فإن الطّريقةَ الوحيدةَ لترسيبها، هو تغيير فَعاليّة أحد مكوّنات المَحلول أو جميعها. ويمكن تطبيق ذلك إمّا مِن طَريق تَعقيد أحد المُكوّنات مع الاحتفاظ بالمُكوّن الآخر كمِلحٍ بسيط، أو بِتَعقيدِ كِلا المُكوّنين بحيث يكون لِمُعَقَّد أحد المُكوّنات فَعاليّةٌ أكبر من الآخر. [38; 139; 147; 160]

إذ إنَّ تغييرَ فعاليّة أيّ مُكوّنٍ يؤدّي إلى تغيير قيمة كُمونِ ذلك المُكوّن، وَفقاً لمعادلة نِرنِست (Nernest) الآتية:

$$E_e = E_e^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{a_{(Oxidised)}}{a_{(Reduced)}} \qquad (1-2)$$

حيثُ:

E_e: كمون التّوازن. E^0_e: كمون التّوازن القياسي. **R**: ثابت الغازات العام.

T: درجة الحرارة المُطلَقة. **n**: عَدد مولات الإلكترونات المُشارِكةِ في التَّفاعل. **F**: ثابت فاراداي.

$a_{(Oxidised)}$: تركيز شوارد المُكوّن المُتأكسِد. $a_{(Reduced)}$: تركيز شوارد المُكوّن المُرجَع. [134]

وَقَد صَنَّفَ (BRENNER ABNER) في كتابِه "تَرسيب السَّبائك" الطّبقات السّبائكيّة حسب طبيعة التّرسيب في الأنواعِ الرّئيسيّة الآتية: [48]

1. **التّرسيب المُشتَرَك المُنتَظَم** Regular co-deposition
2. **التّرسيب المُشتَرَك غير المُنتَظَم** Irregular co-deposition
3. **التّرسيب المُشتَرَك المُتوازِن** Equilibrium co-deposition
4. **التّرسيب المُشتَرَك المُحَرَّض** Induced co-deposition
5. **التّرسيب المُشتَرَك الشَّاذ** Anomalous co-deposition

1.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك المُنتَظَم:

تَخضَعُ العَمليَّةُ في هذا النّوع منَ التَّرسيبُ إلى قوانين انتشار الأيونات في المحاليل الكهرليتيّة، وتُحَدِّدُ هذه القوانين نِسَبَ التَّرسيبِ لكلِّ مُكَوِّن. أي أنَّ كمّيّة المعدن الأكثر نُبلاً في السّبيكة المُتَرَسِّبةِ ستتناسبُ طَرداً مع تركيزه في المحلول الكهرليتي وعَكساً مع كثافة التيّار. وُيُرَجَّحُ حُدوث التَّرسيب المُشتَرَك المُنتَظم في المحاليل التي تحتوي على مُكوّناتٍ (مَعادنٍ) بصورةِ أملاحٍ بَسيطة، وعندما لا تَميلُ المعادن المُراد ترسيبُها إلى تَشكيلِ مَحاليلَ صلبةٍ في طَبقةِ التّرسيب.

2.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك غير المُنتَظَم:

تَخضَعُ العَمليَّةُ في هذا النّوع منَ التَّرسيبُ إلى قوانينِ الانتشار أحياناً، كما تَخضَعُ أحياناً أُخرى إلى تأثيرِ التَّبايُن في كُمونات المُكَوِّنات (المعادن). أي أنَّ تأثير مُتَغيّراتِ عمليّةِ التّرسيب الكهروكيميائي (كتركيز الأيونات في المحلول وكثافة التيّار) على التَّركيب النّهائي للسّبيكة، أقلُّ بكثيرٍ من تأثير مُتَغيّرات العمليّة في حالةِ التّرسيب المُنتَظم. ومِنَ المُرجَّح حُدوث التَّرسيب غير المُنتظم في حالِ تَواجُدِ جميعِ المُكوّنات بِصورةِ مُعقَّداتٍ في المَحلول الكهرليتي، وخاصَّةً حينما يَتَأثَّرُ لِدَرَجَةٍ كبيرةٍ كُمون التّوازن لأحَدِ المُكوّنات بِتَأيُّنِ مُعَقَّدِهِ.

3.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك المُتوازِن:

تَتَطابَقُ في هذا النّوع؛ نِسَبُ مُكوّناتِ السّبيكةِ المُتَرَسِّبة مع نِسَب الأيونات المَعدنيّةِ في المحلول.

تَتَمَيَّزُ أنواع عمليّات التّرسيب آنفةُ الذِّكر بأفضليّةِ التّرسيب للمَعدنِ **الأنبل** (more Noble)، ويمكن أن يُطلق على مجموعة الأنواع الثّلاثة السّابقة اسم: **التّرسيب المُشتَرك الطّبيعي** (Normal co-deposition). فيما يَتَبَقّى نوعَانِ اثنان من أنواعِ التّرسيب السّبائكي (التَّرسيب المُحَرَّض والتّرسيب الشّاذّ)، شَأنَهُما واحِدٌ في أفضليّةِ التّرسيبِ للمعدنِ **الأنشَط** (more Reactive).

4.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك المُحَرَّض:

لا ينتمي هذا التّرسيب إلى عائلة **التّرسيب المُشتَرك الطّبيعي**، إذ لا يُحَقّقُ فيه المعدن الأنبَلُ النّسبةَ العُظمى في طبقةِ التّرسيب. وتَنتَمي إليه، مجموعة المَعَادن غيرِ القادِرةِ على التّرسُّبِ وَحدَها مثل (W) و (Mo) والتي تُدعى بالمعادن غيرِ المُستَعِدَّةِ أو المَعادِنِ **العَنيدة** (Reluctant Metals).

ومِن جِهةٍ أخرى، فإنَّ لمجموعةِ المعادِنِ الحديديّةِ نَزعَةٌ إلى تَعزيزِ عَمليّةِ التَّرسيب، بتحريضِ المعادِنِ العَنيدةِ وحَثِّها على التّرسّب، وتدعى هذه المَعَادنُ، بالمعادِنِ **المُحَرِّضَة** (Inducing Metals).

ومثالها هو التّرسيب المُشتَرَك لسبيكةِ (Cobalt-Tungsten alloys: Co-W) والتي أثبتَت نجاحاً أكبر لدى تَرسيبها بطريقةِ الطّلاء النّبضي (Pulse Plating).

5.2.1.2 التّرسيب المُشتَرَك الشّاذ:

وفيها تَتَرَسَّبُ المعادنُ الأكثرُ نشاطاً (الأقل نُبلاً) بِنِسَبٍ أكبرَ مُقارَنَةً بالمعادنِ الأكثرُ نُبلاً. ويَحدُث التَّرسيب المُشتَرك الشّاذ؛ تحت تأثير شروطٍ مُحَدَّدةٍ تَتبَعُ لِمتغيّرات العَمَليَّة (مثلَ كثافةِ التّيّار). إنَّ حُدوثَ هذا النّوع من التّرسيب نادرٌ جِدّاً، ويَحدُثُ في حالِ احتواءِ المَحلول الكهرليتي على واحد أو أكثر من مجموعةِ المعادنِ الحديديّة (Fe – Ni – Co). [2]

يَحدُثُ التّرسيبُ المُشتَرَكُ الشّاذّ لسبيكة (Zinc-Cobalt: Zn-Co) تحت تأثير آليّة المَنعِ أو الكَبحِ الهيدروكسيدي (Hydroxide Suppression Mechanism). وتَفتَرِضُ هذه الآليّة أنَّ عَمليّةِ تَرَسُّبَ المعدنين (الأكثر نبلاً والأقلّ) تتأثّرُ عِندَ سطحِ المعدنِ الأساس بدرجة الحمُوضَة (PH) المُتَزايِدَةِ باطِّرادٍ مع زيادةِ تَحَرُّرِ الهيدروجين (H_2)، المُتَزامِنِ مع استمرارِ عمليّةِ الطّلاء الكهروكيميائي.

يَعمَلُ الهيدروكسيد المُتَشَكِّلِ من المَعدنِ الأقلّ نُبلاً (الأكثر نشاطاً)، على كبحِ وتَثبيطِ (Inhibits) تَرَسُّبِ المعدنِ الأكثَرِ نُبلاً.

لا تَحدُث في عمليّة التّرسيبُ المُشتَرَكُ الشّاذّ لسبيكة (Zinc-Nickel: Zn-Ni)، ظاهِرَةِ الكبح الهيدروكسيدي، كما هوَ الحال في سَبيكةِ (Zn-Co)، إلّا أنَّ ما يُمَيِّزُ عَمليّة التَّرسيبِ الشّاذّ لِسَبيكةِ (Zn-Ni) هو مَيل مَعدنُ النّيكل للتَّفاعُلِ (الاتّحاد) مع الهيدروجين، إذ يُسَيطِرُ هذا التَّفاعلُ في بدايَةِ عمليّة التّرسيب لِتَشكيل (Ni-H) على سَطحِ المعدنِ الأساسِ. ويَتبَعُ هذا التَّفاعُل؛ بدءِ تَرَسُّبِ كمّيّاتٍ كبيرةٍ من الزّنك (Zn) على سطح المعدنِ الأساس، وذلك عائدٌ لصعوبةِ تفاعُلِ الزّنك مع الهيدروجين.

وسينخفضُ مُعَدَّلُ تفاعلِ الهيدروجين المُتَمَثِّلِ بالمُعادَلَةِ:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

ما يُؤدّي إلى انخفاضِ نسبةِ النّيكل المُتفاعلِ مع الهيدروجين لتشكيل (Ni-H)، في حين تَبقى أفضليَّةُ التَّرسيبُ لمعدنِ الزّنك (المعدن الأقل نُبلاً).

2.2التآكل الكهروكيميائي:

تُعَدُّ عَمَليَّةُ الأكسدة – المُشارُ إليها بالتَّآكُل – ظاهرةً طبيعيّةً يتعرَّض لها المعدن في شُروطٍ معيّنةٍ، تُحوّلُهُ وتَعمَلُ على إرجاعِهِ إلى حالته التّوازنيّةِ الأصليّةِ (الفلزّية)، التي تكون فيها طاقَتهُ الكامِنَةُ أصغَريَّةً، وتَحدُثُ عمليّة التّحوّل بصورةٍ تِلقائيّةٍ، موافِقَةً بذلك المَبدأ الثّاني في الثيرموديناميك. [105] فَعلى سبيلِ المثال، يَتَأكسَدُ الحديدِ بسهولةٍ في العَديدِ من الأوساطِ الأكّالةِ، إذ يُنتِجُ في البيئاتِ الرّطبة مادَّةً بنّيةَ اللّونِ ضاربةً للحُمرة (Red-Brown Substance) تُدعى بالصَّدأ (Rust)، وهو عبارةٌ عن أكسيد الحديد الثلاثي المُمَيّئ (Hydrated Iron (III) Oxide) ذو الصّيغة التقريبيّة العامّة (Fe_2O_3. x H_2O).

وتَجدرُ الإشارة إلى أنّ مُصطَلحُ الصَّدأ (Rust) خاصٌّ بمعدنِ الحديد ولا يُطلق على غيره من المعادن. ويَتَّصِفُ الصَّدأ بِعدمِ قُدرَتِهِ على الالتصاق بِسَطح المعدن، واستمرارِ تَشَكُّلِهِ دونَ تَوقُّف. في حين أنّ بَعض نَواتِج الأكسَدة تلتصقُ بالسَّطح مُشَكِّلَةً طَبَقَةَ حِمايَةٍ ذاتيّةٍ. كما يَحدُثُ في معدنِ الألومينيوم، المعدن الأكثر نشاطاً من الحديد، والذي يكون تآكله مَرغوبَاً، إذ أنّ ناتجَ التَّفاعُل المُتَشَكِّلِ على سَطحِهِ؛ والمُتَمَثّل بأكسيد الألمنيوم (Al_2O_3)، يلتصقُ بقوّةٍ (Adheres Tightly) كغشاءٍ رقيقٍ على سَطحهِ، مُشَكِّلاً طبقةَ حمايةٍ (Protective Coating) تَحُولُ دونَ استمرارِ عمليّةِ التّآكل.

وَفِيما تَعَدَّدَت صِياغاتُ التَّعريفِ بالتَّآكلِ، إلّا أنَّها أَجمَعَت على الإشارةِ إلى التّفاعُلاتِ المُتَبادَلةِ بينَ المَعدنِ والوسط المُحيط. ومن جملةِ تلك التّعريفات:

التَّآكُل: تَلَفٌ أكسيديٌّ (Oxidative deterioration) ناتجٌ عن تفاعلاتٍ كيميائيّةٍ (تفاعلاتِ أكسَدةٍ مصحوبةٍ باختزال) تَحدثُ على سطحِ المعدن، عندما يكون المعدن على صِلةٍ بالوسطِ المُسبّبِ للتّآكل، كالهواء الجوّي أو المِحاليل المائية وغيرها.

التَّآكُل: تفاعلٌ فيزيوكيميائيٌّ للمعدنِ معَ الوسَطِ الموجودِ فيه (الوسَط الأكّال)، يؤدّي إلى تغييرِ خصائصِ المعدن، وإحداثِ تدهورٍ وظيفيٍّ لهُ وللوسط المحيط.

التَّآكُل: تفاعلٌ بَينيٌّ لا عكوس بينَ المعدَن والوسط المحيط، والّذي يستلزمُ إحداثَ نقصٍ في المعدن، أو انحلالٌ في المادّة المكوّنَة لذلك الوَسَط. [32]

إذ يَستَلزِمُ تَآكُلُ معدنٍ ما (M)، تَأكسُدُ (Oxidation) ذَرَّاتِهِ وتَحويلِها إلى الحالةِ الأيونيَّةِ، أي ارتفاعِ حالةِ الأكسَدة بِتَحريرِ الالكترونات. بِعبارَةٍ أُخرى فإنَّ أكسَدةَ المعدن تَعني تَخلّي ذَرَّاتِهِ عن بعضِ الكتروناتِهِ الحُرَّة (أو جميعِها)، وفقَ الصّيغة العامَّةِ الآتية:

$$M \rightarrow M^{+Z} + Ze^{-}$$

مِثالُها، تأَكسُدُ ذَرّاتِ الحديد، أو الزِّنك، أو النّيكل. [41 ;100]

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$$

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$$

$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^{-}$$

يُدعَى تفاعُل الأكسدة السَّابق باسم تَفَاعُل نِصف الخليَّة (الخليَّة الكهروكيميائيّة)، لأنَّ الالكترونات المُتَحَرِّرة جَرَّاءِ هذا التّفاعُل، سَتُساهِمُ في تفاعُلٍ كَهروكيميائيٍّ لاحِقٍ، على القُطبِ نَفسِه، يُدعى بِتَفاعُلِ الإرجاع أو الاختزال (Reduction Reaction). [93]

1.2.2 طَبيعةُ الحمايةِ في طَبقاتِ الطّلاء المعدنيّ:

تَعتَمِد طَبيعةُ حِمايَةِ طبقةِ الطّلاء للمعدن الأساس على آليّة عَملها، والتي يمكن أن تكون بالتَّضحية (Sacrificial)، أو بالإعاقة (Barrier)، وذلك حَسبَ ترتيبِ المعدن الأساس ومعدنِ (أو معادن) الطّبقة في السّلسلةِ الكهروكيميائيّة، وتَتَمَيَّزُ الطبقةُ الثّنائيّة (Zn-Ni) بطبيعةِ الحِمايَةِ المُشتَركة (الأنوديّة والكاثوديّة) [59 ;27]

1.1.2.2 الحماية الكاثوديّة (بالتّضحية):

يُشيرُ مُصطَلَحُ **التَّضحِية** (Sacrificial) من وجهةِ نَظرِ الكيمياءِ الكهربائيّةِ؛ إلى الأَثر النّاتِجِ عن التّفاعل الكهروكيميائي بين معدَنَين، والمُتَمَثِّلِ بقيام أحدهما بالتّخلّي عن الكتروناته الحُرّة ليأخذَ دورَ الأنود (Anode) المُتأكسِدِ الّذي يُضَحّي بإلكتروناته؛ مُقَدِّماً إيّاها إلى المَعدنِ الآخَر الذي يُمَثِّلُ الكاثود (Cathode). يبيّن الشَّكل (2-1) طبيعة الحماية الكاثوديّة لقطعة من الفولاذ مطليَّةٌ بطبقةٍ من الزّنك.

وبعبارةٍ أُخرى، يَكونُ المَعدنُ مُضَحّياً حِينما يَلعَبُ دورَ الأنود في الخليّةِ الكهروكيميائيَّة؛ والّذي يكون كمونُهُ القياسي (E_o) نِسبَةً إلى كُمونِ الهيدروجين القياسي (SHE)؛ أكثرُ سالبيّةً (More Negative) مِنَ المعدنِ الآخَر (الكاثود) الأكثر نُبلاً في السّلسلة الكهروكيميائيّة (Galvanic Series). [20]

استناداً إلى التَّعريف السّابِق، يُمكِن ذِكرُ بعضِ المعادن المُضَحّية بالنّسبة للفولاذ عندَ الغمر في مياه البَحر على سبيلِ المِثال: الكادميوم، والألمنيوم، والزنك، والمنجنيز، والمغنيزيوم.

وتَجدُرُ الإشارةُ إلى أنَّ ترتيب العناصر في السّلسلة الكهروكيميائيّة يتغيّرُ بِتَغيُّرِ الأوساط الأكّالة، ففي مُختَلفِ الشّروط الجوّية، يلعبُ مَعدنُ الزّنك دورَ المعدنِ المُضحّي بالنّسبةِ للفولاذ، كما يلعبُ الدّورَ نفسه في مياه البحر، إلّا أنّه غيرَ مُضَحٍّ بالنّسبةِ للفولاذ في المِياه العَذبةِ السَّاخِنة.

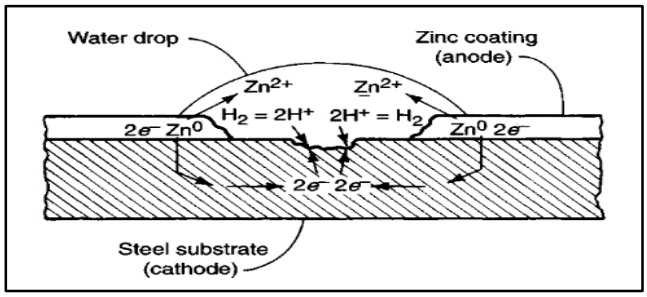
تُدعى طبيعةَ الحِمايَةِ في عَمَليَّةِ طلاءِ الفولاذِ بالزّنك، الحمايَة الكاثوديَّة (**CP**: Cathodic Protection)، وهي:

"الحمايةُ الكهروكيميائيَّة التي تَعمَلُ على تثبيطِ التَّآكُلِ وتَخفيضِ مُعدَّلاتهِ إلى حدودهِ الدُّنيا" (ISO 8044).

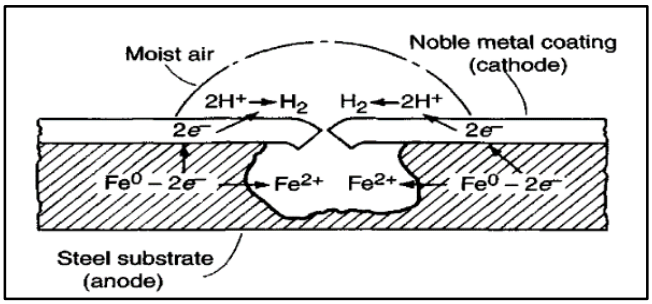
"التّقنيَّةُ المُستَخدَمةُ للحَدِّ مِن تآكلِ المَعدن، بِجَعلِهِ كاثوداً في الخليَّة الكهروكيميائية" (NACE -176).[99]

2.1.2.2 الحماية الأنوديّة:

تَعتَمِدُ طريقةُ الحمايةُ الأنوديّة والمُعَبَّرُ عنها في بعض الأدبيات بالإعاقة (أو بالتَّثبيط)، على مَنعِ حدوثِ تفاعلاتِ الأكسدةِ والإرجاعِ بين المعدن الأساس والبيئة المُحيطة، بالاستفادةِ من طبقةِ الطّلاء المعدنيّ كحاجزٍ مادّيٍ يحول دون تماسهما. وتَتَحقَّقُ لدى طلاء سطح المَعدن الأساس بطبقةٍ معدنيّةٍ أكثر نُبلاً (More Noble) أي أَقلَّ نشاطاً منهُ. كطلاءِ الفولاذ بطبقةٍ من النّيكل أو الكروم أو النّحاس أو القصدير. وتُدعى طبيعة الحماية آنذاك بالحماية الأنوديّة. يُؤخَذُ على طريقة الطّلاء بالمعادِنِ الأنبل (الأقلّ نشاطاً) من المعدن الأساس، تَسارُع عمليّة تَّآكل المعدن في حالِ حدوثِ خَدشٍ صغيرٍ في طبقةِ الطّلاء، إذ تَتَدفّق الإلكترونات بكثافةٍ كبيرةٍ تُمَثِلُ تَيّارَ التَّآكل، وذلك لِكَونِ مساحةِ سَطحِ المعدن الأساس (الأنود) أكبر بكثير من مساحة سَطحِ الخَدش (الكاثود). ويبيّن الشَّكل (2-2) طبيعة الحماية لقطعة من الفولاذ المطلي بطبقة من معدن أكثر نُبلاً منه (أقل نشاطاً) كالنّيكل مثلاً. أمّا في حالةِ الطّلاءِ بطبقةٍ معدنيَّةٍ أقلُّ نُبلاً (أكثرُ نشاطاً) من المعدن الأساس، فسيتآكلُ المعدن ببطءٍ شديدٍ عِندَ حدوثِ أَيِّ خَدشٍ في الطَّبقة، أي بكثافة تيّار تآكلٍ صغيرة، لِكَونِ مساحةِ سَطحِ الخَدش (الأنود) أصغر بكثير من مساحة سَطحِ المعدن الأساس (الكاثود).



الشَّكل (2-1): آلية عَمل الحماية الكاثوديّة



الشَّكل (2-2): آلية عَمل الحماية الأنوديّة [59]

2.2.2 الخصائصُ الكهروكيميائيّةِ لطبقاتِ الطّلاء :

يُعدُّ الشكل المورفولوجي (Morphology) أحد أهم خصائصِ الطَّبَقَاتِ المعدنيَّةِ المرَسَّبة كهروكيميائيَّاً. وتَعتمد هذه الخاصّيّة على مُتغيّرات عمليّة التَّرسِيب، وخصوصاً؛ على كلٍّ مِن كثافة تيّارِ الكاثود (Current Density of Cathode)؛ وفَوقِ الكُمُون (Overpotential). عِلاوةً على اعتمادها على نوع المعدن أو السّبيكةِ المعدنيَّةِ المُشَكِّلة للطَّبقة. ومن جِهةٍ أُخرى فإنَّ طبيعةُ البُنيَةِ المورفولوجيّةِ للطّبقاتِ المترسّبة؛ تتعلّقُ بِشكلِ مُنحنياتِ الاستقطابِ ومُؤشّراتها. حيث يمكن تفسير الشَّكل المورفولوجي لسطح طَبقات الطِّلاء على ضَوءِ التَّغيّراتِ الحاصلةِ في كثافةِ التيّار وفَوقِ الكُمُون. [43; 71; 112]

إذ تَتَّصف الطَّبَقَاتِ المعدنيَّةِ المُترَسّبة عِندَ القِيَمِ الكبيرةِ لِكثافة التّيّارِ. بِتَشكّلِ الحبيباتِ المنفصلةِ (Individual Grains) أو الكُتلِ الحبيبيّةِ (Boulders) عندَ القِيمِ المنخفضة لِفَوق الكُمُون، بينما تَأخُذ الشّكل التَّشعّبي (Dendrites) عِندَ القِيم المُرتفِعةِ له (لِفَوق الكُمُون). أمّا في عَمليّة التَّرسِيبِ عِندَ القِيَمِ المتوسّطة والمُنخفضةِ لكثافةِ التيّار، فإنَّ الطَّبَقَة المُترسّبة ستكون مُكتظّةً بالحُبيباتِ صغيرةِ الحَجم عندَ القِيمِ الدّنيا لِفَوق الكُمُون. في حين تنشَأ وتنمو إمّا بشكلٍ حبيبيٍّ اسفنجيٍّ أو بشكلٍ تَشعّبي (دندريتي) عندَ القِيمِ المُرتفعةِ لِفَوق الكُمُون.

1.2.2.2 جهاز اختبار الاستقطاب الدّيناميكي للكمون:

يُستَخدَم جهاز تحديد سرعة التّآكل الالكتروني الذي يعتمد طريقة تقييم التّآكل الكهروكيميائية وذلك بقياس شدّة التّيار التّآكلي ثم حساب معدّل التّآكل بواحدة [mm/year] ويمكن توضيح ذلك كما يلي [105]:

$$G = \frac{M.I.T}{n.F} \qquad (2-2)$$

حيث: G: وزن المادة التي يخسرها المعدن بالتآكل مقدّرةً بالغرام [g]

M : الوزن الجزيئي [gr/mol].

n : عدد مولات الإلكترونات المتبادَلة في التّفاعل الإلكتروكيميائي النّاتج.

I : شدّة التيار [A].

t : الزّمن [s].

F : ثابت فاراداي قيمته [C/mol] 96500.

$$\frac{G}{t} = \frac{M.I}{n.F} \qquad (3-2)$$

G/t : سرعة التّآكل بواحدة [g/s].

وبتقسيم طرفيّ العلاقة السّابقة على الكثافة [g/Cm^3] d ، والسطح [Cm^2]A ، واستبدال النّسبة M/n بما يعادلها وهو الوزن المكافئ E_W

$$V_C = \frac{E_W.I}{F.d.A} \qquad (4-2)$$

V_c سرعة التآكل بواحدة [Cm/s]

وبتحويل الثواني إلى أعوام والسنتمتر إلى ميليمتر تكون سرعة التّآكل:

$V = \frac{3.27.E_W.I_{Corr}}{d}$ سرعة التآكل [mm/year]

حيث : I_{corr} : كثافة تيار التآكل [mA/Cm^2].

E_W : الوزن المكافئ للمادة المتآكلة [g/mol].

d : كثافة المادة المتآكلة[g/Cm^3].

وهذه العلاقة هي التي يستخدمها الجهاز لحساب سرعة التآكل مباشرة من تيار التآكل.

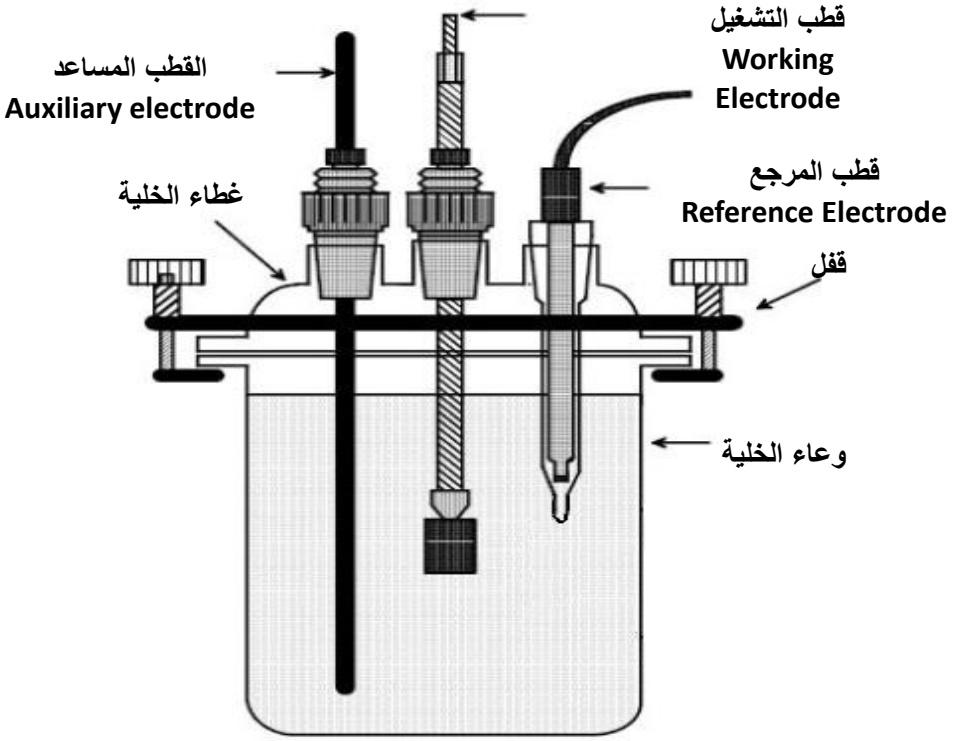
لتحقيق هذا القياس لسرعة التآكل وفق الطريقة السابقة، يستخدم الجهاز نظام الأقطاب الثلاثة:

1- قطب التشغيل Working Electrode وهو القطب المراد اختباره.

2- القطب المساعد Auxiliary Electrode ويشكل القطب الثاني في الخلية الكهروكيميائية.

3- القطب المَرجِع Reference Electrode ويستخدم بهدف تثبيت كمون أحد قطبي الخلية عند عدة قيم أثناء إنجاز الاختبار، بالاستعانة بأداة تثبيت للجهد مزودة داخل بنية الجهاز.

يوضح الشّكل (2-3) خلية الاختبار الموصولة مع جهاز الاستقطاب:



الشكل (2-3): الخلية الكهروكيميائيّة ثلاثيّة الأقطاب

2.2.2.2 نظام الأقطاب الثلاثة Three Electrode System:

تَعتَمِدُ معظم التجارب الكهروكيميائية الحديثة على مبدأ التَّحكم بقيمة جهد القطب المغمور في محلول الكهرليت أثناء قياس التيار الناتج عن العملية الكهروكيميائية. ويتطلّب إجراء أي تجربة كهروكيميائية توفر قطبين على الأقل، القطب الأول هو قطب التشغيل (ويكون على اتصال دائم بمحلول الكهرليت) ويجب أن يحافظ هذا القطب على جهد ثابت بطريقة معينة خلال العملية الكهروكيميائية، كما يجب أن يؤمن سهولة في هجرة الالكترونات من وإلى الكهرليت.

القطب الثاني هو القطب المُساعِد، والذي يلعب دور النّصف الآخر للخلية الكهروكيميائية، ويجب على هذا القطب أن يملك جهداً معروفاً يسعى بدوره خلال سير العملية الكهروكيميائية إلى الوصول إلى حالة التعادل الكموني مع قطب التشغيل، كما يجب على هذا القطب أن يحقق حالة توازن إلكتروني عند تعرض قطب التشغيل لخسارة أو كسب في الالكترونات أثناء سير العملية.

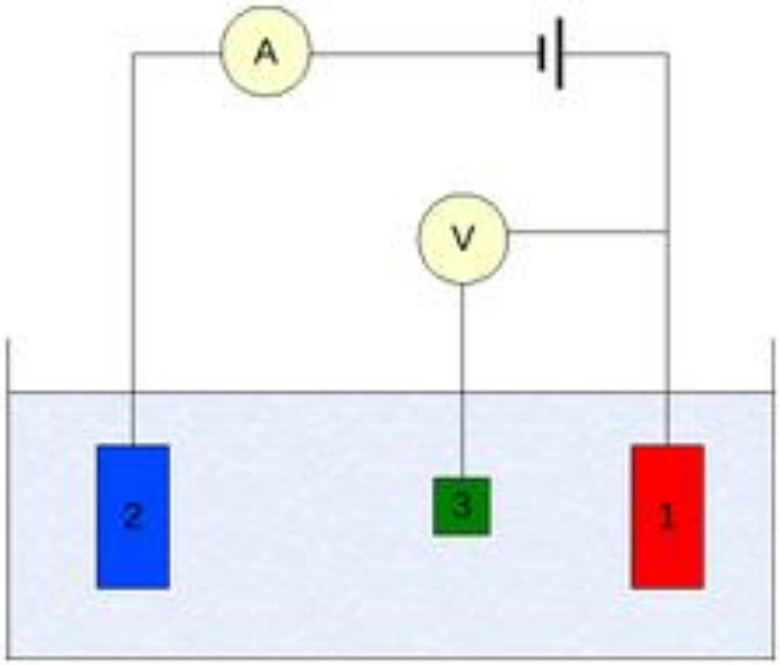
على الرغم من أن تحقيق النظام السابق ثنائي القطب ممكن، إلا أنه من الصعب في كثير من الأحيان المحافظة على جهد ثابت لقطب التشغيل أثناء عبور التيار الكهربائي في الخلية كنتيجة لعمليات الأكسدة والإرجاع الحاصلة على أقطابها.

ويتَحقّق تأمين الالكترونات وبنفس الوقت المحافظة على جهد ثابت لقطب التشغيل؛ بإضافة قطب ثالث إلى المجموعة يدعى بالقطب **المَرجِع**.

يكون القطب المرجع إيجابيّا بالنسبة للقطبين السابقين، ويلعب دور المَرجِع في عملية القياس والتّحكم بجهد قطب التشغيل، مع الإشارة إلى أنه لا يمر في أية لحظة تيار كهربائي بين المرجع وقطب التشغيل.

يعمل القطب المساعد على إمرار كل التيار الضروري لإحداث التوازن اللازم على قطب التشغيل.

إن هذه الأقطاب: قطب التشغيل، القطب المساعد والقطب المرجع، تشكل نظاماً حديثاً يدعى نظام الأقطاب الثلاثة والمبيَّن في الشَّكل (2-4).



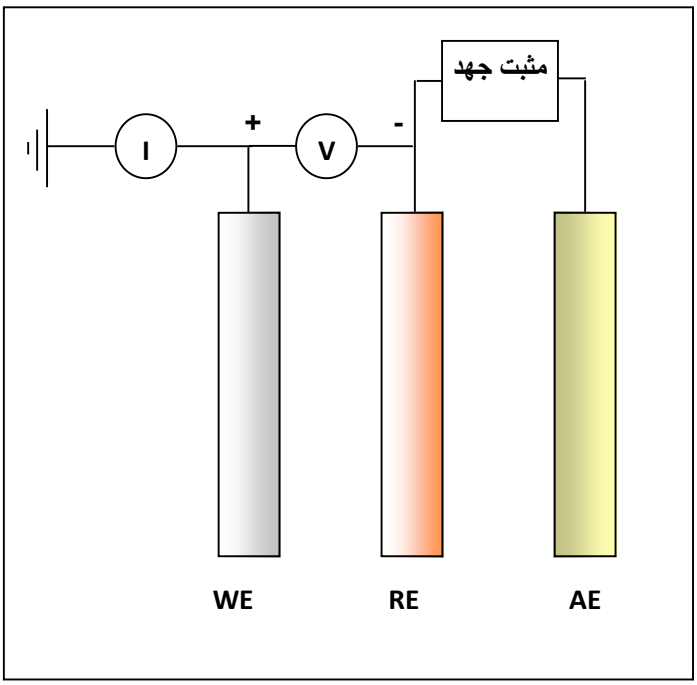
الشّكل (2-4): نظام الأقطاب الثلاثة

(1) قطب التشغيل Working Electrode

(2) القطب المساعد Auxiliary electrode

(3) قطب المرجع Reference electrode

عندما يراد دراسة تآكل معدن ما في وسط معين، فيمكن تحقيق ذلك بتطبيق نظام الأقطاب الثلاثة ولكن بتثبيت جهد القطب المساعد في هذه الحالة، ويعمل قطب التشغيل (المعدن المختبر) على إمرار كل التيار الضروري لإحداث التوازن اللازم على القطب المساعد.



الشّكل (2-5): طريقة توصيل أقطاب الخليّة الكهروكيميائيّة ثلاثيّة الأقطاب

بالاستعانة بجهاز تثبيت الجهد، يوصل الطرف الموجب للجهاز مع قطب التشغيل (المعدن المراد اختباره) والطرف السالب مع القطب المساعد ويتم التحكم بقيمة الجهد الخاصة بالقطب المساعد بواسطة قطب مرجعي موصول إلى مأخذه الخاص به في الجهاز، حيث يقوم الجهاز بتثبيت جهد القطب المساعد (مقارنة مع القطب المرجعي)

وعند عدة قيم، ومن ثم يتم مراقبة التغيرات الحاصلة على الكمون وشدة التيار في قطب التشغيل، الضرورية لمواكبة التغيرات الحاصلة على القطب المساعد.

تُمكّن هذه التّجارب من رسم منحني الاستقطاب الخاص بقطب التشغيل، وحساب سرعة التآكل انطلاقاً من معرفة تيار التآكل، ويتم ذلك في زمن صغير نسبياً، مقارنة مع الزمن اللازم لإجراء الاختبارات التقليدية للتآكل التي تعتمد على تقييم التآكل بالطريقة الوزنية.

3.2الخصائص الميكانيكيّة لطبقاتِ الطّلاء :

تَتَمَتَّعُ طَبَقاتُ الطِّلاءِ بِجُملَةٍ من الخصائِصِ الميكانيكيَّةِ مثلَ الثَّخانةِ، والخُشونةِ، والقَساوَةِ، والتَّماسُكِ، وَغيرها. كما أَنَّها تَتَمَتَّعُ بجُملَةٍ من الخَصائِصِ الفيزياكيميائية مِثلَ: طبيعة البُنيَةِ السَّطحيَّة، وبُنيَتِها البِلَّورِيَّة وطبيعةِ الأطوارِ المُتشكِّلةِ فيها، والنِّسَبِ الكيميائيةِ لِعناصِرِ مُكوِّناتِها. [60]

1.3.2 الثَّخانَةُ: (Thickness):

يُنظَرُ إلى الغِشاءِ (Film) على أَنَّهُ طبقةُ طِلاءٍ رقيقةٍ (Thin Coating)، ويُنظَرُ إلى الطّبقةِ (Coating) على أَنَّها غشاءٌ ثخينٌ (Thick Film)، هذا ما يَخصّ الثَّخانة (Thickness)، ولا يُوجَدُ في الوَقتِ الرَّاهِنِ اتّفاقًا عامّاً حولَ الحدودِ العُليا لِثَخانةِ الغِشاء، لكن يُمكن القول:

إنَّ ثَخانَة الغِشاء أقلُّ من (100 nm). [120]

وتُقاسُ ثَخانَةُ الطَّبقات الرَّقيقة بِتَقَنيَّاتٍ عِدّة، مِنها طريقةُ الرَّأسِ الحَسَّاسِ (probe) لتَغَيُّراتِ الحقل الكهرطيسي الصَّادِر عَنهُ والمُرتَدّ عَن سَطحِ طَبَقةِ الطِّلاء، ومِنها ما يَعتَمِدُ على الأمواجِ فوقِ الصَّوتيَّةِ، كما تُقاسُ الثَّخاناتُ الدَّقيقةُ بأشِعَّةِ (XR) في تَقَنيَّةِ المِجهَرِ الإلكتروني الماسِح (SEM). [14 ;9]

2.3.2 الخُشونة (Roughness):

تُعَدُّ خُشونة طَبقاتِ الطِّلاءِ؛ واحِدَةً مِن الخَصائِصِ المُهِمَةِ للطَّبقة والقابِلَةِ للقِياس، ولِتَقييمِها مَعاييرَ مُتَعَدِّدَة؛ أكثرها شيوعاً؛ المِعيارُ (R_a) المُعَبِّر عَن متوسِّطِ ارتِفاعِ الانحِرافاتِ العموديَّة (y_i) عِنِ البُعدِ الاسمي للسَّطح؛ على طولِ خَطٍّ مُحَدَّد (l_m). [92] العلاقة (2-2)

$$R_a = \int_0^{l_m} \frac{|y|}{L_m} dx = \sum_{i=1}^{n} \frac{|y_i|}{n} \qquad (2-2)$$

وتَتَحَدَّدُ القيمةِ المُشارُ إليها؛ عادَةً بطريقةِ القَلم (Stylus) وبِمُصطَلَحٍ آخر طريقة تَتَبُّعِ الشِّكل (Profilometer)، وِفقَ المواصَفَةِ (EN ISO 4516:2002). [84]

كما يُمكِنُ تَصويرُ وتَوصيفُ المَعالِمِ الدَّقيقة لطبوغرافيا السَّطح (Topography) بتقنيَّةِ مِجهر القوَّةِ الذَّرّيَّة (AFM: Atomic Force Microscopy). [95 ;62]

3.3.2 تماسكُ الطّبَقةِ وقَساوَتِها الميكرويَّة

تُعَدُّ عَمليَّةُ تقييم التصاق طبقاتِ الطّلاءِ وتَمَاسُكِها أَمراً صَعباً نِسبيًّا، وتُستَخدَمُ في عمليّاتِ التَّقييم مجموعةٌ واسِعَةٌ من طرائقِ الاختبار، تَنوفُ على (300) طريقة مِن بينها اختبارات القساوَة.

وتَتَمايَزُ هذه الطَّرائِق بينَ المُتَدَنِّيَةِ التَّكاليفِ والباهِظة، وبينَ الكَمِّيَّةِ والنَّوعِيَّة، وبينَ البَسيطَةِ والدَّقيقةِ المُعَقَّدة، وغيرِها. [10; 33; 120]

ما المُقاس فِعلاً؟

أَظهَرَت بَعضُ الدِّراسات حول تماسك الطّبقات، التَّبايُنَ في نتائجِ الاختباراتِ بينَ طريقةٍ وأُخرى. فقد نَشَرَ (Hull ,et- all)، بَحثاً حَولَ تأثيرِ ثَخانَةِ طَبَقةٍ رقيقةٍ من الذَّهَب فوقَ صَفيحَةٍ من السّيليكون على تماسُكِ الطَّبقةِ؛ بالتَّقشُّرِ والانتزاعِ والخَدش (Peel and Pull and Scratch Test)، وبيَّنوا أنَّ قوّة التَّقشُّر تنخَفِضُ مع زيادةِ الثَّخانَة، في حِينِ تزداد كُل مِن قوَّتَيّ الانتزاعِ والخَدشِ مع زيادَتِها (زيادة الثّخانة).

وفيما يَخصُّ طبقات الطّلاء المعدنيّ، يمكنُ تصنيف اختبارات التَّماسُك في ثلاثِ مجموعاتٍ؛ تَتبَعُ طبيعةَ الاستجابةِ، مُتَمَثِّلَةً بواحدةِ قياسِ مُتَغَيِّرِ الخَرجِ؛ المُعَبِّرِ عن مؤشِّرِ تَقييم التَّماسُك:

1. طريقة القوّة (Force method):

الكمّيّة المقاسةُ فيها (الاستجابة أو مُتَغَيِّرِ الخَرج)، هي القوّة (Force) واحِدَتها (N) كما هو الحال في اختبار الخَدش (Scratch method).

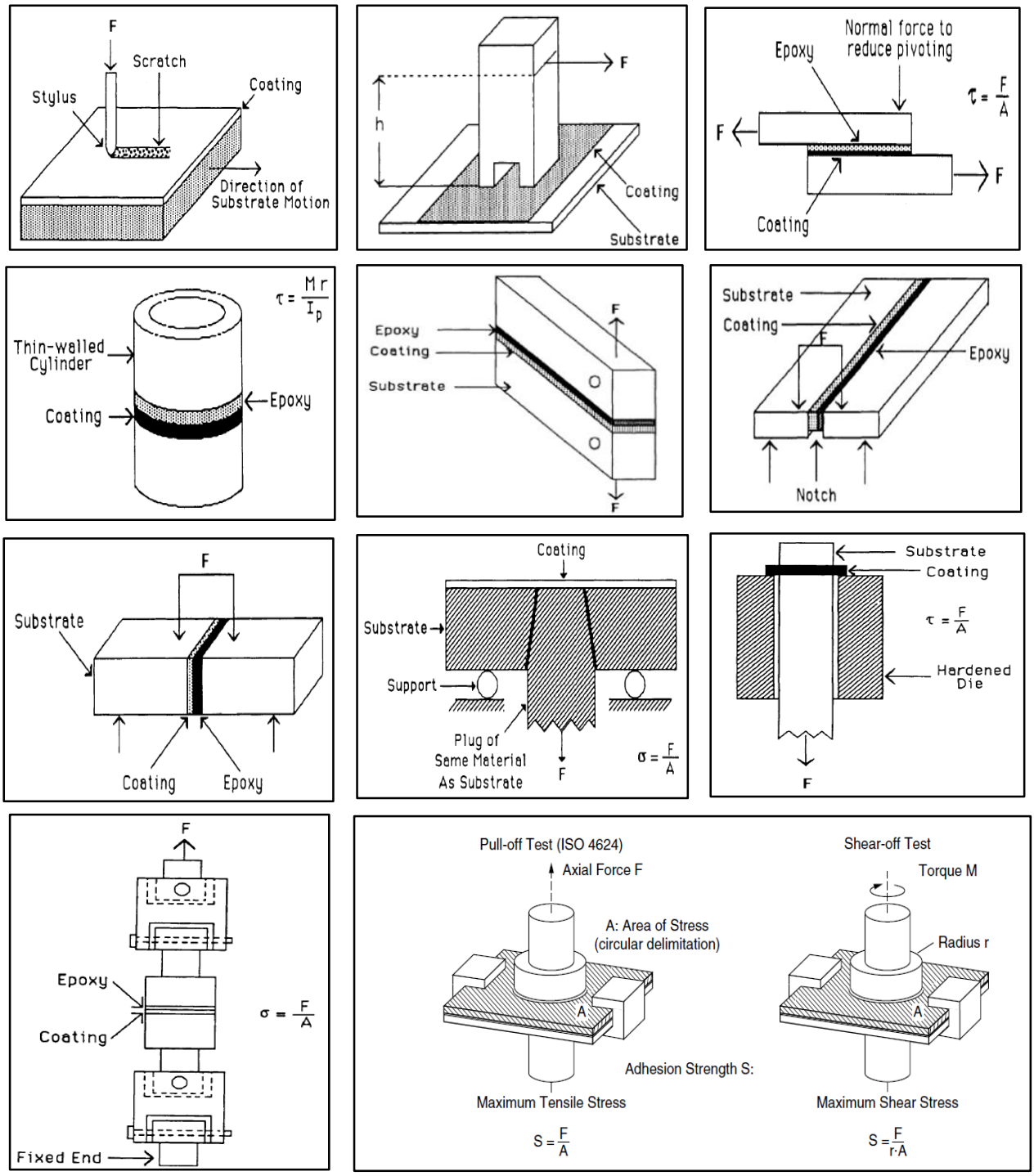
2. طريقة الطّاقة (Energy method):

الكمّيّة المقاسةُ فيها، هي الطّاقة المَصروفة على واحدةِ السُّطوح واحِدَتها (N/m or J/m^2) كما هو الحال في اختبار التَّقشُّر (Peel method or Peel-off Adhesion).

3. طريقة الإجهاد (Stress method):

الكمّيّة المقاسةُ فيها، هي القُوّةِ المؤثِّرَةِ في واحدةِ السُّطوح، واحِدَتها (N/m^2) كما هو الحال في اختبار الانتزاع (Pull method or Pull-off Adhesion).

يُبَيِّنُ الشَّكل (2-6) مجموعةً من طرائِق اختبار التَّماسُك، مع تَحديدِ (تَصميم الاختبار، الطَّبقة، اللاصِق، واتّجاهِ قِوى التَّحميل). [13; 31; 35; 161]



الشَّكل (2-6) مجموعة من طرائِق اختبار التَّماسُك [41; 120]

F: القوّة المُطبَّقة.
A: مساحة السّطح المُختبَر.
h: ذراع قوّة التَّحميل.
τ: إجهاد القصّ.
σ: إجهاد الشّد.

الفصلُ الثَّالث

دراسة مرجعيّة في أدبيّات البَحث

A Reference Study in Research Literature

تَمهيد:

دَلَّت نتائجُ الأبحاثِ المُتَعَدِّدةِ في هندسةِ السُّطوحِ وعِلم الطَّبقات، على تَميُّزِ الزّنكِ وظيفيّاً واقتصاديّاً، في حمايةِ الفولاذِ منَ التّآكلِ؛ حمايةً كاثوديّةً بالتَضحية (Sacrificial)، يُمكنها أن تستمرّ لمدّةٍ تَنوفُ نصف القَرن. إلّا أنّ طبقاتِ الزّنكِ لم تُبدِ مقاومةَ تآكلٍ كافيةٍ في أوساطٍ أكّالةٍ أكثر حدَّةً، مُقارنةً بالمقاومةِ التي تُبديها طبقاتُ الكادميوم (Cd) وسبائكهِ (Cd-Zn , Cd-Ti , Cd- Ni , Cd-Zn-Ni ….).

وفي حين أنّ طلاءَ الكادميوم يتمتّعُ بمقاومةِ تآكلٍ عاليةٍ، إلّا أنّ عَيبَهُ يَكمُنُ في السُّمّية العالية له ولمُركّباته، إضافةً إلى صعوبةِ التّخلُّصِ من نفاياتهِ السّائلةِ، سيّما وأنّ مستوى الـ Cd الذي يُمكن تَصريفُهُ في البيئة منخفضٌ جدّاً. فَبموجبِ اللوائحِ الأوروبيةِ، لم يَعد يُسمَح باستخدامِ طلاء الـ (Cd) للأغراضِ الهندسيّةِ العامّة.

وفي إطارِ البحث عنِ البدائلِ المُناسِبةِ لطبقاتِ الكادميوم، تَشَكَّلَت مجموعةً من الفُرَقَاءِ (Teams) والبرامج (Programs) العالَميَّةِ، مِن بَينها:

الفريق المُشترَك للوقايةِ من التَّلوُّث (Joint Group on Pollution Prevention: JG-PP) الخاصّ بشركة صناعة طائِرات البوينغ (Boeing).

الفريق المُشترَك لاستبدال الكادميوم (Joint Cadmium Alternatives Team: **GCAT**). [21]

البرنامج الكَندي لاستبدال الكادميوم (Canadian Cadmium Replacement Program: **CCRP**).[125] [75]

تُعَدُّ طبقةُ (Zn-Ni) في المَصَافِ الأولى لطبقاتِ الطّلاءِ المُستَخدَمةِ للوقايةِ من التّآكل [29]، إذ يَعمل الزّنك على حِماية الفولاذ من التآكل كاثوديّاً بالتّضحية (Sacrificial Prevent)، في حين يَقومُ النّيكل على حِمايَتِهِ أنوديّاً. وتَتَمَتَّعُ طَبقة الطّلاء (Zn-Ni) بقدرةٍ عاليةٍ على مقاومةِ التّآكل، تفوقُ فيها قُدرَةُ الزّنك النّقي ستةَ أَضعافٍ. [23; 72; 133; 158]

ويُمكنُ ترسيبُ طَبقة (Zn-Ni) بإحدى التّقنيّات الآتية:

– التَّرسيب بالبخّ الحراري (Thermal Spraying)، وهي تقنيّةٌ مُتَطوّرةٌ صديقةٌ للبيئة تتميّز بإمكانِ الحصول على طبقاتٍ متجانسةِ الثَّخانة، إلّا أنّ تكلفتها العاليةِ غير مُناسبةٍ للإنتاج الكمّي.

– التَّرسيب بالغَمرِ السّاخن (Hot Dip Coating)، وهي تقنيّةٌ اقتصاديّةٌ مُناسبةٌ للإنتاج الكمّي، لكنَّها تَتطلّبُ صَهر المعادن المُشكّلة لطبقة الطّلاء.

– الطّلاء الكهروكيميائي (Electroplating or Electrochemical Plating)، تَتَمَيَزُ هذه التقنيّة بالجدوى الاقتصاديّةِ، إضافةً إلى إمكانِ تَعدِيلِ خصائصِ طَبقةِ الطِّلاء بالتَّحَكُّمِ بعواملِ الطّلاءِ. [68; 140 ;155]

إذ تَعتَمِدُ هذه التِّقنيّة على مجموعةٍ منَ العواملِ أهمّها: الزَّمن، كثافة تَّيار المهبط، نوع المصعد، درجة حرارة المحلول الكهرليتي، تركيب المحلول، الإضافات الكيميائية للمحلول، خصائص سطح المعدن الأساس، وغيرها. [58; 78; 131]

سَيأتي في هذا الفَصلِ؛ عَرضٌ للدِّراساتِ الخاصَّةِ بأدبيَّاتِ التَّرسيبِ الكهروكيميائي لِطَبَقة (Zn-Ni)، وتَصنيفها اعتماداً على:

1. طبيعةِ الطَّبَقَةِ: ثُنائِيَّةٌ (Binary Layer) أو ثلاثيَّةٌ (Ternary Layer).
2. تَركيبِ أَوساطِ الطِّلاء: قلويّةٌ (Alkaline) أو حمضيَّةٌ (Acid).
3. طبيعةِ التَيّارِ الكهربائي: مُستَمِرٌّ (Direct Current: DC) أو نَبضِيٌّ (Pulse Current: PC). [36]

1.3 عَرضُ الدِّراسات السَّابِقة:

1.1.3 ترسيبِ الطَّبقاتِ الثُّلاثِيَّة:

أَثبَتَت بَعضُ الدِّراساتِ المَعنِيَّةِ بِطَبَقة (Zn-Ni) أنَّ مُقاوَمتَها للتَّآكُلِ تَتَعلَّق بطبيعةِ الأطوارِ المُتَرَسِبة، كما أنَّ زيادَةَ مُحتوى النِّيكل في السّبيكة يُمكن تَحقيقهُ بالتّحَكُّمِ بالمُرَكَّباتِ المُضافةِ للمحلول؛ أو مِن طَريقِ السَّبائِكِ الثُّلاثِيَّة. [103]

1. دَرَسَ (O.K.Al. Duaij et-all -2017) عَمليَّةَ تَرسيبِ طَبَقَةِ (Zn-Co-Fe) على صَفيحَةٍ من الفولاذ في حَمَّامِ حَمضِ الكبريت، عِندَ دِرجاتِ حَرارةٍ مُختَلِفة (20-30-40-50-60 °C). ولاحَظَ الانخفاض الشَّديد في كفاءَةِ التيّارِ عِندَ التَّرسيبِ في درجةِ حرارةٍ أعلى من (50 °C)، وأنَّ البُنيَةَ الخاليَةَ من التَّشقُّقاتِ والمُكتَظَّةِ بالحبيباتِ الصَّغيرَة تَتَشَكَّلُ عِندَ التَّرسيبَ ضِمنَ مجالِ درجاتِ الحرارة (30 – 40 °C)، كما بَيَّنَت نَتائِجُ اختبار الاستقطاب الدّيناميكي مُقاوَمةَ تَآكلٍ مَقبولَةٍ للطَّبقة المَذكورة ($i_{Corr\ (min)}$ = 700 $\mu A/Cm^2$). [101]
2. قارَن (Achim Walter Hassel et-all -2017) بينِ ثلاثِ طَبقاتٍ (Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Ni-Co)؛ مُرَسَّبةٍ في حَمَّامٍ من حَمضِ الكبريت؛ المُحتَوي على مُعَقِّد الغليسّين (glycine complexing). وبَيَّنَ أنَّ مُعَقِّد الغليسّين يَزيدُ من سالبيَّةِ الكُمون العَكوس (Reversible Potential)، كما لاحَظَ أنَّ التَّرسيبَ

عِندَ كثافةِ تَيَّارٍ مُنخَفِضةٍ تُرَسِّبُ حُبَيباتٍ ناعِمةٍ ودقيقة، في حين تَبدأ التَشَقُّقات في الظُّهورِ مع زيادةِ كثافةِ التَّيَّار. وبلَغَت القيمَ الدُّنيا لِكَثافةَ تَيَّارِ التَّآكلِ التَّرتيبَ الآتي: [22]

$i_{Corr\ (Zn\text{-}Ni)} = 2.21\ \mu A/Cm^2$, $i_{Corr\ (Zn\text{-}Ni\text{-}Co)} = 3.11\ \mu A/Cm^2$, $i_{Corr\ (Zn\text{-}Co)} = 3.95\ \mu A/Cm^2$

جَرى تَحديد قيمة مُقاوَمةِ الاستقطابِ حِسابيّاً بدلالة كثافة تيّارِ التَّآكلِ ومَيلَيّ مُنحَنَيَي تافل (منحنيّ الاستقطاب الأنودي والكاثودي) من المعادلة (1-3):

$$R_P = \frac{1}{i_{Corr}} \cdot \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3\ (\beta_a + \beta_c)} \qquad (1-3)$$

يبيّن الجدول (1-3) نتائِجِ اختبار التآكل الكهروكيميائي: كمون التآكل (E_{Corr}) وتّيّاره (I_{Corr})، مع ميل تافل لمُنحيي الاستقطاب (β_a, β_c)، ومقاوَمةِ الاستقطاب (R_P) مَع نِسب العناصر السَّبائِكيَّة والمَسافةِ (x) بين الأنود والكاثود في خَليّة (Hull Cell).

الجدول (3-1): نتائِجُ اختبار التآكل الكهروكيميائي لطبقات (Zn–Ni–Co) [22]

		composition / at.%							
	x / mm	Zn	Ni	Co	E_{corr} (SHE) / V	i_{corr} / µA cm^{-2}	β_c / V dec^{-1}	β_a / V dec^{-1}	R_p / kΩ cm^{-2}
Zn–Ni	5	79	21	–	–0.616	7.66	0.110	0.171	3.793
	15	74	26	–	–0.420	4.51	0.136	0.034	2.625
	25	67	33	–	–0.434	2.28	0.100	0.063	7.379
	35	61	39	–	–0.371	2.21	0.103	0.055	7.018
	50	56	44	–	–0.317	6.08	0.205	0.055	3.104
Zn–Co	5	61	–	39	–0.501	4.58	0.122	0.059	3.754
	15	62	–	38	–0.475	9.06	0.273	0.047	1.908
	25	60	–	40	–0.460	6.47	0.216	0.039	2.205
	35	55	–	45	–0.452	3.95	0.121	0.041	3.364
	50	43	–	57	–0.402	7.59	0.301	0.041	2.067
Zn–Ni–Co	5	64	18	18	–0.497	4.28	0.113	0.081	4.780
	15	34	25	41	–0.401	3.21	0.121	0.081	6.575
	25	33	29	38	–0.370	4.38	0.151	0.078	5.090
	35	38	34	28	–0.308	3.87	0.156	0.053	4.406
	50	32	46	22	–0.249	3.11	0.168	0.059	6.120

3. دَرَسَ (M. V. Tomić et-all -2017) مُقاوَمةَ تآكلِ طَبقةِ (Zn-Ni-Co) في حمّامٍ من الكلوريد وآخرُ من الكبريتات؛ عندَ النِّسبتين الآتيتين لأيونات النّيكل والكوبالت ($[Co^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0.1$ and 0.9). وبيَّنَ أنَّ سُلُوكَ التَّآكُلِ يتأَثَّرُ بوضوحٍ بِنسبةِ الأيونات في المَحلول الكلوريدي؛ في حين لم يُبدِ أيَّ تأَثُّرٍ يُذكَر في المحلول الكبريتي. إذ كانت القِيَمُ الدُّنيا المُسَجَّلةِ لكثافةِ تَيَّارِ التَّآكل تِبعاً لِنِسَبِ الأيونات في المحلول كما يلي: [86]

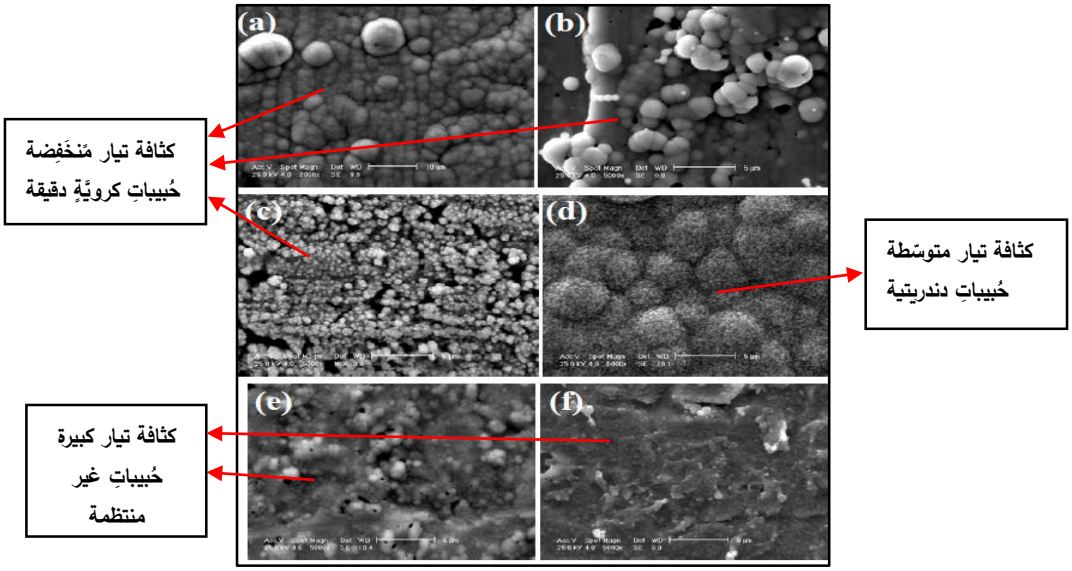
في الوَسطِ الكلوريدي عند نسبة ($[Co^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0.1$): $i_{Corr\ (Zn\text{-}Ni\text{-}Co)} = 42\ \mu A/Cm^2$

في الوَسطِ الكلوريدي عند نسبة ($[Co^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0.9$): $i_{Corr\ (Zn\text{-}Ni\text{-}Co)} = 18\ \mu A/Cm^2$

في الوَسطِ الكبريتي عند نسبة ($[Co^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0.1$): $i_{Corr\ (Zn-Ni-Co)} = 7.2\ \mu A/Cm^2$

في الوَسطِ الكبريتي عند نسبة ($[Co^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0.9$): $i_{Corr\ (Zn-Ni-Co)} = 10\ \mu A/Cm^2$

4. دَرَسا (IONUŢ CONSTANTIN AND PETRU MOLDOVAN-2016) تأثير كثافة تَيَّارِ التَّرسيب؛ في البنية المورفولوجيَّة ومُقاوَمةِ التَّآكُلِ الكهروكيميائي، للطّبقة (Zn-Ni-P) المُرَسَّبةِ على صفائِحَ من الفولاذِ مُنخَفِضِ نِسبةِ الكربون؛ في مَحلولٍ من كبريتات الزّنك وكبريتات النيكل وهيبوفوسفات الصوديوم (NaH_2PO_2). جَرى تَحضيرُ العَيّناتِ لعمَليَّةِ الطّلاءِ؛ بنَقعِها في حمضِ الكبريتِ المُمَدَّد ($50\%\ H_2SO_4$)، وبدرجةِ حرارة (50-60 °C) مُدَّةً من الزَّمن (1-2 min). بَيَّنَت نتائِجُ تحليل (SEM) أنَّ ترسيبَ الطّبقةِ عندَ قيَمٍ مُنخَفِضَةٍ لِكثافةِ التّيَّار؛ يُنتِجُ بُنيَةً مورفولوجِيَّةً شَديدةَ النُّعومة، وَأَظهَرَت زيادةُ كثافةِ تَيَّارِ التَّرسيب بَعضَ التَّرَسُّباتِ الغُصينيَّةِ المُتَشَعِّبة (Dendrite)، أمّا الزِّيادةَ المُفرطَةَ في كثافَةِ التَّيَّارِ؛ فقد أَنتَجَت بُنيَةً مُشَوَّهَةَ الحُبيبات. [51] يبيّن الشَّكل (1-3) تأثير كثافة التّيَّار في البنية المورفولوجية.



الشَّكل (1-3) تأثير كثافة التّيَّار في البنية المورفولوجية. [51]

5. دَرَس (Olfa Hammami et-all -2013) تأثير إضافةِ الفوسفور في السّبيكةِ الثُّنائيَّة (Zn-Ni) بالنِّسَبِ الآتية: (NaH_2PO_2 30- 50- 80 g/l)، بترسيبِ الطَّبقة الثلاثيَّةِ (Zn-Ni-P) على عَيّناتٍ من الفولاذِ المُنخَفِضِ نِسبَةِ الكربون. وبَيَّنَ أنَّ زيادةَ مُحتوى الفوسفور أدّى إلى زيادةِ مُحتوى النيكل في الطّبَقة؛ من (6.3 % Ni) إلى (10.7 % Ni)، والتي عَكَسَت بدورِها زِيادَةً في مُقاوَمةِ التَّآكُل. كما أدّى زيادة مُحتوى الفوسفور إلى تَنعيمِ الحُبيباتِ المُتَرَسِّبَة؛ بِتَصغيرِ أبعادها من (50 nm) إلى (22 nm) الأمرُ الذي فَسَّرَ زيادَةِ القساوَةِ الميكرَويَّةِ مِن (140 HV) إلى (453 HV). [103]

6. دَرَس (Channagiri MohanKumar PraveenKumar et-all -2011) سُلوكُ التَّآكُلِ للفولاذ المُنخَفِضِ نِسبةِ الكَربون والمَطليّ بِطَبقةِ ($Zn-Ni-Fe_2O_3$)، في حمَّامٍ كبريتيّ يَحتَوي مسحوقَ أكسيد الحديد (Fe_2O_3) وبِدَرَجةِ حرارة (25 ^oC).

وبَيَّنتِ الدِّراسةُ المورفولوجِيَّةِ أن إضافةَ المسحوق تُعطي بُنيَةً ذاتِ حُبيباتٍ مُتَراصَّةٍ صَغيرَةِ الحجم. وأَظهَرَت دِراسَةُ المُقاوَمةِ الكهروكيميائِيَّة (Electrochemical Impedance) تَحَسُّناً مَلحوظاً في مُقاوَمة التَّآكُل؛ إذ أعطَت نتائِجُ قياس مُقاوَمةِ الاستقطاب (Polarization Resistance) القيمة (R_P = 639.1 Ω) للطّبقة (Zn-Ni) في حين بَلَغت القِيمَة (916.9 Ω) في الطَّبقة ($Zn-Ni-Fe_2O_3$).

نَشَرَ (N. Eliaz, K. Venkatakrishna, A. Chitharanjan Hegde) عام (2010)؛ البَحثَين الآتِيَين:[23]

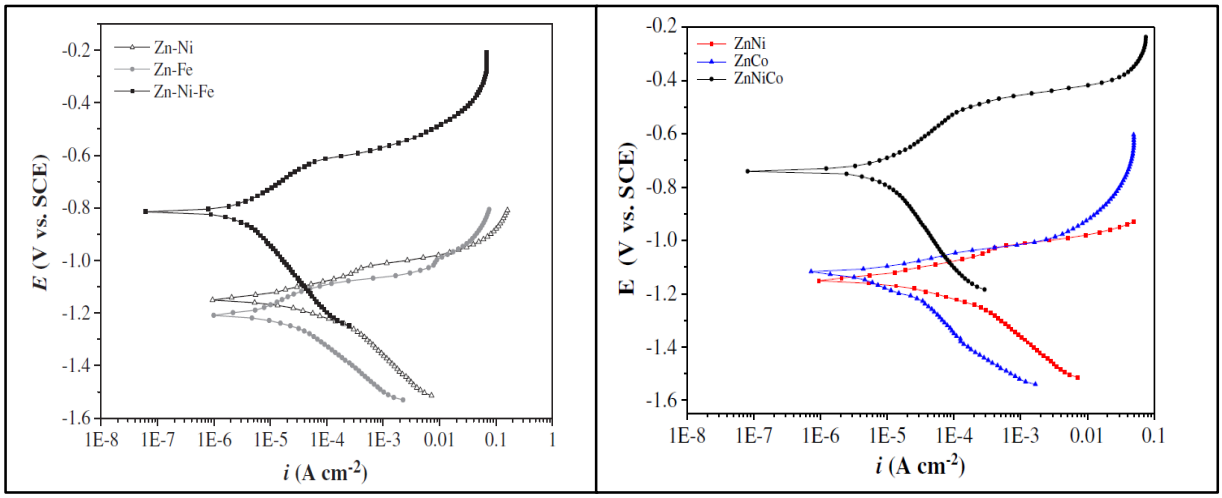
I. "Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys "
II. "Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys"

7. اعتَمَدُ البَحثُ الأوَّلُ (I) تَرسيبَ ثلاثِ طَبَقاتٍ (Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Ni-Fe) على الفولاذ مُنخَفِضِ نِسبَةِ الكربون، في حَمَّامٍ كلوريدي. بِتَطبيقِ تَيَّارٍ كهربائِيٍّ مُستَمِرٍّ كثافَته ($30\ mA.Cm^{-2}$) وبدرجة حرارة (30 ^oC)، تَفاوَتَت ثخانةُ طبقات الطِّلاء ضمن المجال (5 ~ 28 µm). لوحِظَ أنَّ طَبقاتِ الطِّلاءِ في الأنظمةِ الثَّلاثةِ المَذكورة؛ ذاتِ طبيعةِ تَرسيبٍ شاذّ، وأنَّ الزِّيادةَ في كثافةِ تَيَّارِ التَّرسيب يزيدُ ثخانةَ الطَّبقة المُتَرَسِّبة. بَلغَت قيمة كثافةُ تَيَّارِ التَّآكُلِ (الكثافةُ الأدنى) للسَّبيكة ($\mathbf{i}_{Zn-Fe} = 22.6\ \mu A.Cm^{-2}$) وبَلَغت كثافة تيّار التَّآكل للطَّبقتين الباقيَتَين، ($\mathbf{i}_{Zn-Ni}$=14.9 $\mu A.Cm^{-2}$, $\mathbf{i}_{Zn-Ni-Fe}$=1.8 $\mu A.Cm^{-2}$) [2]

8. اعتَمَدُ البَحثُ الثَّاني (II) تَرسيبَ ثلاثِ طَبَقاتٍ (Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Ni-Co) على الفولاذ مُنخَفِضِ نِسبَةِ الكربون، وفي الشُّروطِ نَفسِها المَذكورَةِ في البحث السَّابق (I)، مع استبدال أملاح كلوريد الحديد ($FeCl_2$) بأملاحِ كلوريدِ الكوبالت ($CoCl_2$). كما لوحِظَ أنَّ طَبقاتِ الطِّلاءِ في الأنظمةِ الثَّلاثةِ المَذكورة؛ ذاتِ طبيعةِ تَرسيبٍ شاذ، وأنَّ الزِّيادةَ في كثافةِ تَيَّارِ التَّرسيب يزيدُ ثخانةَ الطَّبقة المُتَرَسِّبة. بَلغَت قيَمُ كثافةِ تَيَّارِ التَّآكُلِ (الأدنى) للسَّبائِكِ الثَّلاثَةِ المَذكورة: [1]

($\mathbf{i}_{Zn-Ni-Co} = 1.4\ \mu A.Cm^{-2}$)، ($\mathbf{i}_{Zn-Co} = 9.4\ \mu A.Cm^{-2}$)، ($\mathbf{i}_{Zn-Ni} = 14.9\ \mu A.Cm^{-2}$) .

يبيّن الشَّكل (2-3) مُنحَنياتِ الاستقطاب للطّبقات المُتَرَسِّبَةِ في البحثين السَّابِقين (7) و (8) مِن أعمال (Channagiri MohanKumar PraveenKumar et-all -2011).



الشَّكل (2-3): مُقارَنة بين مُنحَنياتِ الاستقطاب للطّبقات (Zn-Ni-Fe) و (Zn-Ni-Co) [23 ;1]

2.1.3 تَرسيبُ الطَّبقاتِ الثُّنائِيَّة بالتَّيَّارِ النَّبضي:

1.2.1.3 التَّرسيبُ وحيدُ الطَّبقةِ بالتَّيَّارِ النَّبضي:

9. عَرَضَ (Y.F. Jiang, et-all - 2005) نتائِجَ بَحثِهِم حَولَ ترسيبِ طَبَقةِ (Zn-Ni) في حمَّامٍ كبريتيّ بدرجة حرارة (10-40 °C)؛ على رَكائِزَ مِنَ المغنيزيوم، بطريقة التّرسيب النَّبضي (Pulse Potential) والذي يَعتَمِدُ على تطبيقِ تيّارٍ كهربائيٍّ ثابتٍ؛ في فَتراتٍ مُتعاقِبةٍ – بتَرَدُّدٍ مُحَدَّدٍ – تَضمُّ زمنَ النَّبضةِ المُطبَّقةِ على الكاثود (t_{on})، والزَّمنِ المارّ بينَ نبضتينِ مُتَتاليتين والذي يُدعى بزمنِ الاسترخاء (t_{off}). تُعطى قيمة مُتَوَسِّطِ كثافةُ التّيار المُطَبَّقِ على الكاثود (i_m) تِبعاً لزمن النّبضاتِ وكثافَة تَيَّارِ الكاثود (i_c) بالمُعادَلة (2-3) الآتية:

$$i_m = i_c\, t_{on} / (t_{on} + t_{off}) \qquad (2\text{-}3)$$

وبَيَّنَت نتائِجُ البحثِ؛ تَأثير كثافة التّيّار، وتَرَدُّد النّبضات، وزَمن العَمليَّةِ، والنِّسبة (t_{on}/t_{off}). في كُلٍّ مِن: سماكةِ الطّبَقةِ، وتماسُكِها، وقساوتها الميكروِيَّةِ، وبُنيَتها المورفولوجِيَّة، ومحتوى النّيكل فيها، وَمقاومَتِها للتّآكُل. وأوضَحَ أنَّ الحُبيبات الصَّغيرة المُتراصّة، تُساعِدُ على تَحسينِ مُقاوَمةِ التَّآكُلِ، وفقاً لنتائج اختبار الضَّبابِ المِلحي (Salt Spray Test) المُطابق للمواصفة (ASTM B117). وبَلَغَت قيمةُ تَماسُكِ الطّبقاتِ (Bonding Strength = 14.8 MPa)، باستِخدامِ لاصِقٍ متانَته (60 MPa). [153]

10. رَسَّبَ (Laima Gudavièiûtë, Aleksandras Kalinièenko, et-all - 2004) طَبقةَ (Zn-Ni) على فولاذٍ مُنخَفِضِ نِسبةِ الكربون، بطريقة التّيَّارِ النَّبضي، ودَرسَ تأثيرَ مُتَغَيّراتِ العَمَليَّةِ على سُلوكِ تَآكُلِ الطَّبقةِ وعلى بُنيتها المورفولوجِيَّة. ولاحَظَ أنَّ زيادةَ نِسبَةَ النيكل في الطَّبقةِ مَرَدُّهُ إلى زيادَةِ كثافةِ تَيّارِ الكاثود

(i_c) والزَّمن (t_{off})، أو إلى نُقصانِ كثافةِ تَيّارِ الأنود (i_a) والزَّمنِ (t_{on}). وأمكَنَ تَحقيقُ نِسبةِ (15 % Ni) عِندَ قيمَتَيّ المُتَغَيِّرَين ($i_{a(max)} = 0.1\ A.Cm^{-2}$, $t_{on(max)} = 0.1\ mS$). وأثبَتَت نتائِجُ تحليل (SEM) احتواءِ الطّبقَةِ على الطَّورِ (γ: Ni5Zn21) في شروطِ التَّرسيبِ المُختَلِفة. كما أَظهَرَ تَحليلُ انعراجِ الأَشِعَّةِ السِّينيَّةِ (XRD) أنَّ حَجمَ الحُبَيباتِ في العيّناتِ المُرَسَّبةِ بطريقة التَّيّارِ المُستَمِر (DC) يُقارِبُ (90 nm) في حِينِ لم يَتجاوز حَجمها (40 nm) بطريقة التَّيّارِ النَّبضي.

كما دَلَّت نتائِجُ اختبارِ الاستقطاب الدّيناميكي في الخليّةِ الكهروكيميائِيَّةِ ثُلاثِيَّةِ الأقطاب المُحتَوِيّةِ على محلول ($0.1\ M\ NaCl + 0.1\ M\ NaHCO_3$)؛ أنَّ مقاوَمَةَ التَّآكل الكهروكيميائي تزدادُ مع نُقصانِ حجم الحُبيبات.

2.2.1.3 التَّرسيبُ مُتَعَدِّدِ الطَّبقاتِ بالتَّيّارِ النَّبضي:

يُمكِنُ تَرسيبُ طِلاءٍ مُعَدَّلٍ مُتَعَدِّدِ الطَّبقاتِ (**CMMA: C**omposition **M**odulated **M**ultilayer **A**lloy) بثخانةٍ تُقارِبُ (100 nm) للطَّبقةِ الواحِدة بطُرُقٍ عِدَّةٍ؛ من بينها:

طريقةُ التّرسيب ثنائي النّبضة (Two-Pulse Galvanostatic).

طريقةُ التّرسيبِ بالتَّيّارِ النّبضيّ العكسي (Pulse Reverse Current). [26; 37; 54; 61; 72; 74; 119]

إذ يَحدُثُ التَّرسيبُ مُتَعَدِّدُ الطَّبقاتِ، عِندَ تَغيير كثافةِ تَيّارِ الكاثود –دَورِيًّا– بين قيمتين، تُدعى بِدورةِ كثافةِ تَيّارِ الكاثود (**C**yclic **C**athode **C**urrent **D**ensities: **CCCD**). فَيَتَرَسَّبُ المَعدِنُ الأنبل (الأكثر إيجابيّةً) عندَ القيَمِ الدُّنيا لكثافةِ التَّيّارِ؛ في حينِ يَتَرَسَّبُ المَعدِنُ الأنشَط (الأكثَرُ سلبيَّةً) عندَ القيَمِ العُليا لهُ. وتَجري العَمليَّةُ باستخدامِ مُحَدِّدِ الكمون (Potentiostate) في الخَليَّةِ الكهروكيميائيَّةِ (Electrochemical Cell) ذاتِ الأقطاب الثَّلاثَةِ الآتية:

القطب العامِل (Working Electrode: **WE**).

القطب المُساعِد (Auxiliary Electrode: **AE**).

القطب المَرجِعي (Reference Electrode: **RE**).

11. استَخدَمَ (A.A. Maizelis - 2017) طَريقَةَ التَّرسيب ثُنائي النَّبضة في دِراسَتِهِ للأطوارِ المُتَشَكِّلةِ في طَبَقاتِ (Zn-Ni) بتأثيرِ تراكيبَ مُختَلِفة للمحلول الكهرليتي القلوي؛ المُحتوي على مُعَقَّدِ غليسّيناتِ الأمونيا (ammonia-glycinate)، وعلى تَراكيز مُتَباينةٍ مِن الأيوناتِ المعدِنيَة (أيوناتِ الزنك والنيكل). ولاحَظَ أنَّ نِسبَةَ الطَّور (γ: Ni_5Zn_{21}) المُتَشَكِّلةِ في الطّبقاتِ المُترَسِّبةِ تزدادُ مع زيادةِ مُحتوى الشَّوارِدِ

المَعدِنيَّةِ في المحلول. وأنّ أكثرَ الطَّبقاتِ تَماسُكاً مع المَعدِنِ الأساس هي الطَّبقاتِ المُحتَوِيَةِ على الطَّور (β) المَحلولِ الصَّلب للزِّنك في النّيكل.[87]

12. دَرَسَ (VAISHAKA R. RAO, A. CHITHARANJAN HEGDE and K. UDAYA BHAT- 2013) تأثير المُعالَجةِ الحراريَّةِ (التَّلدين) لطَبَقاتِ (Zn-Ni) المُتَعَدِّدَة (10-30-60-120-300-600 Layers) والمُفرَدَةِ. وذلك بِتَسخينِ الطّبقاتِ إلى درجاتِ حرارةٍ مُختَلِفة (100, 200, 300, 400 °C) وإبقائِها مُدَّةَ (60 min). تَبيَّنَ أنَّ كُلّاً مِن الثَّخانةِ والقساوةِ الميكرويَّةِ في الطَّبقةِ المُفرَدَةِ والطَّبقاتِ المُتَعَدِّدة على حَدٍّ سواء، يَنخَفِضانِ معَ زِيادةِ درجة حرارةِ التَّلدين؛ إذ أنَّ زيادَةَ دَرَجةِ الحرارة تؤدّي إلى تَخفيضِ الإجهاداتِ المُتَبَقِّيَةِ في الطّبقة. وتَبيَّنَ أيضاً أنَّ مُقاوَمةِ الطَّبقاتِ المُتَعَدِّدَةِ للتَّآكلِ تزدادُ مع زيادةِ عددِ الطّبقاتِ إلى عَدَدٍ مُحَدَّد؛ يتبَعُهُ انخِفاضٌ في مقاومةِ التَّآكلِ مع زيادةِ عَدَدِ الطَّبقاتِ المُتَرسِّبة. ومن جِهةٍ أُخرى، فإنَّ مُقاوَمةَ التَّآكلِ الكهروكيميائي لكُلٍّ من الطَّبقةِ المُفرَدَةِ والطَّبقاتِ المُتَعَدِّدة، تنخَفِضُ مع زيادةِ درجةِ حرارةِ التَّلدين (التَّسخين)، وكانَ تأثُّرُ الطَّبقةِ المُفرَدَةِ أشَدُ مُقارَنَةً بالطَّبقاتِ المُتَعَدِّدة.[142]

13. دَرَسَ (Katarzyna Wykpis, Antoni Budniok, Julian Kubisztal, Eugeniusz Łągiewka - 2009) مقاومةِ طبقاتِ (Zn-Ni) المترسبة على الفولاذ الأوستنيتي بطريقةِ التَّيَّارِ النَّبضي. جرى مُعالَجَةُ العَيِّناتِ حراريّاً (بَعدَ ترسيبِ الطّبقة)؛ بتَسخينِ العَيِّناتِ إلى دَرَجةِ الحرارة (320 °C) لِمُدَّةِ أربَعِ ساعاتٍ في جَوٍّ مِن غازِ الآرغون الخامل (Argon Atmosphere)، كما جَرى مُعالَجَتها كيميائيّاً بالتَّثبيط (Passivation)، بِغَمرِ العيِّناتِ لمُدَّةِ (10 s) في المَحلول الكرومي الآتي:

(70 g/l $K_2Cr_2O_7$ + 8 ml/l H_2SO_4).

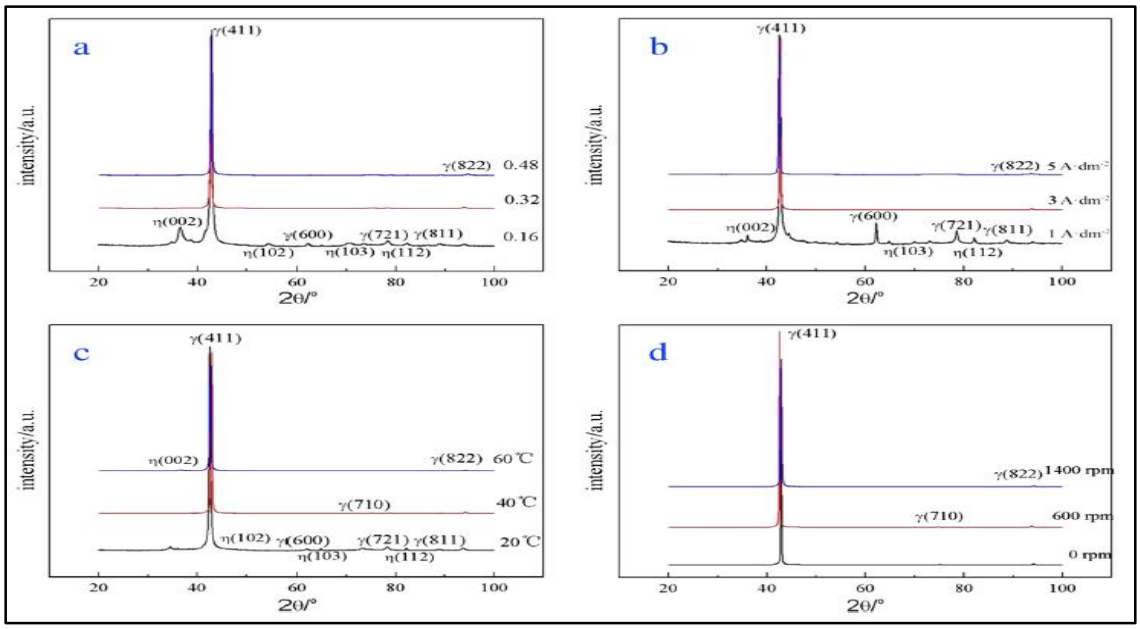
أَعطَت نتائِجُ اختبار مقاومة التَّآكل الكهروكيميائي بالاستقطاب الدِّيناميكي في محلول (5% NaCl)، تَحَسُّناً مَلحوظٍ في مقاومةِ التَّآكُلِ للطَّبقاتِ المُعالَجةِ حراريّاً وكيميائيّا، إذ كانت مُقاوَمتها هي الأعلى، تَلتها مُقاوَمة الطَّبقاتِ المُعالَجةِ حراريّاً فقط، فطبقاتِ الكادميوم، وأدناها مُقاومة طبقاتِ (Zn-Ni) غيرِ المُعالَجَةِ حَراريّاً ولا كيميائِيّاً.[67]

3.1.3 تَرسيبُ الطَّبقاتِ الثُّنائِيَّة بالتَّيَّارِ المُستَمِر:

1.3.1.3 التَّرسيبُ بالتَّيَّارِ المُستَمِرّ في الأوساطِ القلويَّة:

14. دَرَسَ (Maozhong An et-all- 2015) حالة تَرسيب البلّورات النَّانويَّة لطبقة (Zn-Ni) للطّور (γ)، في محلولٍ قلويٍّ يتَضمَّنُ المُعَقَّد (Dimethylhydantoin: DMH). تَبَيَّنَ أنَّ الشُّروط المُثلى لترسيبِ النّيكل

بنسبة (13 –16 wt.%Ni) هي: ($Ni^{2+}/(Zn^{2+}+Ni^{2+})$ = 0.32)، كثافة التَّيَّار ($2\ A/dm^2$)، درجة الحرارة (50 °C). وأنَّ الاتّجاه المُفَضَّل لبلّوراتِ الطَّور (γ) المُتَرَسِّبة هو المُستوى (411)، يبيّن الشَّكل (3-3) تأثير كلٍّ من: كثافة تَيَّار التَّرسيب، ونسبة الشَّوارِدِ المعدنيَّةِ، ودرجة الحرارة، وسرعة تَحريكِ المَحلول، في طبيعة الأطوار المُتَشَكِّلة التي تُظهِرُها أطياف انعراج أشعّة (XRD).



الشَّكل (3-3) تأثير كلٍّ من: كثافة تَيَّار التَّرسيب، ونسبة الشَّوارِدِ المعدنيَّةِ، ودرجة الحرارة، وسرعة تَحريكِ المَحلول، في طبيعة الأطوار المُتَشَكِّلة[156]

وَقَد أمكَنَ تَقليل حجم الحُبيبات إلى (26 nm) بزيادةِ مُحتوى الزِّنك وزيادةِ كثافة التَّيّار، كما أنَّ زيادة القساوة الميكرويّة يتأثَّرُ بِشدَّةٍ بنسبة النّيكل المُتَرَسِّبة، وأنَّ أكبر مقاومة تآكُل تحقّقت في الطّبقات ذاتِ النِّسبةَ (13 wt.%Ni). [156]

15. قَدَّمَ (Shanmugasigamani Srinivasan, PR Thangavelu, K N Srinivasan, M Selvam - 2013) بَحثاً حول تأثيرِ الجيلاتين في بَعضِ خصائِصِ طبقاتِ (Zn-Ni)، أُجرِيَت عَمليَّاتُ التَّرسيبِ على الفولاذ مُنخَفضِ نِسبة الكربون (Mild Steel) في حَمَّامٍ قلويّ يَحتوي مُعَقِّد الجيلاتين (Gelatin) ثلاثي إيثانول الأمين (TEA: Tri Ethanol Amine):

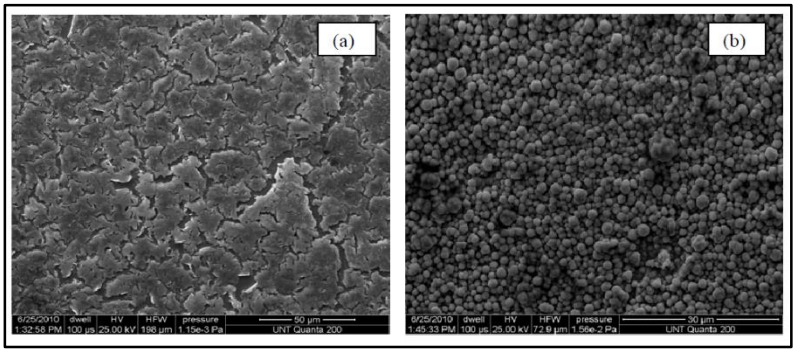
Zinc Oxide: 9-12 g/l, Sodium Hydroxide: 75-120 g/l, Nickel Sulphate: 10-15 g/l,
TEA: 120-150 ml/l , PH:12-13, T: 30±2 °C , Current Density: 1-8 A/dm^2

تَبيَّنَ أنَّ إضافةَ الجيلاتين يُحَسِّنُ لَمَعِيَّةِ (Improves the Brightness) طَبقاتِ التَّرسيب، هذا من جِهة المَظهر، ومن جِهةِ الثَّخانة (Thickness)؛ فإنَّ إضافَتهُ تَزيدُ مِن تَجانُسِ ثخانةِ الطَّبقةِ المُتَرَسِّبةِ نَتيجَةَ

زيادةِ كفاءةِ التَّيَّار (Current Efficiency)، فَفي عمليّاتِ التَّرسيب التي تَجري في المَحاليلِ الخاليَةِ مِن الجيلاتين، يَكونُ الانخِفاضُ في كَفاءَةِ التَّيَّارِ مَلحوظاً ومُهِمّاً مع ارتفاعِ دَرَجَةِ حرارةِ المَحلول؛ وذلكَ عائِدٌ إلى زِيادَةِ مُعَدَّلاتِ هِجرَةِ الأيوناتِ وانتشارِها في مَحلولِ الطِّلاء؛ نَتيجَةً لِزيادَةِ طاقَةِ التَّنشيط بالتَّسخين. وهذا ما يَتَّسِمُ بِهِ مَعدِنُ النّيكل لدى تَرسيبِهِ في المَحاليلِ الحَمضيَّةِ؛ إذ تَكونُ التَّغيُّراتُ في كَمّيَّةِ تَرسيبِهِ كَبيرَةً مع تَغَيُّرِ كَثافَةِ التَّيَّار. كما أَشارتِ الدِّراسةُ إلى أنَّ عَمَلِيَّةَ التَّرسيبِ في المحلولِ القلوي عِندَ القيَمِ المُتَدَنِّيَةِ لكثافةِ التيّار ($1\ A/dm^2$) تُصَنَّفُ في عَمليَّاتِ التَّرسيبِ الطَّبيعيّ (Regular Codeposition)؛ ففيها تَكون النِّسبةُ الغالبةُ في الطَّبقة المُتَرَسِّبةِ للمعدِنِ الأنبل (Ni). في حين أنّها عِندَ القيَمِ المُرتَفِعةِ لكثافةِ التيّار ($8\ A/dm^2$) تُعَدُّ عَمليَّةَ تَرسيبٍ شاذّ (Anomalous Codeposition)؛ والتي تَكون فيها النِّسبةُ الغالبةُ للمعدِنِ الأنشَط (Zn). [118]

16. دَرَسَ (Heidi A. Conrad, John R. Corbett, Teresa D. Golden-2011) ترسيبَ طَبقاتِ (Zn-Ni) بنسبَة (8 –15 wt.%Ni) على عَيِّناتٍ من الفولاذ غير القابل للصَّدأ (Stainless Steel)، في حَمَّامٍ قلويٍّ يحتوي مُعَقَّد أسيتات الصّوديوم (Sodium acetate) بدرجة حموضة (PH = 9 - 9.5) وبدرجة حرارة الغرفة.

تَبيَّنَ أنَّ طبيعة البنية المورفولوجية تتعلّق بقيمة فوق الكمون المُطبَّق، وأنَّ الطّور (γ) هو الطَّورُ السّائِد في طبقة الطّلاء عند نسبةِ النّيكل (8 – 15 %Ni)، وبتوَجُّهٍ مُفَضَّلٍ يوافقُ المستوى البلّوري (330). جَرى تَحديدُ نسب النّيكل بتَقنيّة طيف الامتصاص الذّرّي (Atomic Absorption Spectroscopy: AAS) باستِخدام مِصباحَيّ (Lamps) الزنك والنّيكل المُفَرّغَين كاثوداً في عَمليَّة التَّحليل. في حين استُخدِمَت طريقة الاستقطاب الديناميكي في محلولٍ يحتوي (0.1 M NaCl) لتَحديد مُعَدَّلاتِ التَّآكُل. وبيَّنَ أنَّ ترسيب طبقة (Zn-Ni) يتَطلَّبُ قيماً مُرتَفِعةً لفوق الكمون، وعند تطبيق القيم المنخفضةِ منه؛ تَتَرَسَّبُ بَعضُ الأطوار الأُخرى مثل الطَّور (δ) المُصاحِبِ للطّورِ (γ)، إلّا أنَّ تَشكيل الطَّور (γ) يتطلّبُ حُكماً قيماً مرتَفِعَةً لفوق الكمون. [43] الشَّكل (3-4) يبيّن تأثير فوق الكمون على البنيةِ المورفولوجِيَّةِ.



الشَّكل (3-4) تأثير فوق الكمون على البنيةِ المورفولوجيَّةِ. [43]

(a): فوق كمون منخَفِض، (b) فوق كمون مُرتَفِع

17. فَوَّضَ سِلاحُ الجوّ الأمريكي (United States Air Force) عام (2006)، شَركة لوكهيد مارتن للملاحَةِ الجوّيّة (Lockheed Martin Aeronautics)؛ بِدراسةِ البَدائِلِ المُرَشَّحةِ لطبقاتِ الكادميوم (Cd)، المُستَخدمةِ في المُثَبِّتاتِ (Fasteners) الموجودَةِ في طائِراتِ (F16). فَقَدَّمَ فريقٌ ضَمَّ سَبعَةَ باحِثين: (L. Zeng, C. J. Brown, M. W. Smith, L. Haylock, R.H. Gurrola, E. Monserratt1, D. Youngblood) دِراسةً للبَدائِلِ الآتية المُرَشَّحةِ عن طبقاتِ الكادميوم:

I. الطّلاء اللاكهربائي بالنّيكل (Electroless Nickel): (**EN**)

II. الطّلاء اللاكهربائي بالمواد المُركّبة (Electroless Nickel Composite): (**EN-PTFE**)

III. التَّرسيب الكهروكيميائي بسبيكة زنك – نيكل (Electroplated Zn-Ni): (**Zn-Ni**)

IV. التَّرسيب الكهروكيميائي بالألمنيوم (Electroplated Aluminum): (**AL**)

اختُبِرَت الطَّبقاتِ المَذكورة؛ وِفقاً للشّروط الجوّيّة وطبيعة التَّحميل التي تَتَعَرَّضُ لها المُثبّتات. وأُجرِيَت عليها اختبارات: التَّآكل الإجهادي، والضّبابُ (الرَّذاذ) المِلحي، والفتل، والضَّغط. وأشارت نتائِجُ الاختبارات إلى طبقة (Zn-Ni) أنَّها أفضلُ بديلٍ يُحاكي الخصائص المُتَميّزة لِطبقاتِ الكادميوم.[75]

يبيّن الجدول **(3-2)** نتائِج الاختبارات منسوبةً إلى قِيَم نتائج اختبار طبقة الكادميوم.

الجدول (3–2): النتائِج النّهائِيّة لاختبارات الطّبقات على أساس نتائِج اختبارات طبقة الكادميوم.

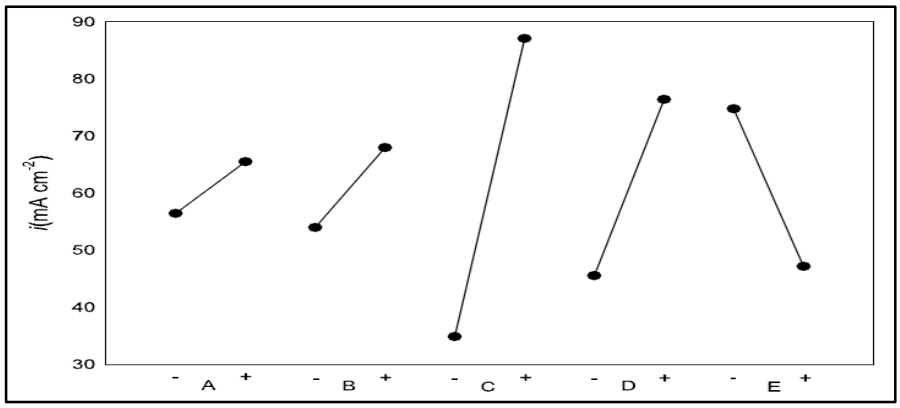
المجموعة Group	نوع الاختبار Test					
	الرَّذاذ الملحي Salt-Spray	مُعامِل الاحتكاك Friction Cofficient	عَزم الإقفال Locking Torque	عَزم الانفصال Break-away Torque	التَّحميل بالضَّغط Push-in Load	التَّآكل الإجهادي Stress Corrosion
Cd	**أساسي (Base)**	**أساسي (Base)**	**أساسي (Base)**	**أساسي (Base)**	**أساسي (Base)**	**أساسي (Base)**
Al	**مُتَجاوز (Pass)**	**فَاشِل (Fail)**	**فَاشِل (Fail)**	**مُتَجاوز (Pass)**	**فَاشِل (Fail)**	**مُمتاز (Excellent)**
Zn-Ni	**مُتَجاوز (Pass)**	**مُتَجاوز (Pass)**	**مُتَجاوز (Pass)**	**مُتَجاوز (Pass)**	**مُتَجاوز (Pass)**	**مُتَجاوز (Pass)**
EN-PTFE	**فَاشِل (Fail)**	**مُمتاز (Excellent)**	**أساسي (Base)**	**مُتَجاوز (Pass)**	**فَاشِل (Fail)**	**فَاشِل (Fail)**
EN	**فَاشِل (Fail)**	**فَاشِل (Fail)**	**فَاشِل (Fail)**	**مُتَجاوز (Pass)**	**فَاشِل (Fail)**	**فَاشِل (Fail)**

18. استَخدَمَ (Chi-Chang Hu, Cheng-Hsiang Tsay, Allen Bai-2003) طريقَةَ التَّصميم العاملي المُجتَزأ (Fractional Factorial Design: FFD)، في دِراسَةِ فَعاليَّةِ تَحرُّرِ الهيدروجين، والمُعَبَّرِ عنها بِكثافة تَيَّار الهيدروجين (i [mA/Cm^2]) المُنطلق عند الكاثود لدى ترسيب طَبقات (Zn-Ni)، جَرى تَحديد الفعاليَّة كمُتَغَيِّرِ استجابة (Response) بدلالةِ خمسةِ عوامِلٍ وبمستويَين – حدٌّ أعلى وآخرُ أدنى – لكلِّ عامِلٍ، وكانت العواملُ (المُتَغَيِّرات): درجة الحرارة (**A**)، كثافة تَيَّارِ التَّرسيب (**B**)، الأُسّ الهيدروجيني (**C**)، نسبة أيونات الزّنك إلى أيونات النيكل (**D**)، التَّركيز المولاري للمركَّب الكيميائي (TEPA) المُضاف (**E**). [25]

يبيّنُ الشَّكل (3-5) تأثير المستويات (الدنيا والعليا) للمُتَغَيِّرات على الاستجابة (i). كما استُخدِمَ تَحليل الانحدار (Regression Analyses) في تحديد نموذَجِ الفَعاليَّة بدلالةِ العوامل الخمسةِ المَذكورة، كما يلي:

$$\mathbf{i} = 61+4.5\mathbf{A}+7\mathbf{B}+26.1\mathbf{C}+15.4\mathbf{D}-13.8\mathbf{E}+6.8\mathbf{AB}+7.2\mathbf{AD}-4.6\mathbf{AE}-6.4\mathbf{BC}+5\mathbf{BD}+4\mathbf{CE}$$

والتي أمكَنَ اختزالها بالمعادَلةِ الآتية: $\mathbf{i} = 60.99 + 26.1\ \mathbf{C} + 15.4\ \mathbf{D} - 13.8\ \mathbf{E}$



الشَّكل (3-5) تأثير المستويات (الدنيا والعليا) للمُتَغَيِّرات على الاستجابة (i) [25]

2.3.1.3 التَّرسيبُ بالتَّيَّارِ المُستَمِرِّ في الأوساطِ الحَمضِيَّة:

19. قَدَّمَ مَجموعَة من الباحِثين مُنتَصَفَ عام (2016)، Moonjae Kwon, Du-hwan Jo, Soo Hyoun Cho, Hyun Tae Kim, Jong-Tae Park, Jong Myung Park دراسةً حولَ سلوكِ التَّآكلِ لِطبقة (Zn-Ni) بِنِسبَةٍ من النّيكل أدنى مِن (11 wt.%)، نَظَراً لِقِلَّةِ الدّراساتِ حول سلوكِ تَآكلِ الطبقة (Zn-Ni) عِندَ النِّسبةِ المَذكورة. أُنجِزَت عمليّاتُ التَّرسيبِ في مَحلولٍ مِن أملاحِ كبريتاتِ الزّنك والنّيكل عِندَ ثلاثِ نِسَبٍ من النّيكل (10 wt.%Ni -6 -4) وبِدَرجةِ الحرارة (60 ^oC)، واهتَمَّت الدِّراسةُ بِتَقييمِ الإجهاداتِ الدَّاخِليَّةِ المُتَشَكِّلَةِ في الطَّبقاتِ المُترَسِّبة بتَقَنيَّةِ (X-ray Stress Analyzer). فَقَد

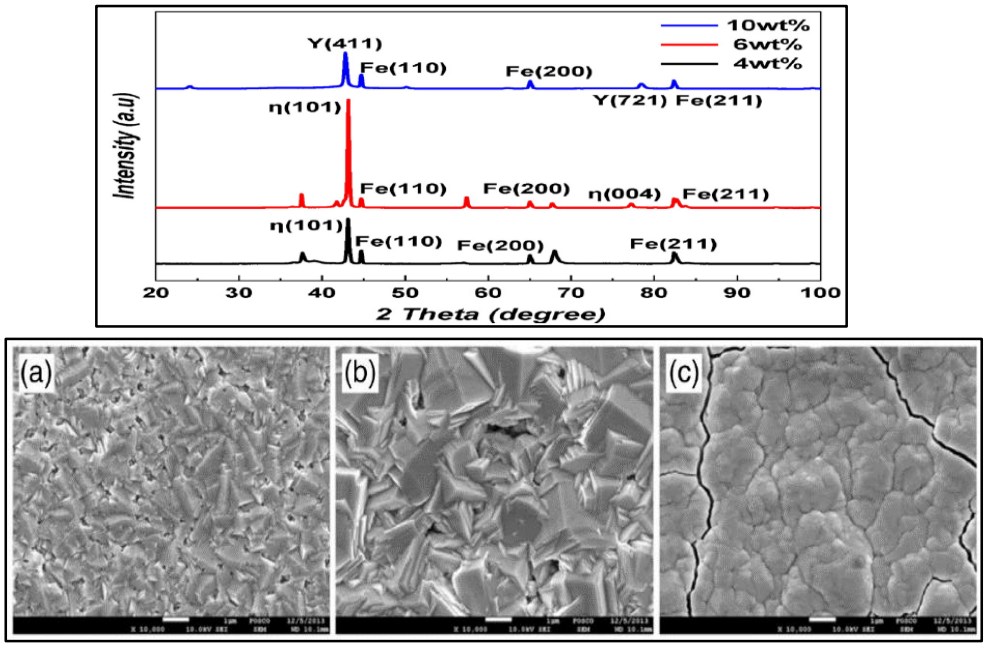
تَبَيَّنَ أنَّ مُعَدَّلَ التَّآكل الأوّلي للعَيّناتِ قَبلَ إجراءِ اختبارِ الضَّبابِ المِلحي (Salt Spray Test)، يَتَعلَّقُ بقيمةِ الإجهاداتِ الدَّاخليَّةِ في الطَّبقة. إذ حَقَّقَت طَبَقاتُ الطِّلاءِ ذاتِ النِّسبةِ (6 wt.%Ni) أفضل مُقاوَمَةِ تآكُلٍ مُقارَنَةً بِغيرها مِنَ الطَّبقاتِ؛ نَتيجَةَ احتوائِها على إجهاداتٍ داخليَّةٍ أَصغَريَّة. أَظهَرت نَتائِجُ تَحليل البنيَةِ المورفولوجِيَّةِ (SEM and XRD) احتواء الطَّبقات ذاتِ النِّسبَةِ (4 wt.%Ni) على الطَّور (η) وبتَوَجُّهٍ مُفَضَّلٍ للبلَّورات عِندَ المُستَوى (101)، والأمرُ نَفسهُ مُحَقَّقٌ في الطَّبقات ذاتِ النِّسبَةِ (6 wt.%Ni) وأنَّ كَثافةِ الطَّاقة (Intensity) تَزدادُ مع زيادَةِ نِسبةِ النّيكل. أمّا العَيّناتِ ذاتِ النِّسبَةِ الأعلى (10 wt.%Ni) فَقد احتَوت على الطَّور (γ) وبتَوَجُّهٍ مُفَضَّلٍ للبلَّورات عِندَ المُستَوى (411).

يبيّن الشَّكل (3-6) نتائِجُ البنية المورفولوجيّةِ ونتائجُ (XRD) عِند النِّسب الثّلاثةِ للنيكل. تَقارَبَت قِيَمُ مُتَوَسِّطِ ارتفاعِ الخُشونةِ في الطَّبقاتِ (4 %Ni) و(10 %Ni) إذ بَلَغَت (R_a = 60 nm)، في حِين بَلَغَت الطَّبقاتُ ذات النِّسبَة (6 %Ni) القيمة (R_a = 245 nm). وذلك ضمنَ مساحةِ ($5\times5\ \mu m^2$) بتقنيَّةِ مِجهَرِ القوَّةِ الذَّرّيّة (Atomic Force Microscope: AFM). [96]

20. دَرَسَ (Malika Diafi, N.Belhamra, H. B.Temam, B. Gasmi, S. Benramache - 2015) تأثيرَ مُحتوى المَحلول الكهرليتي مِن شوارِدِ النّيكل في بَعضِ خصائِصِ طبقاتِ الطّلاء المُرَسَّبةِ كهروكيميائيّاً. أُجرِيَت عَمليّاتُ التَرسيبِ على الفولاذ المُعَالَج مُسبَقاً، في حَمَّامٍ كبريتيٍّ بِكثافَةِ تَيَّار ($10\ A.dm^{-2}$) وبِدَرجةِ حرارة ($30\ ^oC$) وبِزَمن (60 s).

دَلَّت نتائِجُ تحليلَيّ (XRD - SEM)، احتواءِ العَيّناتِ جَميعُها على الطَّور (γ)، وأنَّ زيادة مُحتوى النِّيكل من (0.05 M) إلى (0.2 M) أَعطى بُنيَةً أكثر تَجانُساً ونُعومَةً، فَقَد انخَفَضَ حجم الحُبيباتِ من (45.3 nm) عِنَدَ (0.05 M Ni)؛ إلى (29.2 nm) عِنَدَ (0.2 M Ni).

كما بَيَّنَت نَتائِجُ اختبارِ القساوَةِ الميكرَويَّةِ أنَّ قيمةَ القَساوَةِ تَتَناسَبُ طَرداً معَ مُحتوى النّيكل في المَحلول الكَهرليتي، إذ بَلَغَ مُتَوَسِّطُ القساوة الميكرويّة (200 HV) عندَ مُحتوى نيكل بالتَّركيز المولاري (0.05 M)، وازدادت القساوة إلى (265 HV) عندَ (0.2 M). أشارَت نتائِجُ اختبار التَّآكُل بالاستقطاب الكهروكيميائي في مَحلولِ (3% NaCl) بِمُعَدَّلِ مَسحٍ (5 mV/s) ضِمن مَجالِ الكُمونات من (-250 mV) حتى (+250 mV)، إلى أنَّ زيادة نسبة النّيكل تُؤدّي إلى زيادةِ كموناتِ الاستقطاب ونُقصانِ تَيَّارِ التَّآكُل، وبالتّالي تَحسينِ مُقاومة التَّآكل. [88]



الشَّكل (3-6) البنيةِ المورفولوجيَّةِ ونتائِجُ (XRD) عِند النِّسب الثّلاثةِ للنيكل [96]

a: 4 %Ni, b: 6 % Ni, c:10 % Ni

21. دَرَسَ (TOLUMOYE JOHNNIE TUAWERI, RHODA GUMUS - 2013) تأثيرَ نِسبَةِ النّيكل في بعضِ خصائِصِ طبقاتِ الطّلاءِ (Zn-Ni) المُرَسَّبةِ على الفولاذ مُنخَفضِ الكربون (Mild Steel)، في وسَطينِ حَمضِيَّينِ؛ كبريتَيٍّ (I) وآخَرُ كلوريدي (II):

I) 265 g/l $ZnSO_4 .7H_2O$, 350 g/l $NiSO_4 .6H_2O$, pH=3.5-4.0

II) 62 g/l $ZnCl_2$, 60 g/l $NiCl_2 .6H_2O$, 200 g/l NH_4Cl, pH = 3.5

جَرى تَحضيرُ عَيّناتِ الفولاذِ وإعدادها للطّلاء، بنَقعها في محلولِ التَّنظيفِ القُلوي الآتي:

25 g/l NaOH, 25 g/l Na_2CO_3, 50 g/l Na_3PO_4

تَلتها عَمليَّةُ الغَمرِ في حَمضِ كلور الماء (Hydrochloric Acid / S.G 1.18) (المُمَدَّد بالماء المُقَطَّر بنسبة 50%Vol) لِمُدَّةِ (20 S) تَقريباً. ثُمَّ الغَسل بالماءِ المُقَطَّر والبدء بالطّلاءِ مُباشَرَةً.

بَيَّنَت النَّتائِجُ أنَّ نِسبة النّيكل تزدادُ مع زيادةِ دَرجة حرارة التَّرسيب (20- 50 °C)، وأنَّ زيادةِ كثافةِ تَيَّارِ التَّرسيب (1-5 $mA.Cm^{-2}$) تَزيدُ من نِسبَةِ النّيكل المُتَرَسِّبِ، على النَّقيضِ من أَثَرِها في ثخانَةُ الطَّبقة المُتَرَسِّبة؛ التي انخفضَت من (16 µm) إلى (8 µm) مع زيادة كَثافَةِ التَّيَّار. أبدَت الطَّبقات المُرَسَّبة في الحَمَّامِ الكلوريدي مُقاوَمةَ تآكُلٍ أعلى مُقارَنَةً بالحَمَّامِ الكبريتي؛ حَسبما بَيَّنَتهُ نَتائِجُ اختبار الضَّبابِ المِلحي، الذي أَظهَرَ تَحَسُّنَ مُقاوَمةِ التَّآكلِ لِظُهورِ الصَّدأ الأحمر بِمُعَدَّلِ (5%)؛ مع زيادةِ نِسبة النّيكل في الطّبقة حتى (12 wt.%Ni) لِتَنخَفض مقاوَمة التَّآكل عِند نسبة (13.4 wt.%Ni).

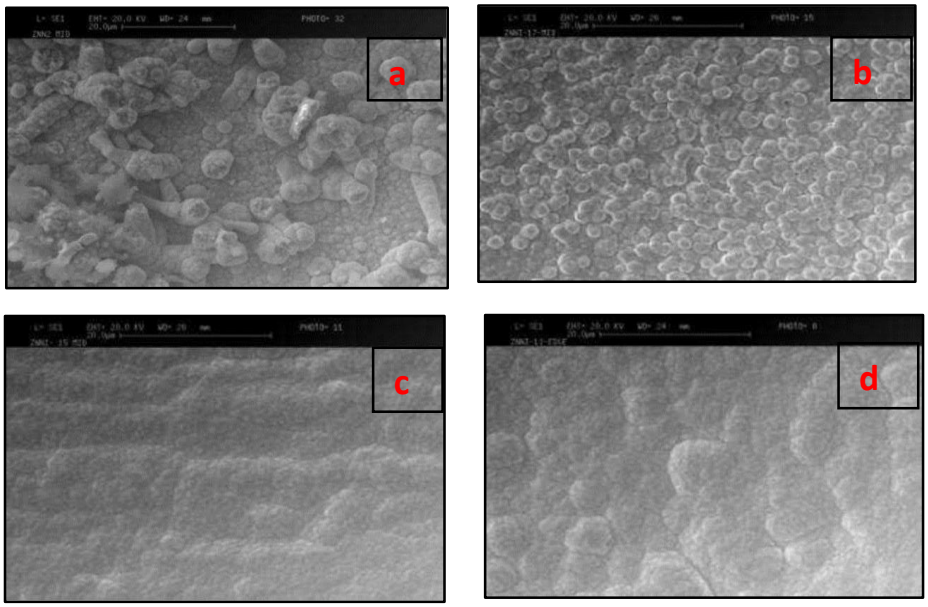
بَيَّنَت نتائِجُ تحاليل (SEM- EDX- XRD)، أنَّ طَبيعةَ التَّرسيبِ في الحَمَّامِ الكبريتي كانَت تَشَعُّبيَّةً وغَير مُتَجانِسة (Dendritic Growths) الشَّكل (a -7-3)، في حِين تَبايَنَت طبيعة البُنية المورفولوجيَّةِ للطَّبقاتِ المُرَسَّبةِ في الحَمَّامِ الكلوريديّ تِبعاً لنسبة النّيكل المُتَرَسِّب ولِدَرجاتِ الحرارة، كما يلي:

عِندَ (25°C – 7.5 wt.%Ni): احتوَت طَبَقةُ التَّرسيبِ على حُبيباتٍ عُقَدِيَّةٍ مُنتَظَمةُ الشَّكل؛ ومُنفَصلة فيما بينها. (Regularly Shaped Nodular Grains) والتي فَسَّرَت انخفاضُ مُقاومةِ التَّآكل.

كما أُعزِيَت خُشونةُ سَطحِ البُنية إلى احتوائها على النَّسيج الطَّوري؛ المُكوَّنِ من الطَّور γ النّاعِمِ الحُبيبات (Fine-Grain γ-Phase) والبلّوراتِ الخَشِنةِ للطّور η (Coarse η -Phase Crystals). الشَّكل (b-8-3)

عِندَ (30°C – 12 wt.%Ni): كانت البُنيةُ مُنتَظَمَة مُتراصَّة الحُبيباتِ (Homogeneously Compact) وهذه البُنيَة هي المَسؤولةُ عن مُقاوَمةِ التَّآكُلِ المُمتازة للطَّبَقة، إذ لا يُرَجَّحُ استِمرارُ التَّآكلِ فيها؛ بسهولةٍ، مُقارَنَةً بالبنيَةِ المَسامِيَّة. الشَّكل (c-7-3)

عِندَ (40°C – 13.4 wt.%Ni): احتوَت الطَّبقاتُ المُتَرَسِّبةُ على تَشقُّقاتٍ ميكرويَّةٍ (Micro Cracks) ناجِمَةٍ عن الإجهاداتِ الدَّاخِليَّةِ؛ والقساوَةِ المُفرِطَةِ (Stressed and Brittle) المُصاحِبَةِ لزيادةِ مُحتوى النّيكل فيها. الشَّكل (c-7-3). وبنية الطّبقاتِ مُكوَّنةً بالمُجمَل من الطَّور (γ) (grain size: 0.5-2 μm.). [130]



الشّكل (3-7): تأثير شروط الحوض في طبيعة البنية المترسّبة[130]

بنية دندريتية في الحوض الكبريتي (a)،

بنية حبيبيّة منتظمة في الحوض الكلوريدي (7.5% Ni) (b)

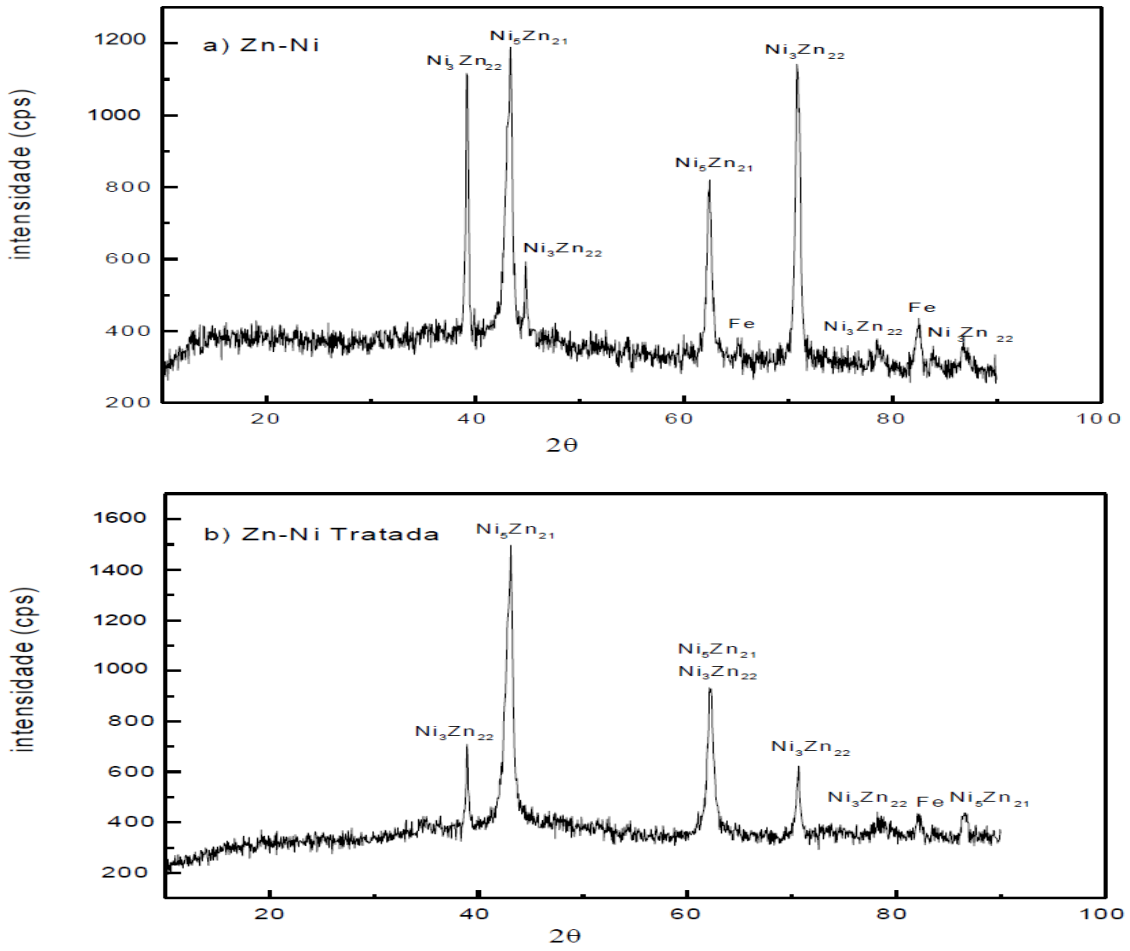
بنية حبيبيّة مُتَراصَّة في الحوض الكلوريدي (12% Ni) (c)

بنية مُتَشَقِّقة في الحوض الكلوريدي (12% Ni) (d)

22. بَحَثَ (Conceição A. M. Dutra, José W. J. Silva, Roberto Z. Nakazato - 2013) في مورفولوجيا طَبقةِ الطّلاء (Zn-Ni) وبَعضِ خَصائِصها الميكانيكيَّة. أُجرِيَت عَمَليَّات الطّلاء على صَفائِح من الفولاذ الكربوني (SAE 1010) بثخانة (t = 0.75 mm)، في مَحلولٍ كلوريديّ، بِدَرَجَةِ حرارة (25 °C) وبِكثافةِ تَيَّارِ تَرسيبٍ ($2\ A.dm^{-2}$). أُنجِزَت اختبارات الخشونة (R_a)، والقساوَةِ الميكرويَّةِ (HV)، وتحليلَيّ مورفولوجيا السَّطح (SEM- XRD) للعَيّنات المطليَّةِ بطبقة (Zn-Ni) المُعالَجَةِ وغَيرِ المُعالَجَةِ بالتَّحويل الكيميائي في محلولِ التَّثبيطِ الكروماتي (Chemical Chromate Conversion)، والذي يَعتَمِدُ على طِبَقةِ التَثبيط الرَّقيقَةِ والشَّفّافَةِ تَقريباً (Almost Transparent)؛ النّاتِجَةِ عَنِ انحلالِ مَعدِنِ الزّنك أو الطَّورِ الغَنيّ بهِ.

أَظهَرَت نِتائِجُ قياسِ القساوَةِ الميكرويَّةِ؛ قِيماً مُتقَارِبة للعيّناتِ المَطليَّةِ بالزّنك وغَيرِ المُعالَجَة(107 HV)؛ والعَيّناتِ المَطليَّةِ بالزّنك والمُعالَجَة (105 HV)، وقِيماً مُتَقارِبَة أيضاً للعَيّناتِ المَطليَّةِ بطبقةِ (Zn-Ni) وغَيرِ المُعالَجَة (237 HV)؛ والعَيّناتِ المَطليَّةِ بطبقةِ (Zn-Ni) المُعالَجَة (239 HV).

وأَظهَرَت نَتَائِجُ قِياسِ الخشونَةِ وِفقَ المِعيار (R_a) أنَّ خُشونَة المَعدِن الأساس (R_a = 1.6 µm) كانَت أدنى مِن خشونَةِ باقي العَيّناتِ، إذ بَلَغَ متوسّط ارتفاع الخُشونة للعَيّناتِ المَطليَّةِ بالزّنك وغير المُعالَجَة (R_a = 2.1 µm)؛ وللعَيّناتِ المُعالَجَة منها (R_a = 2.2 µm)؛ وللعَيّناتِ المَطليَّةِ بطبقةِ (Zn-Ni) وغير المُعالَجَة (R_a = 2.5 µm)؛ وللعَيّناتِ المُعالَجَة منها (R_a = 2.4 µm). كما أَشارَ البَحثُ إلى أنَّ البنية المورفولوجيَّةِ غَيرِ المُنتَظَمَةِ لِلطَبقاتِ المُترَسّبة سَبَبُها عَمَليَّةُ التَّخريش (Etching) الجاريةِ على سَطحِ المَعدنِ الأساس أثناء النَّقعِ في المَحلولِ الحَمضي (During the Acid Pickling). وأَظهَرَت نَتائِجُ تَحليل (XRD) احتواء الطّبقات المُرَسَّبةِ في الحَمَّامِ الكلوريديّ (Ni^{+2}/Zn^{+2} ratio = 0.5) على النَّسيج الطَّوري [$\gamma\ (Ni_5Zn_{21}) + \delta\ (Ni_3Zn_{22})$]، الشَّكل (3-8). وأنَّ المُعالَجَةِ الكيميائِيَّةِ بالكرومات هي المَسؤولَةُ عَنِ انخفاضِ كثافةِ الطّاقَةِ لِذُرى الطَّور $\delta\ (Ni_3Zn_{22})$؛ وذلك لِكونِ طَبَقة التَّثبيطِ تَنتُجُ عنِ انحلالِ الطَّورِ الأغنى بالزّنك؛ أي الطَّور (δ)، في حين لم تُلحَظ أَيَّ تَغَيُّراتٍ تُذكَر في قِيَمِ الكثافةِ لِذُرى الطَّور غمّا (γ). [27]



الشَّكل (3-8): أطياف انعراج أشعة (XRD) للطَّبقات المعالجة وغيرِ المُعَالَجةِ بالكرومات[27]

غير المعالجة: في الأعلى والمعالجة: في الأسفل

23. نَشَرَ (R. Rizwan, M. Mehmood, M. Imran, J. Ahmad, M. Aslam, J. Akhter - 2007) مَقالاً حول عَمليَّةِ تَرسيبِ طبقةِ (ZnNi) على النُّحاس، واهتَمَّ البَحثُ بدِراسَةِ تأثيرِ تَركيزِ أملاح كلوريد الزّنك ($ZnCl_2$) وكلوريد النّيكل ($NiCl_2$) على خُشونَةِ الطَّبقة، وقساوَتِها، وحَجمِ حُبيباتِها، وطَبيعةِ الأطوارِ المُتَشَكِّلَةِ فيها.

أجرِيَت عَمَليَّاتُ التَّرسيبِ عِندَ النّسبِ (50 – 100 – 200 g/l) لأملاحِ كلوريدِ الزّنك ومَثيلاتُها لأملاحِ كلوريدِ النّيكل وبالتَّبادُل فيما بينها. وبِدَرجةِ حرارة (45 ± 0.5 °C) وبكثافةِ تَيَّارٍ ($7A.dm^{-2}$) ومِن دونِ تَحريكٍ للمَحلولِ (No agitation).

لوحِظَ الانخفاضُ في حَجمِ الحُبيباتِ مِن (50 nm) إلى (20 nm) معَ انخفاضِ نِسبةِ النّيكل المُتَرَسِّب مِن (18 % Ni) إلى (5 % Ni). كما أنَّ لوحِظَ أَنَّ قَساوة الطَّبقاتِ تَتَعَلَّقُ بِتركيب الطَّبقة لأنَّ زيادَة القساوةَ الميكرويَّةِ مِن (150 KHN) إلى (450 KHN) كانَ مُتَوافِقاً مع زيادَةِ مُحتوى النّيكل في الطبقة.

أي أنَّ القساوة الميكرويّةُ تَزدادُ مَع زيادَةِ حَجمِ الحُبيباتِ، وهذه النَّتيجَةُ تَتَعارَضُ مع عَلاقَةِ (Hall - Pech) للُحبيباتِ الأصغَرِ مِن (50 nm). وأُعزِيَت العلاقةُ الطَّرديَّةُ بينَ القساوةِ الميكرويَّةِ وحَجمِ الحُبيباتِ إلى أنَّ حدوثَ الانزِلاقاتِ عندَ حُدودِ الحُبيبات هو النَّموذَجُ المُسيطِر في تَشوّهات السّبيكةِ النانوبللوريَّة. أكَّدَت نَتائِجُ (EDX - XRD) على تَشَكُّلِ الطَّور (γ) في جَميعِ الطّبقاتِ ذاتِ نِسبَةَ نيكل (12-18 % Ni)، في حِينِ احتَوت الطّبقاتِ ذاتِ نسبةِ نيكل (5-8 % Ni) على الطَّور (γ) والطَّور (η). لم يَظهَر الطَّور (δ) في العيّنات المُرَسَّبة في هذا البحث؛ مُقارَنةً بالعَديدِ مِن الأبحاث التي بَيَّنت وجوده. وفُسِّرَ غيابُهُ على ضوءِ عَدمِ احتواءِ المحلول على كلوريد الأمونيوم. [110]

24. دَرَسَ (VISALAKSHI RAVINDRAN, V.S. MURALIDHARAN - 2006) تأثير إضافة الألدهيد (مجموعةٌ من مُركَّباتِه) في خصائِصِ طبقات (Zn-Ni) المُرَسَّبةِ على صَفائِح مِن الفولاذ المُدَرفَل على البارِد، في حَمَّامٍ يَحتوي كبريتاتِ الزّنك والنّيكل وحَمّاماتٍ أُخرى تَضمُّ مُعَقَّداتٍ ألدهيديّةٍ مُختَلِفة، جَرت عمليَّاتُ التَّرسيبِ بكثافةِ تَيَّارِ ($1.5\ A.dm^{-2}$) وبدرجةِ حرارة ($50\ ^oC$) وبزمن (60 min) بَلَغَ مُتَوسِّطُ ثخاناتِ الطَّبقات (14 – 40 μm). جَرى مُعالَجة طبقاتِ الطّلاء بالتَّثبيط (Passivation)، بغمر العَيّنات في مَحلول التَّثبيط (200 g/l Na_2CrO_4 + 6 ml/l H_2SO_4) بِدرجة حرارة ($30\ ^oC$) ولمدَّةِ (30 min).

كانَت طَبقات (Zn-Ni) المُرَسَّبةِ في الحَمَّاماتِ المُحتَوِيَةِ على الألدهيدات أكثَر نُعومةً وتَجانُساً وخاليَةً أيضاً مِنَ المَسامِيةِ. كما أَظهرَ وجود الألدهيد تَحَسُّناً مَلحوظاً في مُقاوَمةِ التَّآكل؛ مِن خِلالِ تأخيرِهِ لزمن ظُهورِ الصَّدأ الأبيضِ وكذلك الصَّدأ الأحمر في اختبار الضّبابِ الملحي. كما أنَّه خَفَّضَ تَيَّارَ التَّآكُلِ (i_{Corr})، وأزاحَ كمونَ التَّآكُلِ (E_{Corr}) ليصبحَ أكثر إيجابيَّةً، وقَلَّلَ مِن مُعَدَّلاتِ التَّآكُل، في مَحلول (0.6 [M] NaCl). [144]

الفصلُ الرَّابِع

العَيِّناتُ والاختِبَارات

Samples (Specimens) and Tests

تَمهيد:

يُقَدِّمُ هذا الفَصلُ؛ عَرضاً للموادِ والتَّجهيزاتِ والبرمجِيَّاتِ المُستَخدَمَةِ في البحث:

1. العَيِّناتُ التي أُجرِيت عليها عَمليّاتُ الطِّلاءِ الكهروكيميائي. أبعادُها، وعَدَدُها، وتَرميزُها.
2. الموادُ الكيميائِيَّةُ المُستَخدَمةُ في عَمَليَّاتِ الطِّلاءِ الكهروكيميائي.
3. خَلِيَّةُ الطِّلاءِ الكهروكيميائي والتَّجهيزاتُ الخاصَّةُ بِها.
4. أجهزَةُ الاختبارِ المُستَخدَمَةِ في تَحديدِ الخَصائِصِ الميكانيكيَّةِ والكهروكيميائِيَّة.
5. التَّقنيّات المُستَخدَمَةِ في مُعالَجةِ البيانات.

1.4 العَيِّنات:

نُفِّذَت عَمليَّاتُ الطِّلاءِ على عَيِّناتٍ صَفائِحِيَّةٍ مِنَ الفولاذِ الهيبويوتكتويدي (Hypoeutectoid steel) المُتَوَسِّطِ نِسبةِ الكَربون (AISI: 1045, DIN: CK45). [154]

والتي جَرى قَصُّها بِتَقَنيَّةِ (Water Jet)، بالآلَةِ (BHDT-Austria)، المُزَوَّدَةِ بِمضَخَّةٍ هيدروليكيَّةٍ استطاعَتُها (55 HP)، لبلوغِ ضَغطِ ماءٍ مُرتَفِع (3000 bar) يُنفَثُ مِن رأسٍ حاقِنٍ قُطرُه (1 mm).

وأجرِيَت عمليَّاتُ الطِّلاءِ على ثلاثةِ نَماذِجَ من العيّنات ذاتِ الأبعادِ الآتية:

أبعاد عيّنات النَّموذَج (A): (40×20×1.5 mm).

أبعاد عيّنات النَّموذَج (B): (50×10×1.5 mm).

أبعاد عيّنات النَّموذَج (C): (100×50×1.5 mm).

- خُصِّصَت عَيِّناتُ النَّموذَج (A) للمصفوفة الابتدائِيَّة (مصفوفةُ التَّجارب L_{27}) والتي خَضَعت لاختِباراتِ الثَّخانَةِ، والخُشونَةِ، والقَساوَةِ الميكرَوِيَّةِ، والتَّآكُلُ الكهروكيميائي بالاستقطاب الدّيناميكي.
- وخُصِّصَت عَيِّناتُ النَّموذَج (B) للمصفوفة النِّهائِيَّة (مصفوفةُ التَّجارب L_{36}) ومصفوفة التَّثبيط (L_{16}) والتي خَضَعت لاختِباراتِ الثَّخانَةِ، والخُشونَةِ، والقَساوَةِ الميكرَوِيَّةِ، والتَّآكُلُ الكهروكيميائي بالاستقطاب الدّيناميكي.
- في حينِ خُصِّصَت عَيِّناتُ النَّموذَج (C) للمصفوفة الابتدائِيَّة (مصفوفةُ التَّجارب L_{27}) وللمصفوفةِ النِّهائِيَّة (مصفوفةُ التَّجارب L_{36}) والتي خَضَعت لاختِباراتِ الثَّخانَةِ، والخُشونَةِ، والقَساوَةِ الميكرَوِيَّةِ، والتّماسُك.

يبيّنُ الجدول (4-1) توزيعُ العَيِّناتِ وعَدَدُها على مَصفوفاتِ التَّجارب.

الجدول (4-1) توزيعُ العَيِّناتِ وعَدَدُها في مَصفوفاتِ التَّجارب

	المصفوفة الابتدائِيَّة L_{27}		المصفوفة النِّهائِيَّة L_{36}		مصفوفة التَّثبيط L_{16}
نوعُ النَّموذَج	A (40×20 mm)	C (100×50 mm)	B (50×10 mm)	C (100×50 mm)	B (50×10 mm)
عَدَدُ العَيِّنات حسب النَّموذَج	27	27	36	36	16
عَدَدُ العَيِّنات حسب المصفوفة	54		72		16
العَدَدُ الإجماليُّ للعَيِّنات	142				

2.4المواد الكيميائِيَّةِ:

1.2.4 مواد تَحضير السَّطوح للطِّلاء:

1. التِّنَر (Thinner) مُذِيباً عُضويّاً للتَّنظيفِ الأوّلي؛ لطَبقاتِ الدَّهونِ، والزّيوتِ، والشُّحومِ، العالقةِ على سطحِ المَعدِن الأساس (CK45).
2. المحلولُ القُلوي للتَّنظيف العميق؛ لطَبقاتِ الدَّهونِ، والزُّيوت والشُّحومِ، المُتَبَقِّية عَن التَّنظيفِ الأوّلي.

25 [g/l] NaOH + 25 [g/l] Na_2CO_3 + 50 [g/l] Na_3PO_4

3. المَحلول الحمضي (حمض كلور الماء المُمَدَّد HCl) لإزالةِ الأكاسيدِ الموضِعِيَّةِ النُّقَطِيّة.

(S.G 1.18) Hydrochloric Acid

2.2.4 مُرَكَّباتِ المَحلول الكهرليتي:

1. مِلح كلوريد الزّنك: $ZnCl_2.6H_2O$
2. مِلح كلوريد النّيكل: $NiCl_2.6H_2O$
3. كلوريد الأمونيوم: NH_4Cl لتَحسين موصليَّةِ المَحلولِ الكهرليتي. [1]
4. حَمض البوريك: H_3BO_3 لتَأمين استقرار (Buffer) درجة حموضة المَحلول (PH)، [102] وللمُساهَمَةِ في تنعيمِ الحُبيباتِ وتَحسينِ اللَّمَعِيَّة. [83]

3.2.4 مُرَكَّباتِ مَحلول التَّثبيط:

5. بيكرومات البوتاسيوم: $K_2Cr_2O_7$ ([g/l] 50-100-150-200). وبأربع أزمنة غمر ([s] 5-10-15-20)
6. حَمض الكبريت: H_2SO_4 (8 ml/l). [144 ;69]

3.4خَلِيَّةُ الطِّلاءِ الكهروكيميائي والتَّجهيزاتُ الخاصَّةُ بِها:

1. مصعَدَين (Anodes) من الفولاذ المقاوم للصّدأ (Stainless steel -316).
2. مهبَطٌ (Cathode) من الفولاذ CK45 المُراد طلاؤه.
3. حوضُ الطّلاءِ (Bath)، مَصنوعٌ من الـ (Polypropylene: PP) سعته (20 L)، يَتَضمَّنُ المَحلولَ الكهرليتي السَّابِقُ ذِكرُه.
4. مقياسُ درجةِ الحموضةِ (PH) من شركة (HANNA PH 211). مُزَوَّد بِمِسبارٍ حرارَيّ. جَرى مُعايَرَةُ الجِهاز باستِخدامِ ثلاثةِ أوساطٍ عِياريَّة ذات القِيَم الآتية للأُسّ الهيدروجيني: ([PH] 2-7-11).
5. منبعُ الطّاقة الكهربائية (Power supply)، مِن شَرِكَةِ (ZHAOXING: RXN-30 10 D) مهمّتهُ تزويدُ أقطابِ الخليَّةِ بتيارٍ مُستَمرٍّ مُتَحَكّمٍ بهِ ضِمنَ المجال (0.01 -10 A. DC)، وبفرقِ جهدٍ ضِمنَ المجال (0.01-30 V. DC).
6. لوحةُ التحكّمِ الكهربائي بِكُلٍّ من:

- زمنِ العمليّة.
- دارةِ تسخينِ الحوضِ (المكوّنةِ من المزدوجةِ الحراريةِ Thermocable-K مع وحدةِ التحكّمِ بدرجةِ الحرارةِ، وسخّانينِ من البورسلان)
- دارةِ تبريدهِ (المكوّنةِ من أنبوبِ تبريدٍ بدارةٍ مغلقةٍ مغمورةٍ في قَعرِ الحوض، ومتّصلةٍ عبر المضخّةِ بخزّانِ ماءِ التبريدِ الموجودِ أسفلَ طاولةِ العمل).

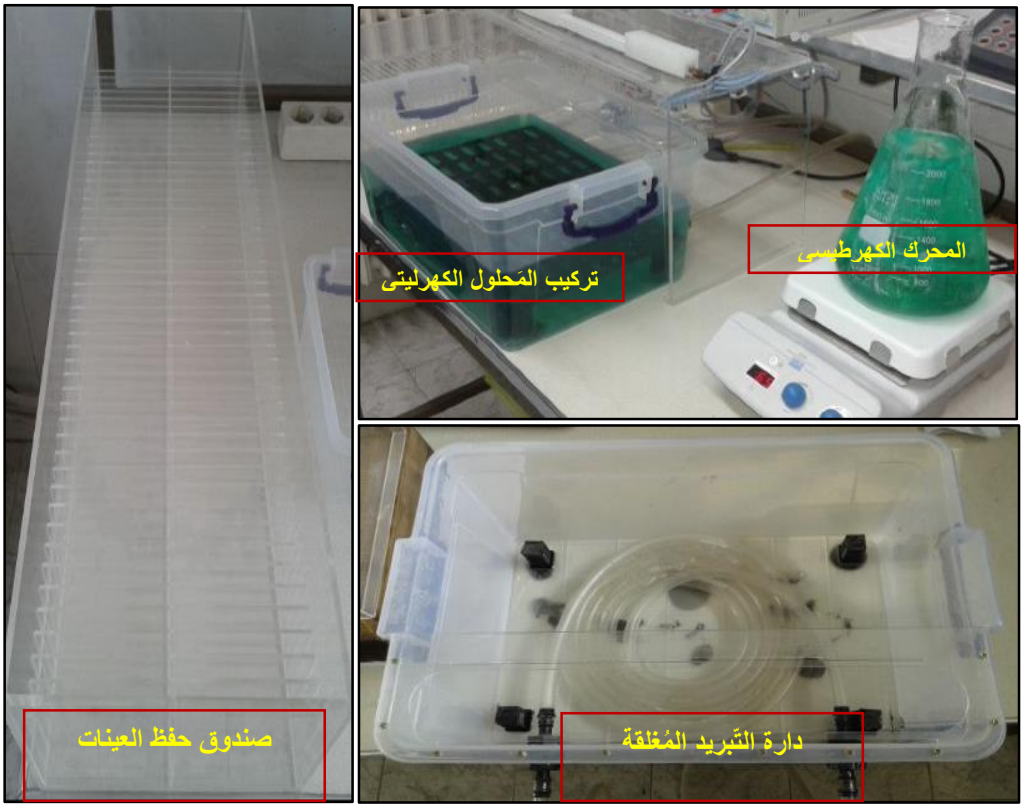
7. أحواضُ تحضيرِ السّطوحِ قبلَ الطّلاءِ، مشتملةً على مُحِلّاتٍ عضويةٍ (تنر) ومحلولٍ قلوي، وآخَر حمضي وماءٍ مقطّر.
8. ميزانين رقميَّين: الأوّل: (m_{min} = 0.01 [g] , m_{max} =500 [g]) لتحديدِ كتلة الأملاح عندَ تَركِيبِ المَحلولِ الكهرليتي. الشَّكل (a-4-1). والثَّاني: (m_{min} = 0.0001 [g] , m_{max} =200 [g]) لحساب فَرقِ وزنِ المحلول المُحِلّ لطَبقة الطِّلاء، قبلَ تَنفيذ اختبار الامتصاص الذّري (AAS). الشَّكل (b-4-1).

9. مُحَرِّضٌ كهرطيسيٌّ (Magnetic Stirrer)، من شركة (VELP Scientifica) لتحريك (Agitation) شوارد المحلول، مَجالُ عَمَلِهِ (0 – 1500 rpm). وقد أجرِيَت عَمليَّاتُ التَّرسيبِ بسرعةِ (600 rpm).



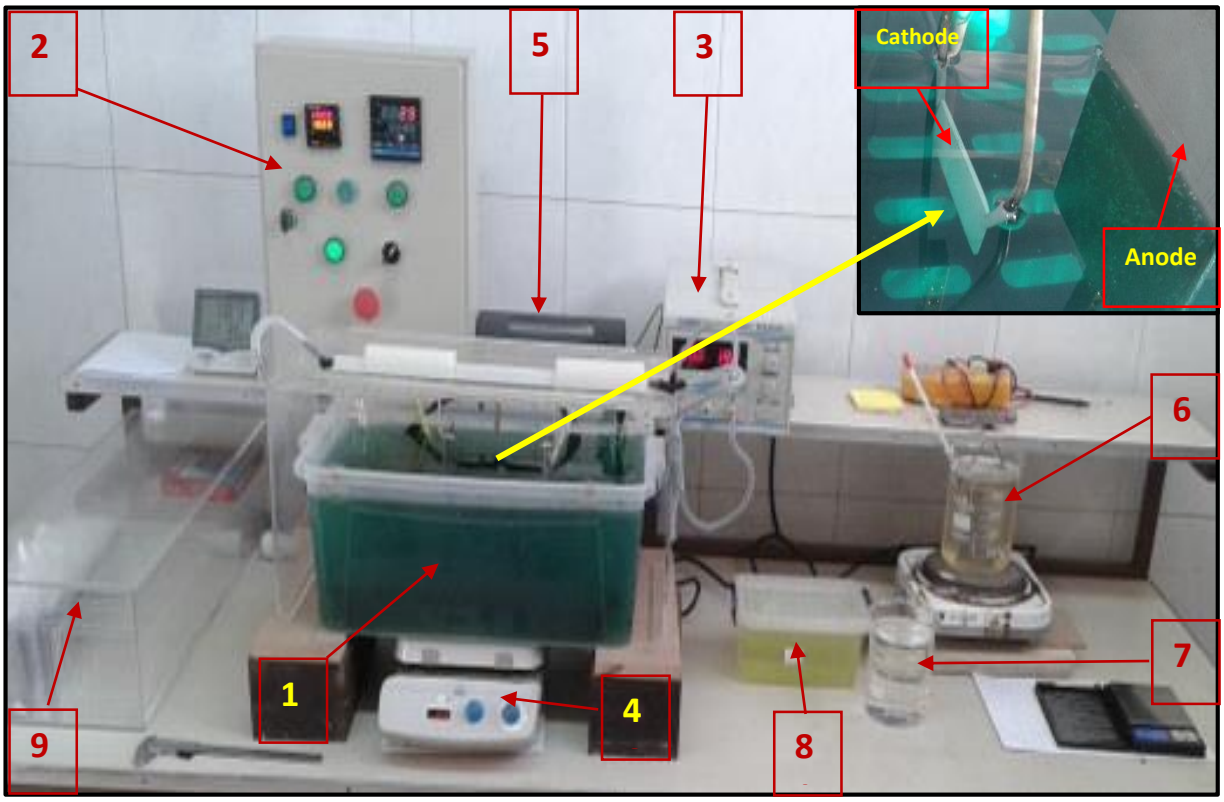
الشَّكل (4-1): الموازين المستخدمة: ميزان (a) بدقة (0.01 g) ، وميزان (b) بدقة (0.0001 g)

يَعرض الشَّكل (4-2) مرحلة مزج المُركَّبات الكيميائيَّة باستخدام المُحرِّك الكهرطيسي في أثناء تركيب المحلول، مع توضيح مكان أنبوب دارة التَّبريد المُغلَقة والموجودة في أسفل حوض الطّلاء، إضافةً إلى صندوق حِفظ العيّنات المطليَّة.



الشَّكل (4-2): دارة التَّبريد وصندوق حفظ العيّنات

ويَعرُضُ الشَّكل (4-3) أجزاء خليَةِ الطّلاء الآتية:



الشَّكل (4-3): خَلِيَّةُ الطِّلاء الكهروكيميائي وتَجهيزاتُها.

1. حَوضُ الطِّلاء (Bath) مُتَضَمِّناً:

المَحلول الكهرليتي (Electrolyte)، القُطبَين (Anode, Cathode)، سخَّانَين (Heaters)، مِسبارُ الحُموضة (probe)، ميزانُ دَرَجةِ الحرارَة (Thermostat)، وفي قَعرِ الحَوضِ أنبوبُ دارَةِ التَّبريد، والمغنطيسُ المَعزول.

2. وحدة التَّحكّم (Control Unit) مُتَضَمِّنَةً: مؤقِّت زَمَني، ووحدة التَّحكّم بدَرجة حرارة.
3. وِحدة التَّغذيَة بالتَّيَّارِ المُستَمر. (Power Supply)
4. المُحَرِّكُ الكهرطيسي. (Magnetic Stirrer)
5. جهاز قياس الحموضة (الأسّ الهيدروجيني PH).
6. المحلول القلوي مع المُسَخِّن. (Alkaline Solution)
7. ماء مُقَطَّر. (Water Deionized)
8. المحلول الحمضي. (Acid Solution)
9. صندوقُ حِفظِ العَيّناتِ المَطليَّة. (Box)

تَسلسل مراحِل إعداد العَيّنات للطِّلاء :

1. إزالة الدّهون والزّيوت بنَقع العيّنات في التّنر كَمُذيبٍ عضويٍّ لِعدَّةِ ساعات.
2. إزالة الشّحوم والزّيوت المستعصية والمتبقّية على العيّنات، بالنَّقع عند درجة حرارة ($T = 80\ ^oC$) ولمدّة (15 min) في المحلول القلوي المَذكور سابِقاً.
3. الغسل بالماء المقطّر.
4. إزالة نقاط الصَّدأ الدّقيقة، وتنشيط السّطح كيميائيّاً بالغَمر عند درجة حرارة الغرفة لمدّة (20 S) في الحَمض المَذكور (HCl).
5. نَقْل العيّنة المُعَدّة للطّلاء مباشرةً (لتجنّب حدوث عمليّات الأكسدة الموضعيّة) إلى حوض الطّلاء، وتشغيل وحدة التّغذية عن طريق وحدة التّحكّم وبدء عمليّة الطّلاء بصورةٍ آليّة وِفقاً لِدرجة الحرارة والزّمن الموافِق لشروط العيّنة المُحَدَّدةِ في مصفوفة التَّجارب.

اختبار التَّماسُك (Pull-off Adhesion Test):

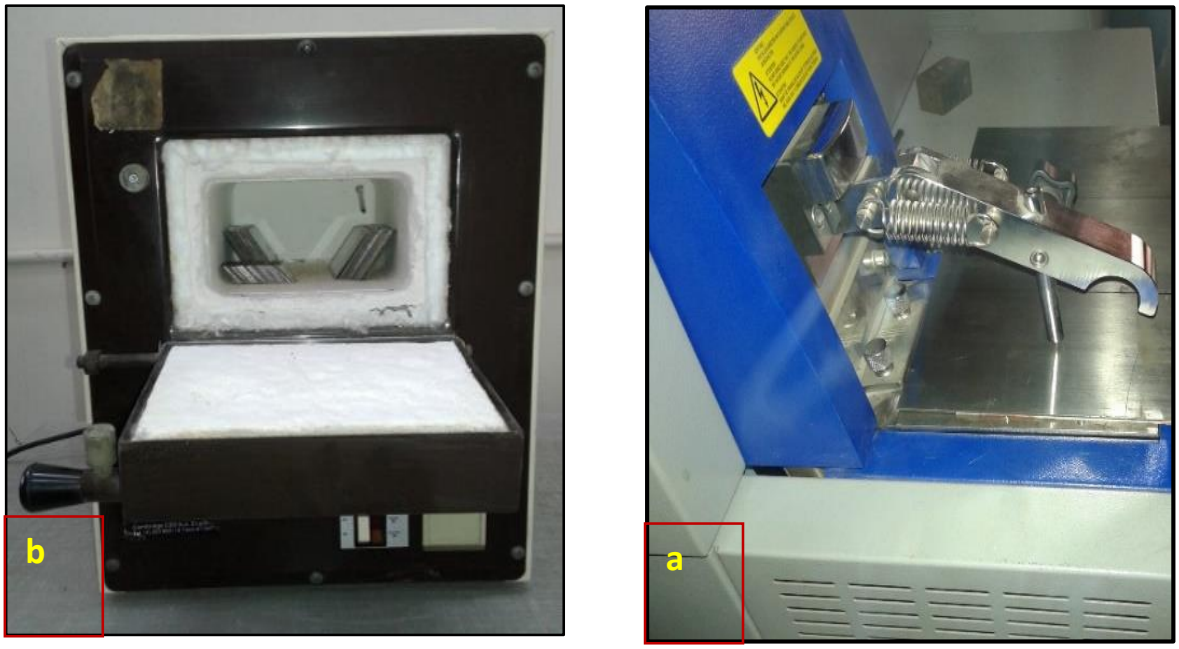
اعتُمِدَت المواصَفة (ASTM: D4541) في اختبار التَّماسُك، في تَحديدِ قيمَةِ الإجهاد اللازِم لانفصالِ طَبَقةِ الطِّلاء؛ التي يَجري تَثبيتُها مع قِطعَةٍ مِنَ الفولاذ (ويمكن أن تكون من الألمنيوم) تُدعى بالنَّازِع (Dolly)، ولِهذا الأخير؛ تَصامِيمُ مُتَنوّعة وأقطارٌ مُختَلِفة. نَصَّت المواصَفةُ على ضرورةِ استِخدامِ لاصِقٍ مُناسِبٍ مِن مُركّباتِ الإيبوكسي المُضاعَف [90]، واستُخدِمَ في هذه الدّراسة لاصقٌ من مركّبات الإيبوكسي (**MEGABOND**- 2 Epoxy Component - Germany) متانته تحت تأثير أحمال الشَّد (30 MPa). ومِن بينِ التَّصاميم المُتاحَةِ لنازِع العَيّنات (Dolly)؛ التَّصميم الأسطواني المَقطع بِمساحة ($3.14\ Cm^2$) أي بِقُطر (2 Cm) المُبيَّنِ بالشَّكل (4-4). ولتامين تثبيتِ الصَّفيحةِ المَطليَّة، جَرى تَصنيعُ ماسِكٍ للعَيّنات وِفقَ التَّصميم المُبيَّنِ في الشَّكل (4-4). كما يُظهِرُ الشَّكل نَفسُه؛ القِطَع الأسطوانيَّة المَقطع؛ والمُستَخدَمة (كَوَزنٍ ضاغِط Weight) في أثناءِ تَماسُكِ النَّازِع (Dolly) مع الطَّبقةِ لمدّة لا تَقِلُّ عَن (24 h)، أي في مَرحَلةِ إعداد العيّناتِ لاختبارِ التَّماسُك. طبقاً لشروط مواصفة اختبار التَّماسك (ASTM D 4541-09) [11; 13; 53]



الشَّكل (4-4): العناصر الأساسيّة في اختبار التَّماسُك (ماسك العيّنات والكتلة الضّاغطة مع النَّازع)

4.4أجهزَةُ الاختبارِ المُستَخدَمَةِ في تَحديدِ الخَصائِصِ الميكانيكيَّةِ والكهروكيميائِيَّة

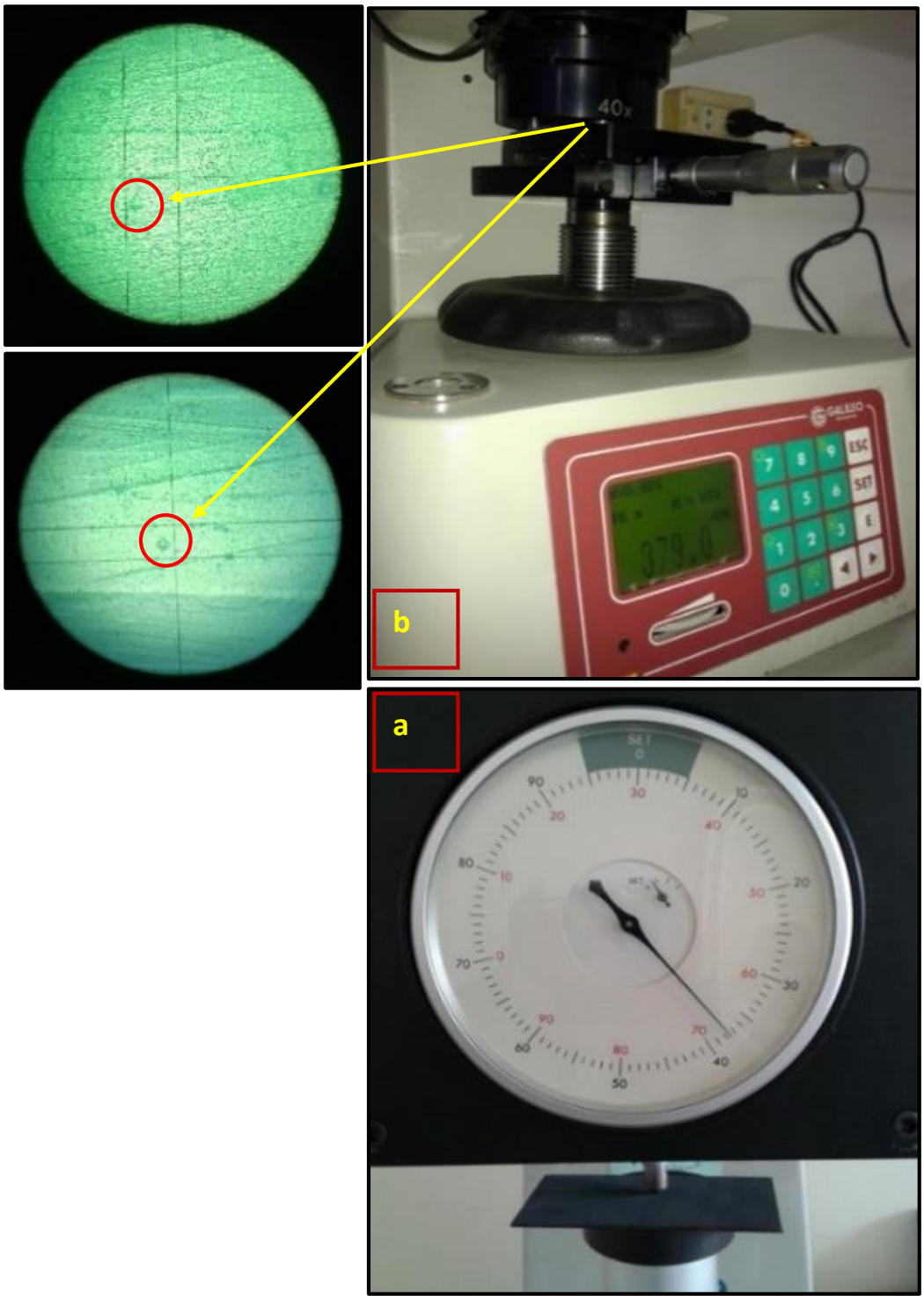
1. مِطياف العناصِرِ الكيميائِيَّة (Spectrometer) لِتَحديدِ النِّسبِ المئويَّةِ للعناصِرِ الكيميائِيَّةِ في المَعدِنِ الأساس (CK45). الشَّكل (4-5).
2. فرن المُعَالَجَةِ الحراريّة مِن شِرِكة (Eurotech- PHILIP HARRIS)، دَرَجَة حرارةِ تَسخينه العُظمى (1100 ^{o}C). لتخفيض قساوة الفولاذ من (48 HRC) إلى (44 HRC) و(38 HRC). [127] الشَّكل (4-5)
3. جِهاز صَقل العَيِّنات (Polisher) مِن شِرِكة (Eurotech)، لإعدادِ سَطحِ العَيِّنات للطِّلاء معَ السِلسِلَةِ الآتِيَةِ مِن أوراقِ الصَّنفَرة (SiC): P120- P240- P360- P400- P500- P600- P800- P2000- P2500



الشَّكل (4-5): مِطياف تحليل العناصر الكيميائِيَّة (a)، وفرن التَّقسية (b)

4. جِهاز قَساوة روكويل (Rockwell) مِن شِرِكة (Eurotech)، للمَعدِن الأساس (HRC). الشَّكل (4-6)
5. جِهاز قِياس فيكِرز (Vickers) لِقياسِ القَساوَةِ الميكرويَّة (Micro Hardness: HV) لِطَبقاتِ الطِّلاء. مِن شَرِكَةِ (GALILEO) المُطابِق للمواصفتَين (ISO 6507, ASTM E384). [40 ;15] الشَّكل (4-6). مَجالُ قِيَمِ القَساوَة لهُ ($HV_{0.01}$ to HV_1). والجِهاز مُزوَّد بالأحمال (الأوزان) الآتية:

10	/ **25**	/50	/ 100	/ 200	/ 300	/ 500	/ 1000	**[gf]**
0.09807	/**0,2452**	/0.4903	/ 0.9807	/1.961	/ 2.942	/ 4.903	/ 9.807	**[N]**



الشَّكل (4-6): جهاز قساوة روكويل (a)، وجهاز فيكرز للقساوة الميكرويّة (b)

6. جِهاز الشَّد العُمومي (Tension test) استُخدِمَ في اختبار تَماسُكِ الطَّبقات (Pull-Off Adhesion).

7. جهاز قياسِ ثَخانَةِ طبقةِ الطّلاء (Mini Test 2100: Microprocessor Coating Thickness) من شركة (Elektro Physik) بالأمواج الكهرطيسيّة. أجرِيَت عَمَليَّةُ المُعايَرة قَبل البدءِ بِقراءَةِ قيَمِ الثَّخانَة. واعتَمَدَت

المُعايَرة على العَيِّنةِ القِياسِيَّةِ (العِيارِيَّةِ) المُرفَقة مع الجِهاز، وذلك بَعد اختيار المِجَسّ (الحَسَّاس) المُخَصَّصِ لِلطَّبقاتِ المَعدِنيَّة (Metallic Coating Probe). الشَّكل (4-7).



الشَّكل (4-7): جِهاز قياس ثخانة الطّبقاتِ الرَّقيقة.

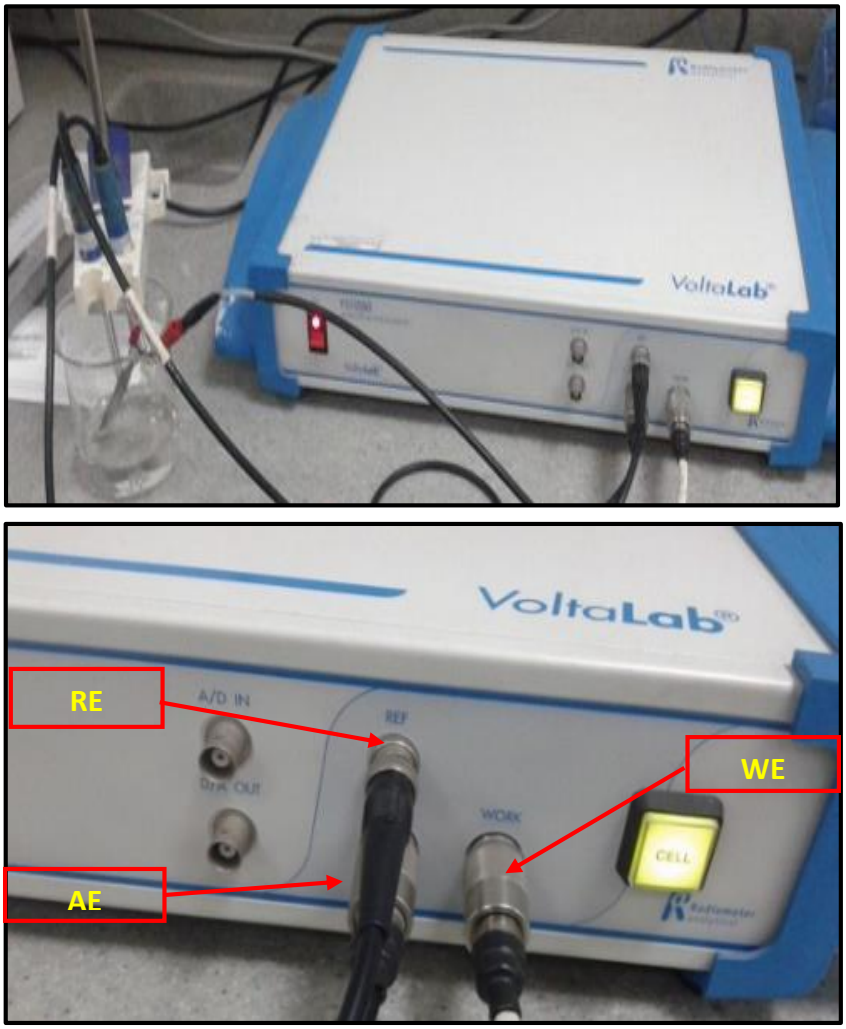
8. جهاز قياس الخشونة (Portable Surface Roughness Tester TR200) من شركة (Elektro Physik). تَتَبَعُ حَساسِيَّةُ الجِهازِ إلى نوعِ المِعيارِ المُحَدَّدِ، وحَساسِيَّتُهُ فيما يَخُصُّ مِعيار متوسِّطِ ارتفاعِ خشونةِ سطحِ طبقةِ الطّلاءِ (R_a)، هي (Ra_{min} = 10 [nm])، وتَجري عَمَليَّةُ المَسحِ على خَطٍّ مستَقيمٍ طولهُ (0.8 mm) . أُجرِيَت عَمَليَّةُ المُعايَرة قَبل البدءِ بِقراءَةِ قيَمِ الخُشونَة. اعتماداً على العَيِّنةِ القِياسِيَّةِ (العِيارِيَّةِ) المُرفَقة مع الجِهاز، وذلك بَعد ضَبطِ الجِهازِ على مِعيارِ الخُشونةِ (R_a). ويختَلفُ مجال قياس الجهاز باختلاف المعيار المُحَدّد، ومجالُ قياسهِ وفقاً للمعيارِ (R_a) هو (Rang R_a: 0.01 - 40 µm). الشَّكل (4-8).



الشَّكل (4-8): جِهاز قياس خُشونةِ سَطحِ الطّبقاتِ الرَّقيقة.

9. جهاز اختبار التآكل الكهروكيميائي بالاستقطاب الديناميكي (Potentiodynamic Polarization) من شركة (VoltaLab- PST050). استُخدِمَ مَسرى (قطب) كلوريد الفضّة (Ag/AgCl) كمَسرى مساعد

(**AE**: Auxiliary Electrode)، ومَسرى البلاتين (Pt) كمَسرى مَرجِعي (**RE**: Reference Electrode). وبِمُعدَّل مسحٍ للكُمون (5 mV/S). وأُجرِيَ الاختبارُ على سطحٍ مساحته (1 Cm^2) من العيّنة المُمَثِّلَةِ للمَسرى العامِل (**WE**: Work Electrode)، في وسطٍ من حمضِ الكبريتِ (0.01 [M] H_2SO_4) للمصفوفة الابتدائِيَّة (L_{27}). وفي وَسَطٍ آخَر مِن مِلحِ كلورِيد الصوديوم (0.01 [M] NaCl) للمصفوفَةِ النِّهائِيَّة (L_{27})، ومصفوفةِ التَّثبيط (L_{16}) لتحديد معدّلات تآكل طبقة (Zn-Ni) في البيئات التي تَتَعرّضُ للأمطار الحامضيّةِ، وفي المناطق الصّناعيّة (جوّ المعامل والمصانِع). الشَّكل (4-9). [17; 18]



الشَّكل (4-9): جِهاز الاستقطاب الدّيناميكي للكمون.

10. مِطياف الامتصاص الذَّرّي (AAS: Atomic Absorption Spectrophotometer / PERKIN-ELMER)، لِتَحديدِ نِسبِ (Zn and Ni) المُتَرَسِّبَة في طَبقاتِ الطِّلاء، ولتَحديدِ التَّراكيزِ الكيميائِيَّةِ في المَحلولِ الكهرليتي والتَّحَقُّقِ مِنها. [16] الشَّكل (4-10).



الشَّكل (4-10): جِهاز الامتصاص الذَّرّي AAS (في الأعلى). مع الرؤوس العياريَّة Lamps (في الأسفل)

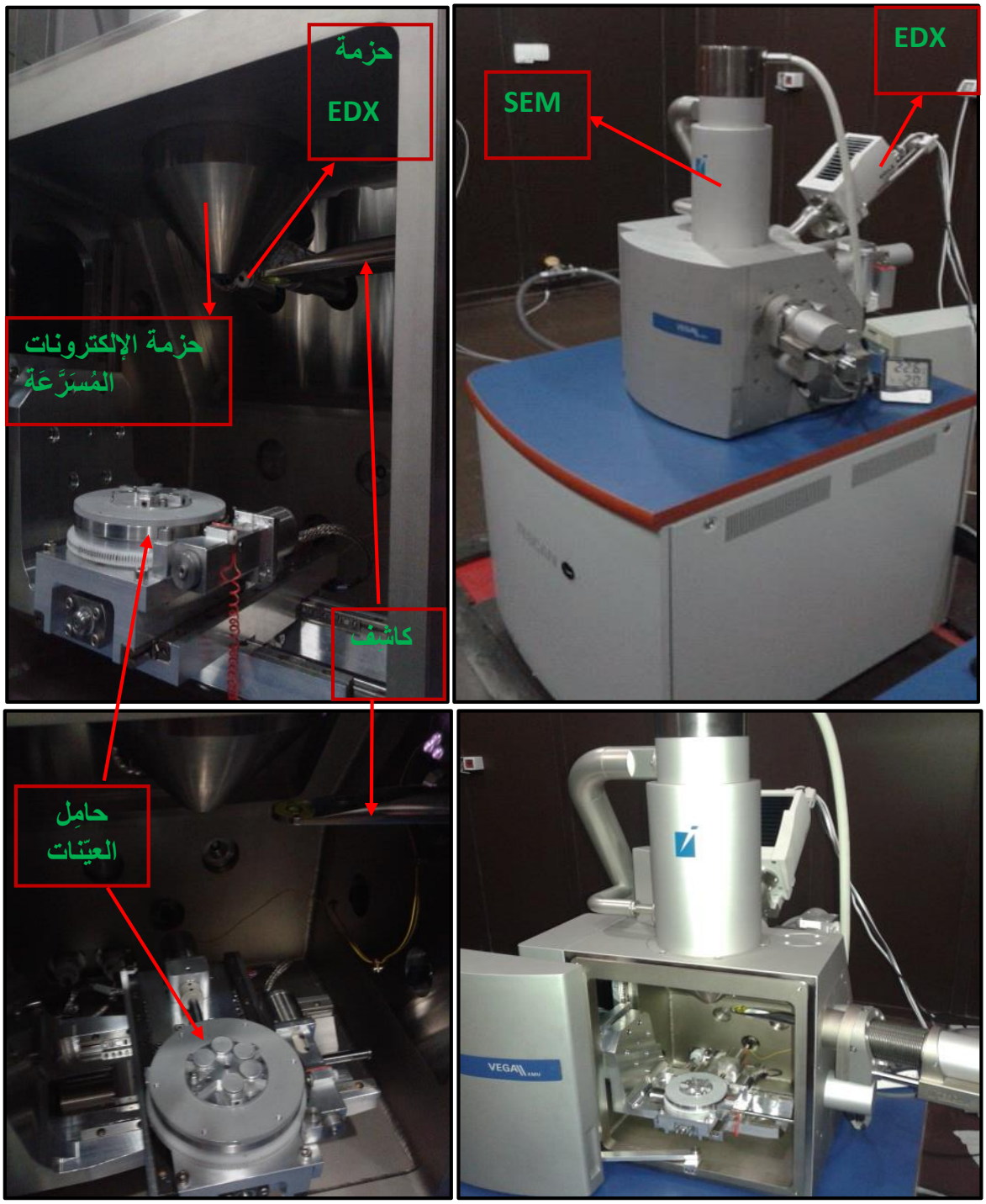
11. مِطياف حيود الأشِعَّةِ السِّينيَّة (X-Ray Diffraction) (أشعَّةُ رونتِجن Roentgen)، استُخدِمَ لِتَحديدِ طَبيعَةِ الأطوارِ المُتَرَسِّبة في الطَّبقة ولمَعرِفَةِ نِسبَةِ التَّبَلور، وتَحديدِ حَجمِ الحُبيبات (Grain Size) اعتِماداً على قانونَيّ براغ (Bragg) وشِرَر (Scherrer). الشَّكل (4-11). [80]



الشَّكل (4-11): جهاز حيود أشعّة رونتنجن (XDR)

12. المِجهَر الإلكتروني الماسِح (SEM: Scanning Electron Microscope) مِن شَرِكَةِ (TESCAN-VEGA) الأمريكيّة. استُخدِمَ في تَحلِيلِ مورفولوجيا السَّطحِ لِطبقاتِ الطِّلاء. الشَّكل (4-12).

13. مِطيافِ تَشَتُّتِ الطَّاقَةِ بالأَشِعَّةِ السِّينيَّة (EDX: Energy Dispersive X-Ray)، استُخدِمَ في تَحديدِ نِسَبِ العَناصِرِ الكيميائِيَّةِ في طَبَقَاتِ الطِّلاء. الشَّكل (4-12). [65]



الشَّكل (4-12): جِهازَي (SEM) و (EDX)

5.4 طَريقَةُ مُعالَجةِ البيانات:

انتَهَجَت هذه الأُطروحَة؛ تَقَنيَّة جينيتشي تاغوتشي (G. Taguchi) في تَصميمِ التَّجارُب (DOE)، والتي تُحَدِّدُ بِدَورِها العَدَدَ المُناسِبَ من العَيِّنات التي سَيَجري طِلاؤها واختِبارُها؛ تِبعاً لِعَدَد العَوامِل (Parameters) المَدروسَةِ وعَدَدِ المستَوياتِ (Levels) لكلِّ عامل (لكلِّ مُتَغَيِّر). وجَرت عمليَّاتُ التَّصميم (تَصميمُ التَّجارب) في بيئَةِ (Minitab-17) وبيئَةِ (Statgraphics-17). وبَعدَ تَنفيذِ التَّجارُبِ (المُحَدَّدَةِ من البرنامج) وتَحصيلِ بياناتِ جَميعِ الاختبارات، جَرى تَحليلُها (تَحليلُ البيانات) بالأدواتِ الإحصائِيَّةِ الآتية:

I. نِسبَةُ الإشارةِ إلى الضَّجيج (S/N Ratio): والتي اقتَرَحَها الدّكتور (Taguchi) لتَحديدِ دَرَجةِ أَهَمِّيَّة العَوامِل وتَرتيبِها تِبعاً لدَرَجَةِ تأثيرِها في قيمةِ الاستِجابَة (Response)، ويُقصَدُ بالاستِجابَةِ؛ الخَاصِّيَّةُ المَدروسَة (كالثَّخانة أو الخُشونةِ أو التَّماسُكِ ...)، في حِين يُقصَدُ بالرُّتبَة (Rank) قوَّةُ التَّأثير، إذ يقوم برنامج (Minitab) بإعطاء رقَمٍ –لكلِّ عامل– يَدُلُّ على دَرَجَةِ تأثيره (رُتبَتِه) على أن يبدأ العامِل الأشَدُ تأثيراً بالرُّتبَة رَقم (1). [6]

II. النَّموذَج الخَطّي العام في تَحليلُ التَّبايُن (ANOVA: General Linear Model): لِتَحديدِ نِسبَةِ مُساهَمَةِ (Contribution) كُلِّ عامِلٍ في قيمةِ الاستِجابة. وتَحديدِ المؤشّر الإحصائي (P-Value) عِندَ فَترَةِ ثِقة (95% Confidence) لكُلِّ عامِلٍ. [143]

III. تَحليلُ الانحِدارِ المُتَعَدِّد (MRA: Multiple Regression Analysis): لتَحديد النَّموذَج الرّياضي (Model) لكلِّ خاصِّيَّةٍ من الخَصائِصِ المَدروسَة بتابِعِيَّةِ العوامِل المؤثِّرة.

نسبة الإشارة إلى الضجيج في نهج تاغوتشي:

يُشير مصطلح تصميم التّجارب (DOE: Design Of Experiments)، إلى مجموعة الطّرائق المُستخدَمة لتحديد التّجارب التي يتعين القيام بها بطريقة فعّالة. وهو أحد أكثر الأساليب شموليةً في تطوير المُنتَج وعمليّة الإنتاج، لكونه نهجٌ إحصائيٌّ يهدفُ إلى توفير معرفةٍ تنبؤيَّةٍ لعمليّةٍ معقَّدةٍ مُتَعدِّدة المتغيرات، بأقل عدد ممكنٍ من التّجارب. [91 ;79]

يُعَدُّ الدكتور الياباني جينيتشي تاغوتشي (G. Taguchi) مُؤسِّسُ إحدى أَهمّ طرائق تصميم التّجارب والمُسمّاة باسمه، والتي قَدّم فيها مجموعةً من الإنجازات، كان أبرزها:

- دالة الخسارة التّربيعيّة (Quadratic Loss Function).
- تعزيز مفهوم التّصميم المتين (Robust Design) بتقليل التّباين في الاستجابة.
- المصفوفة المُتعامدة (Orthogonal Array: OA).
- نسبة الإشارة إلى الضّجيج (S/N Ratio).

يهدف تصميم العوامل؛ إلى تحديد مجموعة العوامل ومستوياتها والتي تُؤدّي إلى تخفيض الحساسيّة في إشارة الخرج (تقليل التباين في الاستجابة)

وعَرَّف عوامل الضَّجيج (الضّوضاء) (Noise: incontrollable Factors) بأنّها مجموعة المَصادر المُسبّبة للتباين في الخَرج والتي لا يمكن التّحكم فيها (أو يَصعب ذلك) من قِبل المُصَمِّم. في حين عَرَّف العوامل التي يمكن تحديدها والسَّيطرة عليها بعوامل التحكم (Controllable Factors). ويأخذ كل عاملِ تحكّمٍ قيماً متعدّدة تُدعى بالمستويات (Levels). [4; 55; 106; 114; 123; 124; 128; 145]

تُزوّد نسبة الإشارة إلى الضجيج (S/N ratio) بمعلوماتٍ دقيقةٍ (Sign) عن الخصائص الوظيفيّة المُقاسة بوجود عوامل الضّجيج (Noise Parameters). وتُعَدُّ هذه النّسبة؛ أداةَ قياسٍ إحصائيّةٍ متميّزةٍ في تصميم التّجارب، تَعكسُ وتُفَسِّر التّباين في استجابة النّظام (Response: y) تحت تأثير عوامل الضّجيج. وتَعتمد على طبيعة الخاصّية المُحَدَّدة للاستجابة ولها ثلاثُ صِيَغٍ تتبع لاختيار المُصَمِّم وهي: [77; 107; 115; 121]

A. الاستجابة الأكبر هي الأفضل (كمقاومة التآكل) Larger the batter.

$$Larger\ The\ Better\ (LTB):\ S/N\ Ratio = -10\ \log\ [\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i^2}\ ] \qquad (1-4)$$

B. الاستجابة الأصغر هي الأفضل (كمعدّل الاهتراء) Smaller the batter.

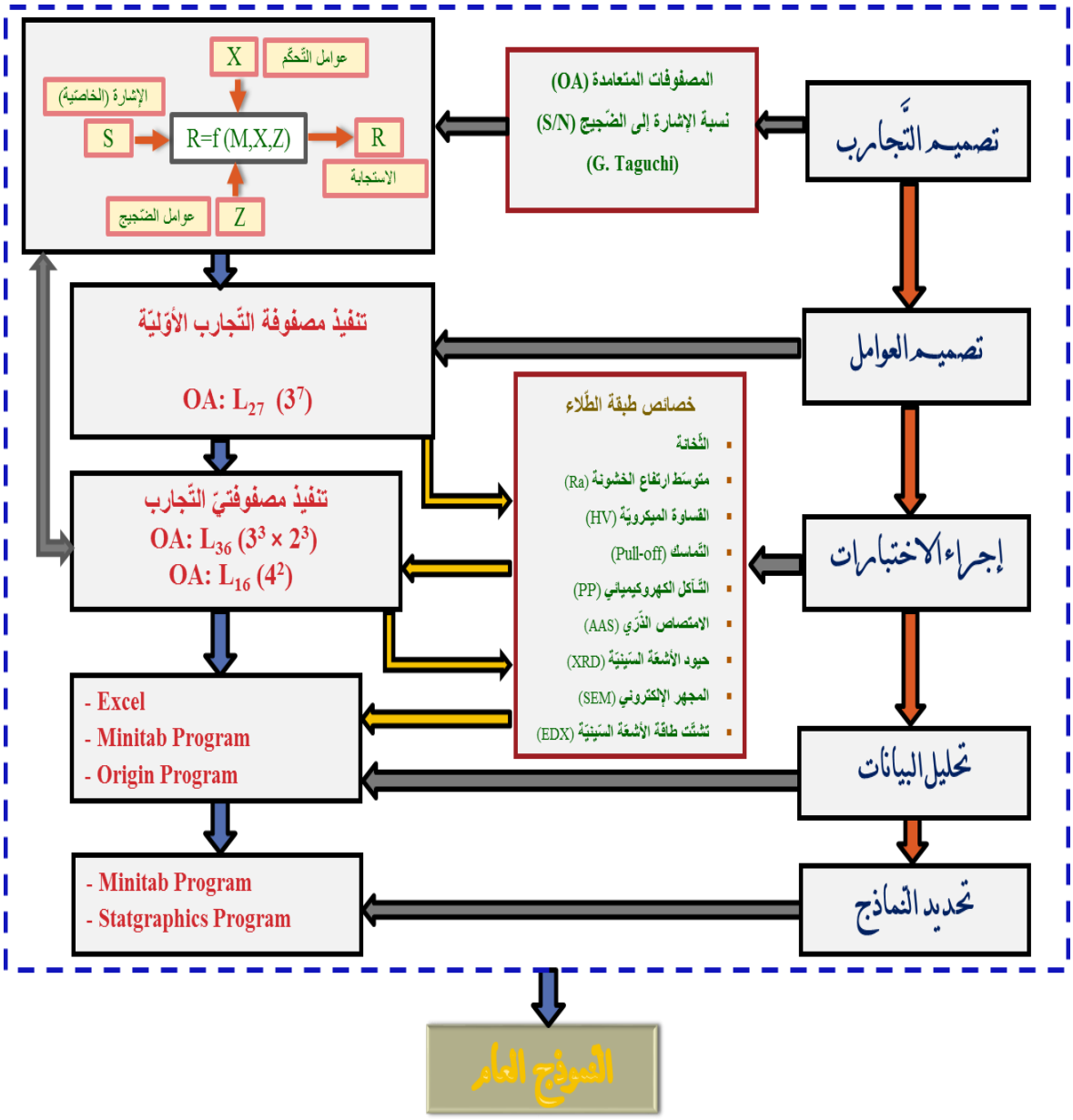
$$Smaller\ The\ Better\ (STB):\ S/N\ Ratio = -10\ \log\ [\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}y_i^2\ ] \qquad (2-4)$$

C. أقل تباين في الاستجابة هو الهدف (تُناسِب الإزواجات) Nominal the best.

$$I)\ Nominal\ The\ Best:\ S/N\ Ratio = 10\ \log[(\bar{y})^2/S^2] \quad y \in R^+ \qquad (3-4)$$

$$II)\ Nominal\ The\ Best:\ S/N\ Ratio = -10\ \log\ [S^2] \quad y \in R \qquad (4-4)$$

خوارزميّة البحث



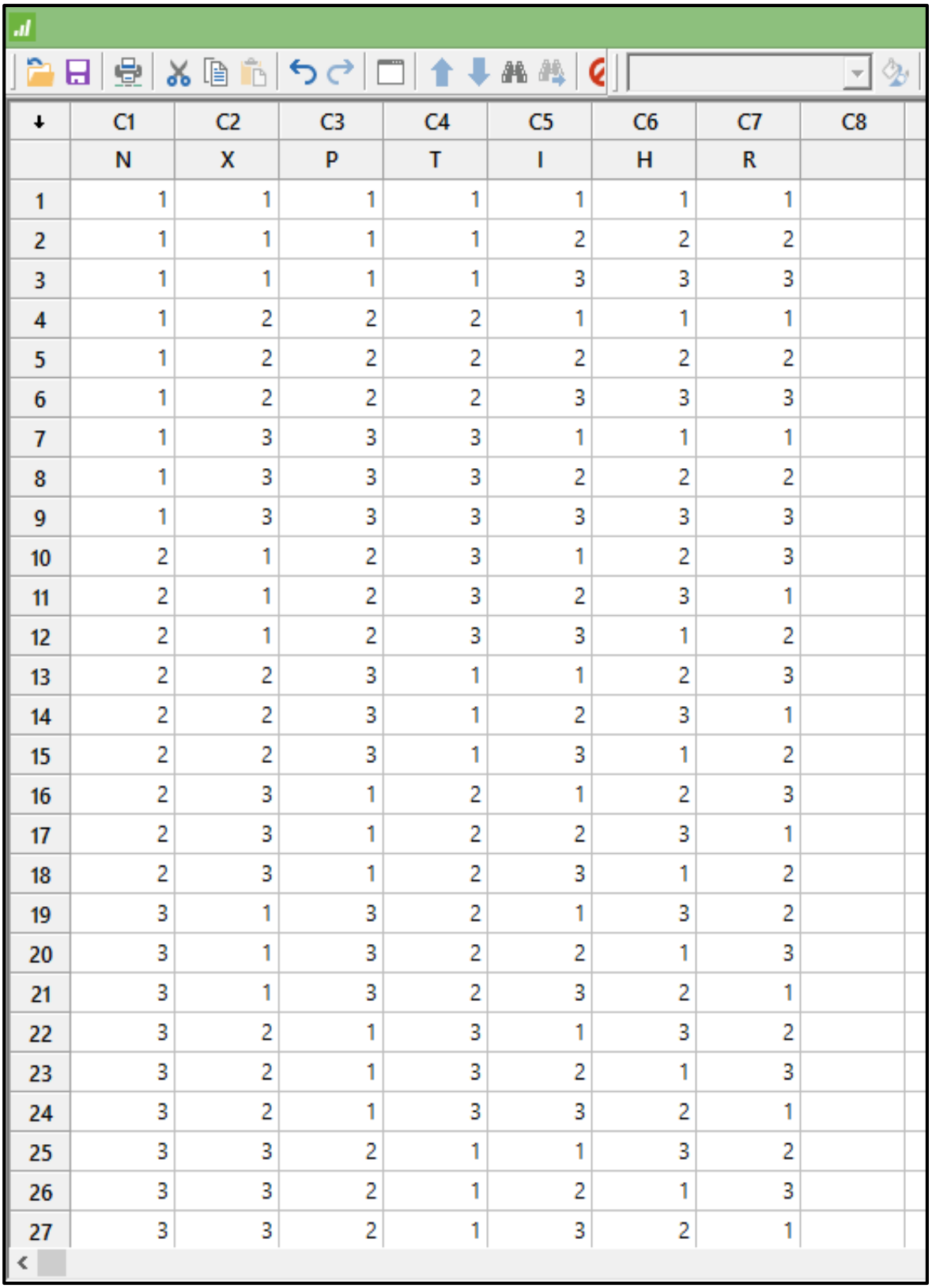
يُبيّن الجدول (4-2) مجموعة عوامل التّرسيب الخاصّة بمصفوفة التّجارب الأوّليّة (L_{27}) مع القيم (المستويات) المَدروسة. كما يُبيّن الجدول (4-3) مجموعة عوامل التّرسيب الخاصّة بمصفوفة التّجارب النّهائيّة (L_{36}) مع القيم (المستويات) المَدروسة، بعد توزيعها إلى مجموعة عوامل تَحكّم (المصفوفة الدّاخليّة) ومجموعة عوامل الضّجيج (المصفوفة الخارجيّة).

الجدول (4-2): المُتغيّرات (عوامل التّرسيب) المدروسة مع مستوياتها في مصفوفة التّجارب الأوّليّة (L_{27})

الواحدة Unit	المستويات Levels			الرمز Symbol	نوع المتغيّر (Parameters Type)
	1	2	3		
g/l	20	35	50	N	تركيز ملح كلوريد النيكل ($NiCl_2.6H_2O$)
Cm	4	6	9	X	المسافة بين الكاثود والأنود
min	10	15	20	P	الزمن Period
$A.dm^{-2}$	1	3	5	I	كثافة التيار Current density
°C	25	35	45	T	درجة الحرارة Temperature
HRC	38	44	48	H	قساوة المعدن الأساس Hardness
Degree P-Series	P 800	P 500	P 150	R	الخشونة Roughness تبعاً لدرجة ورق الصّقل

الجدول (4-3): المُتغيّرات (عوامل التّرسيب) المدروسة مع مستوياتها في مصفوفة التّجارب النّهائيّة (L_{36})

الواحدة Unit	مستويات عوامل التّحكّم			الرمز Symbol	نوع المتغيّر (Parameters Type)
	1	2	3		
°C	25	35	45	T	درجة الحرارة Temperature
min	15	25	35	P	الزمن Period
$A.dm^{-2}$	2	3	4	I	كثافة التيار Current density
الواحدة Unit	مستويات عوامل الضّجيج			الرمز Symbol	نوع المتغيّر (Parameters Type)
	1	2			
g/l	20	40		N	تركيز ملح كلوريد النيكل ($NiCl_2.6H_2O$)
HRC	38	48		H	قساوة المعدن الأساس Hardness
Degree P-Series	600	320		R	الخشونة Roughness تبعاً لدرجة ورق الصّقل



↓	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
	N	X	P	T	I	H	R	
1	1	1	1	1	1	1	1	
2	1	1	1	1	2	2	2	
3	1	1	1	1	3	3	3	
4	1	2	2	2	1	1	1	
5	1	2	2	2	2	2	2	
6	1	2	2	2	3	3	3	
7	1	3	3	3	1	1	1	
8	1	3	3	3	2	2	2	
9	1	3	3	3	3	3	3	
10	2	1	2	3	1	2	3	
11	2	1	2	3	2	3	1	
12	2	1	2	3	3	1	2	
13	2	2	3	1	1	2	3	
14	2	2	3	1	2	3	1	
15	2	2	3	1	3	1	2	
16	2	3	1	2	1	2	3	
17	2	3	1	2	2	3	1	
18	2	3	1	2	3	1	2	
19	3	1	3	2	1	3	2	
20	3	1	3	2	2	1	3	
21	3	1	3	2	3	2	1	
22	3	2	1	3	1	3	2	
23	3	2	1	3	2	1	3	
24	3	2	1	3	3	2	1	
25	3	3	2	1	1	3	2	
26	3	3	2	1	2	1	3	
27	3	3	2	1	3	2	1	

الشَّكل (13-4): توزيع مستويات العوامل في مصفوفة التّجارب الأوّليَة ($OA: L_{27}\ 3^7$) المبنيّة في بيئة Minitab

الفصلُ الخامِس

عَرضُ النَّـتائِجِ ومُناقَشَـتِها

Results and their Discussion

تَمهيد:

يَتَناوَلُ هذا الفَصلُ؛ عَرضاً لبياناتِ نتائِجِ الاختبارات عامَّةً، ومُعالَجَتِها، ومُناقَشَةِ نَتائِجِ المُعالَجة.

1.5 عَرضُ بياناتِ نتائِجِ الاختِبارات:

1.1.5 نتائِجِ الاختبارات الخاصَّةِ بالمَعدِنِ الأساس (CK45):

1.1.1.5 تَحليل العناصر الكيميائِيَّة بِتَقَنيَّة (Spectrometer):

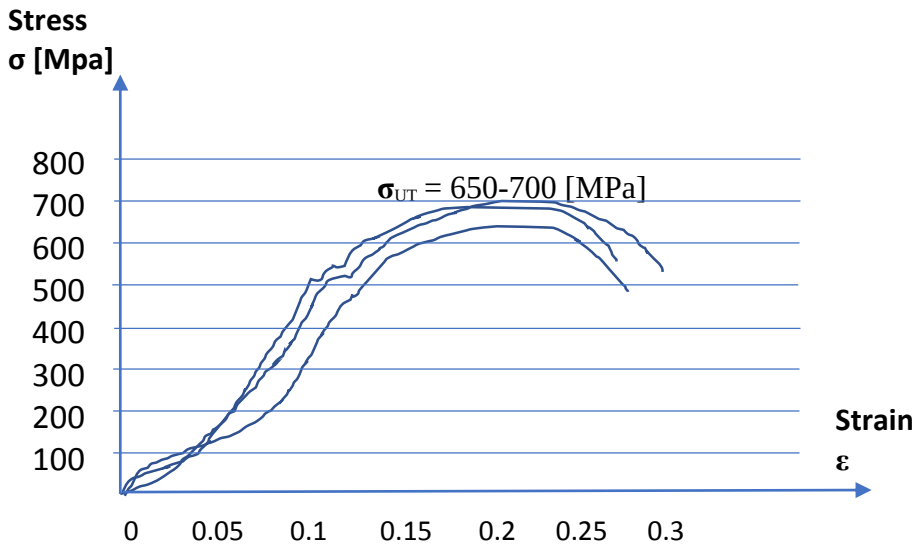
يبيّن الجدول (5-1) التّركيب الكيميائي للفولاذ (CK45).

الجدول (5-1): نتائج تحليل العناصر الكيميائيَّة للمعدن الأساس بتقانة (Spectrometer) [127]

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Ni %	Zn %	Fe % wt
0.45	0.08	0.47	<0.0005	<0.0005	0.032	0.028	Balanced

2.1.1.5 اختبارِ الشَّد (Tension Test):

يبيّن الشَّكل (5-1) منحني الشَّدّ للفولاذ (CK45).



الشَّكل (5-1) منحنيات الشَّدّ لثلاث عيّنات من الفولاذ (CK45)

3.1.1.5 اختبارِ القَساوَةِ (HRC):

يبيّن الجدول (5-2) مستويات قساوة الفولاذ (CK45) المَدروسة.

الجدول (5-2): نتائِج اختبار القَساوة للمعدن الأساس (HRC)

مستوى القساوة المَدروس	1	2	3
قيمة القساوة HRC	38	44	48

4.1.1.5 اختبارِ الخُشونَة (R_a):

يبيّن الجدول (5-3) متوسّط ارتفاع الخشونة (Ra) للفولاذ (CK45) تِبعاً لدرجات أوراق الصَّقل المُستَخدمة.

الجدول (5-3): نتائِجُ اختبار متوسّط ارتفاع خشونة المعدن الأساس (R_a)

مستوى الخشونة المَدروس	1	2	3
درجة ورق الصَّقل المُستَخدَم P- Series	P 320	P 600	P 800
متوسّط ارتفاع الخشونة R_a [µm]	0.26	0.15	0.06

2.1.5 نتائِج الاختبارات الخاصَّةِ بِمَحلولِ الطِّلاء (Electrolyte):

1.2.1.5 تركيز المَحلول الكهرليتي بتَقنيَّةِ الامتِصاصِ الذَّرّي (AAS):

يبيّن الجدول (5-4) النسبة المئويّة الوزنية لأيونات النّيكل في محلول الطّلاء الكهرليتي المحتوي:

(20 g/l $NiCl_2.6H_2O$) قبل البدء بعمليّات الطّلاء. والمحتوي (50 g/l $NiCl_2.6H_2O$) بعد الانتهاء من طلاء عيّنات المصفوفة ($OA:L_{27}$ 3^7). والتي جرى طلاؤها كما يلي:

جرى طلاء (9) عيّنات من النَّموذج (A) أبعادها (40×20×1.5 mm)، و(9) عيّنات من النَّموذج (C) أبعادها (100×50×1.5 mm) عند المستوى الأوّل (N_1) من أملاح كلوريد النّيكل (20 g/l $NiCl_2.6H_2O$). ثمَّ جرى زيادة تركيز المحلول (15 g/l $NiCl_2.6H_2O$) إلى المستوى الثّاني (N_2) من تركيز أملاح كلوريد النّيكل الآتي (35 g/l $NiCl_2.6H_2O$) وطلاء (9) عيّنات من النّموذج (A) و(9) عيّنات من النّموذج (C).

وأخيراً؛ جرى زيادة تركيز المحلول ($15\ g/l\ NiCl_2.6H_2O$) للوصول إلى المستوى الثّالث (N_3) من تركيز أملاح كلوريد النّيكل الآتي ($50\ g/l\ NiCl_2.6H_2O$) وطلاء (9) عيّنات من النّموذج (A) و(9) عيّنات من النّموذج (C).

وبعد الانتهاء من عمليّات الطّلاء، تَمَّ تَحديد النّسبة المئويّة الوزنيّة لأيونات النّيكل في المحلول الكهرليتي، أي بعد طلاءٍ مساحةٍ إجماليّة ($33\ dm^2$).

الجدول (5-4): نتائِج اختبار الامتصاص الذّرّي لِنِسَبِ النّيكل في المحلول الكهرليتي.

الاختبار/ العيّنة	قبل الطّلاء	بعد الطّلاء
(% Ni)	15.5	13

3.1.5 نتائِج الاختبارات الخاصَّةِ بطَبَقَةِ الطِّلاء (Zn-Ni):

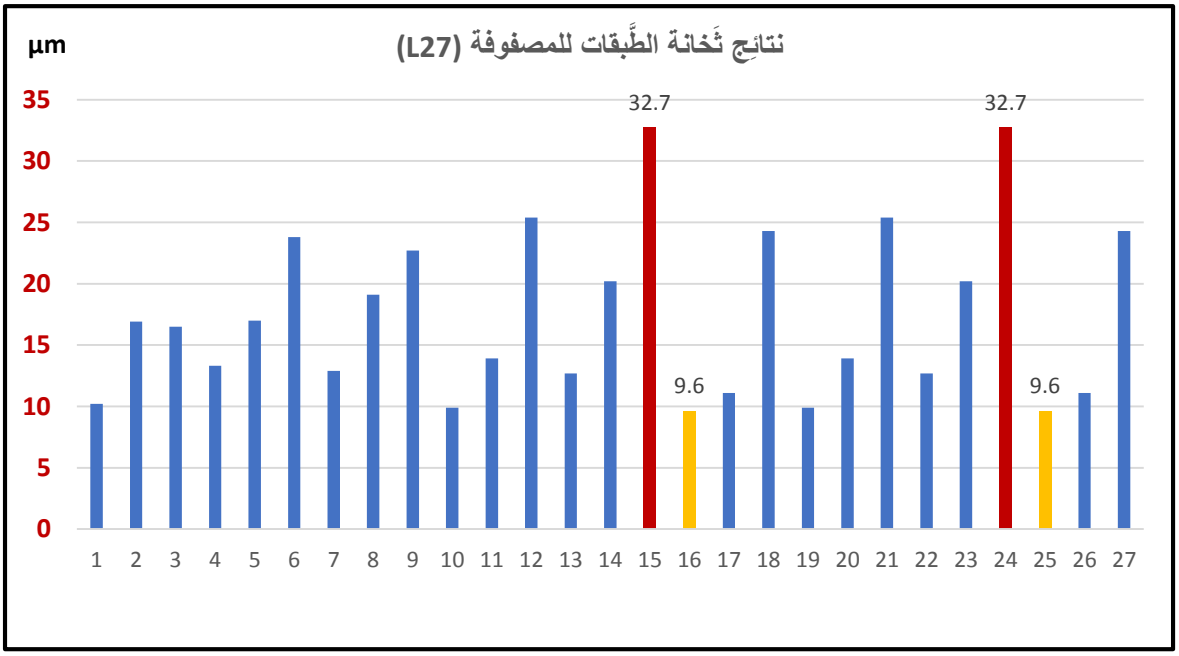
1.3.1.5 الثَّخانَة (Thickness):

نَتائِجُ الثَّخانة الخَاَصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{27}: 3^7):

يبيّن الجدول (5-5) متوسّط ثخانة طبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{27})، ولمتوسّط (20) قراءة. ويُظهِرُ الشَّكل (5-2) المخطّط البياني لمتوسّط ثخانة طبقات المصفوفة (L_{27}).

الجدول (5-5): نتائِج ثَخانة الطَّبقات للمصفوفة (L_{27}: 3^7)

العيّنة	t [µm]	العيّنة	t [µm]	العيّنة	t [µm]
1	10.2	10	9.9	19	9.9
2	16.9	11	13.9	20	13.9
3	16.5	12	25.4	21	25.4
4	13.3	13	12.7	22	12.7
5	17	14	20.2	23	20.2
6	23.8	15	**32.7**	24	**32.7**
7	12.9	16	**9.6**	25	**9.6**
8	19.1	17	11.1	26	11.1
9	22.7	18	24.3	27	24.3



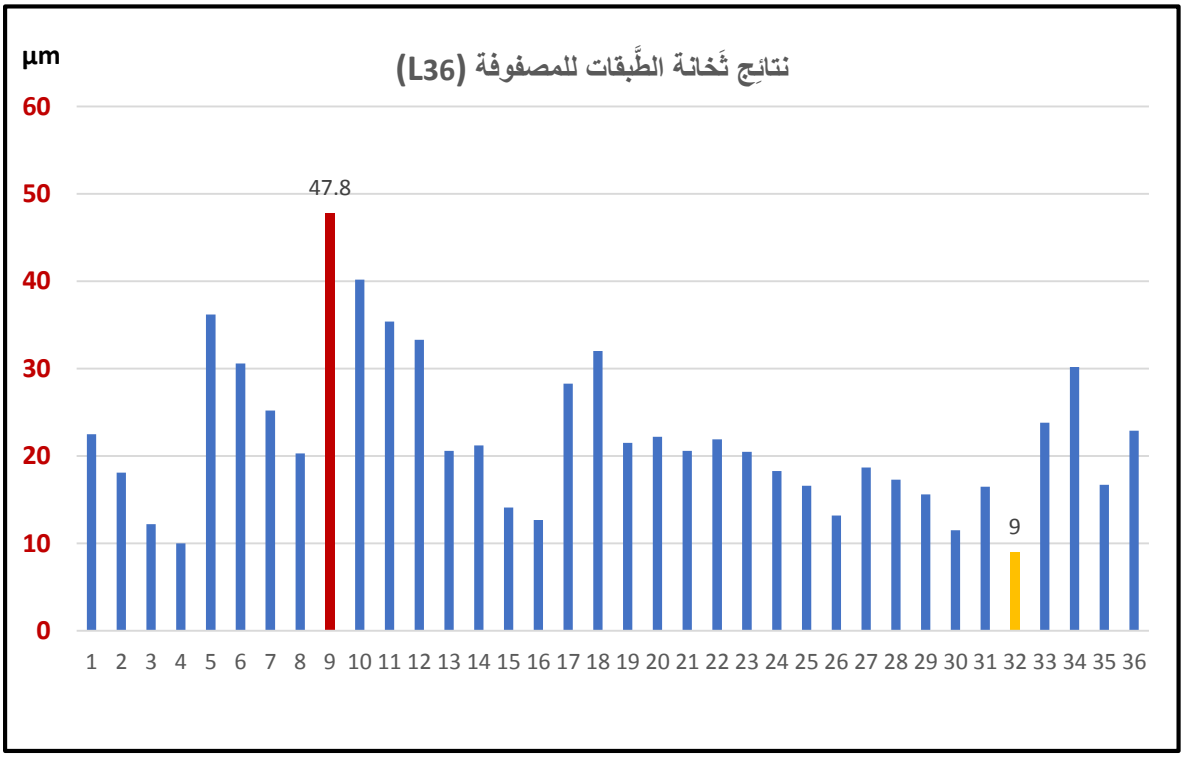
الشَّكل (5-2) المخطّط البياني لمتوسّط ثخانة طبقات المصفوفة (L_{27})

نَتائِجُ الثَّخانة الخّاصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

يبيّن الجدول (5-6) متوسّط ثخانة طبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{36}). ولمتوسّط (20) قراءة. ويُظهِرُ الشَّكل (5-3) المخطّط البياني لمتوسّط ثخانة طبقات المصفوفة (L_{36}).

الجدول (5-6): نتائِج ثَخانة الطَّبقات للمصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

العيّنة	t [µm]	العيّنة	t [µm]	العيّنة	t [µm]	العيّنة	t [µm]
1	22.5	10	40.2	19	21.5	28	17.3
2	18.1	11	35.4	20	22.2	29	15.6
3	12.2	12	33.3	21	20.6	30	11.5
4	10.0	13	20.6	22	21.9	31	16.5
5	36.2	14	21.2	23	20.5	32	**9.0**
6	30.6	15	14.1	24	18.3	33	23.8
7	25.2	16	12.7	25	16.6	34	30.2
8	20.3	17	28.3	26	13.2	35	16.7
9	**47.8**	18	32.0	27	18.7	36	22.9



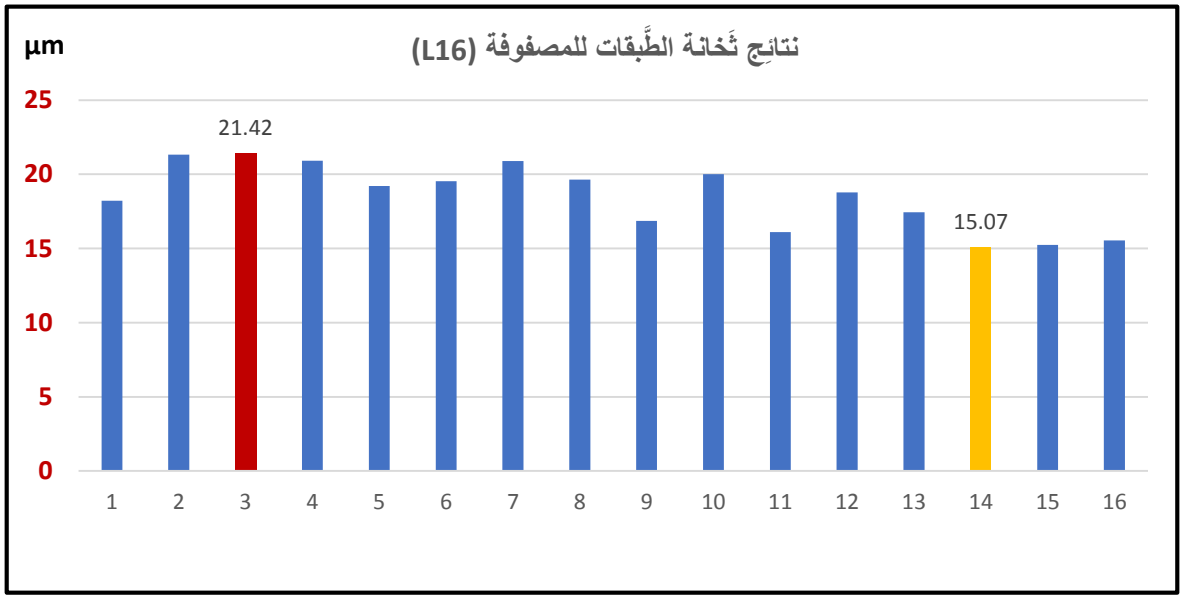
الشَّكل (5-3) المخطّط البياني لمتوسّط ثخانة طبقات المصفوفة (L_{36})

نَتائِجُ الثَّخانة الخَاصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{16}: 4^2):

يبيّن الجدول (5-7) متوسّط ثخانة طبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{16})، ولمتوسّط (20) قراءة. ويُظهِرُ الشَّكل (5-4) المخطّط البياني لمتوسّط ثخانة طبقات المصفوفة (L_{16}).

الجدول (5-7): نتائِج ثَخانة الطَّبقات للمصفوفة (L_{16}: 4^2)

العيّنة	t [µm]	العيّنة	t [µm]
1	18.21	9	16.86
2	21.32	10	20.01
3	**21.42**	11	16.11
4	20.92	12	18.78
5	19.22	13	17.43
6	19.54	14	**15.07**
7	20.9	15	15.25
8	19.63	16	15.55



الشَّكل (5-4) المخطّط البياني لمتوسّط ثخانة طبقات المصفوفة (L_{16})

2.3.1.5 الخُشونَة (Roughness: R_a):

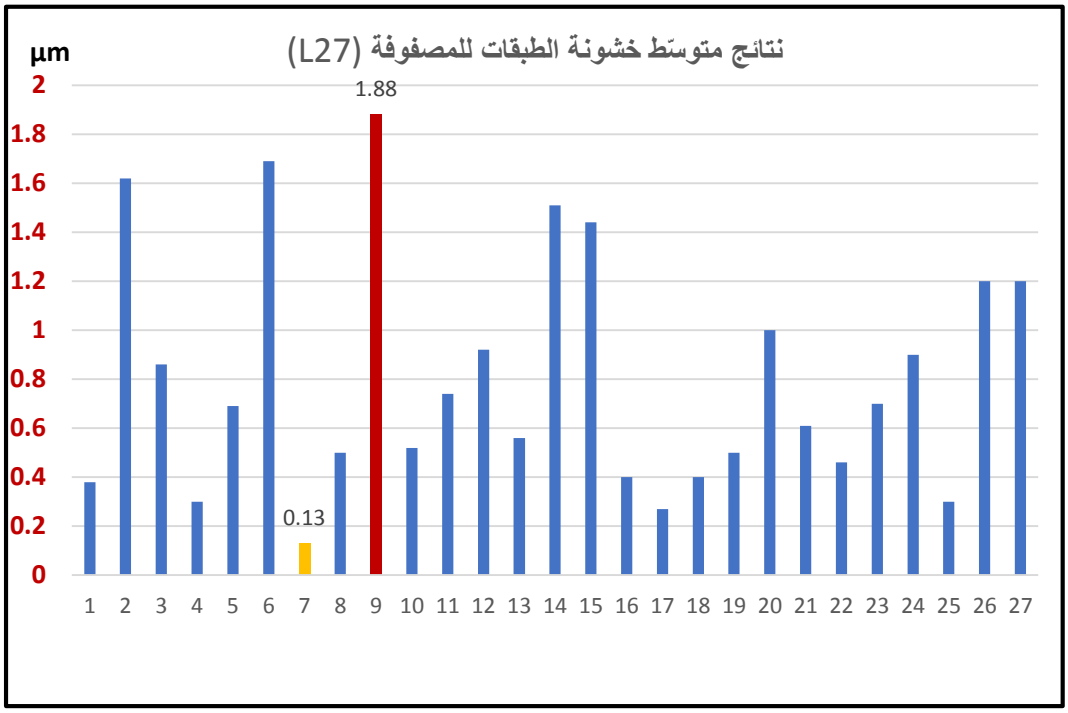
نَتائِجُ الخُشونة الخَاصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب ($L_{27}: 3^7$):

يبيّن الجدول (5-8) خشونة طبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{27})، ولمتوسّط (5) قراءات.

ويُظهِرُ الشَّكل (5-5) المخطّط البياني لمتوسّط خشونة طبقات المصفوفة (L_{27}).

الجدول (5-8): نتائِج متوسّط خُشونة الطَّبقات للمصفوفة ($L_{27}: 3^7$)

العيّنة	R_a [µm]	العيّنة	R_a [µm]	العيّنة	R_a [µm]
1	0.38	10	0.52	19	0.5
2	1.62	11	0.74	20	1
3	0.86	12	0.92	21	0.61
4	0.3	13	0.56	22	0.46
5	0.69	14	1.51	23	0.7
6	1.69	15	1.44	24	0.9
7	**0.13**	16	0.4	25	0.3
8	0.5	17	0.27	26	1.2
9	**1.88**	18	0.4	27	1.2



الشَّكل (5-5) المخطّط البياني لمتوسّط خشونة طبقات المصفوفة (L_{27})

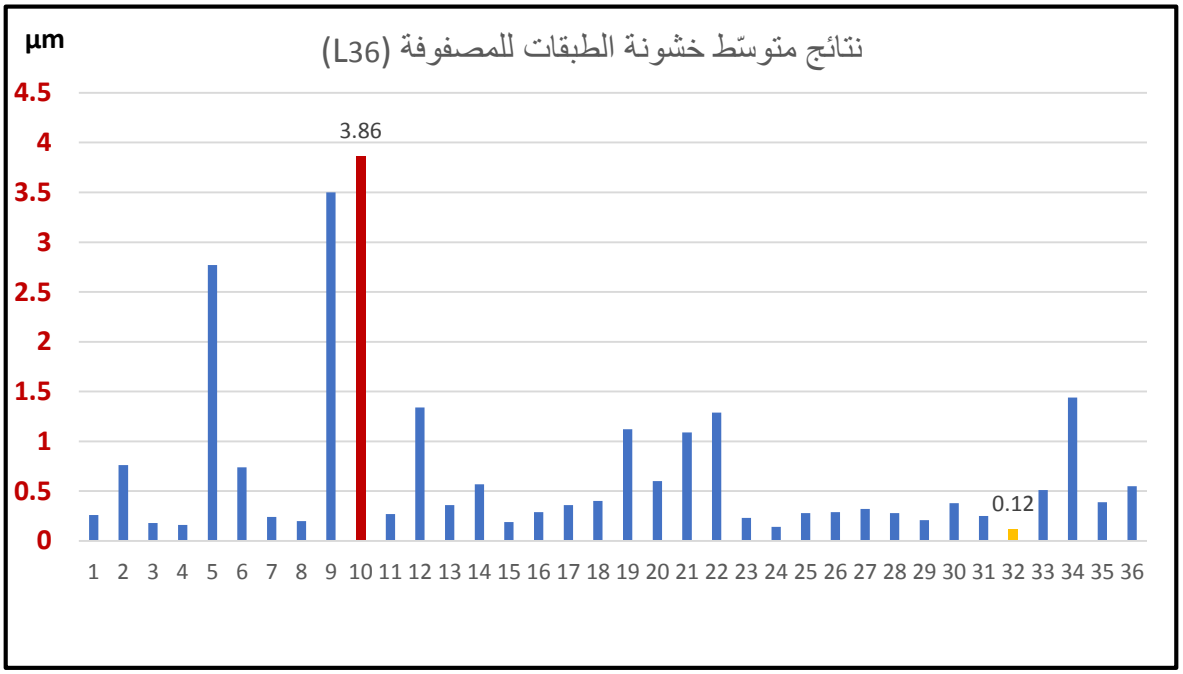
نَتائِجُ الخُشونة الخّاَصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

يبيّن الجدول (5-9) خشونة طبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{36})، ولمتوسّط (5) قراءات.

ويُظهِرُ الشَّكل (5-6) المخطّط البياني لمتوسّط خشونة طبقات المصفوفة (L_{36}).

الجدول (5-9): نتائِج متوسّط خُشونة الطَّبقات للمصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

العيّنة	Ra [µm]	العيّنة	Ra [µm]	العيّنة	Ra [µm]	العيّنة	Ra [µm]
1	0.26	10	**3.86**	19	1.12	28	0.28
2	0.76	11	0.27	20	0.6	29	0.21
3	0.18	12	1.34	21	1.09	30	0.38
4	0.16	13	0.36	22	1.29	31	0.25
5	2.77	14	0.57	23	0.23	32	**0.12**
6	0.74	15	0.19	24	0.14	33	0.51
7	0.24	16	0.29	25	0.28	34	1.44
8	0.2	17	0.36	26	0.29	35	0.39
9	3.5	18	0.4	27	0.32	36	0.55



الشَّكل (5-6) المخطّط البياني لمتوسّط خشونة طبقات المصفوفة (L_{36})

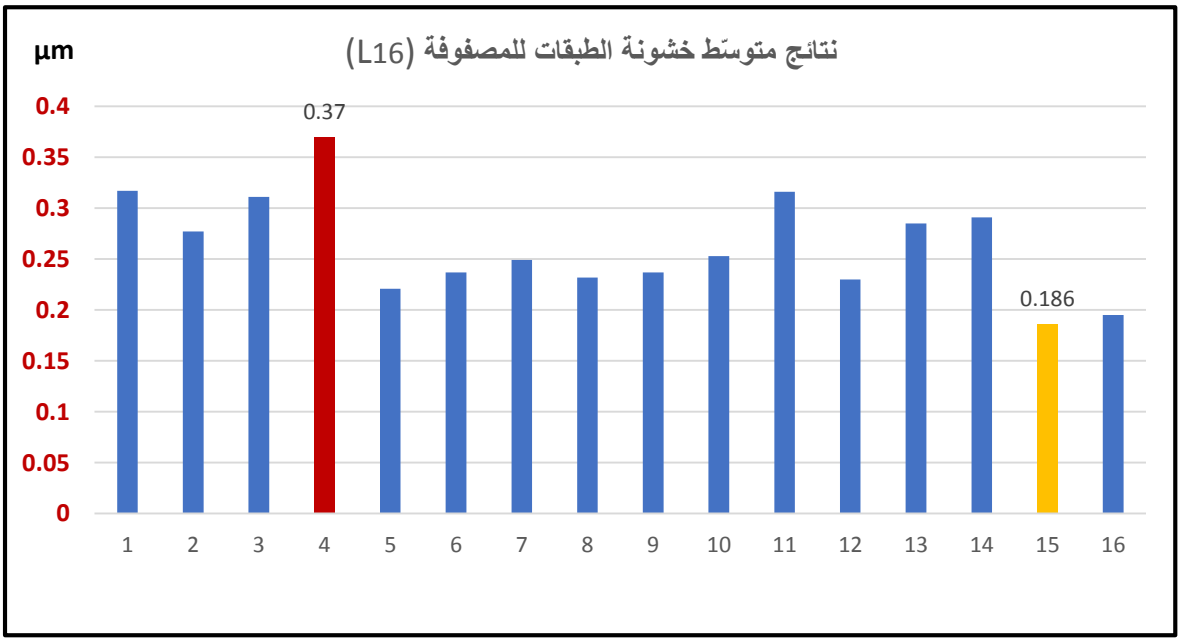
نَتائِجُ الخُشونة الخّاَصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب ($L_{16}: 4^2$):

يبيّن الجدول (5-10) خشونة طبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{16})، ولمتوسّط (5) قراءات.

ويُظهِرُ الشَّكل (5-7) المخطّط البياني لمتوسّط خشونة طبقات المصفوفة (L_{16}).

الجدول (5-10): نتائِج متوسّط خشونة الطَّبقات للمصفوفة ($L_{16}: 4^2$)

العيّنة	R_a [µm]	العيّنة	R_a [µm]
1	0.317	9	0.237
2	0.277	10	0.253
3	0.311	11	0.316
4	**0.37**	12	0.23
5	0.221	13	0.285
6	0.237	14	0.291
7	0.249	15	**0.186**
8	0.232	16	0.195



الشَّكل (5-7) المخطّط البياني لمتوسّط خشونة طبقات المصفوفة (L_{16})

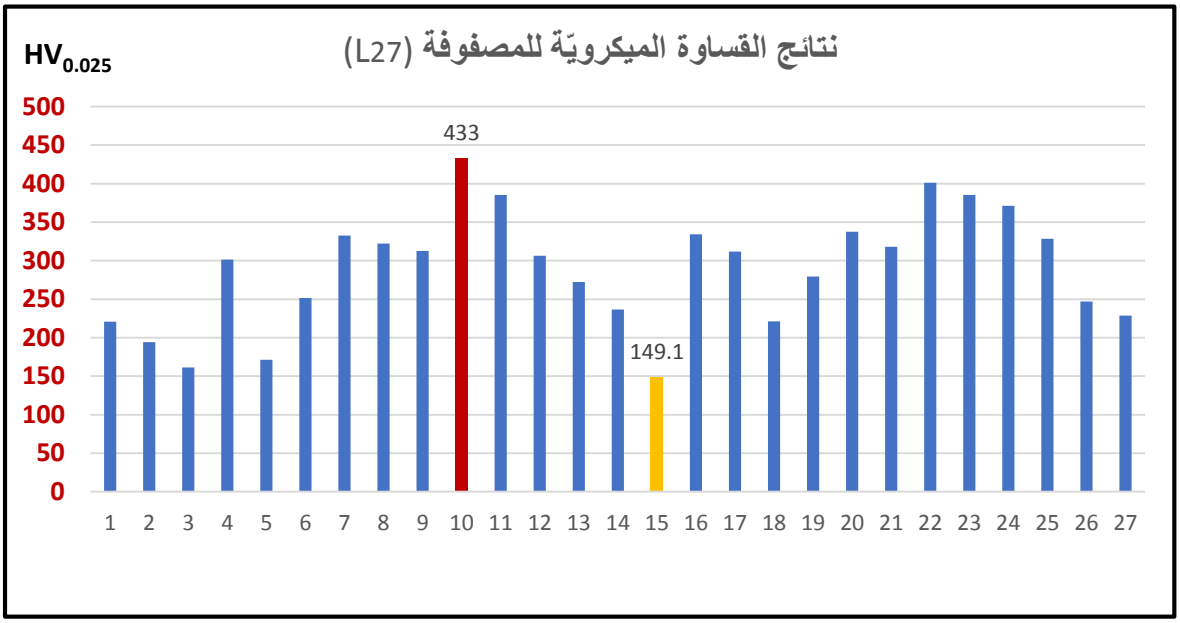
3.3.1.5 القَساوَةِ الميكرَويَّة (Microhardness: $HV_{0.025}$):

نَتائِجُ القَساوَةِ الميكرويّة الخَاصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{27}: 3^7):

يبيّن الجدول (5-11) متوسّط القساوة الميكرويّة لطبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{27})، ولمتوسّط (5) قراءات. ويُظهِرُ الشَّكل (5-8) المخطّط البياني لمتوسّط القساوة الميكرويّة لطبقات المصفوفة (L_{27}).

الجدول (5-11): نتائِج القَساوة الميكرويَّة للطَّبقات في المصفوفة (L_{27}: 3^7)

العيّنة	$HV_{0.025}$	العيّنة	$HV_{0.025}$	العيّنة	$HV_{0.025}$
1	220.7	10	**433**	19	279.2
2	194.1	11	385.3	20	337.4
3	161.2	12	306.4	21	318.2
4	301.3	13	272.5	22	401.3
5	171.3	14	236.6	23	385.2
6	251.7	15	**149.1**	24	371.2
7	332.5	16	334.3	25	328.6
8	322.3	17	311.7	26	246.8
9	312.8	18	221.1	27	228.5



الشَّكل (5-8) المخطّط البياني لنتائج القساوة الميكرويّة لطبقات المصفوفة (L_{27})

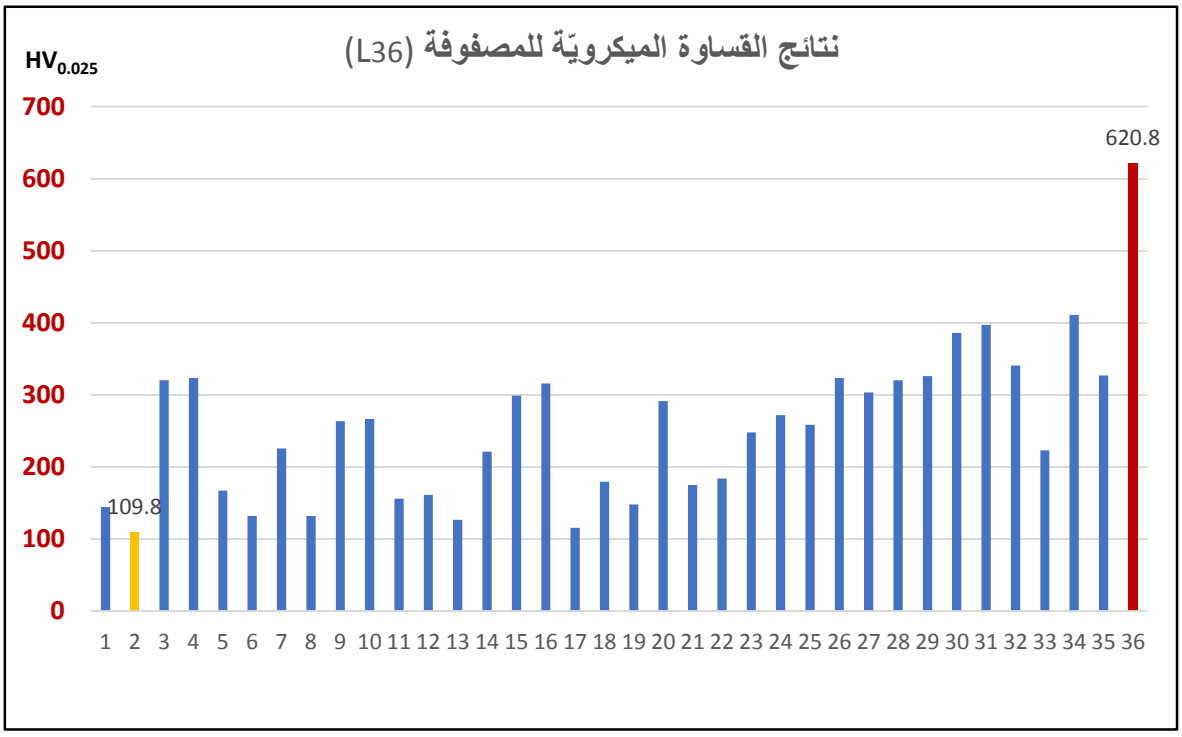
نَتائِجُ القَساوَةِ الميكرويّة الخّاَصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

يبيّن الجدول (5-12) متوسّط القساوة الميكرويّة لطبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{36})، ولمتوسّط (5) قراءات.

ويُظهِرُ الشَّكل (5-9) المخطّط البياني لمتوسّط القساوة الميكرويّة لطبقات المصفوفة (L_{36}).

الجدول (5-12): نتائِج القَساوة الميكرويَّة للطَّبقات في المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

العيّنة	$HV_{0.025}$	العيّنة	$HV_{0.025}$	العيّنة	$HV_{0.025}$	العيّنة	$HV_{0.025}$
1	144.3	10	266.7	19	148	28	320.2
2	**109.8**	11	156.2	20	291.6	29	326.3
3	320.3	12	161.2	21	175.1	30	386.1
4	323.7	13	126.9	22	183.9	31	397.1
5	167.1	14	221.5	23	248	32	341
6	132.1	15	299	24	271.8	33	223.1
7	225.9	16	315.9	25	258.5	34	411
8	132.2	17	115.4	26	323.5	35	327.17
9	263.3	18	179.6	27	303.3	36	**620.8**



الشَّكل (5-9) المخطّط البياني لمتوسّط القساوة الميكرويّة لطبقات المصفوفة (L_{36})

4.3.1.5 التَّماسُك (Pull-off Adhesion):

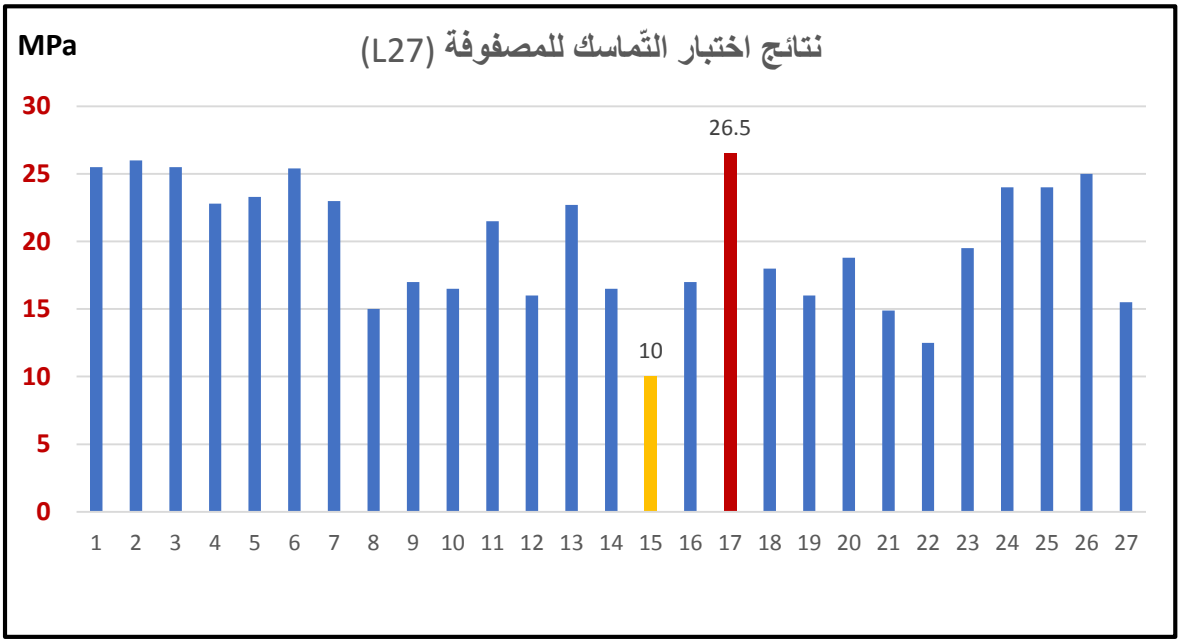
نتائِجُ التَّماسُك الخَاَصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{27}: 3^7)

يبيّن الجدول (5-13) متوسّط تماسك طبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{27})، ولمتوسّط (4) قراءات.

ويُظهِرُ الشَّكل (5-10) المخطّط البياني لمتوسّط تماسك طبقات المصفوفة (L_{27}).

الجدول (5-13): نتائِج اختبار تَماسُك طَبَقاتِ الطِّلاء في المصفوفة (L_{27}: 3^7)

العيّنة	MPa	العيّنة	MPa	العيّنة	MPa
1	25.5	10	16.5	19	16
2	26	11	21.5	20	18.8
3	25.5	12	16	21	14.9
4	22.8	13	22.7	22	12.5
5	23.3	14	16.5	23	19.5
6	25.4	15	**10**	24	24
7	23	16	17	25	24
8	15	17	**26.5**	26	25
9	17	18	18	27	15.5



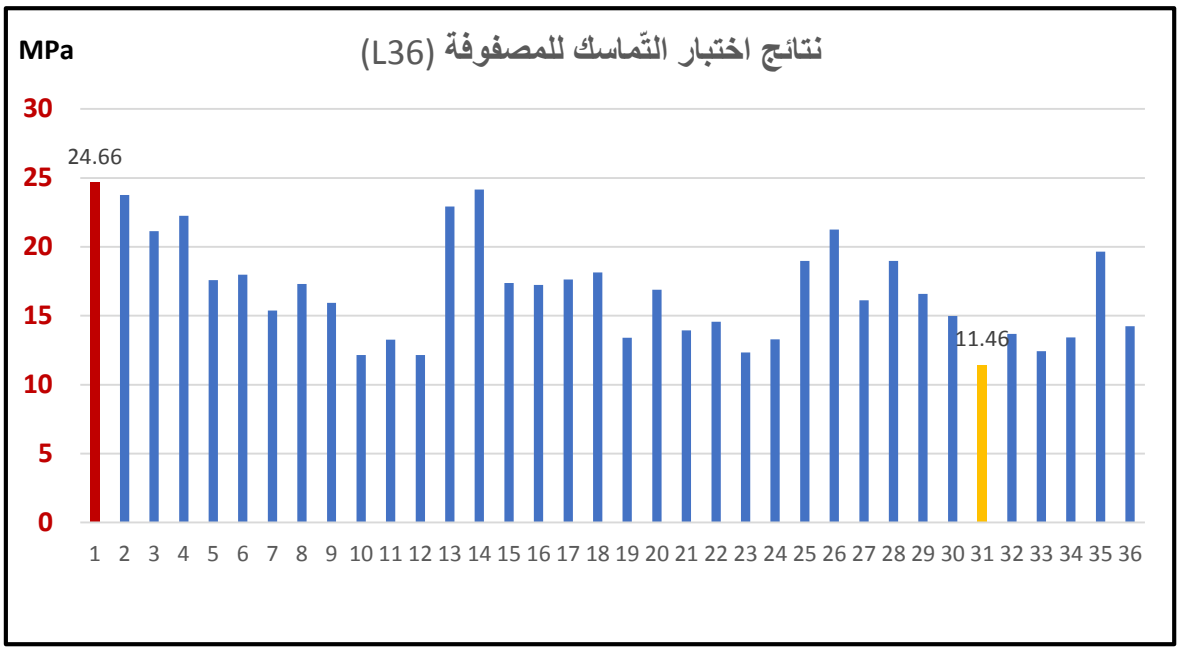
الشَّكل (5-10) المخطّط البياني لمتوسّط تماسك طبقات المصفوفة (L_{27})

نتائِجُ التَّماسُك الخَاصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

يبيّن الجدول (5-14) متوسّط تماسك طبقات الطّلاء للمصفوفة (L_{36})، ولمتوسّط (4) قراءات. ويُظهِرُ الشَّكل (5-11) المخطّط البياني لمتوسّط تماسك طبقات المصفوفة (L_{36}).

الجدول (5-14): نتائِج اختبار تَماسُك طَبَقاتِ الطِّلاء في المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

العيّنة	MPa	العيّنة	MPa	العيّنة	MPa	العيّنة	MPa
1	**24.66**	10	12.16	19	13.4	28	18.97
2	23.76	11	13.26	20	16.88	29	16.58
3	21.13	12	12.14	21	13.94	30	14.98
4	22.26	13	22.92	22	14.57	31	**11.46**
5	17.59	14	24.15	23	12.34	32	13.69
6	17.99	15	17.37	24	13.29	33	12.44
7	15.38	16	17.24	25	18.98	34	13.44
8	17.3	17	17.62	26	21.26	35	19.65
9	15.94	18	18.15	27	16.13	36	14.25



الشَّكل (5-11) المخطّط البياني لمتوسّط تماسك طبقات المصفوفة (L_{36})

5.3.1.5 تَحديد نِسب (Zn and Ni) في الطَّبقة بِتَقَنيَّةِ الامتصاصِ الذَّرّي (AAS):

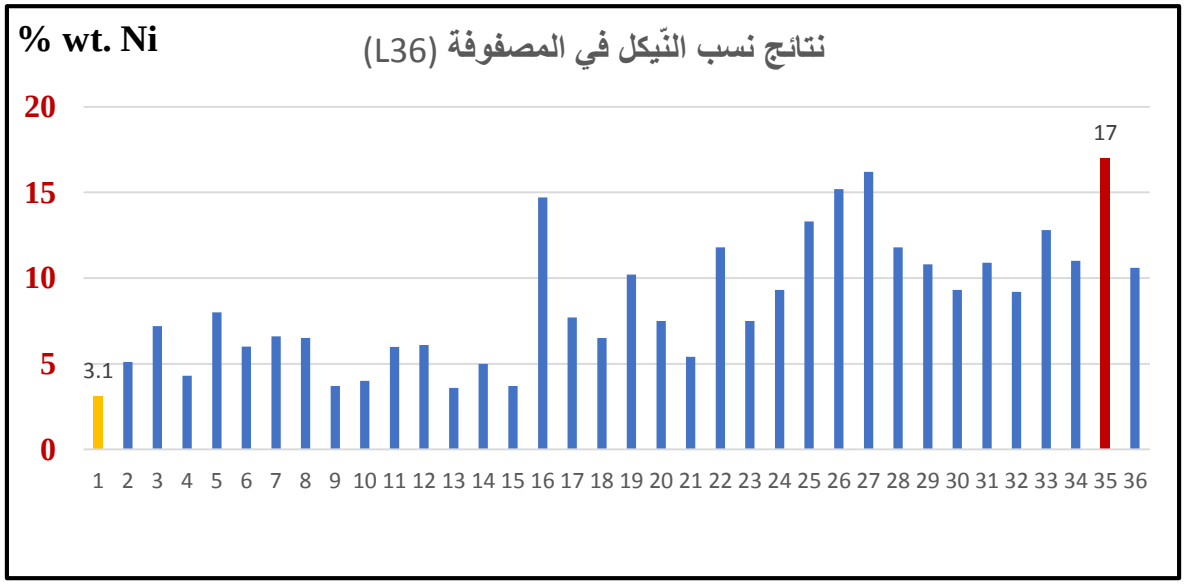
النّتائِجُ الخَاصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

يبيّن الجدول (5-15) النّسبة المئويّة الوزنيّة للنّيكل في طبقات طّلاء المصفوفة (L_{36}).

ويُظهِرُ الشَّكل (5-12) المخطّط البياني لمتوسّط تماسك طبقات المصفوفة (L_{36}).

الجدول (5-15): النّسب الوزنية (Zn and Ni) في طَّبقات طلاء عيّنات المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

العيّنة	% wt. Ni	العيّنة	% wt. Ni	العيّنة	% wt. Ni	العيّنة	% wt. Ni
1	**3.1**	10	4	19	10.2	28	11.8
2	5.1	11	5.98	20	7.5	29	10.8
3	7.2	12	6.1	21	5.4	30	9.3
4	4.3	13	3.6	22	11.8	31	10.9
5	8	14	5	23	7.5	32	9.2
6	6	15	3.7	24	9.3	33	12.8
7	6.6	16	14.7	25	13.3	34	11
8	6.5	17	7.7	26	15.2	35	**17**
9	3.7	18	6.5	27	16.2	36	10.6



الشَّكل (5-12) المخطّط البياني لنسب النّيكل في طبقات عيّنات المصفوفة (L_{36})

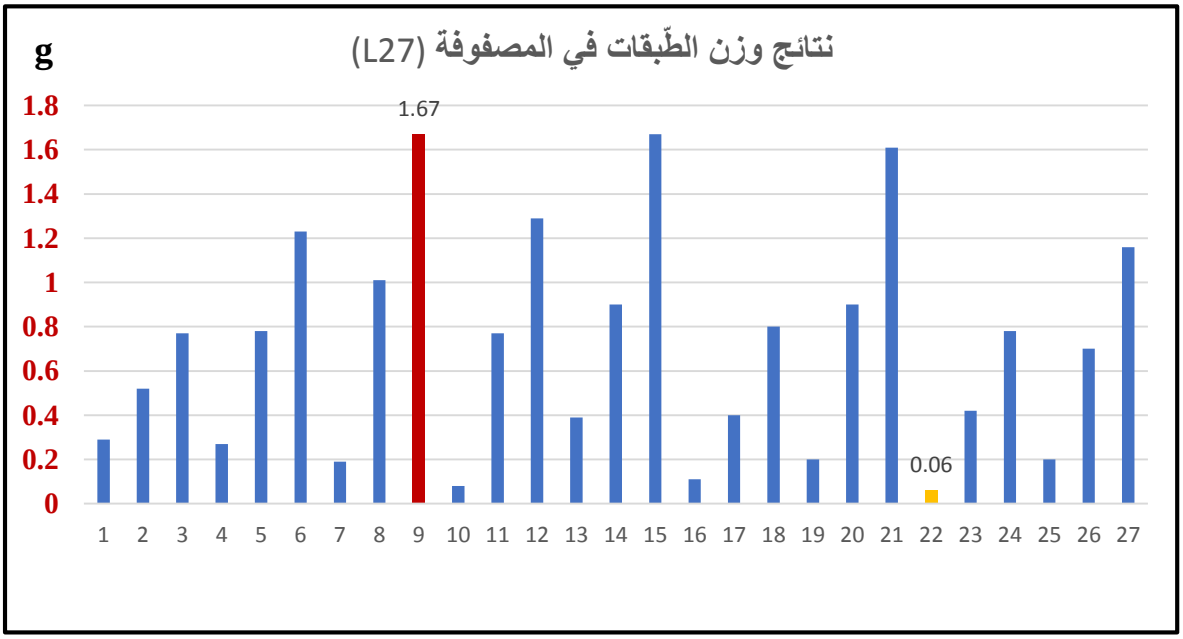
6.3.1.5 متوسّط وزن طبقات الطّلاء (في المصفوفة L_{27}):

يبيّن الجدول (5-16) متوسّط وزن طبقات طّلاء المصفوفة (L_{27}).

ويُظهِرُ الشَّكل (5-13) المخطّط البياني لمتوسّط وزن طبقات طلاء المصفوفة (L_{27}).

الجدول (5-16): نتائِج اختبار متوسّطِ وزنِ طَبَقاتِ الطِّلاء في المصفوفة ($L_{27}: 3^7$)

العيّنة	[g]	العيّنة	[g]	العيّنة	[g]
1	0.29	10	0.08	19	0.2
2	0.52	11	0.77	20	0.9
3	0.77	12	1.29	21	1.61
4	0.27	13	0.39	22	**0.06**
5	0.78	14	0.9	23	0.42
6	1.23	15	1.67	24	0.78
7	0.19	16	0.11	25	0.2
8	1.01	17	0.4	26	0.7
9	**1.67**	18	0.8	27	1.16



الشَّكل (5-13) المخطّط البياني لمتوسّط وزن طبقات طلاء المصفوفة (L_{27})

7.3.1.5 مؤشِّراتُ التَّآكل بالاستقطاب الدّيناميكي (PP):

نتائِجُ اختبار الاستِقطاب الخّاَصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{27}: 3^7):

جرى تنفيذ اختبارات التّآكل الكهروكيميائي بواسطة جهاز تحديد سرعة التآكل الالكتروني وباستخدام البرنامج المخصص (VoltaLab) والذي يرسم منحني العلاقة بين فوق الكمون ولوغاريثم كثافة التّيار (وذلك بعد إدخال البيانات اللازمة مثل نوع السبيكة وتركيبها الكيميائي وأبعادها وكثافتها....). ثمّ يقوم بتحديد الاحداثيّات المُعَبِّرَةِ عن كثافة تيّار التّآكل وكمونه عند نقطة تقاطع مماسيّ منحنييّ الاستقطاب الأنودي والكاثودي، كما هو موضّحٌ في نتائج اختبار الاستقطاب المعروضة في المُلحَقات.

والمؤشّرات الخاصّة بمُنحنيات تافل (Taffel) التي يُحدِّدُها جهاز الاستقطاب هي: [93]

- كمون التآكل المُقاس $E_{(i=0)}$ [mV]
- مقاومة الاستقطاب المحسوبة R_P [$\Omega.Cm^{-2}$]
- كثافة تيّار التآكل المُقاس i_{Corr} [$mA.Cm^{-2}$]
- مَيل مُنحنَييّ الاستقطاب؛ الأنودي والكاثودي (β_a , β_c) [mV]
- مُعَدّل التآكل المحسوب Corrosion Rate (CR) [mm/y]

يبيّن الجدول (5-17) مؤشّرات التّآكل بالاستقطاب الدّينامِيكي للكمون لطبقات طلاء المصفوفة (L_{27}).

ويُظهِرُ الشّكل (5-14) المخطّط البياني لمتوسّط كثافة تيّار التّآكل لطبقات طلاء المصفوفة (L_{27}).

الجدول (5-17): مؤشّرات التّآكل بالاستقطاب الديناميكي في المصفوفة ($L_{27}: 3^7$)

H_2SO_4 0.01M	$E_{(i=0)}$	R_P	i_{Corr}	β_a	β_c	CR
	mV	$\Omega.Cm^2$	mA/Cm^2	mV	mV	mm/y
1	-1451.1	207.77	0.6162	692.9	-804.2	0.878
2	-1464.9	243.89	0.5164	669.3	-891.4	0.736
3	-1324.1	209.25	0.3637	348.5	-537.1	0.518
4	-1347.6	249.76	0.5671	605.6	-790.7	0.808
5	-1306.8	165.74	0.3463	286.8	-589.2	0.494
6	-1283.7	166.55	0.3733	316.5	-576.7	0.532
7	-1053.2	205.35	0.2192	257.3	-597.7	0.312
8	-1250.2	128.84	0.0459	100.9	-284.3	0.065
9	-1259.3	209.81	0.3969	382.3	-556.4	0.566
10	-1451.1	207.77	0.6162	692.9	-804.2	0.878
11	-1356.9	298.1	0.2391	421.9	-634.6	0.341
12	-1273.9	295.13	0.4864	866.8	-980.1	0.693
13	-1359.8	275.25	0.5172	842.7	-891.1	0.737
14	-1352.5	341.83	0.3379	600.6	-712	0.482
15	-1313.5	276.46	0.4930	791.6	-875.9	0.703
16	-1238.2	257.33	0.4794	754.7	-764.5	0.683
17	-1210.8	336.13	0.3585	667.6	-764.9	0.511
18	-1287.3	250.3	0.4763	700.2	-765.5	0.679
19	-1282.7	315.88	0.4108	713	-793.3	0.585
20	-1263.1	340.76	0.3723	707.6	-767.2	0.531
21	-1388.2	172.99	0.3322	336.7	-596.2	0.473
22	-1141.8	237.02	0.6909	937.8	-1367.9	0.985
23	-1218.7	193.66	0.4527	546.2	-883.5	0.645
24	-1196	231.3	0.2734	314.4	-589.3	0.390
25	-1326.7	188.42	0.7708	747.8	-834.5	1.099
26	-1306.2	126.67	1.1776	880	-1071.8	1.678
27	-1276.5	231.85	0.4140	471.4	-611.1	0.590

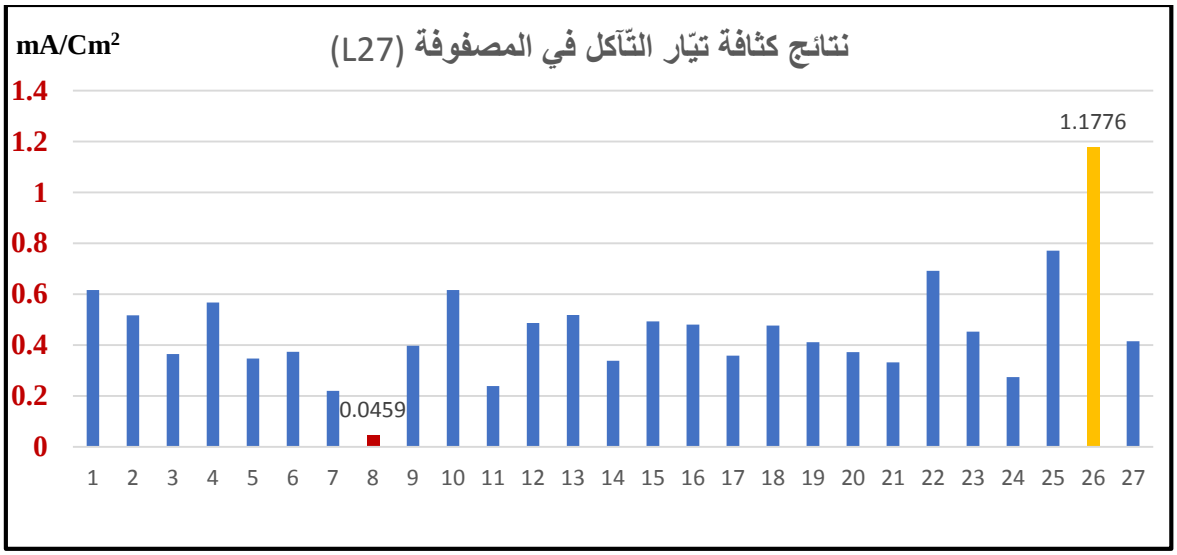
نتائِجُ اختبار الاستِقطاب الخَاصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

يبيّن الجدول (5-18) مؤشّرات التّآكل بالاستقطاب الدّيناميكي للكمون لطبقات طلاء المصفوفة (L_{36}).

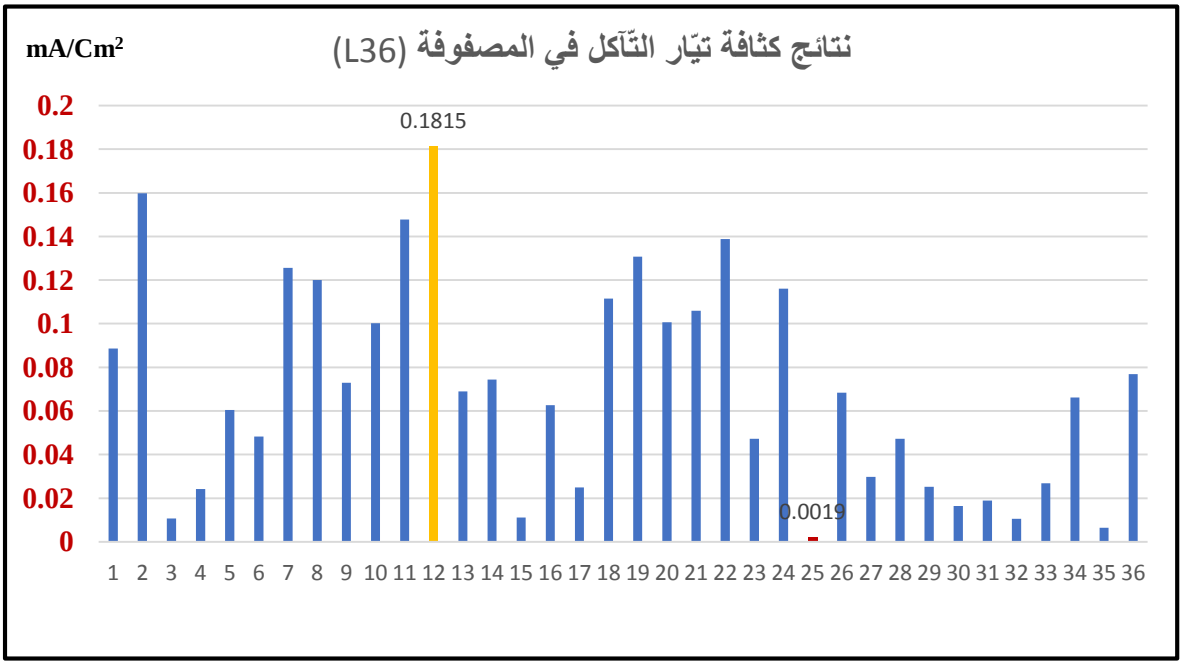
ويُظهِرُ الشَّكل (5-15) المخطّط البياني لمتوسّط كثافة تيّار التّآكل لطبقات طلاء المصفوفة (L_{36}).

الجدول (5-18): مؤشّرات التّآكل بالاستقطاب الديناميكي في المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

NaCl 0.01M	$E_{(i=0)}$	R_P	i_{Corr}	β_a	β_c	CR
	mV	KΩ.Cm²	mA/Cm²	mV	mV	mm/y
1	-1337.6	332.22	0.0887	522.8	-135.2	0.131
2	-1465.3	357.44	0.1598	599.4	-384.1	0.235
3	-947.9	10.36	0.0107	204.1	-282.3	0.016
4	-1016	8.3	0.0242	333.7	-306.9	0.036
5	-1442.8	666.29	0.0605	465.3	-238.3	0.088
6	-1426	654.07	0.0483	388.7	-326.7	0.071
7	-1163.5	1.92	0.1256	503.5	-424.5	0.184
8	-1068.3	882.06	0.12	302.6	-522.7	0.176
9	-1399.1	647.22	0.073	498.1	-313.2	0.108
10	-1387.3	666.48	0.1002	505.8	-384.5	0.148
11	-1416.8	430.93	0.1478	668.6	-324.9	0.217
12	-1416.9	477.34	0.1815	649.4	-395	0.266
13	-1438.5	605.62	0.0689	438.2	-320	0.102
14	-1443.8	628.12	0.0744	464.4	-322.8	0.109
15	-940.6	9.03	0.0112	165	-432.8	0.017
16	-1236.4	1.46	0.0626	355.4	-258.8	0.089
17	-1194.5	11.86	0.0249	224.5	-338.1	0.036
18	-1381.7	1.19	0.1115	531.5	-379	0.163
19	-1297.8	3.49	0.1308	468.9	-388	0.189
20	-1390.1	286.46	0.1007	436.3	-254.4	0.147
21	-1333.1	866.41	0.106	425.3	-332.3	0.156
22	-1342.9	856.66	0.1388	487.5	-337.5	0.199
23	-1230.6	4.33	0.0472	301	-269.6	0.069
24	-1328.7	1.08	0.116	450.3	-237.5	0.168
25	-965	30.21	0.0019	124.3	-218.2	0.003
26	-1184.3	8.68	0.0684	322.1	-428.2	0.097
27	-1180.6	7.34	0.0298	273	-314.7	0.042
28	-1095.1	7.26	0.0473	334.3	-315.8	0.068
29	-1115.5	8.17	0.0252	286	-309.6	0.036
30	-1148	13.54	0.0164	213.9	-327.5	0.024
31	-819.4	11.24	0.019	163.4	-434	0.027
32	-803.4	11	0.0106	122.4	-399.6	0.015
33	-1164	7.81	0.0269	264.1	-321.7	0.038
34	-1241.3	3.28	0.0662	400.2	-318.3	0.095
35	-802.8	9.82	0.0064	131.9	-271.6	0.009
36	-1016.7	10.28	0.0769	375.2	-393.3	0.111



الشَّكل (5-14) المخطّط البياني لمتوسّط كثافة تيّار التّآكل لطبقات طلاء المصفوفة (L_{27})



الشَّكل (5-15) المخطّط البياني لمتوسّط كثافة تيّار التّآكل لطبقات طلاء المصفوفة (L_{36})

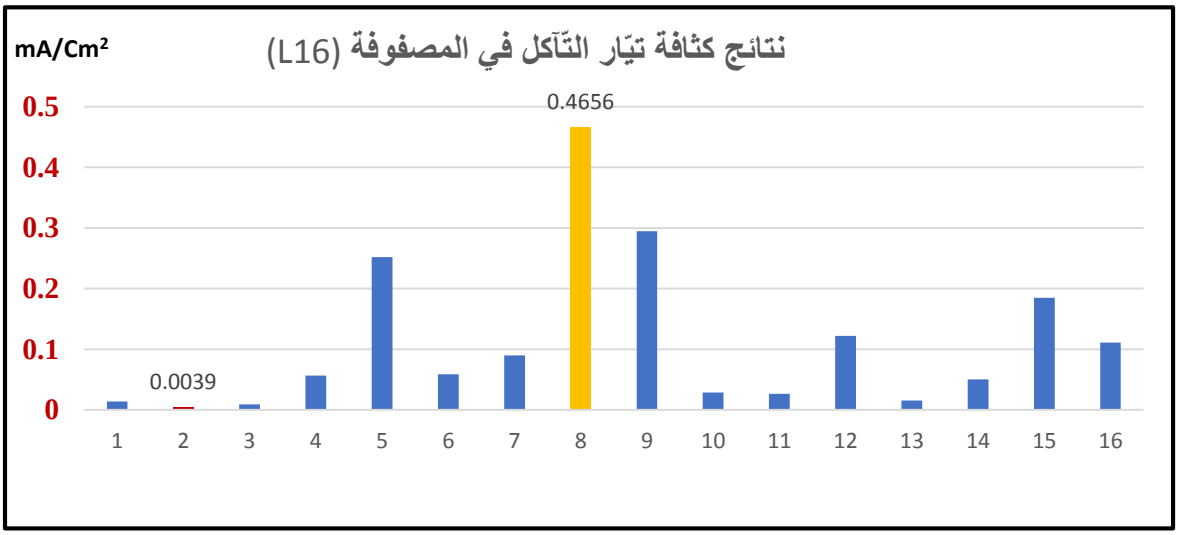
نتائِجُ اختبار الاستِقطاب الخَاصَّة بِمَصفوفَةِ التَّجارُب (L_{16}: 4^2):

يبيّن الجدول (5-19) مؤشّرات التّآكل بالاستقطاب الدّيناميكي للكمون لطبقات طلاء المصفوفة (L_{16}).

ويُظهِرُ الشّكل (5-16) المخطّط البياني لمتوسّط كثافة تيّار التّآكل لطبقات طلاء المصفوفة (L_{16}).

الجدول (5-19): مؤشّرات التّآكل بالاستقطاب الديناميكي في المصفوفة (L_{16})

NaCl 0.01M	$E_{(i=0)}$ mV	R_P Ω.Cm²	i_{Corr} mA/Cm²	β_a mV	β_c mV	CR mm/y
1	-1322	2.2	0.0139	13253.5	-183.5	0.020
2	-1165.7	52.07	0.0039	178.3	-215.6	0.006
3	-1200.5	32.63	0.0092	207.6	-264.6	0.013
4	-1342.5	5.3	0.0567	410.8	-414.1	0.081
5	-1340.8	731.26	0.2518	809.1	502.2	0.360
6	-1261	4.24	0.0588	429.3	-340.5	0.084
7	-1292.3	1.2	0.0897	553.9	-277.9	0.128
8	-1378.1	512.3	0.4656	1146.5	-611.7	0.665
9	-1294.1	2.8	0.2944	945.3	-592.5	0.421
10	-1195	3.79	0.0284	331.9	-241.8	0.041
11	-1250.8	2.6	0.0266	319.1	-164.8	0.038
12	-1196	5.33	0.1222	561	-481.7	0.175
13	-1143.9	68.74	0.0154	232.6	-263.9	0.022
14	-1284.1	1.83	0.05	449.2	-205.7	0.071
15	-1271.7	384.73	0.1848	732.4	-297.7	0.264
16	-1261.4	578.98	0.1108	602.9	-241	0.158



الشّكل (5-16) المخطّط البياني لمتوسّط كثافة تيّار التّآكل لطبقات طلاء المصفوفة (L_{16})

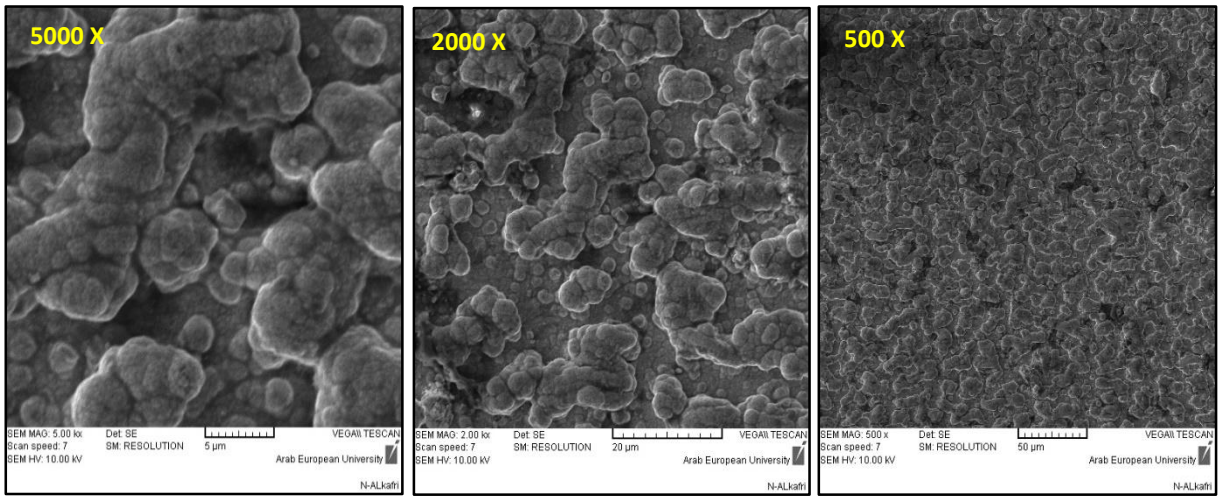
4.1.5 الدِّراسَةِ المورفولوجيّة (Morphology):

1.4.1.5 دِراسَةُ البُنيَةِ بالمِجهَر الإلكتروني الماسِح (SEM):

جرى تحليل البنية المورفولوجيّة بتقنيّة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM: 10^4 [Volt]) وبِقوى التّكبير (500X, 2000X, 5000X) للعيّنات (2, 12, 25, 35) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).

البنية المورفولوجيَّة للعيَّنة (2) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

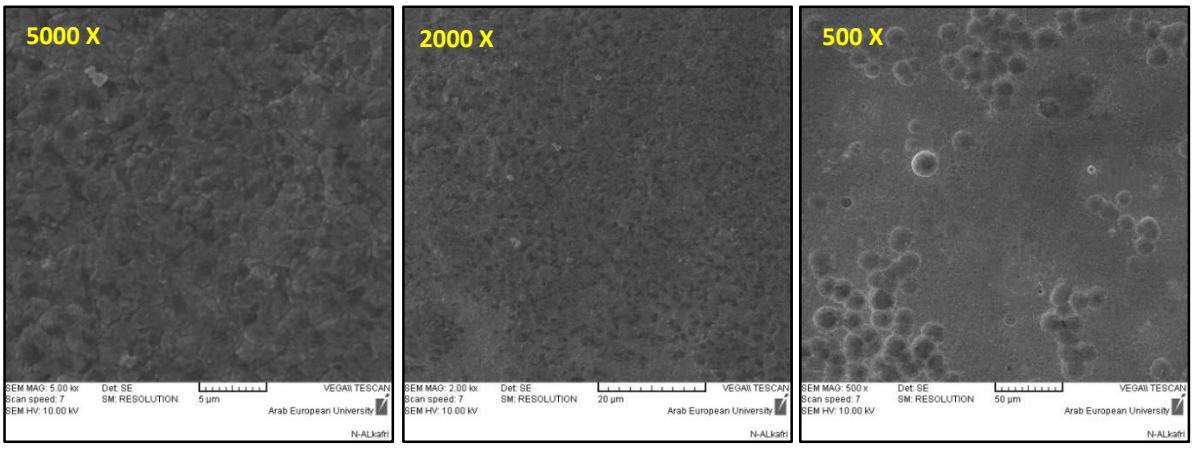
يُظهِرُ الشَّكل (5-17) البنية المورفولوجيّة للعيّنة رقم (2) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-17): البنية المورفولوجيَّة للعيَّنة (2) من المصفوفة (L_{36})

البنية المورفولوجيَّة للعيَّنة (12) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

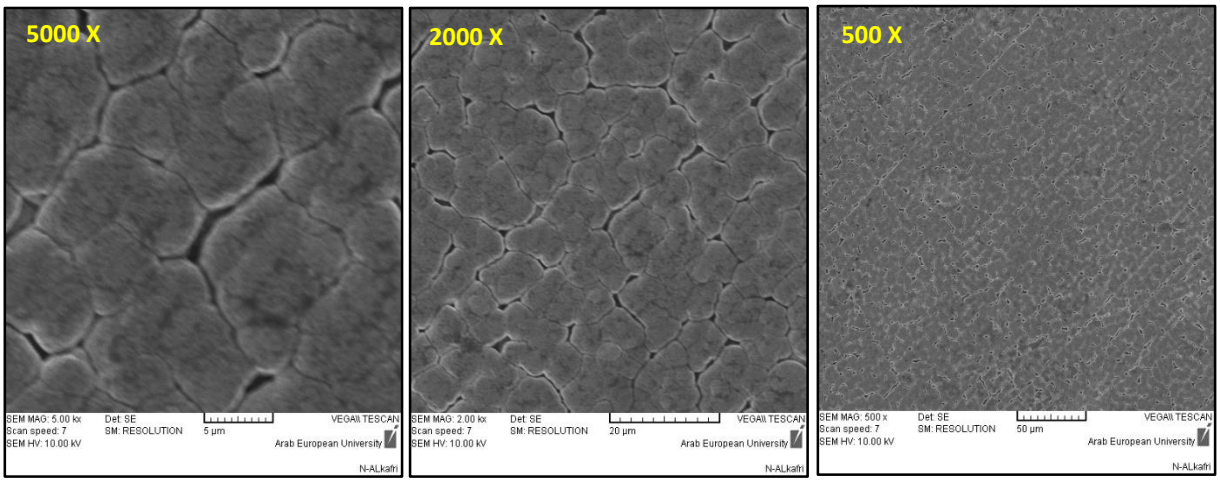
يُظهِرُ الشَّكل (5-18) البنية المورفولوجيّة للعيّنة رقم (12) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-18): البنية المورفولوجيَّة للعيَّنة (12) من المصفوفة (L_{36})

البنية المورفولوجيَّة للعيِّنة (25) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

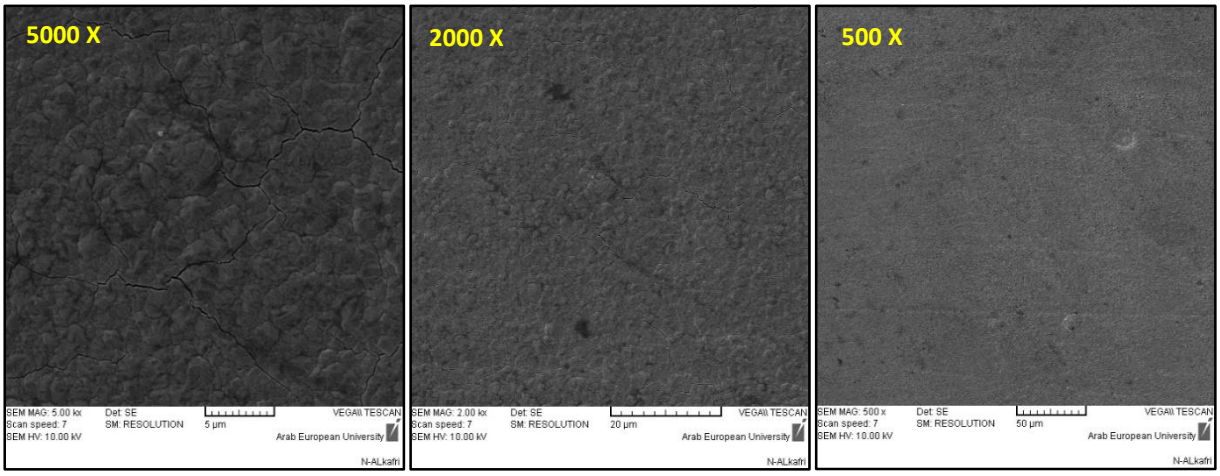
يُظهِرُ الشَّكل (5-19) البنية المورفولوجيّة للعيّنة رقم (25) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-19): البنية المورفولوجيَّة للعيِّنة (25) من المصفوفة (L_{36})

البنية المورفولوجيَّة للعيِّنة (35) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

يُظهِرُ الشَّكل (5-20) البنية المورفولوجيّة للعيّنة رقم (35) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).

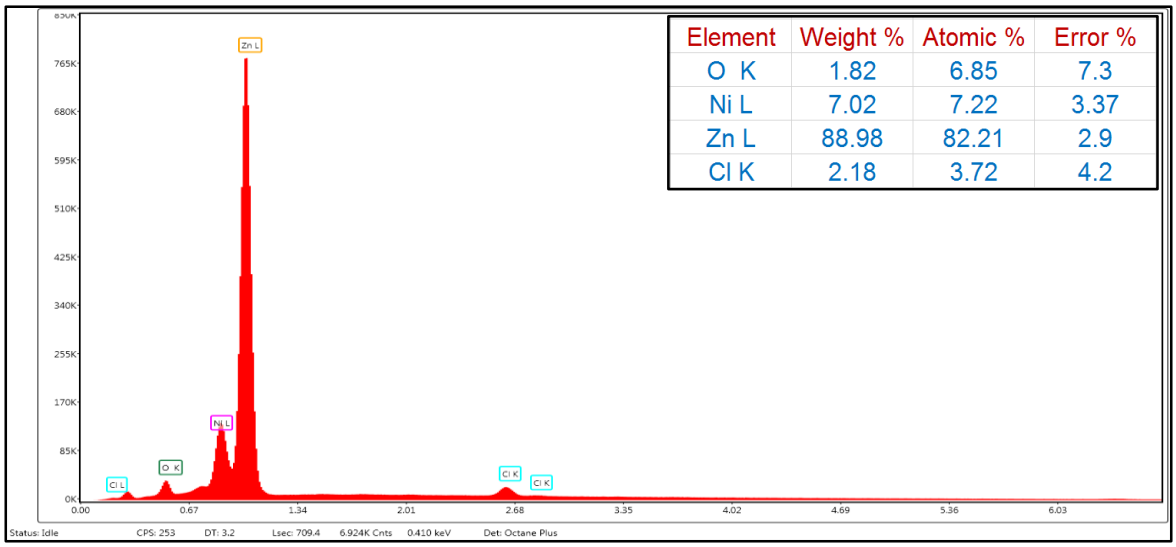


الشَّكل (5-20): البنية المورفولوجيَّة للعيِّنة (35) من المصفوفة (L_{36})

2.4.1.5 التَّحليل الكَّمي للعناصِر بِتقنيَّة مِطيافِ تَشَتُّتِ طاقة أشعّةِ رونتجن (EDX):

تَحليل نسب العناصر للعيِّنة (2) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

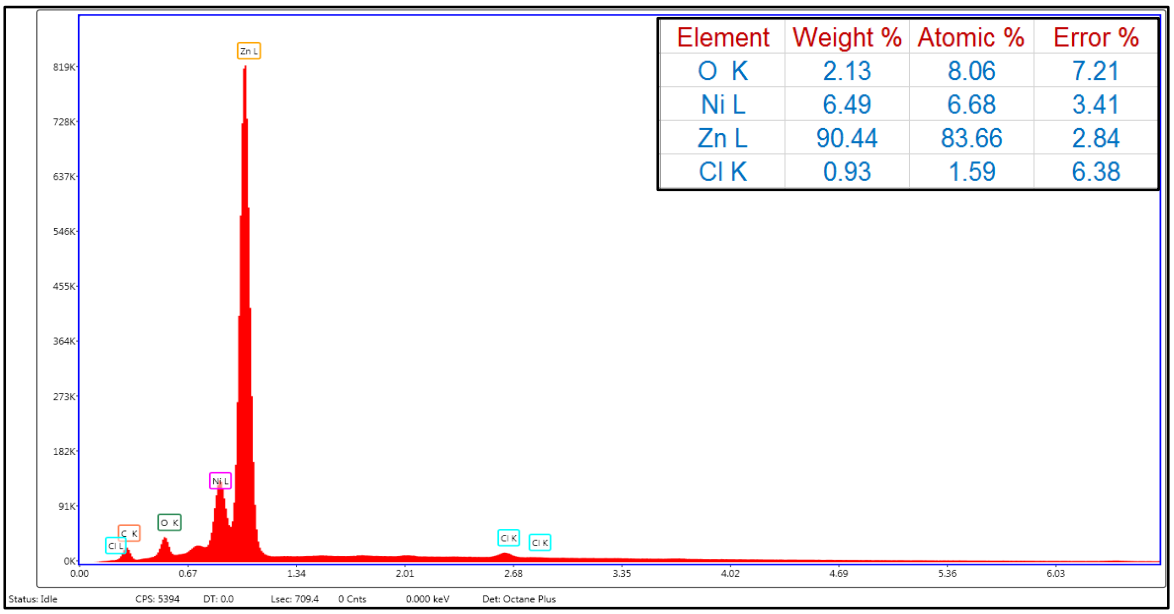
يُظهِرُ الشَّكل (5-21) نتائج التّحليل الكمّي (EDX) للعيّنة رقم (2) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-21): تحليل (EDX) لنسب العناصِر في العيِّنة (2) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

تَحليل نسب العناصر للعيِّنة (12) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

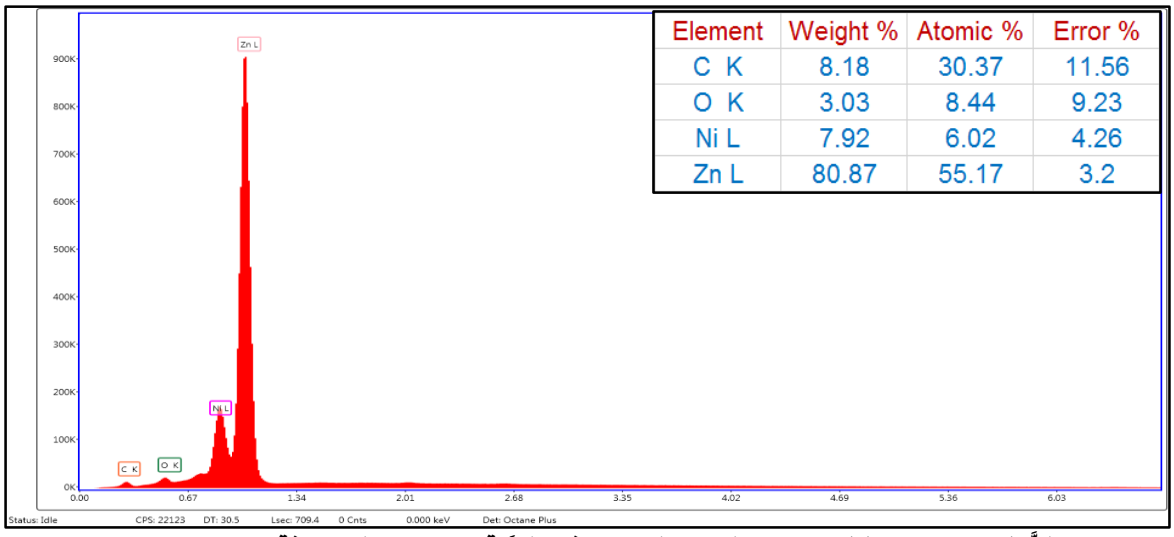
يُظهِرُ الشَّكل (5-22) نتائج التّحليل الكمّي (EDX) للعيّنة رقم (12) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-22): تحليل (EDX) لنسب العناصِر في العيِّنة (12) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

تَحليل نسب العناصر للعيِّنة (25) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

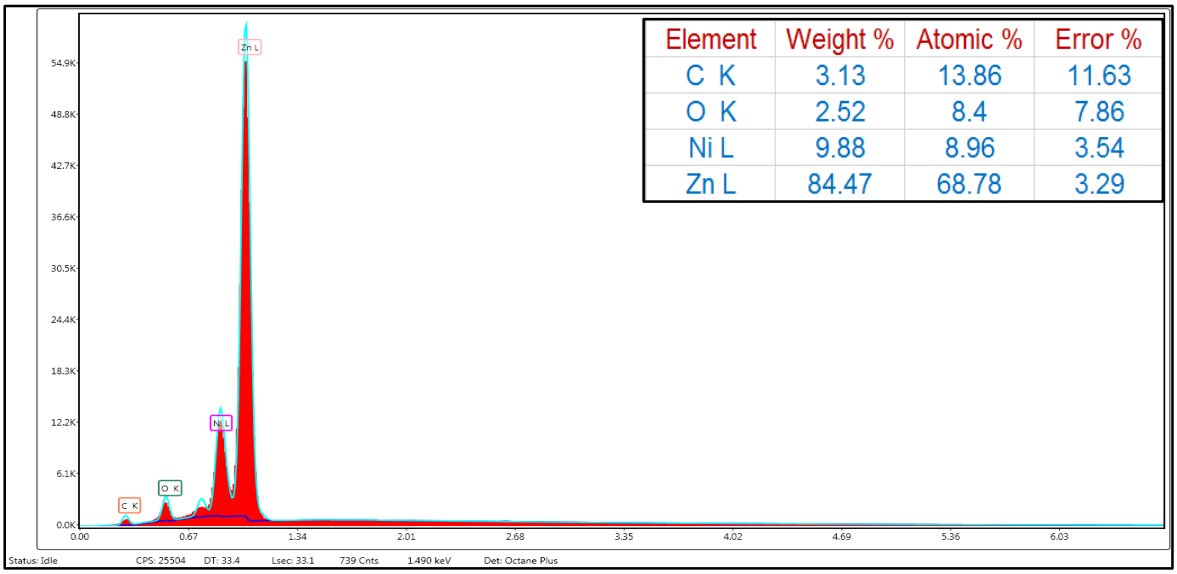
يُظهِرُ الشَّكل (5-23) نتائج التّحليل الكمّي (EDX) للعيّنة رقم (25) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-23): تحليل (EDX) لنسب العناصِر في العيِّنة (25) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

تَحليل نسب العناصر للعيِّنة (35) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

يُظهِرُ الشَّكل (5-24) نتائج التّحليل الكمّي (EDX) للعيّنة رقم (35) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).

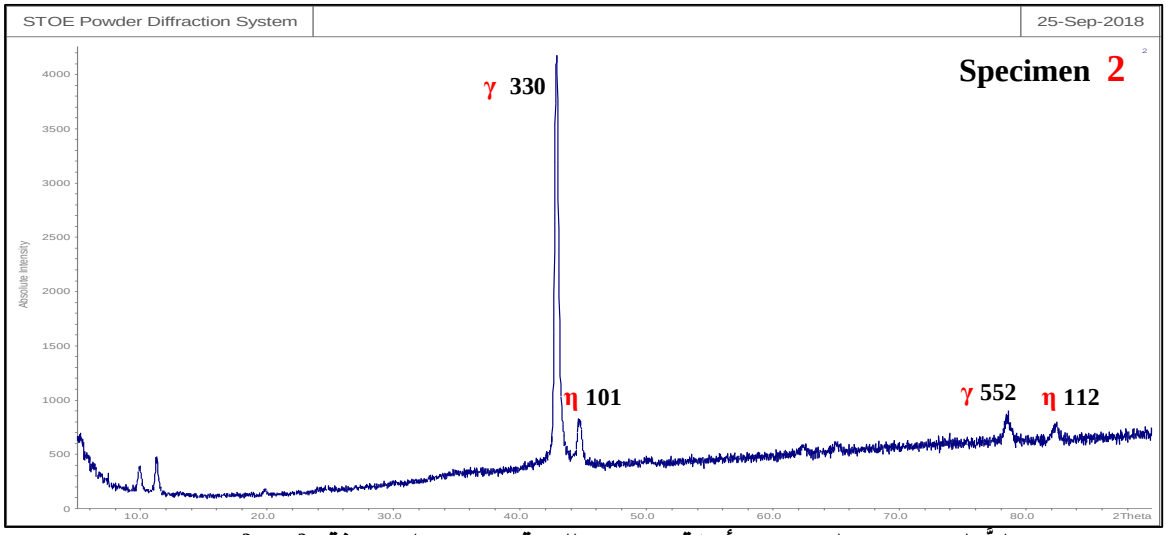


الشَّكل (5-24): تحليل (EDX) لنسب العناصِر في العيِّنة (35) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

3.4.1.5 طيف حيود أشعَّةِ رونتجن (XRD):

طيف حيود أشعّة (XRD) للعيِّنة (2) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

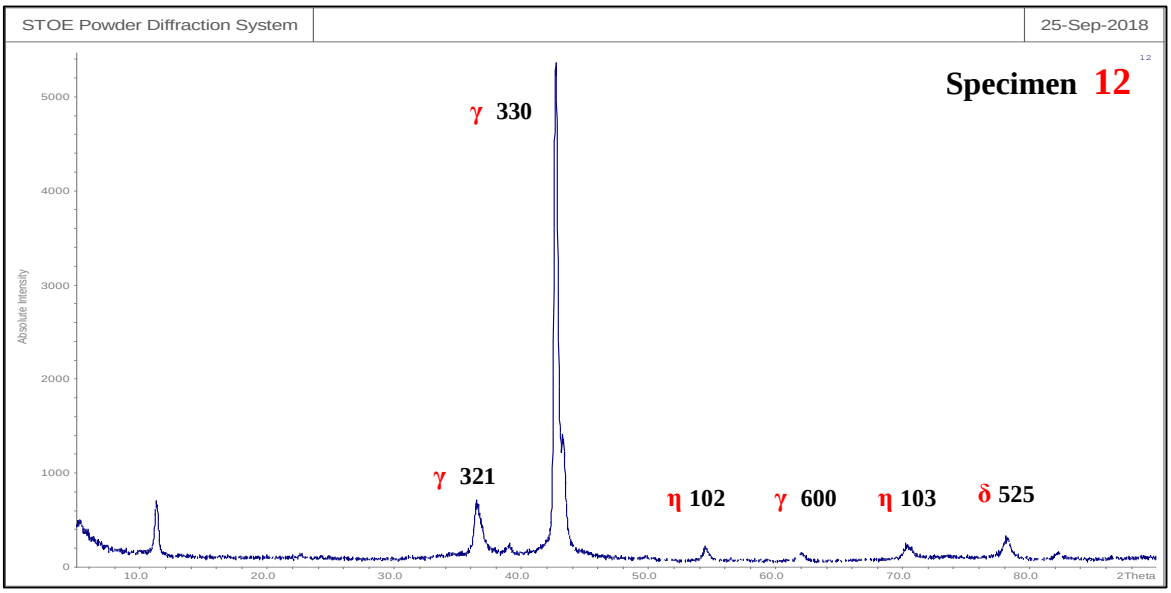
يُظهِرُ الشَّكل (5-25) طيف حيود الأشعّة (XRD) للعيّنة رقم (2) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-25): طيف حيود أشعّة (XRD) للعينة (2) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

طيف حيود أشعّة (XRD) للعيِّنة (12) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

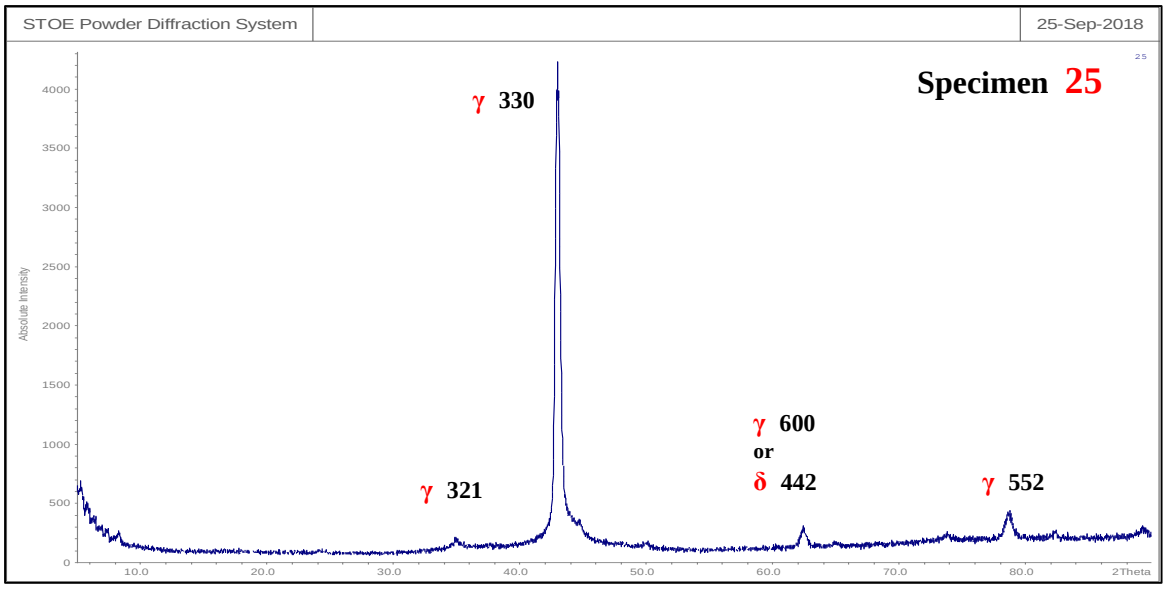
يُظهِرُ الشَّكل (5-26) طيف حيود الأشعّة (XRD) للعيّنة رقم (12) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-26): طيف حيود أشعّة (XRD) للعينة (12) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

طيف حيود أشعّة (XRD) للعيِّنة (25) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

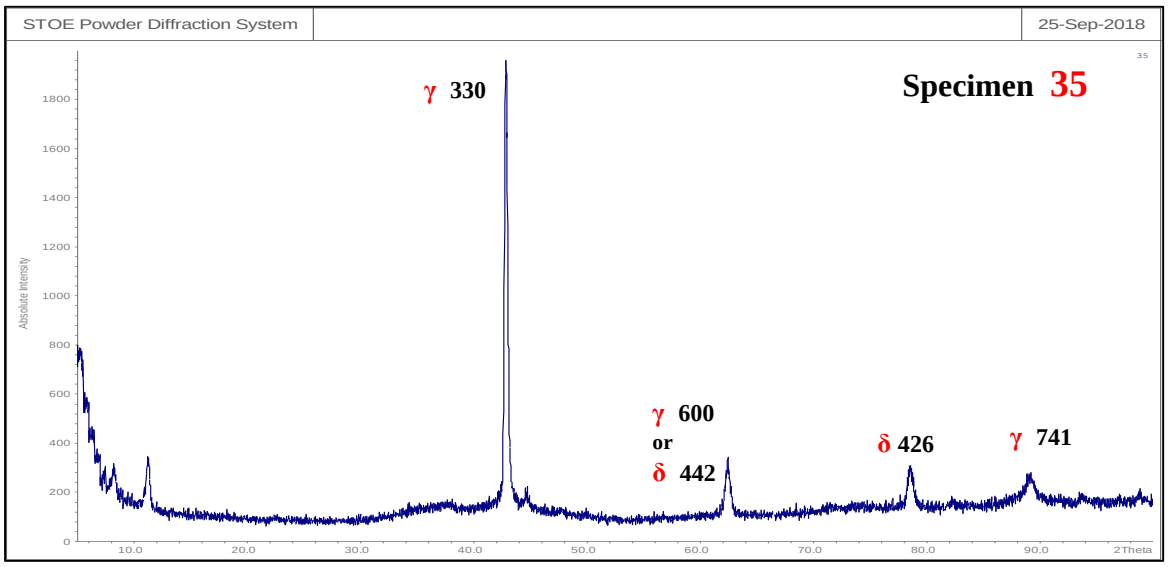
يُظهِرُ الشَّكل (5-27) طيف حيود الأشعّة (XRD) للعيّنة رقم (25) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-27): طيف حيود أشعّة (XRD) للعينة (25) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

طيف حيود أشعّة (XRD) للعيِّنة (35) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$):

يُظهِرُ الشَّكل (5-28) طيف حيود الأشعّة (XRD) للعيّنة رقم (35) من مصفوفة التّجارب (L_{36}).



الشَّكل (5-28): طيف حيود أشعّة (XRD) للعينة (35) من المصفوفة (L_{36}: $3^3 \times 2^3$)

2.5مُعالَجَةُ البيانات:

نُفِّذَت جَميع عَمليّاتِ الطِّلاء طِبقاً لتوزيع المُستويات المُحَدَّد في المَصفوفات الثَّلاث. وبعد إجراء الاختبارات (الثَّخانة، الخُشونة، القَساوة الميكرويَّة، التَّماسُك، التَّآكُل الكهروكيميائي)، وحِسابِ المُتَوسِّطات لِكلِّ اختبار، أُدرِجَت البيانات في مَصفوفةِ التَّجارب في (Minitab)، في عَمودٍ مُستَقِلٍّ مُمَثِّلاً للاستِجابةَ (y) الخاصَّةَ بالاختِبار المُحَدَّد. وللدَلالَة على الاستِجابة المَدروسة (الاختبار المُنَفَّذ) وتَسميَتِها؛ فَقَد استُخدِمَ الحرف (R) مَتبوعاً باسم الاختِبار (أو الخاصّيَّةِ) المُحَدَّدَة، كما يلي:

(**R: Thickness**): استِجابةُ الخَرج في اختِبارِ الثَّخانة.

(**R: Roughness**): استِجابةُ الخَرج في اختِبارِ الخُشونة.

(**R: HV**): استِجابةُ الخَرج في اختِبارِ القَساوَة.

(**R: Pull off**): استِجابةُ الخَرج في اختِبارِ التَّماسُك.

(**R: IC**): استِجابةُ الخَرج في اختِبارِ التّآكل الكهروكيميائي (تَيَّارِ التّآكل).

طريقة المُعالَجة:

1. **تَحديد الرّتبة (Rank):** يَعتَمِدُ تحليل تاغوتشي على مفهوم الرّتبة، في تصنيف المُتغيّرات (العَوامِل) حسب أَهمِيَّتها تنازليّاً، أي أنّ العامل ذو الرّتبة الأولى (1) هو العامل الأكثر أهمّيةً وتأثيراً في الاستجابة. وتَتَحدّد رتبة كلِّ عامل في المصفوفة اعتماداً على قيمة (Delta) المُمَثّلة للفرق بين متوسّطات الاستجابة عِندَ أعلى وأدنى مستوى لكلّ عامِل. [151]
2. **تَحليل نِسبةِ الإشارة إلى الضّجيج (S/N Ratio):** بعدَ حساب نِسَبِ الإشارة إلى الضَّجيج، يمكن تحديد المُستويات المُثلى من عوامل التَّحكّم لبلوغ أفضل استجابة (أكبر ثخانة، أو أقل خشونة، أو أعلى قساوة، أو أكبر تماسُك، أو أقل مُعدَّل تآكل) وذلك باعتماد المستويات ذاتِ أعلى نسبة إشارة إلى الضَّجيج لكل عامل. [5; 19; 66; 122]
3. **تَحليلُ التَّبايُن (ANOVA):** يُستَخدَمُ تحليل التّباين لتحديد درجة معنويّة كلِّ عاملٍ من العواملِ المَدروسة؛ وذلك بتطبيق النَّموذج الخطّي العام (General Linear Model). ومن المَعلوم أنّ المؤشِّر الإحصائي (R-Sq) والمُسَمَّى بمُعَامِلِ التَّحديد، تكون قيمَتهُ ضمن المجال ($0 < R\text{-}Sq < 1$)، وكلّما ازدادت قيمة هذا المؤشّر كلّما صَحَّ تَفسيرُ التَّغيُّرِ في بيانات الاستجابة من خلال الجزءِ المُحَدَّد

من نموذَج التَّنبّؤ في مُعادلة الانحدار ($\beta0 + \beta1 . X$). وبِعبارةٍ أخرى: إنَّ قيمةَ مُعَامِلِ التَّحديد (R^2) القريبة للواحِد (1) تُؤخَذُ دليلاً على أنّ نموذج الانحدار يَصِف تَغيّرَ البيانات بِشكلٍ صحيح. [113]

4. **تَحديد نسبة المُساهَمة (Contribution):** يُعَبَّرُ عن أَهمّيّة العامل وقوّة تأثيرِه بمفهومِ المُساهَمة، وتَتَعيَّنُ مُسَاهَمةُ كُلّ عامِلٍ مِن مؤشِّراتِ جدول تَحليل التَّبايُن (ANOVA). وذلك بحساب النّسبة المئويَّة لمجموعِ مُرَبَّعات متوسِّطات الاستِجابة (Adj-SS) إلى المجموع الكُلّي لها (SST).
5. **تَحليل الانحدار المُتَعَدِّد (MRA):** يُستَخدَمُ هذا التّحليل لبناء النَّموذَج الرّياضي؛ أي العلاقة الرّياضيّة بين الاستِجابةِ المُحَدَّدة (كخاصّيّةِ مقاومة التّآكل) والعوامِل المَدروسَة (كدرجة الحرارة والزّمن وكثافة التّيّار)، وتُدعى هذه العلاقة في تَصميم تاغوتشي؛ بتابِعِ التَّحويل (Transfer Function). [89]

1.2.5 بناءُ المَصفوفة المُتَعامِدة ($OA: L_{27}\ 3^7$):

بِدَايَةً؛ جرى تَحديدُ سَبعَةِ عَوامِل مؤثِّرَةٍ في خصائِصِ طَبَقَةِ الطِّلاء؛ وبثلاثِ مُستَوياتٍ لكُلّ عاملٍ مِنها كما سبق عرضه في الشّكل (4-13). يبيّن الجَدوَل (5-20) العوامِلَ المَدروسة ومُستَوياتِها مع تَرميزِ العوامِل. وذلك لِبناءِ مَصفوفةِ التَّجارُب الأوّليَّة ($OA:L_{27}\ 3^7$)؛ أي أنَّ المصفوفةَ تَضُمُّ (27) عَيِّنة (تَشغيلة) جري طِلاؤها تحتَ تأثيرِ (7) عَوامِل؛ ولِكُلّ عامِلٍ (3) مستويات (قيم مَدروسة). والتي جَرى إنشاؤها في بيئةِ (Minitab). يبيّنُ الشَّكل (A-4) في المُلحقات صورة عَن مَصفوفة التَّجارُب ($OA: L_{27}$). كما يَعرُض الشَّكل (5-29) صور نتائِج تَحليل البيانات في برنامِج (Minitab) للاستِجابات المَذكورة. وتَحديد رُتَب (Rank) العوامِل المَدروسة (**N, X, P, T, I, H, R**)، مع نَتائِجِ تَحليل (ANOVA).

الجَدوَل (5–20): العوامِل المَدروسة ومُستَوياتِها وتَرميزها في المَصفوفة ($OA:L_{27}\ 3^7$)

الواحدة Unit	المســـــتويات Levels			الرمز Symbol	نـوع المتغيّــر (Parameters Type)
	1	2	3		
g/l	20	35	50	N	تركيز ملح كلوريد النيكل ($NiCl_2.6H_2O$)
Cm	4	6	9	X	المسافة بين الكاثود والأنود
min	10	15	20	P	الزمن Period
$A.dm^{-2}$	1	3	5	I	كثافة التيار Current density
°C	25	35	45	T	درجة الحرارة Temperature
HRC	38	44	48	H	قساوة المعدن الأساس Hardness
Degree	P 800	P 500	P 150	R	الخشونة Roughness تبعاً لدرجة ورق الصّقل

1.1.2.5 دراسة ثَخانة طبقات الطّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{27}):

يَعرض الشَّكل (A-29-5) نتائج تحليل الرّتب لتاغوتشي (Ranks)، لتأثير مستوياتِ العَوامل في تَغَيُّر الاستجابة الخاصَّة بالثَّخانة. ويَتَّضح من مُخطّطات (C-29-5) لنسبة الإشارة إلى الضَّجيج أنّ المستويات الأفضل للحصول على أكبر استجابة (أكبر ثخانة)، هي المستويات الآتية (ذاتِ أعلى نسبةِ إشارةٍ إلى الضّجيج): **N_1 X_2 P_3 T_1 I_3 H_1 R_3**

N_1= 20 g/l, **X_2**= 6 Cm, **P_3** = 20 min, **T_1** = 25 ^oC,
I_3 = 5 $A.dm^{-2}$, **H_1** = 38 HRC, **R_3** : P150

وبمقارنة هذه المستويات مع قيمة المستويات الموافقة للعيّنة المُختَبَرة ذاتِ السَّماكة الأكبر والمعروضةِ في الجَدول (5-5)، يتَبيَّن أنَّ العيّنة رقم (15) تملك أعلى ثَخانة (Thickness (15) = 32.7 µm)، وفقَ التَّوزيع الآتي لمستوياتها والمبيَّن في المُلحَقات: **N_2 X_2 P_3 T_1 I_3 H_1 R_2**

N_2= 35 g/l, **X_2**= 6 Cm, **P_3** = 20 min, **T_1** = 25 ^oC,
I_3 = 5 $A.dm^{-2}$, **H_1** = 38 HRC, **R_2**: P500

يُلاحَظُ التَّطابقُ في توزيع المستويات بين أفضل عيّنةٍ مُقترحةٍ مع أفضلِ عيّنةٍ مُختَبَرة. وإنَّ عدَم تطابقِ مستويات العامِلَين (N, R) يتوافق مع كون قيمة رُتبَتَيهِما في تَسَلسلِ أهمّية العَوامل في تَحليل نسبة الإشارة إلى الضَّجيج (S/N) هي: (Rank R = 6, Rank N = 7).

Taguchi Analysis: R: Thickness mean versus N, X, P, T, I, H, R

Response Table for Signal to Noise Ratios
Larger is better

Level	N	X	P	T	I	H	R
1	24.29	23.95	22.94	24.31	20.32	25.47	23.98
2	24.18	24.70	24.08	24.28	24.78	24.17	24.16
3	24.00	23.83	25.46	23.88	27.37	22.83	24.33
Delta	0.29	0.87	2.52	0.43	7.04	2.64	0.35
Rank	7	4	3	5	1	2	6

A

General Linear Model: R: Thickness mean versus N, X, P, T, I, H, R

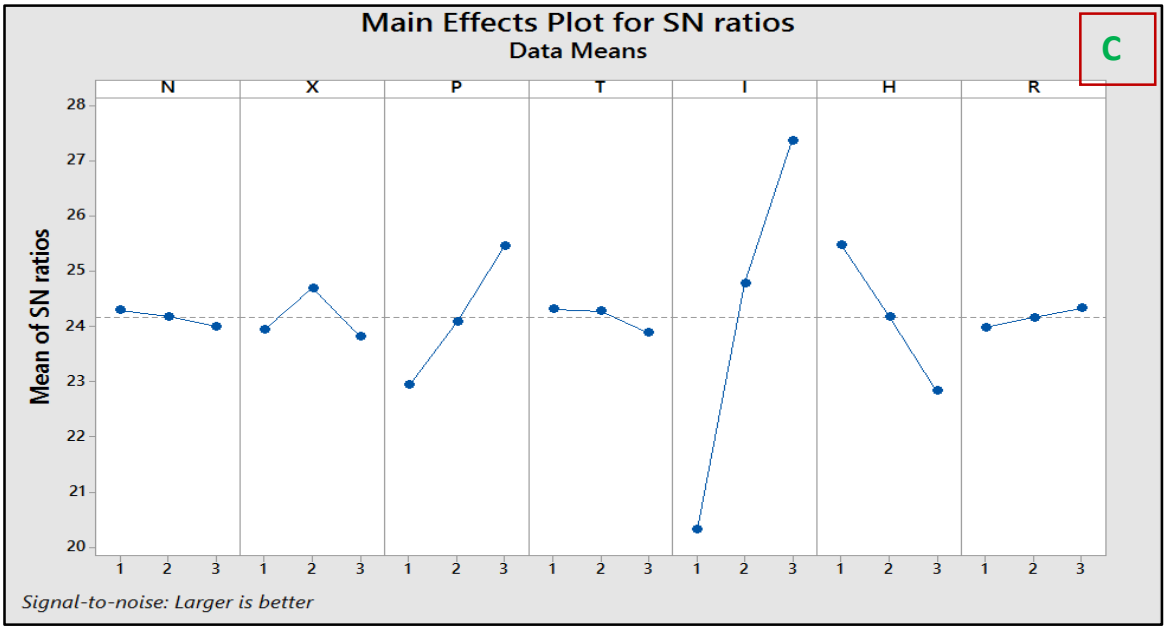
Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	contribution%
N	2	2.98	1.489	0.24	0.791	0.26
X	2	12.80	6.399	1.03	0.387	1.12
P	2	123.69	61.844	9.94	0.003	10.84
T	2	8.93	4.465	0.72	0.508	0.78
I	2	798.77	399.385	64.22	0.000	70
H	2	112.14	56.068	9.02	0.004	9.83
R	2	7.01	3.505	0.56	0.584	0.61
Error	12	74.63	6.219			6.54
Total	26	1140.94				

Model Summary

R-sq	R-sq(adj)
93.46%	85.83%

B



C

الشَّكل (5-29): نتائِجُ تحليل (Minitab) للبيانات الخاصّة بالثَّخانة في المصفوفة ($OA: L_{27}\ 3^7$)

تحليل الرّتبة لتاغوتشي في الشّكل (A)، تحليل (ANOVA) في الشّكل (B)، تحليل (S/N) في الشَّكل (C)

تُبيِّنُ نَتَائِجُ الرّتبة؛ في الشَّكل (A-28-5)، أنّ العامل الأكثر تأثيراً في السَّماكة هو كثافة تيّارِ التَّرسيب (I)، إذ أنَّ زيادَةَ كثافة تيّارِ التَّرسيب يَقتَضي بالضَّرورة زِيادَةَ كَمّيّة الأيوناتِ المُرجَعةِ على الكاثود في وحدة الزّمن وبالتّالي زيادة الثَّخانة.

استُخدِمَ تحليل التّباين (ANOVA: Analyses of Variance) لتحديد درجة معنويّة كلّ عاملٍ من العواملِ المَدروسة وذلك بتطبيق النَّموذج الخطّي العام (General Linear Model)، الشّكل (B-29-5)، بلغت قيمة

معاملِ التَّحديد في هذه الدّراسة (R- Sq = 93.46 % = 0.9346) وهذا يَعني أنَّ (93.46 %) من التَّغيُّرات في الاستجابة (السَّماكة) تُفَسِّرها (X) أيّ العواملُ المَدروسة (**T, P, I, N, H, R, X**)

ولتعيين أَهمّيّة العوامل وقوّة تأثيرها في الاستِجابة، فقد استُخدِمَ مفهومِ المُساهَمة (Contribution)، وتَتَعيَّنُ مُسَاهَمةُ كُلّ عامِلٍ مِن جدول تَحليل التَّبايُن (ANOVA). بحساب نّسبة مجموعِ مُرَبَّعات متوسِّطات الاستِجابة (Adj-SS) إلى المجموع الكُلّي لها (SST). والمُبيّنة في الجَدول (5-21).

الجدول (5–21): النِّسب المئويَّة لمساهَمة العوامل في تغيُّر الاستِجابة

Parameter	N	X	P	T	I	H	R	Error
Contribution %	0.26	1.12	10.84	0.78	70	9.83	0.61	6.54

يُبيّن مخطط (S/N) فيما يخصّ تأثير الخشونةِ على الثَّخانة، طبيعة العلاقة الطّرديَّة بينهما، والذي يتوافق مع حقيقة العلاقة الخطّيَةِ بينهما والتي أثبتتها بعض الدّراسات. هذا من جِهة الخشونة، كما أنَّ لنسبةَ النّيكل تأثير ضعيف على سماكة الطَّبقة. [156]

2.1.2.5 دراسة التَّآكل الكهروكيميائي لطبقات الطّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{27}):

جرى اختبار التَّآكل بالاستقطاب الدّيناميكي للكمون (Potentiodynamic Polarization) للمعدن الأساس، ولجميع العيّنات المطليّة وفقاً لمصفوفة التَّجارب الأوّليّة ($OA: L_{27}\ 3^7$) في الخليّة الكهروكيميائيّة، باستِخدام جهاز (Potentiostat- VoltaLab- PST 050)، في وسطٍ أكّالٍ كبريتي تركيزه (0.01 M H_2SO_4)،وآخَرُ مِلحِيٌّ تركيزه (0.01 M NaCl)، للمصفوفتين (L_{36}) و (L_{16}).

وذلك ضمن مَجال الكمون (± 700 mV) وبمُعَدَّل مسح (Scan Rate = 5 mV/S).

يقوم برنامج (VoltaLab) بتحديد نقطة تقاطُعِ مَماسَيّ منحنييّ الاستقطاب الأنودي والكاثودي لكلّ عيّنةٍ مُختبَرة، وحساب كمون التَّآكل (E_{Corr}) وكثافةِ تَيّاره (i_{Corr}). ومُقاومة الاستقطاب (R_P) ومُعَدَّلِ التَّآكل السّنوي (CR). تَجدر الإشارة إلى أنَّ مقاوَمة التَّآكل تتناسبُ عكساً مع كثافة تيّاره، إذ يتوقّفُ التَّآكل بانعَدامِ التّيّار النَّاتِجِ عن حركة الإلكترونات (أو الأيونات) نتيجة التّفاعلين الأنودي والكاثودي على سطح المعدن المعرّضَ للوسط الأكّال. [30; 93]

جرى عرض منحنيات الاستقطاب لجميع العيّنات المُختبَرة في مُلحَق الأطروحة.

Taguchi Analysis: R: Ic versus N, X, P, T, I, H, R — A

Response Table for Signal to Noise Ratios
Larger is better

Level	N	X	P	T	I	H	R
1	-9.440	-7.898	-6.376	-4.898	-5.266	-5.640	-9.461
2	-8.216	-7.261	-6.901	-7.813	-10.505	-9.614	-8.196
3	-6.194	-8.690	-10.572	-11.138	-8.079	-8.595	-6.193
Delta	3.246	1.429	4.196	6.240	5.239	3.974	3.268
Rank	6	7	3	1	2	4	5

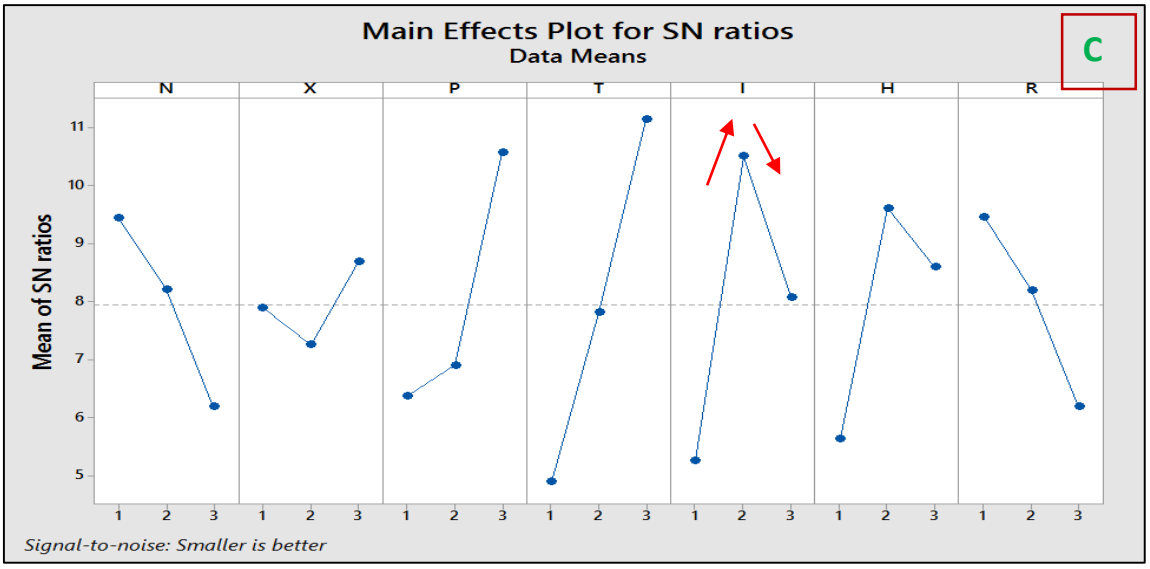
General Linear Model: R: Ic versus N, X, P, T, I, H, R — B

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	contribution%
N	2	0.07958	0.039790	1.12	0.358	5.25
X	2	0.00462	0.002309	0.07	0.937	0.3
P	2	0.19619	0.098093	2.76	0.103	12.95
T	2	0.34425	0.172126	4.85	0.029	22.71
I	2	0.20054	0.100271	2.82	0.099	13.23
H	2	0.19398	0.096991	2.73	0.105	12.8
R	2	0.07041	0.035204	0.99	0.399	4.65
Error	12	0.42601	0.035501			28.11
Total	26	1.51557				

Model Summary

R-sq	R-sq(adj)
71.89%	39.10%



الشَّكل (5-30): نتائِجُ تحليل (Minitab) لبيانات كثافة تيّار التّآكل الكهروكيميائي في المصفوفة ($OA: L_{27}\ 3^7$)
تحليل الرّتبة لتاغوتشي في الشّكل (A)، تحليل (ANOVA) في الشّكل (B)، تحليل (S/N) في الشّكل (C)

يَعرض الشَّكل (A-30-5) نتائج تحليل الرّتب لتاغوتشي (Ranks)، لتأثير مستوياتِ العَوامل في تَغَيُّر الاستجابة الخاصَّة بكثافةِ تيَّار التَّآكل الكهروكيميائي. ويَتَّضح من مُخطّطات نسبة الإشارة إلى الضَّجيج في الشَّكل (C-30-5)، أنّ المستويات الأفضل للحصول على أكبر استجابة (أقل كثافة تيَّار تآكل)، هي المستويات الآتية (ذاتِ أعلى نسبةِ إشارةٍ إلى الضّجيج): $N_1\ X_3\ P_3\ T_3\ I_2\ H_2\ R_1$

N_1= 20 g/l, X_3= 9 Cm, P_3 = 20 min, T_3 = 45 °C,
I_2 = 3 A.dm^{-2}, H_2 = 44 HRC, R_1 : P800

وبمقارنة هذه المستويات مع قيمة المستويات الموافقة للعيّنة المُختَبَرة ذاتِ الكثافة الأصغريَّةِ لِتيَّارِ التَّآكل، والمعروضةِ في الجَدول (5-17)، يتَبيَّن أنَّ العيّنة رقم (8) تملك القيمة (i_8 = 0.0459 mA/Cm^{-2})، وفقَ التَّوزيع الآتي لمستوياتها والمُبيّن في المُلحَقات: **N_1 X_3 P_3 T_3 I_2 H_2 R_2**

N_1= 20 g/l, **X_3**= 9 Cm, **P_3** = 20 min, **T_3** = 45 °C,
I_2 = 3 A.dm^{-2}, **H_2** = 44 HRC, **R_2** : P500

يُلاحَظُ أيضاً؛ التَّطابقُ في توزيع المستويات بين أفضل عيّنةٍ مُقترحةٍ مع أفضلِ عيّنةٍ مُختَبَرة. باستثناء العامِل الخاصّ بدرجة خشونة السَّطح (R) والذي يملك الرُّتبة الخامِسة (Rank R = 5) في تَسَلسلِ أهمّية العَوامل بِناءً على تَحليل نسبة الإشارة إلى الضَّجيج (S/N). ويَعرضُ الشّكل (B-30-5) نتائِجِ تحليل التّباين (ANOVA)، كما يبيّن الجدول (5-22) نِسَبِ مُساهَمة العوامِل في تَغَيُّرِ الاستِجابة.

الجدول (5–22): النِّسب المئويَّة لمساهَمة العوامل في تغيُّر الاستِجابة

Parameter	N	X	P	T	I	H	R	Error
Contribution %	5.25	0.3	12.95	22.71	13.23	12.8	4.65	28.11

تُبيّنُ نَتَائِجُ الرّتبة؛ في الشّكل (A-30-5)، أنّ العامل الأكثر تأثيراً في كثافة تيّار التّآكل هو درجة الحرارة (T) يليه تأثيرُ كثافةِ تَيَّارِ التَّرسيب (I)، ثُمَّ الزَّمَن (P)، كما يَتَبيَّن من مُخَطَّطِ نسبة الإشارة إلى الضَّجيج أنّ زيادة درجة الحرارة تزيد من الاستِجابة (S/N) أي تُخَفِّض من كثافةِ تَيّار التّآكل ما يَعني زيادة مُقاومة التّآكل، أثبت (Mortaga M. Abou-Krisha- 2005) [78]، لدى ترسيب طبقات (Zn-Ni) على فولاذ منخفض نسبة الكربون في حمَّامٍ كبريتي، أنَّ كثافة تَيَّار التّآكل تتناسبُ عكساً مع درجة حرارة التَّرسيب؛ حيثُ انخَفَضت كثافة تيَّار التَّرسيب مِن (16.4 mA/Cm^2) إلى (2 mA/Cm^2) عند زيادة درجة الحرارة من (25 - 50 °C).

كما توافقت هذه النَّتيجة مع نتائِج عمل (O.K.Al-Duaji-et all- 2017) إذ انخَفضَت أيضاً؛ كثافة تيّار التّآكل عند ترسيب طبقة (Zn-Co-Fe) [101] من (1.33 mA/Cm^2) إلى (0.7 mA/Cm^2) مع زيادة درجة حرارة التَّرسيب من (20 °C) إلى (60 °C). ما يُشير إلى أنَّ سبائِك الزّنك مع مجموعة المعادنِ الحديديَّة تُبدي السُّلوكَ نَفسه من جِهة العلاقة بين مقاوَمة التّآكل ودرجة حرارة التَّرسيب، والذي المُتَّسِم بسيطرة الاستقطاب التَّنشيطي مع ارتفاع درجة حرارة التَّرسيب.

دَرَسَ (A. Chitharanjan Hegde-et all- 2010) ترسيب طبقات (Zn-Ni) على الفولاذ منخَفض نسبة الكربون في وسطٍ حَمضي، وبيَّنَ أنَّ كثافة تيّار التَّآكل (i_{Corr}) تزداد مع زيادة كثافة تيّار التّرسيب إلى مستوى مُحَدَّد ثمَّ تنخَفِضُ (i_{Corr}) مع زيادة كثافة تيَّارِ التَّرسيب، وفقَ القيم المُبيَّنة في الجدول (5-23).

الجدول (5-23): العلاقة بين كثافة تيّار التّرسيب وكثافة تيّار التّآكل.

مأخوذةً عن (A. Chitharanjan Hegde-et all- 2010) [2]

i (mA cm^{-2})	w (mg)	VHN	t (μm)	E_{corr} (−V vs. SCE)	i_{corr} (μA cm^{-2})	CR (μm year^{-1})
10	91.0	148	6.2	1.298	8.4	122
20	183.8	178	11.8	1.287	5.3	77
30	276.3	185	16.2	0.726	3.0	43
40	370	197	20.6	0.812	1.8	26
50	453.4	205	25.5	0.977	2.4	35
60	539.5	212	28.4	1.112	6.8	98

وتتوافق نتائِج (A. Chitharanjan)؛ مع نتيجة هذه الدّراسة، إذ تُشير الأسهُم في الشَّكل (C-30-5) إلى زيادة كثافة تيّار التَّآكل (i_{Corr}) مع زيادة كثافة تيّار التّرسيب (I) إلى قيمة (2 A/dm^{-2}) لتَعودَ وتنخَفِضُ (i_{Corr}) مع زيادة كثافة تيَّارِ التَّرسيب.

في حين تُبيّنُ الدّراسة (A. Chitharanjan Hegde-et all- 2010)، أنَّ انعكاس العلاقة قد حَدَث عند قيمة (30 mA/Cm^{-2} = 3 A/dm^{-2})، ويُعزى الفارق بين القيمتين (2 A/dm^{-2}) في هذه الدّراسة و (3 A/dm^{-2}) في الدّراسة المذكورة؛ إلى تَبايُنِ بَعضِ شروطِ التِّرسيب. أمَّا انخفاض مقاومة التَّآكل المُتَمَثِّل بزيادةِ كثافة تَيَّارِهِ مع زيادة كثافة تيَّار التَّرسيب عن (2 A/dm^{-2})؛ فيمكن تفسيره على ضوء انخفاضِ نسبة النّيكل عند زيادة كثافة تيّار التَّرسيب من (1 A/dm^{-2}) إلى (2 A/dm^{-2}) كما يبيّنه الشَّكل (5-31)، وفقاً لدراسة (T.J.Tuaweri, R.Gumus - 2013) [130]. وإنَّ انخفاض نسبة النّيكل تَعني زيادة نسبة الزّنك المُتَرَسِّبة؛ ومن المعلوم أنَّ للزّنك طبيعة مُضحّية مقابل الحديد (المعدن الأساس) في الأوساطِ الأكّالة؛ ولمّا كان اختبار التَّآكل الكهروكيميائي يجري في وسطٍ أكّال، فإن زيادة نسبة الزّنك تعني زيادة عدد ذرّات الزّنك المُشاركة في عمليّة التَّضحية؛ أي زيادة عدد الذّرّات المُتَخَلّيةِ عن الإلكترونات الحُرّة؛ الأمر الذي يَعكِسُ زيادةً في كثافةِ تَيَّارِ التّآكل.

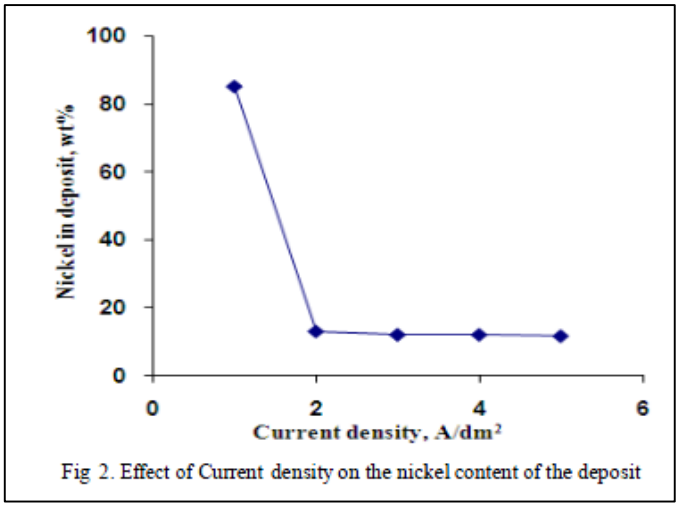


Fig 2. Effect of Current density on the nickel content of the deposit

الشّكل (5–31): تأثير كثافة تيّار التّرسيب على نسبة ترسيب النّيكل

مأخوذةً عن (T.J.Tuaweri, R.Gumus - 2013) [130]

يؤول الانخفاض في كثافة تيَّار التَّآكل (زيادة مقاومة التَّآكل) والمُشار إليها بزيادة نسبة الإشارة إلى الضّجيج (S/N) مع زيادة زمن التَّرسيب، إلى حقيقة أنّ زيادة زمن عمليّة الطّلاء يقتضي بالضّرورة زيادة السّماكة وبالتالي تعزيز مقاومة التآكل، ومن جهة أخرى فإنّ زيادة درجة حرارة المحلول تزيد من طاقة تنشيطه وتُحسِّن حركيّة الشّوارد فيه، الأمر الذي يؤدّي إلى زيادة كمّية الشّوارد المُترسّبة على الكاثود.

3.1.2.5 دراسة تماسك طبقات الطّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{27}):

يبيّن الشَّكل (5-32) نتائِج تحليل الرّتبة وتحليل التّباين وتحليل نسبة الإشارة إلى الضَّجيج في اختبار التَّماسُك (Pull-off Adhesion Test).

Taguchi Analysis: R: Pull off versus N, X, P, T, I, H, R

Response Table for Signal to Noise Ratios
Larger is better

Level	N	X	P	T	I	H	R
1	46.95	45.85	46.45	46.16	45.80	45.66	46.32
2	44.97	45.49	46.34	45.98	46.43	45.57	44.66
3	45.30	45.88	44.43	45.09	44.99	45.99	46.24
Delta	1.98	0.39	2.02	1.07	1.44	0.42	1.65
Rank	2	7	1	5	4	6	3

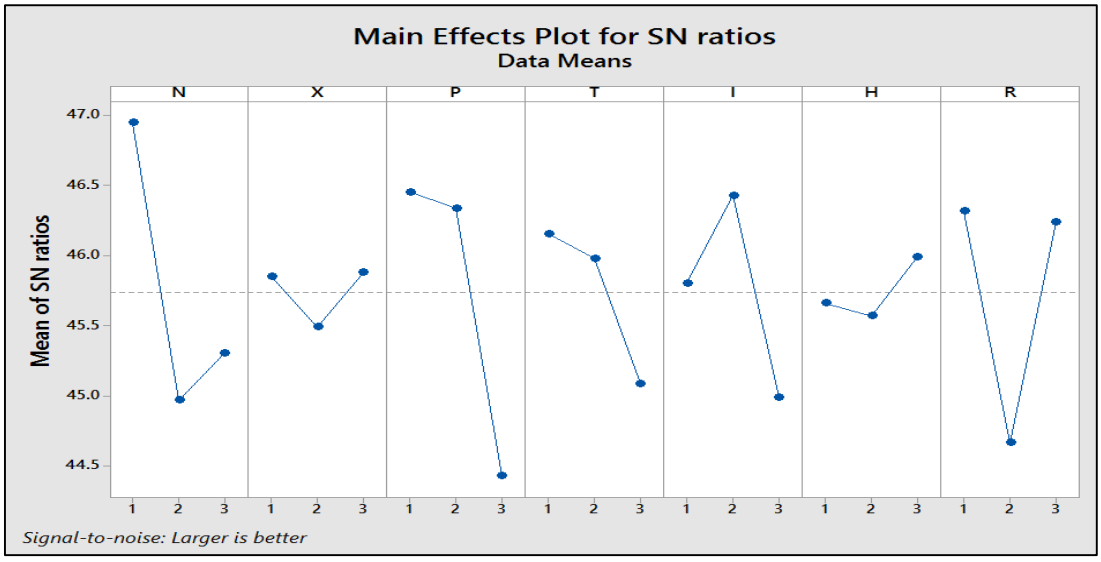
General Linear Model: R: Pull off versus N, X, P, T, I, H, R

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	contribution%
N	2	9794.7	4897.37	2.66	0.111	17.19
X	2	128.1	64.04	0.03	0.966	0.22
P	2	11006.7	5503.37	2.99	0.088	19.32
T	2	3843.6	1921.81	1.04	0.382	6.75
I	2	3702.7	1851.37	1.01	0.395	6.5
H	2	568.1	284.04	0.15	0.859	0.1
R	2	5851.0	2925.48	1.59	0.244	10.27
Error	12	22083.6	1840.30			38.76
Total	26	56978.5				

Model Summary

R-sq	R-sq(adj)
61.24%	16.03%



الشَّكل (5-32): نتائِجُ تحليل (Minitab) لبيانات اختبار تماسك طبقة الطّلاء في المصفوفة ($OA: L_{27}\ 3^7$)

4.1.2.5 دراسة خشونة طبقات الطِّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{27}):

يبيّن الشَّكل (5-33) نتائِج تحليل الرّتبة وتحليل التّباين وتحليل نسبة الإشارة إلى الضَّجيج في اختبار الخشونة (Roughness: R_a).

Taguchi Analysis: R: Roughness versus N, X, P, T, I, H, R

Response Table for Signal to Noise Ratios
Larger is better

Level	N	X	P	T	I	H	R
1	-3.6363	-2.6964	-4.8784	-1.3296	-8.8015	-4.8062	-5.6639
2	-3.8436	-2.0554	-2.9153	-5.1493	-1.8129	-3.0882	-3.8342
3	-3.2427	-5.9707	-2.9289	-4.2437	-0.1081	-2.8282	-1.2245
Delta	0.6010	3.9153	1.9631	3.8197	8.6934	1.9780	4.4394
Rank	7	3	6	4	1	5	2

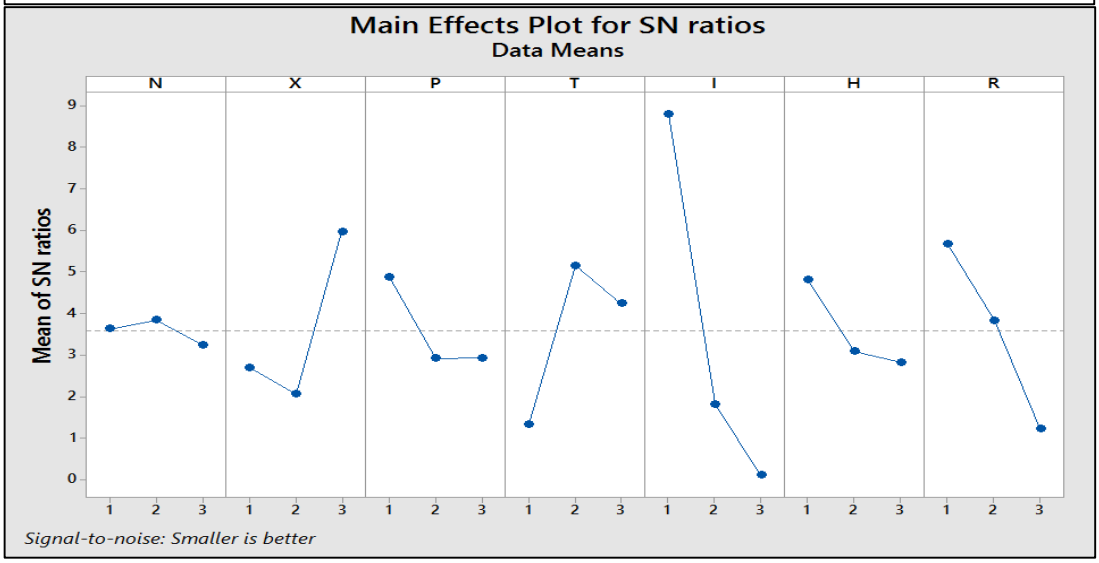
General Linear Model: R: Roughness versus N, X, P, T, I, H, R

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	contribution%
N	2	0.1179	0.05896	0.37	0.697	1.9
X	2	0.2151	0.10756	0.68	0.525	3.48
P	2	0.2914	0.14569	0.92	0.425	4.72
T	2	0.5891	0.29456	1.86	0.198	9.54
I	2	2.4042	1.20212	7.59	0.007	38.94
H	2	0.1705	0.08523	0.54	0.597	2.76
R	2	0.4862	0.24311	1.54	0.255	7.87
Error	12	1.9001	0.15834			30.77
Total	26	6.1746				

Model Summary

R-sq	R-sq(adj)
69.23%	33.33%



الشَّكل (5-33): نتائِجُ تحليل (Minitab) لبيانات اختبار خشونة طبقة الطّلاء في المصفوفة ($OA: L_{27}\ 3^7$)

يتَّضح من تحليل نتائِج تماسُك الطَّبقة المبيَّن في الشِّكل (5-33)، أنَّ أكثر العوامل تأثيراً على الاستجابة (التَّماسُك)، هو زمن التَّرسيب، فنسبة النّيكل ثمَّ درجة خشونة سطح المعدن الأساس.

وأنَّ أفضل تماسك يوافق التَّوزيع الآتي لمستويات العوامل: $N_1\ X_3\ P_1\ T_1\ I_2\ H_1\ R_1$

وأنَّ قيمة مُعامل التَّحديد (R-sq = 61.24 %) وهي قيمة منخَفضة نسبيّاً، أي لا يمكن تفسير التَّغيّرات الحاصلة في التَّماسك وفق العوامل المذكورة بأكثر من نسبة (61.24 %). وذلك لأن جميع العوامِل ليسَ لها معنى إحصائي عند درجة المعنويّة ($\alpha = 0.05$).

كذلك الأمر فيما يخصّ تحليل نتائِج الخشونة، والمبيَّن في الشّكل (5-34)، فإنَّ أكثر العوامل تأثيراً على الاستجابة (الخشونة)؛ هو كثافة تيّار التّرسيب، فخشونة سطح المعدن الأساس، ثمَّ المسافة بين الأنود والكاثود.

وأنَّ أفضل استجابة (أقل خشونة) يوافق التَّوزيع الآتي لمستويات العوامل: $\mathbf{N_2\ X_3\ P_1\ T_2\ I_1\ H_1\ R_1}$

وأنَّ قيمة مُعامل التَّحديد (R-sq = 69.23 %)، أي لا يمكن تفسير التَّغيّرات الحاصلة في الخشونة وفق العوامل المذكورة بأكثر من نسبة (69.23 %). وذلك لأن جميع العوامِل السّابقة لا تملك دلالةً إحصائيَّةً عند درجة المعنويّة ($\alpha = 0.05$)، باستثناء كثافة تَيَّار التَّرسيب (**I**) لأنَّ ($P\text{-Value} = 0.007 < \alpha = 0.05$). كما أنَّ أعلى استجابة (أقل خشونة) تُناسِبُ أدنى قيمة لكثافة تيّارِ التّرسيب ($\mathbf{I_1}$).

2.2.5 بناءُ المَصفوفة المُتَعامِدة (OA: $L_{36}\ 3^3\times2^3$)

جرى تَصميم مصفوفة تَجارب جديدة؛ بناءً على نتائِجِ المصفوفة الأوّليّة بهدف:

1. الحصول على قيمٍ أعلى لِمُعامِلِ التَّحديد (R_{sq}).
2. تَخفيض عدد العوامل على ضوء نتائج مصفوفة التَّجارب الأوّليّة (OA: $L_{27}\ 3^7$).
3. زيادة عَدد العيّنات المُختَبَرة.
4. فرز العيّنات وإعادة تَصميم العوامل السَّبعة إلى: عوامِل تَحكّم وعوامِل ضَجيج.

واستناداً إلى نتائِج تحليل الرّتب؛ التي بيَّنَت أنَّ رتبة عامل قساوة المعدن الأساس (Rank = 2) وبِمساهَمة (Contribution = 9.83 %) في تغيير استجابة الثّخانة. كما أنَّ رتبته (Rank = 4) وبِمساهَمة (12.8 %) في تغيير استجابة مقاومة التَّآكل.

أمَّا عامل خشونة سطح المعدن الأساس (**R**) فقد كانت رتبته (Rank = 5) وبِمساهَمة (4.65 %) في تغيير استجابة مقاومة التَّآكل التي تتميَّزُ بها هذه الطّبقة. كما كانت رتبته (Rank = 3) وبِمساهَمة (10.27 %) في تغيير استجابة التَّماسُك. في حين أنَّ رتبته (Rank = 2) وبِمساهَمة (7.87 %) في تغيير استجابة الخشونة.

وبالتَّالي لا يمكن إهمال تأثير عامليّ القساوة والخشونة المذكورَين؛ وإلغائِهما أو إلغاء أحدهما، ومن جِهةٍ أُخرى؛ فمن الصَّعب عَمليَّاً التَّحكّمُ في قيم كلٍّ منهما؛ لذلك سيجري التَّصميمُ على أنَّهما عاملا ضَجيج، وستجري عمليّة السَّيطرة عليهما في التَجربة؛ بهدف معرفة سلوكِ تأثيرهما في تغيير الاستجابة والعَمل على تَقليل هذا التَّأثير، من خِلالِ الاختيار الأنسب لمستوياتِ عَوامِلِ التَّحَكّم.

والأمر نفسه للعامِل (**N**) الخاص بنسبةِ أملاح كلوريد النّيكل، إذ انَّ له المرتبة (Rank = 2) وبِمساهَمة (17.19 %) في تغيير استجابة التَّماسُك. عِلاوَةً عن صعوبةِ التَّحكّم في نسبته في المَحلول الكهرليتي مع استِمرارِ عَمليَّاتِ الطّلاء، وبالتّالي سيعتَمدُ التَّصميم الجديد على كونهِ عاملُ ضجيج (Noise).

أمّا عاملُ المسافة بين الأنود والكاثود (**X**) فقد كانت له الرّتبة السّابعة في استجاباتِ التَّآكلِ والتَّماسُكِ والخُشونة وبمساهمةٍ عُظمى (3.48 %) للخشونة في حين أنَّها (0.3 %) لمقاومة التَّآكل الكهروكيميائي. أمّا تأثيره في تَغيّر استجابة التَّخانة؛ فبالرّغم من أنّ له الرّتبة (4) إلّا أنَّ مُساهَمتهُ فيها فقط (1.12 %). الأمر الذي يتيح إلغاءِ هذا العامل من المصفوفة الجديدة.

يتبقّى من العوامل السَّابقة، ثلاثة عوامل هي: درجة حرارة التّرسيب (**T**) وزمنه (**P**) وكثافة تَيَّارِه (I)، والتي يُمكن التَّحكُّمُ فيها والسَّيطرة عليها بسهولة وبدقّةٍ كبيرةٍ نسبيّاً. وبالتّالي سيجري الاعتمادُ عليها كعوامل تحكّمٍ في تصميم مصفوفة التَّجارب الجديدة.

وباستخدام بيئة (Statgraphics) جرى اختيار مصفوفة التَّجارب (OA: $L_{36}\ 3^3 \times 2^3$) القائِمة على ثلاثة عوامل تَحكّمٍ بثلاثة مستوياتٍ لكلّ عامل، وثلاثة عوامِل ضَجيجٍ بمستويين لكلّ عامل.

مع مُراعاةِ تَغييرِ مستوياتِ العوامل عن قيمها في المصفوفة (L_{27}) وفقاً لتأثير المستويات في تحليل نسبة الإشارة إلى الضّجيج (S/N Ratio).

وفيما يلي التّوزيع الجديد لمستويات العوامل السّتة المدروسة.

I. مجموعة عَواملِ التّحكّم (المَصفوفة الدّاخليّة Inner Array) ومستوياتها (Levels):

1) **درجة حرارة الحوض (T)** 25 – 35 – 45 [°C]
2) **الزَّمن (P)** 15 – 25 – 35 [min]
3) **كثافة تيّار الكاثود (I)** 2 – 3 – 4 [A.dm^2]

II. مجموعة عَوامل الضَّجيج (المَصفوفة الخارجيَّة Outer Array) ومستوياتها (Levels):

4) **تركيز أملاح كلوريد النيكل (Ni)** 20 – 40 [g/l]
5) **قساوة سطح المعدن الأساس (H)** 38 – 48 [HRC]
6) **خشونة سطح المعدن الأساس وفق درجة الجلخ (R)** 600 – 320 [P]

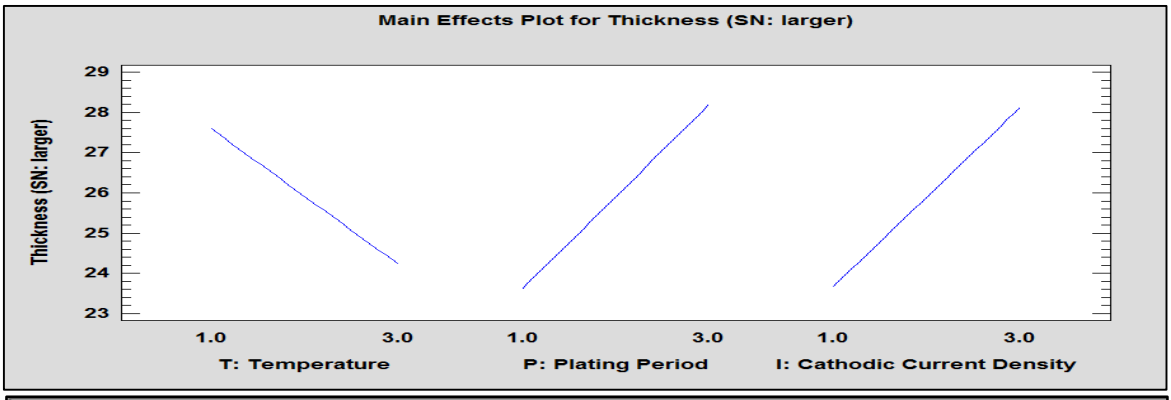
يعرض الجدول (5-24) جدول توزيع مستويات العوامل ضمن المصفوفة الدّاخليّة الخاصّة بعوامل التّحكّم والمصفوفة الخارجيّة الخاصّةِ بعوامل الضَّجيج. كما يبيّن الشّكل (A-6) في المُلحَقات، صورة عن توزيع قيم مستويات العوامل في مصفوفة التّجارب (**OA: $L_{36}\ 3^3 \times 2^3$**) مع أعمدة الاستجابة للخصائص المدروسة في برنامج Statgraphics

الجدول (5-24): جدول توزيع مستويات العوامل للمصفوفة النّهائِيَّة ($OA: L_{36}\ 3^3 \times 2^3$)

RUN	BLOCK	Inner Array (Parameters) L9 (3^3)			Outer Array (Noise) L4 (2^3)		
		T	P	I	Ni	H	R
		Celsius	minute	A/dm2	g/l	HRC	µm
1	1	1	1	1	1	1	1
2		1	1	1	1	2	2
3		1	1	1	2	1	2
4		1	1	1	2	2	1
5	2	1	2	2	1	1	1
6		1	2	2	1	2	2
7		1	2	2	2	1	2
8		1	2	2	2	2	1
9	3	1	3	3	1	1	1
10		1	3	3	1	2	2
11		1	3	3	2	1	2
12		1	3	3	2	2	1
13	4	2	1	2	1	1	1
14		2	1	2	1	2	2
15		2	1	2	2	1	2
16		2	1	2	2	2	1
17	5	2	2	3	1	1	1
18		2	2	3	1	2	2
19		2	2	3	2	1	2
20		2	2	3	2	2	1
21	6	2	3	1	1	1	1
22		2	3	1	1	2	2
23		2	3	1	2	1	2
24		2	3	1	2	2	1
25	7	3	1	3	1	1	1
26		3	1	3	1	2	2
27		3	1	3	2	1	2
28		3	1	3	2	2	1
29	8	3	2	1	1	1	1
30		3	2	1	1	2	2
31		3	2	1	2	1	2
32		3	2	1	2	2	1
33	9	3	3	2	1	1	1
34		3	3	2	1	2	2
35		3	3	2	2	1	2
36		3	3	2	2	2	1

1.2.2.5 دراسة ثخانة طبقات الطِّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{36}):

يبيّن الشِّكل (5-34) نتائِج تَحليل نسبة الإشارة إلى الضَّجيج (S/N Ratio)، وتَحليل التَّباين (ANOVA) في بيئة (Statgraphics).



Analysis of Variance for Thickness (SN: larger) - Experimental Design

Source	*Sum of Squares*	*Df*	*Mean Square*	*F-Ratio*	*P-Value*
A:T: Temperature	16.9952	1	16.9952	55.82	0.0007
B:P: Plating Period	31.5325	1	31.5325	103.56	0.0002
C:I: Cathodic Current Density	29.6848	1	29.6848	97.50	0.0002
Total error	1.52237	5	0.304473		
Total (corr.)	79.7349	8			

R-squared = 98.0907 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 96.9451 percent

الشِّكل (5-34): نتائِج تَحليل (S/N Ratio)، وتَحليل (ANOVA) للمصفوفة (L_{36} :OA)

وانطلاقاً من المبدأ الأساسي في تحليل نسبة الإشارة إلى الضَّجيج؛ القائِم على اختيار مستويات العوامل ذاتِ أعلى نسبة إشارة إلى الضَّجيج (S/N Ratio) للحصول على أفضل استِجابة؛ وفي حالة الثَّخانة فإنَّ الاستِجابة المُناسِبة للحصول على أكبر ثخانةٍ يمكن تَرسيبها (وِفقاً لشروط البحث)؛ تَتَحَقَّق عند المستويات الآتية لعوامِل التَّرسيب (عوامل التَّحكّم): $T_1\ P_3\ I_3$. ويتَبيَّن من جدول تَحليل التّباين في الشَّكل (5-21؛ أنَّ لعوامِل التَّحكّم (T,P,I) دلالة إحصائِيّة عند درجة المعنويّة (α=0.05) أي عِند فترة ثِقة (95%) لِكونِها تمتلك قيم (P-Value <α). وللحصول على تابع تَقدير متوسّط قيمة الثَّخانة بدلالة عوامل التَّرسيب (TPINHR)، جرى تطبيق تَحليل الانحدار المُتَعَدّد (MRA)، ويُدعى التَّابِع المَذكور؛ **بنموذج الثَّخانة**؛ والمُبيَّن في المعادلة (5-1) الآتية:

$$R_{Thickness} = 24.4 + 0.246T + 0.472P + 0.915I - 0.4954H - 0.0099R - 0.02066T.P + 0.1609P.I + 0.000603P.R \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1-5)$$

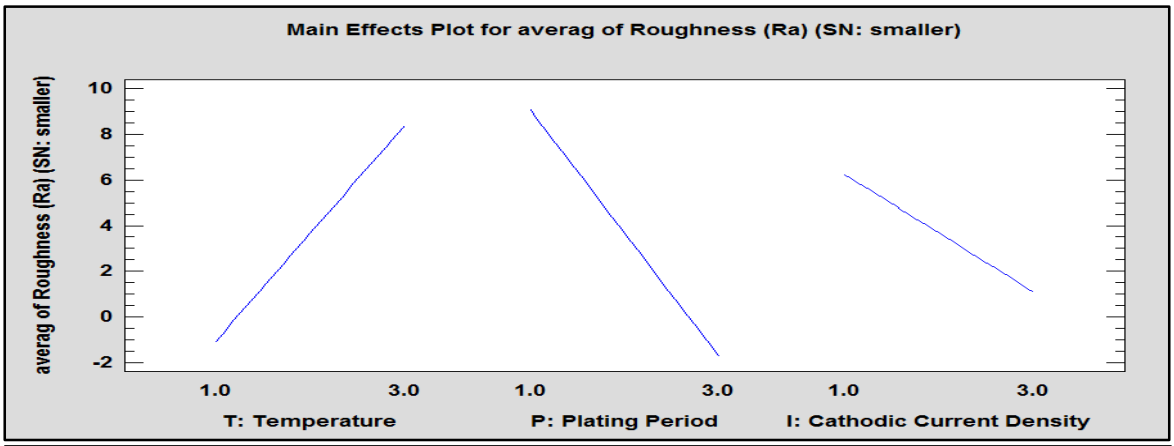
مع الإشارة إلى أنَّ واحدة الثَّخانة هي [µm] وأنَّ واحدات العوامل في النَّموذج هي الواحدات الواردة في الجدول (5-23). ويفيد نموذج الثَّخانة في استقراء ثخانة الطّبقة المُترَسِّبة عند قيمٍ محدَّدةٍ لعوامل

الطّلاء، كما يُساعِد ويُسَرّعُ في تَحديد البارامترات المناسبة لثخانةٍ مُحَدَّدة؛ وذلك بالاعتِمادِ على أمثالِ العوامِل المُبيَّنة في النَّموذج والدَّالَّةِ على قوّةِ أَثَرِ العامل في تَغَيُّر الاستِجابة (الثَّخانة).

إذ يُطلَبُ في بَعضِ التَّطبيقات (كما هو الحال في الإزواجات الميكانيكيّة) قيمُ ثخانةٍ مُحدَّدة؛ مثل القيمة (10-12 µm) المُناسبة لتفاوتات المُثبِّتات المُقلوظة كالبراغي (Threaded Fasteners). [52]

2.2.2.5 دراسة متوسّط خشونة طبقات الطّلاء (R_a) في مصفوفة التَّجارب (L_{36}):

يَعرُضُ الشَّكل (5-35) نتائِج تَحليل (ANOVA, S/N-Smaller) لاختبار الخشونة (R_a)؛ بناءً على قِيَمِها المُدرَجةِ في الجدول (5-9).



Analysis of Variance for averag of Roughness (Ra) (SN: smaller) - Experimental Design

Source	*Sum of Squares*	*Df*	*Mean Square*	*F-Ratio*	*P-Value*
A:T: Temperature	125.143	1	125.143	88.89	0.0002
B:P: Plating Period	194.852	1	194.852	138.41	0.0001
C:I: Cathodic Current Density	41.6491	1	41.6491	29.58	0.0029
Total error	7.03895	5	1.40779		
Total (corr.)	368.684	8			

R-squared = 98.0908 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 96.9453 percent

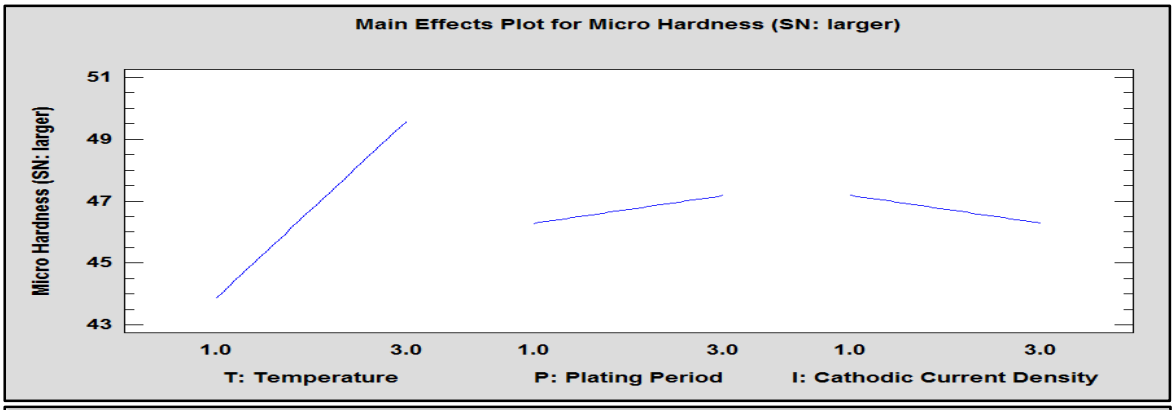
الشَّكل (5-35): نتائِج تَحليل (ANOVA, S/N-Smaller) لاختبار الخشونة (Ra)

وانطلاقاً من طبيعة العلاقة العَكسيَّة بين خُشونة السَّطح (القيم الكبيرة لمتوسّط ارتفاع الخشونة R_a) ومقاومة التَّآكل، فقد اعتُمِدت نسبة الإشارة إلى الضّجيج الموافقة لكون الاستِجابة الأدنى هي الأفضل (أي الخشونة الأدنى) (S/N Ratio: Smaller the Better)، والتي تَتَحَقَّق عند المستويات الآتية لعوامِل التَّرسيب (عوامل التَّحكّم): **T_3 P_1 I_1**. ويتَبيَّن من جدول تَحليل التّباين في الشَّكل (5-36)؛ أنَّ لجميع عوامِل التَّحكّم (T,P,I) دلالة إحصائيّة عند درجة المعنويّة (α=0.05) أي عِند فترة ثِقة (95%).كما جرى تطبيق تَحليل الانحدار المُتَعَدّد (MRA)، للحصول على **نموذج الخُشونة**؛ والمُبيَّن في المعادلة (5-2) الآتية:

$$\boldsymbol{R}_{Roughness} = -0.812514 - 0.377302\boldsymbol{T} + 0.471573\boldsymbol{P} + 0.321604\boldsymbol{I} - 0.662875\boldsymbol{N} + 0.0498194\boldsymbol{H} + 0.00754167\boldsymbol{R} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\mathbf{2-5})$$

3.2.2.5 دراسة القساوة الميكرويَّة لطبقات الطِّلاء في مصفوفة التَّجارب (L_{36}):

يَعرُضُ الشَّكل (5-36) نتائِج تَحليل (ANOVA, S/N-larger) لاختبار القساوة الميكرويّة؛ بناءً على قِيَمِها المُدرَجةِ في الجدول (5-12).



Analysis of Variance for Micro Hardness (SN: larger) - Experimental Design

Source	*Sum of Squares*	*Df*	*Mean Square*	*F-Ratio*	*P-Value*
A:T: Temperature	48.9933	1	48.9933	19.27	0.0071
B:P: Plating Period	1.22507	1	1.22507	0.48	0.5186
C:I: Cathodic Current Density	1.20482	1	1.20482	0.47	0.5219
Total error	12.7155	5	2.5431		
Total (corr.)	64.1387	8			

R-squared = 80.175 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 68.28 percent

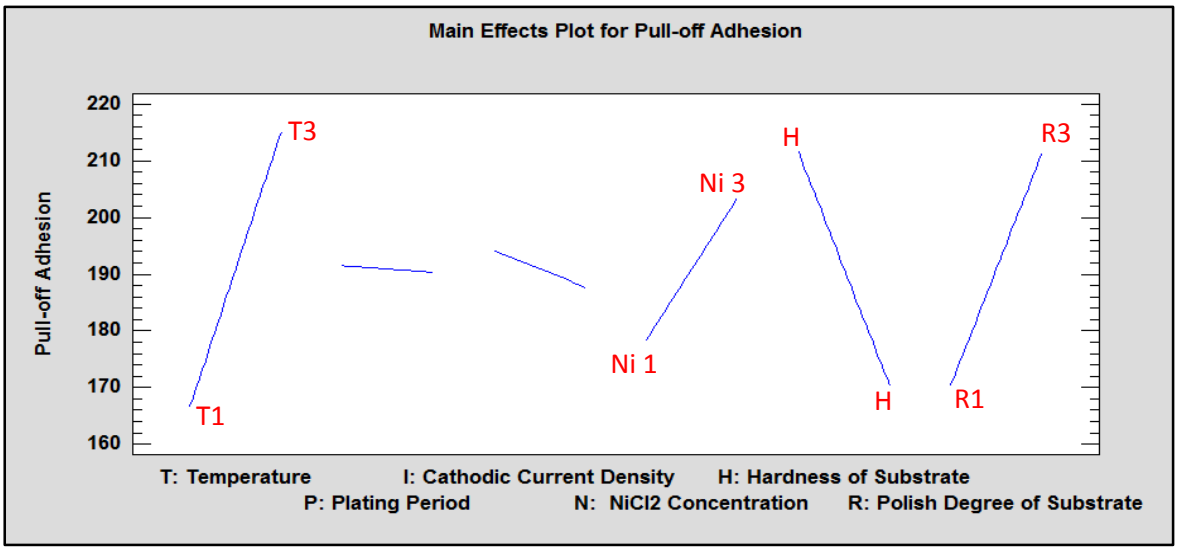
الشَّكل (5-36) نتائِج تَحليل (ANOVA, S/N-larger) لاختبار القساوة الميكرويّة

يُلحَظ أنَّ الاستِجابة المُناسِبة للحصول على أكبر قساوة؛ تَتَحَقَّق عند المستويات الآتية لعوامِل التَّرسيب (عوامل التَّحكّم): $\mathbf{T_3\ P_3\ I_1}$. وأنَّ لِعامل درجة الحرارة الأثر الأكبر في تَغيُّرِ قيمة القساوة الميكرويَّة. كما أَمكَنَ الحصول على معادلة التَّنبّؤ بقيمة القساوة الميكروية بدلالة عوامل التَّرسيب؛ بتحليل الانحدار المُتَعَدِّد (MRA)، وتَحديد **نموذج القساوةِ الميكرويّة** بالصّيغة المبيّنة في المعادلة (5-3):

$$\boldsymbol{R}_{Microhardness} = -257.531 + 76.4694\boldsymbol{T} + 10.00611\boldsymbol{P} - 18.325\boldsymbol{I} + 3.30324\boldsymbol{N} + 4.26519\boldsymbol{H} - 0.0140895\boldsymbol{R} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\mathbf{3-5})$$

4.2.2.5 دراسة تماسك طبقات الطّلاء في مصفوفة التّجارب (L_{36}):

يَعرُضُ الشَّكل (5-37) نتائِج تَحليل المتوسّطات لتأثير عوامل التَّرسيب في تماسك طبقة الطّلاء مع المعدن الأساس؛ بناءً على نتائج الاختبار المُدرَجةِ في الجدول (5-12).



الشَّكل (5-37) نتائِج تَحليل المتوسّطات لاختبار التّماسك في المصفوفة (L_{36})

يَتَّضِحُ من الشَّكل أنَّ لدرجة الحرارة الأثر الأكبر في تَغيّر قيمة التّماسك، ويليه تأثير خشونة سطح المعدن الأساس وقساوته الميكرويّة، وأخيراً نسبة النّيكل المُتَرسِّبةِ في الطَّبقة. وأنَّ الاستِجابة المُناسِبة للحصول على أكبر تماسُك؛ تَتَحَقَّق عند المستويات الآتية لعوامِل (عوامل التَّحكّم): **T_3 P_1 I_1**.

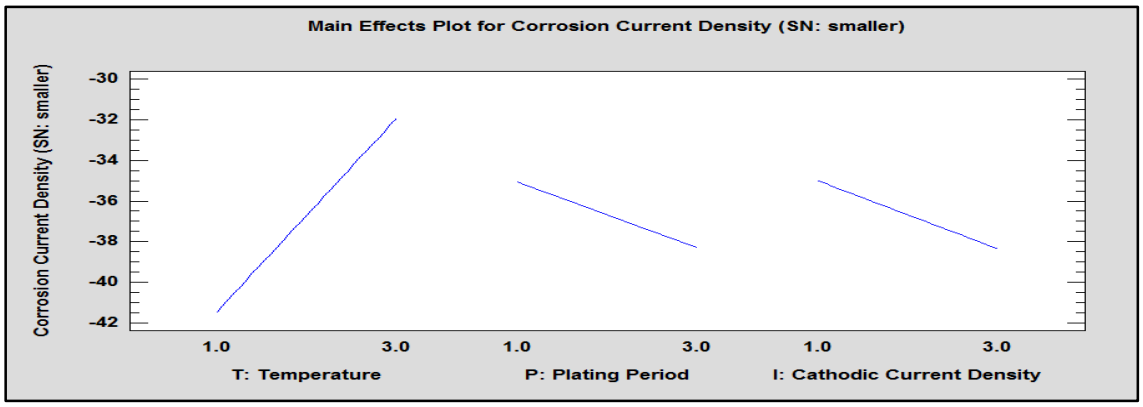
وتُشيرُ المُخطَّطات إلى أنَّ أكبر تَماسُكٍ يوافِقُ أعلى درجةِ حرارة؛ والذي يمكن رَدُّهُ إلى زيادةِ نسبةِ النّيكل المُتَرسّبة في الطَّبقة؛ ومن المعلوم أنَّ وجود النّيكل يُعَزِّزُ الخصائِص الميكانيكيَّة ومن بينها المتانة. [156]

ويمكن تَحديد قيمة تماسك طبقات الطّلاء اعتمادا على مستويات عوامل الطّلاء، وفقاً **لنموذج التَّماسك** النَّاتِج عن تحليل الانحدار المُتَعَدِّد والمبيّن في المعادلة (5-4):

$$\boldsymbol{R}_{Pull-off} = 35 - 0.1483\boldsymbol{T} - 0.44\boldsymbol{P} - 0.353\boldsymbol{I} - 0.1233\boldsymbol{N} + 0.047\boldsymbol{H} + 0.00024\boldsymbol{R} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\mathbf{4-5})$$

5.2.2.5 دراسة مقاومة التَّآكل الكهروكيميائي في مصفوفة التّجارب (L36):

يَعرُضُ الشَّكل (5-38) نتائِج تَحليل نسبة الإشارة إلى الضَّجيج لمقاومة التَّآكل الكهروكيميائي؛ وعلى قاعِدة الأصغر هو الأفضل (S/N Ratio: Smaller the Better)؛ نظراً لكونِ زيادة مقاوَمة التَّآكل تعني بالضَّرورة تَخفيضِ مُعَدَّلِ حُدوثِه. وقد بُنيت نتائِج التَّحليل اعتماداً على قيم اختبار التَّآكل الذي أجريَ في خليّة التَحليل الكهروكيميائي بطريقة الاستِقطاب الدّيناميكي للكمون (Potentiodynamic Polarization)، ورسمِ مُنحنيات تافل (Taffel) وتحديد مؤشّراتهِ المُبيَّنةِ في الجدول (5-18).



الشَّكل (5-38): نتائِج تَحليل (S/N) لمقاومة التَّآكل الكهروكيميائي في مصفوفة التَّجارب (L_{36})

تُبيّن المُخطَّطات أنَّ مستويات عوامل التَّحكّم المُناسِبة للحصول على أقل تَيّار تآكل هي: **T_3 P_1 I_1**

مع الإشارة إلى أنَّ هذه النَّتيجة لا تتعارض مع نتيجة (S/N) الخاصّة بنتائِج المصفوفة (L_{27}) نظراً لاختلاف مستويات العوامِل؛ إضافةً إلى اختلافِ وسطِ الاختبار. وبتطبيق تحليل الانحدار المُتَعَدِّد المبيّن في المعادلة (5-5) ؛ أمكَنَ تَحديدُ نموذَجِ **كثافَةِ تَيَّارِ التَّآكل في وسط ملح كلور الصّوديوم بتركيز (0.01M NaCl)** الآتي (بواحدة $\mu A/Cm^2$):

$$R_{i-NaCl} = -12.7112 - 3.10542T + 1.82917P + 10.6333I + 0.0230556N + 2.885H - 0.0223843R \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots (5-5)$$

كما أمكنَ تحديد نموذج **معدَّل التَّآكل في وسط ملح كلور الصّوديوم (0.01M NaCl)** بواحدة (mm/y) والمبيَّن في المعادلة (5-6):

$$R_{CR-NaCl} = -203.904 + 8.64833T - 4.97852P + 44.925I - 6.78566N + 5.85457H + 0.283061R \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots (6-5)$$

3.2.5 الدّراسة المورفولوجيَّة (Morphology Study):

جرى اختيار أربع عيّنات من مصفوفة التَّجارب (L_{36}) لدِراسة البنيّة المورفولوجيّة القائمة على تحديد نسبة العناصر الكيميائيّةِ في طبقة الطّلاء بتقنيّة (EDX)، وتحديد الأطوار المُتَشَكِّلة فيها، وتحديد حجم البلّورات وطبيعة توجّهها المُفضَّل من خلال طيف حيود أشعّة رونتجن (XRD)، وتَصوير البنية بالمجهر الإلكتروني الماسِح (SEM) لتبيان طبيعة ترسيب البلّورات والتَّأكّد من وجودِ أو عَدَم وجود تَشقّقاتٍ ميكرويَّةٍ في طبقةِ الطّلاء. مع مراعاة اختيار العيّنات التي تَتَمتَّع بخصائِصَ مُتَميّزة ومُراعاة توزيع المستويات.

لذلك فقد جرى اختيار العيّنة (Run: **2**) من المجموعة الأولى (Block:1) ذات التّوزيع الآتي لمستويات عوامل التَّحكّم (**T_1 P_1 I_1**). والعيّنة (Run: **12**) من المجموعة الثالثة (Block:3) ذات التّوزيع الآتي لمستويات عوامل التَّحكّم (**T_1 P_3 I_3**). والعيّنة (Run: **25**) من المجموعة السّابعة (Block:7) ذات التّوزيع الآتي لمستويات عوامل التَّحكّم (**T_3 P_1 I_3**). والعيّنة (Run: **35**) من المجموعة التّاسعة (Block:9) ذات التّوزيع الآتي لمستويات عوامل التَّحكّم (**T_3 P_3 I_2**).

مع الإشارة إلى أنَّ أدنى كثافة تيَّار تآكل في وسطٍ ملحيٍّ (0.01M NaCl) كانت للعيّنتين (**25, 35**)، في حين حقَّقَت العيّنتين (**2, 12**) أعلى مُعَدَّل تآكل (أكبر كثافة تيّار تآكل)، كما حقَّقت العيّنة (**2**) أقلّ قساوة ميكرويّة مقارنةً بغيرها في مصفوفة التَّجارب (L_{36}). يُلخِّص الجدول (5-25) الآتي خصائِص الطّبقات المُتَرسّبة في شروط العيّنات الأربعة المَذكورة:

الجدول (5-25) الخصائِص الميكانيكيّة والكيميائيّة والكهروكيميائيّة لطبقات طلاء العيّنات (2, 12, 25, 35)

العيّنة	متوسّط نتائِج القياسات والاختبارات					
	الثَّخانة	الخشونة R_a	القساوة الميكرويّة	التَّماسُك	نسبة النّيكل	كثافة تيَّار التَّآكل
	µm	**µm**	**$HV_{0.025}$**	**MPa**	**% wt Ni**	**$\mu A.Cm^{-2}$**
2	18.1	0.757	109.8	23.76	5.1	159.8
12	33.3	1.341	161.2	12.14	6.1	181.5
25	16.6	0.277	258.5	18.98	13.3	1.9
35	16.7	0.394	327.2	19.65	17	6.4

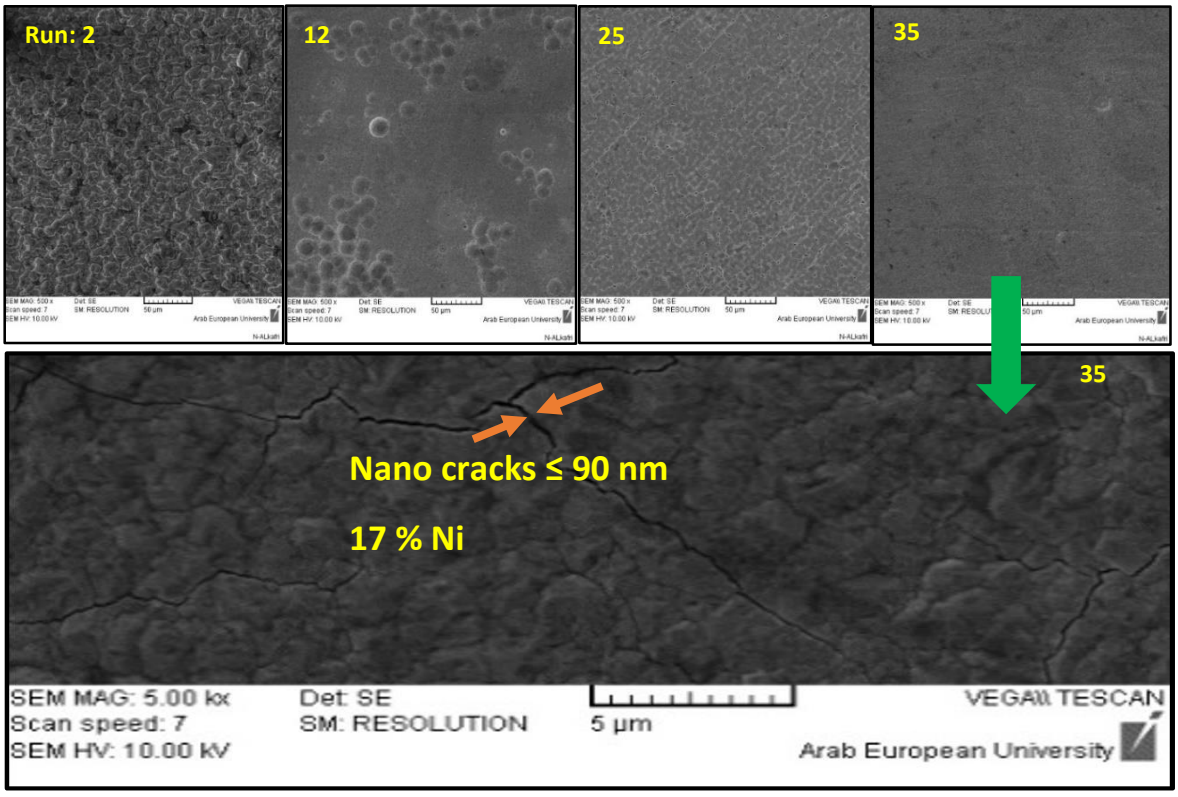
تُبيّن النتائِج الواردة في الجدول (5-25) أنَّ العيّنة (25) تَمتلك أعلى مقاومة تآكل كهروكيميائي نتيجةً لِصِغَرِ كثافة تيّار تَآكُلها في الوسط الملحي (i_{Corr} = 1.9 µA/Cm^2)، كما أنَّها تَتَمتَّعُ بقيمة قساوةٍ ميكرويّةٍ كبيرةٍ نسبيّاً وبدرجةِ خشونةٍ منخفضة.

يمكن تَفسيرُ ارتفاع قساوة طبقة الطّلاء للعيّنة (25) على ضوءِ ارتفاعِ نسبة النّيكل (13.3 % wt Ni) الأمر الذي يُعزّزُ القساوة. كما أنَّ زيادة نسبة النّيكل في الطّبقة المُترَسّبة تُزيحُ الكمون التَّوازني إلى زيادةِ الإيجابيّة ما يُفَسّرُ انخفاض سرعة التَّآكل المُشارُ إليها بكثافةِ تيّارِ التَّآكل (i_{Corr}). [88 ;83]

كما تُبيّن نتائِج مسحِ المجهر الإلكتروني (SEM) انتظام البنية وتراصّ حبيباتها المُترسّبة في كلٍّ من العيّنتين (25, 35)، ما يؤكّد على أنَّ زيادة محتوى النّيكل في الطّبقة يُعطي بُنيَةً أكثر تَجانُساً ونُعومَةً، إلّا أنَّ زيادة محتوى النّيكل في الطّبقة قد يكون هو المسؤول عن ظهور التَّشقّقات الميكرويّة (أو النّانويّة) التي لم تَظهر سوى في العيّنة رقم (35) المُبيّنة في الشَّكل (5-20).

فقد بيَّنَ (Steven Michael Volz- 2017) انخفاض معدّلات التَّآكل لطبقة (Zn-Ni) مع زيادة محتوى النّيكل حتّى (13% wt Ni) لتعود وتزداد (المعدّلات) مع زيادة نسبة النّيكل حتى (20% wt Ni). [126]

يعرض الشَّكل (5-38) المقارنة بين صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للعيّنات الأربعة المذكورة.



الشَّكل (5-38): طبيعة التَّرسيب والتَّشقّقات النانويّة في العيّنة (35)

جرى تحليل طيف حيود أشعّة رونتجن (XRD) وتحديد المسافة (d) بين المستويات الذّرّيّة المتوازية في البلّورات المترسّبة، اعتماداً على قانون براغ (Bragg) المُحدِّد لشرط الحيود ($2d\ Sin(\theta) = n\ .\ \lambda$): [81]

λ: طول موجة الأشعّة السّينيّة الصّادرة (λ= 1.542 Å).

n: عدد صحيح من المستويات الذّرّيّة.

θ: زاوية براغ.

واعتماداً على زاوية براغ (المسافة الذّرّيّة d) وبالعودةِ إلى المكتبة أطوار الطّبقة الثّنائيّة (Zn-Ni)، [50]

- **Joint Committee Powder Diffraction Society (JCPDS) Card of randomly oriented Zn (η phase) JCPDS-PDF** No. **4-083 1 (1990)].**
- **(JCPDS) Card of randomly oriented Zn (γ phase) JCPDS-PDF** No. **6-0653 (1990)].**
- **(JCPDS) Card of randomly oriented Zn (δ phase) JCPDS-PDF** No. **10-209 (1990)].**

فقد تبيَّن احتواء طبقات التَّرسيب على الأطوار (γ, η, δ)، وفقاً لمخطّط توانِ أطوار الطّبقة (Zn-Ni) [42]، وكان الطّور (γ) هو الطَّور والسَّائِد وبكثافةِ إشعاعٍ عُظمى (Intensity) عند زاوية ($2\theta = 42.88^{o}$) مع توجّه مُفضَّل للبلّورات (330) وفقاً لإشارات ميللر (miller). كما جرى تطبيق قانون تشرر (Scherrer) لتحديد حجم البلّورات (حجم الحبيبات) التي تراوحت بين (10 – 285 nm) تُبيّن الأشكال (25-5) (26-5) (27-5) (28-5) الأطوار المترسّبة مع التوجّه المُفَضَّل للبلّورات. إذ تُعطى حجم البلّورات وفقاً لقانون تشرر الآتي [132]: $\mathbf{D = k.\lambda / (B.\ cos(\theta))}$ [Å]

K: ثابت الشَّكل (k= 0.9).

B: عرض منتصف مجال الطّول الأعظمي للذّروة (**FWHM**: Full Width Half Maximum) ويتعيّن هذا الأخير من تحليل طيف الأشعّة عند كل ذروة (Peak) في بيئة برنامج (Origin Pro).

وبالنَّتيجة فإنَّ احتواء الطّبقة على الطَّور (γ) يزيد من مقاومة التّآكل [96]· أمَّا انخفاض حجم الحبيبات في العيّنة (25) فهو المسؤول عن تَحسُّن خصائصها الميكانيكيّة (القساوة المرتفعة وتدنّي الخشونة ومتانة التَّماسك الكبيرة نسبيّاً). يبيّن الجدول (26-5) نتائج تحليل الأطوار وحساب حجم البلّورات.

الجدول (5-26) نتائج تحليل الأطوار وحساب حجم البلّورات لطبقات طلاء العيّنات (2, 12, 25, 35)

Speciment	Peak	Phase	h k l	B = FWHM [degree]	B = FWHM [Rad]	2Θ [degree]	Θ [degree]	Θ [Rad]	cos Θ	λ [Å]	k (constant)	D = kλ / (B. cos(Θ)) [Å]	(d) Calculated d = nλ/(2. Sin(Θ))
2	1			0.37326	0.00651461	11.23	5.615	0.0980002	0.99520182	1.54	1	237.8	7.880
	2	γ	330	0.37259	0.00650292	42.88	21.44	0.3741986	0.93080086	1.54	1	254.8	2.109
	3	η	101	0.38264	0.00667832	44.57	22.285	0.3889466	0.92530903	1.54	1	249.5	2.033
	4	γ	552	12.47333	0.21770067	78.6	39.3	0.6859144	0.77384021	1.54	1	9.2	1.217
	5	η	112	4.2	0.07330382	82.4	41.2	0.7190757	0.75241491	1.54	1	28.0	1.171
12	1			0.3805	0.00664098	11.28	5.64	0.0984366	0.99515903	1.54	1	233.3	7.845
	2	γ	321	0.90135	0.01573152	36.44	18.220004	0.3179991	0.94986295	1.54	1	103.2	2.466
	3	γ	330	0.36715	0.00640798	42.74	21.37	0.3729769	0.93124674	1.54	1	258.4	2.116
	4	η	102	0.4871	0.00850149	54.46	27.23	0.4752532	0.88917692	1.54	1	204.0	1.685
	5	γ	600	0.55542	0.00969391	62.04	31.02	0.5414011	0.85698747	1.54	1	185.6	1.496
	6	η	103	0.82236	0.01435289	70.26	35.13	0.6131342	0.81784853	1.54	1	131.4	1.340
	7	δ	525	0.71515	0.01248172	78.1	39.05	0.6815511	0.77659648	1.54	1	159.1	1.224
25	1	γ	321	0.34733	0.00606205	34.84	17.42	0.3040364	0.95413589	1.54	1	266.6	2.575
	2	γ	330	0.46113	0.00804833	42.98	21.49	0.3750713	0.93048152	1.54	1	205.9	2.105
	3	γ δ	600 442	0.42147	0.00735603	62.382332	31.191166	0.5443885	0.85544412	1.54	1	245.0	1.489
	4	γ	552	0.39093	0.00682301	78.74	39.37	0.6871361	0.77306581	1.54	1	292.3	1.215
35	1			0.465	0.00811578	11.22	5.61	0.097913	0.99521035	1.54	1	190.9	7.887
	2	γ	330	0.33251	0.00580339	42.82	21.41	0.373675	0.93099212	1.54	1	285.4	2.112
	3	γ δ	600 442	0.5744	0.01002517	62.4	31.2	0.5445427	0.85536426	1.54	1	179.8	1.488
	4	δ	426	0.4175	0.00728675	78.52	39.26	0.6852163	0.7742822	1.54	1	273.3	1.218
	5	γ	741	0.86723	0.01513602	89.45	44.725	0.7805985	0.71049249	1.54	1	143.4	1.096

الفصلُ السَّادِس

الخُلاصَة والمُقتَرَحات

Conclusions

and

Suggestion

تَمهيد:

جَرى طِلاءُ الفولاذ متوسّط نسبة الكربون (DIN:CK45)؛ بطبقةِ (Zn-Ni) في وَسطٍ حَمضيٍّ كلوريديّ، ودراسةُ تَغَيُّرِ سلوكِ الطَّبقةِ المُتَرَسِّبة بتأثيرِ سَبعةِ عواملَ (المسافة بين الأقطاب X، تركيز أملاح كلوريد النّيكل N، درجة حرارة التَّرسيب T، زمن التَّرسيب P، كثافة تَيَّارِ التَّرسيب I، قساوّةِ المَعدِنِ الأساسِ H وخشونته R). اتُّبِعَت طريقةُ الأمثليّة لجينيتشي تاغوتشي (G. Taguchi Optimization Method) في تَصميمِ التَّجارب (DOE) اعتماداً على المصفوفاتِ المُتعامِدة (Orthogonal Array).

أمَّا عَمَليَّاتُ التَّقييم فقد اعتَمَدَت نِسبَةُ الإشارةِ إلى الضَّجيج (S/N Ratio)، إلى جانِبِ تَحليلَيّ التَّبايُن (ANOVA)، والانحدار المُتَعَدِّد (MRA)، في بيئتيّ (Minitab, Statgraphics). تراوَحَت ثخانةُ طبقاتِ الطّلاء بين (5 -45 µm)، لجميعِ العيّناتِ التي بَلَغَ عَدَدُها (142). استُخدِمَت أجهزةُ الاختبار اللاإتلافيّة في تَحديدِ الخصائِصِ الهندسيّة، وحُدِّدَت القساوة الميكرويّة للطّبقات ($HV_{0.025}$)، وتماسك الطَّبقة باختبارِ مَتانَةِ النَّزع (Pull-off Adhesion).

تَمَّ تَقييمُ مُقاوَمةِ التَّآكل الكهروكيميائي على أساس كثافةِ تَيَّاره (i_{Corr}) المُحَدَّد مِن مُنحَنياتِ تافِل (Taffel) في اختبارِ الاستقطاب الدّيناميكي للكمون (Potentiodynamic Polarization).

في حين استُخدِمَت تَقنيَّتيّ الامتصاص الذّرّي (AAS) وتَشَتُّت طيف أشعَّةِ رونتجن (EDX) في تَحديد نسبة النّيكل في طبقاتِ الطّلاء. كما جرى دراسة البنية المورفولوجيّة لبعض العيّنات باستخدامِ المِجهر الإلكتروني الماسِح (SEM).

حُدِّدَت الأطوار المُتَرَسِّبة، مع حجمِ البلّورات وطبيعةِ توجُّهِها المُفَضَّل؛ اعتماداً على قانونيّ براغ (Bragg) وتشرر (Scherrer)، بعدَ تحليل طيف الأشعّة (XRD) في بيئة (Origin Pro).

كما تَمَّ تَحديد درجة تأثيرِ كل عاملٍ من العوامِل في الخاصّيَّة المُحَدَّدة مع نِسبةِ مُساهَمَته في التَّأثير، وتَحديد النَّماذِجِ الرّياضيَّةِ لتأثير العواملِ في الخصائِص الهندسيّة والميكانيكيّة والكهروكيميائيَّة اعتماداً على معادلاتِ التَّنبُّؤ في تَحليل الانحدار المُتَعَدِّد.

وانتهى البحث إلى:

1. تتأثّر الخصائص الهندسيّة (الثَّخانة والخشونة) والخصائِص الميكانيكيّة (القساوة الميكرويّة والتَّماسك) لطَبقة الطّلاء، كما تتأثّر أيضاً خصائصها الكهروكيميائيّة (مؤشِّرات التآكل) بمُتغيّرات عمليَّةِ التَّرسيب (الطّلاء) ومستوياتها. وتُساعِدُ مؤشّرات القياس الإحصائيّة في تِبيانِ طبيعةِ تأثير عوامل الطّلاء على الخاصّيّةِ المَدروسة. لذا يُفَضَّلُ قبل البدء بأيّ تجربةٍ؛ اعتماد إحدى طَرائقِ تَصميمِ التَّجارب، كونَها مبنيّةٌ على أسسٍ عِلميَّةٍ إحصائيّة. إذ تُساعد نسبةُ الإشارة إلى الضَّجيج في طريقة تاغوتشي (G. Taguchi) على تحليل بيانات التَّجربة وإعطاء معلومات مفيدة عن طبيعة تأثير المُتَغيّرات في الاستجابة وترتيب درجات تأثيرها.

2. يُفَضّل اعتماد تركيز أملاح النّيكل وخصائص سطح المعدن الأساس كالقساوة والخشونة، عوامل ضجيجٍ نتيجةً لصعوبةِ السّيطرةِ عليها. واعتِمادِ مستويات العوامل المُتَحكّم فيها (كثافة تيّار التّرسيب ودرجة الحرارة وزمن التّرسيب) للتَّحكّم بخصائِص طبقةِ الطّلاء. ويُنصَح باعتِماد المستويات الآتية من عوامل التَّرسيب (عوامل التَّحكّم) وِفقاً لشروط البحث للحصول على:

1) أكبر ثخانةٍ لطبقاتِ الطّلاء: **$T_1\ P_3\ I_3$**

$T_1 = 25\ [^oC],\ P_3 = 45\ [min],\ I_3 = 4\ [A.dm^{-2}]$

2) أعلى قساوةٍ لطبقاتِ الطّلاء: **$T_3\ P_3\ I_1$**

$T_3 = 45\ [^oC],\ P_3 = 35\ [min],\ I_1 = 2\ [A.dm^{-2}]$

3) أدنى خشونةٍ لطبقاتِ الطّلاء: **$T_3\ P_1\ I_1$**

$T_3 = 45\ [^oC],\ P_1 = 15\ [min],\ I_1 = 2\ [A.dm^{-2}]$

4) أكبر تَماسُكٍ لطبقاتِ الطّلاء: **$T_1\ P_1\ I_1$**

$T_3 = 25\ [^oC],\ P_1 = 15\ [min],\ I_1 = 2\ [A.dm^{-2}]$

5) أعلى مُقاوَمةِ تآكُلٍ كهروكيميائيٍّ: **$T_3\ P_1\ I_1$**

$T_3 = 45\ [^oC],\ P_1 = 15\ [min],\ I_1 = 2\ [A.dm^{-2}]$

3. تتناسَبُ ثخانة الطّبقةِ المُترَسّبة عكساً مع كُلٍّ من خُشونةِ الطَّبقةِ وقَساوَتِها الميكرويَّة وتماسُكِها. كما تَزدادُ مُعَدَّلاتُ التَّآكُلِ مع زيادةِ ثخانة طبقة الطّلاء. ويمكن تحقيق أفضل الخصائِص الميكانيكيّة المُمكِنة للطّبقة (القساوة والخشونة) مع أفضل الخصائِص الكهروكيميائِيَّة (أكبر مقاومة تآكل)، عند التَّرسيب في درجة حرارة (T_3= 45 ^oC) وبكثافةِ تَيَّار (I_1 = 2 $A.dm^{-2}$).

4. يُمكن تقليل كثافة تيّار التآكل بتعديلات بسيطةٍ في مستويات بعض مُتغيّرات العَمليّة. كما يمكن بلوغ معدّلاتِ تآكُلٍ مُنخفِضة دون الحاجة إلى عملية التَّثبيط (Passivation).

5. يمكن استقراءُ قيمة الثَّخانةِ، والخشونةِ، والقساوة، والتّماسُكِ، وتَحديد كثافَةِ تيَّار التآكل (i_{Corr}) لطبقة الطّلاء، بدلالةِ مُتَغيّرات عمليّة التَّرسيب، اعتماداً على معادلة الانحدار الخاصَّةِ بكلِّ نموذَج. وبالتّالي يُمكن التَّنبُّؤ بقيمة الخصائِصِ الهندسيَّةِ والميكانيكيَّةِ والكهروكيميائيّة لطبقات الطّلاء، دون استخدام أجهزة القياس (أو في حال عدم توفّرها) بَعدَ معرفة شروط العمليّة (مستويات عوامل التَّرسيب)، بالاستفادة من عمليّة التَّنبُّؤ (Predict) التي تُتيحها طريقة تاغوتشي.

6. إنَّ زيادة محتوى النّيكل في الطّبقة عن (10 % wt Ni) يُعطي بُنيَةً أكثر تَجانُساً ونُعومَةً. في حين أنَّ زيادة محتوى النّيكل عن (17 % wt Ni) يُمكن أن يَتَسَبَّبَ في ظُهورِ بَعضِ التَّشقُّقاتِ الميكرويّة (أو النَّانويَّة).

7. دَلَّت نتائِجُ تحليل طيف (XRD) احتواء طبقات (Zn-Ni) المُتَرسِّبة على الأطوار (γ, η, δ). وكان الطّور (γ) هو الطَّور السَّائِد، عند زاوية ($2\theta = 42.88^o$)، مع توجّه مُفضَّل للبلّورات (330) وفقاً لإشارات (Miller). ولم تُلحَظ أي تَرسّباتٍ تشعّبيّة (dendritic) في الطّبقاتِ المَدروسة. وتَبيَّنَ أنَّ مقاومة التَّآكل الكهروكيميائي تزداد مع زيادة مُحتوى الطّبقة من الطَّور (γ) والذي تُشيرُ إليه زيادة كثافة أشعَّةِ طيف الحيود عند القمّة العُظمى (Peak $2\theta = 42.88^o$). كما تراوَح حجم البلّورات المُتَرسّبة في طبقات الطّلاء ضمن المجال (1-29 nm). والذي فَسَّرَ تَحسُّن الخصائص الميكانيكيّة لطبقاتِ الطّلاء (القساوة المرتفعة وتدنّي الخشونة ومتانة التَّماسك الكبيرة نسبيّاً).

بعض المُقتَرحات للدّراسات اللاحقة:

1. تُناسِب نتائِج هذه الدّراسة عمليّات الطّلاء الكهروكيميائي بالحامِل (Rack Electroplating)، ويُقتَرَح تكرار العمل الحالي بما يُناسِبُ تقنيّة الطّلاء في الأسطوانات (Barrel Electroplating).

2. تحديد بعض الخصائص الميكانيكيّة الخاصّة بالتّماسك؛ كدراسة مقاومة الطّبقة للخدش (Scratch Method) أو التَّقشّر (Peel off Test).

3. دراسة تأثير عوامل التّرسيب على الخصائص الكهربائيّة والحراريّة للطّبقة.

4. دراسة تأثير عوامل الطّلاء بطبقة (Zn-Ni) على الفولاذ عالي نسبة الكربون وكذلك حديد الصّب، وبناء نموذج الطّلاء العام للفولاذ وحديد الصّب.

5. دراسة تأثير الإضافات الكيميائيّة للمحلول الكهرليتي في تحسين الخصائص الميكانيكيّة والخصائص الكهروكيميائيّة لطبقة الطّلاء.

المَراجع

References

[1] A.CHITHARANJAN HEGDE, K. V., N.ELIAZ. (2010). Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys. *Surface & Coatings Technology*, 10. doi:10.1016,

[2] A.CHITHARANJAN.HEGDE, K. V., N.ELIAZ. (2010). Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. *Surface & Coatings Technology*, 11. doi:10.1016,

[3] A.M.BOND, et-all. (2010). *Electroanalytical Methods* (Fritz Scholz ed.): Springer-Verlag Berlin Heidelberg.978-3-642-02914-1

[4] A.S.HEDAYAT, et-all. (1999). Tables of Orthogonal Arrays. *Springer-Verlag New York,*, 23.

[5] ADRIAN.STERE. (2016). Some Statistical Software Applications For Taguchi Methods. *Fiability & Durability*, 7. 1844-640X

[6] AMIT.PAL. (2015). Mig Welding Parametric Optimization Using Taguchi's Orthogonal Array And Analysis Of Variance. *International Journal Of Research Review In Engineering Science & Technology, 4*, 7. 2278–6643

[7] ARTHUR.TRACTON. (2007). *Coatings Matehrailaf-Ltistlae Npadge Surface Coatings*: Taylor & Francis Group, LLC

[8] ASTM-B322-99. (2014). Cleaning Metals Prior to Electroplating. 9.

[9] ASTM-B568-09. (2009). Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry.United States, 8

[10] ASTM-B571-84. (1985). Adhesion of Metallic Coatings. 2.

[11] ASTM-B571-97. (2013). Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings. 4.

[12] ASTM-B841-99. (2010). Electrodeposited Coatings of Zinc Nickel Alloy Deposits. 5.

[13] ASTM-D4541−09. (2010). Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. 16.

[14] ASTM-E376-96.(1996). Measuring Coating Thickness by Magnetic-Field or Eddy-Current (Electromagnetic) Test Methods. 4.

[15] ASTM-E384-11.(2012). Knoop and Vickers Hardness of Materials.U.S, 43

[16] ASTM-E1659.(2012).Coating Mass and Chemical Analysis of Zinc-Nickel Alloy Electrolytically Coated on Steel Sheet. 7.

[17] ASTM-G5-13. (2013). Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.U.S, 8

[18] ASTM-G5-87. (1987). Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. 7.

[19] B.BHAWNA,et-all. (2013). Parametric Optimization of Electrochemical Machining Using Signal-To-Noise (S/N) Ratio. *IJMER, 3*, 8. 2249-6645

[20] B.VEERARAGHAVAN, et-all. (2003). Corrosion Protection of Steel Using Nonanomalous Ni-Zn-P Coatings. *Electrochemical Society*, 9.

[21] C.BROWN, et-all. (2009). *Evaluation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Threaded Fasteners Applications (III)* (0148-7191). Retrieved from USA:

[22] C.D.GRILL, J. P. K., A. W.HASSEL. (2017). Preparation and investigation of combinatorially electrodeposited zinc–nickel, zinc–cobalt, and zinc–nickel–cobalt material libraries. *Phys. Status Solidi*, 8. doi:10.1002,

[23] C.M.PRAVEENKUMAR, et-all. (2012). Electrodeposition and corrosion behavior of Zn–Ni and Zn–Ni–Fe_2O_3 coatings. *J. Coat. Technol*, 7. doi:10.1007,

[24] C.M.ULLER, et-all. (2002). Complexing agents for a Zn–Ni alkaline bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 8.

[25] CHI-CHANG.HU, C.H. T., ALLEN.BAI. (2003). Optimization of the hydrogen evolution activity on zinc-nickel deposits using experimental strategies. *Electrochimica Acta*, 12. 907-918

[26] CIRIA. (1995). *Metal Manufacturing, Refining and finishing Worcks: electroplating and other metal finishing worcks*.1-851-12-278-8
[27] CONCEICãOA.M.DUTRA, et-all. (2013). Corrosion Resistance of Zn and Zn-Ni Electrodeposits: Morphological Characterization and Phases Identification. *Materials Sciences and Applications*, 5. 644-648
[28] D.D.SNYDER. (2010). Preparation for Deposition. In F. Edition (Ed.), *Modern Electroplating* (pp. 507-512). Canada: John Wiley & Sons, Inc.
[29] DAUTBAŠIĆ, et-all. (2017). Zn-Ni alloy coating made of chloride electrolyte. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, 4. 0367-4444
[30] DAVID.G.ENOS. (1997). *The Potentiodynamic Polarization Scan*. Retrieved from University of Virginia:
[31] DIN-EN-ISO4624. (2003). Paints, varnishes and plastics Pull-off test for adhesion.15
[32] E.E.STANSBURY, R. A. B. (2000). *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. U.S: ASM International.0-87170-676-8
[33] EDWARD.M.PETRIE. (2000). *Handbook of adhesives and sialants*
[34] EMANUELE.CARDILLI. (2008). Aluminium-Based Coatings For Cadmium Replacement. *Applied Sciences, PhD THESIS*, 239.
[35] EN-582:2011. (2011). Determination of tensile adhesive strength. 28.
[36] ERIC.SVENSON. (2006). *DuraChrome Hard Chromium Plating*. Cocoa,Florida,USA
[37] F.JI.YIN, et-all. (2006). Surface Modification With Zinc and Zn-Ni Alloy Compositionally Modulated Multilayer Coatings. *Journal Of Iron And Steel Research, International, 13*, 7.
[38] G.A.G.PEDROZA, et-all. (2014). Influence of formic acid on themicrostructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings by electrodeposition. *Surface & Coatings Technology*, 8.
[39] G.P.VASSILEV, T. G. A., J.C.TEDENAC. (2000). Thermodynamic Optimization of the Ni-Zn System. *Phase Equilibria and Diffusion, 21*, 2.
[40] GEORGE.VANDER, et-all. (2012). Low-Load Vickers Microindentation. *Advanced Materials*, 6.
[41] GERT.GÖRANSSON. (2014). *Electrocatalytic Activity of Ni Hydroxides with Zn or Co in the Ni Matrix*. Retrieved from
[42] H.BAKOR. (1993). *Alloy Phase Diagrams* (Vol. 3): ASM Handbook
[43] H.CONRAD, et-all. (2011). Electrochemical Deposition of γ-Phase Zinc-Nickel Alloys from Alkaline Solution. 11.
[44] H.J.C.VOORWALD, et-all. (2005). Effects of Electroplated Zinc-Nickel Alloy Coatings on the Fatigue Strength of AISI 4340 High-Strength Steel. *JMEPEG, 14*, 9.
[45] H.OKAMOTO. (2013). Ni-Zn (Nickel-Zinc). *Phase Equilibria and Diffusion, 34*, 34. 1547-7037
[46] H.S.BEAN, et-all. (2006). *Materials of Engineering*
[47] H.TANAKA, et-all. (2015). Simulating study of atmospheric corrosion of Zn–Ni alloy coating on steels in marine zone: Structure and properties of artificially synthesized Ni(II)-doped zinc hydroxychloride rust particles. *Advanced Powder Technology*, 6. doi:10:1016,
[48] HARRIET.KIMPTON. (2002). *The Production and Properties of Zinc-Nickel and Zinc-Nickel-Manganese Electroplate*. Retrieved from Loughborough University:
[49] HELEN.LOU, Y. H. (2006). Electroplating. *Encyclopedia of Chemical Processing*, 10.
[50] I.BROOKS.(2015). Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Single γ-Phase Zn-Ni Alloy Coatings. 125.
[51] I.CONSTANTIN, P. M. (2016). Microstructure And Corrosion Resistance Of Electrodeposited Zn-Ni-P Thin Films. *U.P.B. Sci. Bull, 78*, 8. 454-2331
[52] I.VIJEY, et-all. (2018). Galvanic Corrosion Behaviour of Zinc Nickel Alloy Plated 15CDV6 Steel Coupled with Zinc Aluminum Flake Coated AISI 4340 Steel. *Journal of Materials Science & Surface Engineering*, 5. 2348-8956
[53] ID-1080. (2011). Coatings Application Guidelines. 20.
[54] J.BAJAT, M. D. M., G.R.RADOVIC. (2002). Electrochemical deposition and characterization of zinc-nickel alloys deposited by direct and pulse current. *JSCS*, 10.

[55] J.BERUBE. (2000). Signal to Noise Ratio and Releated Measures in Parameter Design Optimization *Indian Journal of statistics, 62*, 16.

[56] J.MAUSKAR. (2007). *Comprehensive Industry Document On Electroplating Industries* (DSIDC, New Dellhi ed.): B.Sengupta

[57] J.MAJUMDAR, I. M. (2015). Laser Surface Engineering Of Titanium And Its Alloys For Improved Wear Corrosion And High Temperature Oxidation Resistance. *Laser Surface Engineering*

[58] J.PANEK,M.KAROLUS. (2011). The corrosion resistance of zinc-nickel composite coatings. *AMME, 45*, 6.

[59] J.R.DAVIS. (2001). *Surface Engineering For Corrosion And Wear Resistance* (D. R. Davis Ed.): ASM International.0-87170-700-4

[60] J.V.KOLESKE. (1996). Mechanical Properties of Solid Coatings. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 15. 0471-97670-9

[61] JING.YIN.FEI, G. D. W. (2006). Electrodeposition of Zinc–Nickel compositionally modulated multilayer coatings and their corrosion behaviours. *Surface & Coatings Technology*, 7.doi:10.1016,

[62] JOHN.VENABLES. (2003). *Introduction to Surface and Thin Film Processes*: Cambridge University Press.0-511-01273

[63] JOHNSON, J. W. D. H. R. (1977). *Electrodeposition of ZInc-Nickel Alloys Coatings*. USA: Sandia L aboratories.

[64] JOSEPH.COLTER.SABOL. (2012). Characterization of Intermediate Phases formed between Solid Nickel and Liquid Zinc during Cycling for a Solar Thermal Energy Storage System. *Materials Science and Engin*, 60.

[65] JULIAN.HEATH. (2015). *Energy Dispersive Spectroscopy* (Second ed.): John Wiley & Sons Ltd

[66] K.H.HOU, J. L. L., T.T.CHEN,S.L.KUO. (2006). The Effect of Processing Parameters on the Corrosion Resistance of Zn-Ni Coating. *C.C.I.T, 34*, 14.

[67] K.WYKPIS, et-all. (2009). Classic And Local Corrosion Resistance Of Electrolytic Zn-Ni Layers. *Advances In Manufacturing Science And Technology, 33*, 11.

[68] K .WYKPIS, et-all . (2011). The Influence Of Current Density Of Deposition On Properties Of Zn–Ni Coatings. *Physicochemical Mechanics of Materials*, 8.

[69] KATARZYNA.WYKPIS, et-all. (2011). Electrolytic deposition and corrosion resistance of Zn–Ni coatings obtained from sulphate-chloride bath. *Bull. Mater. Sci, 34*, 5. 997–1001

[70] KENNETH.HOLMBERG, (2009). *Coatings Tribology* (Second Edition ed.): Elsevier.978-0-444-52750-9

[71] KONSTANTIN,et-all. (2016). *Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals*: Springer International Publishing Switzerland.978-3-319-26073-0

[72] L.GUDAVIEIUTE, et-all. (2004). Pulse and reverse plating effect on the structure and corrosion properties of Zn and Zn alloy coatings. *CHEMIJA*, 7.

[73] L.M.CHANG, R.J.ZHANG. (2009). Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 5.

[74] L.M.CHANG, et-all. (2009). Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 5. doi:10.1016,

[75] L.ZENG, e.-a. (2006). Evaluation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Threaded Fastener Applications. *Lockheed Martin Corporation.USA*, 18.

[76] Luca.Magagnin, et-all. (2014). Metastable zinc–nickel alloys deposited from an alkaline electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 4.

[77] M.A.M.MARQUES, A. C. N. (2015). Estimation of the Confidence Intervals for the Average Loss Function of Taguchi and Signal to Noise ratio through Resampling Bootstrap Method. *IJASTNET, 5*, 10. 2221-0997

[78] M.ABOUKRISHA. (2005). Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Applied Surface Science*, 14. 1035–1048

[79] M.CAVAZZUTI. (2013). *Optimization Methods: From Theory to Design*: Springer-Verlag Berlin.978-3-642-31186-4

[80] M.E.FITZPATRICK, et-all. (2005). *Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction*: National Physical Laboratory, Manchester Materials Science Centre.1744-3911

[81] M.E.FITZPATRICK, et-all. (2005). *Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction*. U.K: NPL.1744-3911

[82] M.E.SOARES, C. A. C. S., S.E.KURI. (2006). Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. *Surface & Coatings Technology*, 7.

[83] M.J. RAHMAN, et-all. (2009). Morphology And Properties Of Electrodeposited Zn-Ni Alloy Coatings On Mild Steel. *Mechanical Engineering, 40*, 6.

[84] M.MACIEJ, et-all. (2012). Formation of compositionally modulated Zn–Ni alloy coatings on steel. *Materials Chemistry and Physics*, 8.

[85] M.S.PENNISI. (1997). SURFACE FINISHING - INTRODUCTION. *Surface Finishing-Coating*, 13.

[86] M.V.TOMIĆ, et-all. (2017). The comparative study of the corrosion stability of Zn-Ni-Co alloy coatings deposited from chloride and sulphate baths. *Zastita Materijala*, 6. 0351-9465

[87] MAIZELIS, A. A. (2017). *Voltammetric Analysis of Phase Composition of Zn-Ni Alloy Thin Films Electrodeposited under Different Electrolyze Modes*. Paper presented at the International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP).

[88] MALIKA.DIAFI, et-all. (2015). Effect Of Ni Doping On Some Properties Of Electrodeposited Zinc Alloy Coatings. *Acta Metallurgica Slovaca, 21*, 10. 1335-1532

[89] MARK .ROBERT.ROBISON. (2014). *Modeling And Experimental Validation Of Electroplating Deposit Distributions In Copper Sulfate Solutions*. Retrieved from

[90] MARKUS.TRAMPERT. (2006). Properties Of Sputer Deposited Zinc And Alloy Coating. *Chemical, Dr.Ph*, 171.

[91] MARTIN.ARVIDSSON, et-all. (2006). An operationalization of robust design methodology. *LUND*, 11.

[92] MIKELL.GROOVER. (2010). *Fundamentals of Modern Manufacturing*: John Wiley.978-0470-467002

[93] MIKHAIlL, et-all. (2016). *Active Protective Coatings* (Vol. 233): Springer.2196-2812

[94] MILAN.PAUNOVIC, (2006). *Fundamentals of Electrochemical Deposition* (Second Edition ed.). Canada: A John Wiley & Sons, Inc.10: 0-471-71221-3

[95] MOHAMMAD.ALI.KARIMI, (2018). Corrosion Resistance Of Nickel-Zinc-Graphene Composite Coating On Mild Steel. *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology, 6*, 4. 2321 –8991

[96] MOONJAE.KWON, et-all. (2016). Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, 8. 0257-8972

[97] MORTAGA.M.ABOU-KRISHA. (2005). Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Applied Surface Science*, 14.

[98] N.V.MANDICH. (2002). *Surface Preparation of Metals Prior to Plating*, Lansing, Illinois 60438.

[99] NDV. (2011). Cathodic Protection Design. *DET NORSKE VERITAS*, 37.

[100] N.U.SAIDIN, et-all. (2006). Electrodeposition: Principles, Applications And Methods. Elektro-Pemendapan: Prinsip, Aplikasi Dan Kaedah. *Industrial Technology*, 5.

[101] O.K.AL-DUAIJ, M. M. A.-K., M.I.ATTIA. (2017). Influence of the Deposition Temperature on the Electrodeposition Mechanism of Zn-Co-Fe Alloy. *International Journal Of Electrochemical Science, 12*, 15. 11972 – 11986

[102] O.SADIKU.AGBOOLA, et-all. (2011). Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 10. 1647-1571

[103] OLFA.HAMMAMI, et-all. (2013). Effect of phosphorus doping on some properties of electroplated Zn–Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, 7. 119-125

[104] PER.CARLSSON.(2005). *Surface Engineering in Sheet Metal Forming*: ACTA Univertitatis Upsaliensis.91-554-6136-0
[105] PIERRE.ROBERGE. (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*. New York San Francisco: McGraw-Hill.0-07-076516-2
[106] PRAMILA.GAMAGE. (2004). Strengths and Limitations of Taguchi's Contributions to Quality, Manufacturing, and Process Engineering. *SME, 23*, 54.
[107] PRAMILA.GAMAGE. (2015). Integration Of Taguchi'srobust Parameter Design Approach In A Mature Lean Manufacturing Environment *Doctor Philosopfy*, 385.
[108] R.ALZAHRANY. (2017). *Corrosion Fatigue Behavior Of Aisi 4340 Steel Coated With Cadmium And Zinc-Nickel With And Without Scribed Damage In Saltwater Environment*. Retrieved from
[109] RAIMO.FLINK, et-all. (2011). *Industrial Coating of Metal Surfaces*: Tikkurila Oyj, Industry.978-952-5030-44-0
[110] RASHID.RIZWAN, et-all. (2007). Deposition of Nanocrystalline Zinc-Nickel Alloys by D.C. Plating in Additive Free Chloride Bath. *Materials Transactions, 48*, 8.
[111] RENE´WINAND. (2010). Electrodeposition Of Zinc And Zinc Alloys *Modern Electroplating* (Fifth Edition ed., pp. 285-307): John Wiley & Sons, Inc.
[112] RUBEN.PRADO, et-all. (2015). *Electrodeposited Nanocrystalline Co-P Alloy Coatings as a Hard Chrome Alternative*. Retrieved from
[113] S.HOWARD. (2018). *Experimental Design and Analysis*
[114] S.KEMMLER, e.-a. (2015). Comparison of Taguchi Method and Robust Design Optimization (RDO). *DYNARDO*, 31.
[115] S.MOHAN. (2002). Robust Design. *Aerospace Engineering, Doctor of Philosophy*, 63.
[116] S.SHIVAKUMARA, et-all. (2007). Influence of additives on electrodeposition of bright Zn–Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath. *Bull.Mater.Sci*, 8.
[117] S.SHIVAKUMARA, et-all. (2007). Influence of additives on electrodeposition of bright Zn–Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath. *Bull.Mater.Sci, 30*, 8.
[118] S.SRINIVASAN, et-all. (2013). Zn-Ni Alloy Deposit for Cadmium Replacement Applications. *IJESRT*, 6. 2277-9655
[119] S.YOGESHA, A. C. H. (2011). Optimization of deposition conditions for development of high corrosion resistant Zn–Fe multilayer coatings. *Materials Processing Technology*, 7. doi:10.1016,
[120] SADDLE.RIDGE, et-all. (1995). *Adhesion Measurement of Films And Coatings* (K. L. MittaI Ed.). Netherlands.90-6764-182
[121] SAJJAN.KUMAR LAL, H. V. (2013). Optimization of Injection Moulding Process Parameters in the Moulding of Low Density Polyethylene (LDPE). *IJERD, 7*, 5. 2278-067X
[122] SHUJI.TAKESHITA, T. H. (2007). Achieving Robust Design Through Quality Engineering : Taguchi Method. *Fujitsu.Sci.Tech*, 8.
[123] SHYAM.KUMAR.KARNA, R. S. (2012). An Overview on Taguchi Method. *IJEMS, 1*, 7. 2319 - 4537
[124] SORANA.D.BOLBOACĂ, L. J. (2007). Design of Experiments: Useful Orthogonal Arrays for Number of Experiments from 4 to 16. *entropy*, 35. 1099-4300
[125] SRIRAMAN.KANKODUTHAVANITHAM.(2012). *Characterization Of Electrodeposited Zn-Ni Alloy Coatings As A Replacement For Electrodeposited Zn And Cd Coatings*. Retrieved from Canada:
[126] STEVEN.MICHAEL.VOLZ. (2017). Evaluation of non-chromate passivations on electroplated γ-phase zinc nickel. *Science In Materials Science And Engineering*(77).
[127] T.ARAI, et-all. (1991). *Heat Treating* (Vol. 4): ASM Handbook
[128] T.BAGCHI. (1993). *Taguchi Methods Explained Practical Steps To Robust Design*. India- New Delhi.0-87692-808-4

[129] T.BOIADJIEVA, et-all. (2013). Hydrogen permeation through steel electroplated with Zn or Zn–Cr coatings. *Electrochimica Acta*, 9.

[130] T.J.TUAWERI, R. G. (2013). Zn-Ni Electrodeposition For Enhanced Corrosion Performance. *Materials Science and Applications, 2*. 221-227

[131] T.V. BYK, T. V. G., L.S. TSYBULSKAYA. (2008). Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, 7.

[132] T.V.BYK, T. V. G., L.S.TSYBULSKAYA. (2008). Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, 7.

[133] T.VASILACHE, et-all. (2010). Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition. *Recent Patents on Corrosion Science*, 5. 1877-6108

[134] THOMAS.ADLER, et-all. (2003). *Corrosion: Fundamentals,Testing, and Protection* (Vol. 13).87170-705-5

[135] TOLUMOYE.TUAWERI, et-all. (2014). Evaluation Of The Wear Resistance Behavior Of Zn-Ni And Zn-Ni-SiO_2 Composite Coatings. *IJRET*, 5. 2321-7308

[136] V.I.DYBKOV, et-all. (1998). The Homogeneity Ranges of the Delta (8) and Gamma (y) Phases of the Ni-Zn Binary System Grown by the Reaction Couple Method. *Phase Equilibria and Diffusion, 19*, 7.

[137] V.I.KOROBOV, et-all. (2014). Effect of Phase Composition on the Anodic Dissolution and Passivation of Zinc-based Alloys. *Universal Journal of Chemistry*, 10.

[138] V.RAVINDRAN, V. S. M. (2007). Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition – Influence of Triethanolamine. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 9.

[139] V.RAVINDRAN, V. S. M. (2007). Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition – Influence of Triethanolamine *Portugaliae Electrochimica Acta*, 9.

[140] V.V.SVIRIDOV, et-all. (2003). *Electroless Deposition And Electroplating Of Metals*. Minsk

[141] VAISHAKA, et-all. (2013). Magnetically inducedelectrodepositionofZn–Ni alloycoatingsand their corrosionbehaviors *Journal ofMagnetismandMagneticMaterials*, 7.

[142] VAISHAKA.RAO, A. C., K.UDAYA.BHAT. (2013). Effect of heat treatment on structure and properties of multilayer Zn-Ni alloy coatings. *J.Electrochem.Sci.Eng*, 13. 1847-9286

[143] VIKAS.CHAUHAN, et-all. (2014). Role Of Taguchi Design Of Experiment In Optimization Of Welding Process Parameters For Different Materials. *IJATER*, 6.

[144] VISALAKSHI.RAVINDRAN, V. S. M. (2006). Characterization of zinc–nickel alloy electrodeposits obtained from sulphamate bath containing substituted aldehydes. *Bull.Mater.Sci, 29*, 9. 293–301

[145] W.A.BRENNEMAN, W. R. M. (2003). Robust Parameter Design with Categorical Noise Variables. *Quality Technology Session, 35*, 7.

[146] W.T.GIURLANI, et-all. (2018). Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development. *Coatings*, 25. doi:10:3390,

[147] WANG.ZHAO, Y. Y. X., CHEN.YA.RU. (2012). Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Films Obtained From Acid Solutions: Effects of TEOS as Additive. *JCSE, 7*, 9. 1466-8858

[148] WEI.XIONG, X., YONG.DU. (2011). Thermodynamic investigation of the galvanizing systems, II: Thermodynamic evaluation of the Ni–Zn system. *CALPHAD*, 8.

[149] WILLIAM.D.NIX. (2005). *Mechanical Properties of Thin Films*: Stanford University

[150] XUPING.SU, et-all. (2002). Thermodynamic Assessment of the Ni-Zn System. *Phase Equilibria and Diffusion, 23*, 9.

[151] Y. BAI , et-all. (2018). Microstructure and Mechanical Properties of Zn-Ni-Al_2O_3 Composite Coatings. *Materials*, 14. doi:10.3390,

[152] Y.BAI, et-all. (2018). Microstructure and Mechanical Properties of Zn-Ni-Al2O3 Composite Coatings. *Materials*, 14. doi:10:3390,

[153] Y.F.JIANG, et-all. (2004). Zn–Ni alloy coatings pulse-plated on magnesium alloy. *Surface & Coatings Technology*, 7. 10.1016

[154] Y.HAMEDI, et-all. (2010). The influence of different heat treatment cycles on controlled surface graphitization in CK45 steel. *Alloys and Compounds*, 6.

[155] YANG BAI , et-all. (2018). Microstructure and Mechanical Properties of Zn-Ni-Al_2O_3 Composite Coatings. *Materials*, 14. doi:10.3390,

[156] Z.FENG, et-all. (2015). Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath. *Surface & Coatings Technology*, 10. doi:10.1016,

[157] Z.L.Wang, et-all. (2005). A Study On Electroplating Of Zinc Nickel With HEDP. *JCSE, 7*, 9. 1466-8858

[158] Z.L.WANG, et-all. (2006). A Study on Electroplating of Zinc Nickel Alloy with HEDP Plating Bath. *Russian Journal of Electrochemistry, 42*, 5. 1023-1935

[159] Z.YANG. (2011). Alternatives to hard chromium plating on piston rods. *Engineering, Mechanical Engineering, Master*, 55.

[160] Zhi.Feng.Lin, X. B., Li.Kun.Xu. (2012). Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Films Obtained From Acid Solutions: Effects of TEOS as Additive. *Electrochem. Sci, 7*, 11.

[161] ZUGL.ERLANGEN. (2013). *Mechanical Properties of Thin Films Studied by Bulge Testing*.78-3-944057-08-8

المُلحَقات

Appendix

Table 2.1 Standard aqueous half-cell potentials at 25 °C (also known as standard electrode, redox, or oxidation potentials, and as the standard emf series)(a)

Electrode reaction	E^0, mV (SHE)
Acid solutions	
$Li = Li^+ + e$	−3040
$K = K^+ + e$	−2931
$Ca = Ca^{2+} + 2e$	−2868
$Na = Na^+ + e$	−2714
$Mg = Mg^{2+} + 2e$	−2356
$H(g) = H^+ + e$	−2106
$Al + 6F^- = AlF_6^{3-} + 3e$	−2069
$U = U^{3+} + 3e$	−1798
$Al = Al^{3+} + 3e$	−1662
$Ti = Ti^{2+} + 2e$	−1630
$Zr = Zr^{4+} + 4e$	−1550
$Mn = Mn^{2+} + 2e$	−1185
$Zn = Zn^{2+} + 2e$	−762
$Cr = Cr^{3+} + 3e$	−744
$U^{3+} = U^{4+} + e$	−607
$Fe = Fe^{2+} + 2e$	−440
$Cr^{2+} = Cr^{3+} + e$	−408
$Cd = Cd^{2+} + 2e$	−403
$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e$	−359
$Sn + 6F^- = SnF_6^{2-} + 4e$	−250
$Ni = Ni^{2+} + 2e$	−257
$Mo = Mo^{3+} + 3e$	−200
$Sn(white) = Sn^{2+} + 2e$	−136
$Pb = Pb^{2+} + 2e$	−126
$H_2 = 2H^+ + 2e$ (SHE)	0
$Ag + 2S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e$	+17
$Ag + Br^- = AgBr + e$	+71
$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e$	+150
$Cu^+ = Cu^{2+} + e$	+153
$Ag + Cl^- = AgCl + e$	+222
$2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e$	+268
$Cu = Cu^{2+} + 2e$	+342
$Fe(CN)_6^{4-} = Fe(CN)_6^{3-} + e$	+358
$2Ag + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4 + 2e$	+447
$Cu = Cu^+ + e$	+521
$2H_2SO_3 = S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e$	+570
$2Hg + SO_4^{2-} = Hg_2SO_4 + 2e$	+613

Electrode reaction	E^0, mV (SHE)
Acid solutions (continued)	
$H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2H^+ + 2e$	+695
$3NH_4^+ = NH_3(aq) + 11H^+ + 8e$	+695
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	+771
$2Hg = Hg_2^{2+} + 2e$	+797
$Ag = Ag^+ + e$	+799
$N_2O_4(g) + 2H_2O = 2NO_3^- + 4H^+ + 2e$	+803
$HNO_2 + H_2O = NO_3^- + 3H^+ + 2e$	+940
$NO + 2H_2O = NO_3^- + 4H^+ + 3e$	+957
$NO + H_2O = HNO_2 + H^+ + e$	+983
$2NO + 2H_2O = N_2O_4 + 4H^+ + 4e$	+1035
$2HNO_2 = N_2O_4 + 2H^+ + 2e$	+1065
$Pt = Pt^{2+} + 2e$	ca +1200
$2H_2O(liq.) = O_2 + 4H^+ + 4e$	+1229
$2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$	+1232
$2Cl^- = Cl_2 + 2e$	+1360
$Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	+1507
$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e$	+1776
$Fe^{3+} + 4H_2O = FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	+2200
$2F^- = F_2(g) + 2e$	+2866
Basic solutions	
$Mg + 2OH^- = Mg(OH)_2 + 2e$	−2690
$Zn + S^{2-} = ZnS(wurtzite) + 2e$	−1405
$Zn + 4CN^- = Zn(CN)_4^{2-} + 2e$	−1260
$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e$	−1249
$Fe + S^{2-} = FeS(\alpha) + 2e$	−950
$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e$	−877
$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e$	−828
$Fe + CO_3^{2-} = FeCO_3 + 2e$	−756
$Ni + 2OH^- = Ni(OH)_2 + 2e$	−720
$Cu + 2CN^- = Cu(CN)_2^- + e$	−429
$Ag + 2CN^- = Ag(CN)_2^- + e$	−310
$Cu + 2NH_3 = Cu(NH_3)_2^+ + e$	−120
$Ag + CN^- = AgCN + e$	−17
$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e$	+401
$Cu(CN)_2^- = Cu^{2+} + 2CN^- + e$	+1103

الشَّكل (A−1): كمونات الاختزال في السّلسلة الكهروكيميائيّة للعَناصِر

ACEROS DEL PERU
Asesoría Técnica en Aceros Especiales y Tratamientos Térmicos

Asesoría Técnica en Aceros Especiales y Tratamientos Térmicos

CK 45 (2 C45)

Equivalences DIN: CK 45 W.N.: 1.1191 AISI: 1045

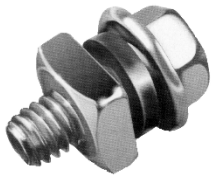
Chemical composition

%C	%Si	%Mn	%Ni	%Cr	%Mo	%S	%P
0.42	-	0.50	-	-	-	0.02	-
0.50	≤0.40	0.80	≤0.40	≤0.40	≤0.10	0.04	≤0.035

~~Delivery~~ State Without heat treatment.
Delivery Hardness 207 HB max.
Identification Colors Blue – Yellow – Green
Format Round bars and plates

Properties
Better than steel domestic production due to better quality control. Usable steel: treated, annealed or hardened superficially.

Applications
Start-up ring gear, sprockets, light load drive shafts, transmission axles, bolts, nuts, hooks, pins, fastener pins, dowel pins, wedges, keys, washers, diet set, bolts.



Welding
Weldable under procedure.
Any queries contact the Technical Department of **SOLDEX S.A.**

Mechanical Properties

Tensile Strength, Rm	640 Mpa
Yield Point, Rp 0,2	340 Mpa
Area reduction, Z	40%
Elongation, A_5	20%

Heat treatment

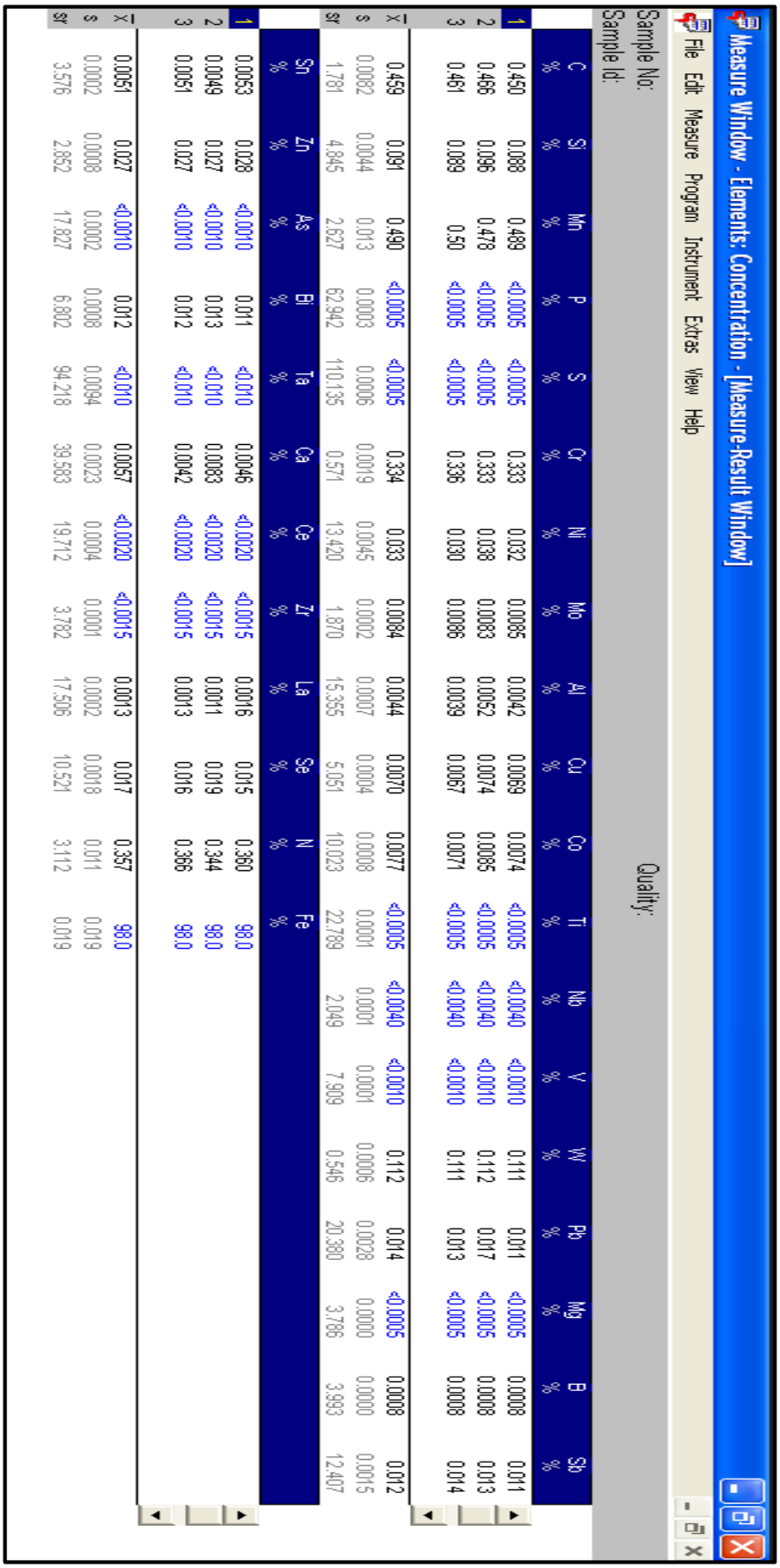
Hardening temperature (ºC)	Cooling media	Annealing temperature (ºC)
820 - 860	Water, Oil	650 - 700

Physical Properties

Temperature	20ºC	200ºC	400ºC
Density kg/m^2	7870	7820	4450
Thermal expansion (10^{-6}/ºC)	-	12	13,5
Modulus of Elasticity Gpa	195	193	177
Thermal Conductivity W/m·ºC	-	40	41

LIMA: Av. Oscar R. Benavides (ex Colonial) N° 1244 - 1260, Lima / Call Center: 719 8989 Extensions: 146 / 141 / Telefax: 7188222 / E-mail: gerencia@acepesac.com AREQUIPA: Calle Lambayeque N° 105 Mariano Melgar, Arequipa Telephone: 054-450050 / Telefax: 054-454040 E-mail: arequipa@acepesac.com / Web Site: www.**acerosdelperu**.pe

الشَّكل (A–2): خصائص الفولاذ DIN:CK45



	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Al %	Cu %	Co %	Ti %	Nb %	V %	W %	Pb %	Mg %	B %	Sb %
1	0.450	0.088	0.489	<0.0005	<0.0005	0.333	0.032	0.0085	0.0042	0.0069	0.0074	<0.0005	<0.0040	<0.0010	0.111	0.011	<0.0005	0.0008	0.011
2	0.466	0.096	0.478	<0.0005	<0.0005	0.333	0.038	0.0083	0.0052	0.0074	0.0085	<0.0005	<0.0040	<0.0010	0.112	0.017	<0.0005	0.0008	0.013
3	0.461	0.089	0.50	<0.0005	<0.0005	0.336	0.030	0.0086	0.0039	0.0067	0.0071	<0.0005	<0.0040	<0.0010	0.111	0.013	<0.0005	0.0008	0.014
x	0.459	0.091	0.490	<0.0005	<0.0005	0.334	0.033	0.0084	0.0044	0.0070	0.0077	<0.0005	<0.0040	<0.0010	0.112	0.014	<0.0005	0.0008	0.012
s	0.0062	0.0044	0.013	0.0003	0.0006	0.0019	0.0045	0.0002	0.0007	0.0004	0.0008	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.0028	0.0000	0.0000	0.0015
sr	1.781	4.845	2.627	62.942	110.135	0.571	13.420	1.870	15.355	5.051	10.023	22.789	2.049	7.909	0.546	20.380	3.786	3.993	12.407

	Sn %	Zn %	As %	Bi %	Ta %	Ca %	Ce %	Zr %	La %	Se %	N %	Fe %
1	0.0053	0.028	<0.0010	0.011	<0.010	0.0046	<0.0020	<0.0015	0.0016	0.015	0.360	98.0
2	0.0049	0.027	<0.0010	0.013	<0.010	0.0083	<0.0020	<0.0015	0.0011	0.019	0.344	98.0
3	0.0051	0.027	<0.0010	0.012	<0.010	0.0042	<0.0020	<0.0015	0.0013	0.016	0.366	98.0
x	0.0051	0.027	<0.0010	0.012	<0.010	0.0057	<0.0020	<0.0015	0.0013	0.017	0.357	98.0
s	0.0002	0.0008	0.0002	0.0008	0.0094	0.0023	0.0004	0.0001	0.0002	0.0018	0.011	0.019
sr	3.576	2.852	17.827	6.802	94.218	39.583	19.712	3.782	17.506	10.521	3.112	0.019

الشّكل (2–A): نتائج التحليل الطّيفي (Spectrometer) للفولاذ DIN:CK45

Minitab - مصفوفة التجارب الأولية L27.mpj - [Worksheet 1 ***]

File Edit Data Calc Stat Graph Editor Tools Window Help Assistant

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
	N	X	P	T	I	H	R	R: Thickness mean	R: Roughness	R: Weight [g]	R: Pull off [MPa]	R: Ic	HV0.025
1	20	4	10	25	1	38	800	10.16	0.38	0.29	255	1.0277	220.7
2	20	4	10	25	3	44	500	16.91	1.62	0.52	260	0.5164	194.1
3	20	4	10	25	5	48	150	16.53	0.86	0.77	255	0.3637	161.2
4	20	6	15	35	1	38	800	13.26	0.30	0.27	228	0.5671	301.3
5	20	6	15	35	3	44	500	17.05	0.69	0.78	233	0.3463	171.3
6	20	6	15	35	5	48	150	23.84	1.69	1.23	254	0.3733	251.7
7	20	9	20	45	1	38	800	12.87	0.13	0.19	230	0.2192	332.5
8	20	9	20	45	3	44	500	19.13	0.51	1.01	150	0.0459	322.3
9	20	9	20	45	5	48	150	22.73	1.88	1.67	170	0.3969	312.8
10	35	4	15	45	1	44	150	9.87	0.52	0.08	165	0.6162	433.0
11	35	4	15	45	3	48	800	13.90	0.74	0.77	215	0.0950	385.3
12	35	4	15	45	5	38	500	25.38	0.92	1.29	160	0.4864	306.4
13	35	6	20	25	1	44	150	12.74	0.56	0.39	227	0.5172	272.5
14	35	6	20	25	3	48	800	20.20	1.51	0.90	165	0.3379	236.6
15	35	6	20	25	5	38	500	32.75	1.44	1.67	100	0.4930	149.1
16	35	9	10	35	1	44	150	9.55	0.40	0.11	170	0.4794	334.3
17	35	9	10	35	3	48	800	11.13	0.27	0.40	265	0.3585	311.7
18	35	9	10	35	5	38	500	24.27	0.40	0.80	180	0.4763	221.1
19	50	4	20	35	1	48	500	9.93	0.50	0.20	160	0.4108	279.2
20	50	4	20	35	3	38	150	20.27	1.03	0.90	188	0.3723	337.4
21	50	4	20	35	5	44	800	30.03	0.61	1.61	149	0.3322	318.2
22	50	6	10	45	1	48	500	8.66	0.46	0.06	125	0.6909	401.3
23	50	6	10	45	3	38	150	18.14	0.70	0.42	195	0.4527	385.2
24	50	6	10	45	5	44	800	18.23	0.85	0.78	240	0.2734	371.2
25	50	9	15	25	1	48	500	7.80	0.27	0.20	240	0.7708	328.6
26	50	9	15	25	3	38	150	22.43	1.21	0.70	250	1.1776	246.8
27	50	9	15	25	5	44	800	20.85	1.18	1.16	155	0.4140	228.5

الشَّكل (A–3): صورة عن توزيع قيم مستويات العوامل في مصفوفة التّجارب الأوّليَة (L_{27} 3^7 :OA) مع أعمدة الاستجابة للخصائص المدروسة في برنامج Minitab

بطاقة العيّنة

تسلسل العيّنة في مصفوفة التجارب: 1 رمز العيّنة: $N_1 X_1 P_1 T_1 I_1 H_1 R_1$

متغيّرات عمليّة الترسيب

NO	نـوع المتغيـــّر Parameters Type	الرمز Symbol	قيمة المستوى Level value	الواحدة Unit	ملاحظـــــات
1	تركيز ملح كلوريد النيكل ($NiCl_2.6H_2O$)	N	20	$g.l^{-1}$	
2	المسافة بين الالكترودات	X	4.5	Cm	
3	زمن عملية الترسيب Period	P	10	min	
4	كثافة التيار Current density	I	1	$A.dm^{-2}$	شدة التيار للعينة الكبيرة: 1.1 [A] شدة التيار للعينة الصغيرة: 0.2 [A]
5	درجة حرارة الحوض Temperature	T	25	C^o	
6	قساوة المعدن الأساس Hardness	H	38	HRC	إرجاع عند $650\ C^o$ لمدة 2h
7	خشونة المعدن الأساس Roughness	R		µm	ورق جلخ P800

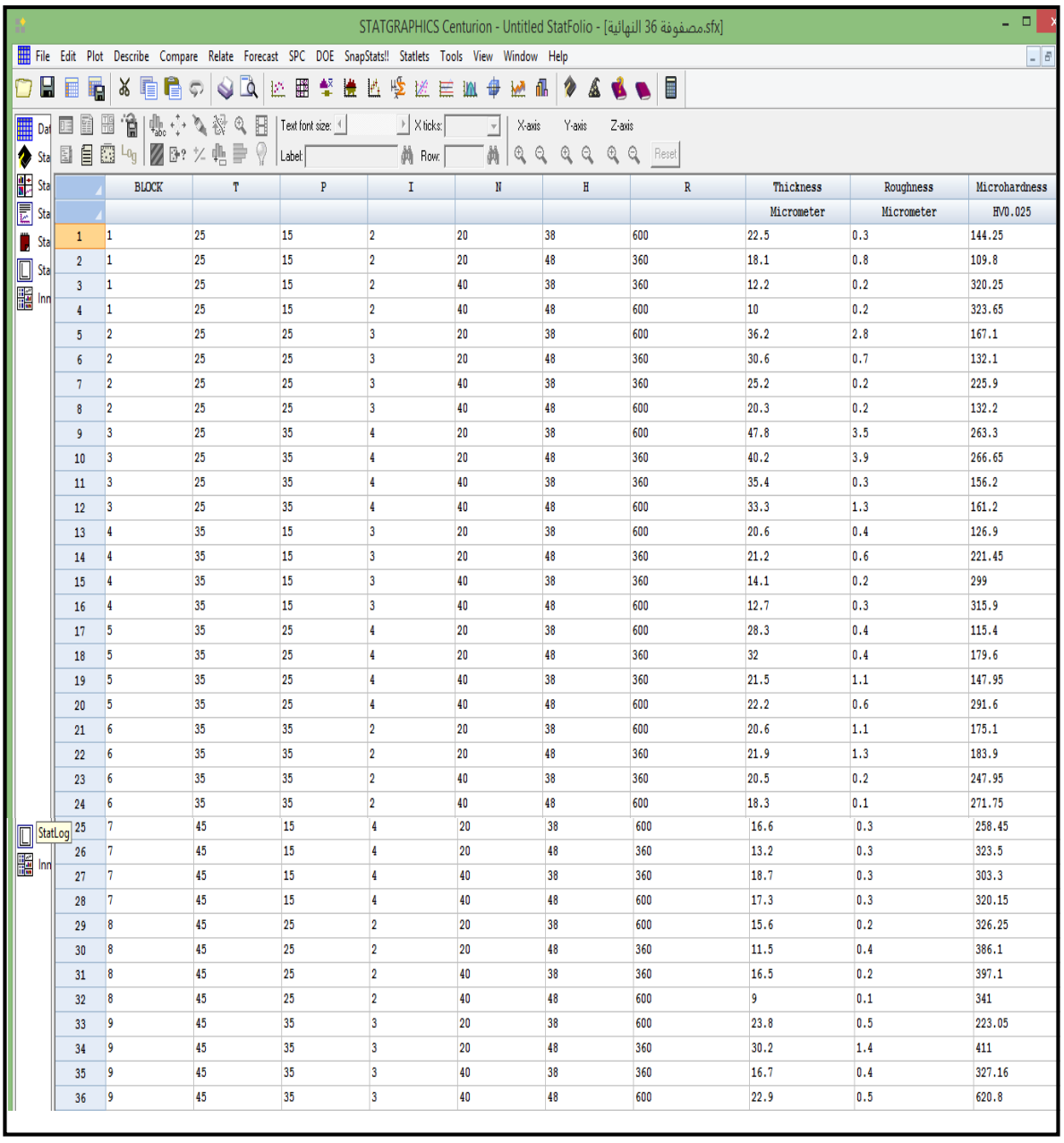
ثوابت العمليّة

الثابت	القيمة	الواحدة	ملاحظات
تركيز ملح كلوريد الزنك ($ZnCl_2.6H_2O$)	40	$g.l^{-1}$	
تركيز كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl)	150	$g.l^{-1}$	
تركيز حمض البوريك (Buffer: H_3BO_3)	20	$g.l^{-1}$	
سرعة محرك تهييج المحلول	600	rpm	
المِصعد (Anode)	Stainless steel	340	(مصعدين)
أبعاد المصعد الواحد (المساحة)	150×70×1.5 (2.2)	mm×mm×mm (dm^2)	
أبعاد المهبط للعيّنة الكبيرة (المساحة)	99×50×1.2 (1.1)	mm×mm×mm (dm^2)	مخصّصة لجميع الاختبارات
أبعاد المهبط للعيّنة الصغيرة (المساحة)	40×20×1.2 (0.2)	mm×mm×mm (dm^2)	مخصّصة لاختبار الاستقطاب

نـوع المتغيـــّر (Parameters Type)	الرمز Symbol	المســـتويات Levels			الواحدة Unit
		Level 1	Level 2	Level 3	
تركيز ($NiCl_2.6H_2O$)	N	20	35	50	$g.l^{-1}$
المسافة بين الالكترودات	X	4	6	9	Cm
الزمن Period	P	10	15	20	Min
كثافة التيار Current density	I	1	3	5	$A.dm^{-2}$
درجة الحرارة Temperature	T	25	35	45	^oC
قساوة المعدن الأساس Hardness	H	38	42	48	HRC
خشونة المعدن الأساس Roughness وفقا لقياس ورق الجلخ	R	(P800)	(P500)	(P150)	p-Serise

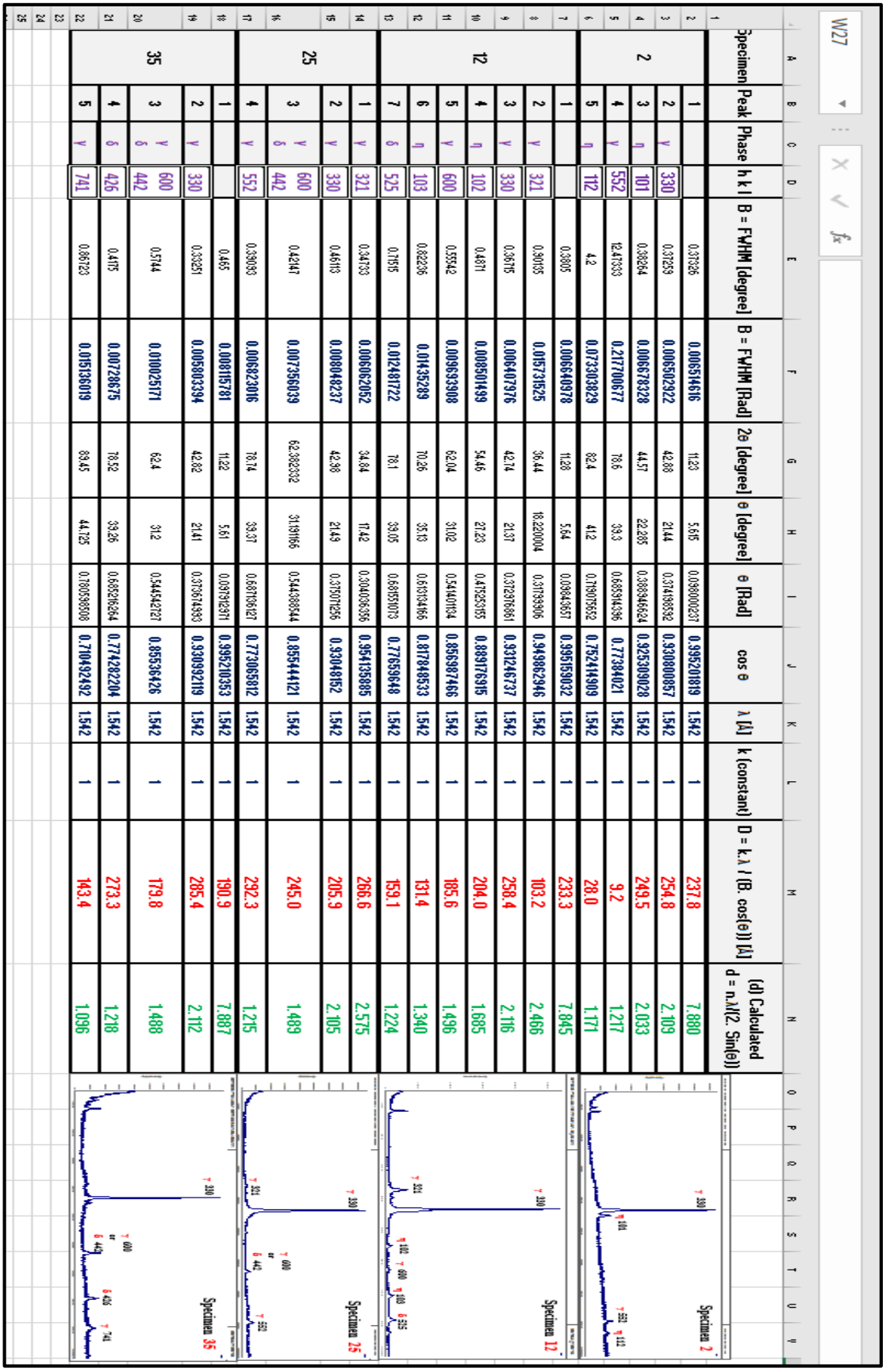
الشّكل (A–4): نموذج تصميم بطاقة العيّنة رقم (1) في مصفوفة التّجارب (L_{27})

ولباقي العيّنات التّصميم نفسه مع مراعاة توزيع المستويات المبيّن في الشّكل (A–4)



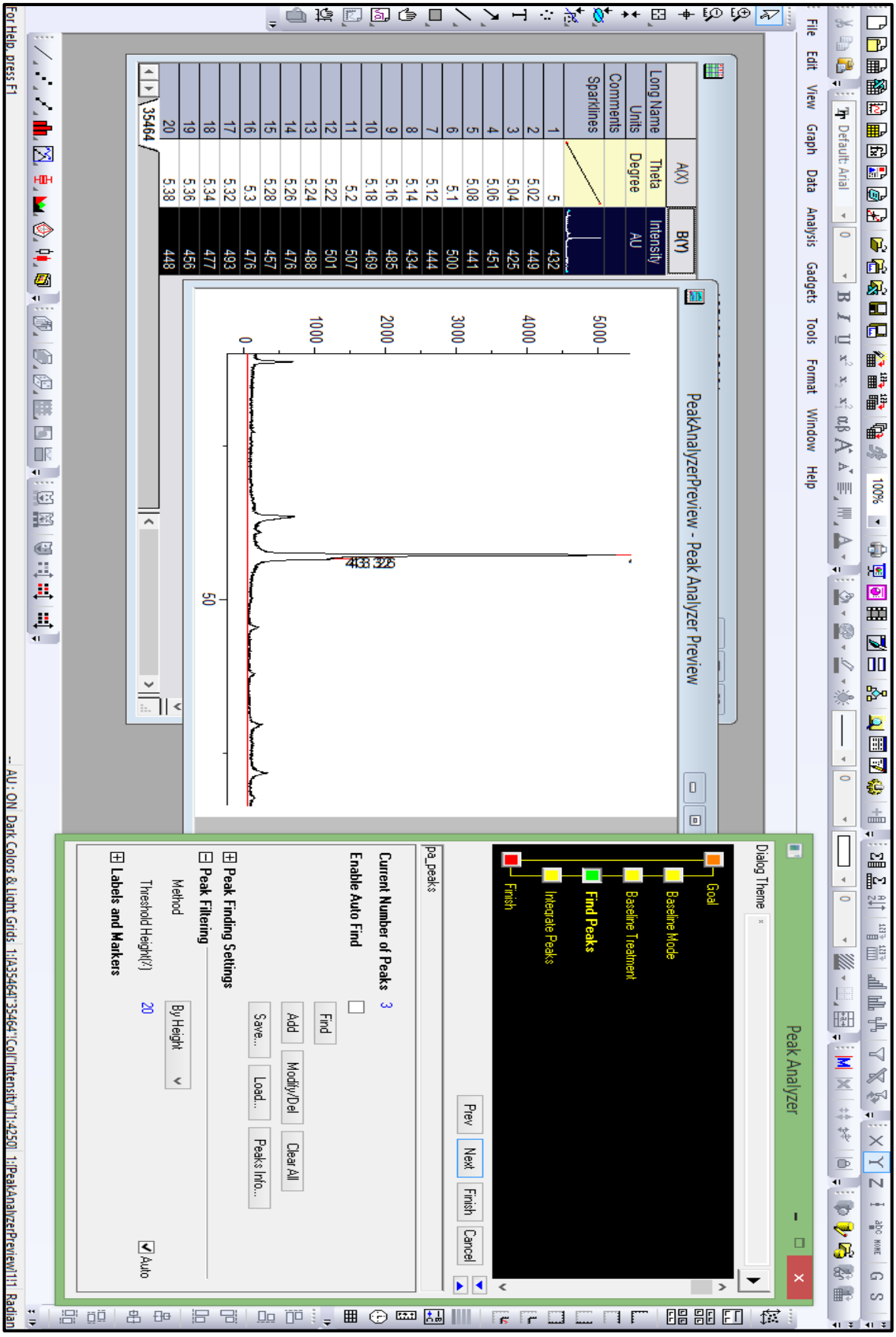
	BLOCK	T	P	I	N	H	R	Thickness	Roughness	Microhardness
								Micrometer	Micrometer	HV0.025
1	1	25	15	2	20	38	600	22.5	0.3	144.25
2	1	25	15	2	20	48	360	18.1	0.8	109.8
3	1	25	15	2	40	38	360	12.2	0.2	320.25
4	1	25	15	2	40	48	600	10	0.2	323.65
5	2	25	25	3	20	38	600	36.2	2.8	167.1
6	2	25	25	3	20	48	360	30.6	0.7	132.1
7	2	25	25	3	40	38	360	25.2	0.2	225.9
8	2	25	25	3	40	48	600	20.3	0.2	132.2
9	3	25	35	4	20	38	600	47.8	3.5	263.3
10	3	25	35	4	20	48	360	40.2	3.9	266.65
11	3	25	35	4	40	38	360	35.4	0.3	156.2
12	3	25	35	4	40	48	600	33.3	1.3	161.2
13	4	35	15	3	20	38	600	20.6	0.4	126.9
14	4	35	15	3	20	48	360	21.2	0.6	221.45
15	4	35	15	3	40	38	360	14.1	0.2	299
16	4	35	15	3	40	48	600	12.7	0.3	315.9
17	5	35	25	4	20	38	600	28.3	0.4	115.4
18	5	35	25	4	20	48	360	32	0.4	179.6
19	5	35	25	4	40	38	360	21.5	1.1	147.95
20	5	35	25	4	40	48	600	22.2	0.6	291.6
21	6	35	35	2	20	38	600	20.6	1.1	175.1
22	6	35	35	2	20	48	360	21.9	1.3	183.9
23	6	35	35	2	40	38	360	20.5	0.2	247.95
24	6	35	35	2	40	48	600	18.3	0.1	271.75
25	7	45	15	4	20	38	600	16.6	0.3	258.45
26	7	45	15	4	20	48	360	13.2	0.3	323.5
27	7	45	15	4	40	38	360	18.7	0.3	303.3
28	7	45	15	4	40	48	600	17.3	0.3	320.15
29	8	45	25	2	20	38	600	15.6	0.2	326.25
30	8	45	25	2	20	48	360	11.5	0.4	386.1
31	8	45	25	2	40	38	360	16.5	0.2	397.1
32	8	45	25	2	40	48	600	9	0.1	341
33	9	45	35	3	20	38	600	23.8	0.5	223.05
34	9	45	35	3	20	48	360	30.2	1.4	411
35	9	45	35	3	40	38	360	16.7	0.4	327.16
36	9	45	35	3	40	48	600	22.9	0.5	620.8

الشَّكل (A–5): صورة عن توزيع قيم مستويات العوامل في مصفوفة التّجارب ($3^3 \times 2^3$:OA L_{36}) مع أعمدة الاستجابة للخصائص المدروسة في برنامج Statgraphics



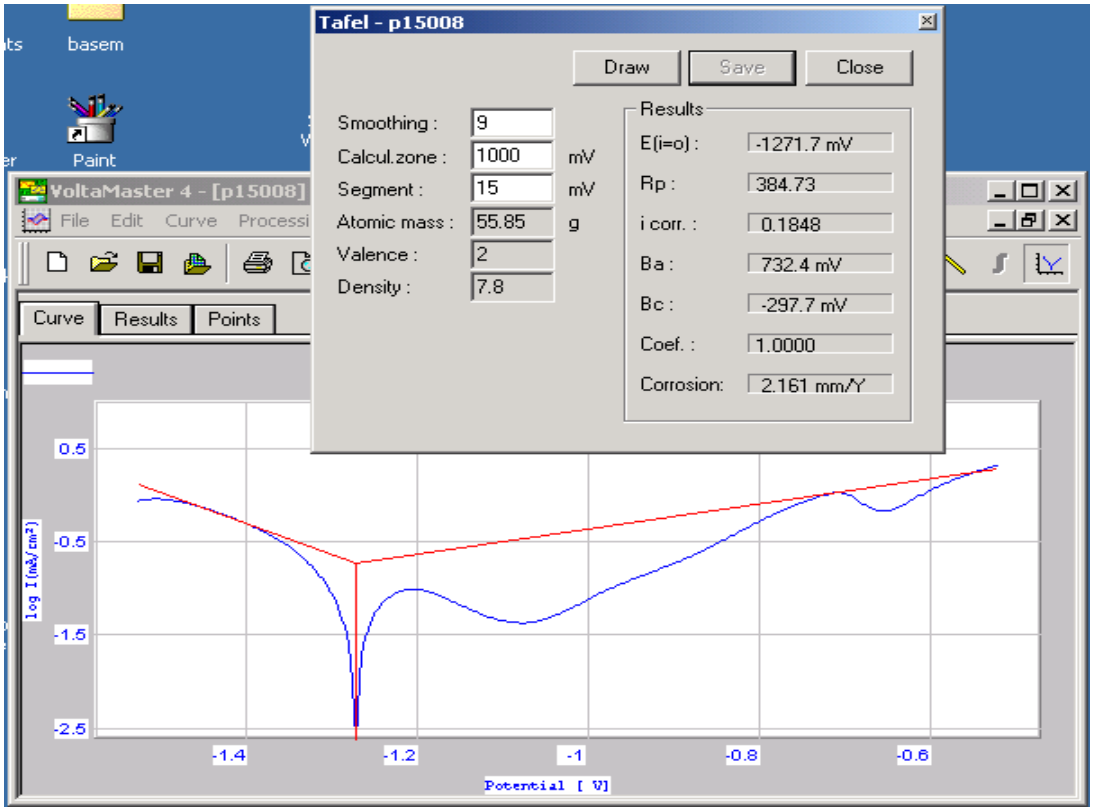
Specimen	Peak	Phase	h k l	B = FWHM [degree]	B = FWHM [Rad]	2θ [degree]	θ [degree]	θ [Rad]	cos θ	λ [Å]	k (constant)	D = k.λ / (B. cos(θ)) [Å]	(d) Calculated d = n.λ/(2. Sin(θ))
2	1			0.37326	0.006514616	11.23	5.615	0.098000237	0.995201819	1.542	1	237.8	7.880
	2	γ	330	0.37239	0.006502922	42.88	21.44	0.374186382	0.930800857	1.542	1	254.8	2.109
	3	η	101	0.38264	0.006678328	44.57	22.285	0.388946824	0.925309028	1.542	1	249.5	2.033
	4	γ	552	12.47333	0.217700677	78.6	39.3	0.685914386	0.77384021	1.542	1	9.2	1.217
	5	η	112	4.2	0.073303829	82.4	41.2	0.719075632	0.752414909	1.542	1	28.0	1.171
12	1			0.3805	0.006640978	11.28	5.64	0.098439577	0.995159032	1.542	1	233.3	7.845
	2	γ	321	0.30185	0.005731525	36.44	18.2200004	0.317939306	0.949862946	1.542	1	103.2	2.466
	3	γ	330	0.36715	0.006407976	42.74	21.37	0.372976861	0.931246737	1.542	1	258.4	2.116
	4	η	102	0.4871	0.008501499	54.46	27.23	0.475255155	0.889776915	1.542	1	204.0	1.685
	5	γ	600	0.55542	0.009693908	62.04	31.02	0.541401134	0.856987466	1.542	1	185.6	1.496
	6	η	103	0.82236	0.01435289	70.26	35.13	0.613134466	0.817848533	1.542	1	131.4	1.340
	7	δ	525	0.71515	0.012481722	78.1	39.05	0.681550173	0.776596648	1.542	1	159.1	1.224
25	1	γ	321	0.34733	0.006062052	34.84	17.42	0.304036356	0.954135885	1.542	1	266.6	2.575
	2	γ	330	0.46113	0.008048237	42.36	21.49	0.375071256	0.93048152	1.542	1	205.9	2.105
	3	γ δ	600 442	0.42147	0.007356039	62.3823932	31.191966	0.544388544	0.855444121	1.542	1	245.0	1.489
	4	γ	552	0.33083	0.006823016	78.74	39.37	0.687136127	0.773065812	1.542	1	292.3	1.215
35	1			0.465	0.008115781	11.22	5.61	0.097912871	0.995210353	1.542	1	190.9	7.887
	2	γ	330	0.33251	0.005803394	42.82	21.41	0.373674393	0.930992119	1.542	1	285.4	2.112
	3	γ δ	600 442	0.5744	0.010025171	62.4	31.2	0.544542727	0.855364426	1.542	1	179.8	1.488
	4	δ	426	0.4175	0.00728675	78.52	39.26	0.685216264	0.774282204	1.542	1	273.3	1.218
	5	γ	741	0.86723	0.015136019	83.45	44.725	0.780586508	0.710492492	1.542	1	143.4	1.096

الشّكل (A–6): صورة عن التّحليل المورفولوجي لطيف حيود أشعة رونتنجن (تحديد الأطوار وحجم البلّورات) في برنامج (Excel) للعيّنات (2,12,25,35) في مصفوفة التّجارب (L36)

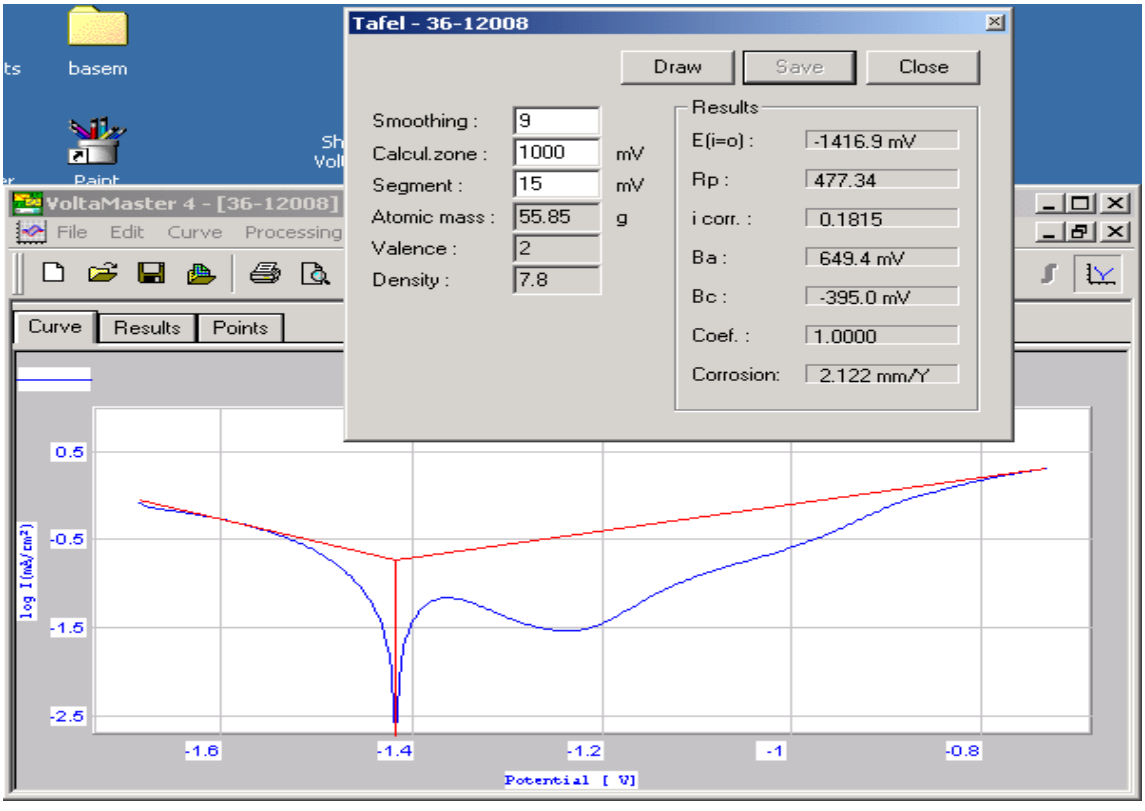


الشّكل (A–7): صورة عن التّحليل المورفولوجي لطيف حيود أشعّة رونتنجن (تحديد الأطوار وحجم البلّورات) في برنامج (Origin) للعيّنات (2,12,25,35) في مصفوفة التّجارب (L36)

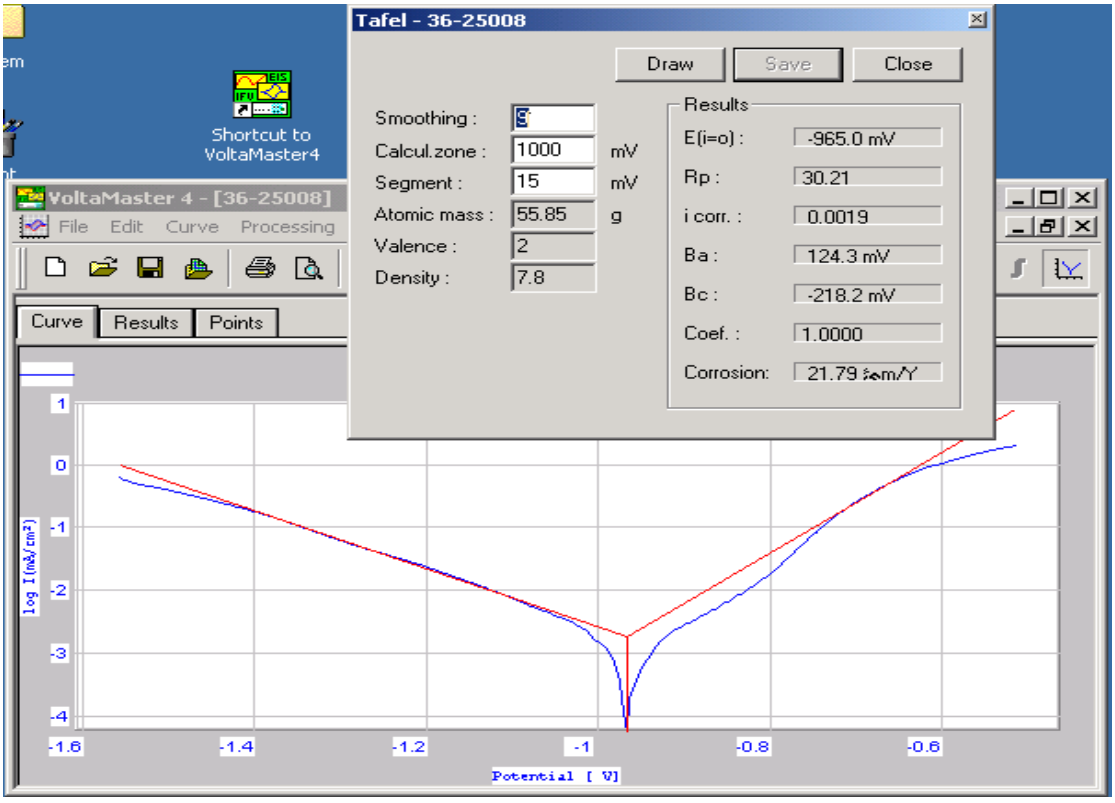
نتائج تحليل الاستقطاب الديناميكي للكمون للعينة رقم (2) من مصفوفة التّجارب (OA: L_{36} $3^3 \times 2^3$)



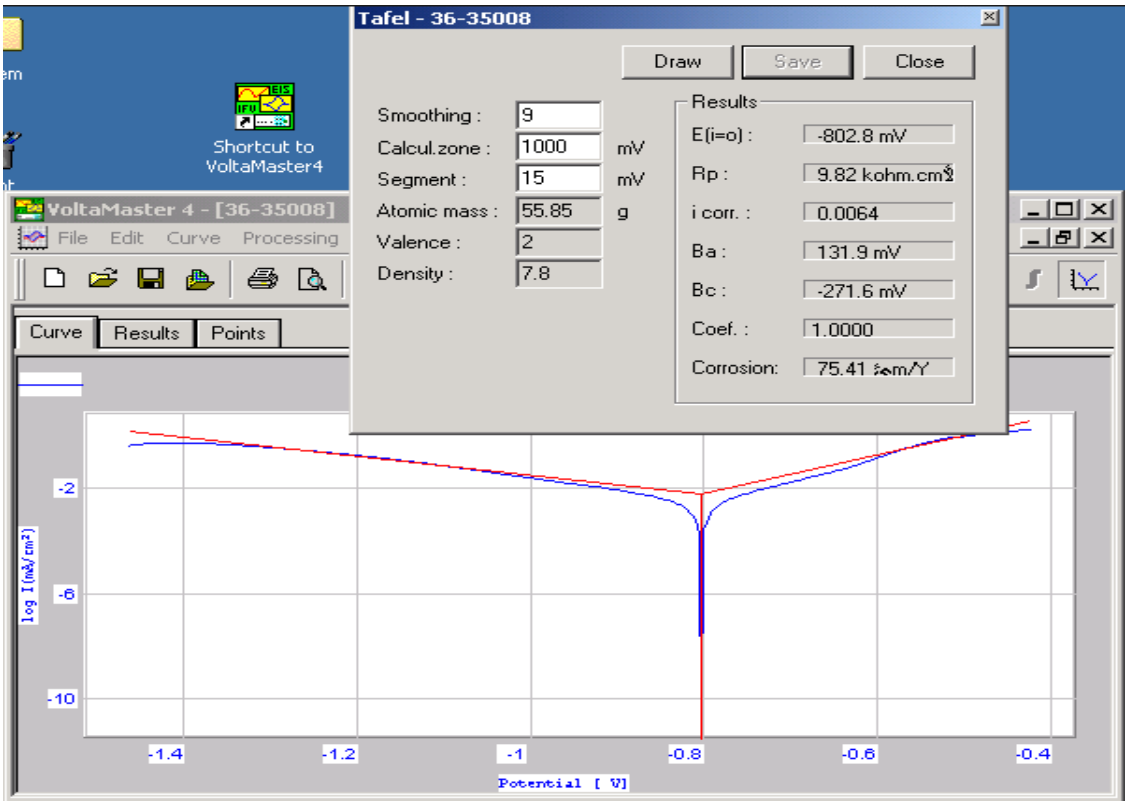
نتائج تحليل الاستقطاب الديناميكي للكمون للعينة رقم (12) من مصفوفة التّجارب (OA: L_{36} $3^3 \times 2^3$)

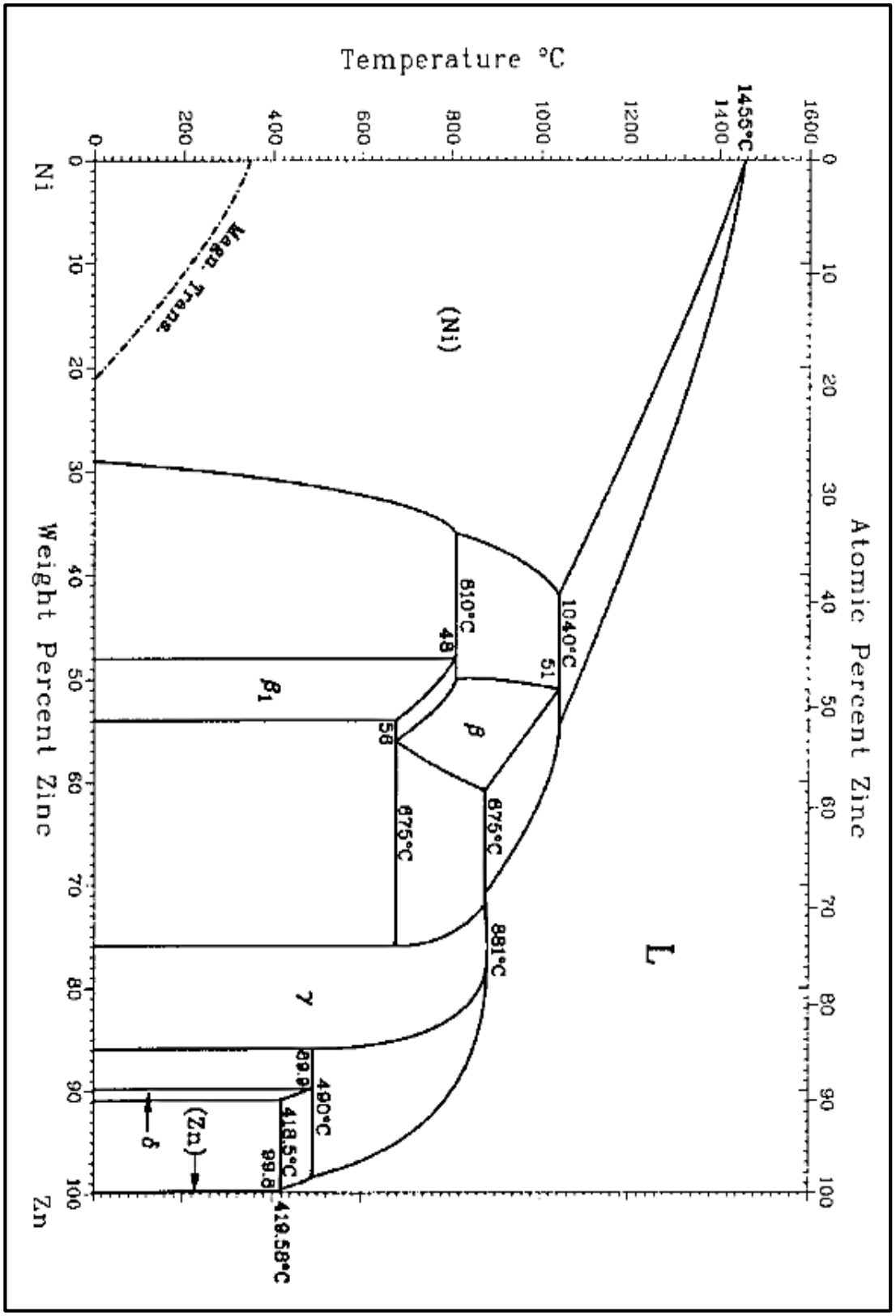


نتائج تحليل الاستقطاب الديناميكي للكمون للعينة رقم (25) من مصفوفة التّجارب ($OA: L_{36}\ 3^3\times2^3$)



نتائج تحليل الاستقطاب الديناميكي للكمون للعينة رقم (35) من مصفوفة التّجارب ($OA: L_{36}\ 3^3\times2^3$)





الشَّكل (A–8): مخطط توازن أطوار السّبيكة (Zn-Ni)

تَقييم تأثير مُتَغَيِّرات عمليّة التَّرسيب الكهروكيميائي على كثافة تيّار التّآكل الكهروكيميائي للطّبقة (Zn-Ni)

[1]طالب الدكتوراه: باسم محمود عمّار [2]الدكتور. محمد مازن يعقوب

مُلخّص البحث

تَطرّق البحثُ دِراسة تأثير عوامل الطّلاء الكهروكيميائي للفولاذ الكربوني (CK45) بطبقة (Zn-Ni) على سلوك التآكل الكهروكيميائي بطريقة الاستقطاب الديناميكي (مُنحنيات تافل) وبشروط ترسيب متباينة. جرى تنفيذ عمليّات التّرسيب في وسَطٍ حمضيّ من أملاح كلوريدات الزّنك والنّيكل على أساس المصفوفة المتعامدة ($L_{27}(3^7)$ المَبنيّة في بيئة الـ (Minitab) وبطريقة تاغوتشي (Taguchi Optimization) في تصميم التجارب (DOE). دَلّت نتائج البحث أنّ مُعدّل التآكل يتأثّر بشكل صريح بشروط التّرسيب، وأنّ لدرجة الحرارة والزّمن الأثر الأكبر على تيّار التآكل، كما أُمكِنَ بلوغ مُعدّل تثبيط 96% عند مستويات مُحدّدة للبارامترات المَدروسة.

الكلمات المفتاحيّة: زنك–نيكل، تاغوتشي، الطّلاء الكهروكيميائي، الاستقطاب الديناميكي، مقاومة التآكل الكهروكيميائي.

1) المهندس باسم محمود عمار. طالب دكتوراه- جامعة دمشق- كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- قسم التصميم الميكانيكي.
2) الدكتور محمد مازن يعقوب. أستاذ مساعد- جامعة دمشق- كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية-قسم التصميم الميكانيكي.

الشّكل (A–9): ورقة بحث منشورة (1)

استخدام طريقة تاغوتشي في تَحليلِ العَوامِلِ المُؤثِّرة على تَبايُنِ سَماكةِ طَبقةِ الطِّلاء الكهركيميائي

[1]طالب الدكتوراه: باسم محمود عمّار [2]الدكتور. محمد مازن يعقوب

مُلخّص البحث

تُشَدِّدُ طريقة تاغوتشي (Taguchi) على أهمّية دراسة تباين الاستجابة اعتماداً على نسبة الإشارة إلى الضَّجيج (S/N Ratio)، مَا يؤدّي إلى تقليل التَّغيُّرات غيرِ المُتوَقَّعة جَرَّاءَ تأثيرِ عَوامِلَ لا يمكن التَّحكُّم فيها. جَرَى في هذا البحث طِلاء عيّناتٍ من الفولاذ متوسّط الكربون بطبقة (Zn-Ni)، ودراسة التَغَيُّرات في سماكة الطَّبقة بطريقة تاغوتشي، تِبعاً لعواملِ طِلاءٍ سَبْع. تَمَّ مُعالجة البيانات في بيئةِ (Minitab) وِفقَ المصفوفة المتعامدة ($L_{27}(3^7)$. دَلَّت النتائج على تَأثُّر سماكة طبقة الطّلاء بمستويات العوامل، علاوةً عن تباين العوامل ذاتِها في درجات تأثيرها، والتي يبيّنها نموذج السّماكة في نهاية البحث.

الكلمات المفتاحيّة: الطّلاء الكهروكيميائي، زنك–نيكل، تصميم التّجارب، نسبة الإشارة إلى الضَّجيج.

1)المهندس باسم محمود عمار. طالب دكتوراه- جامعة دمشق- كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- قسم التصميم الميكانيكي.
2) الدكتور محمد مازن يعقوب. أستاذ مساعد- جامعة دمشق- كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- قسم التصميم الميكانيكي.

الشَّكل (A–10): ورقة بحث منشورة (2)

التَّنبُّؤ بمُتوسِّط ارتفاع الخُشونةِ (R_a) لِطَبقةِ الطِّلاءِ المَعدَنيّةِ (Zn-Ni) باستخدام المصفوفة المُتعَامِدة ($OA:L_{36}$) في طَريقةِ التَّصميم المَتين (RDM)

[1]طالب الدكتوراه: باسم محمود عمّار [2]الدكتور . محمد مازن يعقوب

مُلخّص البحث

تُستَخدَم في الوقت الحالي أجهزةُ اختبارٍ لا إتلافيّةٍ (NDT) لِتَحديد بعض الخصائص الميكانيكيّة كخشونة سطحِ طبقاتِ الطّلاءِ المعدنيّةِ، وقد لا تَتَوفَّر هذه الأجهزة أو يتَعذَّرُ استِخدامُها، مَا يَستَدعي إيجادِ حلولٍ بديلة.

اعتَمَدَ البَحثُ طَريقَةَ التَّصميم المَتين (RDM) للتَّنَبُؤِ بمُتوسِّط ارتفاع الخُشونةِ (Ra) للطَّبَقةِ الثُّنائيَّة (Zn-Ni)، بدلالةِ قِيَم عوامِل الطّلاء الكهروكيميائي، باستِخدام المصفوفة المُتعامدة ($L36(3^3\times2^3)$) ونِسبةِ الإشارةِ إلى الضَّجيج (S/N Ratio)، وتحليلَيّ التّباين والانحدار المُتَعَدِّد (ANOVA and MRA) في بيئة (Statgraphics).

الكلمات المفتاحيّة: متوسّط ارتفاع الخشونة (R_a)، طبقة الطّلاء (زنك–نيكل)، طريقة التَّصميم المتين (RDM)، المصفوفة المُتعامِدَة (OA)، نسبة الإشارة إلى الضَّجيج (S/N Ratio).

1) المهندس باسم محمود عمار. طالب دكتوراه- جامعة دمشق- كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- قسم التصميم الميكانيكي.
2) الدكتور محمد مازن يعقوب. أستاذ مساعد- جامعة دمشق- كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- قسم التصميم الميكانيكي.

الشَّكل (A–11): ورقة بحث منشورة (3)

Damascus University

Faculty of Mechanical & Electrical Engineering

Engineering Design Department

Effect of Zn-Ni Electroplating Parameters on Mechanical Properties and Electrochemical Corrosion of Carbon Steel

Thesis for Ph.D. in Mechanical Engineering

Department of Mechanical Design Engineering

Specialization in Materials Science and Engineering

By

En. Basem Mahmoud Ammar

Supervised By

Dr. Mohamed Mazen Yakoub

Assistant Professor Damascus University

Faculty of Mechanical and Electrical Engineering

Academic Year

2018 – 2019