

دراسة مقارنة تآكل سبيكة (نيكل - فوسفور)

النانو بلورية وشبه البلورية وغير المتبلورة

عبد الناصر ابي زمر⁽¹⁾ ، أ.د. محمود عامر⁽²⁾ ، د. عصام علوان⁽³⁾

(1) طالب ماجستير، كلية العلوم، قسم الكيمياء، جامعة البعث

(2) الدكتور المشرف، كلية العلوم، قسم الكيمياء، جامعة البعث

(3) مدرس، قسم علوم وهندسة المواد، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا،

دمشق

الملخص

تم في هذا البحث ترسيب طبقة طلاء سبيكة (نيكل-فوسفور) على ثلاثة نماذج من الفولاذ متوسط الكربون في ثلاثة أحواض مختلفة في التركيب وشروط الترسيب، وقد تم استخدام تقنيات (XRD-EDX-SEM) من أجل توصيف طبقات الطلاء، حيث أظهرت الحصول على بنية نانو بلورية بتركيب كيميائي (Ni-5P) ومتوسط حجم حبيباتها (39.1nm) للعينة الأولى، وبنية شبه بلورية بتركيب كيميائي (Ni-7P) للعينة الثانية، وبنية غير متبلورة بالكامل وبتراكيب كيميائي (Ni-12P) للعينة الثالثة. تم إجراء اختبارات التآكل (فقدان الوزن والاستقطاب الخطي) للمعدن الأساس و للنماذج الثلاثة المطلية في ثلاثة أوساط أكالة، فقد بينت هذه الاختبارات مقاومة تآكل ممتازة للبنية النانو بلورية في ماء الصنبور والوسط الملحي (3wt.%NaCl)، بينما في الوسط الحمضي (3V.%HCl) لم تظهر البنية النانو بلورية سلوك تخميل ملاحظ.

الكلمات المفتاحية: نيكل ، فوسفور ، الترسيب الكهربائي ، بنية بلورية، معدل التآكل.

A comparative Study of Corrosion between Nanocrystalline, Semi- crystalline and Amorphous structure for (Ni-P) Alloy

Abd Alnaser Abi Zamr, Dr. Mahmoud Amer, Dr. Issam Elwan

Abstract

In this work electrodeposited layer of (Ni-P) alloy coating from baths of different composition and precipitation conditions is performed on samples of middle carbon steel, (EDX ,SEM ,XRD) technique is used to description the films. Which is showed that nanocrystalline structure (Ni-5P) and grain size(39.1nm) for sample1, and semi-amorphous structure (Ni-7P) for sample2 , and amorphous structure (Ni-12P) for sample3. Corrosion tests were carried out (weight loss, Linear Polarization) for different coatings layer and base metal in (Tap water, (3wt.%NaCl), and (3V.%HCl)), it was found that a significant superiority corrosion resistant of nanocrystalline structure in tap water and brine media , but it did not appear clear passivation behavior in acidic media.

Keywords:

Nickel, phosphorus, Electrodeposited, crystalline structure, Corrosion Rate

1- مقدمة :

تعد عملية التآكل من المشاكل الأساسية المهمة التي تواجه المهندس في ميدان العمل، إذ إنّ المعدات التي تتلف سنوياً بسبب عملية التآكل تقدر بمليارات الدولارات، لذا فمن الضروري دراسة هذه الظاهرة وبيان العوامل المسببة لحدوثها والأساليب الكفيلة للسيطرة عليها [1]. إلى جانب الأهمية الاقتصادية للتآكل، فإن له تأثير هائل على البيئة بمعنى أن تآكل خطوط أنابيب النفط أو الغاز أو التسرب في خطوط الأنابيب والخزانات و فقدان المنتجات المكلفة يمكن أن يكون لها تأثير ضار جداً على البيئة في شكل تلوث المياه والهواء [2]. يمكن أن يُعرف التآكل (Corrosion) بأنه تلف (جزئي أو كلي) يحدث من حيث المظهر والأداء للسبيكة أو الفلز نتيجة التفاعل الناشئ بين المعدن مع الوسط المحيط (Environment) الذي يكون في حالة تلامس مباشر معه، سواء أكان هذا الوسط هو الهواء الجوي العادي أو أي محيط كيميائي آخر وفي أي درجة حرارة [3].

تعددت أنواع التآكل وكثرت أسبابه فقد رافقت الصناعة أضراره وكوارثه منذ الأزمنة البعيدة وتضاعفت تأثيراته إذ تتزامن مع عوامل أخرى، لذا كانت الحماية من التآكل هاجساً طالما أرقّ الصناعيين. هناك العديد من الطرائق التي من الممكن استخدامها للحماية من التآكل اعتماداً على نوع التآكل وعلى الظروف التي يحدث فيها. فاختيار الطريقة المناسبة يتم على أساس كفاءة هذه الطريقة في كل الحالات العملية فضلاً عن العامل الاقتصادي [4]. ومن أهم هذه الطرائق الطلاء الكهربائي (Electroplating) وهو عبارة عن ترسيب طبقة من المعدن المراد الطلاء به خلال عملية تحليل كهربائي

لمحلول يحتوي على ملح المعدن الذائب فيه، لذلك يكتسب سطح المعدن الأصلي مواصفات وخواص المعدن الجديد (المطلي به).

يمثل الطلاء الكهربائي تغطية لسطوح المعادن وبصورة خاصة الفولاذ وذلك لأغراض تجميلية وإنهاء سطحي جيد ، فضلاً عن الهدف الأساسي من عملية الطلاء ألا وهو الحماية من التآكل [5]. وتعتمد عملية التحليل الكهربائي على تشكيل الخلية الالكتروليتيّة والتي تتضمن القطب الموجب (Anode) وهو القطب الذي يحمل شحنة موجبة وعنده تحصل عملية التأكسد (فقدان الالكترونات)، والقطب السالب (Cathode) وهو القطب الذي يحمل شحنة سالبة وعنده تحصل عملية الإرجاع (اكتساب الالكترونات)، والالكتروليت (Electrolyte) وهو الوسط الموصل حيث يكون فيه جريان التيار مصحوباً بحركة المادة. وأيضاً تحتوي المحاليل الالكتروليتيّة عادة على أملاح المعدن المراد ترسيبه بشكل ذائب فضلاً عن ملح يزيد من قابلية المحلول على التوصيل الكهربائي، وقد تكون هذه المحاليل حامضية أو قاعدية (حسب طريقة الطلاء).

تعد السلسلة الكهروكيميائية قاعدة أساسية في عملية الطلاء الكهربائي حيث أنها تتضمن جهود الأقطاب القياسية للمعادن التي توضح بصورة تقريبية المعادن التي تترسب بشكل أسهل ، وهذا يعني أن المعادن ذات الجهد موجب القيمة لها الأفضلية في الترسيب على المعادن ذات القيمة السالبة للجهد. لقد تطوّر الطلاء الكهربائي في الآونة الأخيرة من مجرد فن وزخارف إلى علم حقيقي، هذا التطور يعد نتاجاً طبيعياً لزيادة وتنوع المجالات التي يطبق فيها هذا الجزء من العلوم التطبيقية والهندسية [5].

ولعلّ الطلاء بسببكية (نيكل- فوسفور) نظراً لما تتمتع به هذه السببكية من صفات له من الأهمية البالغة، بحيثُ استخدمت في مختلف الصناعات الهندسية (كصناعة المحركات والصناعات الإلكترونية والبتروكيميائية وصناعة الفضاء والصناعة العسكرية)^[6] بسبب الكثير من الخصائص الفريدة التي تتميز وبها وأهمها مقاومة تآكل ممتازة في معظم الأوساط الأكالة^[7].

2- هدف البحث:

يهدف هذا البحث الى تقييم سلوك تآكل طلاء (Ni-P) النانو بلوري و المرسب بتقنية الترسيب الكهربائي على معدن الفولاذ متوسط الكربون (MCS) و ضمن حوض اقتصادي وذلك في ثلاثة أوساط هجومية هي ماء الصنبور ومحلول (3wt.%NaCl) ومحلول (3V.%HCl)، ومقارنة هذا السلوك مع سلوك تآكل البنى المجهرية الأخرى لطلاء سببكية (Ni-P)، وذلك بغية تحسين مقاومة تآكل هذا الطلاء وحمايته للمعدن في جميع الأوساط الأكالة المستخدم فيها.

3- مواد وطرق البحث:

النماذج المستخدمة في هذا البحث عبارة عن معدن الفولاذ متوسط الكربون من النوع (DIN CK45) بأبعاد (0.2×1.5×1.5) سم تم تهيئة سطوحها بعدة عمليات متتالية شملت التنظيف الميكانيكي ثم الكيميائي .

الأدوات المستخدمة: 1- ميزان الكتروني حساس الماني الصنع-2- مسخن كهربائي (Electrical heater) من طراز (AREC)، صنع شركة VELP Scientifica الإيطالية، مجهز بمنظم حراري (Thermostat) لتثبيت درجة حرارة المحلول، يتم تحريك المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) ملابس بالتفلون- 3-مقوم تيار مستمر (Power supply) طراز (FAC-6628) إنتاج شركة

(PROMAX) يمكنه إعطاء تيار يتراوح A(0-6)، أما فرق الجهد المعطى يتراوح V(0-20). يتم قياس الـ pH باستخدام جهاز (744 pH Meter) المجهز من شركة (Ω Metrohm) السويسرية و دقته 0.01 . استخدمنا ثلاثة تراكيب كيميائية مختلفة لأحواض الطلاء، وكانت المواد الكيميائية المستخدمة جميعها من النوع عالية النقاوة والماء المستخدم لتحضير الأحواض ماء ثنائي التقطير، و في البحث الحالي كان سماكة طبقة الطلاء المنجزة بحدود ($32 \pm 2 \mu\text{m}$) حسب شروط الترسيب.

الجدول (1): مكونات أحواض الطلاء وشروط الترسيب المستخدمة في البحث الحالي.

م	التركيب الكيميائي g/l	شروط الترسيب
a	(NiSO ₄ .6H ₂ O =150) (NiCl ₂ =45) (H ₃ BO ₃ =37) (NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O =10) (Saccharine =5)	كثافة التيار =A/dm ² (6)، درجة الحرارة =C(70±5) pH = 4-5 ، زمن الطلاء =26 min . التحريك المغناطيسي =400 rpm
b	(NiSO ₄ .6H ₂ O =150) (NiCl ₂ =45) (H ₃ BO ₃ =37) (NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O =15)	كثافة التيار =A/dm ² (2)، درجة الحرارة =C(70±5) pH = 1-2 ، زمن الطلاء =78 min . التحريك المغناطيسي =200 rpm
c	(NiSO ₄ .6H ₂ O =150) (NiCl ₂ =45) (H ₃ BO ₃ =37)	كثافة التيار =A/dm ² (2)، درجة الحرارة =C(70±5)

. زمن الطلاء= 78 min . التحريك المغناطيسي= 200 rpm	(NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O =30) pH = 1-2	
---	--	--

أما الاختبارات التي تم تنفيذها في البحث الحالي فكانت على الشكل الآتي:

1- اختبار المجهر الالكتروني الماسح (SEM) -2- اختبار حيود الأشعة السينية

(XRD)-3- مطيافية الأشعة السينية المتبعثرة طاقياً (EDX)

4- اختبار التآكل الكيميائي (طريقة فقدان الوزن): حيث يتم غمر عينات الفولاذ

المطلية وغير المطلية في ثلاثة أوساط حتى زمن معين واعتماداً على نوع المحلول

الالكتروليتي. و يتم قياس أوزان العينات بواسطة الميزان الحساس وحساب المساحة

السطحية لكل منها قبل غمرها في المحاليل وبعد أزمنة متباينة يتم اخراج العينات من

المحاليل وتنظف بالماء المقطر والكحول وتجفف ويتم حساب التغير بالوزن لوحد

المساحة $(\frac{\Delta W}{A})$ حيث يتم أخذ عدة قراءات وصولاً الى أقصى مدة زمنية ثم جرى

رسم العلاقة بين التغير بالوزن لوحد المساحة مقابل زمن الغمر .

5- اختبار التآكل الكهروكيميائي (طريقة الاستقطاب الخطي): تم اجراء اختبار التآكل

الكهروكيميائي باستخدام جهاز نوع (Mlab 200 potentistat Banch Elektronik)

والمنشأ ألماني عند معدل سرعة تساوي 3mv/sec يتكون الجهاز من خلية القياس

وأقطابها حيث تصنع الخلية من مواد غير قابلة للتآكل كالزجاج وتكون بشكل كروي

سعتها واحد لتر وتحتوي على فوهات مختلفة لوضع الأقطاب، فالخلية تتضمن ثلاثة

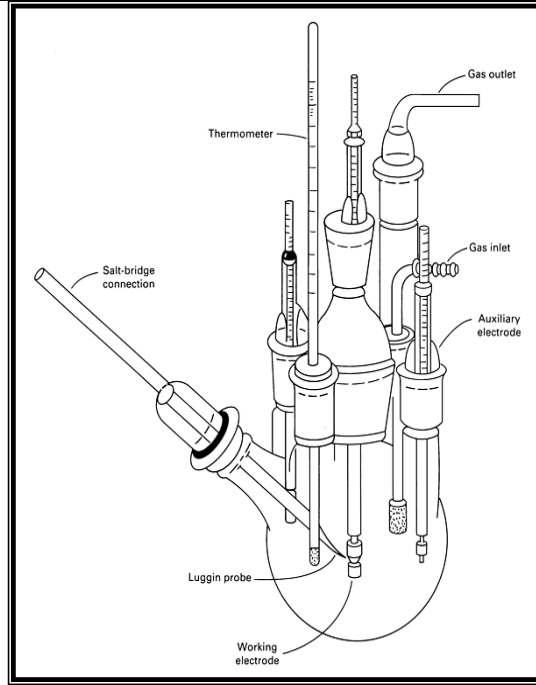
أقطاب هي:

1-القطب العامل(Working Electrode) وهو القطب الموجب الذي يمثل عينة

الفولاذ متوسط الكربون، حيث استخدم سلك معدني طوله(20cm) وتم ربطه بعينة

الفولاذ ذات الأبعاد (1.5×1.5×0.2cm). -2- القطب المساعد (Auxiliary

(Electrode) وهو القطب السالب الذي تتجمع عنده الالكترونات التي تحررت من المصعد وقد استخدم عنصر البلاتين كقطب في هذه الخلية -3-القطب المرجع(Reference) وهو قطب الكالوميل المشبع(saturated calomel) الذي يربط الخلية من خلال توصيل معين. أجريت هذه التجارب في محلول حمض كلور الماء (3V.%HCl)، ومحلول كلوريد الصوديوم (3wt.%NaCl) وماء الصنبور(Tap water). يوضع (750ml) من المحلول في خلية القياس ثم توضع الأقطاب المساعدة والقطب المرجع المملوء بمحلول الخلية، بعدها يهيا القطب العامل بغسله بالكحول ثم يغمر في خلية القياس بعد ذلك يضح غاز النيتروجين إلى خلية القياس ، ثم يتم فتح الدائرة الكهربائية (Open circuit) و إمرار تيار كهربائي عند جهد يتم تحديده حسب موقع المعدن في السلسلة الكهروكيميائية وقد وجد بأن الجهد هو(-0.44mv) وبعدها يتم غلق الدائرة ويمرر التيار بجهد ($100\pm mv$) عن الجهد الذي تم تحديده وعند حدوث تغيير في الجهد يشير الى أن التآكل قد حدث ويتم قياس التيار عند هذا الجهد من خلال مماسات التقاطع للقطب المصعدي والمهبطي وفق طريقة تافل وحساب معدل التآكل. ويتم رسم منحنيات الاستقطاب المصعدي والمهبطي آلياً بواسطة الحاسب المتصل مع جهاز الكمون الساكن (Potentionstat).



الشكل(1): الخلية الكهروكيميائية التي تستخدم في رسم منحنيات الاستقطاب [8].

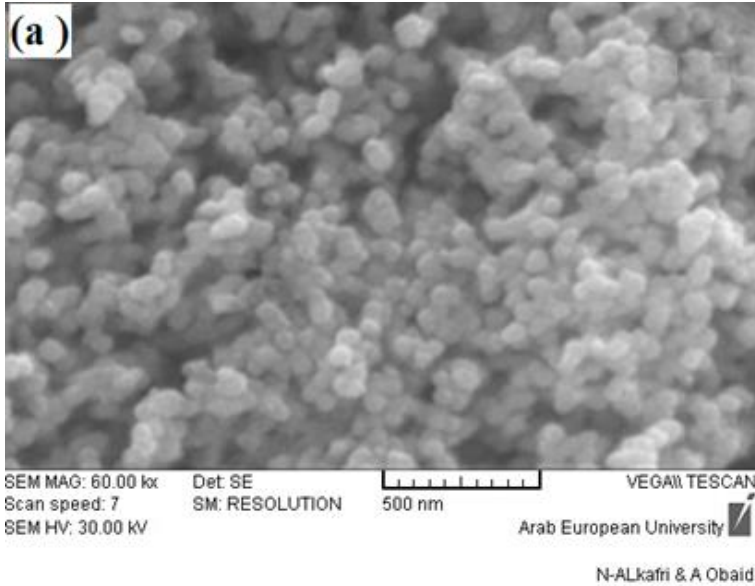
الجدول(2): التركيب الكيميائي لماء الصنبور العادي .

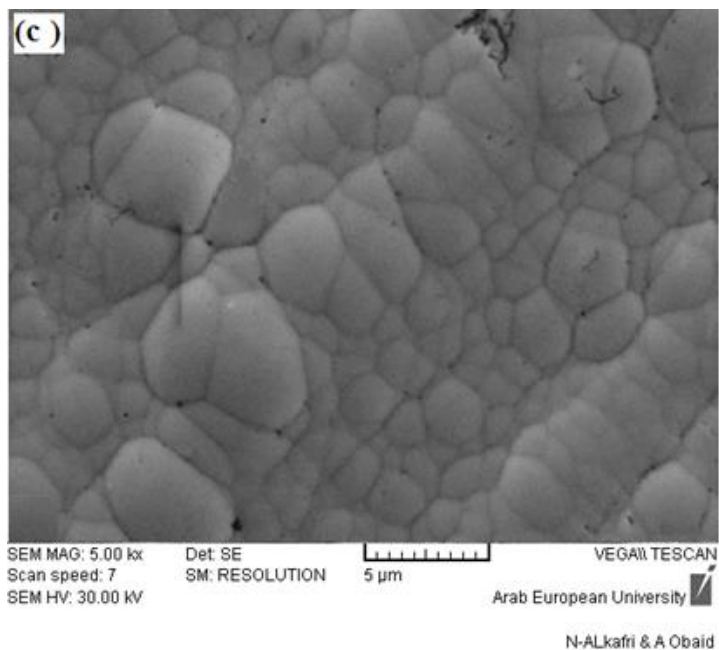
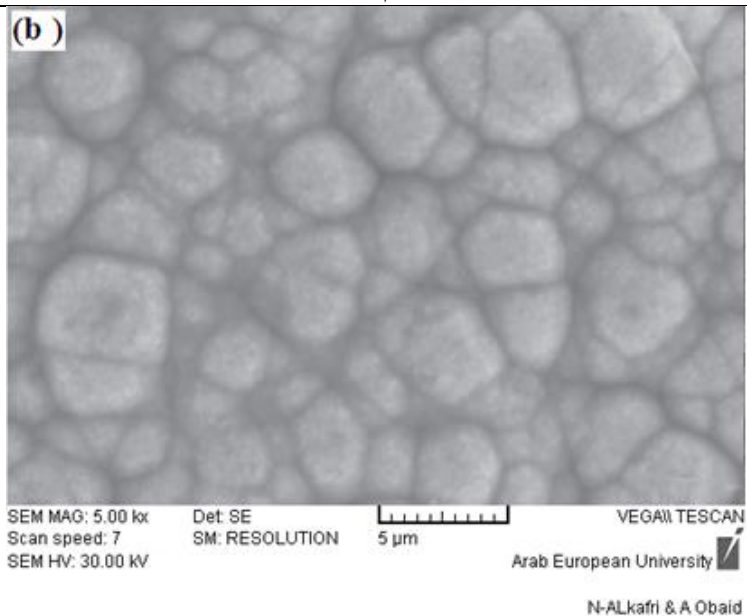
المركب	التركيز (mg/l)
PO_4^{3-}	1.5
SO_4^{2-}	230.6
Cl^-	71
pH	7.7

4- النتائج ومناقشتها:

1- نتائج تحليل (SEM): يبين هذا التحليل تضاريس طبقات الطلاء للعينات الثلاثة، إن شكل الترسيب الكهربائي للنikkel فوسفور يظهر بوضوح في جميع العينات المرسبة في تشكيل فريد مميز على شكل القرنبيط (cauliflower) والذي يعد من خصائص

الترسيب الكهربائي لسبيكة $^{191}(\text{Ni-P})$ ، وهو عبارة عن حبيبات عقدية كروية أو نصف كروية من نويات النيكل والفوسفور تترسب جنبًا إلى جنب وموزعة بانتظام على السطح، السبب الرئيسي لتكون مثل هذا التشكيل هو ميل رواسب النيكل فوسفور لتكوين شكل كروي من أجل تقليل الطاقة السطحية . وتتميز الكرات الموجودة في هذه الطلاءات بأحجام مختلفة ويتغير متوسط أحجامها مع تغير حالة محلول الطلاء. و من البرامج التي تستعمل لتحليل الصور استخدمنا برنامج (Image -J) الذي يزودنا بملخص متوسط الحجم الحبيبي لبلورات لسبيكة (Ni-P) النانو بلورية في العينة (a) حيث كانت بحدود (70-30 nm).





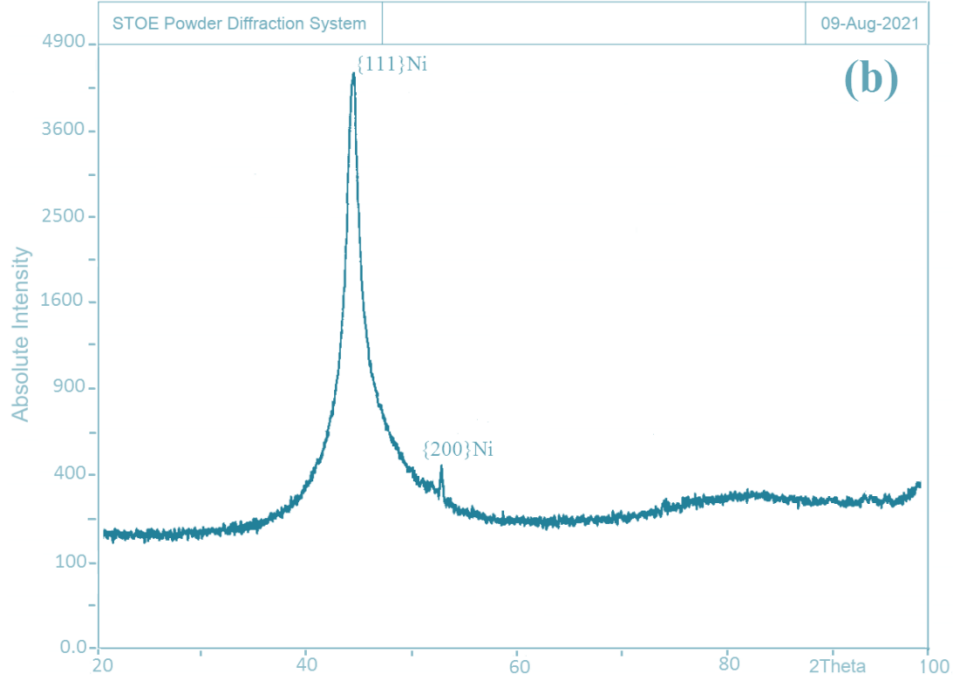
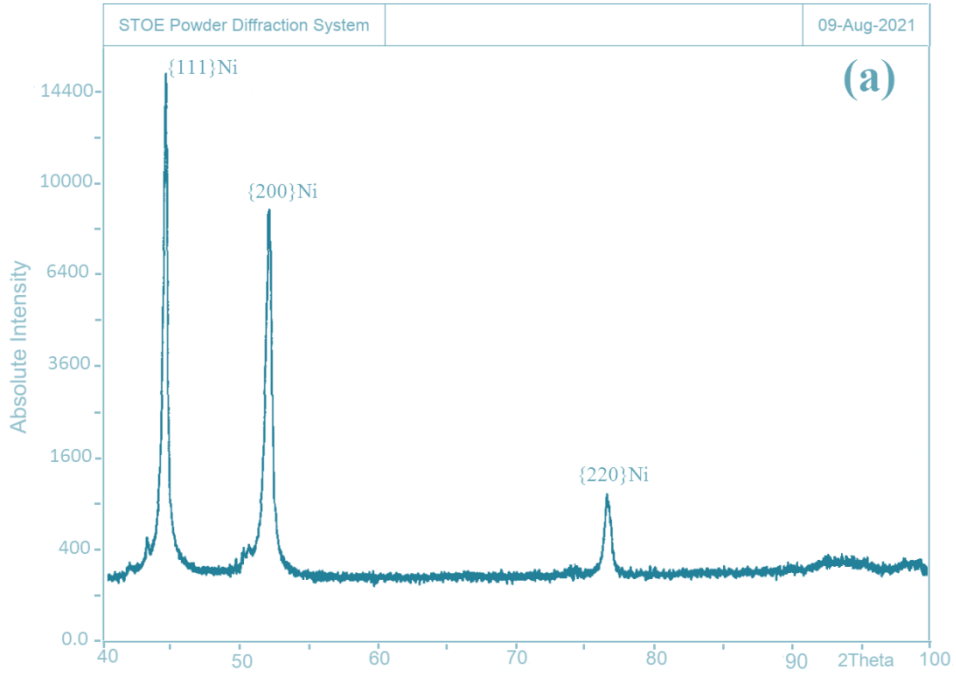
الشكل (2): صور المجهر الالكتروني الماسح لطبقات طلاء العينات الثلاث a,b,c

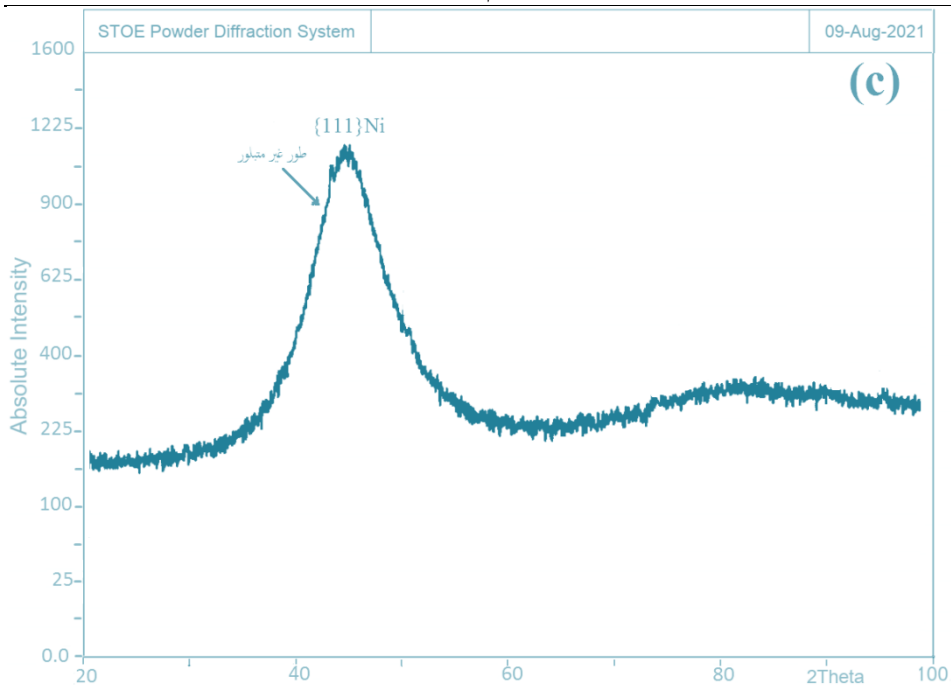
2-نتائج تحليل (XRD):

نلاحظ من أنماط حيود الأشعة السينية عدم وجود أية إشارة حيود لمعدن الحديد (الركيزة الأساسية) في كل العينات المطلية وهذا يدل على أن سطح العينات مطلى بالكامل بسبيكة (Ni-P). وأيضاً نلاحظ عدم وجود أية قمة عائدة إلى عنصر الفوسفور كما هو متوقع وذلك لأن الفوسفور يكون مذاب في النيكل على شكل محلول صلب من السبيكة (Ni_xP) في حالة الترسيب مع النيكل. أظهرت نتيجة تحليل (XRD) لعينات (Ni-P) المرسبة أن البنية المجهرية لعينة الطلاء (a) نانو بلورية ولعينة الطلاء (b) شبه بلورية ولعينة الطلاء (c) غير متبلورة بالكامل. تم تحديد الحجم الحبيبي من X-ray (Cu-Kα, λ = 1.5406 Å) توسع القمة للمستوي (111) وعرض الخط الطيفي عند منتصف الارتفاع لقمة الحيود الأعلى شدة (111) حسب معادلة شيرر (Scherrer equation) حيث بلغ الحجم البلوري لهذا لطلاء في العينة (a) (39.1 nm) وهذا يتطابق مع صور المجهر الإلكتروني الماسح. كما نلاحظ في جميع العينات هناك قمة حيود قوية ورئيسية عند زوايا الحيود $2\theta = 44.4^\circ$ توافق طور النيكل النقي (Ni(111) المتميز ببنية بلورية (FCC) وذلك حسب البطاقة (JCPDS No. 03-1051). كما يوجد في نمط انعراج العينة (a) قمتين عند زوايا الحيود $2\theta = 51^\circ, 77^\circ$ وحسب البطاقة (JCPDS No.88-2326) فإنهما تعودان لـ Ni(200), Ni(220) على التوالي وهذا يدل على وجود الطور النانو بلوري للنيكل (nano crystalline) ^[10]، والذي يحسن بشكل كبير الخصائص الميكانيكية للفولاذ متوسط الكربون كالمساواة العالية ومقاومة تآكل أفضل، ومن الصعب رؤية هاتين القمتين في نمط الانعراج للعينتين (b,c) وهذا ربما يعود إلى الانخفاض الكبير للنسبة المئوية للنيكل في الأطوار النانوبلورية لهاتين العينتين بالمقارنة مع العينة (a) وهذا يؤدي إلى توسيع قمة Ni(111) في العينة (b) واختفاء القمتين العائدتين لـ Ni(200), Ni(220) في العينة (c). حيث ظهرت في نمط انعراج العينة (b) قمة

حيود ضعيفة الشدة عند زاوية الحيود $2\theta=51^\circ$ والتي تعود للمستوي Ni(200) الذي يثبت وجود الطور النانوبلوري وأيضاً ظهرت قمة حيود عريضة أو منتشرة في الموضع الزاوي $2\theta=40^\circ-52^\circ$ التي تعود إلى الطور غير المتبلور للمستوي Ni(111) وبالتالي أصبحت البنية المجهرية للعينة (b) بنية شبه بلورية (semi-amorphous) ^[11]، وهي عبارة عن مزيج من الطور البلوري والطور غير المتبلور. كما يلاحظ أن الامتصاص يزداد وتصبح القمم أكثر حدة بتناقص محتوى الفوسفور في طبقة الطلاء بينما يزداد الحجم البلوري للنيكل .

تدل القمة العريضة في نمط انعراج العينة (c) في الموضع الزاوي بين 40° to 52° على وجود الطور غير المتبلور بالكامل (amorphous) للعينة (c) ^[12].



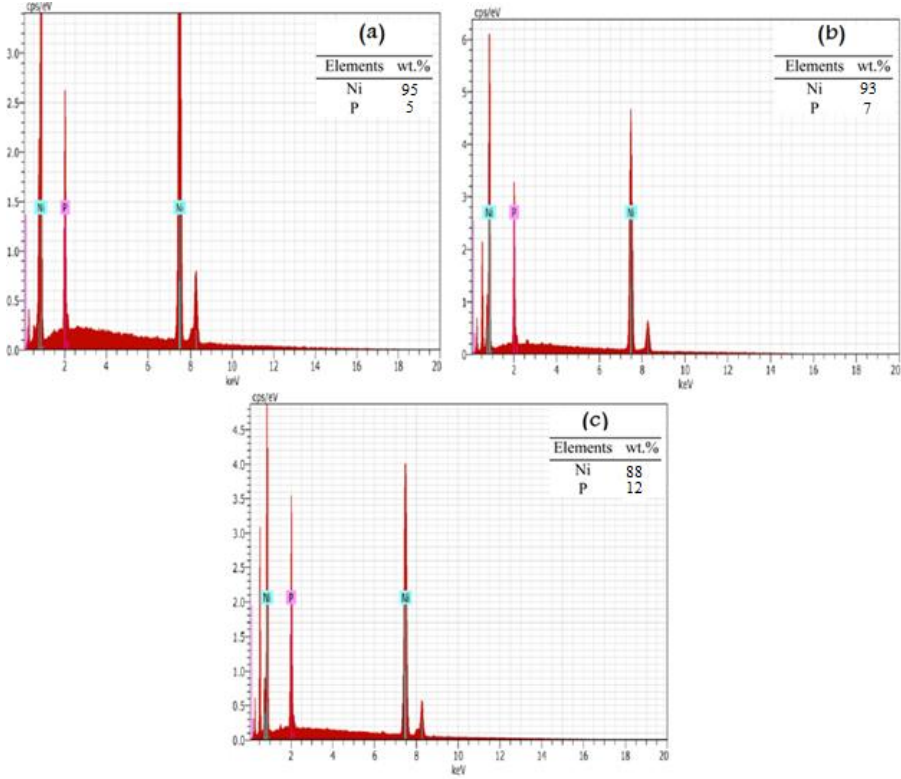


الشكل(3): أطياف حيود الأشعة السينية لطبقات طلاء (Ni-P) على معدن الفولاذ

متوسط الكربون لعينات الطلاء a,b,c

3-نتائج تحليل (EDX):

يظهر هذا التحليل النسب المئوية للنیکل والفوسفور التي تتشكل منها هذه الطبقات.



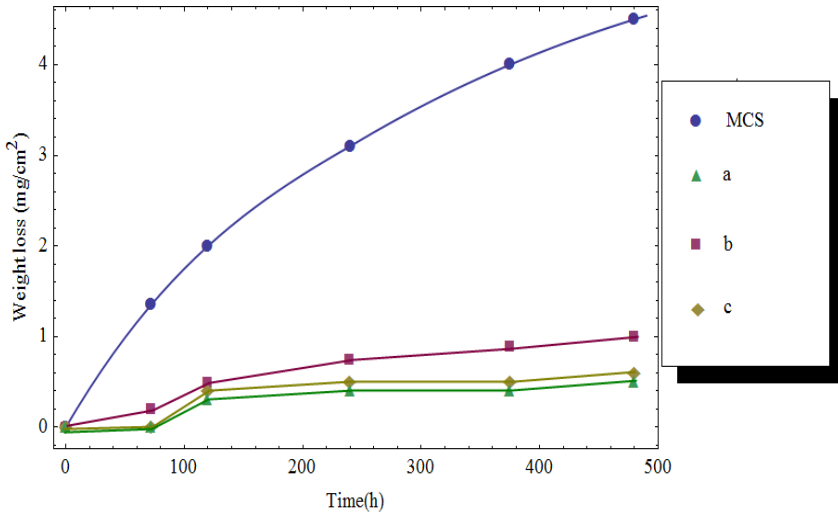
الشكل(4): بيانات تحليل EDX لطبقات الطلاء المرسبة على العينات a,b,c

4- نتائج اختبار التآكل الكيميائي بطريقة فقدان الوزن:

أولاً- ماء الصنبور (Tap Water):

أظهر المعدن الأساس (الفولاذ متوسط الكربون) نقصاناً مستمراً بالوزن بزيادة فترة التعرض لماء الصنبور. ويعزى ذلك الى أن نواتج التآكل المتكونة خلال فترة التعرض هذه لا توفر الحماية لسطح الفولاذ، لذلك كان لزاماً البحث عن وسيلة لحماية سطح الفولاذ. أما العينات (Ni-5P), (Ni-7P), (Ni-12P) فأظهرت فقدان مستمر في الوزن مع زيادة زمن الغمر في الماء ولكن بمعدلات بسيطة جداً، ويعزى ذلك لوجود مسامات وتشققات بنسب مختلفة في طبقات الطلاء. كما أظهر هذا الاختبار أن أقل

معدل تآكل يعود للعينة (Ni-5P) المتميزة ببنية نانو بلورية حيث بلغ معدل التآكل بعد فترة عمر 20 يوم 0.5 mg/cm^2 أما العينة (Ni-7P) المتميزة ببنية شبه بلورية فقد كان معدل تآكلها هو الأكبر بين العينات المطلية حيث بلغ 1 mg/cm^2 . وبالتالي يمكن ترتيب مقاومة تآكل العينات المطلية بسببكية (Ni-P) في الماء العادي حسب التسلسل الآتي: $(\text{Ni-5P}) > (\text{Ni-12P}) > (\text{Ni-7P}) > \text{MCS}$

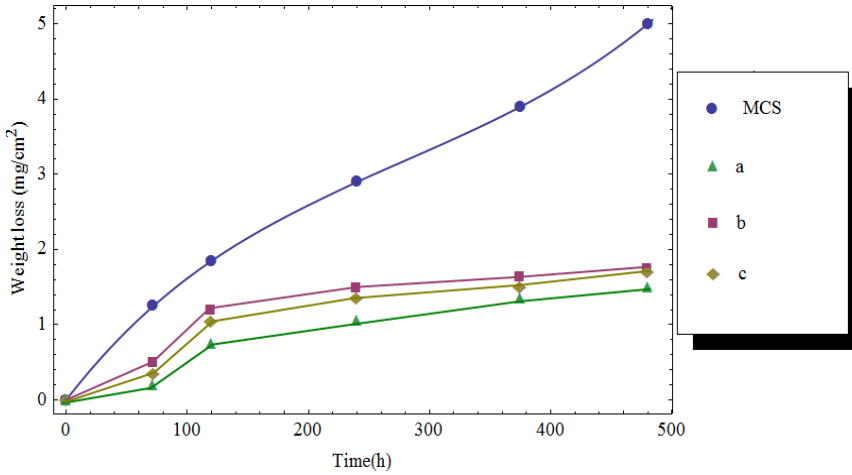


الشكل (5): تأثير فترة التعرض لماء الصنبور في الوزن المفقود لعينات الفولاذ الكربوني بدون طلاء وللعينات المطلية بسببكية (Ni-5P), (Ni-7P), (Ni-12P) ثانيًا - المحلول الملحي (3wt% NaCl):

أبدت دراسة عينة الفولاذ الكربوني بدون طلاء نقصاناً مستمراً بالوزن بشكل عام بينما كانت طبقات الطلاء الثلاثة تبدي نقصان مستمر بشكل بسيط مع الزمن مع زيادة فترة التعرض للمحلول الملحي كما تم ملاحظة ان طبقة الطلاء (Ni-5P) كانت أقل الطبقات فقداناً للوزن وهذا يتطابق مع كون البنية النانو بلورية الذي تتميز به هذه الطبقة تمثل افضل طور لحماية المعدن من التآكل في الوسط الملحي (3wt% NaCl)، بينما

طبقات الطلاء (Ni-7P), (Ni-12P) فقد كان معدل تأكلها اكبر ولكن بدرجة بسيطة وبمقارنة مع تعرض العينات الى ماء الصنبور فإن معدل فقدان هنا أكثر من نظيره في ماء الصنبور ويمكن أن يعزى الى زيادة ناقلات الشحنة الناتجة عن تأين الملح و بالتالي تفاعل أيونات الكلوريد Cl^- مع المعدن بشدة وتشكل مركبات على السطح تؤدي مستقبلاً إلى التآكل النكري. وبالتالي يمكن ترتيب مقاومة التآكل في المحلول الملحي

حسب التسلسل الآتي: $(Ni-5P) > (Ni-12P) > (Ni-7P) > MCS$



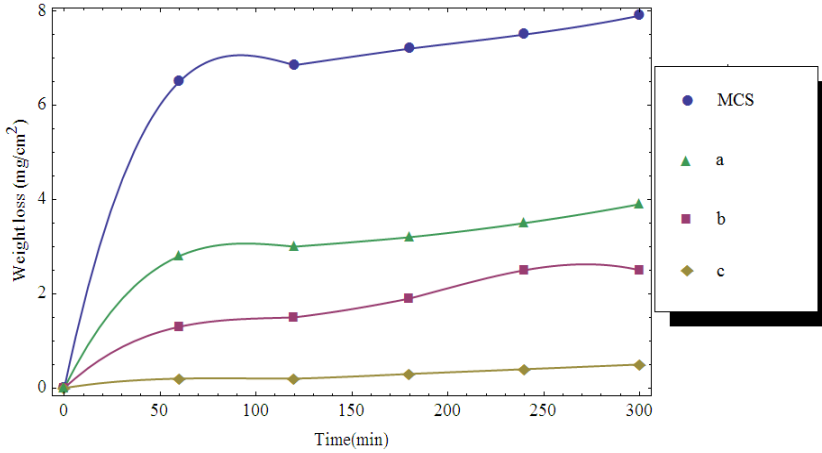
الشكل(6): تأثير فترة التعرض لمحلول (3wt% NaCl) في الوزن المفقود لعينات الفولاذ الكربوني بدون طلاء والعينات المطلية بسببكية (Ni-5P), (Ni-7P), (Ni-12P)

ثالثاً- المحلول الحمضي (3V.%HCl):

أظهرت طبقات الطلاء مرة أخرى نقصاناً مستمراً في الوزن مع زيادة فترة التعرض. ومقارنة بقيمة فقدان في المحلول الملحي و الماء العادي فإن ما تفقده هذه النماذج في دقائق بالمحلول الحمضي أكثر مما تفقده في أيام. ان الزيادة الكبيرة في فقدان بالوزن في المحلول الحمضي مقارنة ببقية الأوساط يعزى بشكل أساسي إلى وجود

أيونات الهيدروجين الموجبة (H^+) التي تعمل على تصريف الالكترونات وتسريع التفاعل. أظهرت النتائج تفوق طبقة الطلاء للعيننة (Ni-12P) وذلك بتحقيقها أدنى معدل للتآكل بين العينات المطلية. أما الفقدان المستمر بالوزن لطبقات الطلاء (Ni-7P) و (Ni-5P) فهذا يتطابق مع حقيقة كون طبقات الطلاء هذه تحتوي على نسبة أعلى من المسامية، إذ تمثل هذه المسامية مواقع او ممرات لحركة الأيونات ثم زيادة في معدل الفقدان. وبالتالي يمكن ترتيب مقاومة التآكل في المحلول الحمضي حسب التسلسل الآتي:

$$(Ni-12P) > (Ni-7P) > (Ni-5P) > MCS$$

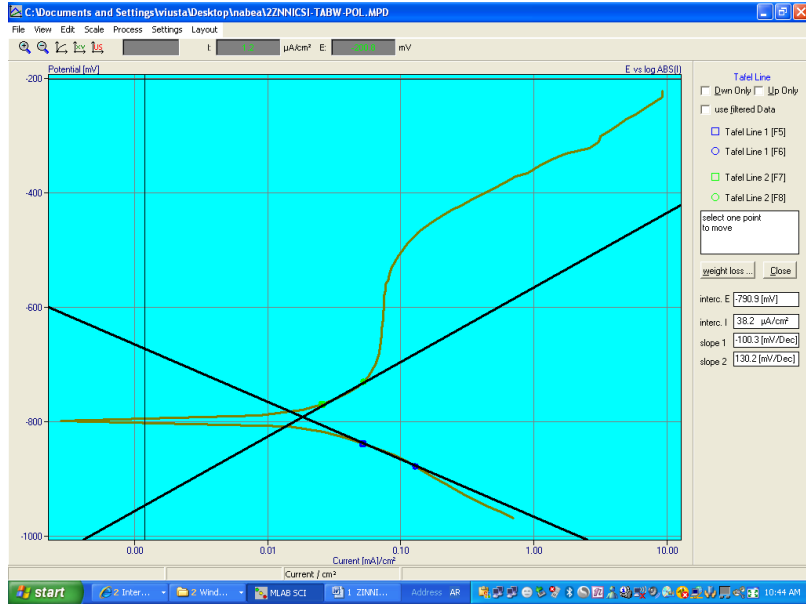


الشكل(7): تأثير فترة التعرض لمحلول (3V.% HCl) في الوزن المفقود لعينات الفولاذ الكربوني بدون طلاء وللعينات المطلية بسبيكة (Ni-5P), (Ni-7P), (Ni-12P)

5- نتائج اختبار التآكل الكهروكيميائي بطريقة الاستقطاب الخطي:

أولاً- ماء الصنبور (Tap Water): قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لـ (MCS) كالاتي: $I_{corr} = 38.2 \mu A/cm^2$ ، $E_{corr} = -790.9 mV$

إن التآكل الحاصل للنموذج الفولاذي المغمور في ماء الصنبور ظاهرة متوقعة، حيث أن المياه الاعتيادية ممكن اعتبارها وسط قاسٍ للعديد من المعادن والسبائك ولاسيما الفولاذ الكربوني ويعزى ذلك لوجود الغازات المذابة (Dissolved gasses) والأملاح المذابة (Dissolved salts) فضلاً إلى وجود المكونات الصلبة (Solid components) [13]



الشكل (8): منحنيات الاستقطاب لعينة الفولاذ متوسط الكربون في ماء الصنبور

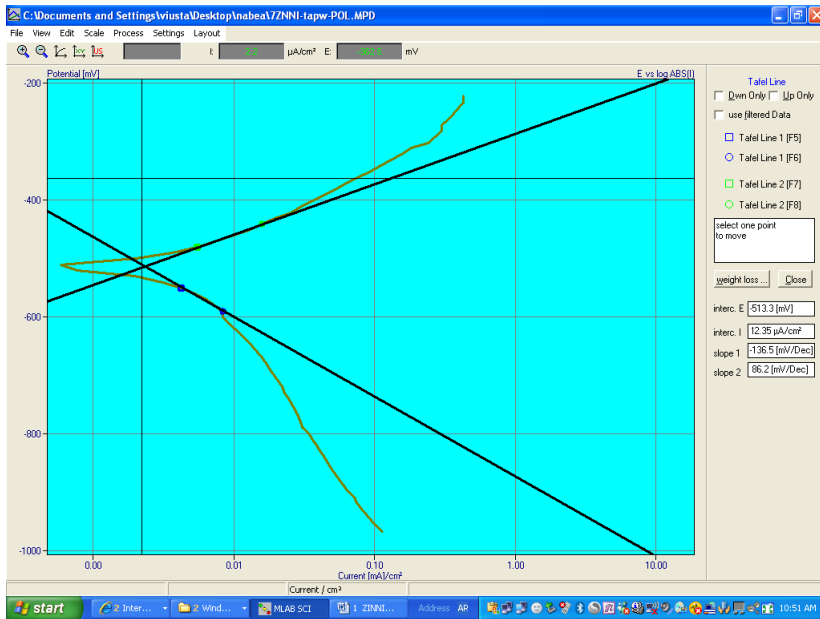
أما قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لطلاء سبيكة (Ni-5P) كالاتي: $E_{corr} = -513.3 mV$ ، $I_{corr} = 12.35 \mu A/cm^2$

ويلاحظ أن مقاومة تآكل طلاء سبيكة (Ni-5P) كانت اكبر من مقاومة تآكل الفولاذ من دون طلاء .

أما قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لطلاء

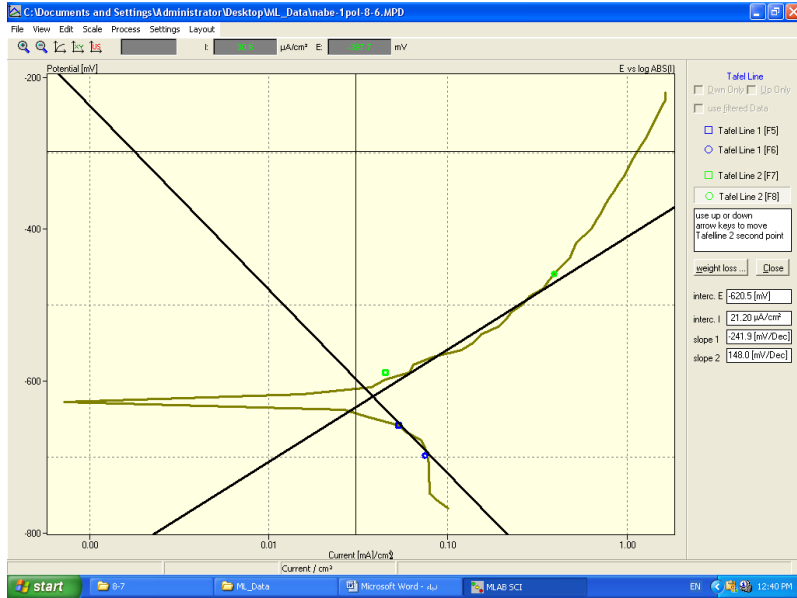
سبيكة (Ni-7P) كالاتي: $E_{corr} = -620.5 \text{ mV}$, $I_{corr} = 21.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

ويلاحظ أن مقاومة التآكل العينة (Ni-5P) كانت أكبر من مقاومة تآكل كل من العينة (Ni-7P) والفولاذ من دون طلاء .



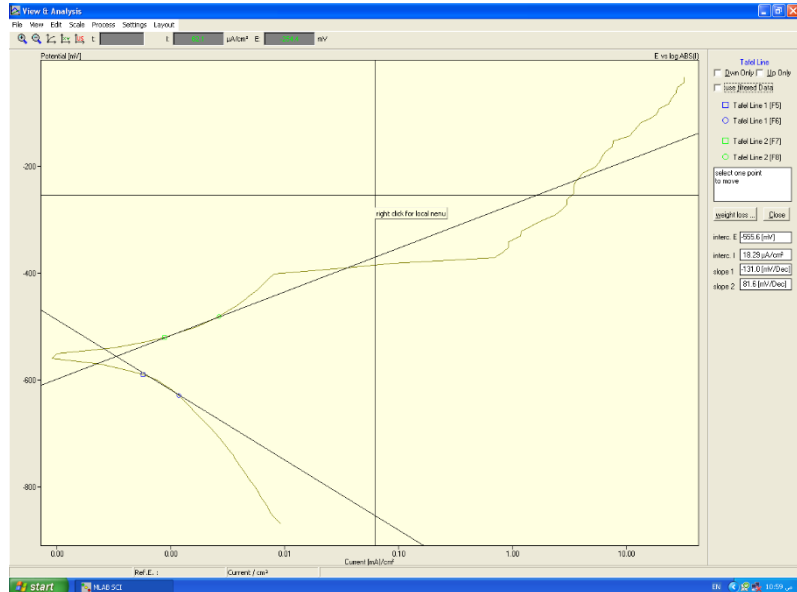
الشكل (9): منحنيات الاستقطاب لطلاء سبيكة (Ni-5P) في ماء الصنبور.

دراسة مقارنة تآكل سبيكة (نيكل- فوسفور) النانو بلورية وشبه البلورية وغير المتبلورة



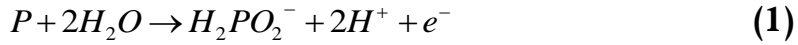
الشكل (10): منحنيات الاستقطاب لطلاء سبيكة (Ni-7P) في ماء الصنبور .

أما قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لطلاء سبيكة (Ni-12P) كالاتي: $E_{CORR} = -555.6\text{mV}$, $I_{CORR} = 18.29\mu\text{A}/\text{cm}^2$



الشكل (11): منحنيات الاستقطاب لطلاء سبيكة (Ni-12P) في ماء الصنبور.

يلاحظ أن مقاومة التآكل لطلاء سبيكة (Ni-5P) كانت أفضل من مقاومة التآكل لكل من طلاء سبيكة (Ni-7P) و (Ni-12P) و نلاحظ ان البنية المجهرية النانو بلورية لعينة الطلاء (Ni-5P) أدت إلى انحلال النيكل بشكل مميز عند فتح الجهد الكهربائي للدارة مؤدي إلى إغناء الفوسفور للطبقة السطحية ، حيث يتفاعل فوسفور الطبقة السطحية مع الماء ليشكل أيونات هيبوفوسفيت الممتزة ، وهذه الطبقة تمنع تزويد جزيئات الماء لسطح الالكترود وبذلك يتم كبح هيدروجين النيكل الذي من المفترض أن يكون أول مرحلة من تشكيل أنواع النيكل Ni^{2+} المنحلة [14].



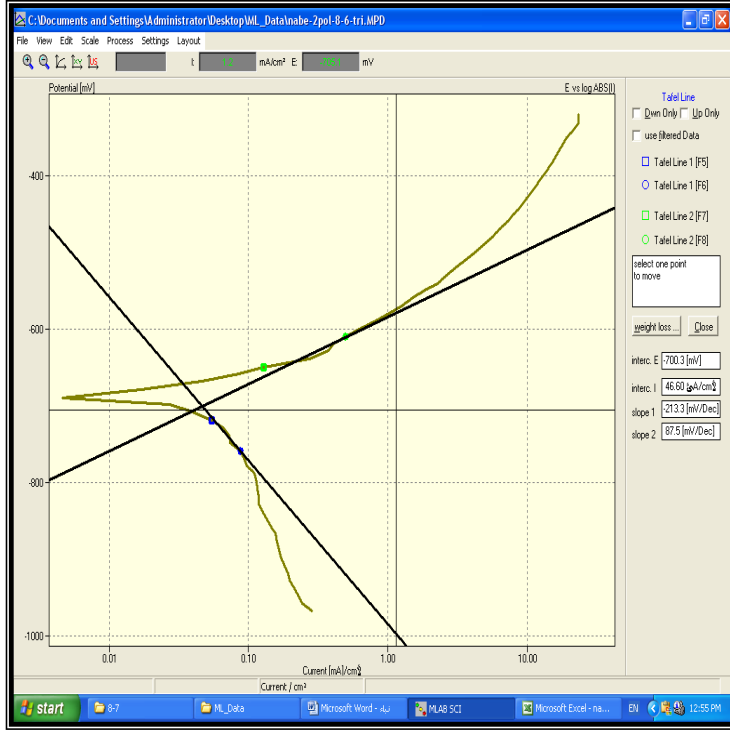
وبناءً على ما سبق فإن قيم التحسن في مقاومة التآكل تبعاً لنوعية الطلاء تأخذ التسلسل الآتي:

$$(Ni-5P) > (Ni-12P) > (Ni-7P) > MCS$$

ثانياً-المحلول الملحي (3wt% NaCl):

قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لـ(MCS)كالاتي:

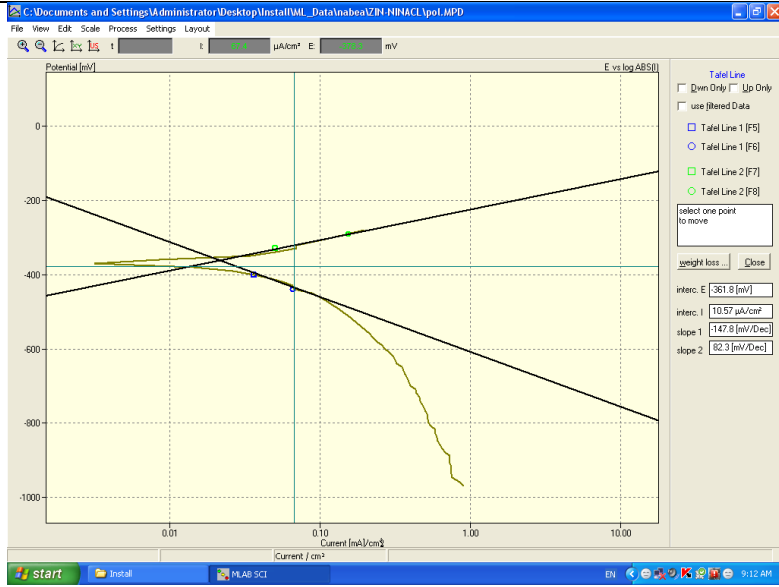
$$I_{corr} = 46.60 \mu A/cm^2 \quad , \quad E_{corr} = -700.3 mV$$



الشكل (12): منحنيات الاستقطاب لعينة MCS في محلول (3wt.% NaCl)

عند مقارنة جهد التآكل E_{corr} لكل من الفولاذ من دون طلاء و طلاء سبيكة (Ni-5P) يلاحظ أن مقاومة التآكل طلاء سبيكة (Ni-5P) أفضل مما هو عليه للفولاذ من دون طلاء وبنسبة (93.5%) .

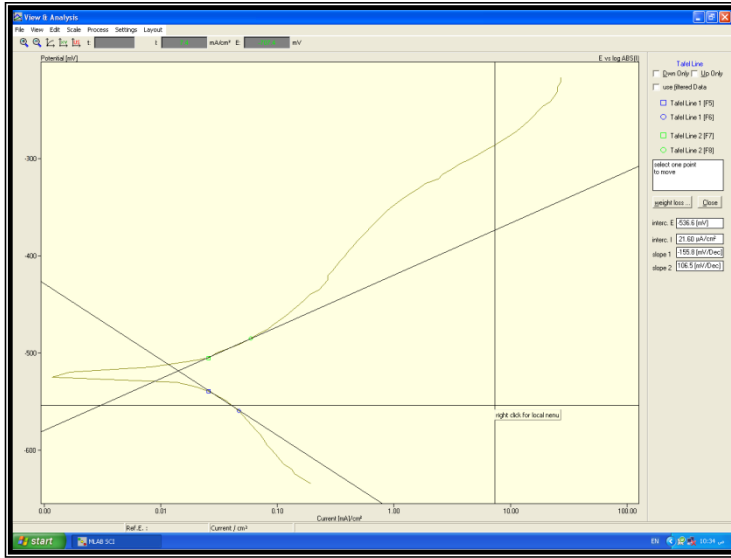
أما قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لطلاء سبيكة (Ni-5P) كالتالي: $E_{corr} = -361.8\text{mV}$ ، $I_{corr} = 10.57\mu\text{A}/\text{cm}^2$



الشكل (13): منحنيات الاستقطاب لطلاء سبيكة (Ni-5P) في محلول
(3wt.% NaCl)

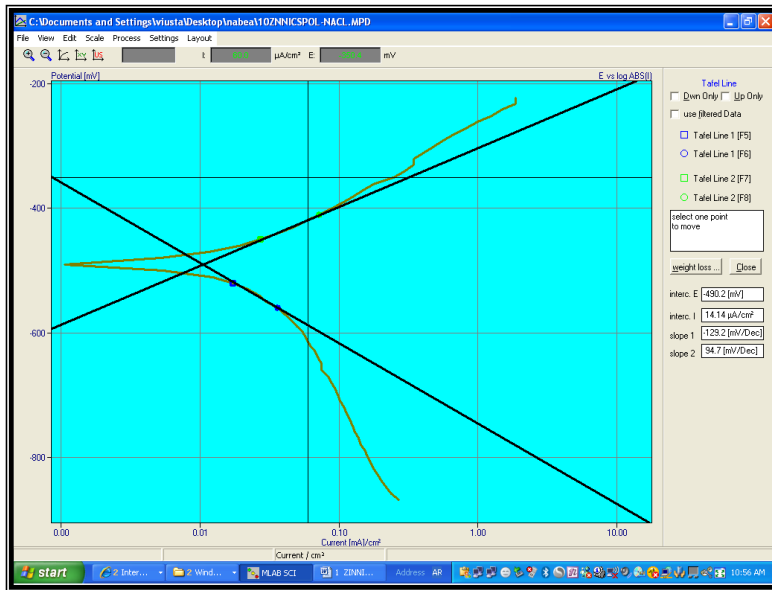
يلاحظ من قراءة جهد التآكل لكل من المعدن الأساس والعينة (Ni-7P) أن طبقة
الطلاء قد حسنت مقاومة التآكل بنسبة (30%)، بينما كانت العينة (Ni-5P) أفضل
من العينة (Ni-7P) وبنسبة (48.3%).

أما قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لطلاء
سبيكة (Ni-7P) كالاتي: $E_{corr} = -536.3 \text{ mV}$ ، $I_{corr} = 21.6 \mu\text{A/cm}^2$



الشكل (14): منحنيات الاستقطاب لطلاء سببكية (Ni-7P) في محلول (3wt.% NaCl)

أما قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لطلاء سببكية (Ni-12P) كالآتي: $E_{corr} = -490.2\text{mV}$, $I_{corr} = 14.14\mu\text{A/cm}^2$



الشكل(15): منحنيات الاستقطاب لطلاء سبيكة (Ni-12P) في محلول (3wt.% NaCl)

يلاحظ أن طبقة طلاء سبيكة (Ni-12P) تعطي مقاومة تآكل أفضل من طبقة طلاء سبيكة (Ni-7P) حيث كانت نسبة التحسن (9.4%). بينما كانت طبقة الطلاء للعينة (Ni-12P) تعطي مقاومة تآكل أقل من مقاومة التآكل (Ni-5P) وبنسبة (35.4%) ويستنتج مما سبق أن قيم التحسن في مقاومة التآكل تبعاً لنوعية الطلاء تأخذ التسلسل الآتي :

$$(Ni-5P) > (Ni-12P) > (Ni-7P) > MCS$$

ومما سبق نستنتج أن البنية المجهرية النانو بلورية لطلاء سبيكة (Ni-P) تظهر مقاومة تآكل أفضل من البنية غير المتبلورة وشبه البلورية وذلك في الوسط المائي العادي و الوسط الملحي (3wt.% NaCl) وذلك لأن البنية النانو بلورية تتميز بالكثافة العالية للحدود الحبيبية (grain boundaries) والتي ربما تسرع تشكيل أيونات الهيبوفوسفيت الممتازة على سطح الطلاء وتشكل طبقة حماية خاملة تمنع من التآكل المستمر لطبقة الطلاء.

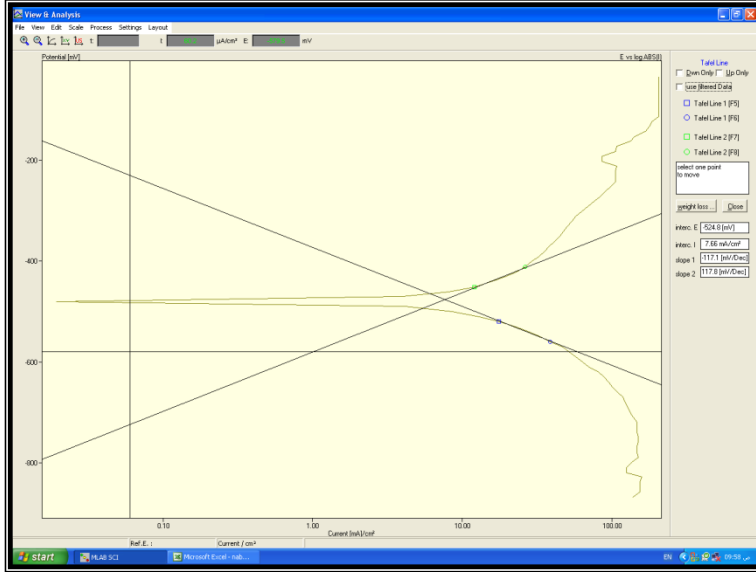
ثالثاً-المحلول الحمضي (3V.% HCl):

قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لـ (MCS) كالآتي:

$$I_{corr} = 7668 \mu A/cm^2 \quad , \quad E_{corr} = -524.8 mV$$

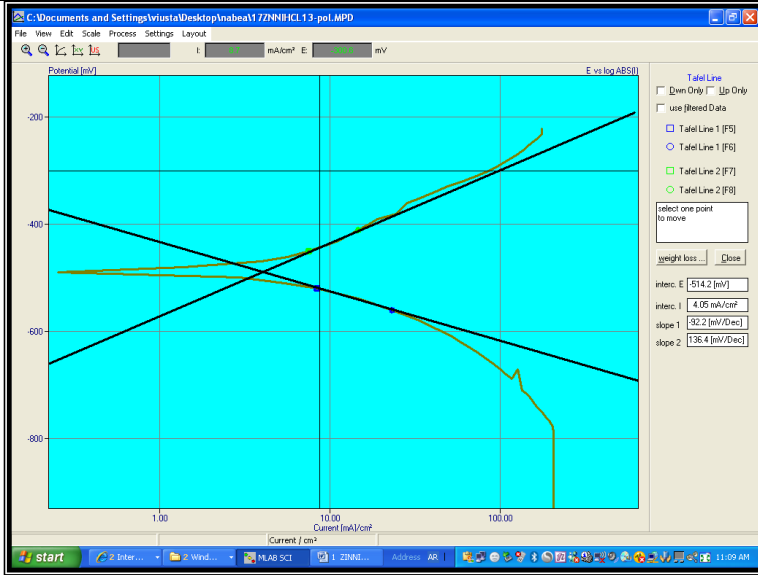
إن كثافة تيار التآكل المرتفعة في المحلول الحمضي تعزى إلى طبيعة الفولاذ متوسط الكربون ومحدودية مقاومته لحمض كلور الماء ، وهذا بسبب وجود ايونات الهيدروجين (H⁺) التي تستهلك الالكترونات وتعمل على تسريع معدل التفاعل

(corrosion rate) من خلال تحويلها الى ذرات والتي بدورها تتحد فيما بينها للتحويل الى فقاعات غازية تخرج خارج المحلول [12].



الشكل(16): منحنيات الاستقطاب لعينة MCS في محلول (3V.%HCl).

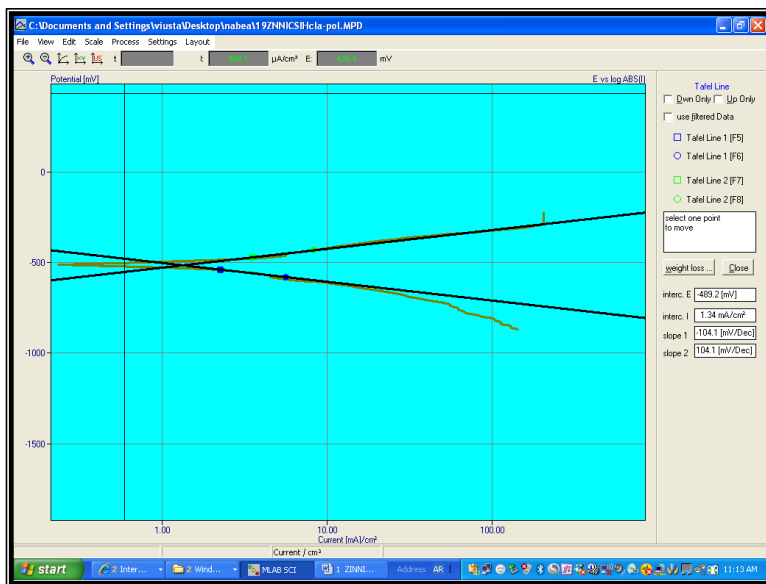
أما قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة نطاء سبيكة (Ni-5P) كالآتي: $E_{corr} = -514.2mV$, $I_{corr} = 40.50\mu A/cm^2$



الشكل (17): منحنيات الاستقطاب لطلاء سبيكة (Ni-5P) في محلول (3V.% HCl) يلاحظ أن E_{corr} للفولاذ من دون طلاء و طلاء سبيكة (Ni-5P) متقاربتين وهذا يعني أن هذه الطبقة لا توفر الحماية من التآكل في المحاليل الحمضية (3% HCl).

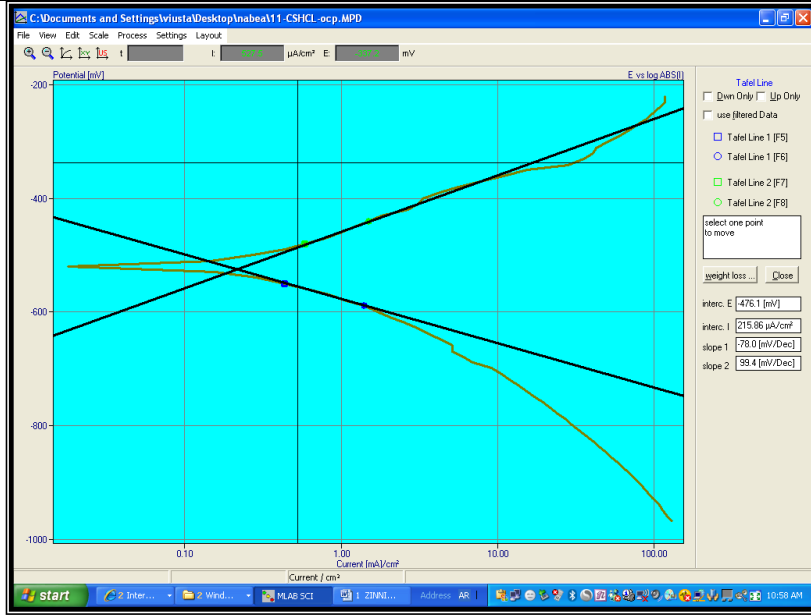
أن طلاء سبيكة (Ni-5P) الذي يتميز بالبنية النانو بلورية لم يظهر سلوك تخميل ملاحظ بسبب الانحلال النشط والشديد لطبقة الفوسفات المسامية وأيضاً بسبب الكثافة العالية للحدود الحبيبية في هذه البنية سوف تسرع من التآكل عن طريق تشكيل الكثير من الخلايا المجهرية الكهركيميائية بين الحدود الحبيبية و المعدن الأساس مما يؤدي إلى مقاومة تآكل ضعيفة في الوسط الحمضي. وهذه الفجوات تمثل مواقع فعالة لهجوم التآكل عندما يتعرض السطح لوسط أكال، لذلك تتناقص مقاومة تآكل طلاء (Ni-P) في الوسط الحمضي بتشكيل البنية المجهرية النانو بلورية.

أما قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لطلاء سبيكة (Ni-7P) كالاتي: $E_{corr} = -489.2\text{mV}$, $I_{corr} = 1340\mu\text{A}/\text{cm}^2$



الشكل (18): منحنيات الاستقطاب لطلاء سبيكة (Ni-7P) في محلول (3V.% HCl) يلاحظ أن طبقة الطلاء (Ni-5P) لا تبدي سلوك تخميل ملاحظ نسبة للفولاذ غير المطلي ، بينما كانت طبقة الطلاء للعينة (Ni-7P) تعطي تحسناً في مقاومة التآكل نسبة إلى طبقة الطلاء للعينة (Ni-5P) وبنسبة (5.1%) .

أما قيم كثافة تيار التآكل وجهد التآكل المستحصل عليها من هذه الطريقة لطلاء سبيكة (Ni-12P) كالاتي: $E_{corr} = -476.1 \text{ mV}$ ، $I_{corr} = 215.86 \mu\text{A/cm}^2$



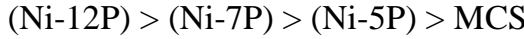
الشكل (19): منحنيات الاستقطاب لطلاء سبيكة (Ni-12P) في محلول (3V.% HCl)

يلاحظ أن ميول الفولاذ من دون طلاء للتآكل والفولاذ المطلي بالسبيكة (Ni-5P) تكاد تكون متقاربة حيث كان جهد التآكل لهما -514.2 mV و -524.8 mV على التوالي، وهذا يعني أن التحسن في مقاومة التآكل الذي تسببه طلاء سبيكة (Ni-5P) نسبة إلى الفولاذ من دون طلاء هو (2%).

بينما كانت نسبة التحسن في مقاومة التآكل الذي تسببه طبقة طلاء سبيكة (Ni-7P) إلى الفولاذ غير المطلي تعطي تحسناً في مقاومة التآكل نسبة إلى طبقة الطلاء ونسبة (7.2%). وأخيراً كانت نسبة التحسن في مقاومة التآكل الذي تسببه طبقة طلاء سبيكة (Ni-12P) إلى الفولاذ غير المطلي تعطي تحسناً في مقاومة التآكل نسبة إلى طبقة الطلاء ونسبة (10.2%) بسبب تجانس سطحها و انعدام الحدود الحبيبية التي تشكل عيوب وممرات لهجوم التآكل.

قد لاحظنا أن مقاومة تآكل طلاء سبيكة (Ni-P) في الوسط الحمضي أضعف بكثير من مقاومة التآكل في الأوساط المعتدلة وذلك لأن إغناء عنصر الفوسفور لسبيكة (Ni-P) أثناء الانحلال المميز للنيكل من السبيكة يسبب عيوب في سطح البنية المجهرية وهذا بدوره يسهل من انحلال وأكسدة ذرات الفوسفور السطحية وتحويلها من أيونات الهيبوفوسفيت إلى أيونات الفوسفات المنحلة بينما في الأوساط المعتدلة فإن إغناء عنصر الفوسفور للطبقة أثناء الانحلال المميز للنيكل يؤدي إلى تشكيل طبقة فوسفات النيكل $Ni_3(PO_4)_2$ التي تحد من سرعة التآكل^[15].

ومما سبق فإن قيم التحسن في مقاومة التآكل تبعاً لنوعية الطلاء تأخذ التسلسل الآتي:



5- الاستنتاجات :

1. يلعب تركيب حوض الطلاء وشروط الترسيب دوراً أساسياً في تحديد البنية المجهرية والتركيب الكيميائي لطبقة طلاء سبيكة (Ni-P).
2. يمكن الحصول على بنية مجهرية نانو بلورية لطلاء سبيكة (Ni-P) باستخدام حوض ترسيب كهربائي يحوي تركيز منخفض من العامل المرجع (5 g/l) ومادة منقية للبلورات (سكارين) بتركيز (5 g/l) بالشروط الآتية: درجة

الحرارة = $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$ ، كثافة التيار = 6 A/dm^2 ، $\text{pH} = 4-5$ ، تحريك
مغناطيسي = 400 rpm .

3. يتناقص الحجم الحبيبي لبلورات طبقة طلاء سبيكة (Ni-P) بزيادة محتوى
الفوسفور في هذه الطبقة والذي يرتبط بزيادة تركيز هيبوفوسفيت الصوديوم في
حوض الطلاء وتناقص كثافة تيار الطلاء.

4. تتحول البنية المجهرية لطبقة طلاء سبيكة (Ni-P) من البلورية إلى شبه البلورية
وأخيراً إلى البنية غير المتبلورة بزيادة محتوى الفوسفور في هذه الطبقة.

5. دلت نتائج الاختبارات أن البنية المجهرية النانو بلورية لطلاء سبيكة (Ni-P)
تبدي أفضل حماية للمعدن الأساس في ماء الصنبور والوسط الملحي
(3wt.% NaCl)، بينما في الوسط الحمضي لم تظهر هذه البنية أي سلوك تخميل
ملاحظ.

6. تشير قيم معدلات التآكل لطبقات طلاء سبيكة (Ni-P) في الوسط الحمضي
(3V.% HCl) إلى تأثر هذه السبيكة بشكل كبير وعدم حمايتها للمعدن الأساس
بالشكل المطلوب.

7. لم تحقق البنية المجهرية النانو بلورية لطلاء سبيكة (Ni-P) سلوك تخميل
ملاحظ في الوسط الحمضي (3V.% HCl) بعكس البنية غير المتبلورة التي
أعطت أداء أفضل في هذا الوسط بسبب انعدام الحدود الحبيبية التي تشكل عيوب
و ممرات لهجوم التآكل.

8. يلعب الفوسفور دوراً هاماً في مقاومة تآكل طلاء سبيكة (Ni-P) في الوسط
الحمضي (3V.% HCl) حيث تزداد مقاومة التآكل بزيادة نسبة الفوسفور في
السبيكة.

6- التوصيات:

1. إجراء معالجات حرارية لسبيكة الطلاء تحت أجواء خاملة أو أجواء مخلخلة
الضغط ودراسة تأثيرها على الخواص.

2. دراسة أداء هذه السبيكة عند درجات حرارة منخفضة.

3. إدخال مركبات وبأحجام أقطار مختلفة مثل Al_2O_3 أو SiC ودراسة تأثيرها على البنية، وعلى خصائص التشحيم الذاتي لطبقة الطلاء، وكذلك دراسة تأثيرها على معدل التآكل.
4. استخدام الايبوكسي المدعم بمادة هجينة مع هذه السبيكة ودراسة سلوك تآكلها.
5. استخدام تكنولوجيا (Nanoscale) في عمليات الطلاء الكهربائي لسبائك أخرى ودراسة تأثير وجود هذه المادة على خواص السبائك الناتجة.

7- المراجع :

1. Branko N-P, 2015- Thermodynamics in the Electrochemical Reactions of Corrosion. chapter 2 , Elsevier B.V., Corrosion Engineering, Amsterdam , pp.30-91.
2. Sathishkumar , P; Kumaravelan , V . and Priya , 2015- D.D.Comparative study of mild steel corrosion using hydrochloric acid and phosphoric acid medium with ocimum tenuiflorum (l) plant extract . International Journal of Advanced Research, 3(4) , 643 - 651.
3. W-Hsu, C. et al, 2005- "Electrochemical Corrosion Studies on Co-Cr-Mo implant alloy in biological solution ", Materials Chemistry and Physics 93, pp 531-538.
4. Abou krisha M._ M., 2011- Influence of Ni²⁺ concentration and deposition potential on the characterization of thin electrodeposited Zn-Ni-Co coating, Material Chemistry and Physics , Vol.125 , ELSEVIER, pp.621-627.
5. Aleksandra LELEVIC, 2018- Ni-P coatings electroplating, Artia Nanoengineering & Consulting, 9, pp.332-400
6. Y. Suzuki, S. Arai, I. Shohji, E. Kobayashic, 2009- Phosphorus Particle Composite Plating with Ni-P, Alloy

- Matrix, Journal of The Electrochemical Society, 156, 8, D283–D286.
7. Duncan, R.N. 1996–The metallurgical structure of electroless nickel deposits, Effect on coating properties. Plat. Surf.Finish, 8, 65–69.
 8. ASTM,2003 Handbook,“ Corrosion: Fundamentals, Testing and protective”, Vo.13A.
 9. Riedel, W.1991– Electroless nickel plating; Reprinted; ASM International: Metals Park, OH, USA.
 10. Afroukhteh, S., Dehghanian, C. & Emamy,2012– M. Preparation of electroless Ni–P composite coatings containing nano–scattered alumina in presence of polymeric surfactant. Prog. Nat. Sci. Mater. Int , 22, 318–325.
 11. D. Nava, C. E. Dávalos, A. Martínez–Hernández, F. Manríquez, Y. Meas, R. Ortega–Borges, J. J. Pérez–Bueno, G. Trejo.2013– Effects of heat treatment on the tribological and corrosion properties of electrodeposited Ni–P alloys, International Journal of Electrochemical Science 8, no. 2, pp. 2670–2681.

12. Knyazev, A. V. et al.2017- Magnetic properties of electrodeposited amorphous nickel-phosphorus alloys. Russ. J. Electrochem ,53(3), 270-274
13. Pierre R. Roberge,2012- "Hand book of Corrosion Engineering" ,Book :second edition , . Mc Graw-Hill Education.
14. He, Y., Wang, S. C., Walsh, F. C., Chiu, Y. L. and Reed, P. A. S.,2016- "Self-lubricating Ni-PMoS₂ composite coatings." Surface and Coatings Technology, 307 ,p926-934.
15. S. J. Splinter, R. Rofagha, N. S. McIntyre, U. Erb.1996- XPS characterization of the corrosion films formed on nanocrystalline Ni-P alloys in sulphuric acid, Surface and Interface Analysis 24, no. 3 , pp. 181-186.

