



تأثير الطلاء اللاكهربى للنیکل فوسفور والمعالجات الحرارية في تحسين الصلادة ومقاومة التآكل للصلب منخفض الكربون في محلول كلوريد الصوديوم (ماء البحر)

سالم علي قراب
جامعة مصراتة، كلية الهندسة، قسم
هندسة وعلوم المواد، ليبيا

محمد علي بلعم
جامعة مصراتة، كلية الهندسة، قسم
هندسة وعلوم المواد، ليبيا

أحمد الصديق الصقر
جامعة مصراتة، كلية الهندسة، قسم
هندسة وعلوم المواد، ليبيا

أيمن إسماعيل العلواني
جامعة مصراتة، كلية الهندسة، قسم
هندسة وعلوم المواد، ليبيا

المخلص— في هذه الورقة تمت دراسة تأثير الطلاء اللاكهربى للنیکل فوسفور على تحسين الصلادة السطحية ومقاومة التآكل للصلب منخفض الكربون في بيئات تحوي كلوريد الصوديوم بتركيز مختلفة؛ استخدم في عملية الطلاء محلولي طلاء حامضين برقم هيدروجيني (pH ≈ 6) وعند درجة حرارة (80-90) درجة مئوية وذلك للحصول على معدل ترسيب مناسب. أجريت بعد ذلك عمليات المعالجة الحرارية لمدة ساعة واحدة في وجود غاز خامل وعند درجة حرارة 400 درجة مئوية لغرض تحسين الصلادة السطحية ومقاومة التآكل الميكانيكي. أظهرت النتائج تحسناً ملحوظاً في الصلادة حيث ازدادت بمقدار ثلاثة أضعاف تقريباً. أجريت بعد ذلك تجارب التآكل بغمر العينات المختبرة في ثلاثة محاليل من كلوريد الصوديوم وبتراكيز مختلفة (1% wt، 2% wt، 3% wt) والتي تشبه وتحاكي بيئة ماء البحر، وفيها تم اختبار عينات مختلفة تضمنت عينات غير مطلية، وعينات مطلية، وأخرى مطلية ومعالجة حرارياً. أظهرت نتائج الدراسة انخفاضاً طفيفاً في مقاومة التآكل الماني للعينات المطلية والمعالجة حرارياً، في حين أن العينات المطلية فقط أظهرت تحسناً واضحاً في مقاومة التآكل الميكانيكي (الارتطامي) ما يجعلها تناسب العديد من التطبيقات التي تستدعي التعامل مع بيئة مياه البحر أو مع بيئات مشابهة لها.

الكلمات الدالة— التآكل؛ الصلادة؛ الطلاء اللاكهربى؛ ماء البحر؛ النيكل فوسفور

1. المقدمة

من أشهر طرق الطلاء اللاكهربى وأكثرها استعمالاً طلاء النيكل اللاكهربى والذي يمكن تطبيقه على مجموعة واسعة من المعادن الأساسية كالفولاذ الطري، والفولاذ المقاوم للصدأ، والنحاس، التيتانيوم، وسبائك الألومنيوم؛ ويستخدم حالياً لتعزيز أداء الحماية من التآكل في العديد من الصناعات كالمعدات الثقيلة، والنفط، والغاز، ونقل الطاقة وتوزيعها، والسيارات، والصناعات البحرية، والسكك الحديدية، بالإضافة إلى تطبيقات أخرى كأجهزة الاستشعار الكهروكيميائية، والمواد المركبة، والإلكترونيات، وبطاريات الليثيوم، وأقراص الذاكرة، والعديد من المجالات الأخرى التي لا يتسع المجال لذكرها [4-6]. إن ما يميز هذا النوع من الطلاء هو خواص سطحه الفريدة من نوعها والمتتمثلة في المقاومة العالية للتآكل، وتجانس التركيب والسلك طبقة الطلاء، وكذلك صلادتها العالية، وتماسكها القوي مع المعدن المطلي، وخلوها من المسامات ما يجعلها مطبقة مطبقة على نطاق تجاري واسع [7-9]. يتميز الطلاء اللاكهربى للنیکل فوسفور عن الطلاء الكهربى بقابليته على الترسيب بصورة متجانسة على الأجزاء التي يتم طلاؤها وهناك العديد من المنتجات التي لا يمكن أن يجرى عليها الطلاء الكهربى إما بسبب أشكالها المعقدة أو عدم انتظام سطحها في حين يمكن أن يطبق عليها طلاء اللاكهربى وبشكل منتظم ومتجانس في كافة أجزائها.

طلاء النيكل اللاكهربى يعد من عمليات الطلاء الذاتية التحفيز (autocatalytic plating process) حيث يتم غمر الجزء المراد طلاؤه بشكل تام داخل محلول الطلاء ويستخدم عامل الاختزال داخل المحلول، وهو عادة هيبوفوسفات الصوديوم والذي يطلق غاز الهيدروجين الذي يتفاعل مع أيونات المعادن لإنتاج شحنة سطحية سلبية تؤدي إلى ترسيب سبائك النيكل والفوسفور على سطح ركيزة معدنية أو غير معدنية دون استخدام تيار كهربائي. تم ملاحظة الطلاء اللاكهربى للنیکل من محلول ماني من قبل Wurtz في عام 1844م، حيث لاحظ ترسيب أيون النيكل إلى النيكل باستخدام الهيبوفوسفات [10]، ولكن يعتبر العمل المنشور في عام 1946م بواسطة Brenner و Riddell البداية الحقيقية لتطوير طلاء النيكل اللاكهربى [11].

تواجه المعادن والسبائك ظروفًا مختلفة ومتباينة من درجات الحرارة والضغط ودرجات الملوحة وذلك في تطبيقاتها المتنوعة في الصناعة الأمر الذي يسبب في انهيارات مفاجئة لها وكذلك ظهور صور من أنواع التآكل المختلفة والتي تسبب في خسائر كبيرة في المعدات وتوقف الإنتاج وتلوث البيئة بل قد يصل الأمر إلى خسائر في الأرواح. إن سطوح المعادن والسبائك هي الجزء الأكثر أهمية في العديد من التطبيقات حيث أن معظم حالات الفشل مثل التآكل والكلل والبللى تبدأ على الأسطح، لذلك لا يمكن إهمالها أثناء التصميم، وهذا يتطلب معالجة هندسية وتعديلات لتحسين خصائص السطح وهو ما يعرف بالهندسة السطحية. وتعرف الهندسة السطحية بأنها فرع من العلوم الهندسية الذي يتعامل مع تقنيات وطرق تحقيق المتطلبات المرغوبة للسطح وسلوكه في الخدمة بحيث يؤدي وظائف معينة بشكل كامل وفعال، في ظل ظروف مختلفة في البيئات العدوانية [1]. وتم تعريفها بواسطة الجمعية الأمريكية للمواد بأنها معالجة للمناطق السطحية أو القريبة من السطح للسماح لها بأداء وظائف متميزة عن تلك المطلوبة من الجزء الأكبر من المادة [2].

يعد طلاء الأسطح أحد الطرق الفعالة والمستخدمة في تحسين خواص سطح المادة بالإضافة إلى توفير الحماية اللازمة له، فمثلاً يتم الآن تطبيق التقنيات المختلفة لطلاء الأسطح على مجموعة واسعة من المواد كالفولاذ، لأغراض عديدة تشمل تحسين الخواص الميكانيكية، والمظهر، ومقاومة التآكل، أو إكسابه خصائص مغناطيسية وبصرية خاصة ومميزة [3]. في الواقع هناك العديد من الطرق لطلاء الأسطح منها الطلاء بالتبخير الكيميائي، والطلاء بالتبخير الفيزيائي، وغيرها، لكن هذه الطرق أغلبها غير اقتصادية، ويعتبر الطلاء بالطرق اللاكهربية من الطرق الجيدة لتكلفته المنخفضة والحصول على منتج له خواص مميزة من حيث الالتصاقية ومقاومة الظروف المختلفة، فعلى سبيل المثال طريقة الطلاء اللاكهربى للنیکل فوسفور (ENi-P coating) تعد من أهم الحلول العملية للحد من مشكلة التآكل، خصوصاً عندما تكون طبقة الطلاء من النوع الصلب والمقاوم للتآكل.

قرب وآخرون/ تأثير الطلاء اللاكهربى للنكل فوسفور والمعالجات الحرارية في تحسين الصلادة ومقاومة التآكل.....

مختلفة تحاكي البيئات الفعلية للتطبيقات العملية لهذا النوع من الصلب الكربوني.

2. الجزء العملي

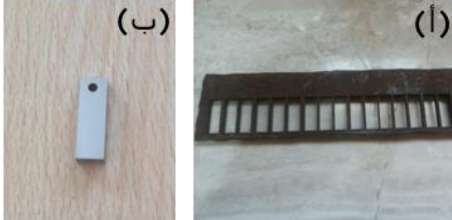
تضمن الجانب العملي تجهيز عينات الصلب المراد طلاؤها، والمواد اللازمة لعملية الطلاء، بالإضافة إلى إجراء بعض التعديلات والإضافات على الفرن لإتمام المعالجة الحرارية بمعزل عن الهواء، وأخيراً تم إجراء الفحوصات والاختبارات اللازمة كما هو موضح أدناه.

أ. اختيار وقطع عينات الصلب:

تم اختيار نوعين من صفائح الصلب المنخفض الكربون الموجود في دار صناعة السفن بمصرارة وتم تسميتها صلب 1، وصلب 2 وتم تحديد التركيب الكيميائي لهما بمعامل الشركة الليبية للحديد والصلب على النحو الموضح بالجدول 1، بعد ذلك تم قطع عدد 12 عينة من كل نوع بطول 30 ملم وعرض 10 ملم وذلك باستخدام تقنية الليز في عملية القص مع ثقب كل العينات في طرفها بقطر 3 ملم لتسهيل ربطها وتعليقها داخل محاليل الطلاء وكذلك محاليل اختبار، والشكل 1/1 يوضح صفيحة الصلب بعد قص العينات منها؛ وفي الشكل 1/ب تظهر إحدى العينات بعد تنظيفها من الأكاسيد والشوائب، وتجليخها.

جدول 1 التركيب الكيميائي للصلب المستعمل كركيزة للطلاء

الصلب	النسب الوزنية للمكونات (% Weight)، واليافى Fe							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
صلب 1	0.008	0.032	0.431	0.012	0.003	0.015	0.005	0.005
صلب 2	0.145	0.248	1.500	0.017	0.003	0.024	0.002	0.004



شكل 1 (أ) صفيحة الصلب 1 بعد قص العينات منها، (ب) أحد العينات بعد تجليخها وثقبها

ب. تجهيز عينات الصلب لعملية الطلاء:

تم تجليخ العينات باستعمال جهاز تجليخ كهربائي نوع (Struers) وورق تجليخ مقاوم للماء من نوع (Struers) أيضاً، وتدرج التجليخ من الخشن إلى الناعم (800-500-400-320-220). يراعى عند القيام بهذه العملية أن يتم غسل العينة عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى وبعد الانتهاء من عملية التجليخ وتحفظ العينات استعداداً لعملية الطلاء.

ج. تجهيز المحاليل وإتمام عملية الطلاء:

تطلبت عملية الطلاء استعمال المواد الكيميائية التالية: هيبوفوسفيت الصوديوم كعامل مختزل، خلات الصوديوم لتعديل درجة الحمضية، وكبريتات النيكل كمصدر لأيون النيكل، وذلك حسب النسب الموضحة في الجدول 2، وتم ترشيح هذه المحاليل لضمان خلوها من أي شوائب أو عوالق، وتم كذلك قياس درجة الحمضية للمحلولين. بعد الانتهاء من تحضير محاليل الطلاء تم الشروع في طلاء العينات حسب الخطوات التالية:

جدول 2 مكونات محاليل الطلاء:

المحلول	المكونات وأوزانها		
	كبريتات النيكل	خلات الصوديوم	هيبوفوسفيت الصوديوم
محلول 1	30 جرام	10 جرام	1 لتر
محلول 2	35 جرام	10 جرام	1 لتر

- تحضير محلول التنشيط والذي يتكون من حمض الكبريتيك بنسبة 10%، وماء مقطر بنسبة 90%.
- ملء دورق الترسيب بمحلول الطلاء ووضعه على المسخن الكهربى والمزود بمحرك مغناطيسي وضبط سرعة التحريك على

إن عملية ترسيب الطلاء تتم إما في وسط حامضي أو وسط قلوي، وكل منهما حظي باهتمام كبير وجدل واسع بين الباحث ولم تحسم آليته من حيث الخطوات الوسيطة، ولكن من المحتمل أن النيكل المعقد على شكل سكينات أو بيروفوسفيت يتم اختزاله بواسطة الهيدروجين الناتج عن تحلل الهيبوفوسفيت [12, 13]. إن المحلول النموذجي لطلاء النيكل اللاكهربى يجب أن يحوي في العادة على مصدر لأيونات النيكل، عامل مختزل، عوامل تعقيد مناسبة، وعوامل مثبتة، وعوامل مثبطة، ومصدر للطاقة [14]. يراعى قبل الشروع في عملية الطلاء معالجة المعدن الأساس لتعزيز الالتصاقية لطبقة الطلاء وتجنب تكوين المسام [15]. في الواقع هناك عوامل كثيرة ومختلفة تؤثر على ترسيب ومظهر الطلاء اللاكهربى على الركيزة المطلية منها على سبيل المثال لا الحصر: عمر المحلول، وتركيز المحلول، ودرجة الحرارة، وزمن الطلاء، وكمية المحلول، ودرجة الحمضية، والإضافات الكيميائية للمحلول [16]

العوامل والمتغيرات المؤثرة في عملية الطلاء اللاكهربى كانت وما تزال محل دراسة وبحث لما لها من تأثير كبير على جودة الطلاء وبالتالي التطبيقات التي يمكن أن يستخدم فيها، وأيضاً لأن أي تغيير وإن كان طفيفاً في أحد هذه العوامل قد ينتج عنه تأثير كبير في خصائص الطلاء الناتج، فمثلاً معدل الترسيب في الطلاء اللاكهربى يزداد بشكل كبير مع زيادة درجة حرارة المحلول، وجميع المحاليل العملية لطلاء النيكل فوسفور تحتاج إلى درجات حرارة محلول تبلغ 60 درجة مئوية أو أكثر، ومع ذلك فإن درجة حرارة المحلول التي تزيد عن 90 درجة مئوية قد تؤدي إلى تحلل المحلول [17, 18]. الأس الهيدروجيني (pH) متغير مهم أيضاً ويؤثر على المحتوى الفوسفوري للطلاء المترسب، وبشكل عام فإن قيم الأس الهيدروجيني الأعلى في محلول الطلاء تنتج محتوى أقل من الفوسفور في الترسيب، وفي حين أن قيم الأس الهيدروجيني الأقل تنتج رواسب عالية الفوسفور [19]. إن مستوى الفوسفور هو الآخر يؤثر وبشكل مباشر على خصائص الصلادة، ومقاومة التآكل، والليونة لطلاء النيكل فوسفور اللاكهربى [20]، وتبعاً لذلك يقسم هذا النوع من الطلاء إلى ثلاث مجموعات محددة: طلاء نيكل منخفض الفوسفور (<5% P) طلاء نيكل متوسط الفوسفور (6-10% P)، وطلاء نيكل مرتفع الفوسفور (11-13% P) ويمكن تعديل مستوى الفوسفور وسمك الترسيب بناءً على اعتبارات التصميم وأداء التآكل المطلوب .

بالإضافة إلى العوامل السابقة فإن المعالجة الحرارية للطلاء المترسب من الأمور المهمة والتي يجب أن تؤخذ في الاعتبار لما لها من تأثير واضح على مميزات وخصائص الطلاء الناتج، فمثلاً تزداد التصاقية الطلاء وتحسن خواص الصلادة وتزداد الصلادة السطحية بشكل كبير بتطبيق المعالجات الحرارية المناسبة الأمر الذي يجعل من المعدن المطلي بدلاً عن المعادن والسبائك الثمينة في الكثير من التطبيقات مثل الصمامات، والمضخات، وضواغط الهواء،...إلخ. إن رواسب طلاء النيكل اللاكهربى قبل معالجتها حرارياً تحتوي على تركيب بنائي غير متبلور، وبالمعالجة الحرارية فإن بنية هذه الترسيبات تتغير، وتعزى الزيادة في الصلادة إلى تبلور النيكل وترسيب الجسيمات الدقيقة لمركب فوسفيد النيكل Ni₃P. زيادة درجة حرارة المعالجة عن حد معين وكذلك إطالة زمن المعالجة ينتج عنها نمو حبيبات النيكل وتكسر الفوسفيد ما يؤدي لانخفاض في صلادة الطلاء الناتج [21-24].

طلاء النيكل اللاكهربى يوفر حلاً عملياً لتحديدات أنواع عديدة من التآكل كالتآكل الجلفاني، والكيميائي، والتآكل الميكانيكي، وقد أجريت دراسات عديدة ولا تزال تجرى العديد من الدراسات والأبحاث لتطوير مقاومة التآكل، والتآكل الاحتكاكي، لطلاء النيكل فوسفور اللاكهربى [25, 26]. في هذه الدراسات يتم اختبار الأداء الجيد ومقاومة التآكل للفولاذ الطري المطلي لأكبرياً في محاليل من كلوريد الصوديوم بنسب مختلفة، وتقاس معدلات التآكل بطرق كهروكيميائية مختلفة وتم اعتماد هذه الطرق وتطبيقها في الإنشاءات البحرية [20, 27-29].

تهدف هذه الدراسة إلى تطبيق الطلاء اللاكهربى للنيكل والفوسفور بمحاليل مختلفة على عينات من الصلب الكربوني، بالإضافة إلى معالجة العينات حرارياً بمعزل عن الهواء وذلك لاختبار تأثير الطلاء والمعالجة الحرارية على قيم الصلادة المجهرية قبل وبعد المعالجة وكذلك على مقاومة الصلب المطلي للتآكل في بيئات تحوي كلوريد الصوديوم بتركيز

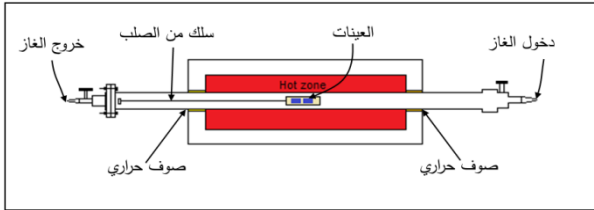
التجارية ليتم تجهيز الفرن ويصبح بالإمكان القيام بالمعالجات الحرارية في جو خامل وعند درجات حرارة معينة، والشكل 4 يظهر الفرن بعد الانتهاء من تجهيزه.



شكل 4 الفرن المستخدم لإجراء المعالجة الحرارية بعد الانتهاء من تجهيزه

هـ. عملية المعالجة الحرارية:

الشكل 5 يوضح رسم تخطيطي للفرن المستعمل في المعالجة الحرارية، حيث تمت عملية المعالجة الحرارية للعينات بوضعها في قالب من السيراميك (الخزف) والذي يظهر في الشكل 6 وذلك لمنع تلامس العينات مع سطح الأنبوب الداخلي، وتم ربط القالب بسلك من الصلب لكي يتم إدخاله وإخراجه بسهولة داخل أنبوب الفرن، وبعد أن يتم قفل الفرن بإحكام والتأكد من عدم وجود تسرب في الغاز يبدأ ضخ غاز النيتروجين داخل الأنبوب للتخلص من الهواء الجوي ثم يقفل الصمام ويضبط الضغط داخل الأنبوب عند 5 بار، يلي ذلك البدء في عملية التسخين بمعدل 10 درجات لكل دقيقة إلى تصل إلى درجة الحرارة المحددة للمعالجة الحرارية، يتم الاحتفاظ بالعينات عند هذه الدرجة من الحرارة طيلة مدة التشريب الحراري وهي ساعة واحدة في وجود الغاز الخامل، بعد ذلك تترك العينات لتبرد داخل الفرن تبريدًا بطيئًا. وبعد أن يصل الفرن إلى درجة حرارة الغرفة يتم إخراج العينات لإجراء الاختبارات والفحوصات اللازمة والموضحة في الفقرات التالية.



شكل 5 رسم تخطيطي للفرن



شكل 6 قالب السيراميك المستخدم في المعالجة الحرارية ويدخله العينات

و. تجهيز العينات للفحص المجهرى وقياس الصلادة المجهرية:

لفحص البنية المجهرية للعينات وتحديد سمك طبقة الطلاء تم تجهيز العينات للفحص المجهرى وذلك بتثبيت العينات على الساخن باستخدام مادة تثبيت من النوع الشفاف، بعد ذلك تم تجليخ العينات وصلفها (تلميعها) باستعمال مسحوق الألومينا المعلق في الماء، وبعدها تمت عملية الإظهار باستخدام محلول الإظهار (نيتال) والذي يتكون من 98 % ميثانول، و2 % حامض نيتريك، بعد ذلك تم غسل العينة وتجفيفها وتم إجراء الفحص المجهرى باستخدام مجهر ضوئى نوع (Leica_DM2500).

130 (دورة/دقيقة) ودرجة الحرارة ما بين 70 إلى 80 درجة مئوية.

- بعد ربط العينات المراد طلاؤها بأسلاك معدنية تنظف العينات جيدًا بقطعة قطن مبللة بالأسيتون، ثم تغمر في الماء المقطر ثم تغمر في محلول التنشيط لمدة دقيقة كاملة، ويزال أثر الحمض بالغمر ثانية في الماء المقطر وتسمى هذه العملية عملية التنشيط.
- عندما تبدأ درجة حرارة محلول الطلاء في الارتفاع وعند اقترابها من 50 درجة مئوية يتم وضع العينات المنشطة بالغمر داخل محلول الطلاء المحضر سلفًا بحيث تكون معلقة ولا تلمس قاع الدورق كما يظهر في الشكل 2.
- تتم مراقبة عملية الطلاء وملاحظة تكون فقاعات على سطح العينات داخل المحلول وهو دليل على بدء التفاعل بصورة جيدة وتتم مراقبة درجة الحرارة من حين لآخر بإدخال ترمومتر نظيف إلى محلول الطلاء.
- بعد انتهاء زمن الطلاء وهو ساعة كاملة يتم إخراج العينات وغطسها في الماء المقطر وإزالة السلك المعدني ووضع كل عينة داخل علبه بلاستيكية مفردة ووضع علامات توضح محلول الطلاء ورقم العينة، والشكل 3 يوضح بعض العينات بعد إتمام عملية الطلاء.



شكل 2 يوضح كيفية وضع العينات في محلول الطلاء



شكل 3 بعض العينات بعد إتمام عملية الطلاء

د. تجهيز الفرن لإجراء المعالجة الحرارية:

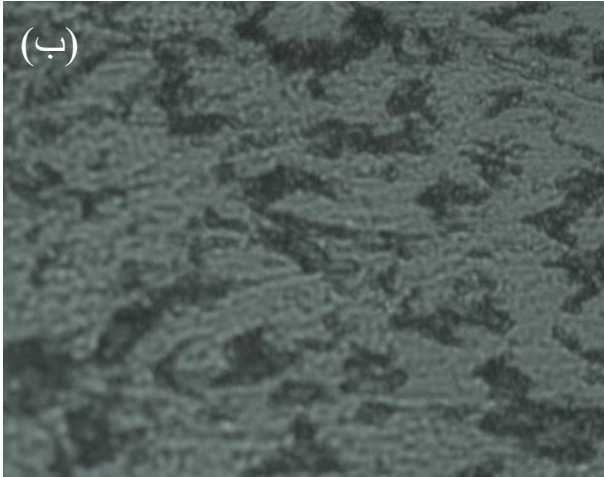
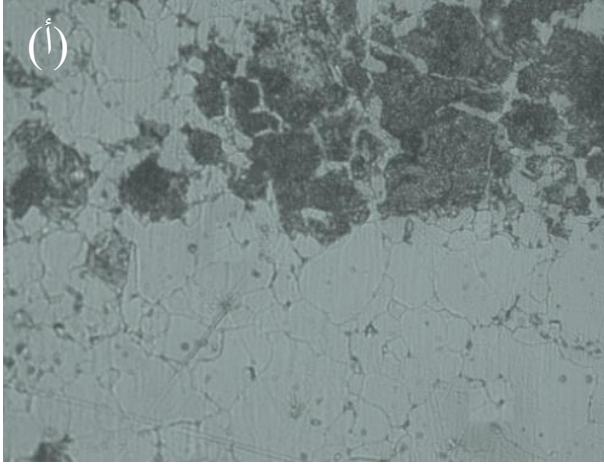
الفرن المستعمل في المعالجة الحرارية عبارة فرن أنبوبي نوع (Carbolite)، وهو مزود بأنبوب خزفي ويفتقد لبعض الأجزاء الخاصة والتي من خلالها يمكن معالجة العينات في جو خامل، لذلك تم استبدال الأنبوب الخزفي بأخر من الصلب، وتم استعمال بعض المعدات والأدوات

قرب وآخرون/ تأثير الطلاء اللاكهربائي للننكل فوسفور والمعالجات الحرارية في تحسين الصلادة ومقاومة التآكل.....

3. النتائج والمناقشة:

أ. نتائج الفحص المجهرية:

الشكل 9/أ و 9/ب يظهران التركيب الدقيق للصلب الكربوني 0.008 و 0.145 على الترتيب ويلاحظ التركيب الفريتي (α) في حالة الصلب 0.008 والتركيب تحت يوتكتويدي ($\alpha+Fe_3C$) في حالة الصلب 0.145.



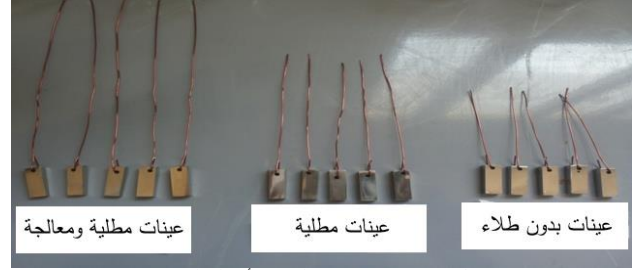
شكل 9 التركيب المجهرية للصلب 1، و 2 المستعملان كركيزة للطلاء عند درجة تكبير 500

لمعرفة صفات الطلاء المرسب من الننكل والفوسفور قبل وبعد المعالجة الحرارية تم فحص العينات مجهرياً حيث الأشكال من 10/أ إلى 10/د تظهر شكل السطح لعينات الصلب 1 و 2 والمطلية بمحلولي الطلاء 1، و 2 قبل معالجتها حراريًا، والأشكال من 11/أ إلى 11/د تظهر العينات المطلية بعد معالجتها حراريًا عند 400 درجة مئوية. تكشف تضاريس السطح للطلاء المترسب قبل المعالجة الحرارية أن جميع رواسب الطلاء المرسب من الننكل والفوسفور موحدة ومستمرة ولا تظهر أي عيوب أو فتحات واضحة على سطح الطلاء. وبحسب ما أشارت إليه الأبحاث السابقة فإن الترسيب اللاكهربائي يكون ذو تركيب إما دقيق التبلور أو غير متبلور (عشوائي) ولكن بعد إجراء المعالجة الحرارية يتحول التركيب إلى متبلور نظرًا لترسيب الننكل وفوسفيد الننكل [22, 24].

بالنسبة للصلادة المجهرية فتم قياسها جهاز قياس الصلادة المجهرية نوع (AKASHI) والموجود في مختبرات الشركة الليبية للحديد والصلب وتم معايرة الجهاز باستخدام عينات قياسية، وتم استعمال حمل 200 جرام وزمن 10 ثوانٍ وأخذت ثلاث قراءات لكل عينة وتم حساب المتوسط لضمان دقة النتائج.

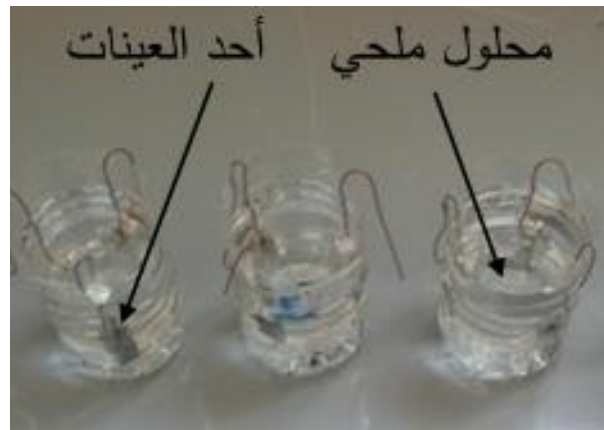
ز. اختبار التآكل:

تم اختيار عينات الصلب 1 والتي تظهر في الشكل 7 لإجراء اختبار التآكل (الفقد في الوزن)، وتضمنت العينات عينات غير مطلية، وأخرى مطلية باستعمال محلول الطلاء 1، وعينات مطلية بمحلول الطلاء 1 ومعالجة حراريًا عند درجة حرارة 400 درجة مئوية. تم إجراء الاختبار وذلك حسب الخطوات التالية:

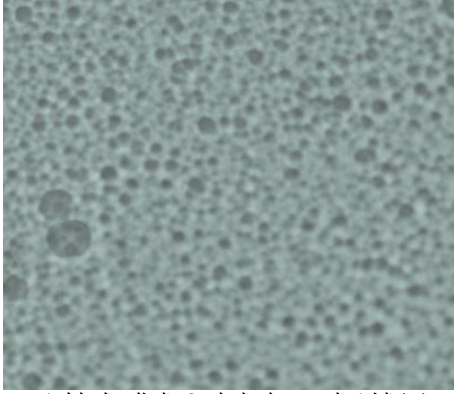


شكل 7 يوضح كيفية ربط العينات بأسلاك النحاس

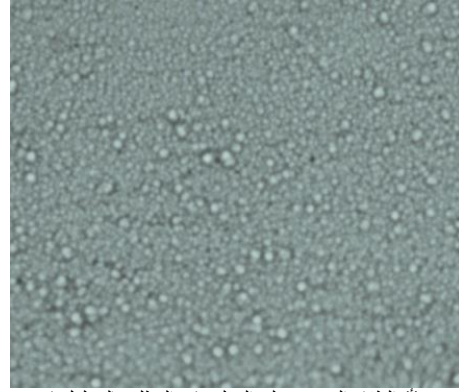
- التنظيف الجيد للعينات الغير مطلية وغسلها بالماء المقطر وتجفيفها.
- تحضير ثلاثة محاليل من كلوريد الصوديوم بتركيز 1%، 2%، 3% كنسب وزنية وذلك بإذابة 10، 20، 30 جرام من ملح كلوريد الصوديوم لكل 1 لتر من الماء المقطر.
- وزن العينات قبل اختبار التآكل وتسجيل القراءات.
- اختيار عدد 9 عينات مختلفة (3 عينات بدون طلاء، 3 عينات مطلية، و 3 عينات مطلية ومعالجة) وتعليقها في 3 دوائر مليئة بالمحاليل الملحية المحضرة سابقاً بحيث تغمر كل 3 عينات مختلفة في محلول ملحي مختلف، مع ضرورة وضع علامات مميزة لكل عينة وكتابة التراكيز على دوائر الاختبار كما تظهر في الشكل 8، وتترك هذه العينات في محاليل الاختبار وبدون تغطية أو تحريك طيلة زمن الغمر وهو 600 ساعة.
- استخراج العينات وتنظيفها باستعمال فرشاة ناعمة وحمض الكبريتيك المخفف ثم غسلها بالماء وتجفيفها.
- وزن العينات بعد اختبار التآكل وحساب مقدار الفقد في الوزن بالملي جرام.



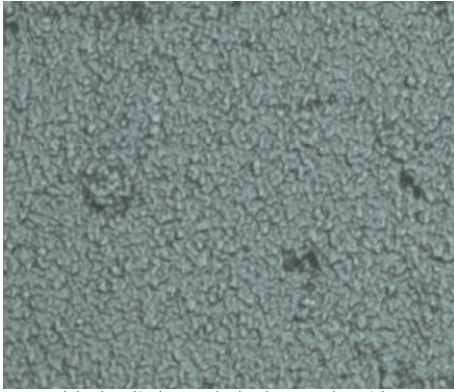
شكل 8 العينات المختبرة داخل المحلول الملحي



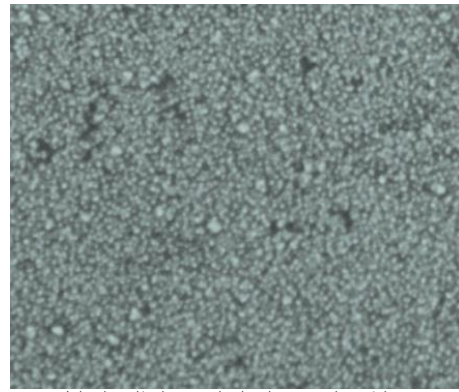
(ب) الطلاء المرسب على الصلب 2 والمطلي بالمحلول 1



(أ) الطلاء المرسب على الصلب 1 والمطلي بالمحلول 1

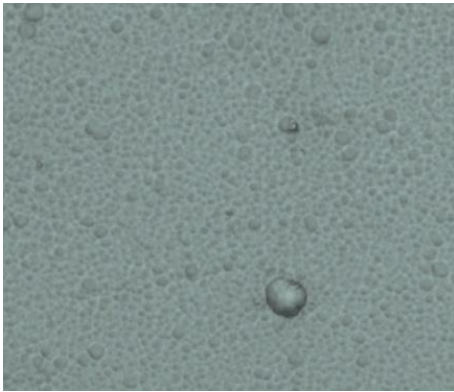


(د) لطلاء المرسب على الصلب 2 والمطلي بالمحلول 2

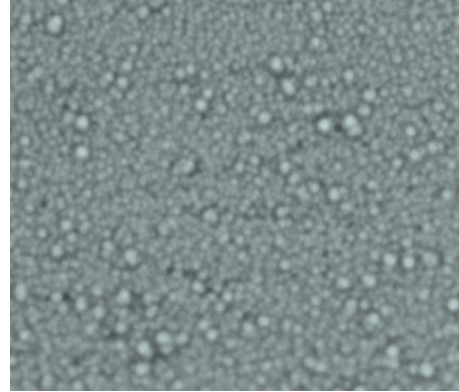


(ج) الطلاء المرسب على الصلب 1 والمطلي بالمحلول 2

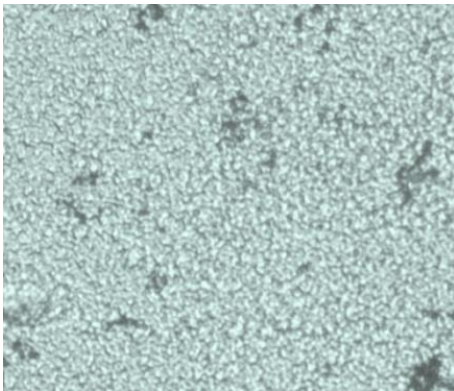
شكل 10 عينات الصلب 1 و2 والمطلية بمحلولي الطلاء 1، و2 قبل معالجتها حراريًا



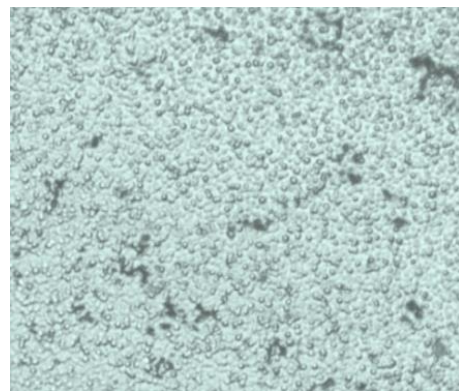
(ب) الطلاء المرسب على الصلب 2 والمطلي بالمحلول 1



(أ) الطلاء المرسب على الصلب 1 والمطلي بالمحلول 1



(د) لطلاء المرسب على الصلب 2 والمطلي بالمحلول 2



(ج) الطلاء المرسب على الصلب 1 والمطلي بالمحلول 2

شكل 11 عينات الصلب 1 و2 والمطلية بمحلولي الطلاء 1، و2 بعد معالجتها حراريًا عند 400 درجة مئوية

قرب وآخرون/ تأثير الطلاء اللاكهربائي للنيلك فوسفور والمعالجات الحرارية في تحسين الصلادة ومقاومة التآكل.....

ت	اسم العينة	نسبة الكربون	محلل الطلاء HV	الصلادة
1	صلب 1	0.008 %		164
2	صلب 2	0.145 %		157
3	صلب 1 مطلي	0.008 %	محلل 1	294
4	صلب 2 مطلي	0.145 %	محلل 1	227
5	صلب 1 مطلي	0.008 %	محلل 2	273
6	صلب 2 مطلي	0.145 %	محلل 2	380
7	صلب 1 مطلي ومعالج	0.008 %	محلل 1	388
8	صلب 2 مطلي ومعالج	0.145 %	محلل 1	368
9	صلب 1 مطلي ومعالج	0.008 %	محلل 2	374
10	صلب 2 مطلي ومعالج	0.145 %	محلل 2	571

بشكل عام التطبيق الأمثل للمعالجة الحرارية للطلاء اللاكهربائي للنيلك- فوسفور هو 400 درجة مئوية/ساعة لأنه ينتج عنه أقصى صلادة وتعزى زيادة الصلادة إلى تبلور النيكل وترسيب الجسيمات الدقيقة من طور فوسفيد النيكل (Ni₃P) ويؤدي استخدام درجات حرارة أعلى للمعالجة الحرارية وأوقات أطول إلى انخفاض تدريجي في الصلادة، والذي يمكن أن يعزى إلى نمو حبيبات النيكل وتخشن الفوسفيدات [24]، وتبدأ ترسيبات النيكل فوسفور في تغيير هيكلها البنائي عند درجة حرارة أعلى من 220- 260 درجة مئوية، ويبدأ الترسيب في التبلور ويفقد هيكله العشوائي ويتكون فوسفيد النيكل أولاً داخل السبيكة عندما ترتفع درجة الحرارة فوق 320 درجة مئوية وتصل إلى أقصى هيكل متبلور بعد التسخين عند درجة حرارة 400 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة [18].

الأشكال من 1/13 إلى 13/د توضح مدى التغير الكبير في الصلادة المجهرية للعينات بعد عملية الطلاء، حيث أنها تقترب من الضعف عند طلاؤها بالنيلك فوسفور وتقترب من الضعفين عند معالجتها حرارياً.

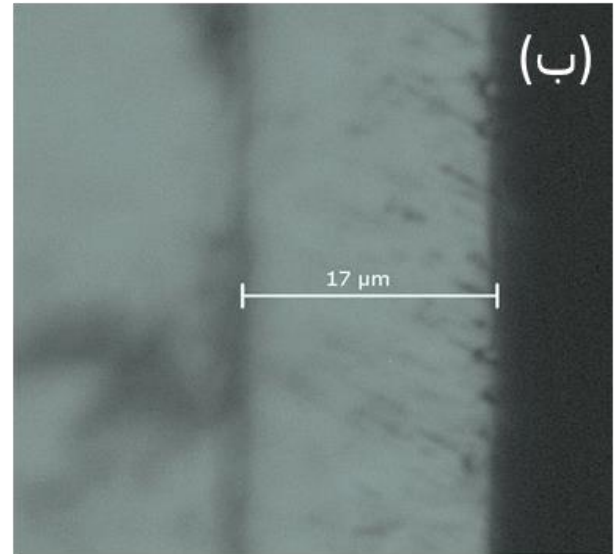
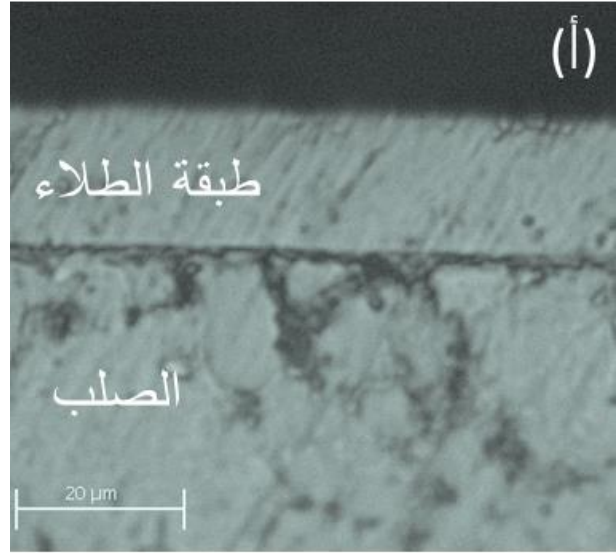
ج. نتائج اختبار التآكل (الفقد في الوزن):

يخضع سلوك التآكل للطلاء اللاكهربائي للنيلك-فوسفور إلى ثلاثة عوامل رئيسية، وهي درجة الحالة العشوائية (غير المتبلورة)، ومدى الإجهاد الداخلي، ونسبة محتوى الفوسفور. كما أن للمعالجة الحرارية تأثيراً عميقاً على مقاومة التآكل للطلاء اللاكهربائي للنيلك-فوسفور، ونظراً لأن الطلاء المترسبة غير المعالجة تظهر أفضل خصائص مقاومة للتآكل المائي بسبب هيكلها العشوائي ولكن مع المعالجة الحرارية تقل مقاومة التآكل للطلاء تدريجياً. ويعزى ذلك إلى ظهور التبلور في الطلاء بسبب المعالجة الحرارية [24].

الجدول رقم 4 يوضح وزن عينات الصلب الغير مطلية والمطلية والمطلية المعالجة، من الجدول نلاحظ الفرق في معدلات التآكل (النقص في الوزن) بين العينات، ومن الشكل 14 يتضح النقص في معدلات التآكل للعينات بعد طلاؤها بالمحلل 1، بينما نلاحظ زيادة في معدلات التآكل بعد المعالجة الحرارية لأن المعالجة الحرارية تزيد من الصلادة وتقلل من التآكل المائي.

جدول 4 أوزان عينات اختبار التآكل				
تركيز الملح في المحلول	حالة العينة	وزن العينات بالجرام قبل الاختبار	وزن العينات بالجرام بعد الاختبار	الفقد في الوزن بالملي جرام mg
1%	صلب 1	17.0269	16.9792	47.7
	صلب مطلي	17.6477	17.6154	32.3
	صلب مطلي ومعالج	16.9034	16.8627	40.7
2%	صلب 1	17.5190	17.4757	43.3
	صلب مطلي	17.6797	17.6517	28
	صلب مطلي ومعالج	17.5684	17.5376	30.8
3%	صلب 1	17.6160	17.5738	42.2
	صلب مطلي	17.6990	17.6733	25.7
	صلب مطلي ومعالج	12.6481	12.6143	33.8

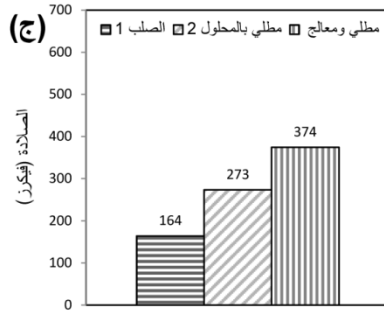
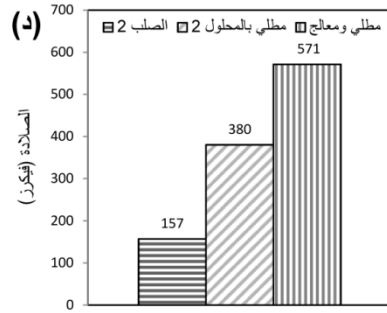
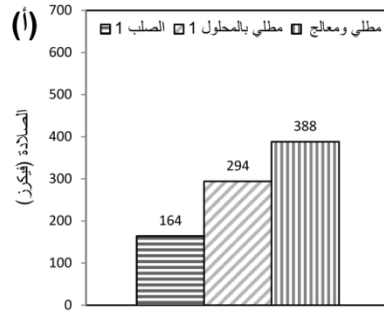
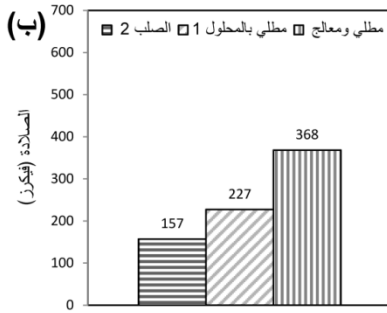
إن شكل الترسيب اللاكهربائي للنيلك فوسفور يظهر بوضوح في تشكيل فريد مميز على شكل القرنبيط (cauliflower) والذي يعتبر من خصائص الترسيب اللاكهربائي للنيلك فوسفور، وهو عبارة عن حبيبات كروية والتي هي نويات من النيكل والفوسفور تترتب جنباً إلى جنب، والسبب الرئيسي لتكون مثل هذا التشكيل هو ميل رواسب النيكل فوسفور لتكوين كروي لتقليل الطاقة السطحية. وتتميز الكرات الموجودة في هذه الطلاءات بأحجام مختلفة ويتغير متوسط أحجامها مع تغير حالة محلل الطلاء أو مع زيادة أو نقصان سمك الطلاء. وقد لوحظ أن حجم هذه الحبيبات يزداد مع زيادة سمك الطلاء [30]. وتعتبر المعالجة الحرارية للطلاء اللاكهربائي عاملاً مهماً حيث يؤثر تأثيراً كبيراً على كل من السمك، الصلادة، الشكل البنائي، وعلى تضاريس الترسيب المتكونة [23]. الشكلان 12/أ و 12/ب يظهران طبقة الطلاء ويلاحظ أن سمك طبقة الطلاء المتحصل عليه عند الطلاء لمدة ساعة هو 17 ميكرومتر.



شكل 12 الصور المجهرية للصلب والطلاء المترسب

ب. نتائج اختبار الصلادة المجهرية:

نتيجة قياس الصلادة المجهرية للعينات تمت بأخذ ثلاث قراءات لكل عينة وتم حساب المتوسط والجدول 3 يعرض النتائج المتحصل عليها.



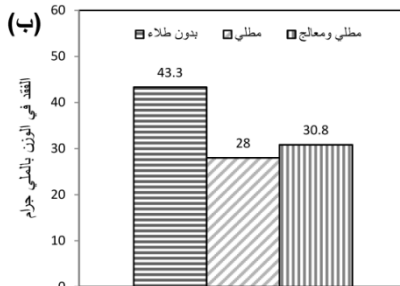
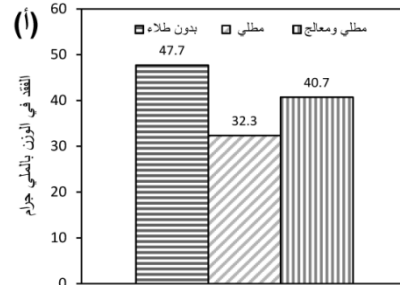
شكل 13 نتائج الصلادة المجهرية لعينات (أ) الصلب 1 مطلي بالمحلول 1، (ب) الصلب 2 مطلي بالمحلول 1، (ج) الصلب 1 مطلي بالمحلول 2، (د) الصلب 2 مطلي بالمحلول 2

4. الاستنتاجات:

- عند الفحص المجهرى لعينات الترسيب اللاكهربى للنىكل-فوسفور لا يوجد تغيير يذكر للتركيب الدقيق بين العينات المطلية المعالجة والغير معالجة.
- الزيادة في الصلادة بعد إجراء عملية الطلاء حيث وصلت إلى ضعف صلادة الصلب قبل الطلاء، وبعد إجراء المعالجة الحرارية عند درجة حرارة 400 درجة مئوية لمدة ساعة زادت الصلادة إلى ثلاثة أضعاف تقريباً.
- نقص في معدلات التآكل المائي بطريقة (الفقد في الوزن) للصلب الكربوني بنوعيه بعد تطبيق الترسيب اللاكهربى للنىكل والفوسفور.
- زيادة معدلات التآكل المائي (الفقد في الوزن) بعد المعالجة الحرارية للعينات المطلية.
- لا يوجد تأثير يذكر على الصلادة للمحتوى السبائكي للركيزة.

5. المراجع

- [1] J. Halling, Introduction: Recent Development in Surface Coating and Modification Processes. London: MEB, 1985.
- [2] C. M. Cotell, et al., ASM Hand Book: Surface Engineering: ASM international, 1994.
- [3] A. Clarke and A. Partridge, "A strategic review of the surface engineering industry in the UK," TD o. T. a. I. a. Y. Forward. Rotherham, NAMTEC Ltd, 2006.
- [4] Y. L. Shi, et al., "Preparation of electroplated Ni-P-ultrafine diamond, Ni-P-carbon nanotubes composite coatings and their corrosion properties," Journal of Materials Science, vol. 39, pp. 5809-5815, 2004/09/01 2004.
- [5] A. Serek and A. Budniok, "Production of electrolytic nickel and nickel-phosphorous composite layers containing titanium," Current Applied Physics, vol. 2, pp. 193-199, 2002.



شكل 14 مخططات الفقد في الوزن لعينات التآكل باستعمال محاليل مختلفة التركيز من كلوريد الصوديوم (أ) 1% (ب) 2% (ج) 3%

- [20] P.-H. Lo, et al., "Role of phosphorus in the electrochemical behavior of electroless Ni-P alloys in 3.5 wt.% NaCl solutions," *Surface and Coatings Technology*, vol. 67, pp. 27-34, 1994.
- [21] K. Keong, et al., "Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 168, pp. 263-274, 2003.
- [22] H. Ashassi-Sorkhabi and S. H. Rafizadeh, "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits," *Surface and Coatings Technology*, vol. 176, pp. 318-326, 2004.
- [23] I. Apachitei, et al., "The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 149, pp. 263-278, 2002.
- [24] P. Sahoo and S. K. Das, "Tribology of electroless nickel coatings—a review," *Materials & Design*, vol. 32, pp. 1760-1775, 2011.
- [25] C. Lee, "Corrosion and wear-corrosion resistance properties of electroless Ni-P coatings on GFRP composite in wind turbine blades," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 4868-4874, 2008.
- [26] Y. Song, et al., "High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 2135-2143, 2008.
- [27] E. Roehl and W. Wesley, "Notes on nickel plating from a fluoborate bath," *Plating*, vol. 37, p. 142, 1950.
- [28] L. Bonin, et al., "Corrosion behaviour of electroless high boron-mid phosphorous nickel duplex coatings in the as-plated and heat-treated states in NaCl, H₂SO₄, NaOH and Na₂SO₄ media," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 208, pp. 77-84, 2018.
- [29] R. Gao, et al., "Study of the corrosion resistance of electroless Ni-P deposits in a sodium chloride medium," *Journal of Ocean University of China*, vol. 6, pp. 349-354, 2007.
- [30] S. H. M. Anijdan, et al., "The effect of electroless bath parameters and heat treatment on the properties of Ni-P and Ni-P-Cu composite coatings," *Materials Research*, vol. 21, 2018.
- [6] A. S. Hamdy, et al., "Electroless deposition of ternary Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite on steel," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 38, pp. 385-394, 2008.
- [7] M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern electroplating* vol. 55: John Wiley & Sons, 2011.
- [8] C. Gu, et al., "Electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy from a sulfate solution," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 391, pp. 104-109, 2005.
- [9] C. Lin and J. He, "Cavitation erosion behavior of electroless nickel-plating on AISI 1045 steel," *Wear*, vol. 259, pp. 154-159, 2005.
- [10] A. Wurtz, "Sur l'hydrure de cuivre," *Ann. Chim. Phys*, vol. 3, pp. 250-252, 1844.
- [11] A. Brenner and G. E. Riddell, "Nickel plating on steel by chemical reduction," *J. Res. NBS*, vol. 37, pp. 31-34, 1946.
- [12] K. Holbrook and P. Twist, "ELECTROLESS NICKEL DEPOSITION--EFFECT OF ORGANIC SALTS ON RATE," *Plating*, vol. 56, pp. 523-526, 1969.
- [13] D. R. Gabe, *Principles of Metal Surface Treatment and Protection: Pergamon International Library of Science, Technology, Engineering and Social Studies: International Series on Materials Science and Technology: Elsevier*, 2014.
- [14] G. O. Mallory and J. B. Hajdu, *Electroless plating: fundamentals and applications: Cambridge University Press*, 1990.
- [15] J. Dugasz and A. Szász, "Factors affecting the adhesion of electroless coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 58, pp. 57-62, 1993.
- [16] O. C. Osifuye, "Electrochemical corrosion resistance of electroless plated mild steel," 2014.
- [17] R. Guo, et al., "Influence of deposition parameters and kinetics of electroless Ni-P plating on polyester fiber," *Fibers and polymers*, vol. 13, pp. 1037-1043, 2012.
- [18] J. Sudagar, et al., "Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 571, pp. 183-204, 2013.
- [19] Z. Chen, et al., "Effect of plating parameters on the intrinsic stress in electroless nickel plating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 167, pp. 170-176, 2003.