موازنة الخصائص الهندسيّة والوظيفيّة (السّماكة ومتانة التّماسك ومعدّل التّآكل) لطبقة الحماية الكاثوديّة المُرسَّبة كهروكيميائيّاً

*د. حسان حامد **د. باسم عمار**

(الإيداع: 25 كانون الأول 2020 ، القبول: 10 آذار 2021)

الملخّص:

تساعد طرائق تصميم التّجارب في تحليل البيانات بطريقة فعّالةٍ وبعددٍ أقل من التّجارب. اعتمد البحث طريقة جينيتشي تاغوتشي (G, Taguchi) لدراسة ترسيب مجموعة من الطّبقات الثّنائيّة (Zn–Ni)، بتأثير أربع عوامل (الزّمن **P**، درجة الحرارة **T**، كثافة تيّار التّرسيب **I**، تركيز أملاح كلوريد النّيكل **N**) ودراسة التّغيُّرات في سماكة الطّبقة، ومتانة التّماسك بين الطّبقة والمعدن الأساس، ومقاومة التّآكل الكهروكيميائي متمثّلاً بمعدّل التّآكل السّنوي. وذلك باستخدام المصفوفة المتعامدة ($2^1 \times 3^3$) OA: L_{18} وبتحليل الرّتبة (Rank) ونسبة الإشارة إلى الضّجيج (SNR) في بيئةِ (Minitab–18). دلّت النّتائج أنّ الزّيادة المفرطة في السّماكة تقلّل من متانة التّماسك ومقاومة التّآكل، كما أمكن بلوغ معدّلات تآكل متدنّية ومتانة تماسك جيدة عند قيم محدّدة لعوامل التّرسيب، وانتهت الدّراسة إلى تحديد سطح الاستجابة للسّماكة مع متانة التّماسك ومعدّل التّآكل السّنوي.

الكلمات المفتاحيّة: الطبقة الثنائيّة (زنك–نيكل)، المصفوفة المتعامدة، نسبة الإشارة إلى الضّجيج، منهجيّة سطح الاستجابة، متانة التّماسك، معدّل التآكل الكهروكيميائي.

* **دكتور مهندس– أستاذ مساعد** – كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية– جامعة البعث.

** **دكتور مهندس**– قسم القياسات وضبط الجودة – المعهد التقاني للهندسة الميكانيكية والكهربائية – جامعة دمشق.

Balancing the Engineering and Functional Properties (Thickness, Cohesion, and Corrosion Rate) of the Electrochemically Deposited Cathodic Protection Layer

* Dr. Hassan HAMED **Dr. Basem AMMAR

(Received: 25 November 2021 , Accepted: 10 March 2021)

Abstract:

Design of experiment (DOE) help in analyzing data in an efficient manner with fewer trials. The research adopted the method of Genichi Taguchi (G, Taguchi) to study the deposition of a group of binary layers (Zn–Ni), with the influence of four factors (time **P**, temperature **T**, corrosion current density **I**, concentration of nickel chloride salts **N**) The study of the changes in layer thickness, and the cohesion strength between the layer and the substrate, and the resistance to electrochemical corrosion is represented by the annual rate of corrosion (CR). By using the orthogonal array OA: L18 (2^1 x 3^3) and by analyzing the rank and the Signal to Noise Ratio (SNR) in the (Minitab-18). The results indicated that the excessive increase in thickness had a decrease of the cohesion strength and the corrosion resistance, as it was possible to achieve low corrosion rates and good cohesion strength at specific values of the deposition factors, and the study ended with determining the response surface of thickness with the cohesion strength and the corrosion rate.

Key words: (Zn–Ni) Binary layer، Orthogonal Array (OA), Signal to Noise Ratio (SNR), Pull-off Adhesion (Cohesion), Response Surface Methodology (RSM), Electrochemical Corrosion Rate (ECR).

*Dr: Assistant Professor, Department of Metals Engineering, Mechanical and Electrical Engineering Faculty, AL-BAATH University.

**Dr: Department of Metrology and Quality Control, Technical Institute of Mechanical and Electrical Engineering, Damascus University.

مقدّمة:

بَدأت المحاولات الجادَّة لعمليّات الطّلاء الكهروكيميائي كواحدةٍ من أهمّ تقنيّات هندسة السّطوح مطلع الثُّلث الثّاني من القرن الماضي، وهو فنٌّ حديث ارتبط ظهوره بتأسيس فَرع الكيمياء الكهربائية القائم على تحليل النَّتائج الفيزياكهربائيّة للتَّفاعلات الكيميائيّة. تتمّ عمليّات الطّلاء بترسيب طبقةٍ (أو عدّة طبقات) معدنيّةٍ أو عضويّة بغرض تأمين الحماية من التآكل أو تحسين المظهر أو تقليل مُعامل الاحتكاك أو تحسين الموصليّة الكهربائيّة والحراريّة أو تحضير السّطح المعدني لتنفيذ عمليّات معالجةٍ لاحقة أو إعادة بناء السّطح المهترئ والمتآكل نتيجةَ الخدمة.

يمكن بهذه العمليّات طلاء المواد المعدنيّة أو العضويّةٍ أو غير العضويّة (السيراميكيّة)، كطلاء المواد البلاستيكيّة بطبقةٍ معدنيّةٍ لإضفاء المظهر المعدني، أو طلاء العدسات الزّجاجية بطبقاتٍ مضادّةٍ للانعكاس، إلى جانب استعمال الطّلاء في صناعة الالكترونيّات لتغطية رقائق أنصاف النّواقل (Semiconductor Chips) ولوحات الدّارات المطبوعة (Printed Circuit Boards). وفي جميع الحالات، يجبُ أن يكونَ سطحُ الركيزةِ مُعدَّاً ونظيفاً لضمانِ التصاقِ وتماسك طبقةِ الطّلاء به. [1,2]

كما يمكن تصنيف تقنيات الطّلاء بالآتي:

1. **الطّلاء بالتّرسيب في المحاليل Deposition in the Solution.**
2. الطّلاء بالانتشار والتّطعيم الأيوني Diffusion and Ion Implantation.
3. الطّلاء التّحويلي Conversion Coating.
4. الطّلاء بترسيب البخار Vapor Deposition Coating.
5. الطّلاء العضوي Organic Coating.
6. الطّلاء السّيراميكي Ceramic Coating.

يختصّ الصّنف الأوّل (التّرسيب في المحاليل) بالعمليّات التي تجري في المحاليل الكهرليتيّة، أو المعادن المصهورة، أو أيّ وسطٍ سائلٍ يكون مصدراً لأيونات العناصر المعدنيّة المُشكِّلة لطبقة الطّلاء. ويضمّ هذا الصّنف كلّاً من التّقانات الآتية:

1. الطّلاء الكهروكيميائي Electroplating.
2. الطّلاء اللاكهربائي Electroless Plating.
3. التَّشكيل الكهروكيميائي Electroforming.
4. الغَمر الحارّ Hot Dipping. [3]

تتميّزُ تقانة الطّلاء الكهروكيميائي بكونها تقانة 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. تعتمدُ هذه التقانة مبدأ التّرسيبِ المِهبطيّ (الكاثوديّ) لطبقةٍ معدنيّةٍ رقيقةٍ على مادّة أخرى (معدنيّة أو غير معدنيّة)، تحتَ تأثير تيّارٍ كهربائيٍّ مُستَمرٍّ أو نبضيّ في محلولٍ كهرليتيّ. وتَحدُثُ 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. [4]

وتَخضعُ هذه العمليّة، كغَيرها من عمليّات التَّحليل الكهربائي (Electrolysis)، إلى قوانين فاراداي (Michael Faraday– 1883). ونتيجةً لتكثّفِ خطوطِ الحقلِ الكهربائي على المهبط (الكاثود) عندَ الحوافِ والنتوءاتِ والزّوايا. فمن الصّعبِ إجراء الطّلاء دون حدوث تراكمٍ موضعي للأيونات المترسّبة، ممّا يؤدّي إلى تشكيل طبقاتٍ متفاوتة السّماكة. ومن جهةٍ أخرى فإن

نجاح عمليّة الطّلاء يقتضي ترسيب طبقة مستمرّةٍ متجانسة السّماكةٍ ما أمكن وشديدة التّماسك مع المعدن الأساس مع الأخذ بالحسبان تحسين (أو الحفاظ على) الخصائص الوظيفيّة كمقاومة التّآكل. تتميّزُ سبائك طبقات الطّلاء المشكَّلة من الزّنك (Zn) مع عناصر المجموعة الثالثة في الجدول الدَّوري للعناصر الكيميائيَّة (Group VIIIB)، بمقاومة التّآكل، وعلى وجه التَّحديد فإنَّ ما تُبديه الطَّبقةُ الثُّنائِيَّةُ (Zinc–Nickel Binary Layer) من الخصائص الميكانيكيَّة الجيّدة كاللدونة وقابليّة اللحام ومقاومة التَّآكُل المتميّزة التي تفوق مقاومة تآكل الزّنك النّقي بأكثر من ستّة أضعاف تجعَلها طبقة حمايةٍ استثنائِيَّة. [5]

وقد أُنجزت خلال العقود الأربعة الماضية العديد من الأبحاث والدّراسات حول طبقة الطّلاء (Zn–Ni) في أدبيّات هندسة السّطوح ومقاومة التّآكل، في حين لم تَحظَ هذه التّقنيّة (Electroplating) باهتمام الباحثين في دراسة استجابة الخصائص الميكانيكيّة والهندسيّة والوظيفيّة لمتغيّرات عمليّة التّرسيب باعتماد طرائق تصميم التّجارب (DOE). ومن جهةٍ أخرى فإنّ لبعض التّطبيقات الهندسيّة متطلّبات محدّدة، ففي مجال صناعة السّيّارات يُطلب أن تكون سماكة طبقة الطّلاء في المُثبّتات (Fasteners) بحدود (10–12 µm)، كما يُطلب أن تكون سماكة طبقة الطّلاء التي تعلو طبقة الفوسفات بغرض الوقاية الأساسيّة من التّآكل في هيكل السّيّارة (E–Coat: 17–25 µm). [6,7]

ومن المعروف في الأدبيّات أنّ بارامترات عمليّة الطّلاء (الزّمن وكثافة تيّار الترسيب ودرجة الحرارة وغيرها) تُؤثّر في خصائص الطّبقة (السماكة والتّماسك ومقاومة التّآكل وغيرها)، إلّا أنّ الإشكاليّة تكمن في تحديد المستويات المناسبة لبارامترات العمليّة للحصول على أعلى تماسك وأقلّ معدّل تآكل ممكنَين لسماكاتٍ مفروضة. يهدف البحث إلى تحديد سطح الاستجابة (RSM) لسماكة وتماسك ومقاومة تآكل الطبقة الثّنائيّة (Zn–Ni) تبعاً لشروط التّرسيب (تركيز أملاح كلوريد النّيكل N وكثافة تيّار التّرسيب I ودرجة الحرارة T وزمن العمليّة P) باعتماد المصفوفة المتعامدة ($3^3 \times 2^1$:OA,L18) ونسبة الإشارة إلى الضّجيج (SNR) بالتّصميم بطريقة تاغوتشي (DTM).

1. مصطلحات البحث:

DOE: Design of Experiment تصميم التّجارب

DTM: Design of Taguchi Method التصميم بطريقة تاغوتشي

SNR: Signal to Noise Ratio نسبة الإشارة إلى الضّجيج

LTB: Larger the Better الأكبر هو الأفضل

STB: Smaller the Better الأصغر هو الأفضل

OA: Orthogonal Array المصفوفة المتعامدة

RSM: Response Surface Methodology منهجية سطح الاستجابة

Pull–off: Pull–off Adhesion test اختبار التّماسك بالنّزع

PPT: Potentiodynamic Polarization Test اختبار الاستقطاب الدّيناميكي للكمون

CR: Corrosion Rate معدّل التّآكل

P: Period زمن عمليّة التّرسيب

T: Temperature درجة حرارة المحلول الكهرليتي

I: Corrosion Current Density كثافة تيّار التّرسيب

N: Concertation of Nickel Chloride salt تركيز أملاح كلوريد النّيكل

2. أساسيّات التّصميم والتّحليل في نهج تاغوتشي:

1.2. المصفوفة المتعامدة (OA):

قام الدّكتور جينيتشي تاغوتشي (G. Taguchi) بتطوير المصفوفات المُتعامدة التي ابتكرها الإحصائي فيشر (Fisher) في بداية التّسعينات لتكون هذه المصفوفات متعامدة ومتوازنة (OA: Orthogonal Array) أي متعادلة في دراسة كل مستوى من مستويات البارامترات (يجب عدم إلغاء أي مستوى كما يجب تساوي عدد مرّات دراسة المستوى المُختار مع كلّ بارامتر) ومن ثمار هذه المصفوفات تخفيض عدد التّجارب دون التّأثير على دقّة النتائج. واعتَمدَ تاغوتشي في ترميز مصفوفة التّجارب الحرف (L) متبوعاً برقم يدلّ على عدد التّجارب (Run) المطلوب تنفيذها، فمصفوفة التّجارب **OA: L18 (2^1 × 3^3)** تعني أنّ للمصفوفة المتعامدة 18 سطراً بعدد التّجارب المطلوب تنفيذها، وتحتوي المصفوفة على أربع أعمدة دالّة على عدد المتغيّرات المدروسة وهي: بارامتر واحد فقط بمستويين 2^1، وثلاث بارامترات لكل منها ثلاث مستويات 3^3.

2.2. تحليل الرّتبة (Rank):

يَعتَمدُ تحليل تاغوتشي على مفهوم الرّتبة، في تصنيف المُتغيّرات (العَوامِل) حسب أَهمّيَّتها تنازليّاً، أي أنّ العامل ذو الرّتبة الأولى (1) هو العامل الأكثر أهمّيةً وتأثيراً في الاستجابة. وتَتَحدّد رتبة كلّ عامل في المصفوفة اعتماداً على قيمة (Delta) المُمَثّلة للفرق بين متوسّطات الاستجابة عِندَ أعلى وأدنى مستوى لكلّ عامِل. [8]

3.2. تَحليل نِسبةِ الإشارة إلى الضّجيج (SNR):

بعدَ حساب نِسَبِ الإشارة إلى الضَّجيج، يمكن تحديد المُستويات المُثلى للبارامترات لبلوغ أفضل استجابة (أكبر تماسُك، وأقل مُعدَّل تآكل) وذلك باعتماد المستويات ذاتِ أعلى نسبة إشارة إلى الضَّجيج لكل عامل.

ويَتَعلَّق حساب النِّسبة (SNR) بطبيعة الخاصّية المدروسة وحدود الاستجابة المرغوبة، وتأخذ عدّة صِيغ تتبع لطبيعة الهدف ومن هذه الصّيغ:

أن تكون الاستجابة المرغوبة أصغر ما يمكن المعادلة (1): [9–11]

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

أو أن تكون المرغوبة أكبر ما يمكن المعادلة (2):

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

y_i:القيمة المُقاسة (الاستجابة المدروسة)، n: عدد الأسطر في المصفوفة المتعامدة

3. تماسك طبقات الطّلاء ومعدّلات تآكلها:

1.3. اختبار التّماسك:

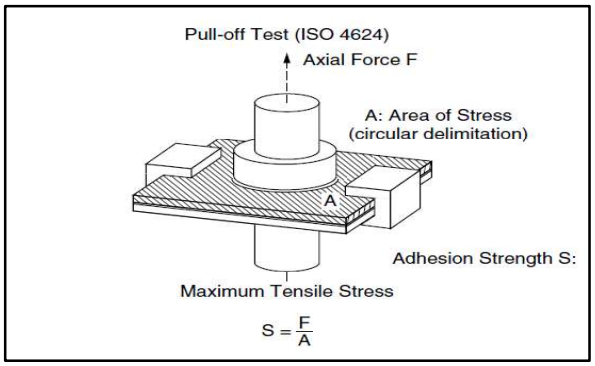
تُعَدُّ عَمليَّةُ تقييم التصاق طبقاتِ الطّلاءِ وتَمَاسُكِها أَمراً صَعباً نِسبيّاً، وتُستَخدَمُ في عمليّاتِ التَّقييم مجموعةٌ واسِعَةٌ من طرائقِ الاختبار، تَنوفُ على (300) طريقة مِن بينها اختبارات القساوَة. [12–13]

وتَتَمايَزُ هذه الطَّرائِق بينَ المُتَدَنِّيَةِ التَّكاليفِ والباهِظة، وبينَ الكَمِّيَّةِ والنَّوعِيَّة، وبينَ البَسيطَةِ والدَّقيقةِ المُعَقَّدة، وغيرِها.

وفيما يخصُّ طبقات الطّلاء المعدنيّ، يمكن تصنيف اختبارات التَّماسُك في ثلاثِ مجموعاتٍ؛ تَتبَعُ طبيعةَ الاستجابة، مُتمثّلةً بواحدة قياس متغيّر الخرج المُعَبِّرِ عن مؤشِّر تقييم التَّماسك:

1. طريقة القوّة (Force method):
2. طريقة الطّاقة (Energy method):
3. طريقة الإجهاد (Stress method):

ففي طريقة الإجهاد تكون القُوّة المؤثّرة في واحدة السُطوح، وواحدتها (N/m^2) هي الكمّيّة المقاسة فعلاً، ومثالها اختبار النّزع (Pull–off Adhesion). التي يتم تطبيقاها وفقاً للمواصفة (ISO 4624) والمبيَّنة في الشَّكل (1). [14–16]



الشَّكل رقم (1): مبدأ اختبار التّماسك بالنّزع

عرضَ (Y.F. Jiang, et–all) نتائج بحثهم حول ترسيب طبقة (Zn–Ni) في حمَّامٍ كبريتيّ، بطريقة التّرسيب النَّبضي (Pulse Potential). بيَّنت النّتائجُ تأثير كثافة التّيّار وتردُّد النّبضات وزمن العمليَّة. في سماكة الطّبقة وتماسكها وقساوتها الميكرويَّة ومقاومتها للتّآكُل، وبلغت قيمةُ تماسُك الطّبقات (Bonding Strength = 14.8 MPa)، باستخدام لاصقٍ متانته (60 MPa). [17]

2.3. اختبار التّآكل بالاستقطاب الدّيناميكي للكمون (PP):

تَعتَمِدُ معظم التجارب الكهروكيميائية الحديثة مبدأ التَّحكم بقيمة جهد القطب المغمور في محلول الكهرليت أثناء قياس التيار الناتج عن العملية الكهروكيميائية. ويتطلّب إجراء أي تجربة كهروكيميائية توفر ثلاثة أقطاب، القطب الأول هو قطب التشغيل الذي يجب أن يحافظ على جهد ثابت خلال العملية الكهروكيميائية، كما يجب أن يؤمن سهولة في هجرة الالكترونات من وإلى الكهرليت. القطب الثاني هو القطب المُساعِد الذي يجب أن يحقق حالة توازن إلكتروني عند تعرض قطب التشغيل لخسارة أو كسب في الالكترونات أثناء سير العملية. والقطب الثالث يدعى بالقطب المَرجِع والذي يكون موجِباً بالنسبة للقطبين السابقين، ويقوم بدور 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 على قطب التشغيل. تشكّل الأقطاب المذكورة نظاماً حديثاً يدعى نظام الأقطاب الثلاثة والمبيَّن في خليّة الاختبار المبيّنة في الشَّكل (1)، والمتّصلة مع جهاز تحديد سرعة التّآكل الالكتروني الذي يعتمد طريقة تقييم التّآكل الكهروكيميائية وذلك برسم منحنيات تافل (Tafel Curves) وتحديد كثافة تيّار التّآكل ثم حساب معدّل التّآكل (CR) بواحدة [µm/year].

4. الأدوات والتجهيزات:

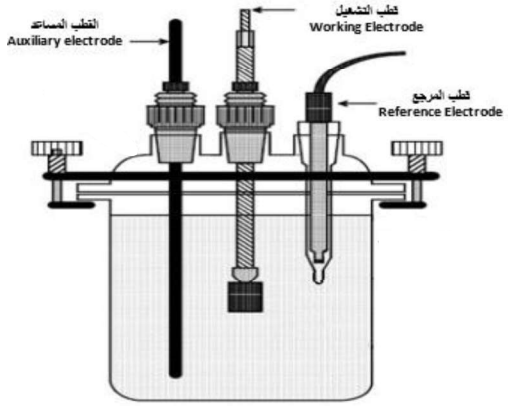
1.4. قياس سماكة الطّبقة:

استُخدِمَ جهاز قياسِ ثَخانَةِ طبقاتِ الطّلاء بالأمواج الكهرطيسيّة (Mini Test 2100) كما أجريت عمليّة المعايرة قبل البدء بقراءة قيم السّماكة. وتمّت المعايرة باستخدام العيّنة العياريّة (القياسيّة) المُرفَقة مع الجِهاز، وذلك بَعد اختيار المِجَسّ (الحسَّاس) المخَصَّص للطَّبقات المعدنيَّة (Metallic Coating Probe).

2.4. اختبار الاستقطاب الدّيناميكي للكمون:

استُخدِمَ جهاز اختبار التآكل الكهروكيميائي ثلاثي المساري بالاستقطاب الديناميكي للكُمون (Potentiodynamic Polarization) لتحديد معدّلات التّآكل الكهروكيميائي في طبقات الطّلاء بِمُعدَّل مسحٍ للكمون (5 mV/S) لسطحٍ مساحته (1 Cm^2) من العيّنة المُختبرة في (0.01 [M] H_2SO_4).

- المَسرى المساعد (**AE**: Auxiliary Electrode): مَسرى الفضّة (Ag/AgCl).
- المَسرى المَرجعي (**RE**: Reference Electrode): مَسرى البلاتين (Pt).
- مَسرى التَّشغيل (**WE**: Working Electrode): طبقة الطّلاء (Zn–Ni) لكل عيّنة من العيّنات المَطليّة.



الشَّكل رقم (2): خلية اختبار الاستقطاب الديناميكي للكمون

3.4. اختبار متانة التّماسك بالنّزع:

اعتُمِدَت المواصَفة (ISO: 4624) في اختبار التَّماسُك، لتَحديدِ قيمَةِ الإجهاد اللازِم لانفصالِ طَبَقةِ الطِّلاء؛ التي يَجري تَثبيتُها مع قِطعَةٍ مِنَ الفولاذ تُدعى بالنَّازِع (Dolly)، ولِهذا الأخير؛ تَصاميمُ مُتَنوّعة وأقطارٌ مُختَلِفة. وقد نَصَّت المواصَفةُ على ضرورةِ استِخدامِ لاصِقٍ مُناسِبٍ مِن مُركّباتِ الإيبوكسي المُضاعَف، واستُخدِمَ في هذه الدّراسة لاصقٌ من مركّبات الإيبوكسي (MEGABOND– 2 Epoxy Component – Germany) متانته تحت تأثير أحمال الشَّد (30 MPa). ومِن التَّصاميم المُتاحَةِ لنازِع العَيّنات (Dolly)؛ التَّصميم أسطواني المَقطع (3.14 cm^2) أي بِقُطر (2 cm). [18]

5. مناقشة النتائج:

جرى تصميم العوامل وتوزيع المستويات في المصفوفة المتعامدة (L_{18}, $2^1 \times 3^3$) في بيئة (Minitab–18).

يبيّن الجدول (1) توزيع المستويات مع نتائج اختبارات:

السّماكة Thickness ومتانة التّماسك Cohesion ومعدّل التّآكل الكهروكيميائي CR.

كما يبيّن الجدول (1) مجال نتائج اختبارات السماكة والتماسك والتّآكل.

الجدول رقم (1): توزيع المستويات في بيئة (Minitab-18) مع نتائج اختبارات السّماكة ومتانة التّماسك ومعدّل التّآكل

مستويات العوامل Levels of the parameters				الاستجابات Responses		
N	I	T	P	micro Thickness	Cohesion	CR
[g/l]	[A/dm^2]	[C^o]	[min]	[µm]	[Mpa]	[µm/y]
20	2	25	10	22.6	24.58	47
20	2	35	20	20.6	13.9	34
20	2	45	30	21.9	14.53	29
20	3	25	10	20.7	22.9	26
20	3	35	20	36.2	17.62	18
20	3	45	30	23.8	12.5	19
20	4	25	20	28.3	17.6	25
20	4	35	30	47.8	15.94	22
20	4	45	10	16.6	18.98	9
30	2	25	30	20.5	12.34	43
30	2	35	10	12.2	21.14	24
30	2	45	20	16.5	11.5	23
30	3	25	20	20.3	17.3	53
30	3	35	30	22.9	14.3	32
30	3	45	10	14.1	17.4	14
30	4	25	30	33.3	12.15	22
30	4	35	10	18.7	16.13	15
30	4	45	20	22.2	16.88	20

CR: معدّل التّآكل **Cohesion:** متانة التّماسك **Micro Thickness:** السّماكة الميكرويّة لطبقة الطّلاء

N: تركيز أملاح كلوريد النّيكل **I:** كثافة تيّار التّرسيب **T:** درجة الحرارة **P:** زمن عمليّة التّرسيب

تراوحت السّماكات الميكرويّة ضمن المجال (12.2 – 47.8 µm).

وتراوحت متانة التّماسك ضمن المجال (11.5 – 24.58 MPa).

وتراوحت معدّلات التّآكل السّنوي ضمن المجال (9 – 53 µm/y).

تعرض الجداول (2) و(3) و(4) نتائج تحليل الرّتبة للسّماكة ومتانة التّماسك ومعدّل التّآكل بالتّتالي.

الجدول رقم (2): نتائج تحليل الرّتبة للسماكة بدلالة متغيّرات العمليّة (N, I, T, P)

Level	N	I	T	P
1	28.02	25.41	27.55	24.66
2	25.72	26.89	27.57	27.32
3		28.31	25.50	28.63
Delta	2.31	2.89	2.07	3.98
Rank	**3**	**2**	**4**	**1**

الجدول رقم (3): نتائج تحليل الرّتبة للتّماسك بدلالة متغيّرات العمليّة (N, I, T, P)

Level	N	I	T	P
1	24.72	23.91	24.70	26.01
2	23.62	24.46	24.27	23.87
3		24.15	23.55	22.64
Delta	1.10	0.55	1.15	3.36
Rank	**3**	**4**	**2**	**1**

الجدول رقم (4): نتائج تحليل الرّتبة لمعدّل التّآكل بدلالة متغيّرات العمليّة (N, I, T, P)

Level	N	I	T	P
1	−27.35	−30.14	−30.62	−25.81
2	−27.93	−27.75	−27.30	−28.57
3		−25.05	−25.01	−28.55
Delta	0.58	5.09	5.60	2.76
Rank	**4**	**2**	**1**	**3**

كما يُظهر الشّكل (3) نتائج تحليل نسبة الإشارة إلى الضجيج للاستجابات الثلاث المذكورة.

تُبيّن نتائج تحليل الرّتبة (Rank) في الجدول (2) ترتيب قوّة تأثير العوامل في السّماكة كما يلي (بدءاً بالعامل الأقوى تأثيراً): الزّمن (P) ثمّ كثافة تيّار التّرسيب (I) ثم تركيز أملاح كلوريد النّيكل (N) وأخيراً درجة الحرارة (T).

يمكن تفسير قوّة تأثير الزّمن وكثافة تيّار التّرسيب على زيادة السّماكة، بأنَّ زيادَةَ كل من الزّمن وكثافة تيّارِ التَّرسيب يَقتَضي بالضَّرورة زِيادَةَ كَمّيّة الأيوناتِ المُرجَعةِ على الكاثود في وحدة الزّمن وبالتّالي زيادة الثَّخانة. في حين يكاد يكون تأثير تركيز

أملاح النّيكل مهملاً لكون هذه الطّبقة تنتمي إلى أنواع طبقات التّرسيب المشترك الشّاذّ والذي يتّسم بكون معدّل ترسيب المعدن الأقل نبلاً (Zn) أعلى من معدّل ترسيب المعدن الأنبل (Ni) وتتوافق هذه النتيجة مع نتائج Z.FENG, et–all. [19]

وتُبيّن نتائج تحليل الرّتبة (Rank) في الجدول (3) ترتيب قوّة تأثير العوامل في متانة التّماسك كما يلي:

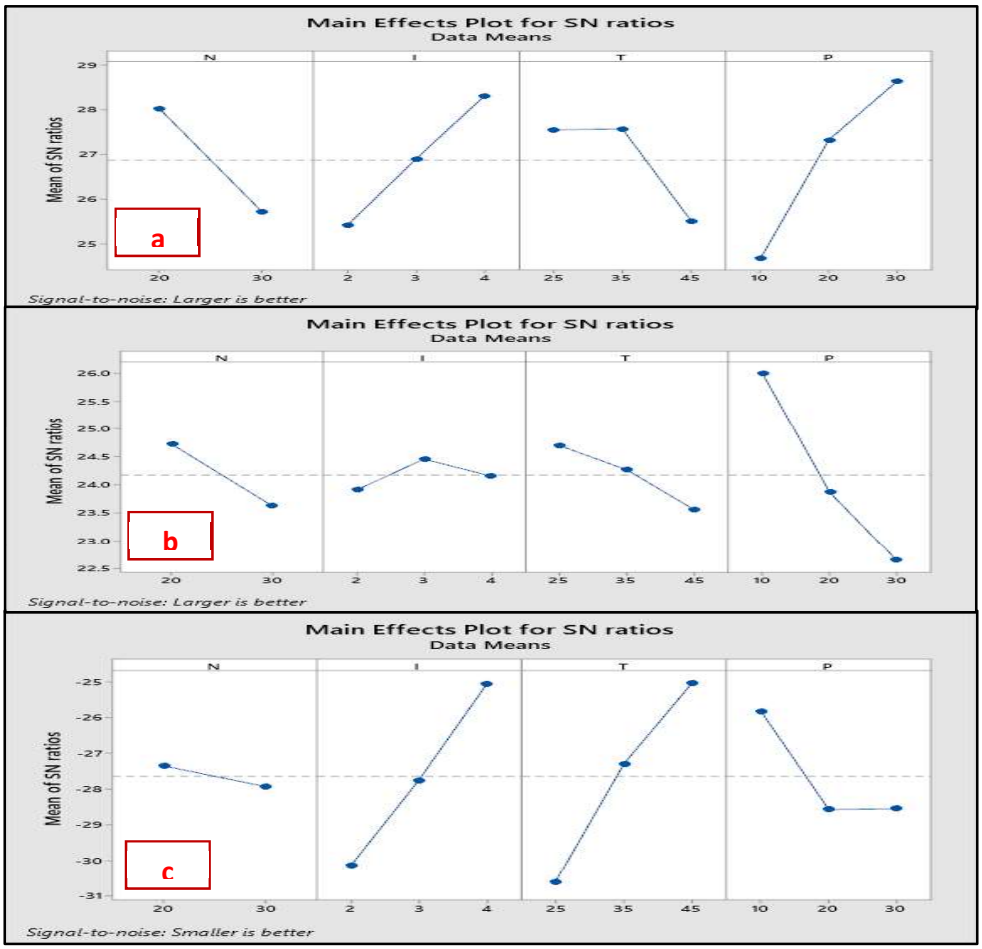
الزّمن (P) ثمّ درجة حرارة المحلول الكهرليتي (T) ثمّ تركيز أملاح كلوريد النّيكل (N) وأخيراً كثافة تيّار التّرسيب (I).

كما تُبيّن نتائج تحليل الرّتبة (Rank) في الجدول (4) ترتيب قوّة تأثير العوامل في معدّل التّآكل كما يلي:

درجة حرارة المحلول الكهرليتي (T) ثمّ كثافة تيّار التّرسيب (I) ثمّ الزّمن (P) وأخيراً تركيز أملاح كلوريد النّيكل (N).

يبيّن مُخَطَّطِ نسبة الإشارة إلى الضّجيج أنّ زيادة درجة الحرارة تزيد من الاستِجابة (SNR) أي تخفّض معدّل التّآكل ما يَعني زيادة مُقاومة التّآكل، وقد أثبت (Mortaga M.) لدى ترسيب طبقات (Zn–Ni) أنَّ كثافة تَيَّار التّآكل تتناسبُ عكساً مع درجة حرارة التّرسيب، حيثُ انخَفَضت كثافة تيّار التّرسيب مِن ($16.4\ mA/Cm^2$) إلى ($2\ mA/Cm^2$) عند زيادة درجة الحرارة من ($25 - 50\ ^oC$).[20–22]

يمكن تأويل الانخفاض في معدّل التّآكل (زيادة مقاومة التّآكل) والمُشار إليها بزيادة نسبة الإشارة إلى الضّجيج (SNR) مع زيادة درجة حرارة المحلول إلى تزايد كل من طاقة تنشيطه وحركيّة الشّوارد فيه، ما يعكسُ زيادةً في كمّية الشّوارد المُترسّبة على الكاثود، أي زيادة شوارد الزّنك المضحّي وزيادة شوارد النّيكل الذي يعزّز مقاومة تآكل الطّبقة.



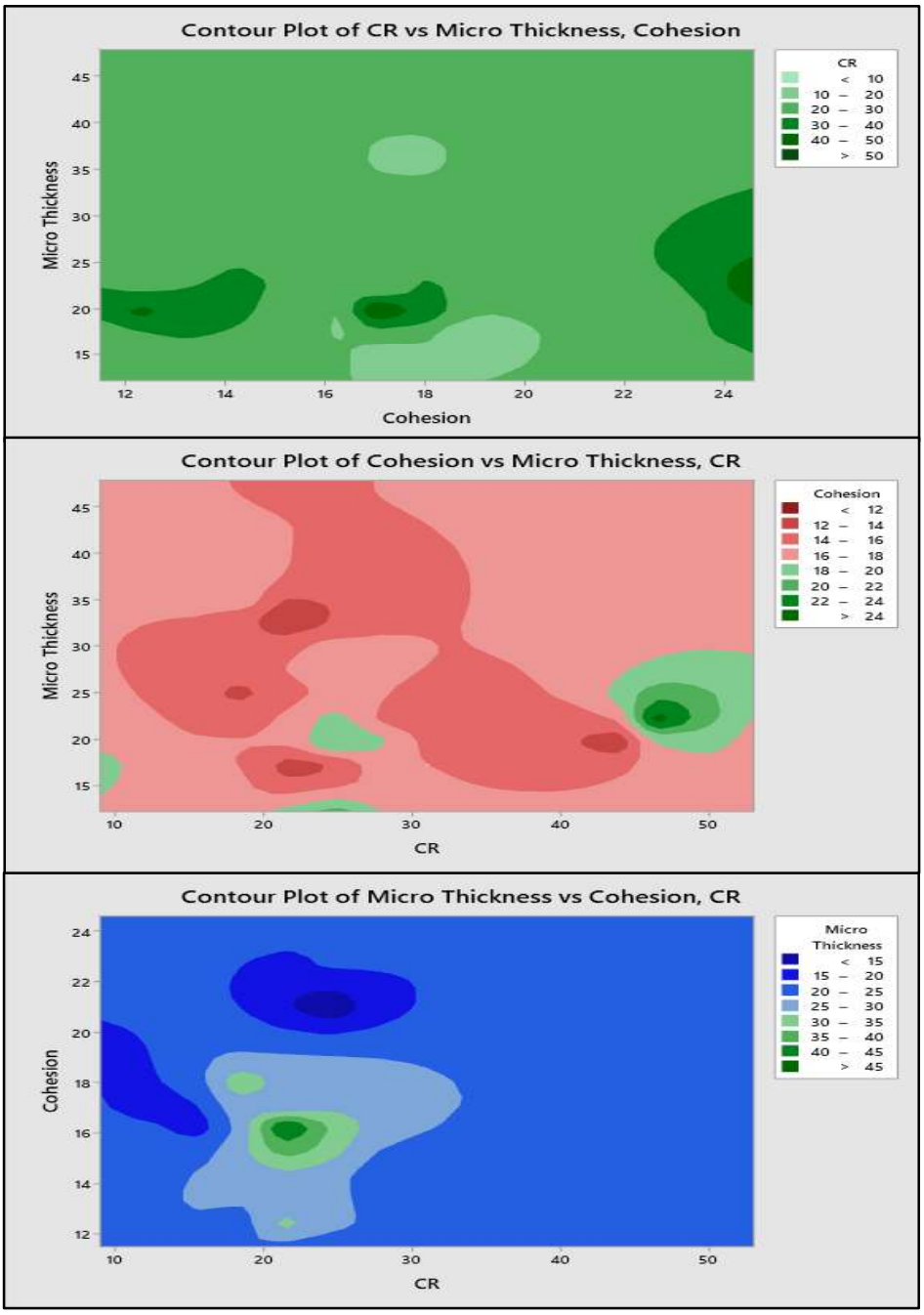
الشّكل رقم (3): نتائج تحليل نسبة الإشارة إلى الضّجيج (SNR)

للسماكة على قاعدة الأكبر هو الأفضل

لمتانة التّماسك على قاعدة الأكبر هو الأفضل

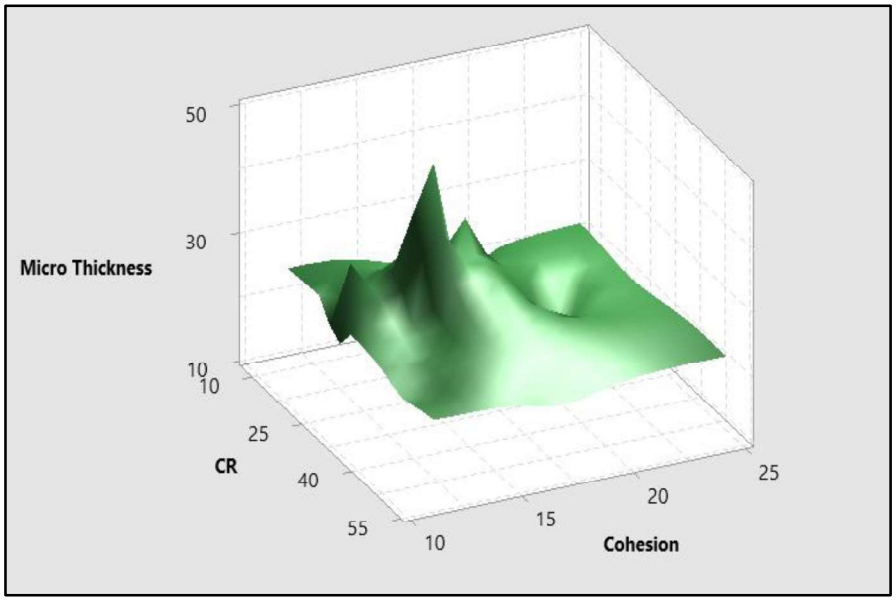
لمعدّل التّآكل على قاعدة الأصغر هو الأفضل

تبيّن خطوط الكونتور (Contour plots) المعروضة في الشّكل (4) قيم الاستجابات الثلاث بالتّبادل.



الشّكل رقم (4): خطوط الكونتور (Contour plots) للاستجابات الثلاث بالتّبادل (استجابة بدلالة استجابتين)

كما جرى تحديد سطح الاستجابة (RSM) لكل من السماكة الميكرويّة لطبقات الطّلاء ومتانة التّماسك ومعدّل التّآكل بدلالة عوامل التّرسيب في بيئة (Minitab–18) والمُبيّن في الشّكل (5).



الشّكل رقم (5): سطح الاستجابة (RSM) للسّماكة الميكرويّة ومتانة التّماسك ومعدّل التّآكل

يُظهرُ سطح الاستجابة مع خطوط الكونتور قمم سماكة حدّيّة شديدة الارتفاع عند قيم منخفضة نسبيّاً لمتانة التّماسك ومعدّل التّآكل، في حين تنخفض وتتقارب نسبيّاً أيضاً قيم سماكة الطّبقات المترسّبة عند القيم المتطرّفة لمعدّل التّآكل ولجميع قيم متانة التّماسك. وبعبارةٍ أخرى يمكن الحصول على قيمٍ عظمى لسماكة طبقات الطّلاء وبقيمٍ متوسّطة لكل من متانة التّماسك ومقاومة التّآكل، وبالتّالي يمكن اختيار مجال السّماكة المطلوب مع مراعاة قيم متانة التّماسك ومقاومة التّآكل عن طريق تعديل بارامترات التّرسيب التي يمكن اختيارها وتحديدها من خلال تحليل الانحدار المتعدّد (MRA) في بيئة (Minitab). وبإجراء تحليل الانحدار المتعدّد أمكن تحديد النّماذج الرّياضيّة لمعادلة التّنبؤ بسماكة طبقة الطّلاء بدلالة بارامترات عمليّة التّرسيب:

$$\textbf{Micro Thickness} = 25.95 + 18.25\,\mathbf{N} - 6.283\,\mathbf{I} - 13.94\,\mathbf{T} - 2.312\,\mathbf{P} - 12.16\,\mathbf{I^2} + 0.3988\,\mathbf{T^2} - 0.04275\,\mathbf{P^2} - 7.176\,\mathbf{N.I} - 0.5525\,\mathbf{N.T} + 0.0935\,\mathbf{N.P} + 7.318\,\mathbf{I.T} + 1.132\,\mathbf{I.P} - 0.0495\,\mathbf{T.P} + 0.4542\,\mathbf{N.I^2} + 0.133\,\mathbf{N.I.T} + 0.0011\,\mathbf{N.T^2} - 0.156\,\mathbf{I.T^2} \quad \textbf{[µm]}$$

6. الخلاصة:

تمّ دراسة تأثير عوامل ترسيب الطبقة (Zn–Ni)، على تغيّر سماكة ومتانة التّماسك ومقاومة التّآكل الكهروكيميائي بدلالة معدّله السّنوي باعتماد إحدى طرائق تصميم التّجارب وباستخدام المصفوفة المتعامدة (L_{18}) مع تحليل نسبة الإشارة إلى الضّجيج في نهج تاغوتشي (G. Taguchi) وانتهى البحث إلى:

1. يمكن ترتيب أولويّة ودرجة أهمّيّة بارامترات التّرسيب على كل من سماكة طبقة الطّلاء ومتانة تماسكها ومعدّل تآكلها كما يلي (بدءاً بالأكثر تأثيراً من اليسار):

For Thickness: P I N T

For Cohesion : P T N I

For CR: T I P N

2. تبيّن أنّ تركيز أملاح كلوريد النّيكل له التأثير الأضعف على سماكة الطبقة وتماسكها ومقاومتها للتّآكل (المرتبة الرّابعة بالنّسبة لمقاومة التّآكل والمرتبة الثّالثة بالنّسبة للسّماكة ومتانة التّماسك).

3. أمكن بلوغ معدّلات تآكل منخفضة ومتانة تماسك عالية وسماكات متباينة عند شروط ترسيب محدّدة لكل منها كما يلي:

تراوحت السّماكات ضمن المجال (12.2 – 47.8 µm)

أعلى متانة تماسك 24.58 MPa

أقل معدّل تآكل 9 µm/y

4. يمكن بلوغ قيم كبيرة للسماكة ولكن على حساب متانة التّماسك ومقاومة التّآكل.

5. يمكن استقراء قيم سماكة طبقة الطّلاء بدلالة بارامترات التّرسيب باستخدام معادلة التّنبؤ الخاصّة بالسّماكة.

7. التّوصيات:

جرى دراسة تأثير بارامترات التّرسيب على متانة تماسك الطبقة (Zn–Ni) بطريقة (Pull–off Adhesion) ويُقترح دراسة متانة تماسك الطّبقة ضد الخدش (Scratch) أو التّقشّر (Peel–off Adhesion).

8. المراجع:

[1] KANIA.H; et al. 2020, Structural Aspects of Decreasing the Corrosion Resistance of Zinc Coating Obtained in Baths with Al, Ni, and Pb Additives, Materials, Vol 13, 385.

[2] FOTOVVATI.B; et all. 2019, On Coating Techniques for Surface Protection. Manufacturing and Materials Processing, Vol 3, 38.

[3] VAISHAKA.K, et–all. 2013, Magnetically induced electrodeposition of Zn–Ni alloy coatings and their corrosion behaviors. Magnetism and Magnetic Materials, 7.

[4] RAJAGOPALAN.K. 2012, Characterization of Electrodeposited Zn–Ni Alloy Coatings as a Replacement for Electrodeposited Zn And Cd Coatings, McGill, Canada, 242.

[5] CHRISTIAN. M. 2020, Recent Progress in Precision Machining and Surface Finishing of Tungsten Carbide Hard Composite Coatings. Coatings, 10, 31.

[6] MOUSAVI.R; et–all. 2019, Optimization of Ni–Mo/Al composite coating parameters using Taguchi method. Mater. RES. Vol 6. 16.

[7] AKAFUAH.A; et–all. 2016, Evolution of the Automotive Body Coating Process –A Review. Coatings. 6, 24.

[8] HUGHES.A; et–all. 2016, Active Protective Coatings, Materials Science, Germany. Vol 233, 429.

[9] BENAICHA.R; et–all. 2019, Electrochemical Nucleation and Growth of Zn–Ni Alloys from Chloride Citrate–based Electrolyte. Electroanalytical Chemistry, Vol 847, 11326.

[10] PETRU.M; et all. 2016, Microstructure and Corrosion Resistance of Electrodeposited Zn-Ni-P Thin Films, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 78, 185-192.

[11] M.MARQUES.M.A. 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.

[12] ASTM-B571-97. 2013, Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings, 4.

[13] ASTM-D4541-09. 2010, Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. 16.

[14] DIN-EN-ISO 4624. 2003, Paints, clasification of varnishes and plastics Pull-off test for adhesion. 15.

[15] EN-582:2011. 2011, Determination of tensile adhesive strength. 28.

[16] EDWARD.M.PETRIE. Handbook of adhesives and sialants.2000.

[17] JIANG.Y.F; et-all. 2004, Zn–Ni alloy coatings pulse-plated on magnesium alloy. Surface & Coatings Technology, 7. 1016.

[18] BENAICHA.R; et-all. 2019, Electrochemical Nucleation and Growth of Zn-Ni Alloys from Chloride Citrate-based Electrolyte. Electroanalytical Chemistry, Vol 847, 11326.

[19] FENG.Z; et-all. 2010, Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath. Surface & Coatings Technology, 10, doi:10.1016.

[20] ABOUKRISHA.M. 2005, Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. Applied Surface Science, 14. 1035–1048.

[21] RAHMANI.H, et-all. 2018, Zinc-Nikel alloy electrodeposition: characterization, properties, multilayers and composites. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 39, doi: 10.1134/s2070205118060187.

[22] REN.X .M, et-all. 2020, Electrodeposition of single γ-phase Zn-Ni alloy from deep eutectic solvents using metal oxides as precursors. Journal of Electrochemical Society, Vol 167 (13).