



الجمهورية العربية السورية
جامعة البعث – كلية العلوم
قسم الكيمياء

اصطناع ودراسة بعض الطلاءات اللاعضوية باستخدام تقنيات مختلفة وتحديد خصائصها البنيوية

دراسة علمية أعدت لنيل درجة الدكتوراه في الكيمياء اللاعضوية

إعداد الطالب :

عبدالله كمال الحسن

بإشراف

الأستاذ الدكتور : إبراهيم أسعد إسماعيل

الأستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث

ومشاركة

الأستاذ الدكتور : رفيع موسى جبره

الأستاذ في قسم الفيزياء التطبيقية - المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا - دمشق

الفصل الأول - المراجعة النظرية (Theoretical Section)

I- مقدمة نظرية:

تقسم الطلاءات اللاعضوية إلى طلاءات سيراميكية تتألف من مادة أوكسيدية أو عدة أكاسيد معالجة حرارياً عند درجات حرارة معينة، وطلاءات معدنية. ويعد الطلاء السيراميكي بشكل عام أكثر مقاومة من المعادن للأكسدة ، والتآكل ، والاهتراء . وتجعل الخصائص الحرارية والكهربائية الجيدة من الطلاءات السيراميكية طلاءات مثيرة للاهتمام بشكل خاص. وعلى العموم، يجري توضع طبقات السيراميك على المعادن لتحسين أدائها في الأوساط التي تتطلب التعامل مع درجات حرارة عالية، حيث ينبغي أن يوفر الطلاء المقاومة للتآكل والخدش في الصناعة الكيميائية أو خصائص العزل الجيدة . يوجد العديد من التقنيات التي تسمح بطلاء المعادن بطبقات من السيراميك، ومنها التوضع الفيزيائي للبخار (Physical vapour deposition PVD)، والتوضع الكيميائي للبخار (Chemical vapour deposition CVD)، القذف المهبطي المغنطوني الفعال (Plasma spraying)، والررش الحراري (thermal spraying) ، والوصول جل Sol-Gel [1] .

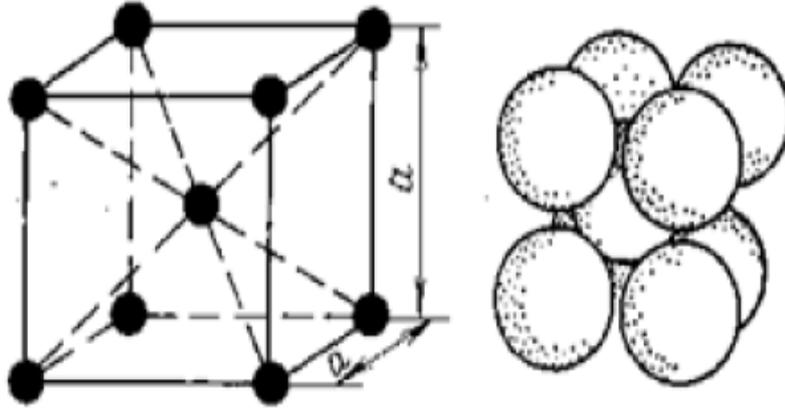
في هذا العمل، جرى توضع أغشية نانوية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح ركائز من الفولاذ السبائكي *S.S316L باستعمال الوصول جل (Sol-Gel) (التجربة رقم I)، وتوضع طلاءات نانوية مركبة من الجملة (TiO_2-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام التفكك الحراري لمعدن سترات الفضة (I) النشادرية لتحضير جسيمات الفضة النانوية، وتقنية (Sol-Gel) لتحضير أكسيدالتيتانيوم الرباعي (التجربة رقم II). تضمنت (التجربة رقم III) تحضير أغشية رقيقة من عناصر سبيكة الديورألومين وأكاسيدها على شرائح من الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام تقنية القذف المهبطي المغنطوني الفعال (Plasma spraying) . جرى اختيار الفولاذ السبائكي من الصنف S.S316L كركيزة لتوضع الأغشية والطلاءات المذكورة أعلاه لعدم وجود تحولات طورية في البنية البلورية للفولاذ السبائكي أثناء المعالجة الحرارية النهائية للأغشية الرقيقة والطلاءات النانوية المحضرة [2]. وعلى العموم يستخدم الفولاذ السبائكي ذو الطور الأوستنيتي (**Austenitic*) إلى حد كبير في المواد الإنشائية لتصنيع المعدات والتجهيزات التي تتطلب التعامل مع حمض الأزوت الممدد. وهنا، لابد من الإشارة إلى أن الفولاذ السبائكي ذا الطور الأوستنيتي $Fe-\gamma$ [3-4] يحتوي على نوعين من المحاليل الصلبة : (1) - محلول

*الفولاذ السبائكي : تطلق كلمة فولاذ (Steel) على سبيكة (حديد-كربون) والتي تحوي عناصر سبائكية من المنغنيز والسيليكون والكبريت والفوسفور، ويسمى الفولاذ عند إضافة عناصر سبائكية إليه بالفولاذ السبائكي وتشمل العناصر السبائكية التي تدخل في تركيبه على Cr و Ni و Mn و Mo و W و V و Co و Ti و Nb و Al و Cu و Zr و Ta . يتصف الفولاذ السبائكي بمواصفات ميكانيكية جيدة وخواص كيميائية وفيزيائية عالية . أما الفولاذ المقاوم للصدأ فهو نوع من الفولاذ يحوي نسبة وزنية حتى (12%) من عنصر الكروم [5] .

يشير الرمز (L) بجانب نوع الفولاذ السبائكي إلى المحتوى المنخفض من الكربون (Max=0.03%) مقارنة مع الصنف S.S316 الذي يحوي النسبة (Max=0.08%) كحد أقصى .

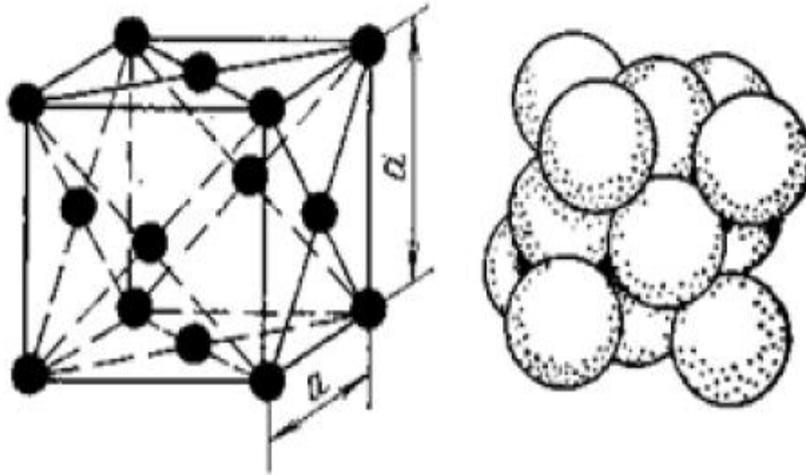
**الأوستنيت: نسبةً إلى عالم المعادن البريطاني السير وليم تشاندلر روبرتس أوستن، (1843-1902م) الذي وضع أول مخطط طورى لجملة (حديد- كربون) في العام 1897م.

صلب من النوع الاستبدالي (substitution)، والشرط المهم هنا هو تقارب أنصاف أقطار الذرات المستبدلة ببعضها البعض، وامتلاك بلوراتها الجملة البلورية نفسها، والرابطة الكيميائية نفسها. وفي المحاليل الصلبة الاستبدالية، تحل ذرات العنصر المنحل محل ذرات العنصر المحل في شبكته البلورية، ففي الفولاذ السبائكي الذي يحوي إضافة إلى الحديد على عناصر سبائكية مثل الكروم والفاناديوم ذات الشبكة المكعبة المركزية الحجم - بنية فيرينية $Fe-\alpha$ ، تتوضع ذرات الحديد والكروم والفاناديوم على رؤوس المكعب وفي مركزه، كما في الشكل رقم (1).



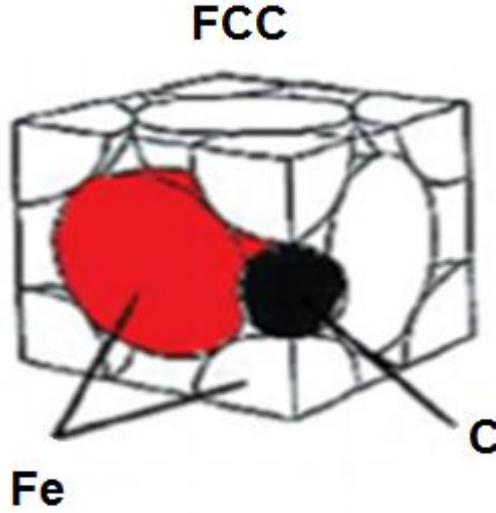
الشكل رقم (1): الشبكة المكعبة للحديد ذي الطور الفيريني $Fe-\alpha$.

أما في الفولاذ السبائكي الذي يحوي عناصر مثل الحديد والكروم والنيكل، تتوضع الذرات على رؤوس المكعب وفي مركز كل وجه من وجوهه - بنية الأوستنيت $Fe-\gamma$ ، أنظر الشكل رقم (2).



الشكل رقم (2): الشبكة المكعبة للحديد ذي الطور الأوستنيتي $Fe-\gamma$.

(2) - محلول صلب من النوع الإدخالي (حشر - تغلغل Interstitials)، حيث تتوضع ذرات العنصر المنحل بين ذرات العنصر المحل، كما هو الحال مع المحلول الصلب للكربون في الحديد ($Fe-C$) - الشكل رقم (3).



الشكل رقم (3): المحلول الصلب للكربون في الحديد .

تعتمد مقاومة للتآكل التي يتمتع بها هذا الفولاذ السبائكي على تشكيل طبقة سطحية واقية، عادةً ما تكون رقيقة جداً (1-10)nm . يتم الحفاظ على مقاومة التآكل هذه من خلال التأثير الواقي لأكسيد الكروم الثلاثي Cr^{III} و أوكسي هيدروكسيد الكروم الثلاثي Cr^{III} في هذه الطبقات، واللذان يتصفان بالاستقرار في وسط من حمض الأزوت. ومع ذلك، عندما تتعرض هذه الطبقات لأكسدة حمض الأزوت بقوة (حمض الأزوت المركز وبوجود أنواع مؤكسدة قوية...) ، يصبح الفولاذ عرضة للتآكل الحبيبي الشديد، ويتجلى تآكل الفولاذ من خلال أكسدة Cr^{III} إلى Cr^{VI} (CrO_4^{2-}) القابل للانحلال في محلول حمض الأزوت. وهنا، تظهر أهمية الطلاء السيراميكي في منع ظهور هذه الطبقة من أوكسيد الكروم الثلاثي Cr_2O_3 الناتج عن الأكسدة الهوائية للطبقة السطحية من الفولاذ السبائكي عند درجات الحرارة المرتفعة [6].

I-1- مقدمة نظرية عن تقنية الـ Sol-Gel :

تعد تقنية الـ Sol-Gel واحدة من أفضل الطرائق المستخدمة في عملية الطلاء وتحضير الطلاءات السيراميكية، وهي رخيصة، ولا تتطلب درجة حرارة مرتفعة، بالإضافة إلى أنها تسمح بالتحكم الدقيق في التركيب الكيميائي للمنتج النهائي و حتى الكميات الصغيرة من المواد المنشطة، يمكن إدخالها في المحلول الغرواني (Sol)، وينتهي بها المطاف منتشرة بشكل متجانس في المنتج النهائي. ويمكن استخدامها في تصنيع أغشية رقيقة جداً من أكاسيد المعادن المختلفة لأغراض متنوعة أهمها وقاية السطوح المعدنية من التآكل. وتشتمل طريقة الـ Sol-Gel على تطبيقات متنوعة في مجال البصريات ، والإلكترونيات ، والطاقة ، والفضاء.

بالتعريف، تعد الجمل الغروانية المبعثرة جماً غير متجانسة، فهي تتألف من طور مستمر يسمى بوسط التبعثر أو الوسط المبعثر (Dispersion Medium) توجد فيه دقائق مبعثرة ذات حجم وشكل معينين، وتكون جميعها الطور المتبعثر (Dispersed Phase). وبما أن الطور المتبعثر يوجد على شكل دقائق صغيرة مستقلة، لذا تسمى بالجمل المتبعثرة، كما تسمى الجمل المتبعثرة الغروانية بالجمل غير المتجانسة فوق الميكروية، وذلك للتأكيد على أن الحدود الفاصلة بين الأطوار في هذه الجمل لا يمكن كشفها باستعمال المجهر الضوئي، فالحالة الغروانية هي حالة عالية التبعثر للمادة. إن الشرط اللازم والكافي للحصول على جمل مبعثرة هو عدم انحلال المادة المبعثرة في الوسط المبعثر، أما في المحاليل الحقيقية، توجد المادة المنحلة في المحلول على شكل جزيئات أو أيونات أي محلول متجانس وحيد الطور [7-8].

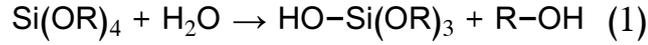
الصل (Sol)* هو محلول غرواني يتألف من جسيمات دقيقة جداً $(10^{-5}-10^{-7})\text{cm}^{-1}$ سم أي من $(10^{-3}-10^{-10})\text{A}^\circ$ موزعة بانتظام في وسط ما، كالماء مثلاً. وعندئذ تسمى بالهيدروصول (الصولات المائية) أو في سائل عضوي (صول عضوي) أو في الهواء (الايروصول aerosols). وتحلل الصولات مكاناً وسطاً بين المحاليل الحقيقية والجمل المبعثرة كالمعلقات والمستحلبات. وغالباً، ما تسمى الصولات بالليوصولات (Lyosols) من الكلمة اليونانية Lyos وتعني السائل، وذلك للتأكيد على أن وسط التبعثر هنا هو سائل. وتعد كلمة صول مشتقة من الكلمة اللاتينية (Solution)، وتعني المحلول. ولقد أعتمد هذا التعبير قبل إثبات الاختلاف الجذري بين المحاليل الغروانية (كجمل غير متجانسة عالية التبعثر للمادة) والمحاليل الحقيقية [5].

الجل أو الهلام (Gel): جمل مبعثرة تتمتع بفضل بنيتها بخواص ميكانيكية مماثلة للخواص الميكانيكية للأجسام الصلبة، وتتكون الجلات (جمع جل) في أثناء تخثر الصولات، ويسمى هذا التحول بالتهم أو الجلتنة (Gelatinization). وتتفكك الجلات عند تسخينها تفككاً لا عكوساً. وتأتي كلمة جل من الكلمة اللاتينية Gelare وتعني يتجمد [5].

في علم المواد، تعد تقنية الـ sol-gel طريقة لإنتاج المواد الصلبة من الجزيئات الصغيرة، وتستخدم هذه الطريقة لتصنيع أكاسيد المعادن مثل أكاسيد السيليكون (SiO_2)، وأكسيد التيتانيوم (TiO_2). وتتضمن العملية تحويل الجزيئات البادئة (المونوميرات) إلى محلول غرواني (Sol) يعمل بمثابة مرحلة لتشكيل شبكة ثلاثية من هلام. في العقود الماضية، وتحديداً منذ عام 1970م ظهرت تقنية طلاء السطوح المعدنية بطبقة رقيقة من السيراميك كوسيلة مفيدة لتعزيز الأداء الميكانيكي للركائز المعدنية من خلال الحد من الاحتكاك، ومقاومة الحرارة العالية. كما تم استخدام الطلاء السيراميكي لحماية السبائك من التآكل والأكسدة في شروط العمل التي تتطلب درجات حرارة مرتفعة ودرجة حموضة عالية، وذلك لتقليل الضرر الذي يلحق بالآلة وبالتالي زيادة عمر الخدمة.

إن مادة البدء الأولية في طريقة الـ Sol-Gel هي عبارة عن محلول من ألكوكسيدات المعادن ذات الصيغة العامة $M(OR)_n$ ، أو أي محلول لأملح هذه المعادن مع المثبت، حيث يمكن أن تحدث تفاعلات الحلمة والتكاثف في درجات حرارة من $(50^{\circ}-90^{\circ}C)$ تؤدي إلى تشكيل سلاسل وحلقات بوليميرية، وأخيراً التهلم.

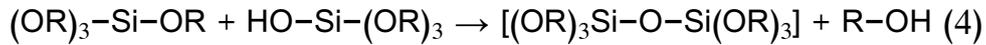
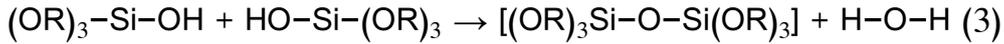
تخضع ألكوكسيدات المعادن $M(OR)_n$ ، حيث يشير الرمز (R) إلى المجموعة الألكيلية، إلى تفاعلات حلمة كما في تفاعل حلمة المركب TEOS الذي يملك الصيغة العامة $Si(OC_2H_5)_4$ وفقاً للمعادلة رقم (1):



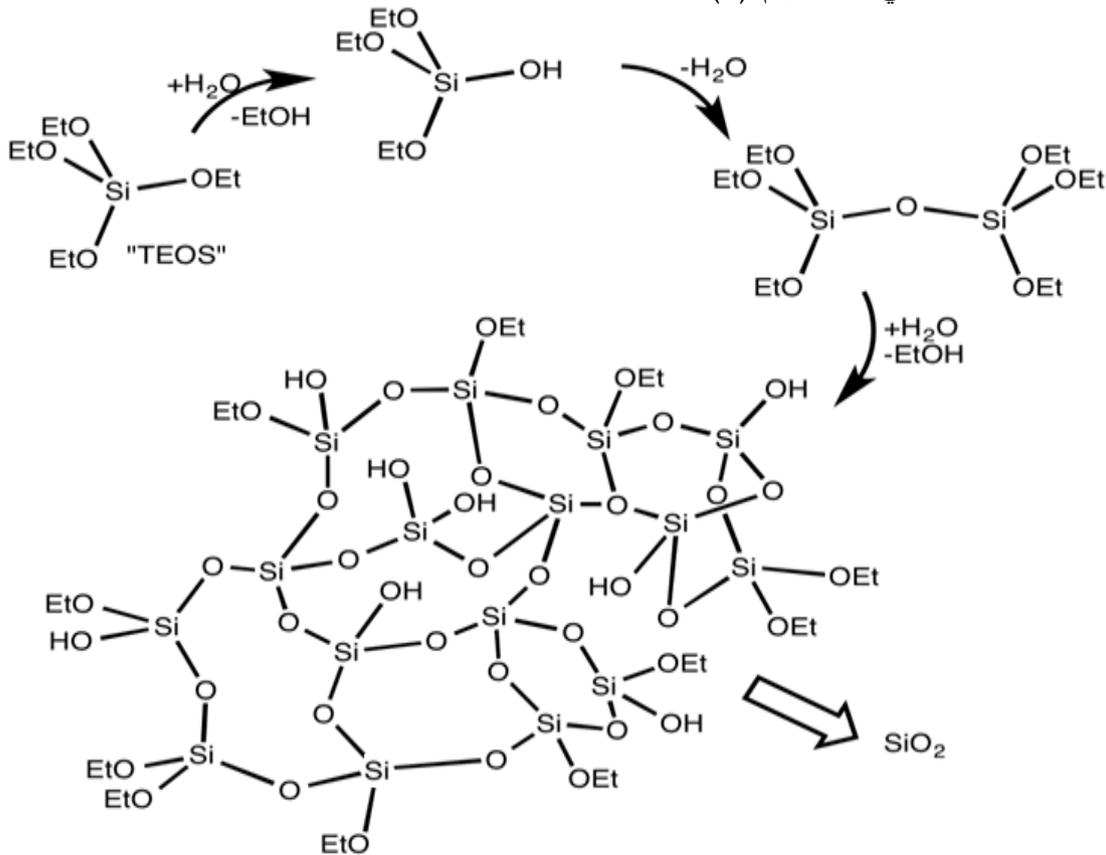
تحتاج متابعة الحلمة إلى فائض من جزيئات الماء بوجود وسيط (حفاز) لتفاعل الحلمة مثل حمض الخل أو حمض كلور الماء.



يؤدي تفاعل نواتج الحلمة الجزئية (partial hydrolysis) إلى تشكل الأصناف $[(OR)_3-Si-(OH)]$ و $[(OR)_2-Si-(OH)_2]$ التي يقود تفاعلها مع بعضها البعض إلى تشكيل الرابطة $[Si-O-Si]$ كما في المعادلتين رقم (3) و (4) :



يحدث تفاعل البلمرة نتيجة لتشكيل شبكات أحادية وثنائية وثلاثية البعد من المركبات الحاوية على الرابطة $[Si-O-Si]$ [9]، كما في الشكل رقم (4).

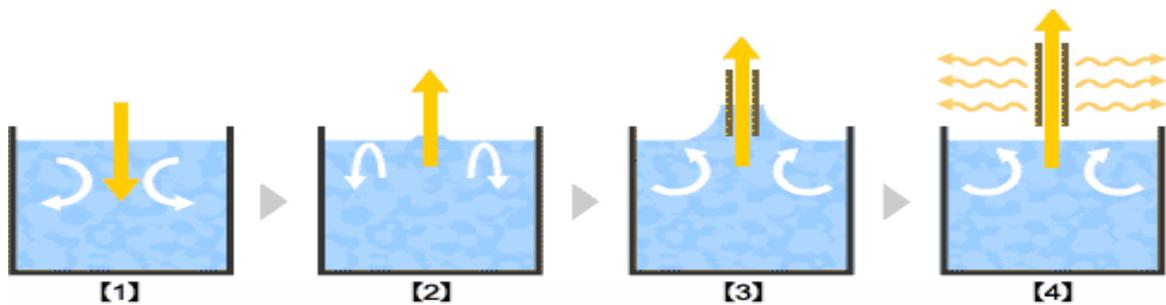


الشكل رقم (4): آلية تفاعل الحلمة والبلمرة للمركب TEOS.

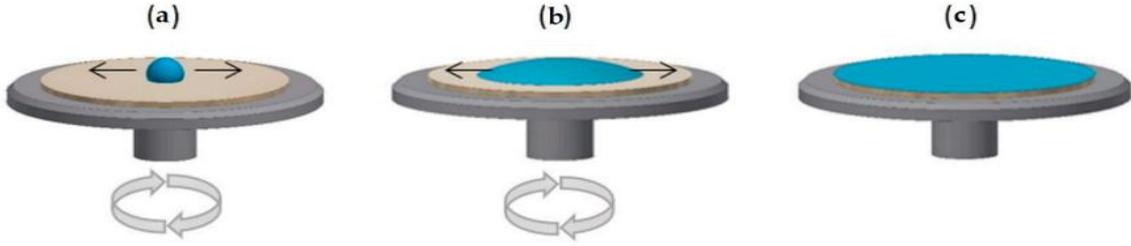
I-2- أهم الأعمال والنشرات العلمية التي تناولت موضوع الطلاء بتقنية الـ Sol-Gel على سطح الفولاذ السبائكي .

جرى في الأونة الأخيرة تطوير بعض الطلاءات اللاعضوية بتقنية الصول-جل (Sol-Gel) لتحضير أغشية رقيقة على الفولاذ السبائكي من مواد مختلفة مثل الزركونيا ZrO_2 ، والسيليكا SiO_2 وأكاسيد مختلطة من (SiO_2-TiO_2) و $(SiO_2-B_2O_3)$ و $(Al_2O_3 -SiO_2)$ و $(2SiO_2 -3Al_2O_3)$ و (ZrO_2-CeO_2) . وقد أظهرت الدراسة أن هذه الأغشية الرقيقة تفيد في منع التآكل الحبيبي الذي يتعرض له الفولاذ السبائكي ، وفي تحسين الخصائص الكيميائية و الفيزيائية وزيادة حماية الركائز المعدنية من الأكسدة الهوائية حتى الدرجة $800^\circ C$ ، وفي زيادة مقاومة التآكل التي تحدث في المحاليل الحمضية حتى الدرجة $90^\circ C$ [10].

في تجربة قام بها كل من M. Atik, S. H. Messaddeq, F. P. Luna, M. A. Aegerter في معهد الفيزياء والكيمياء في ساو كارلوس، جامعة ساو باولو، جرى طلاء ركائز من الفولاذ السبائكي من الصنفين 316L و 304 بأوكسيد الزركونيا ZrO_2 انطلاقاً من محلول برووكسيد الزركونيوم $Zr(OC_3H_7)_4$ كمصدر للزركونيوم. تم تحضير المعلق من خلال حل مادة الألكوكسيد في الكحول الايزوبروبيلي بوجود كمية صغيرة من حمض الخل، وكمية زائدة من الماء حتى إكمال تفاعل الحلمة ، تراكيز محلول الألكوكسيد المحضر في المجال (0.025-0.9M/L)، والنسبة الحجمية لكل من H_2O/CH_3COOH و H_2O/C_3H_7OH على الشكل الآتي ($H_2O/C_3H_7OH=1$) و ($H_2O/CH_3COOH=2$). بعد مزج المواد السابقة وفق النسب المطلوبة، تم إخضاعها إلى جهاز يعمل بالأمواج فوق الصوتية ($ultrasonic\ irradiation\ 20KiloHz$)، وبعد مرور عشرين دقيقة أصبح السائل متجانساً، تماماً. تطلب تشكل المعلق مرور أربعة أسابيع على الأقل عند تركه في وعاء مغلق عند درجة حرارة الغرفة. تم طلاء الركائز S.S316L بتقنية التغطية بالغمس (Dip Coating) (التغطية بالغمس واحدة من التقنيات المستعملة لطلاء الشرائح الفولاذية والزجاجية، تتم عملية التغطية بالغمس بمعدل $(10cm/min)$ ، ثم التجفيف عند الدرجة $40^\circ C$ لمدة ربع ساعة، ثم معالجة حرارية وفق مرحلتين، الأولى حتى الدرجة $400^\circ C$ لمدة ساعة واحدة، والثانية حتى الدرجة $800^\circ C$ لمدة ساعتين. يبين الشكل رقم (5) مراحل طلاء الركائز المعدنية بتقنية التغطية بالغمس، و يبين الشكل رقم (6) الطلاء بطريقة القرص الدوار (spin coating) .

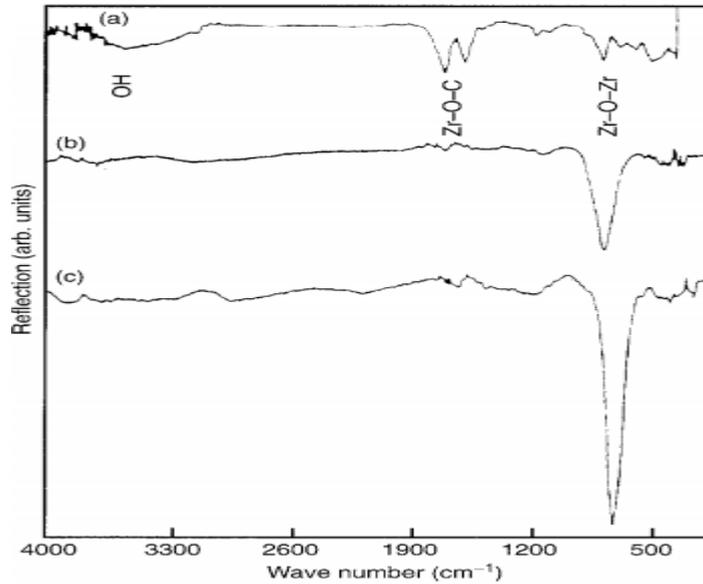


الشكل رقم (5): طريقة التغطية بالغمس (Dip Coating) المستخدمة في طلاء الركائز المعدنية .



الشكل رقم (6): طريقة القرص الدوار (Spin Coating) المستخدمة في طلاء الركائز المعدنية .

كانت سماكة الطلاء بعد المعالجة الحرارية في الهواء عند الدرجة 800°C لمدة ساعتين متنوعة، وتراوح بين $(0.35-0.75\mu\text{m})$ تبعاً لاختلاف تركيز المعلق. فيما بعد، دُرِس السلوك الكهركيميائي للعينات المطلية بالمقارنة مع العينة الأصلية غير المطلية. تم الاستفادة من مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحديد الزمر والروابط الكيميائية المختلفة قبل مرحلة المعالجة الحرارية وبعدها، حيث أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء زمرة الهيدروكسيل الواقعة في المجال 3600cm^{-1} وكانت المجموعات Zr-O-C واقعة في المجال $(1476;1452)\text{cm}^{-1}$ وظهرت الرابطة Zr-O-Zr في المجال 665cm^{-1} ، لكن، خلال مرحلة المعالجة الحرارية المستمرة، اختفت القمم العائدة لزمر الهيدروكسيل OH و للمجموعات Zr-O-C ، وأخذت القمة العائدة لتشكل الرابطة Zr-O-Zr تزداد قوةً بازدياد درجة حرارة المعالجة. يبين الشكل رقم (7) طيف الأشعة تحت الأحمر لطلاء الزركونيا عند درجات حرارة مختلفة .



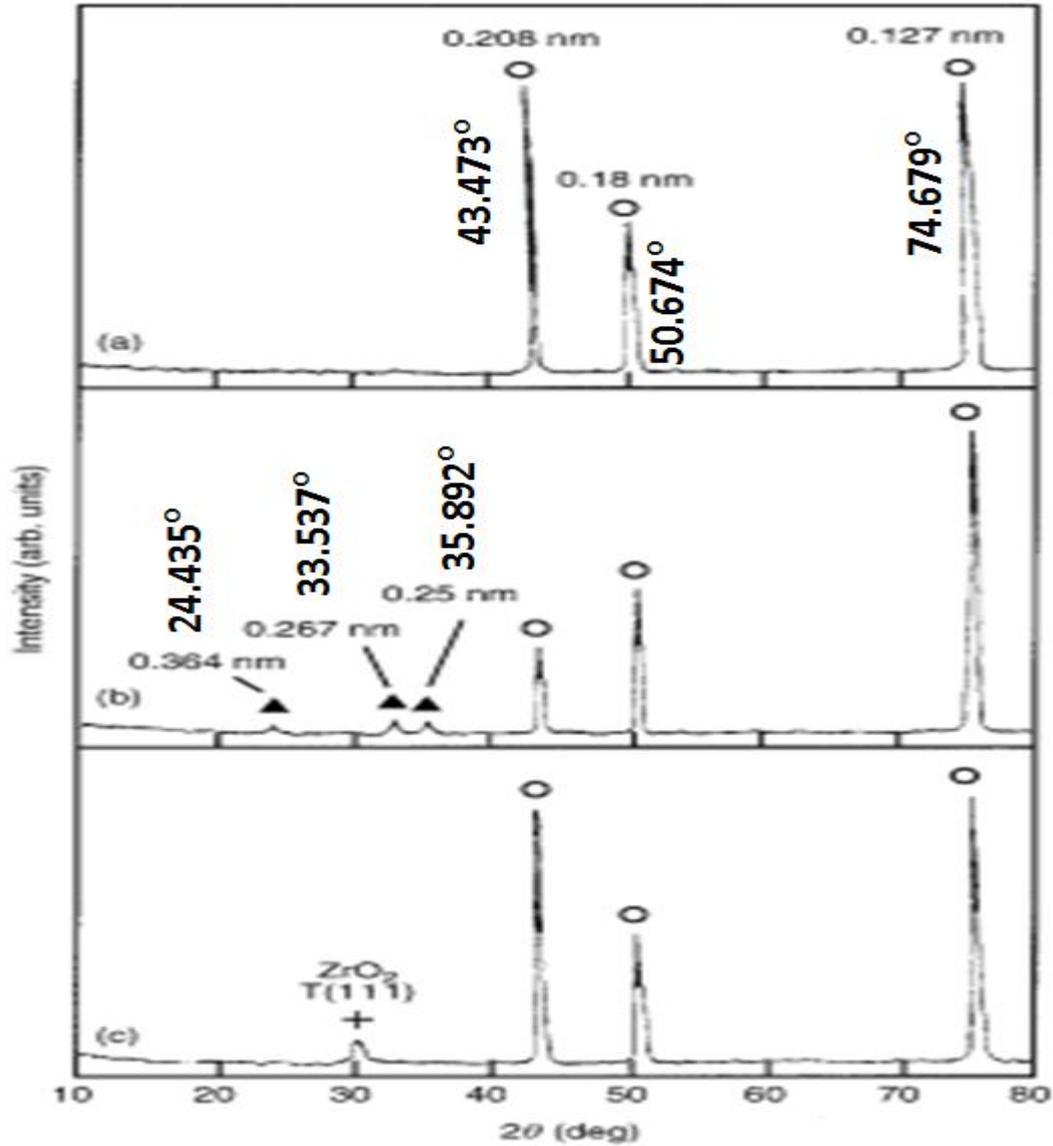
الشكل رقم (7): طيف الأشعة تحت الحمراء لطلاء الزركونيا -a- عند الدرجة 25°C

-b- عند التسخين للدرجة 450°C لمدة ساعتين -c- عند التسخين للدرجة 800°C لمدة ساعتين .

بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للركائز الأصلية من الفولاذ السبائكي من الصنفين S.S316L و S.S304 وجود القمم $(0.208, 0.18, 0.127)\text{nm}$ ، العائدة إلى الطور المكعب Cubic Phase الذي تتبلور عنده المعادن Ni , Cr , Fe لهذه الخلائط .

بينت دراسة الركائز المعرضة لمعالجة حرارية عند الدرجة 800°C في الهواء الجوي وجود القمم $(0.267, 0.25, 0.364)\text{nm}$ ، العائدة إلى تشكل أكسيد الكروم Cr_2O_3 ذي النمطين البلوريين المكعب والسداسي، انظر الشكل رقم

(8) بالإضافة إلى نقصان شدة القمة الأولى 0.208nm العائدة للطور المكعب للركائز الأصلية المستخدمة من الفولاذ السبائكي من الصنفين 316L و 304. يبين مخطط انعراج الأشعة السينية لطلاء الزركونيا ZrO_2 على هذه الركائز عند الدرجة $800^\circ C$ لمدة ساعتين في الهواء وجود القمة 0.298 نانومتر العائدة للطور الرباعي Tetragonal لأوكسيد الزركونيا الدال على عدم وجود أو تشكل أوكسيد الكروم الثلاثي (حالة الركائز الأصلية بدون طلاء عند التسخين لدرجات حرارة عالية) وهذا يؤكد أن طبقة الطلاء قد ساهمت في الحد من تشكل مادة أوكسيد الكروم الثلاثي Cr_2O_3 على سطح الركائز عند درجات الحرارة المرتفعة في الهواء .



الشكل رقم (8): مخطط انعراج الأشعة السينية للفولاذ السبائكي من الصنفين S.S304, S.S316L غير المطلين (a) والمعالجين عند الدرجة $800^\circ C$ لمدة ساعتين في الهواء (b) والمطلين بالزركونيا ZrO_2 عند الدرجة $800^\circ C$ في الهواء لمدة ساعتين (c) .

خُصت الدراسة إلى أن طلاء ركازة من الفولاذ السبائكي S.S316 L بطبقة أحادية من أوكسيد الزركونيوم الذي يتمتع ببنية رباعية قائمة ومن أجل سماكة مقدارها 0.5μ تكون فعالة في تعزيز مقاومة هذه الركائز للتآكل في المحاليل

المائية لكلوريد الصوديوم. الأغشية التي جرى توضعها وتملك سماكات كبيرة، كانت قد أظهرت تشققات عند التسخين للدرجة 800°C في الهواء، وهي أقل حماية للركازة المعدنية [11].

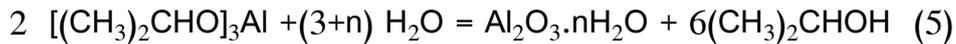
في دراسة أخرى قام بها كل من M. ATIK , P. DE LIMA NETO, L. A. AVACA, M. A. AEGERTER, J. ZARZYCKI [12] س.316L بأوكسيد

السيليكون (السيليكا) بطريقة الصول-جل , أبعادها (30mmx15mmx1mm)، جرى في البداية تنظيف الشرائح من المادة الشحمية بالأمواج فوق الصوتية وباستخدام الأسيتون، ثم غسلها بالماء وتجفيف في الهواء. جرى تحضير طلاء السيليكا انطلاقاً من محلول تترابتيل أورثو سيليكات (TEOS) أو $Si(OC_2H_5)_4$ والايثانول النقي كمحل، وحمض الخل الثلجي، حيث كانت النسبة الحجمية لكل من $Si(OC_2H_5)_4/CH_3COOH$ و $Si(OC_2H_5)_4/C_2H_5OH$ على الشكل التالي :

($Si(OC_2H_5)_4/C_3H_7OH=1$) و ($Si(OC_2H_5)_4/CH_3COOH=5$) بعد مزج المواد السابقة، وفقاً للنسب المطلوبة، تم إخضاعها لمعالجة بالموجات فوق الصوتية المكثفة (20 كيلوهرتز) التي ينتجها محول أنظمة الحرارة فوق صوتي، وبعد مرور 25 دقيقة، أصبح المعلق متجانساً ومستقرًا عندما يُحفظ في وعاء مغلق لمدة خمس أسابيع عند درجة حرارة الغرفة. تم طلاء الركائز S.S316L بتقنية التغطية بالغمس بمعدل (10cm/min)، ثم التجفيف عند الدرجة 60°C لمدة ربع ساعة، والمعالجة الحرارية برفع درجة الحرارة خمس درجات لكل دقيقة واحدة وصولاً إلى الدرجة 450°C لمدة ساعة واحدة، وذلك للتخلص من البقايا العضوية. وأخيراً، يتم رفع درجة الحرارة حتى الدرجة 600°C أو 800°C أطول وقت ممكن لإستكمال عملية التكتيف والحصول على طلاءات ملتصقة (adherent coatings).

كانت سماكة طبقة الطلاء بحدود ($400nm=0.4\mu$) عند التسخين حتى الدرجة 800°C لمدة ساعتين، وعند هذه الدرجة، أظهرت مخططات انعراج الأشعة السينية وجود خطوط انعراج عائدة للجملة المكعبة الذي يتمتع به الفولاذ السباتكي من الصنف 316L، بالإضافة إلى طور السيليكا البلورية* (عديمة الشكل-amorphous) عند هذه الدرجة من الحرارة و دون وجود أي نواتج أكسدة سطحية للمعادن الداخلة في تركيب سبيكة الفولاذ مثل أوكسيد الكروم الثلاثي الذي كان موجوداً عند تسخين الركازة إلى الدرجة 800°C بدون طلاء السيليكا.

في مجال طلاء الفولاذ السباتكي من الصنف S.S 316L بالألومينا من قبل الباحثين J. Masalski, J. Gluszek [13] J. Zabrzski , K. Nitsch , P. Gluszek انطلاقاً من مسحوق ايزو بروبوكسيد الألمنيوم بحل (500g) من هذا المسحوق في حجم مقداره (2.25L) من الماء المقطر، وبإضافة (5ml) من حمض الأزوت المركز ذي الكثافة ($1.41g/cm^3$). يمكن التعبير عن تفاعل الحلمهة بالمعادلة رقم (5):



تُرْك المحلول يتبخّر حتى أصبح حجمه (1L) مع الاستمرار بعملية التحريك، وخلال ذلك، تم إضافة كمية (15-20 ml) من حمض الأزوت المركز من أجل انقاص قيمة PH المحلول اللازم لتفاعل التكتيف. يعطي تبريد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة جيل(هلام) عديم اللون وكمية تقدر بحوالي (15%) من هيدروكسيد الألمنيوم المائي $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. وحتى الحصول على هلام ملائم لعملية الطلاء، يتم مزج (10%) من الهلام الأصلي مع كمية مناسبة من الماء المقطر مع التحريك حتى الحصول على محلول لزوجه (8CP) .

قبل عملية الطلاء، جرى تنظيف شرائح الفولاذ السباتكي من الصنف S.S 316L باستعمال ورق الصنفرة رقم (no.600)، وكانت الشرائح المستخدمة على شكل أقراص أبعادها (قطر: 14mm - سماكة: 1mm). بعد تنظيف الشرائح , تم غمسها في السائل عامودياً بسرعة (0.7-1.0mm/sec)، وتركت كل شريحة مطلية لتجف في الهواء. وبعدها، تعاد عملية الطلاء مرة أخرى، وفي النهاية، تخضع الشرائح المطلية لمعالجة حرارية حتى درجة حرارة

500°C لمدة نصف ساعة. وبالنتيجة، يمكن الحصول على شرائح مغطاة بالألومينا بسماكة (2-3µm) وكانت الألومينا المتشكلة لابلورية (amorphous).

*المواد اللابلورية (Amorphous Substances): مواد ليس لها بنية بلورية، وتختلف عن البلورات في أنها لا تُكون أوجهاً بلورية عند تشققها، وهي متماثلة المناحي وليس لها نقطة انصهار محددة .

في تجربة أخرى لطلاء الفولاذ السبائكي من الصنفين AISI:316Ti, AISI:304 بالألومينا انطلاقاً من مسحوق البوهيميت من قبل كل من [14] Thomas Hubert و Jack Schwarz و Bernd Oertel ولتحضير صول الألومينا، جرى إعادة تبعثر (10g- صول رقم 1) و (17g- صول رقم 2) من مسحوق البوهيميت عالي النقاوة في (100g) من الماء، وكانت أبعاد الجسيمات في المحلول بحدود (25nm)، جرى إضافة كبريتات الحديدي FeSO₄ إلى محاليل الصول السابقة وفق النسب المولية (Fe:Al=1:50, ..., 1:100) من أجل تحفيز عملية تبلور أكسيد الألمنيوم. تم اختيار الركائز السابقة AISI:316Ti, AISI:304 لأنها لا تُظهر تحولات طورية خلال المعالجة الحرارية النهائية لطبقة الطلاء المحضرة [2] .

جرى تنظيف سطح الركائز المعدنية المستخدمة باستخدام المحلات العضوية ، تُوضع الطلاءات السابقة على الركائز وذلك باستخدام تقنية التغطية بالغمس للركائز في محاليل الصول بمعدل سحب مقداره (200mm/min). وبعد عملية الطلاء، جففت الركائز لمدة 10 دقائق عند درجة حرارة 100°C ، وجرى تكليل العينات عند الدرجة 500°C لمدة نصف ساعة. بعد ذلك، كانت المعالجة الحرارية النهائية في المجال (800°C-1100°C) لمدة 60 دقيقة في الفراغ (الضغط الجوي أقل من 0.15 باسكال) ، أتى اختيار الدرجة (1100°C) محل وسط بين درجة الحرارة المطلوبة لتشكيل الكورندوم α-Al₂O₃ والمقاومة الحرارية للفولاذ السبائكي، جرى إعادة عملية الطلاء عدة مرات من أجل الحصول على طلاء متعدد الطبقات، وبالتالي زيادة سماكة طبقة الطلاء. من أجل الطلاء بمحاليل الصول رقم 1، تضمنت المعالجة الحرارية لطبقة الطلاء المحضرة التجفيف والتكليس، أما عملية الطلاء بمحاليل الصول رقم 2، فكانت تتضمن الخطوات السابقة بما فيها المعالجة الحرارية عند درجات الحرارة العالية.

كانت سماكة طلاء الألومينا على ركائز الفولاذ السبائكي تعتمد على تركيز البوهيميت، وزمن تخزين محاليل الصول المستخدمة لعملية الطلاء .

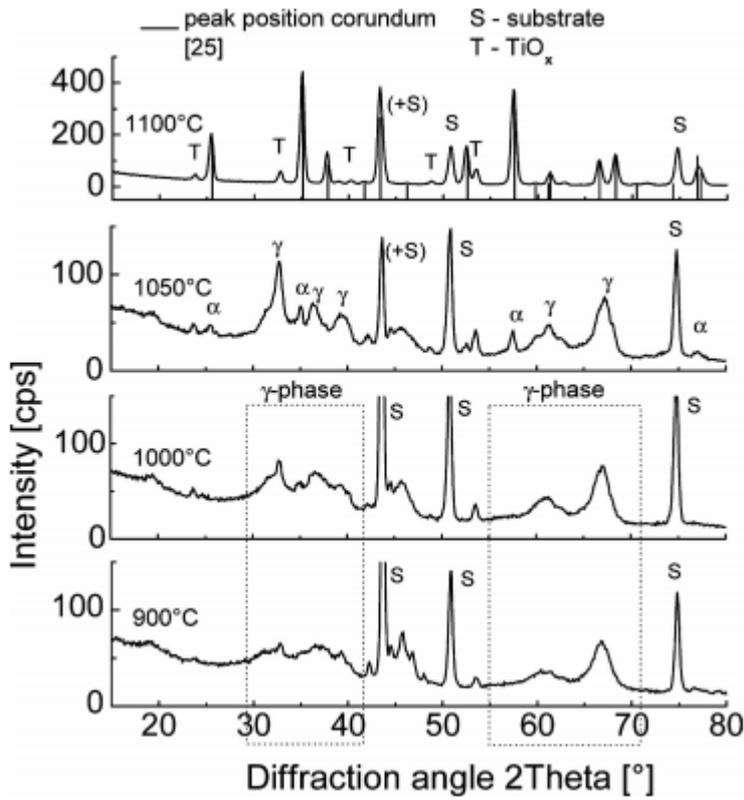
لقد أمكن بهذه الطريقة الحصول على طلاء بسماكة (0.3-0.4µm) لمحاليل الصول رقم 1 المحضرة حديثاً، و طلاء بسماكة (0.7-0.9µm) لمحاليل الصول رقم 2 المحضرة حديثاً أيضاً.

كانت لزوجة محاليل الصول تزداد من (10 إلى 70 mPas) بعد 15 يوماً، وحتى (800 mPas) بعد 20 يوماً . لقد أمكن الحصول على أغشية خالية من الشقوق من أجل السماكة 3.5µm عند الطلاء بطبقة أحادية بمحاليل الصول رقم 2 المتقدمة زمنياً. على العكس تماماً أظهر الطلاء بطبقة أحادية بمحاليل الصول رقم 1 من أجل السماكات العالية شقوقاً والتصاقية غير كافية .

يمكن باستخدام محاليل الصول رقم 1 المحضرة حديثاً، ومن أجل طلاء متعدد الطبقات الحصول على سماكات تصل إلى 4µ ، لكن هذا يتطلب تكرار الطلاء عدة مرات وهو غير مناسب للاستخدام العملي .

يمكن أن تصل سماكة طبقة الطلاء إلى 6µ من أجل محاليل الصول رقم 2، يمكن تفسير هذا بارتفاع تركيز البوهيميت لهذه المحاليل وبالتالي السماكة العالية عند الطلاء بطبقة أحادية.

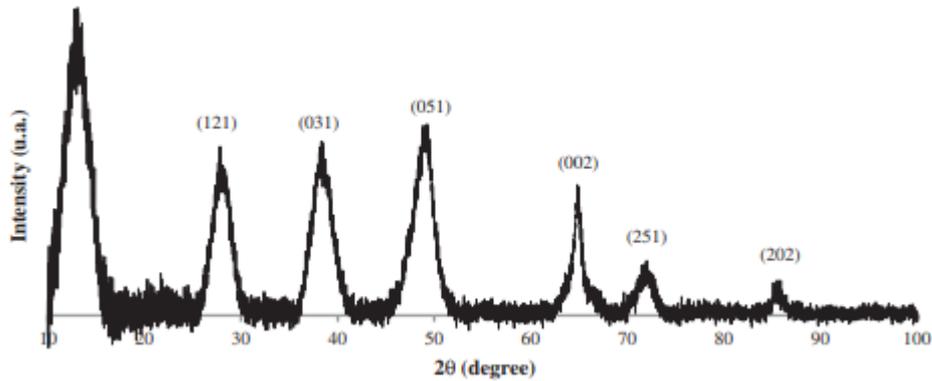
يبين الشكل رقم (9) مخطط انعراج الأشعة السينية للفولاذ السبائكي 316Ti المعالج حرارياً عند درجات حرارة مختلفة في الهواء حيث تبين مخططات انعراج الأشعة السينية أن درجة الحرارة 1100°C غير كافية لتحول كامل الطور للألومينا $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ إلى الطور $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. بالإضافة إلى ذلك، تم إثبات وجود الطور TiO_x على سطح الركيزة 316Ti من خلال الأكسدة الهوائية لمعدن التيتانيوم الداخل في تركيب الفولاذ السبائكي 316Ti، حيث تزداد شدة هذه القمم بإزدياد عدد دورات المعالجات الحرارية العالية .



الشكل رقم (9): مخطط انعراج الأشعة السينية للفولاذ السبائكي 316Ti المعالج حرارياً عند درجات حرارة مختلفة في الهواء.

في تجربة أخرى قام بها A. Marsal و F. Ansart و V. Turq و J.P. Bonino و J.M. Sobrino و Y.M. Chen و J. Garcia [15] لطلاء أقراص من الفولاذ السبائكي من الصنف S.S304L بالسيليكا مرةً و مزيج من السيليكا والألومينا مرةً أخرى، كان قطر الأقراص المستخدمة 30mm وسماكتها 5mm . تم تحضير صول السيليكا انطلاقاً من تيترا إيثيل أورتو سيليكات (TEOS) الممزوج بأستيل أسيتونات (AcAc) والماء والإيثانول وحمض كلور الماء وفق النسب الحجمية (TEOS/Ethanol/HCl/AcAc/H₂O=7/89.5/0.5/2/1) استمرت عملية المزج لمدة نصف ساعة عند درجة حرارة الغرفة، حيث تم الحصول على محلول شفاف. تُرك المزيج السابق لمدة 24 ساعة، وأصبح جاهزاً لعملية الطلاء .

جرى طلاء أقراص الفولاذ بطريقة الغمس (Dip-Coating) وبسرعة سحب مقدارها (300mm/min)، جففت الأغشية المحضرة عند الدرجة 80°C لمدة ساعتين، وعولجت حرارياً لمدة 25 دقيقة عند الدرجة 500°C (سرعة التسخين هي 100°C/h). كان تركيز TEOS في الصول المحضر بحدود (0.17–1.66 Mol/liter). جرى تحضير صول الألومينا (Alumina Sol) انطلاقاً من المحلول المائي لكلوريد الألمنيوم (0.13Mol/liter) وبوجود فائض من محلول الأمونيا (5Mol/liter) الذي أضيف إلى المحلول المائي لكلوريد الألمنيوم عند درجة حرارة الغرفة لجعل PH المحلول عند القيمة PH=9. تم ترشيح وغسل الناتج الذي تم الحصول عليه بالماء المقطر الساخن بعد التجفيف لمدة 72 ساعة عند الدرجة 85°C. حيث وجد أن الراسب يتألف من البوهيميت، ويبين الشكل رقم (10) مخطط انعراج الأشعة السينية لهذا المركب.



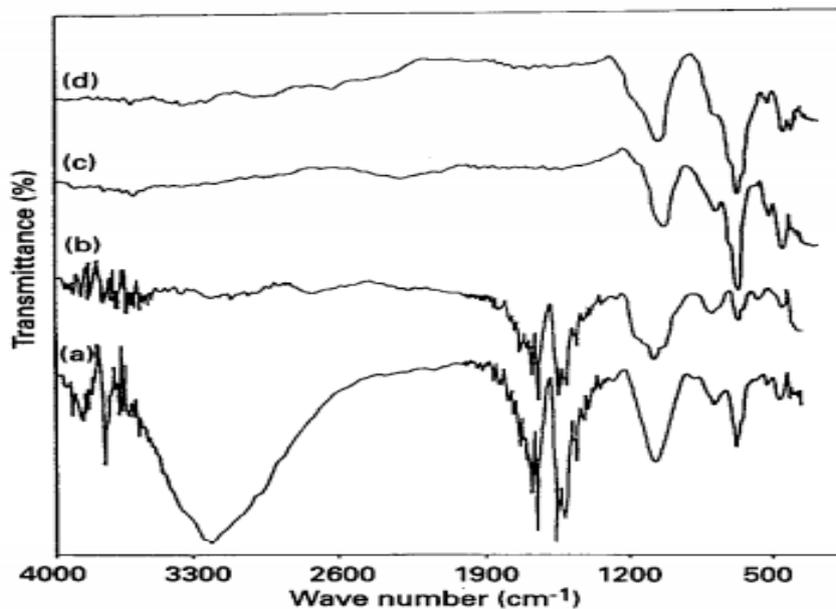
الشكل رقم (10): مخطط انعراج الأشعة السينية للبوهيميت بعد التجفيف لمدة 72 ساعة عند الدرجة 85°C. أخذت كمية معروفة من البوهيميت وجرى بعثرتها في الماء المقطر. جرى تفاعل البيترزة بإضافة (12.5%) حجماً من حمض الخل (100%) مع التحريك المستمر لمدة 24 ساعة للحصول على تبعثر غروي (colloidal dispersion)، في المرحلة التالية، أضيفت مادة PEG بنسبة حجمية (1.5%) مع الاستمرار بعملية التحريك المغناطيسي لمدة 24 ساعة. بعد تحضير طلاء الألومينا، تم تجفيفه ومعالجته كما في الشروط المستخدمة في طلاء السيليكا. كان تركيز البوهيميت في الصول في المجال (0.17–1.60 Mol/liter). أظهرت نتائج الاختبارات أن طلاء السيليكا لا يوفر تحسناً في أداء الفولاذ السباتكي، أما طلاء الألومينا، حتى عندما يكون الغشاء رقيقاً، يكون فعالاً للغاية للمقاومة ضد الاهتراء. يبدو أن الجمع بين كل من الأكسيدين هو غاية طريقة واعدة لهذا النوع من التطبيقات. ومع طلاء السيليكا والألومينا، انخفض معامل الاحتكاك بالمقارنة مع طلاء الألومينا لوحده.

أما في مجال دراسة الطلاء المكون من (TiO₂-SiO₂)، والمحضر بطريقة الصول - جيل على الفولاذ السباتكي من الصنف S.S316L من قبل كل من M. ATIK, J. ZARZYCKI [16] انطلاقاً من ألكوكسيدات المعادن الموافقة Ti(OC₂H₅)₄ و Si(OC₂H₅)₄، وباستخدام الإيتانول النقي (C₂H₅OH) وكمية قليلة من حمض الخل (CH₃COOH)، تم تحضير عدة محاليل غروانية (صولات) من الألكوكسيدات السابقة، بحيث تكون النسبة المولية لمحاليل الصول R=(Ti(OC₂H₅)₄)/(Si(OC₂H₅)₄) واقعة في المجال (R=0.1, ..., 1). كما تم استخدام 0.087M من حمض الخل و 0.43M من الإيتانول النقي لكل مول واحد من الألكوكسيد المستخدم.

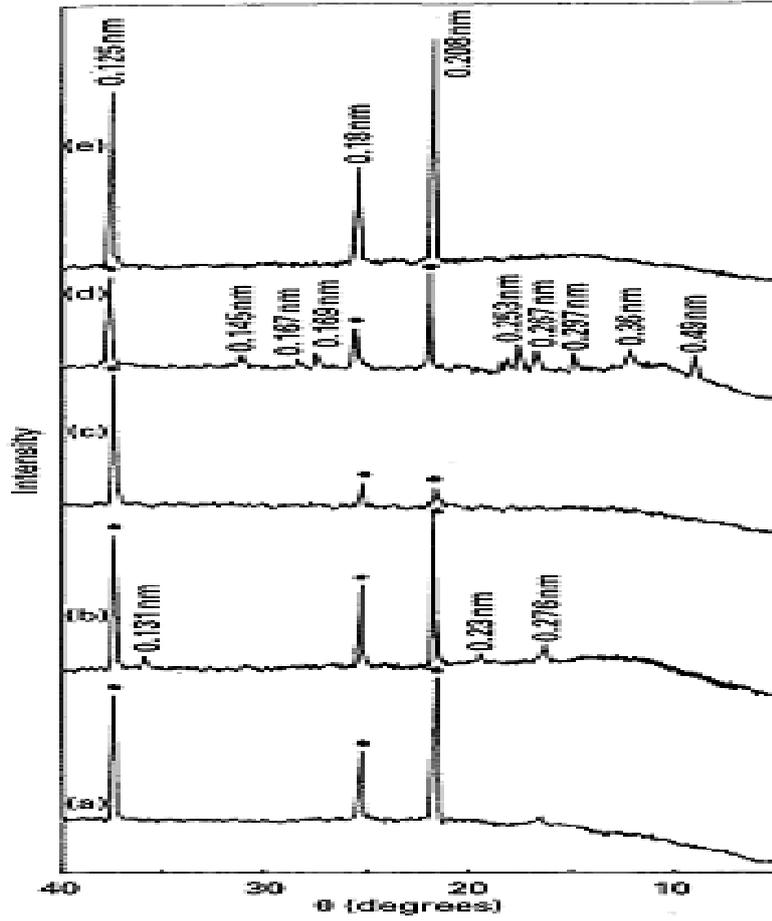
جرى طلاء شرائح الفولاذ السبائكي انطلاقاً من محاليل الصول المحضرة مسبقاً، وباستخدام تقنية التغطية بالغمس بسرعة ثابتة مقدارها (10cm/min) ، تلى ذلك التجفيف عند درجة الحرارة 60°C لمدة ربع ساعة، ثم التسخين لدرجة حرارة 800°C لمدة 15 ساعة في الهواء.

خُصت الدراسة إلى أن الطلاء $x\text{TiO}_2-(100-x)\text{SiO}_2$ المحضر بطريقة الصول - جيل يعزز مقاومة الفولاذ السبائكي للأكسدة الهوائية عند درجات الحرارة المرتفعة 800°C لمدة 15 ساعة، بالإضافة إلى تعزيز المقاومة للتآكل في الأوساط الحامضية (حمض الكبريت) لمدة 40 ساعة عند درجة الحرارة 89°C . أظهرت الشرائح التي تم تسخينها حتى الدرجة 800°C في الهواء لمدة 20 ساعة وجود مزيج من أوكسيد الكروم الثلاثي (Cr_2O_3) المكعب والسداسي التابع لركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L أنظر الشكل رقم (12-b) .

أشارت دراسة طيف الأشعة تحت الأحمر لمساحيق الطلاء الموافق للنسبة (30TiO₂-70SiO₂) والمحضر عند درجات حرارة مختلفة إلى وجود قمم عند $(460;800;1070)\text{ cm}^{-1}$ تشير إلى اهتزاز رباعيات الوجوه SiO₄ العائدة لطور السيليكا، كما تشير عصابات الامتصاص عند القيمتين (1450-1650) cm^{-1} إلى اهتزاز الروابط Si-O-C, Ti-O-C في بقايا الكواشف و المحلات العضوية التي تختفي تماماً عند الأكسدة الحرارية للطلاء عند الدرجة 800°C لمدة 15 ساعة في الهواء، بالإضافة إلى اختفاء عصابة الامتصاص العائدة لزمرة الهيدروكسيل عند القيمة $(3210)\text{cm}^{-1}$ ، في حين تتوضع الزمرة -CH للمعالج عند الدرجة 25°C في المجال الواقع من $(3680-3860)\text{cm}^{-1}$ ، انظر الشكل رقم (11) للمقارنة .



الشكل رقم (11): طيف الأشعة تحت الحمراء لمساحيق الطلاء الموافقة للنسبة (30TiO₂-70SiO₂) والمحضرة عند درجات حرارة مختلفة (a) عند الدرجة 25°C، (b) عند الدرجة 450°C لمدة ساعتين، (c) عند التسخين لدرجة حرارة 800°C في الهواء لمدة 15 ساعة، (d) بعد المعالجة بـ حمض الكبريت (15%) لمدة 40 ساعة عند الدرجة 89°C .



الشكل رقم (12): مخطط انعراج الأشعة السينية لشرايح الفولاذ السبائكي S.S316L:

(a) الشرايح غير المطلية (b) الشرايح التي تم تسخينها حتى الدرجة 800°C في الهواء لمدة 20 ساعة (c) الشرايح التي تم غمسها في محلول حمض الكبريت (15%) عند الدرجة 89°C لمدة عشرين ساعة (d) الشرايح المطلية بالأوكاسيد $30\text{TiO}_2-70\text{SiO}_2$ والمحصرة عند الدرجة 800°C في الهواء لمدة 15 ساعة (e) الشرايح المطلية بالأوكاسيد $30\text{TiO}_2-70\text{SiO}_2$ والمعرضة لوسط حمضي لمدة 40 ساعة عند الدرجة 89°C .

تم في المرجع رقم [17] تحضير طلاءات نانوية (nanoparticle coating) من أوكسيد التيتانيوم على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L بإستخدام تقنية Sol-Gel انطلاقاً من مادة رباعي بوتيل تيتانات (tetra-n-butyl titanate : TBT)، وذلك بمزج (20ml) من الإيتانول مع (1ml) من مادة إيثيل أسيثوأسيئات (EAcAc) عند درجة حرارة الغرفة، ثم تضاف كمية (4ml) من مادة (TBT) إلى المزيج السابق مع التحريك لمدة ساعة واحدة . وفي غضون نصف ساعة، تضاف كمية (0.2ml) ماء مقطر إلى المحلول لضمان الحلمة مع الاستمرار بعملية التحريك لمدة عشر ساعات. بعد مدة 24 ساعة، أصبح لون المحلول أصفر شفاف. قبل البدء بعملية الطلاء، يتم تنظيف شرايح الفولاذ السبائكي ذات الأبعاد ($0.5 \times 0.5\text{cm}^2$) باستخدام أوراق الصنفرة ذات القياس (No.320) وحتى القياس (No.1500). وبعدها يتم صقل سطح شرايح الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام مسحوق الألمنيوم ذي الأبعاد ($0.3-1\mu$). وأخيراً، تنظيف الشرايح باستخدام جهاز تنظيف العينات العامل بالموج فوق الصوتية وباستعمال مذيب الأسيتون والإيتانول والماء المقطر لمدة عشر دقائق. يتم غمس الشرايح في المحلول المحضر باستخدام طريقة التغطية بالغمس بسرعة سحب (0.5mm/s)، وتترك الشرايح لتجف في الهواء، و ثم تجف عند الدرجة 150°C لمدة نصف

ساعة. وبعدها، تعالج عند الدرجة 450°C لمدة نصف ساعة لضمان عملية التحول إلى أكسيد التيتانيوم وإزالة البقايا العضوية. أظهرت دراسة المقطع العرضي لطبقة الطلاء المحضرة على شرائح الفولاذ السبائكي سماكة وسطية 460nm ، كما أظهرت مقاومة جيدة للتآكل في المحاليل الملحية لكوريد الصوديوم المحضر بتركيز (0.5M/L) و باستخدام قيم مختلفة لحموضة الوسط .

يوجد أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 في عدة أشكال بلورية (*Polymorph**) هي الأناتاز (Anatase)، والبروكيت (brookite)، والأوكوجيت (akaogiite)، والروتيل (Rutile)، والأشكال البلورية الثلاثة الأولى غير مستقرة نسبياً، وتتحول إلى الروتيل، الشكل الأكثر استقراراً، ابتداءً من درجات الحرارة $(600^{\circ}\text{C}-800^{\circ}\text{C})$ [18]. تمتلك أيونات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} وأيونات الحديد الثلاثية Fe^{3+} أنصاف أقطار أيونية متقاربة ($r_{\text{Fe}^{3+}}=0.064\text{nm}$, $r_{\text{Ti}^{4+}}=0.068\text{nm}$)، وبالتالي، يمكن أن يحدث استبدال ايزومورفي (Isomorphic substitution**) وأن تتشكل محاليل صلبة لكل من الأيونين معاً [19].

في دراسة تناولت إشابة أكسيد التيتانيوم ذي نمط تبلور الأناتاز (Anatase) بأيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} بنسب وزنية مختلفة (10%؛ 5%؛ 2%؛ 1) وبطريقة الهلام (Sol-Gel)، تبين أن الاستبدال الكلي لأيونات الحديد الثلاثي يحدث من أجل النسبتين (2%؛ 1) فقط، أما العينة التي تحوي (5%)، فجزء منها يدخل في الشبكة البلورية للأناتاز، والجزء المتبقي يعطي الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. ومن أجل النسبة الوزنية (10%)، يكون الناتج الرئيسي هو الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. ولم يتم الكشف عن شواغر أوكسجينية (oxygen vacancy) حول أيونات الحديد ناتجة عن استبدال الحديد الثلاثي Fe^{3+} بأيونات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} [20].

كذلك جرى اصطناع أغشية رقيقة من الجملة $(\text{TiO}_2\text{-XFe})$ بطريقة الصول-جيل (Sol-Gel) على شرائح من الفولاذ السبائكي طراز S.S304، والزجاج انطلاقاً من مادة تيترا إيزوبروبوكسيد التيتانيوم (TTIP) ونترات الحديد الثلاثي $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ كمصدر لأيونات التيتانيوم الرباعية وأيونات الحديد الثلاثي على الترتيب، ودراستها، وذلك عند النسب الوزنية التالية: 0.7%؛ 0.5%؛ 0.3%. بيّنت الدراسة أن العينة التي تحوي نسبة وزنية (0.7%) فقط تتخفض فيها قيمة الفجوة الطاقية إلى القيمة $(E_g=2.82\text{eV})$ ، بالمقارنة مع القيمة $(E_g=3.27\text{eV})$ لأكسيد التيتانيوم النقي (غير المشاب). كما تبين أن مساحة السطح النوعي (BET surface area) لمساحيق الهلام (Sol-Gel) المجففة عند الدرجة 100°C لمدة ساعة واحدة والمعالجة حرارياً عند الدرجة 500°C لمدة ساعة واحدة أيضاً تزداد بإزدياد نسبة أيونات الحديد الثلاثية، كما أن أبعاد الحبيبات تتخفض بإزدياد نسبة أيونات الحديد الثلاثي [21].

*تعدد الأشكال البلورية polymorphism : المصطلح في اللغات الأجنبية مشتق من الكلمتين اليونانيتين (poly وتعني متعدد و morphe وتعني الشكل) وهي بالتعريف قدرة بعض المواد على التواجد في شكلين بلوريين أو أكثر ويسمى الانتقال من شكل إلى آخر بالتحول متعدد الأشكال [5].

**الاستبدال ايزومورفي (Isomorphic substitution): كلمة ايزومورفي Isomorphism مشتقة من الكلمتين اليونانيتين (Isos وتعني متساوي و Morphe وتعني الشكل) أي قدرة الذرات أو الأيونات أو الجزيئات على أن تحل محل بعضها البعض في عقد الشبكة البلورية مما يؤدي إلى تشكل بلورات مختلطة ذات تركيب متغير تسمى بمحاليل الاستبدال الصلبة [5].

ظهرت في العام (2007) طريقة جديدة لإصطناع مادة أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 انطلاقاً من مادة كلوريد التيتانيوم الثلاثي $TiCl_3$ من قبل كل من Sipos,P و Wittmann,G و Alapi,T و Balazs,N و Ambrus,Z و Dombi,A و Mogyrosi,K [22]، حيث أشارت هذه الطريقة إلى ميزتين أساسيتين هما أولاً، سهولة التعامل مع المحاليل المائية لكلوريدات التيتانيوم الثلاثي بعيداً عن كلوريد التيتانيوم الرباعي المدخن واللزج، وارتفاع تكاليف مادة الكوكسيد التيتانيوم $Ti(OR)_4$ ، وثانياً، تقارب أنصاف أقطار أيونات التيتانيوم رباعية التكافؤ ($rTi^{4+}:0.68A^\circ$) مع أنصاف أقطار أيونات الحديد الثلاثي ($rFe^{3+}:0.64A^\circ$)، أي إمكانية حدوث استبدال ايزومورفي لكلتا الشاردين معاً.

I-3- أوم الأعمال والنشرات العلمية التي تناولت اصطناع الفضة النانوية وجسيمات أكسيد التيتانيوم النانوية على سطح الركائز المختلفة

ظهرت في الآونة الأخيرة العديد من الدراسات والمقالات العلمية التي تناولت موضوع توضع الفضة النانوية* (Silver nanoparticles (AgNPs)) على سطح ركائز مختلفة مثل أقمشة النايلون و البوليستر والقطن [23] , و مادة بولي ميثيل ميثا أكريلات PMMA [24]، وعلى سطح الحبيبات النانوية لأكسيد الحديد المغناطيسي (NPs Fe_3O_4) [25]، وأيضاً على سطح الفولاذ السبائكي S.S304 [26]، ترجع الأهمية الكبيرة لجسيمات الفضة النانوية (Ag NPs) إلى دورها الكبير في المجالات العلمية والتطبيقية ، مثل الأنشطة المضادة للبكتيريا (antibacterial activities) [27]، والحفزية catalysis [28]، وأحبار الفضة الموصلة للتيار الكهربائي التي تحل محل لوحات الدارات المطبوعة (Printed circuit boards PCBs) [29]، والفلورة fluorescence [30]. في السنوات الأخيرة ، تم تطوير العديد من الطرائق لإصطناع الفضة النانوية ، وتشمل هذه الطرائق طرائق فيزيائية مثل القذف المهبطي المغنطروني العامل بالتيار المستمر (DC Magnetron Sputtering) [31-32]، القذف المهبطي المغنطروني العامل بالترددات الراديوية (RF Magnetron sputtering) [33]، والتوضع بالليزر النبضي (pulsed laser deposition PLD) [34-35]، والاستئصال بالليزر لأيونات الفضة (laser ablation) [36] ، والتشعيع بأشعة غاما (gamma irradiation) [37] ، والتشعيع الإلكتروني (electron irradiation) [38] ، والطلاء الكهربائي (electroplating) [39-41] ، تتضمن الطرائق الكيميائية (الكيمياء الرطبة) إرجاع أيونات الفضة من المحاليل المائية لنترات الفضة ($AgNO_3$) أو كلورات الفضة ($AgClO_4$) باستخدام أنواع مختلفة من المرجعات لتحضير جسيمات الفضة النانوية. على سبيل المثال، تم استخدام الهيدرازين [42] وحمض الأسكوربيك [43] وسيترات الصوديوم (Na_3Cit) عند درجة حرارة قريبة من درجة غليان الماء. ويتم استخدام Na_3Cit كعامل مرجع ومثبت [42-45] . ومن ناحية أخرى ، يتم استخدام بوروهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$) عند درجة حرارة قريبة من درجة تجمد الماء [42-46]، تم استخدام الهيدروكسيل أمين (NH_2OH) كمرجع عند درجة حرارة الغرفة [47-48]، ومادة الفورم ألديهايد (HCHO) بوجود مادة بولي إيثيلين أمين (PEI) كمثبت أيضاً أثناء عملية الاصطناع [49] ، ومادة الفورماميد [50]، تم استخدام البولي فينيل بيروليدون (PVP) كعامل وقائي أثناء الاصطناع [51]. وطرائق بيولوجية حيوية (Green synthesis) [52] وطرائق كيميائية ضوئية photochemical [53]. بالإضافة إلى الطرائق السابقة، هناك طريقة التفكك الحراري لمركبات الفضة المختلفة التي تمت دراستها على نطاق واسع ، مثل التفكك الحراري لكريونات الفضة [54] ، كربوكسيلات الفضة silver carboxylate [55-57] ، وكذلك التفكك الحراري

النانو : مصطلح "نانو" يأتي من الكلمة اليونانية القديمة (nános) وتعني "القرم" كل واحد نانومتر يساوي $10^{-9}m$.

لأسيئات الفضة بواسطة المدفع الإلكتروني الحراري (silver acetate by thermionic electron gun) [58]. و التفكك الحراري لمعقد الفضة مع الإيميدازول (silver-imidazole complex) [59]، و التفكك الحراري لمعقد أوليات الفضة (silver oleate complex) [60]. تتطلب معظم طرائق الإصطناع السابقة تجهيزات ومواد خاصة لإنتاج كميات قليلة من الفضة النانوية .

بالإضافة إلى الفضة النانوية، تم تطوير طرائق عديدة لاستخدام جسيمات أكسيد التيتانيوم النانوية (TiO_2 NPs) كحفازات ضوئية (photocatalytic) في معالجة المياه (water treatment) [61]، وعمليات تحلل الملوثات العضوية (organic pollutants) مثل الأصباغ [62] و تحلل مركبات مختلفة مثل مركب أحادي كلور البنزن (monochlorobenzene) في الأوساط المائية [63] .

بالنسبة للجملة المكونة من المواد المركبة النانوية TiO_2 -Ag، فهي تعد طلاءات مقاومة للبكتيريا تم تحضيرها على سبائك طبية (biomedical alloy) من التيتانيوم مثل ($Ti6Al7Nb$) بواسطة تقنية الأكسدة الإلكترونية بالبلازما العاملة بالتيار المتناوب (PEO: Plasma electrolytic oxidation AC)، وهي إحدى عمليات المعالجة السطحية المشتقة من الأكسدة المصعدية لإنتاج طلاءات تشبه السيراميك على السبائك الخفيفة لمعادن (Ti, Mg, Al) لتحسين عملية مقاومة التآكل، تضاف الفضة النانوية إلى محلول الكهرليت المكون من أسيئات الكالسيوم وجليسيرو فوسفات أثناء عملية الأكسدة السطحية لسبيكة التيتانيوم للحصول على الجملة TiO_2 -Ag [64]. بالإضافة إلى ذلك نجد طلاءات نانوية مركبة من الجملة TiO_2 -Ag على سبيكة الكروم والكوبالت ($CoCr$ alloy)، وهي واحدة من من السبائك الطبية ذات الخصائص الميكانيكية المميزة . تم إجراء عملية التوضع باستخدام طريقتين، الأولى التريذ البلازمي الهوائي (APS : air plasma spray)، والثانية طريقة الطلاء (وقود- أكسجين) عالي السرعة (HVOF : high velocity oxy-fuel)، وهي عملية طلاء بالرش الحراري . تُستخدم هذه الطريقة لتحسين سطح المواد، وتمكّن من إطالة عمر المعدات بشكل أفضل عن طريق زيادة المقاومة للتآكل . وقد تمت عملية الإصطناع انطلاقاً من المساحيق النانوية (nanopowder) عالية النقاوة لمادتي الفضة وأكسيد التيتانيوم [65] .

4-I-الطلاء بتقنية التوضع الفيزيائي للبخر PVD

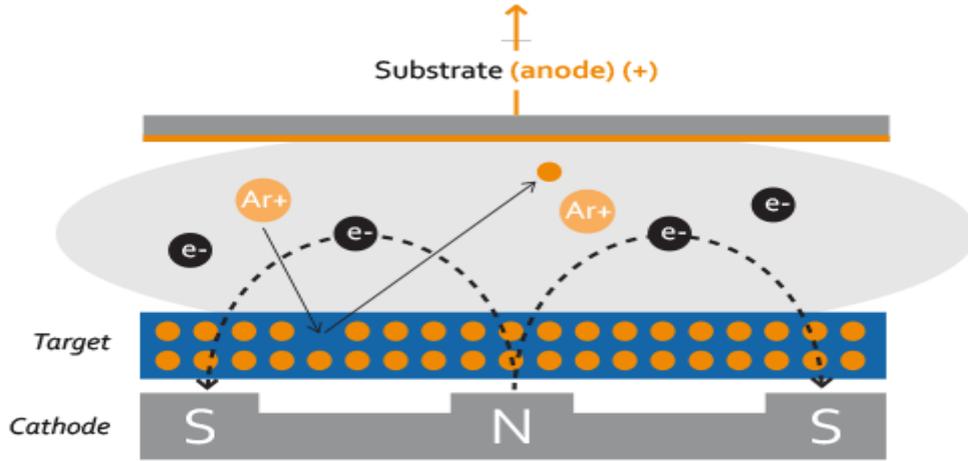
(Physical Vapor Deposition)

1-4-I- مقدمة :

تُعدّ تقنية التوضع الفيزيائي للبخر (PVD Physical Vapor Deposition) واحدة من تقنيات توضع طبقات رقيقة من الذرات أو الجزيئات من الطور البخاري على ركائز صلبة في حجرة تحت الخلاء (vacuum chamber). هناك تقنيتان شائعتان في التبخير، هما التبخير بالقذف المهبطي (Sputtering) والتبخير باستعمال الحزمة الإلكترونية (Electron Beam). التبخير بالقذف المهبطي هو عملية يتم فيها انتزاع ذرات مادة الهدف وتوضعها على الركيزة في حجرة تحت الخلاء باستعمال حزمة من غاز حامل مثل غاز الأرجون أو غاز تفاعلي مثل الأوكسجين أو النتروجين بهدف توضع أكاسيد أو نتريدات مادة الهدف على الترتيب. تعمل تقنية القذف المهبطي وفق نظامين: الأول نظام التيار المستمر (DC Direct Current) ، والثاني ، نظام الترددات الراديوية (RF Radio Frequency). يُستعمل جهاز القذف المهبطي العامل بنظام التيار المستمر في حالة الأهداف جيدة الناقلية الكهربائية، في حين يستعمل القذف المهبطي بنظام الترددات الراديوية من أجل الأهداف ذات الناقلية الكهربائية المنخفضة. تتميز عملية التبخير بطريقة القذف المهبطي بارتفاع سرعات التوضع، وارتفاع درجة حرارة الركيزة، والالتصاق الجيد بين الأغشية والركائز. يكمن الفرق الرئيسي بين القذف المهبطي المغنطوني وطرائق التوضع الفيزيائية الأخرى في تطبيق حقل مغنطيسي حول الهدف من أجل تنشيط ذرات الأرجون التي تعمل على اقتلاع ذرات مادة الهدف. يؤدي استعمال الحقل المغنطيسي إلى حجز الإلكترونات في الملفات المغنطيسية التي جرى إنشاؤها حول الهدف، وهذا بدوره يؤدي إلى مشاركة الإلكترونات في عملية القذف المهبطي، فهي تتواجد في هذا المجال المغنطيسي على مقربة من الهدف، انظر الشكل رقم (13)، وهذا يزيد من درجة تأين ذرات الأرجون ($Ar \rightarrow Ar^+ + e^-$) بشكل كبير نتيجة التصادمات الحادثة، وبالتالي، زيادة سرعة التوضع، وذلك مقارنةً مع تقنيات التوضع الفيزيائية الأخرى التي لا تستعمل حقلاً مغنطيسياً [66-67].

بالإضافة إلى تيار الغاز الخامل Ar، يمكن إدخال تيار من مزيج غازات تفاعلية (reactive gases) لإنتاج أغشية رقيقة من الأكاسيد أو النتريدات أو الكرييدات على سطح الركائز المختلفة (Substrate) مثل :

- 1- مزيج غازي من الأرجون Ar والأوكسجين O_2 : لإنتاج مجموعة من الأكاسيد مثل Al_2O_3, SiO_2, Ta_2O_5 .
- 2- مزيج غازي من الأرجون Ar و النتروجين N_2 : لإنتاج مجموعة من النتريدات TaN, TiN, Si_3N_4 .
- 3- مزيج غازي من الأرجون Ar و CH_4, C_2H_4, C_3H_8 : لإنتاج مجموعة من الكرييدات TiC, WC, SiC .



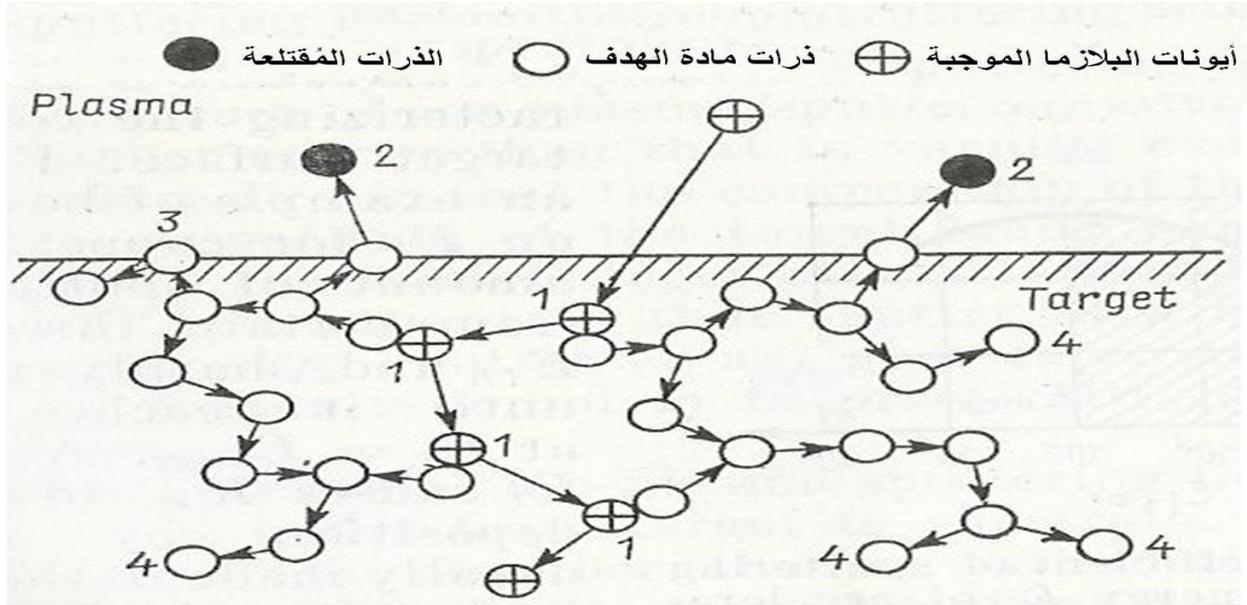
الشكل رقم (13): القذف المهبطي المغنطوني وتطبيق حقل مغناطيسي حول الهدف ومشاركة الإلكترونات في عملية اقتلاع ذرات مادة الهدف .

I-4-2- ألية اقتلاع ذرات مادة الهدف وتشكل الأفلام الرقيقة باستخدام تقنية القذف المهبطي الكاثودي .

عند قذف سطح مادة صلبة (الهدف) بواسطة ذرات أو أيونات أو جزيئات طاقتها أعلى من طاقة الارتباط الذري لمادة الهدف ، تبدأ ذرات مادة الهدف في التفكك عن طريق الرشاشة . فإذا وضعت ركيزة بالقرب من الهدف، وعلى بعد عدة سنتيمترات منه، فسوف تتكاثف ذرات مادة الهدف التي تم اقتلاعها على سطح الركيزة ، ومن الملائم قذف مادة الهدف بواسطة جسيمات مشحونة (مثل الأيونات) لأنها تكتسب بسهولة الطاقة المطلوبة من خلال التسارع في المجال الكهربائي. يتم استخدام مصدر خاص من الحزم الأيونية لاقتلاع ذرات مادة معدن الهدف في بعض الأحيان هذه الأيونات مرتبة حسب الكتلة وتملك نفس الطاقة .

تتمتع بلازما* التفريغ الغازي باستخدام أكثر تواتراً كمصدر أيوني يتم من خلاله جذب الأيونات الموجبة بواسطة الهدف المشحون بشحنة سالبة . نتيجةً لذلك، فإن جزءاً من الذرات المتناثرة والمقتلعة من مادة الهدف سوف يسقط على الركيزة وينكاثف لتشكيل فيلم . تخترق أيونات البلازما الموجبة المتسارعة إلى طاقات عالية شبكة الهدف وتصطدم بالذرات، وبالتالي، تفقد طاقتها التي تعطيها للذرات . وتعطي الذرة التي تتلقى طاقة عالية من الأيونات الفائضة للذرات الأخرى عندما تصطدم بها. ونتيجةً لذلك، تتشكل سلاسل تصادم من (أيون-ذرة) و(ذرة-ذرة)، وتخرج بعدها الذرات إلى سطح الهدف، وإذا أصبحت الطاقة التي تكتسبها ذرات سطح الهدف أعلى من الطاقة التي تربطها بالسطح، تنتقل المادة من الهدف إلى الركيزة اعتماداً على ضغط الغاز في الحجرة، يبين الشكل رقم (14) اقتلاع ذرات مادة الهدف بالاعتماد على سلاسل التصادم المكونة من (أيون- ذرة) و(ذرة- ذرة) [68] .

*بلازما plasma: هي الحالة الرابعة للمادة بعد الحالات الصلبة ، والسائلة ، والغازية. وكلمة بلازما مشتقة من الكلمة اليونانية plassein، وتعني (يشكّل أو يصوغ أو يقولب)، وهي تشمل على غاز متأين جزئياً أو كلياً تتساوى فيه كثافات الشحنات الموجبة والسالبة (مزيج من الإلكترونات والأيونات الموجبة)، ويوجد القسم الأعظم من الكون في حالة البلازما (النجوم والاجواء المحيطة بها والغيوم السديمية والفضاء الكائن بين النجوم)، تتولد البلازما في المخابير والمصانع أثناء التفريغ الكهربائي، كما أنها تتكون أثناء عمليات الاحتراق والانفجار [5] .



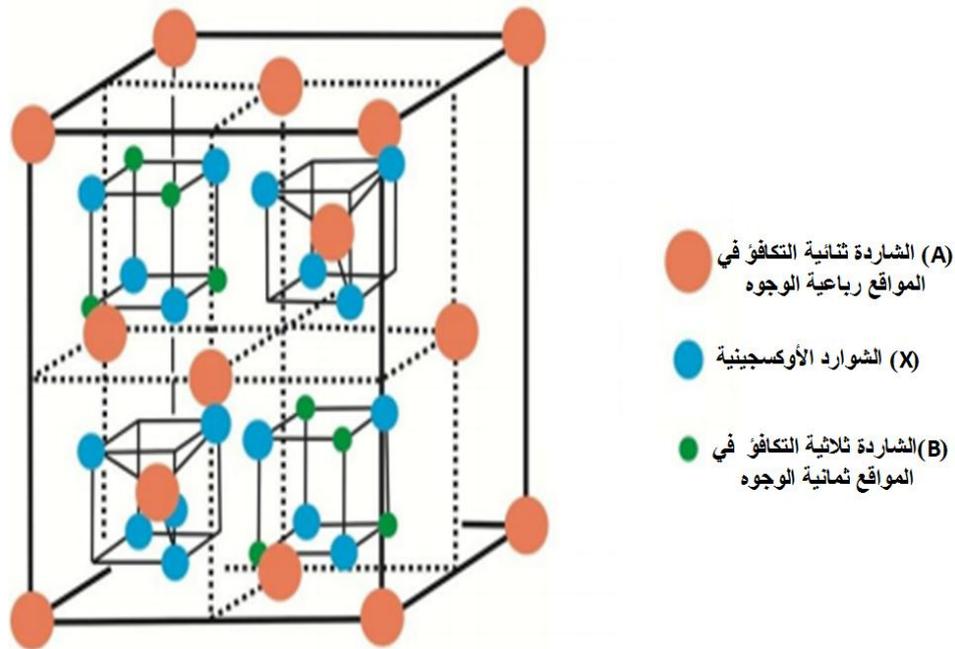
الشكل رقم (14): يبين اقتلاع ذرات مادة الهدف باستخدام أيونات البلازما الموجبة، حيث تشير الأرقام : (1) إلى تصادم الأيونات الموجبة مع بعضها ومع ذرات مادة الهدف لتشكيل سلاسل تصادم (أيون-ذرة) ، (2) سلاسل التصادم المكونة من (ذرة-ذرة) والتي ينتج عنها اقتلاع الذرات من مادة الهدف ، (3) سلاسل التصادم المكونة من (ذرة-ذرة) بدون اقتلاع ، (4) تشير إلى التصادم الأخير مع ذرات مادة الهدف .

I-4-3- مركب ألومينات المغنيزيوم وأهميته : تشتمل مركبات السباينل (Spinel oxides) على أصناف مهمة من المركبات التي تتميز بخصائص مثيرة للإهتمام، كالخصائص المغنطيسية والبصرية والميكانيكية والكيميائية. بين هذه المركبات، تُعدّ ألومينات المغنيزيوم ($MgAl_2O_4$) العضو المميز في هذه المجموعة الذي يتمتع بجملة من الخصائص المرغوبة، فهو يمتلك درجة حرارة انصهار مرتفعة ($2135^\circ C$)، وكثافة عالية ($3.58 g/cm^3$)، وقساوة عالية بحدود ($8mohs$) على سلم موس*، ومتانة ميكانيكية، ومقاومة المواد الكيميائية والصدمات الحرارية، مع ثابت عزل كهربائي مرتفع، وثباتية حرارية عالية. تجعل هذه الخصائص المركب $MgAl_2O_4$ مرشحاً لمجموعة متنوعة من التطبيقات التكنولوجية مثل صناعة المكثفات، وكاشف الموجات الهertzية، وأجهزة استشعار الأشعة تحت الحمراء [69-71].

*سلم موس (سلم القساوة Scale of hardness): سلم اقترحه موس في القرن التاسع عشر، وهو عبارة عن ترتيب لعدد من الأجسام الصلبة حسب تزايد قساوتها وهو يعطي فكرة عامة عن القساوة حيث رتبت فيه الأجسام الصلبة بناءً على مبدأ أن الجسم الأقصى يترك أثراً على الجسم الأقل منه قساوة .

يمتلك المركب $MgAl_2O_4$ الصيغة العامة AB_2X_4 ، حيث يمثل الرمز A الشاردة ثنائية التكافؤ، والرمز B الشاردة ثلاثية التكافؤ. لذلك، يمكن كتابة الصيغة السابقة بالشكل $A_1^{2+}B_2^{3+}X_4^{2-}$. يمتلك $MgAl_2O_4$ شبكة مكعبة متمركزة الوجوه (FCC)، والتناظر (Fd3m)، وتحتوي الخلية العنصرية على ثمانية مولدات ($Z=8$)، أي ($Mg_8Al_{16}O_{32}$)، وتدعى بالسباينل النظامي (normal spinel). في هذه الخلية، توجد شوارد المغنيزيوم ثنائية التكافؤ في المواقع مراكز رباعيات الوجوه، وتوجد شوارد الألمنيوم ثلاثية التكافؤ في المواقع مراكز ثمانية الوجوه. لذلك، يقال أحياناً أنه في الخلية العنصرية الواحدة، تحتل الكاتيونات Mg^{++} ثمن المواقع مراكز رباعيات الوجوه، في حين تحتل شوارد الألمنيوم نصف المواقع مراكز ثمانية الوجوه. ومع ذلك، يمكن أن يحتل في بنى السباينل الطبيعية والصناعية

(natural/synthetic) جزء من كاتيونات المغنيزيوم مراكز ثمانية الوجوه، ويحتل جزء من كاتيونات الألمنيوم مراكز رباعيات الوجوه. يحدث هذا التبادل في المواقع انقلاباً في البنية، ويمكن التعبير عن العيوب الناشئة بالشكل التالي: $Mg_{Mg} + Al_{Al} \rightarrow Mg_{Al} + Al_{Mg}$. يتحدد معامل الانقلاب في البنية نتيجة هذه العيوب بالقيم ($i_s=0$) من أجل بنية السباينل النظامي (normal spinel)، حيث يُمثل الرمز i_s الجزء من شوارد الألمنيوم ثلاثية التكافؤ التي تحتل المواقع مراكز رباعيات الوجوه. من أجل بنية السباينل المعكوسة (spinel inverse)، يكون ($i_s=1$)، ومن أجل بنية السباينل العشوائية (random spinel)، يكون ($i_s=2/3$)، ومن أجل بنى السباينل المختلطة (mixed spinel)، يكون ($0 < i_s < 1$). في بنى السباينل الطبيعية، تقترب قيمة معامل الانقلاب من الصفر ($i_s \rightarrow 0$)، في حين تكون متزايدة في بنى السباينل الصناعية والبنى المعرضة للإشعاعات عالية الطاقة، وتأخذ القيمة ($i_s > 0$) [72] بالإضافة إلى البنية المكعبة التي تميز بنية السباينل [73-74]، يوجد أيضاً البنية المعينية ($Z=4$) ذات الأبعاد ($a=8.5070\text{\AA}$, $b=2.7400\text{\AA}$, $c=9.4070\text{\AA}$) [75]، وكذلك الخلية العنصرية المعينية المتمتعة بالأبعاد ($a=8.6310\text{\AA}$, $b=9.9690\text{\AA}$, $c=2.7890\text{\AA}$) [76] المحضرتين في الضغوط العالية. يُبين الشكل رقم (15) بنية ألومينات المغنيزيوم ($MgAl_2O_4$) (السباينل) ذات النمط AB_2X_4 .



الشكل رقم (15): بنية ألومينات المغنيزيوم ($MgAl_2O_4$) (السباينل) ذات النمط AB_2X_4 .

جرى في السنوات السابقة تحضير المركب $MgAl_2O_4$ بعدة طرائق. أولاً، طريقة محلول- هلام (Sol-Gel) انطلاقاً من أملاح أو ألكوكسيدات (alkoxides) الألمنيوم والمغنيزيوم المختلفة والموافقة للنسبة المولية ($MgO:Al_2O_3=1:1$). توفر هذه الطريقة عدداً من الميزات الفريدة مثل النقاوة العالية للمركبات، والتجانس والتحكم الجيد في استكيومتريّة التركيب الكيميائي للأغشية الرقيقة المحضرة، والمعالجة الحرارية المنخفضة للطلاءات المحضرة، وإمكانية إدخال عناصر شائبة في الجمل المصطنعة من أجل تعديل الخصائص [71]. ثانياً، طريقة القذف المهبطي المغنطروني الفعال (Reactive Magnetron Sputtering)، وهي واحدة من أهم طرائق التوضع الفيزيائي العاملة بنظام الترددات الراديوية التي تستعمل هدفاً من ألومينات المغنيزيوم $MgAl_2O_4$ المحضر من

مسحوق ألومينات المغنيزيوم عالي النقاوة على شكل قرص قطره (5cm) وسماكته (5mm)، والمليد * حرارياً عند الدرجة 1650°C لمدة ثلاث ساعات. تجري عملية التوضع، باستعمال المزيج الغازي (Ar+O₂)، على شرائح سيليكونية Si(100) من النمط n بغية صناعة مُحسّات استشعار رطوبة [77]. وفي تجربة أخرى، جرى استعمال نظام القذف المهبطي المغنيزوني العامل بنظام التيار المستمر، حيث جرى توضع أغشية رقيقة من مركب ألومينات المغنيزيوم على أغشية رقيقة أيضاً من نوع Heusler ** طراز Fe₂VSi Fe₂CrSi حيث تتمتع هذه المركبات ببنية مكعبة تمتلك الصيغة العامة X₂YZ، ويمثل العنصران X و Y معادن انتقالية (transition metals)، في حين يمثل العنصر Z أحد عناصر المجموعة P [78]. في البداية، تم إجراء عملية توضع للمركبين Fe₂VSi و Fe₂CrSi على أغشية أكسيد المغنيزيوم MgO بسماكات (5nm) و(50nm) على الترتيب باستعمال غاز الأرجون فقط، ومن ثم، جرى توضع مركب ألومينات المغنيزيوم انطلاقاً من الهدف MgAl₂ باستعمال مزيج غازي من (Ar+O₂) عند ضغط كلي للغازات (70mTorr). تناول هذا العمل دراسة التطابق الشبكي، حيث تبين أن عدم التطابق الشبكي (lattice mismatch) كان صغيراً للغاية بحدود (0.6%)، كما أن سماكة الأغشية الرقيقة المحضرة كانت حساسة جداً، وتتعلق بعوامل متعددة أهمها سماكة الهدف MgAl₂ المستعمل في عملية القذف المهبطي، بالإضافة إلى الضغط الجزئي لغاز الأوكسجين المستعمل خلال عملية القذف المهبطي المغنيزوني [79]. ثالثاً، طريقة توضع البخار الكيميائي (CVD Chemical Vapor Deposition) انطلاقاً من مصادر مختلفة لعنصري الألمنيوم والمغنيزيوم مثل AlCl₃ و MgCl₂ على الترتيب، وباستعمال غازات متنوعة من (H₂+CO₂) عند درجة حرارة أعلى من 1000°C. يؤدي استعمال أهداف متنوعة في بعض الأحيان إلى انحرافات في استكيميوترية التركيب الكيميائي للأغشية الرقيقة المحضرة بالإضافة إلى ظهور عيوب نقطية *** وترسبات [80].

*التلييد (Sintering) : في علم المعادن وعلم المواد ، تُطلق كلمة تلييد على المعالجة الحرارية للمواد بغية تغيير الخصائص الفيزيائية وأحياناً الكيميائية من خلال زيادة اللبونة (Ductility) وتقليل الصلابة (Hardness) ، مما يجعل هذه المواد أكثر قابلية للتطبيق. وتتضمن المعالجة الحرارية تسخين المادة حتى فوق درجة حرارة إعادة التبلور (recrystallization) ، والحفاظ على درجة حرارة مناسبة لفترة زمنية معينة ثم التبريد [4].

** Heusler مصطلح مشتق من اسم مهندس التعدين الألماني والكيميائي Friedrich Heusler ، الذي درس مثل هذه المركبات في العام 1903م [78].

*** العيب النقطي (Point Defects) : تحدث العيوب النقطية في البلورات المعدنية وفي البلورات الشاردية على حد سواء ، ففي البلورة المعدنية يظهر العيب النقطي بشكل مكان شاغر (فراغ حر) نتيجة عدم توضع الذرات في أماكنها على عقد الشبكة البلورية، وهذا يسبب إزاحة الذرات المجاورة للعيب النقطي إلى المكان الشاغر حيث تظهر الشبكة البلورية في حالة شد في المنطقة التي انزاحت فيها الذرات من أماكنها الحقيقية لكي تملأ المسافة بين الذرات. أما في البلورات الشاردية، تكون العيوب النقطية ذات شحنات محددة، وتظهر إما نتيجة وقوع أحد الشوارد بين عقد الشبكة البلورية (عيب فرنكل Frenkel Defects) أو تظهر العيوب النقطية بشكل فراغات (عيب شوتكي Schottky Defects) [68].

I-5- الفكرة العلمية في مشروع البحث

I-5-1- الفكرة العلمية في مشروع البحث الأول .

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد المختلطة $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي 316L انطلاقاً من المحاليل المائية لكلوريد التيتانيوم الثلاثي ومادة ايبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy Steel Resin) كمصدر لأيونات (Fe^{3+}, Fe^{2+}) أثناء المعالجة الحرارية لسطح الأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام تقنية (Sol-Gel) عند الدرجتين $500^\circ C$ و $600^\circ C$. جرى تحديد الأطوار الأحادية والمختلطة بدراسة التحليل الطوري لمخططات انعراج الأشعة السينية، ودعم وتأكيد نتائج مخططات الأشعة السينية باستخدام مطيافية رامان لسطح الأغشية الرقيقة المحضرة ، ودراسة المقطع العرضي ومورفولوجيا سطح الأغشية الرقيقة المحضرة والتركييب العنصري الكيميائي لها باستخدام تقنية (SEM+EDX) .

I-5-2- الفكرة العلمية في مشروع البحث الثاني.

تحضير طلاءات نانوية من الفضة المعدنية (طبقة الطلاء الأولى) بالاعتماد على التفكك الحراري لمعقد سترات الفضة (I) النشادرية عند الدرجتين $400^\circ C$ و $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة ومادة أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 (طبقة الطلاء الثانية) والمحضرة بطريقة Sol-Gel انطلاقاً من مركب كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$ بوجود حمض الليمون كمثبت أثناء عملية الإصطناع عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة ، وذلك على شرائح مربعة الشكل من الفولاذ السبائكي طراز S.S316L . تتضمن الدراسة تحليل مخططات انعراج الأشعة السينية لطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجتين $400^\circ C$ و $600^\circ C$ ولطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملعة (TiO_2-Ag) ، وتحديد ثوابت الشبكة البلورية، وأبعاد حبيبات الفضة المعدنية وكثافة الانخلاعات البلورية، وعدد الخلايا العنصرية عند الدرجتين $400^\circ C$ و $600^\circ C$ وكذلك الأمر بالنسبة للجملعة (TiO_2-Ag) ، حيث تم حساب ثابت الشبكة البلورية، وأبعاد حبيبات الفضة المعدنية الموجودة إلى جانب حبيبات طور الأنازاز وكثافة الانخلاعات البلورية وعدد الخلايا العنصرية عند الدرجة $600^\circ C$.

I-5-3- الفكرة العلمية في مشروع البحث الثالث.

توضّع لأغشية رقيقة من عناصر سبيكة الديورالومين وأكاسيدها على شرائح من الفولاذ السبائكي طراز S.S316L وشرائح سيليكونية $Si(100)$ باستخدام جهاز القذف المهبطي المغنطوني العامل بنظام التيار المستمر DC وغازات تفاعلية مختلفة (Ar, O_2) مع ذرات مادة الهدف. جرى تحديد الأطوار الأحادية والمختلطة بدراسة التحليل الطوري لمخططات انعراج الأشعة السينية، وقياس سماكة الأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام تقنية SEM، ودراسة مورفولوجيا سطح الأغشية الرقيقة باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) .

I-6- مبررات مشروع البحث

I-6-1- مبررات مشروع البحث الأول.

تقترح معظم الأعمال المقدمة في مجال دراسة الجمل ($TiO_2-xFe_2O_3$) إضافة أكسيد الحديد الثلاثي إلى طور الأاناتاز المعالج حرارياً عند الدرجة $700^\circ C$ ودراسة التغيرات البنيوية التي تطرأ على ثوابت الشبكة البلورية للخلية الرباعية القائمة، ودراسة طيف رامان لهذه المركبات التي تؤكد وجود انزياحات في القمم الرئيسية لطور الأاناتاز. في هذه الدراسة جرى استخدام الحديد الحبيبي النقي كمصدر لأيونات الحديد الثنائية Fe^{2+} والثلاثية Fe^{3+} أثناء المعالجة الحرارية لسطح الأغشية الرقيقة المتوضعة لذلك، يعد هذا الموضوع هاماً وضرورياً لإنشاء أساس لدراسات بنيوية وطيفية يمكن استثمارها في تطبيقات مختلفة، حيث يؤكد طيف انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة، وطيف رامان وجود المركبات الجديدة ($Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$)، من جهة أخرى تلعب الأغشية الرقيقة المحضرة دوراً هاماً في حماية السطوح المعدنية المعرضة لدرجات حرارة عالية ($t \leq 600^\circ C$) من خلال الحد من ظهور طبقة أكسيد الكروم الثلاثي Cr_2O_3 التي تبدأ بالتشكل عند درجة حرارة أكبر من $500^\circ C$ ، وبالتالي الحد من استنزاف عنصر الكروم من سبيكة الفولاذ السبائكي المعرضة لمثل هذا النوع من المعالجات الحرارية .

I-6-2- مبررات مشروع البحث الثاني.

يوجد العديد من الطرائق المستخدمة لتحضير جسيمات الفضة النانوية، تشمل هذه الطرائق طرائق فيزيائية وطرائق كيميائية (الكيمياء الرطبة)، بالإضافة إلى الطرائق الكهركيميائية وطرائق التفكك الحراري لمركبات ولمعقدات الفضة المتنوعة، وعلى الغالب ، هذه الطرائق تحتاج إلى تقنيات وتجهيزات قد لا تكون متوفرة، بالإضافة إلى محدودية الكميات التي يتم الحصول عليها. من هنا، يعد مشروع بحث تحضير طلاءات نانوية من الفضة المعدنية وتوصيفها بالاعتماد على التفكك الحراري لمعقد سيترات الفضة (I) النشادرية عند الدرجتين $400^\circ C$ و $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة هاماً وضرورياً من حيث دراسة البنية، ودراسة مورفولوجيا سطح الطلاءات من جسيمات الفضة النانوية المحضرة .

I-6-3- مبررات مشروع البحث الثالث.

نظراً لاحتواء سبيكة الديورالومين على العناصر ($Zn-0.05\%$, $Cu-0.03\%$, $Mn-0.03\%$, $Mg-3.2\%$, $Al-Balance$, $Si-0.17\%$, $Fe-0.3\%$)، يمكن الاستفادة من هذه السبيكة كهدف يستخدم في حجرة التفريغ البلازما لتحضير أغشية رقيقة من عناصر وأكاسيد مختلطة لهذه السبيكة باستخدام غازات تفاعلية مثل الأرجون والأكسجين على الترتيب، وذلك على سطح ركائز مختلفة مثل الفولاذ السبائكي S.S316L وشرائح سيليكونية وحيدة التوجه (100) Si واستطاعات مختلفة. يعد هذا الموضوع هاماً وضرورياً من حيث دراسة البنية، ودراسة مورفولوجيا سطح الأغشية الرقيقة الناتجة .

I-7- هدف مشروع البحث

I-7-1- هدف مشروع البحث الأول: تهدف هذه الدراسة إلى إجراء توضع لأغشية نانوية رقيقة من أكسيد التيتانيوم المشاب بنسبة صغيرة من معدن الحديد على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L , انطلاقاً من المحاليل المائية لكوريد التيتانيوم الثلاثي ومادة ايبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy Steel Resin) كمصدر لأيونات (Fe^{3+}, Fe^{2+})

أثناء المعالجة الحرارية للأغشية الرقيقة المحضرة، ودراسة هذه الأغشية الناتجة في مجال من درجات الحرارة (500°C – 600°C). وينطوي هذا الموضوع على الحصول على مركبات جديدة ذات مواصفات مختلفة، بالإضافة إلى دراسة التحليل الطوري للأغشية الرقيقة الناتجة بالأشعة السينية (XPA:X-Ray Phase Analysis)، وتحديد الأطوار الأحادية والمختلطة، ودراسة التغيرات البنيوية التي تطرأ على هذه المركبات بعد عملية التوضع، ودراسة طبيعة الروابط المختلفة باستخدام مطيافية رامان (Raman spectroscopy)، وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، ودراسة الخصائص الإلكترونية للأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS).

I-7-2- هدف مشروع البحث الثاني: يهدف هذا العمل إلى تحضير طلاءات نانوية من الفضة المعدنية (طبقة الطلاء الأولى) بالاعتماد على التفكك الحراري لمعدن سترات الفضة (I) النشادرية، ومادة أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 (طبقة الطلاء الثانية) بطريقة Sol-Gel انطلاقاً من مركب كلوريد التيتانيوم الرباعي TiCl_4 بوجود حمض الليمون كمثبت أثناء عملية الإصطناع، وذلك على شرائح مربعة الشكل من الفولاذ السباتكي طراز S.S316L. وترتبط أهمية هذا العمل بالدراسات البنيوية والمجهريّة لمعدن الفضة، والمادة المركبة للفضة المعدنية مع أكسيد التيتانيوم، مثل دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية، وسماكة الطلاءات المحضرة، ودراسة مورفولوجيا سطح طبقة الطلاءات المحضرة، ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية مثل الكثافة النظرية ومقارنتها بالكثافة التجريبية، وحساب أبعاد حبيبات بلورة الفضة وحبيبات طور الأناز وكثافة الانخلاعات، وعدد الخلايا العنصرية، لكل من الفضة المعدنية (الطبقة الأولى والثانية)، ومادة أكسيد التيتانيوم (الطبقة الثانية)، وكذلك تحديد معامل التشكل، والعلاقة التي تربط بين أبعاد الحبيبات ومعامل التشكل. بالإضافة إلى ذلك، تم توصيف هذه الطلاءات باستخدام مطيافية رامان.

I-7-3- هدف مشروع البحث الثالث : يهدف هذا العمل إلى توضع أغشية رقيقة من عناصر سبيكة الديورالومين وأكاسيدها على شرائح من الفولاذ السباتكي طراز S.S316L وشرائح سيليكونية ($\text{Si}(100)$) بواسطة جهاز القذف المهبطي المغنطوني العامل بنظام التيار المستمر باستخدام غازات تفاعلية مختلفة مع ذرات مادة الهدف. وينطوي هذا الموضوع على الحصول على مركبات جديدة ذات مواصفات مختلفة تخدم التقنيات الحديثة. وترتبط أهمية هذا العمل بندرة الأبحاث التي تهتم بدراسة الأغشية الرقيقة المكونة من عدة أكاسيد، وبالدراسات البنيوية للأكاسيد، مثل دراسة تركيبها الطوري بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD، وتحديد الأطوار الأحادية والمختلطة، ودراسة طبيعة الروابط المختلفة للأكاسيد المختلطة في هذه الأغشية. وهنا تكمن أهمية هذا العمل.

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائك S.S 316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

الخلاصة:

جرى توضع أغشية رقيقة من من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائك طراز S.S316L بسماكة وسطية 1μ ، انطلاقاً من المحلول المائي لكلوريد التيتانيوم الثلاثي $TiCl_3$ وباستعمال تقنية الهلام (Sol-Gel) وحمض الفورميك كمثبت. استعمل ايبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy steel resin type A) لزيادة لزوجة المحلول، وكمصدر لأيونات الحديد (Fe^{2+}, Fe^{3+}) أثناء المعالجة الحرارية للأغشية الرقيقة المحضرة. بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة عند درجات حرارة ($600^{\circ}C-500^{\circ}C$) لمدة ساعة واحدة، وجود المركبات Fe_3O_4 و Fe_2O_3 و $Fe_2Ti_3O_9$ و $TiO_2(Fe)$. جرى تحديد الأطوار الأحادية والمختلطة المتشكلة باستخدام التحليل الطوري بالأشعة السينية X-Ray Phase Analysis كما تبين أن حجم الخلية العنصرية لطور الأاناتاز يتناقص بإزدياد نسبة الحديد الثلاثي Fe^{3+} المستبدل بأيونات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} في الشبكة البلورية لطور الأاناتاز وبارتفاع درجة حرارة المعالجة. درست الأغشية المحضرة بإستخدام مطيافية رامان Raman spectroscopy . سمحت هذه الدراسة بتحديد السمات البنوية لهذه الأغشية الرقيقة، وأكدت وجود انزياحات في قمم طيف Raman الرئيسية لطور الأاناتاز نتيجة استبدال أيونات الحديد الثلاثي في الشبكة البلورية لطور الأاناتاز. درست أيضاً مساحيق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis).

كلمات مفتاحية : Sol-Gel ، كلوريد التيتانيوم الثلاثي $TiCl_3$ ، ايبوكسي ريزين الفولاذ ، TiO_2 ، Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 ، $Fe_2Ti_3O_9$.

تحضير وتوصيف طلاءات نانوية مركبة من الجملة (TiO₂-Ag) على سطح الفولاذ السبائك S.S316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

الخلاصة :

جرى تحضير طلاءات نانوية مركبة من الجملة (TiO₂-Ag) على شرائح من الفولاذ السبائك S.S316L وفق مرحلتين , المرحلة الأولى تضمنت تحضير طلاء الفضة المعدنية باستخدام التفكك الحراري لمعد سترات الفضة النشادرية عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة. تم تحضير معد سترات الفضة النشادرية من المحلول المائي لنترات الفضة بوجود حمض الليمون كمثبت و الأمونيا الجافة كعامل معد أثناء عملية الاصطناع , والمرحلة الثانية تضمنت تحضير عدة طلاءات من أكسيد التيتانيوم على الطبقة الأولى المحضرة من الفضة المعدنية بعد معالجتها حرارياً لمدة ساعة كاملة عند الدرجة 600°C، تم تحضير محلول طلاء أكسيد التيتانيوم الرباعي من المحلول المائي لكلوريد التيتانيوم الرباعي TiCl₄ وحمض الليمون كمثبت بطريقة Sol-Gel . تمت معالجة الطبقة الثانية التي تم اصطناعها حرارياً لمدة ساعة واحدة عند الدرجة 600°C , دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية بينت وجود حبيبات الفضة المعدنية في طبقة الطلاء الأولى وحبيبات الفضة المعدنية الموزعة عشوائياً إلى جانب طور الأاناتاز في طبقة الطلاء الثانية المحضرة من أكسيد التيتانيوم الرباعي .

جرى حساب ثابت الشبكة البلورية للفضة المعدنية التي تظهر في طبقة الطلاء الأولى المحضرة عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة وطبقة الطلاء الثانية المكونة من الجملة (TiO₂-Ag) وثابت الشبكة البلورية لأكسيد التيتانيوم لطبقة الطلاء الثانية في الجملة (TiO₂-Ag) من مخطط انعراج الأشعة السينية XRD , دراسة مورفولوجيا السطح و المقطع العرضي لطبقتي الطلاء الأولى والثانية جرت باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM بالإضافة إلى حساب أبعاد الحبيبات باستخدام قانون (ديببي - شيرر) وكذلك جرى حساب كثافة انخلاع البلورة وعدد الخلايا العنصرية والكثافة النظرية ومعامل التشكل لطبقة طلاء الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة وكذلك لطبقة الطلاء المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة على الترتيب . جرى توصيف طبقات الطلاء المحضرة باستخدام مطيافية رامان .

كلمات مفتاحية : طلاءات نانوية , فضة معدنية , أكسيد التيتانيوم (أاناتاز), Sol-Gel , XRD , طيف رامان .

دراسة توضع أغشية رقيقة من عناصر سبيكة الديورالومين وأكاسيدها على شرائح من الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام تقنية القذف المهبطي المغنطروني الفعال وتوصيفها.

الخلاصة:

جرى توضع أغشية رقيقة من عناصر سبيكة الديورالومين وأكاسيدها على شرائح من الفولاذ السبائكي من طراز S.S316L وشرائح سيليكونية (Si(100) باستعمال تقنية القذف المهبطي المغنطروني الفعال العامل بنظام التيار المستمر (DC Magnetron Sputtering) وبوجود غاز الأرجون Ar (غاز خامل - كمصدر لإقتلاع ذرات سبيكة الهدف) وباستطاعة (75W) تجرية رقم (1)، وبوجود غاز الأكسجين (كغاز تفاعلي لتوضع أكاسيد عناصر السبيكة) التجريتين رقم (2) و(3) من أجل استطاعات (75W) و(100W) على الترتيب. جرى دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية (X-Ray Diffraction XRD) للأغشية الرقيقة المحضرة باستعمال غاز الأكسجين، حيث تبين وجود المركب $MgAl_2O_4$ ذي نمط التبلور المكعب بالإضافة إلى المركبات MgO و $(Bohmite, \delta)Al_2O_3$ ، كما جرى حساب أبعاد البلورات لكل مركب من المركبات الناتجة انطلاقاً من علاقة ديبيي - شيرر (Scherrers Formula)، بالإضافة إلى قياس خشونة السطح لهذه الأغشية. جرى حساب سماكة الأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope SEM).

كلمات مفتاحية: أغشية رقيقة، الديورالومين، $MgAl_2O_4$ ، القذف المهبطي المغنطروني الفعال العامل بنظام التيار المستمر.

الفصل الثاني - القسم العملي
المواد و التجهيزات و الطرائق
(Experimental Section)

II-1-1- المواد المستخدمة :

II-1-1-1- المواد المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة من أكاسيد الجملة (TiO₂-Fe) على شرائح من الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام تقنية محلول - هلام (Sol-Gel)

المواد المستخدمة في عملية الإصطناع هي معدن التيتانيوم عالي النقاوة (99.99)، ومادة إيبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy Steel Resin Type A) من نوع X'traseal[®] (Mohm Chemical SDN.BHD is an ISO 9001 & ISO14001 made in malaysia)، وحمض كلور الماء المركز (Hydrochloric acid HCl)، وحمض الفورميك (حمض النمل) (fuming 37% extra pure) من شركة MERCK، وحمض الفورميك (حمض النمل) (HCOOH Formic acid) من شركة Sigma-Aldrich (Assay ≥95%)، وإيثيلين غليكول (Ethylene glycol) (C₂H₆O₂ Assay 99.5%) من شركة Riedel-de Haen[™]، وأمونيا جافة (Dry Ammonia NH₃.H₂O) (25%) من شركة SCP (SURECHEM PRODUCTS LIMITED)، وماء مقطر.

II-1-2- المواد المستخدمة في تحضير طلاءات نانوية من الفضة المعدنية وطلاءات الجملة (TiO₂-Ag) على شرائح من الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام التفكك الحراري لمعدن سترات الفضة (I) النشادرية عند الدرجتين 400°C و 600°C وتقنية محلول - هلام (Sol-Gel).

المواد المستخدمة في عملية الإصطناع هي مادة نترات الفضة AgNO₃ المخبرية نقاوة (99.8%) من نوع CODEX CARLO ERBA، رباعي كلوريد التيتانيوم TiCl₄ نقاوة (98%) من نوع Carlo Erba reagents، حمض الليمون المخبري C₆H₈O₇.H₂O نقاوة (99.5-100%) من نوع Chem-Lab، أمونيا جافة (Dry Ammonia NH₃.H₂O) (25%) من نوع SCP (SURECHEM PRODUCTS LIMITED)، ماء مقطر.

II-1-3- المواد المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة من عناصر سبيكة الديورألومين وأكاسيدها على شرائح من الفولاذ السبائكي S.S316L والشرائح السيليكونية Si(100) باستخدام تقنية القذف المهبطي المغنطوني الفعال

شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L، شرائح سيليكونية وحيدة التوجه Si(100)، أفراس من سبيكة الديورألومين.

II-2- تجهيزات العمل :

II-2-1- تحضير العينات الخاصة بالأغشية الرقيقة للجملة (TiO₂-Fe) على شرائح من الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام تقنية محلول - هلام (Sol-Gel):

II-1-2-1- تحضير شرائح الفولاذ السبائكي.

جرى تحضير شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L المربعة الشكل قياس (1.5cm x1.5cm x1.5mm) من خلال عملية صقل الشرائح المراد طلاؤها باستخدام أوراق كربيد السيليكون SiC مختلفة الخشونة من P200 وحتى P1000. بعد ذلك، جرى تنظيف الشرائح باستخدام جهاز تنظيف العينات العامل بالأمواج فوق الصوتية (Ultrasonic) وباستعمال محل الأسيتون لمدة 20 دقيقة عند درجة الحرارة 35 درجة مئوية، ثم غسل الشرائح بالماء المقطر والتجفيف. يتضمن التركيب الكيميائي لشرائح الفولاذ السبائكي S.S316L المستخدمة كركائز أثناء عملية الطلاء (نسبة وزنية%) ما يلي:

(C-0.03%,Cr-17.2% ,Ni-10.2% ,Mo-2.05% ,Mn-1.3% ,Si-0.3% , P-0.02%,S-0.003% (Fe balance). جرى اختيار الصنف S.S316L كركائز لتوضع الطلاءات المراد اصطناعها لعدم وجود أي تحولات طورية أثناء المعالجة الحرارية لطبقة الطلاء المراد اصطناعها.

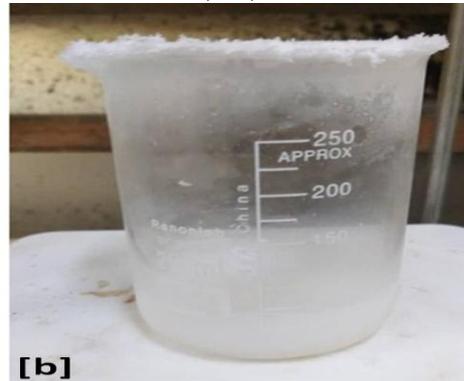
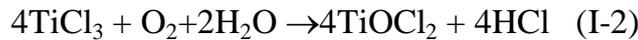
كربيد السيليكون (كاربورايدوم SiC): يحضر بتسخين مخلوط من الفحم والرمل في أفران كهربائية خاصة وفق التفاعل $(SiO_2+3C \rightarrow SiC+2CO)$ ، حيث تؤمن الروابط المشتركة بين ذرات الكربون والسيليكون قساوة كبيرة ولهذا السبب يُستعمل الكاربورايدوم كمادة حاكة وفي صناعة أقراص التخليخ وأوراق السنفرة و آجر الأفران [5].

II-2-1-2- تحضير محلول الطلاء الخاص بمادة أكسيد التيتانيوم.

جرى توضع أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) على سطح الفولاذ السباتكي S.S316L انطلاقاً من المحاليل المائية لكوريدات التيتانيوم الثلاثية $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ وذلك بإذابة قطع صغيرة من أسلاك معدن التيتانيوم عالي النقاوة (99.9%) كتلتها (0.478g) في كمية مقدارها (2.951g) من حمض كلور الماء المركز (37%) حتى مرحلة الانحلال التام عند درجة حرارة من $(100^\circ C-120^\circ C)$ ، وذلك للحصول على محلول تركيزه (0.01M)، وفقاً للمعادلة رقم (I-1) [81].

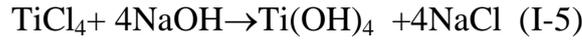
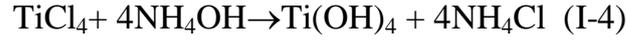


تُظهر كلوريدات التيتانيوم الثلاثية $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ بلون بنفسي، يختفي هذا اللون تدريجياً بفعل التقادم نتيجة التعرض للهواء، ويتحول إلى اللون الأبيض بعد فترة شهرين تقريباً مروراً باللون الأصفر نتيجة لتشكل كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$. يُبين الشكل رقم (a-16) لون محلول كلوريد التيتانيوم الثلاثي المحضر حديثاً بالمقارنة مع المحاليل المتقادمة المعرضة للهواء - الشكل رقم (b-16)، وتُبين المعادلات رقم (I-2) و (I-3) مراحل تحول كلوريد التيتانيوم الثلاثي إلى كلوريد التيتانيوم الرباعي بوجود الهواء أو الأكسجين المنحل مروراً بمركب أوكسي كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiOCl_2$ [82].



الشكل رقم (16): لون محلول كلوريد التيتانيوم الثلاثي $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ ذي اللون البنفسجي (a) بالمقارنة مع المحاليل المتقادمة والعائدة لتشكل كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$ (b).

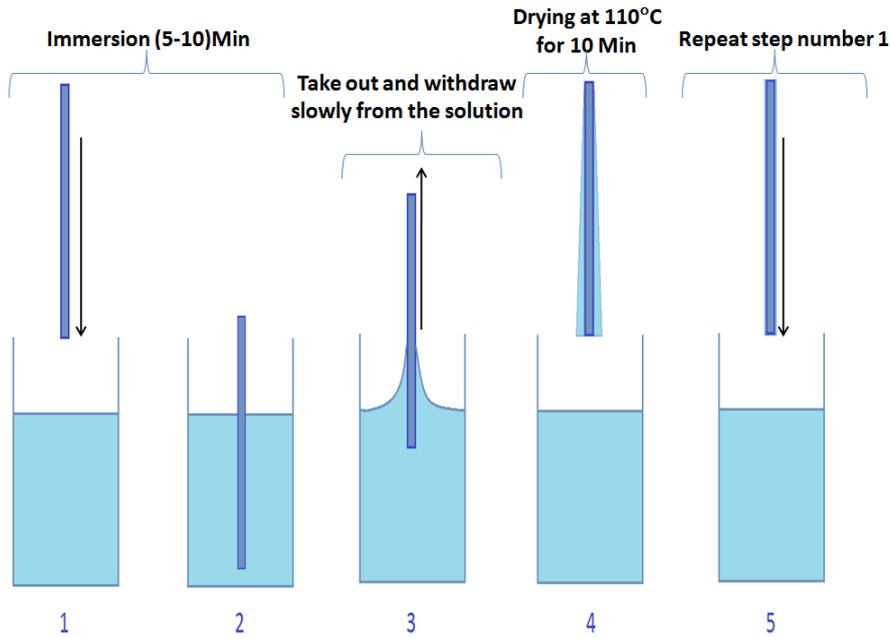
يجري تعديل هذه المحاليل المتقادمة من كلوريدات التيتانيوم الرباعية بواسطة الأمونيا الجافة (تركيز 25%) وفقاً للمعادلة رقم (I-4)، أو محلول ماءات الصوديوم المحضر بتركيز 1M وفقاً للمعادلة (I-5) حتى القيمة (PH=7) لتشكيل هيدروكسيدات التيتانيوم الرباعية $Ti(OH)_4$.



بعد ذلك، يُرشح الراسب لفصل هيدروكسيدات التيتانيوم الرباعية $\text{Ti}(\text{OH})_4$ المتشكلة مع تكرار عملية غسل الراسب بالماء المقطر. تتضمن المرحلة اللاحقة إعادة بعثرة هيدروكسيدات التيتانيوم الناتجة في حجم (50ml) من الماء المقطر مع إضافة كمية مكافئة لهيدروكسيدات التيتانيوم الرباعية $\text{Ti}(\text{OH})_4$ من حمض النمل 0.04M، وكمية (1ml) من الإيثيلين غليكول مع التحريك المستمر عند درجات حرارة (80°C–90°C). وبعد تناقص حجم المحلول إلى النصف تقريباً، تُضاف كمية (0.5g) إيبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy Steel Resin type A) المذابة في حجم مقداره (20ml) من الإيثانول النقي إلى المحلول السابق (كل كمية مقدارها 0.5g من مادة إيبوكسي ريزين الفولاذ تحوي وسطياً 0.0935g (0.00167M) حديد حبيبي نقي)، وهنا، تجري عملية تبخير بطيئة عند درجة حرارة بين (80°C–90°C) باستخدام جهاز الأمواج فوق الصوتية حتى الحصول على محلول غرواني ذي لزوجة مناسبة لطلاء شرائح الفولاذ السباتكي S.S316L .

II-3-1-2- توضع الأغشية الرقيقة :

يتم غمس شرائح الفولاذ السباتكي في المحلول الغرواني المحضر، ومعالجتها حرارياً عند الدرجة (100°C–110°C) لمدة عشر دقائق. تُكرّر العملية ثلاث مرات للحصول على تغطية كاملة لسطح الفولاذ السباتكي S.S316L، ثم تُعالج حرارياً عند درجات حرارة مختلفة وصولاً إلى درجتي الحرارة 500°C و 600°C لمدة ساعة واحدة. تسمى طريقة الطلاء هذه بإسم تقنية التغطية بالغمس Dip Coating . يبين الشكل رقم (17) مراحل طلاء الشرائح وفق الخطوات الخمس المبينة. جرى التجفيف والمعالجة الحرارية للأغشية الرقيقة المحضرة على شرائح الفولاذ السباتكي S.S316L باستخدام فرن حراري يعمل حتى الدرجة 1150°C من نوع (HOBERSAL S.L model HM-230 PAD P ,) (Fabricado en Espana) .



الشكل رقم (17): خطوات تقنية التغطية بالغمس Dip Coating .

جرى تنظيف الركائز باستعمال جهاز التنظيف العامل بالأموح فوق الصوتية (Ultrasonic)، وباستعمال محل الأستون لمدة 20 دقيقة عند درجة الحرارة 35 درجة مئوية ، ثم غسلها بالماء المقطر وتجفيفها باستعمال غاز الأرجون (Ar) النقي.

II-2-3-2- تجهيز الركائز السيليكونية (Si(100) .

جرى تنظيفها باستعمال محلول فلوريد الهيدروجين HF (1%) لمدة دقيقة واحدة، ثم غسلها بالماء المقطر، وتجفيفها بغاز الأرجون (Ar) النقي.

II-3-3-2- تجهيز الأهداف .

وهي عبارة عن أقراص من سبيكة الديورالومين* نصف قطرها 2.5cm وسماكتها 3mm مناسبة لهدف الكاتود المغنطوني ضمن حجرة التفريغ لجهاز القذف المهبطي المغنطوني.

التركيب الكيميائي العنصري لأقراص سبيكة الديورالومين (Duralumin) المستخدمة كأهداف (نسبة وزنية %): (Mg-3.2% ,Mn-0.03% ,Cu-0.03% ,Zn-0.05% ,Fe-0.3%,Si-0.17% ,Al-Balance) .

يبين الشكل رقم (19) أقراص سبيكة الديورالومين المستخدمة كهدف في جهاز القذف المهبطي المغنطوني .



الشكل رقم (19): أقراص سبيكة الديورالومين المستخدمة كهدف في جهاز القذف المهبطي المغنطوني.

*الديورالومين (Duralumin) مصطلح مشتق من كلمتين الأولى كلمة ألمانية Duren وهي اسم المدينة التي بدأ فيها إنتاج هذه السبيكة والثانية كلمة ألومنيوم . الديورالومين سبيكة خفيفة ومتينة من الألومنيوم مع النحاس والمغنزيوم والمنغنيز والسيليكون والحديد . تبلغ النسب الكلية للعناصر الداخلة في تركيب سبيكة الديورالومين بإستثناء عنصر الألومنيوم من (4-8%)، وتستعمل في تصفيح الطائرات والباصات [5] .

II-4-3-2- توضع الأغشية الرقيقة:

قبل البدء بعملية التوضع، جرى تفريغ حجرة التبخير من الهواء حتى الضغط (4×10^{-3} torr) باستخدام مضخة تفريغ أولية (Rotary Pump)، ثم استعملت مضخة تفريغ ثانوية جزئية نفثة (Turbo Molecular Pump) للوصول حتى الضغط (10^{-6} torr). بلغت المسافة بين الهدف والركيزة (10cm). جرى توضع أغشية رقيقة من معادن سبيكة الديورالومين وأكاسيدها على شرائح من الفولاذ السبائكي S.S316L وشرائح سيليكونية (Si(100)

باستعمال غاز الأرجون (تجربة رقم 1) وباستعمال غاز الأكسجين فقط (تجربتين رقم 2 و3) وفقاً للشروط المدرجة في الجدول رقم (1).

الجدول رقم (1): معاملات تشغيل جهاز القذف المهبطي المغنطوني الفعال.

| بارامترات العمل التجريبي | التجربة رقم (1) | التجربة رقم (2) | التجربة رقم (3) |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| P(torr) (أولي) | 2.2×10^{-4} | 2.2×10^{-4} | 4.8×10^{-4} |
| P(torr) (نهائي) | 6.5×10^{-5} | 6.9×10^{-5} | 1.2×10^{-4} |
| P _{working} (torr) | 4.4×10^{-3} | 3.8×10^{-3} | 3.8×10^{-3} |
| P _{gas} (sccm)* | P _{Ar} =5 | PO ₂ =4.5 | PO ₂ =4.3 |
| W (Watt) | 75 | 75 | 100 |
| V(Volts) | 276 | 235 | 235 |
| I(mAmpere) | 295 | 391 | 476 |
| Substrate Temperature (°C) | 25 | 21-45 | 23-42 |
| Time (minute) | 10 | 20 | 20 |

*sccm: يشير الرمز إلى معدل تدفق الغاز المستخدم مقدراً بوحدة سنتيمتر مكعب قياسي في الدقيقة الواحدة (cm³/min) (standard cubic centimeters per minute sccm).

II-3- تجهيزات وطرائق القياس :

II-3-1- جهاز انعراج الأشعة السينية XRD .

جرى الحصول على مخططات انعراج الأشعة السينية بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع Philips Analytical طراز PW3710، ومجال مسح ($2\theta = 10.01^\circ$ إلى 79.99°) بمعدل 0.02° في الثانية الواحدة، ومصعد من النحاس بطول موجة ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$)، يبين الشكل رقم (20) جهاز انعراج الأشعة السينية المستخدم في الدراسة .

تُستخدم طريقة انعراج الأشعة السينية كطريقة تحليل سريع لتحديد نوع المادة، بالإضافة إلى تحديد الخصائص البلورية والطورية للمركبات المختلفة الظاهرة في طيف الانعراج .

تستخدم طريقة انعراج الأشعة السينية لمعرفة طبيعة المواد فيما إذا كانت بلورية أو غير متبلورة. يتم إجراء تحليل XRD باستخدام مصدر الأشعة السينية مثل مصعد النحاس ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$). والذي يسمح بتحليل وتحديد المركبات البلورية غير المعروفة بطريقة براغ. تُستخدم قاعدة البيانات القياسية (قاعدة بيانات JCPDS) لأنماط الانعراج المختلفة لتحديد هوية المركبات المختلفة الظاهرة في طيف انعراج الأشعة السينية للمادة المراد تحليلها. وتمكن طريقة انعراج الأشعة السينية XRD من حساب أبعاد الخلية العنصرية للمركبات المختلفة في مخطط الانعراج وحساب أبعاد الحبيبات (grains) والجسيمات (particles) للمواد النانوية. يبين الشكل رقم (21) آلية ورود وانعراج الأشعة السينية لثلاثة مستويات ذرية . ويبين الشكل رقم (22) البطاقة المرجعية PDF لملف انعراج مساحيق المواد مع المعلومات البنوية اللازمة .

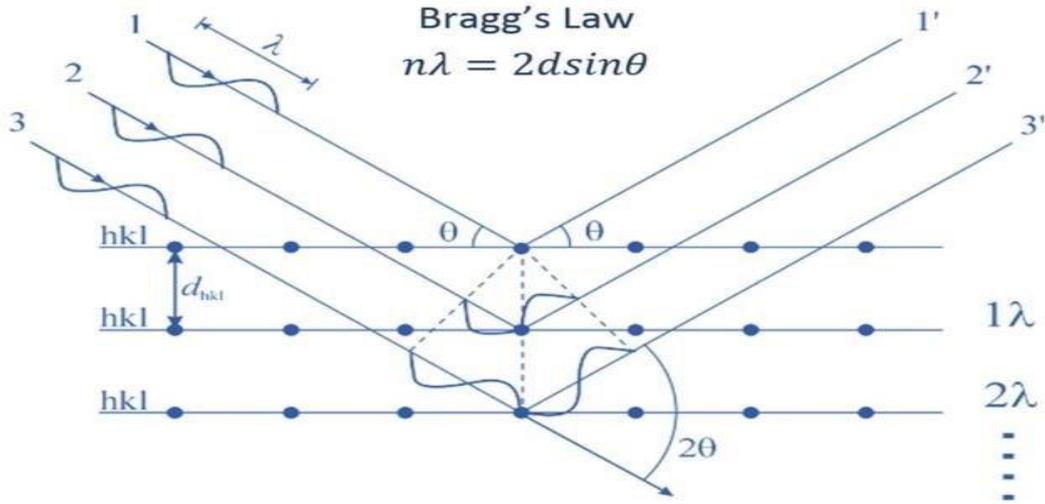
*JCPDS: تأسست هذه المنظمة في عام 1941م باسم اللجنة المشتركة لمعايير انعراج المساحيق (JCPDS). ولكن في عام 1978م، تم تغيير اسم المنظمة إلى الاسم الحالي ICDD (المركز الدولي لمعطيات الانعراج) لتبسيط الضوء على الالتزام العالمي لهذا المسعى العلمي.

تشمل منتجات المركز الدولي لمعطيات الانعراج (ICDD) قواعد بيانات متخصصة تضم البطاقات المرجعية لملفات انعراج مساحيق المركبات المختلفة (عضوية - لاعضوية - معادن وفلزات) مثل الإصدارات (PDF-2 و PDF-4 + و PDF-4/Minerals و PDF-4/Organics) بالإضافة إلى ندوات ونقاشات حول انعراج الأشعة السينية للمساحيق الدوائية والصيدلانية (PPXRD). ينشر المركز الدولي لمعطيات الانعراج (ICDD) مجلات متخصصة في مجال تحليل ودراسة طيوف انعراج الأشعة السينية للمساحيق المختلفة مثل : Advances in X-ray Analysis and Powder Diffraction.

تضم البطاقات المرجعية لملفات انعراج المساحيق (PDF) ، المسافة بين المستويات الذرية d_{hkl} (المتعلقة بزاوية الانعراج θ)، والشدة النسبية لقمم الانعراج ($I_0/I \times 100$) التي يمكن ملاحظتها، وقرائن ميلر لعائلة المستويات البلورية (hkl) الموافقة لكل قمة انعراج. بالإضافة إلى بارامترات الخلية العنصرية وبيانات بيليوغرافية تضم عنوان المقال أو العمل الأصلي الذي تناول دراسة هذه المركبات وعام النشر، بالإضافة إلى الظروف التجريبية التي تم بواسطتها تحضير وأخذ العينات .



الشكل رقم (20): جهاز انعراج الأشعة السينية XRD



الشكل رقم (21): انعكاس الأشعة السينية عن سلسلة من المستويات الشبكية البلورية.

Date: 09/01/2022 Time: 11:28:14 File: 96-100-8049 User: pc

Name and formula

Reference code: 96-900-8214 → الرقم التسلسلي للبطاقة المرجعية
 Mineral name: Anatase → اسم المركب
 Compound name: Anatase
 Common name: Anatase
 Chemical formula: $Ti_{4,00}O_{8,00}$ → الصيغة الكيميائية وعدد الوحدات البنوية

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal → النظام البلوري
 Space group: $I4_1/a m d$ → المجموعة الفراغية
 Space group number: 141 → رقم المجموعة الفراغية
 a (?): 3.7840
 b (?): 3.7840
 c (?): 9.5150 → بارامترات الخلية العنصرية (أطوال الأضلاع وقيم الزوايا بين الأضلاع)
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 3.89 → الكثافة المحسوبة
 Volume of cell (10⁻⁶ pm³): 136.24 → حجم الخلية العنصرية
 RIR: 5.13

Subfiles and Quality

Subfiles: User Inorganic
 User Mineral
 Quality: None ()

Comments

Creation Date: 25/10/2014 07:04:41
 Modification Date: 25/10/2014 07:04:41
 Structure TIDY: TRANS Origin 0 3/4 5/8 Structure TIDY: REMARK Transformed from non-centrosymmetric setting. Publication title: Refinement of the structure of anatase at several temperatures. Sample: T = 25 C Locality: Legenbach quarry, Binnatal, Switzerland COD database code: 9008213

الشروط التجريبية
 لتحضير وأخذ العينة

References

Structure: Horn, M., Schwerdtfeger, C. F., Meagher, E. P., *Zeitschrift für Kristallographie*, 136, 273-281, 1972

عنوان المقالة والعمل الأصلي
 وتاريخ النشر

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta [deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|--------------|-------|
| 1 | 0 | 1 | 1 | 3.51615 | 25.309 | 100.0 |
| 2 | 0 | 1 | 3 | 2.43074 | 36.951 | 6.6 |
| 3 | 0 | 0 | 4 | 2.37875 | 37.789 | 20.3 |
| 4 | 1 | 1 | 2 | 2.33215 | 38.573 | 7.7 |

قيم d وزوايا الإنعراج 2θ وقرائن ميلر لعائلة المستويات البلورية (hkl) والشدة النسبية لكل قمة مشاهدة في طيف الإنعراج

الشكل رقم (22): البطاقة المرجعية (PDF) لملف إنعراج مساحيق المواد مع المعلومات البنوية اللازمة.

في دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية، ومن أجل حساب المسافة بين المستويات البلورية (المسافة الشبكية) d_{hkl} ، وحساب ثابت الشبكة البلورية a ، جرى الاعتماد على قانون براغ (Eq.1) $(2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda)$ [83]، حيث تمثل الرموز λ : طول موجة الأشعة السينية، و θ : زاوية الانعراج الموافقة للقمم المشاهدة في طيف انعراج الأشعة السينية (deg). كما جرى الاعتماد على العلاقات التي تربط بين المسافة الشبكية وثابت الشبكة البلورية التي تميز نمط تبلور كل نوع من أنواع الخلايا العنصرية الموافقة في الجدول رقم (2).

الجدول رقم (2): العلاقة بين المسافة الشبكية وثابت الشبكة البلورية لكل نمط تبلور مميز في طيف انعراج الأشعة السينية XRD .

| المرجع [Ref] | العلاقة بين المسافة الشبكية وثابت الشبكة البلورية لكل نمط تبلور مميز | نمط التبلور (النظام البلوري) |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| [83] | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{Eq.2})$ $(a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ)$ $V_{\text{cubic}}=(a)^3$ | الخلية العنصرية المكعبة |
| | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq.3})$ $(a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$ $V_{\text{tetragonal}}=(a^2 \cdot c)$ | الخلية العنصرية الرباعية |
| | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq.4})$ $(a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$ $V_{\text{orthorhombic}}=(a \cdot b \cdot c)$ | الخلية العنصرية المعينية |
| | $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq.5})$ $(a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ)$ | الخلية العنصرية السداسية |

تمثل الرموز a, b, c : ثابت الشبكة البلورية (A°) ، و d_{hkl} : المسافة بين المستويات الذرية للبلورة (A°)، و h و k و l قرائن ميلر (Miller indices).

جرى حساب أبعاد الحبيبات باستعمال علاقة ديبي- شيرر (Scherrer equation)، وهي $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$ (Eq. 6) حيث يمثل الثابت (0.9): ثابت شيرر (Scherrer constant)، و λ : طول موجة الأشعة السينية (0.15406nm)، و β : عرض منتصف أقوى قمة في مخططات انعراج الأشعة السينية (full-width at half maximum : FWHM) مقدر بالراديان ، و θ : زاوية الانعراج الموافقة لأقوى قمة في مخطط انعراج الأشعة السينية (°)، و D: أبعاد الحبيبات (nm) [84] .

جرى حساب الكثافة النظرية لطلاءات الفضة وجزئيات أكسيد التيتانيوم النانوية المحضرة وفق العلاقة رقم (Eq.7) $\rho = \frac{Z \cdot M}{N \cdot V}$ [85]. يمثل الرمز Z: عدد الوحدات البنوية (حصة الخلية الواحدة) ويساوي (Z=4) من أجل الخلية العنصرية المكعبة مركزية الوجوه (FCC) للفضة المعدنية، وأيضاً من أجل الخلية العنصرية الرباعية لأكسيد التيتانيوم الرباعي TiO₂ ذي نمط تبلور الأنازاز ، يمثل الرمز M الكتلة الذرية لمعدن الفضة والكتلة الجزيئية لأكسيد التيتانيوم وتساوي (M_{Ag}=107.8682g/mol) و (M_{TiO₂}=79.866g/mol) على الترتيب، و الرمز N : عدد أفوغادرو ويساوي $N_A = 6.02214 \times 10^{+23} \text{ Mol}^{-1}$ ، والرمز V : حجم الخلية العنصرية المحسوب انطلاقاً من مخططات انعراج الأشعة السينية لطبقتي الطلاء الأولى المحضرة من معدن الفضة، والثانية المحضرة من أكسيد التيتانيوم الرباعي ، و الوحدة (cm)³ ، وتكون الكثافة مقدره بوحدة (g/cm³) .

جرى حساب قيمة كثافة الانخلاعات δ للطلاءات النانوية المحضرة من العلاقة رقم (Eq.8) $(\delta = 1/D^2)$ مقدره بـ (m⁻²) [86] وكذلك حساب عدد الخلايا العنصرية (n) بالعلاقة رقم (Eq.9) $n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{2}\right)^3 \times \left(\frac{1}{V}\right)$ [87- 88] حيث يمثل الرمز V : حجم الخلية العنصرية المحسوب من مخططات انعراج الأشعة السينية مقدره بـ (nm)³ . وحساب معامل التشكل بالمعادلة رقم (Eq.10):

$$M \cdot I = \frac{FWMH_h}{(FWMH_h + FWMH_p)} \quad (\text{Eq.10}) [89]$$

تمثل الرموز FWMH_h , FWMH_p : عرض منتصف أقوى قمة (high) في مخططات انعراج الأشعة السينية وعرض منتصف القمم التي تلي هذه القمة شدة (Particular) على الترتيب .

يعطي الجدولين رقم (3) و(4) بعض وحدات الطول وبعض الثوابت الفيزيائية الأساسية المستخدمة في الحساب .

الجدول رقم (3): وحدات الطول المستخدمة وما يقابلها في الجملة الدولية (SI)

| المكافئ للوحدة في الجملة الدولية | الوحدة | المدلول |
|----------------------------------|------------------------|---------|
| 1 X10 ⁻¹⁰ m | أنغستروم (Å) | الطول |
| 1 X10 ⁻⁹ m | نانومتر (nm) | |
| 1 X10 ⁻⁶ m | ميكرون أو ميكرومتر (μ) | |

الجدول رقم (4): قيم بعض الثوابت الفيزيائية الأساسية المستخدمة في الحساب

| القيمة العددية | الرمز | الثابت |
|----------------------------------------------|-------|----------------------|
| 2.9979246 x 10 ⁸ m/s | c | سرعة الضوء في الفراغ |
| 6.62618 x 10 ⁻³⁴ J.S | h | ثابت بلانك |
| 6.022045 X10 ²³ mol ⁻¹ | N | عدد أفوغادرو |

II-3-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

تمت دراسة مساحيق العينات المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة والطلاءات والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة باستخدام جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع Jasco-FT-IR-4100 وذلك في المجال من (400- 4000 cm^{-1}) انظر الشكل رقم (23).

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR:InfraRed analysis) هو ذلك التحليل الذي يتعامل مع منطقة الأشعة تحت الحمراء من طيف الإشعاع الكهرومغناطيسي ، أي ضوء ذو طول موجي أطول وتردد أقل من الضوء المرئي يمكن استخدامه لتحديد ودراسة المجموعات الوظيفية (functional group) للمواد الكيميائية المختلفة (صلبة -سائلة -غازية). من الأجهزة المخبرية الشائعة التي تستخدم هذه التقنية تحليل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FT-IR).

عادةً ما يتم تقسيم جزء الأشعة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي إلى ثلاث مناطق ؛ الأشعة تحت الحمراء القريبة (near) والمتوسطة (mid) والبعيدة (far) ، يمكن أن تثير الطاقة الأعلى بالقرب من الأشعة تحت الحمراء ، حوالي $(4000-14000)\text{cm}^{-1}$ (الطول الموجي المقابل $0.8-2.5\mu$) نغمة مفردة أو مزيج من الاهتزازات الجزيئية (overtone or combination modes of molecular vibrations) . يمكن استخدام مجال الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ، أي من $(400-4000)\text{cm}^{-1}$ ($2.5-25\mu$) لدراسة الاهتزازات الأساسية والبنية الاهتزازية الدورانية المرتبطة بها. أما مجال الأشعة تحت الحمراء البعيدة $(10-400)\text{cm}^{-1}$ ($1000-25\mu$) ، الواقعة بجوار منطقة الميكروويف ، يكون لديها طاقة منخفضة، ويمكن استخدامها في التحليل الطيفي الدوراني فقط.



الشكل رقم (23): جهاز الأشعة تحت الحمراء من نوع Jasco-FT-IR-4100 .

II-3-3- مطيافية رامان Raman Spectroscopy :

تمت دراسة طبيعة الروابط المختلفة للأغشية والطلاءات المحضرة باستخدام مطيافية رامان (Raman Spectroscopy) طراز Horiba Jobin Yvon Lab Ram HR, الشكل رقم (24).

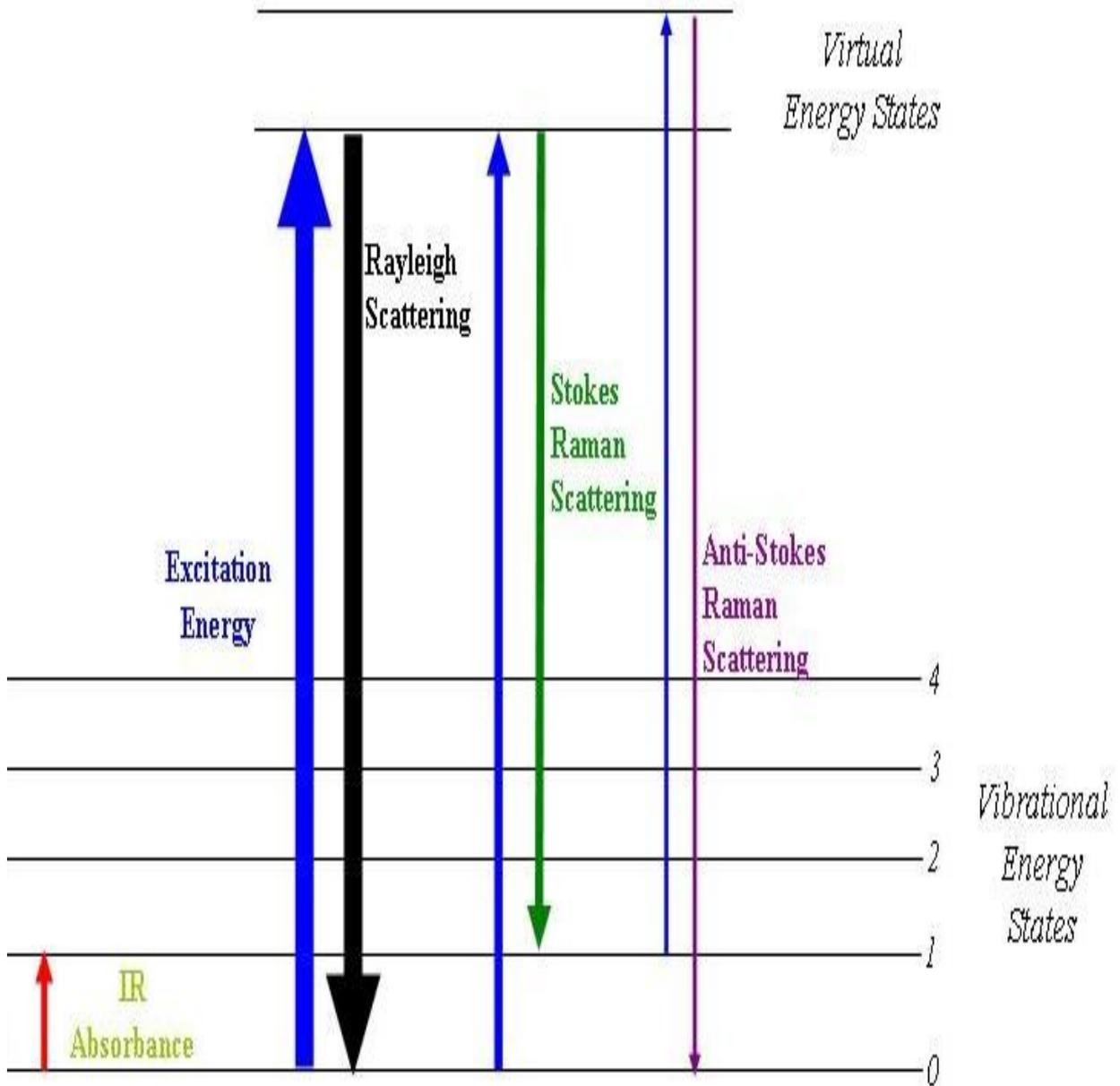


الشكل رقم (24): مطيافية رامان (Raman Spectroscopy) طراز Horiba Jobin Yvon Lab Ram HR . تعتبر مطيافية رامان تقنية مكملة للتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، وسميت على اسم الفيزيائي الهندي تشاندراسيخارا فينكاتا رامان (C. V. Raman)، وهي تقنية طيفية تُستخدم عادةً لتحديد الأنماط الاهتزازية للجزيئات . توفر مطيافية رامان بصمة بنيوية (structural fingerprint) لكل مركب من المركبات المختلفة والمتنوعة يمكن من خلالها تحديد بنية الجزيئات.

يعتمد التحليل الطيفي لرامان على الانتثار غير المرين للفوتونات، والمعروف باسم انتثار رامان. يتم استخدام مصدر للضوء أحادي اللون، عادةً من الليزر في النطاق المرئي أو القريب من الأشعة تحت الحمراء أو بالقرب من الأشعة فوق البنفسجية، ويمكن أيضًا استخدام الأشعة السينية. حيث يتفاعل ضوء الليزر مع الاهتزازات الجزيئية أو الفونونات* ، مما يؤدي إلى إزاحة طاقة فوتونات الليزر للأعلى أو للأسفل. ويعطي هذا التحول في الطاقة معلومات حول أوضاع الاهتزازات في الشبكة البلورية .

في مطيافية رامان، تعرّض المادة المراد دراستها إلى إشعاع من ضوء أحادي اللون، وغالباً باستخدام الليزر. يحوي طيف تردد المادة، بالإضافة إلى تردد الضوء الذي تم الإشعاع به (انتثار ريليه) يمكن أن نحصل على ترددات إضافية ناتجة عن الطاقة الداخلية للمادة، والتي تميز كل مادة حسب تركيبها. تكون هذه الطاقة الداخلية ناتجة عن عمليات فيزيائية داخل جزيئات المادة مثل الدوران والتذبذب والاهتزازات الكمومية (الفونونات) وغيرها. تُعرف الخطوط الظاهرة في مطيافية رامان باسم انزياح ستوكس للطيف (Stokes shift). كما يحدث انتقال للطاقة من المادة إلى الضوء، ويعرف باسم انزياح ستوكس المضاد anti-Stokes . بما أن طول موجة الضوء تتعلق بطاقته، فإن انتقال الطاقة يؤدي إلى حدوث تغير في طول موجة الضوء الصادر عن المادة. مقارنة مع الضوء الوارد، وهو ما يعرف باسم انزياح رامان أو Raman Shift .

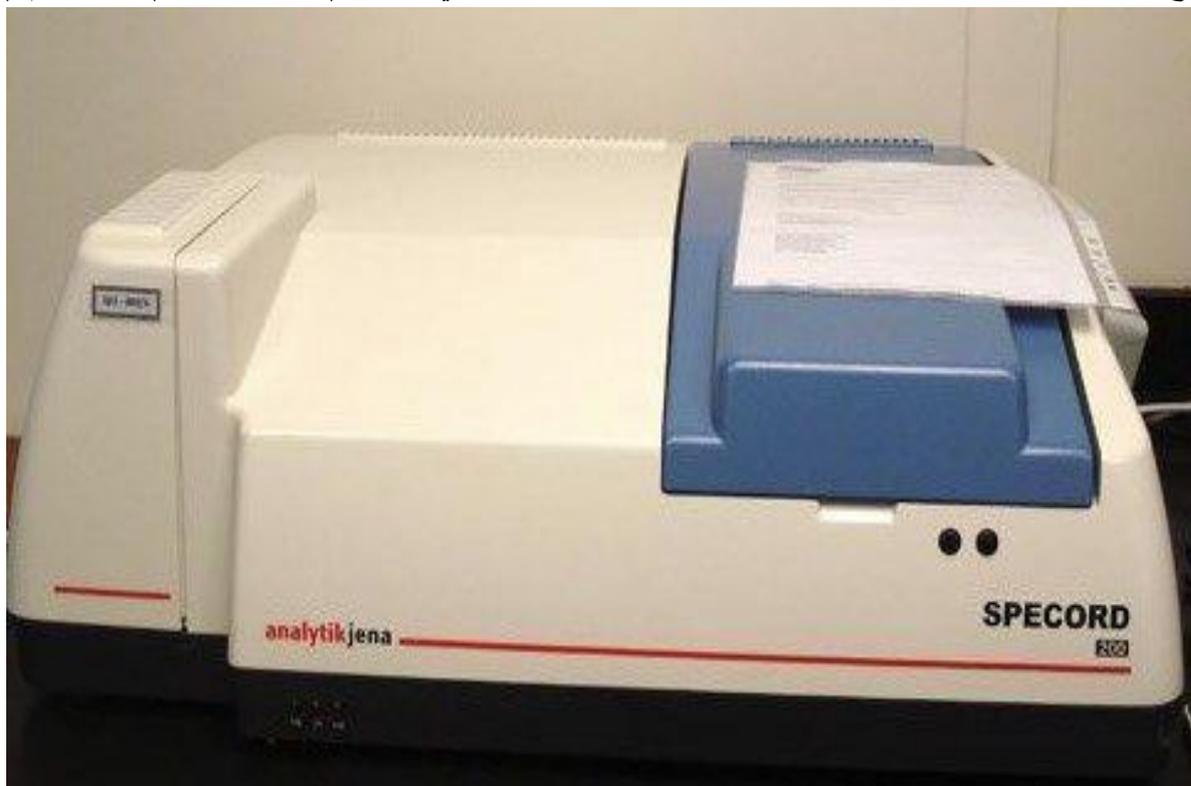
*الفونونات (phonon): هي عبارة عن حالة اهتزاز كمومية تحدث في الشبكات البلورية الصلبة، مثل شبكات الذرات في بلورات المواد الصلبة، عملياً يمكن أن تُعزى للفونونات ذات الأمواج الطويلة ظاهرة نشوء الصوت ضمن الأجسام الصلبة، كما تقوم الفونونات بتشكيل الآلية الرئيسة لنقل الحرارة ضمن الأجسام التي تصنف كعازلة. الفونونات تعبير كمومي لحالة خاصة من الحركة الاهتزازية، تعرف في الميكانيكا الكلاسيكية بالحالات النظامية، وفيها تقوم جميع أجزاء الشبكة البلورية بالاهتزاز بنفس التواتر. والفونون في علم الصوت يعادل الفوتون في علم البصريات. يبين الشكل رقم (25) مستويات الطاقة الإهتزازية و تبعثر ريليه بالمقارنة مع تبعثر رامان ستوكس وتبعثر رامان ستوكس المضاد .



الشكل رقم (25): مستويات الطاقة الإهتزازية و تبعثر ريليه بالمقارنة مع تبعثر رامان ستوكس وتبعثر رامان ستوكس المضاد .

II-3-4- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) :

جرى دراسة طيف (UV-VIS) لمساحيق العينات المحضرة باستخدام طيف جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية من نوع UV-VISIBLE analytic jena SPECORD®200 plus في المجال (190-800nm) الشكل رقم (26) .



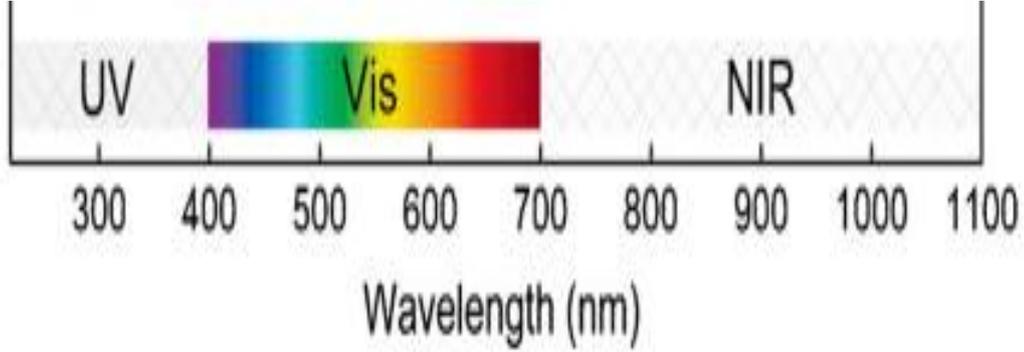
الشكل رقم (26): جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS).

طريقة كيميائية وفيزيائية في فحص المحاليل والمواد الصلبة وتقوم على دراسة أطياف الامتصاص في المجال فوق البنفسجي (200-400nm) والمرئي (400-760nm)، والعلاقة الأساسية في هذه الطريقة هي علاقة شدة امتصاص الضوء الوارد على العينة بطول الموجة. ويستفاد من هذه الطريقة في دراسة بنية وتركيب المركبات المختلفة مثل المعقدات والأصبغة والكواشف التحليلية وغيرها. كما تستعمل للكشف كميًا ونوعيًا عن المواد، وتقدير بقايا أو آثار العناصر في الفلزات والسبائك والعينات الصناعية. ويسمى الجهاز الذي ينفذ هذه الطريقة بالاسبكتروفوتومتر .

الأشعة فوق البنفسجية بالتعريف هي موجة كهرومغناطيسية ذات طول موجي أقصر من الضوء المرئي لكنها أطول من الأشعة السينية، سميت بفوق البنفسجية لأن طول موجة اللون البنفسجي هي الأقصر بين ألوان الطيف المرئي. في مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، تتعرض الجزيئات إلى أشعة كهرومغناطيسية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي، مما يؤدي إلى تهيج وإثارة إلكترونات التكافؤ مثل إلكترونات المدارات الخارجية p أو d أي أنها تكتسب

طاقة، ويحدث لها انتقال إلكتروني ضمن المستويات الطاقية للجزيء. تسمى الأشعة فوق بنفسجية الأقل من 200nm بالفراغية لأن الهواء يمتصها بقوة، وقد اكتشفها الفيزيائي الألماني فيكتور شومان عام 1893م. توافق طاقة الفوتونات التي تُمتص لحدوث هذا الانتقال للفرق الطاقى بين المستويات الطاقية التي يتم فيها الانتقال. تحسب تلك الطاقة من العلاقة: $E=h\nu=h.c/\lambda$ حيث تشير الرموز (E) إلى طاقة الفوتون الممتص، و(h) ثابت بلانك، و(ν) تردد الإشعاع، و(c) سرعة الضوء . يبين الشكل رقم (27) الأطوال الموجية للمجال فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر القريب بالنانومتر .



الشكل رقم (27): الأطوال الموجية للمجال فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر القريب بالنانومتر . جرى حساب قيمة الفجوة الطاقية من علاقة Tauc's التي تربط بين معامل الامتصاصية α وطاقة الفوتون الوارد $h\nu$ وفقاً للعلاقة رقم (Eq.11) من أجل الانتقالات غير المباشرة المسموحة (indirect bandgap)[90].

$$\alpha \cdot h\nu = A_2(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{Eq.11})$$

حيث يشير الرمز h إلى ثابتة بلانك، و ν إلى تردد الإشعاع، و A إلى ثابتة التناسب. يحسب معامل الإمتصاصية α من العلاقة $\alpha = 2.303 \log(T/d)$ ، ويشير الرمز d إلى طول الحجرة (cuvette) التي توضع فيها العينة، و T إلى النفاذية .

II-3-5- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وطيف الأشعة السينية المشتتة للطاقات (EDX) :

جرى توصيف المقطع العرضي باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ودراسة التركيب الكيميائي لسطح الأغشية الرقيقة و الطلاءات المحضرة باستخدام جهاز EDX نوع XMU Czech Republic-TSCAN Vega II العامل عند استطاعة مقدارها 20KV الشكل رقم (28) .

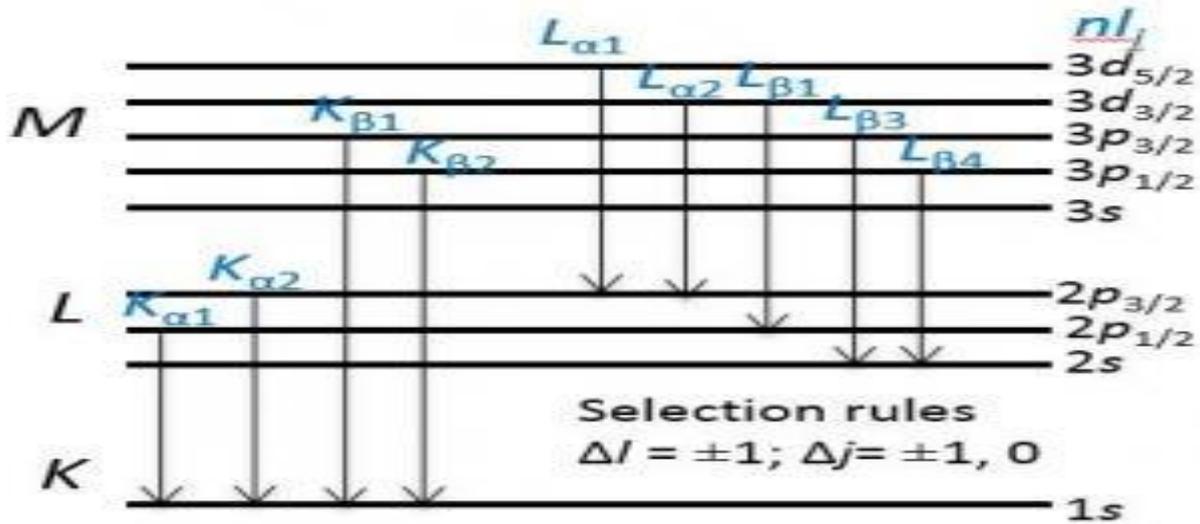


الشكل رقم (28): جهاز SEM و EDX نوع XMU Czech Republic–TSCAN Vega II

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

هو نوع من المجاهر الإلكترونية التي تنتج صوراً للعينة عن طريق مسح السطح بحزمة مركزة من الإلكترونات التي تتفاعل مع الذرات الموجودة في العينة ، وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس السطح وتركيب العينة. يتم مسح شعاع الإلكترون في نمط مسح نقطي، ويتم دمج موضع الحزمة مع شدة الإشارة المكتشفة لإنتاج صورة .

في حين يعتمد مبدأ مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقات (EDX) على كون الأشعة السينية، التي تنتج عن التأثير المتبادل بين جسيمات مشحونة مثل حزمة من الإلكترونات مع مادة العينة، مميزة للعناصر الموجودة في العينة، بذلك، يمكن معرفة التركيب الكيميائي . بما أن لكل عنصر بنيته الذرية المميزة، فإن له مجموعة قمم مميزة في طيف الأشعة السينية. وللحصول على الأشعة السينية المميزة للمادة ينبغي إثارة الذرات في المرحلة الأولى. ويحدث ذلك بقذف المادة المراد دراستها بحزمة من الإلكترونات، ونتيجة لذلك يصدر إلكترون من المدارات الذرية الداخلية، وتحدث عملية إثارة وحالة عدم استقرار نتيجة حدوث شاغر إلكتروني في المدار الذي غادره الإلكترون، والذي تملأ من إلكترونات مدارات ذرية أعلى. عندما تنتقل الإلكترونات من المدارات الذرية الأعلى إلى الأخفض، فإنها تصدر أشعة سينية لها طاقة موافقة لفرق الطاقة بين المدارات الذرية التي تم الانتقال بينها. ويميز هذا الفرق كل عنصر كيميائي. ويقترن به عدد من الانتقالات المسموحة بين المدارات الذرية، وذلك حسب المدار الذري للإلكترون الذي سبب الشاغر ولإلكترون الذي سدّ ذلك الشاغر. يرمز لهذه الانتقالات، يرمز K_{α} و K_{β} و L_{α} وهكذا.. (تشير الرموز K و L إلى الطبقة التي تم انتزاع الإلكترون منها) . يبين الشكل رقم (29) آلية إصدار الأشعة السينية من النمطين K و L، ويبين الجدول رقم (5) طاقات تشتت العناصر المختلفة المستخدمة في دراسة وتحليل طيف EDX .



الشكل رقم (29): آلية إصدار الأشعة السينية من النمطين K و L وفق قواعد الاصطفاء.

الجدول رقم (5): طاقات تشتت العناصر المختلفة المستخدمة في دراسة وتحليل المركبات الظاهرة في طيف EDX.

| Element | K α_1 | K α_2 | K β_1 | L α_1 | L α_2 | L β_1 | L β_2 | L γ_1 | M α_1 |
|---------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 3 Li | 54.3 | | | | | | | | |
| 4 Be | 108.50 | | | | | | | | |
| 5 B | 183.3 | | | | | | | | |
| 6 C | 277 | | | | | | | | |
| 7 N | 392.4 | | | | | | | | |
| 8 O | 524.9 | | | | | | | | |
| 9 F | 676.8 | | | | | | | | |
| 10 Ne | 848.6 | 848.6 | | | | | | | |
| 11 Na | 1,040.98 | 1,040.98 | 1,071.1 | | | | | | |
| 12 Mg | 1,253.60 | 1,253.60 | 1,302.2 | | | | | | |
| 13 Al | 1,486.70 | 1,486.27 | 1,557.45 | | | | | | |
| 14 Si | 1,739.98 | 1,739.38 | 1,835.94 | | | | | | |
| 15 P | 2,013.7 | 2,012.7 | 2,139.1 | | | | | | |
| 16 S | 2,307.84 | 2,306.64 | 2,464.04 | | | | | | |
| 17 Cl | 2,622.39 | 2,620.78 | 2,815.6 | | | | | | |
| 18 Ar | 2,957.70 | 2,955.63 | 3,190.5 | | | | | | |
| 19 K | 3,313.8 | 3,311.1 | 3,589.6 | | | | | | |
| 20 Ca | 3,691.68 | 3,688.09 | 4,012.7 | 341.3 | 341.3 | 344.9 | | | |
| 21 Sc | 4,090.6 | 4,086.1 | 4,460.5 | 395.4 | 395.4 | 399.6 | | | |
| 22 Ti | 4,510.84 | 4,504.86 | 4,931.81 | 452.2 | 452.2 | 458.4 | | | |
| 23 V | 4,952.20 | 4,944.64 | 5,427.29 | 511.3 | 511.3 | 519.2 | | | |
| 24 Cr | 5,414.72 | 5,405.09 | 5,946.71 | 572.8 | 572.8 | 582.8 | | | |
| 25 Mn | 5,898.75 | 5,887.65 | 6,490.45 | 637.4 | 637.4 | 648.8 | | | |
| 26 Fe | 6,403.84 | 6,390.84 | 7,057.98 | 705.0 | 705.0 | 718.5 | | | |
| 27 Co | 6,930.32 | 6,915.30 | 7,649.43 | 776.2 | 776.2 | 791.4 | | | |
| 28 Ni | 7,478.15 | 7,460.89 | 8,264.66 | 851.5 | 851.5 | 868.8 | | | |
| 29 Cu | 8,047.78 | 8,027.83 | 8,905.29 | 929.7 | 929.7 | 949.8 | | | |
| 30 Zn | 8,638.86 | 8,615.78 | 9,572.0 | 1,011.7 | 1,011.7 | 1,034.7 | | | |
| 31 Ga | 9,251.74 | 9,224.82 | 10,264.2 | 1,097.92 | 1,097.92 | 1,124.8 | | | |
| 32 Ge | 9,886.42 | 9,855.32 | 10,982.1 | 1,188.00 | 1,188.00 | 1,218.5 | | | |
| 33 As | 10,543.72 | 10,507.99 | 11,726.2 | 1,282.0 | 1,282.0 | 1,317.0 | | | |
| 34 Se | 11,222.4 | 11,181.4 | 12,495.9 | 1,379.10 | 1,379.10 | 1,419.23 | | | |
| 35 Br | 11,924.2 | 11,877.6 | 13,291.4 | 1,480.43 | 1,480.43 | 1,525.90 | | | |
| 36 Kr | 12,649 | 12,598 | 14,112 | 1,586.0 | 1,586.0 | 1,636.6 | | | |
| 37 Rb | 13,395.3 | 13,335.8 | 14,961.3 | 1,694.13 | 1,692.56 | 1,752.17 | | | |
| 38 Sr | 14,165 | 14,097.9 | 15,835.7 | 1,806.56 | 1,804.74 | 1,871.72 | | | |
| 39 Y | 14,958.4 | 14,882.9 | 16,737.8 | 1,922.56 | 1,920.47 | 1,995.84 | | | |
| 40 Zr | 15,775.1 | 15,690.9 | 17,667.8 | 2,042.36 | 2,039.9 | 2,124.4 | 2,219.4 | 2,302.7 | |
| 41 Nb | 16,615.1 | 16,521.0 | 18,622.5 | 2,165.89 | 2,163.0 | 2,257.4 | 2,367.0 | 2,461.8 | |
| 42 Mo | 17,479.34 | 17,374.3 | 19,608.3 | 2,293.16 | 2,289.85 | 2,394.81 | 2,518.3 | 2,623.5 | |
| 43 Tc | 18,367.1 | 18,250.8 | 20,619 | 2,424 | 2,420 | 2,538 | 2,674 | 2,792 | |
| 44 Ru | 19,279.2 | 19,150.4 | 21,656.8 | 2,558.55 | 2,554.31 | 2,683.23 | 2,836.0 | 2,964.5 | |
| 45 Rh | 20,216.1 | 20,073.7 | 22,723.6 | 2,696.74 | 2,692.05 | 2,834.41 | 3,001.3 | 3,143.8 | |
| 46 Pd | 21,177.1 | 21,020.1 | 23,818.7 | 2,838.61 | 2,833.29 | 2,990.22 | 3,171.79 | 3,328.7 | |
| 47 Ag | 22,162.92 | 21,990.3 | 24,942.4 | 2,984.31 | 2,978.21 | 3,150.94 | 3,347.81 | 3,519.59 | |
| 48 Cd | 23,173.6 | 22,984.1 | 26,095.5 | 3,133.73 | 3,126.91 | 3,316.57 | 3,528.12 | 3,716.86 | |
| 49 In | 24,209.7 | 24,002.0 | 27,275.9 | 3,286.94 | 3,279.29 | 3,487.21 | 3,713.81 | 3,920.81 | |
| 50 Sn | 25,271.3 | 25,044.0 | 28,486.0 | 3,443.98 | 3,435.42 | 3,662.80 | 3,904.86 | 4,131.12 | |
| 51 Sb | 26,359.1 | 26,110.8 | 29,725.6 | 3,604.72 | 3,595.32 | 3,843.57 | 4,100.78 | 4,347.79 | |
| 52 Te | 27,472.3 | 27,201.7 | 30,995.7 | 3,769.33 | 3,758.8 | 4,029.58 | 4,301.7 | 4,570.9 | |
| 53 I | 28,612.0 | 28,317.2 | 32,294.7 | 3,937.65 | 3,926.04 | 4,220.72 | 4,507.5 | 4,800.9 | |
| 54 Xe | 29,779 | 29,458 | 33,624 | 4,109.9 | --- | --- | --- | --- | |
| 55 Cs | 30,972.8 | 30,625.1 | 34,986.9 | 4,286.5 | 4,272.2 | 4,619.8 | 4,935.9 | 5,280.4 | |
| 56 Ba | 32,193.6 | 31,817.1 | 36,378.2 | 4,466.26 | 4,450.90 | 4,827.53 | 5,156.5 | 5,531.1 | |
| 57 La | 33,441.8 | 33,034.1 | 37,801.0 | 4,650.97 | 4,634.23 | 5,042.1 | 5,383.5 | 5,788.5 | 833 |
| 58 Ce | 34,719.7 | 34,278.9 | 39,257.3 | 4,840.2 | 4,823.0 | 5,262.2 | 5,613.4 | 6,052 | 883 |
| 59 Pr | 36,026.3 | 35,560.2 | 40,748.2 | 5,033.7 | 5,013.5 | 5,488.9 | 5,850 | 6,322.1 | 929 |

II-3-6- مجهر القوة الذرية (AFM) :

دراسة مورفولوجيا الأغشية الرقيقة والطلاءات المحضرة جرى بإستخدام مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscope) طراز AFM PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS AUTOPROBE الشكل رقم (30).



الشكل رقم (30): مجهر القوة الذرية AFM

مجهر القوى الذرية هو نوع من الفحص المجهري لمسبار المسح ، مع دقة موضحة بترتيب كسور النانومتر ، أكثر من 10^3 مرة من حد الانعراج البصري. يتم جمع المعلومات عن طريق لمس السطح بمسبار ميكانيكي. حيث يتم إجراء مسح ضوئي دقيق. على الرغم من الاسم ، فإن مجهر القوة الذرية لا يستخدم القوة النووية .

II-3-7- توصيف خشونة سطوح الأغشية الرقيقة والطلاءات المحضرة :

جرى قياس خشونة الأغشية الرقيقة باستعمال جهاز Mitutoyo(Surftest-SJ-301) العامل بطول موجة مقدارها $\lambda=0.8\text{mm}$ بمعدل مسح قدره 0.5mm/sec و مجال مسح قدره $(0.2\mu\text{m/cm})$ على المحور الشاقولي و $(200\mu\text{m/cm}$ على المحور الأفقي)، وذلك على ركائز مربعة الشكل من الفولاذ السبائكي S.S316L $(15\text{mm}\times 15\text{mm}\times 1.5\text{mm})$ ، وركائز سيليكونية Si(100) يعطي هذا الجهاز معدل الخشونة (average roughness- R_a) : وهي القيمة الوسطية للانحرافات المسجلة على منحنى الخشونة (Roughness profile) ، ويُعطى بالعلاقة $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L Z(x)dx$ و R_q : وتمثل الجذر التربيعي لمربع القيم الوسطية للخشونة على طول العينة المدروسة (L) ويعطى بالعلاقة : $R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x)dx}$.



الشكل رقم (31): جهاز قياس خشونة سطح الأغشية نوع Mitutoyo(Surftest-SJ-301)

II-3-8- التجفيف والمعالجة الحرارية للأغشية الرقيقة والطلاءات المحضرة تمت بإستخدام فرن حراري يعمل حتى الدرجة 1150°C من نوع (HOBERSAL S.L model HM-230 PAD P , Fabricado en Espana) صناعة اسبانية أنظر الشكل رقم (32) .



الشكل رقم (32): فرن حراري من نوع HOBERSAL S.L

II-3-9- تنظيف العينات باستخدام جهاز الأمواج فوق الصوتية Ultrasonic cleaner من نوع Phylo



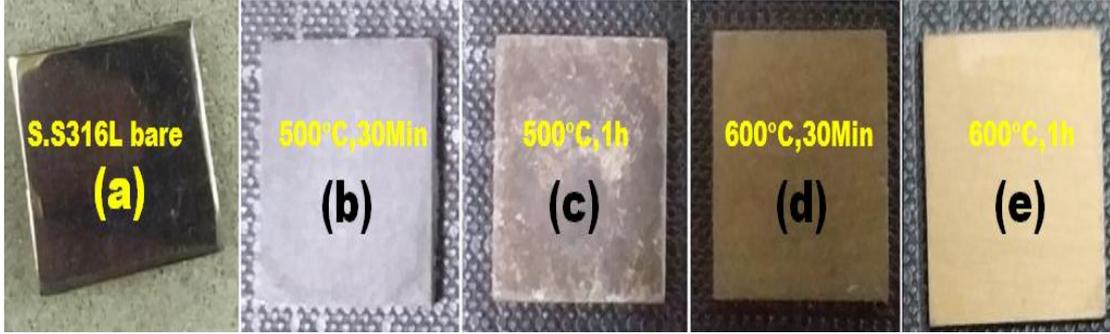
الشكل رقم (33): جهاز تنظيف العينات العامل بالأمواج فوق الصوتية

الفصل الثالث- النتائج والمناقشة

(Results and Discussion)

III-1- نتائج تحضير الأغشية الرقيقة من الجملة (TiO₂-Fe):

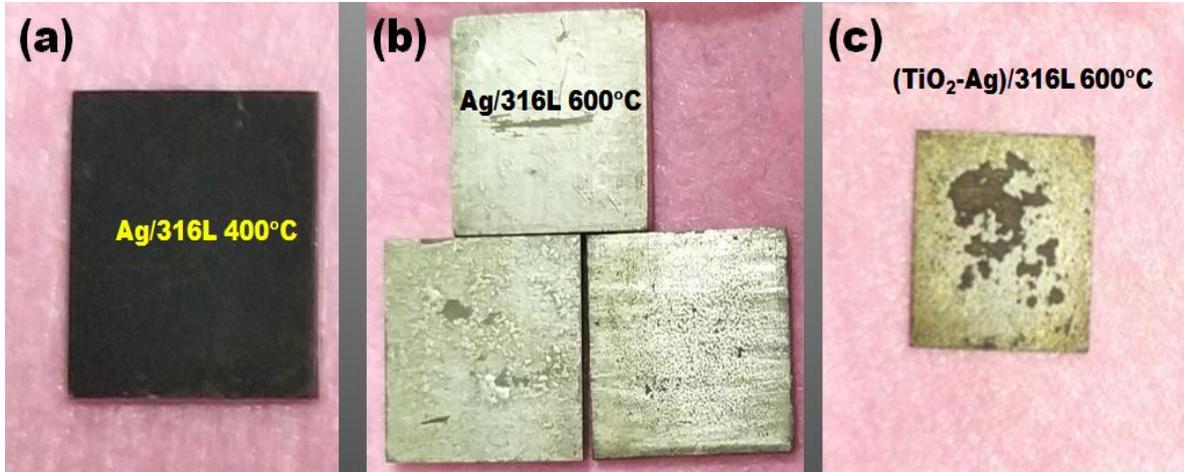
يبين الشكل رقم (34) صور شرائح الفولاذ السبائكي (قبل الطلاء) وبعد عملية الطلاء بتقنية (الوصول-جيل) للأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) عند درجات حرارة 500°C و 600°C (لمدة نصف ساعة وساعة كاملة) .



- الشكل رقم(34): شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L المستخدمة كركائز أثناء عملية التوضع (a) الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) عند الدرجة 500°C لمدة نصف ساعة (b) الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) عند الدرجة 500°C لمدة ساعة كاملة (c) الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) عند الدرجة 600°C لمدة نصف ساعة (d) الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة كاملة (e)

III-2- نتائج تحضير طلاءات الفضة المعدنية وطلاءات الجملة (TiO₂-Ag) :

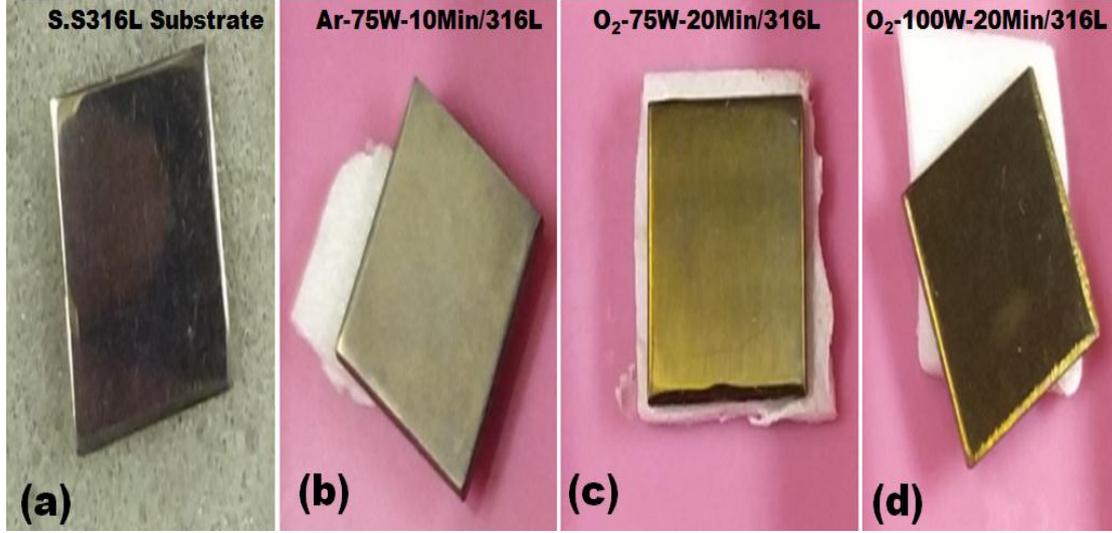
يبين الشكل رقم (35) صور شرائح الفولاذ السبائكي بعد عملية الطلاء باستخدام التفكك الحراري لمعدن سترات الفضة (I) النشادرية عند درجات حرارة 400°C و 600°C (لمدة ساعة كاملة) وتقنية (الوصول-جيل) لمعدن سترات التيتانيوم الرباعية على طبقة طلاء الفضة المحضرة عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .



- الشكل رقم (35): طلاء الفضة المعدنية المحضر عند الدرجة 400°C لمدة ساعة واحدة (a) وطلاء الفضة المعدنية المحضر عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة (b) وطلاء الجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة (c)

III-3- نتائج تحضير الأغشية الرقيقة من عناصر و أكاسيد سبيكة الديورألومين:

يبين الشكل رقم (36) صور شرائح الفولاذ السبائكي (قبل الطلاء) وبعد عملية الطلاء باستخدام تقنية القذف المهبطي المغنتروني وباستخدام غاز الأرجون (تجربة رقم 1) وغاز الأكسجين (التجربتين رقم 2 و 3) .



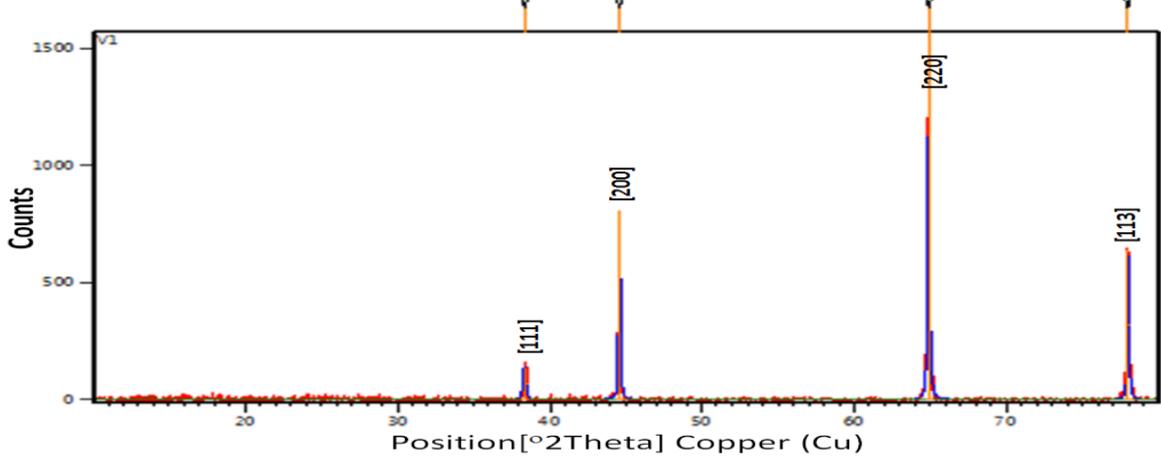
- (a) الشكل رقم (36): شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L المستخدمة كركائز أثناء عملية التوضيع
- (b) الأغشية الرقيقة المحضرة من عناصر سبيكة الديورألومين باستخدام غاز الأرجون Ar-75W
- (c) الأغشية الرقيقة المحضرة من أكاسيد سبيكة الديور ألومين باستخدام غاز الأكسجين O₂-75W
- (d) الأغشية الرقيقة المحضرة من أكاسيد سبيكة الديور ألومين باستخدام غاز الأكسجين O₂-100W

III-4- نتائج دراسة انعراج الأشعة السينية XRD:

III-4-1- نتائج دراسة الأغشية الرقيقة من الجملعة (TiO₂-Fe) على شرائح من الفولاذ السبائكي S.S316L والمحضرة باستخدام تقنية (Sol-Gel).

III-4-1-1- نتائج دراسة بنية الفولاذ السبائكي S.S316L (قبل وبعد عملية الطلاء) بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD.

يُبين الشكل رقم (37) مخطط انعراج الأشعة السينية لشرائح الفولاذ السبائكي S.S316L.



الشكل رقم (37): مخطط انعراج الأشعة السينية لشرائح الفولاذ السبائكي S.S316L.

ويُبين الجدول رقم (6) نتائج انعراج الأشعة السينية لشرائح الفولاذ السبائكي S.S316L.

الجدول رقم (6): نتائج انعراج الأشعة السينية لشرائح الفولاذ السبائكي S.S316L.

| No. | Relative Intensity (%) | Height (cts) | 2θ (deg) | θ (deg) | FMWH β (deg) | d (Å°) |
|-----|------------------------|--------------|----------|----------|--------------|---------|
| 1 | 8.83 | 138.90 | 38.3428 | 19.1714 | 0.240000 | 2.34565 |
| 2 | 51.28 | 807.02 | 44.5945 | 22.29725 | 0.144000 | 2,03025 |
| 3 | 100 | 1573.84 | 64.9076 | 32.4538 | 0.144000 | 1.43547 |
| 4 | 40.53 | 637.81 | 77.9834 | 38.9917 | 0.144000 | 1.22424 |

تُظهر ركيزة الفولاذ السبائكي القمم الرئيسية في مخطط انعراج الأشعة السينية عند الزوايا التالية: 38.3428° و 44.5945° و 64.9076° و 77.9834°، التي تقابل المستويات البلورية (111) و (200) و (220) و (311) على الترتيب وفقاً للمرجع رقم [92].

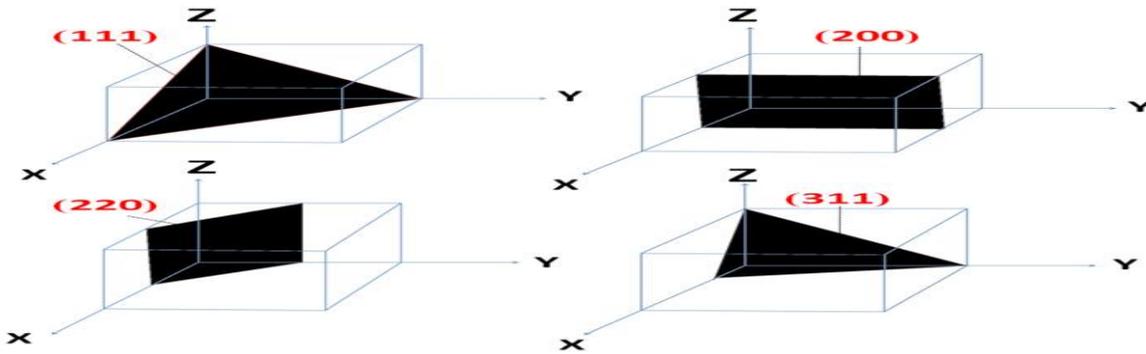
يؤدي تطبيق العلاقتين رقم (Eq.1) و (Eq.2) على الفولاذ السبائكي S.S316L إلى حساب قيمة ثابت الشبكة البلورية a من أجل كل قمة انعراج. ويُبين الجدول رقم (7) كيفية استنتاج قرائن ميلر بطريقة أصغر المربعات، وحساب قيمة ثابت الشبكة البلورية للفولاذ السبائكي S.S316L. يُلاحظ من الجدول رقم (7) أن القيمة المحسوبة لثابت الشبكة البلورية لركيزة الفولاذ السبائكي ($a=4.0609\text{Å}$) أكبر من القيمة النظامية للفولاذ السبائكي S.S316L، الذي يتمتع ببنية

أوستنيتية (FCC) مع ثابت شبكة بلورية * ($a=3.585\text{Å}$). وقد يكون هذا الاختلاف مرتبطاً بإمكانية تقسية سطح الفولاذ السبائكي بالنيتروجين (نترده الفولاذ **) وفقاً للمرجع رقم [92].

الجدول رقم (7): دراسة مخطط انعراج الأشعة السينية لشرائح الفولاذ السبائكي S.S316L واستنتاج قرائن ميلر [hkl] انطلاقاً من زاوية الانعراج (θ).

| $\theta(^{\circ})$ | $\text{Sin}^2\theta$ | $\text{Sin}^2\theta/3$ | $\text{Sin}^2\theta/4$ | $\text{Sin}^2\theta/8$ | $\text{Sin}^2\theta/11$ | [hkl] | a(A°) |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------|--------|
| 19.1714 | 0.10784 | <u>0.03595</u> | 0.02696 | 0.01348 | 0.0098039 | [111] | 4.0628 |
| 22.29725 | 0.14395 | 0.04798 | <u>0.03599</u> | 0.01799 | 0.01309 | [200] | 4.0605 |
| 32.4538 | 0.28796 | 0.09597 | 0.07199 | <u>0.03599</u> | 0.026178 | [220] | 4.0601 |
| 38.9917 | 0.39590 | 0.13197 | 0.09897 | 0.04949 | <u>0.03599</u> | [311] | 4.0603 |
| Lattice constant $\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^4 a_i}{4} = 4.0609 \text{ Å}$ | | | | | | | |

يبين الشكل رقم (38) تمثيل قرائن ميلر لعائلة المستويات (hkl) المشاهدة في مخطط انعراج الأشعة السينية لشرائح الفولاذ السبائكي S.S316L .



الشكل رقم (38): تمثيل قرائن ميلر لعائلة المستويات (hkl) المشاهدة في مخطط انعراج الأشعة السينية لشرائح الفولاذ السبائكي S.S316L .

* الشبكة البلورية (Crystal Lattice): توزع منتظم للجسيمات (ذرات ، أيونات ، جزيئات) في البلورة . وتسمى النقاط التي تقع فيها هذه الجسيمات بعقد الشبكة البلورية . إن الميزة الأساسية للشبكة البلورية هي الدورية الفراغية ، أي أنها تتألف من وحدات متكررة .

** نترده الفولاذ (nitriding of steel) : يقصد بعملية نترده الفولاذ إشباع سطح القطع والأدوات الفولاذية بالنيتروجين بغية رفع قساوتها وزيادة مقاومتها للاهتراء والتآكل (إن غاز النيتروجين (N_2) لا ينتشر عملياً في الفولاذ، ولكي تتحقق عملية النترده، يجب أن يكون النيتروجين في حالة ذرية) . ولهذا الغرض، تسخن القطع الفولاذية حتى الدرجة ($480^{\circ}\text{C}-650^{\circ}\text{C}$) في جو من غاز النشادر الذي يتفكك ليعطي عندئذ النيتروجين الذري وفق المعادلة ($2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}^{\bullet} + 6\text{H}^{\bullet}$) الذي يتمتع بنشاط مرتفع، فهو يخترق البنية البلورية للفولاذ بسهولة، مشبعاً طبقاته السطحية، ومكوناً نتريدات الحديد ونتريدات العناصر الأخرى الداخلة في تركيب سبيكة الفولاذ . تتفصل هذه النتريدات على هيئة دقائق صغيرة للغاية (مشتتة)، وتعيق حركة الإنخلاعات، وهذا يؤدي إلى زيادة قساوة طبقة الفولاذ المنترده [3-4] .

يمكن تفسير الاختلاف في الشدات النسبية للقمم الظاهرة في مخطط انعراج الأشعة السينية لركيزة للفولاذ السبائكي S.S316L وفق مايلي :

إذا كانت أكثر ذرات البلورة واقعة في المستويات المارة من خلال عقد النسق البلوري، فسوف تعمل كافة الذرات على تشتيت الأشعة السينية في طور واحد وينشأ في هذه الحالة شعاع منعكس قوي أي أن شدة الأشعة السينية المنعكسة مرتبطة بصورة موحدة مع وضع الذرات المرتبة بين المستويات المارة من خلال عقد النسق البلوري ، بالإضافة إلى ذلك فإن الذرات الثقيلة تحتوي على عدد كبير من الإلكترونات وتشتت الأشعة السينية بقوة تفوق جداً قوة تشتيت الذرات الخفيفة [93] .

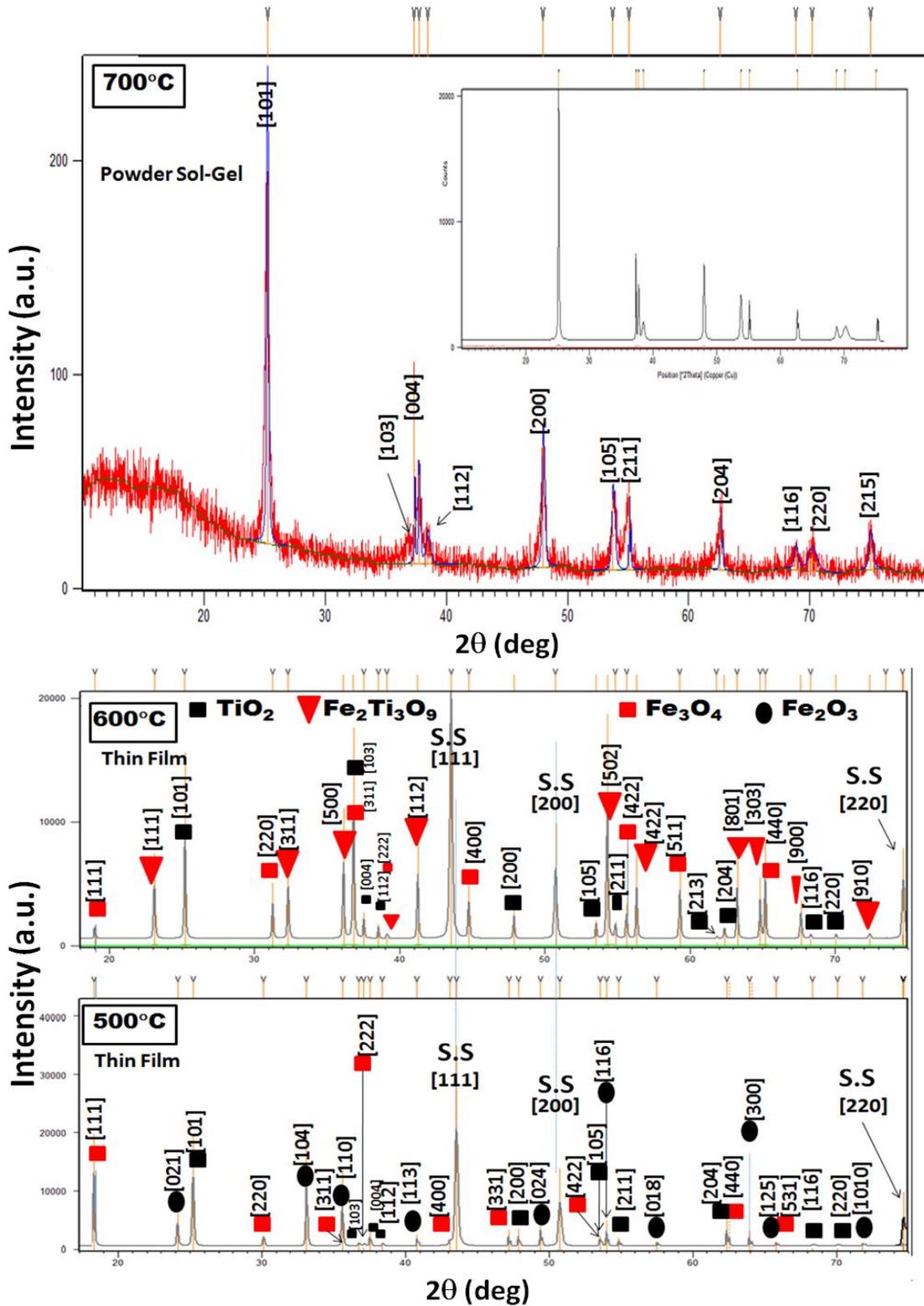
بعد عملية توضع الأغشية الرقيقة من أكاسيد الجملة (TiO₂-Fe) على الفولاذ السبائكي S.S316L ومعالجتها حرارياً، يُلاحظ في طيف انعراج الأشعة السينية في الشكل رقم (39) وجود ثلاث قمم قوية عند الزوايا 43.5414° و 50.74134° و 74.556214°، المقابلة لقرائن ميلر (111) و (200) و (220)، والمسافات 2.0786Å و 1.79927Å و 1.271751Å على الترتيب. تعود هذه القمم إلى ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L الذي يتمتع بثابت شبكة بلورية (a=3.59861Å) قريبة من القيمة النظامية (a=3.585Å) [92]، أي أن المعالجة الحرارية لركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L المقسى بالنتروجين عند الدرجتين 500°C و 600°C تؤدي إلى إزالة أثر التقسية، أنظر الجدول رقم (8).

الجدول رقم (8) دراسة مخطط انعراج الأشعة السينية لسرايح الفولاذ السبائكي S.S316L بعد عملية الطلاء والمعالجة الحرارية واستنتاج قرائن ميلر [hkl] انطلاقاً من زاوية الانعراج (θ).

| 2θ(°) | θ(°) | Sin ² θ | Sin ² θ/3 | Sin ² θ/4 | Sin ² θ/8 | [hkl] | a(Å) |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|---------|
| 43.54140 | 21.7707 | 0.137561 | <u>0.045853</u> | 0.0343904 | 0.0171952 | [111] | 3.60024 |
| 50.74134 | 25.37067 | 0.183588 | 0.061196 | <u>0.0458972</u> | 0.022948 | [200] | 3.59854 |
| 74.55621 | 37.27810 | 0.366853 | 0.122845 | 0.0917134 | <u>0.0458567</u> | [220] | 3.59705 |
| Lattice constant $\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^3 a_i}{3} = 3.59861 \text{ Å}$ | | | | | | | |

III-4-1-2- نتائج دراسة الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) على سرايح من الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجتين 500°C و 600°C بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD.

يُبين الشكل رقم (39) مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من الجملة (TiO₂-Fe) المحضرة عند الدرجتين 500°C و 600°C على سرايح الفولاذ السبائكي S.S316L بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel) للجملة (TiO₂-Fe) المستخدم في تحضير هذه الأغشية، والمعالج حرارياً عند الدرجة 700°C لمدة ساعة واحدة .



الشكل رقم (39): مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من الجملة (TiO₂-Fe) المحضرة عند الدرجتين 500°C و 600°C على شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel) للجملة المحضرة (TiO₂-Fe) المستخدم في تحضير هذه الأغشية، والمعالج عند الدرجة 700°C لمدة ساعة واحدة.

تشير دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة عند الدرجة 500°C إلى وجود المركبات التالية: أكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite)، وأكسيد الحديد المغنطيسي (Fe_3O_4 (Magnetite)، وأكسيد التيتانيوم TiO_2 , يبين الجدول رقم (9) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد الثلاثي $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مع أبعاد خلية عنصرية قدرها ($a=b=5.0369\text{\AA}, c=13.7483\text{\AA}$)، تُقارب أبعاد الخلية العنصرية في البطاقة المرجعية رقم (PDF:01-089-0597) وهي ($a=b=5.039\text{\AA}, c=13.77\text{\AA}$) [94].

الجدول رقم (9): نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) للغشاء الرقيق المحضر والمعالج حرارياً عند الدرجة 500°C لمدة ساعة واحدة.

| No | 2θ (°) | d(A°) Observed | d(A°) (PDF:01-089-0597) | hkl |
|----|---------------|-------------------|----------------------------|--------|
| 1 | 24.128560 | 3.68548 | 3.68588 | [021] |
| 2 | 33.052300 | 2.70800 | 2.70277 | [104] |
| 3 | 35.543950 | 2.52367 | 2.51950 | [110] |
| 4 | 40.564050 | 2.22218 | 2.20864 | [113] |
| 5 | 49.458480 | 1.84136 | 1.84294 | [024] |
| 6 | 53.930360 | 1.69876 | 1.69664 | [116] |
| 7 | 57.953190 | 1.59004 | 1.60120 | [018] |
| 8 | 63.979130 | 1.45404 | 1.45463 | [300] |
| 9 | 65.998600 | 1.41436 | 1.41503 | [125] |
| 10 | 71.831090 | 1.31318 | 1.31318 | [1010] |

الجدول رقم (10) يبين نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد المغنطيسي للغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة 500°C مع بنية مكعبة متمركزة الوجوه ومجموعة فراغية (S.G:Fd3m) أبعاد خليتها العنصرية ($a=8.38986\text{\AA}$) تقارب أبعاد الخلية العنصرية للبطاقة المرجعية رقم (PDF:01-074-1909) وهي ($a=8.3900\text{\AA}$) [95].

الجدول رقم (10): نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 للغشاء الرقيق المحضر والمعالج حرارياً عند الدرجة $500^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة .

| No | 2θ ($^{\circ}$) | d(A°) Observed | d(A°) (PDF:01-074-1909) | hkl |
|----|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-------|
| 1 | 18.282500 | 4.85266 | 4.84397 | [111] |
| 2 | 30.184800 | 2.96086 | 2.96631 | [220] |
| 3 | 35.360690 | 2.53633 | 2.52968 | [311] |
| 4 | 37.092190 | 2.42181 | 2.42198 | [222] |
| 5 | 43.074850 | 2.09828 | 2.09750 | [400] |
| 6 | 47.240060 | 1.92253 | 1.92480 | [331] |
| 7 | 53.428230 | 1.71353 | 1.71260 | [422] |
| 8 | 62.643350 | 1.48179 | 1.48316 | [440] |
| 9 | 65.907110 | 1.41610 | 1.41817 | [531] |

يبين الجدول رقم (11) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد التيتانيوم (طور الأنازاز) للغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة $500^{\circ}C$ مع أبعاد خلية عنصرية ($a=b=3.8122A^{\circ}, c=9.56796A^{\circ}$) تقارب أبعاد الخلية العنصرية للبطاقة المرجعية رقم (PDF:01-071-1168) وهي ($a=b=3.7971A^{\circ}, c=9.5790A^{\circ}$) [96] .

الجدول رقم (11): نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد التيتانيوم TiO_2 (طور الأنازاز) للغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة $500^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة .

| No | 2θ ($^{\circ}$) | d(A°) Observed | d(A°) (PDF:01-071-1168) | hkl |
|----|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-------|
| 1 | 25.209340 | <u>3.52988</u> | 3.52989 | [101] |
| 2 | 36.859710 | 2.43655 | 2.44381 | [103] |
| 3 | 37.571770 | <u>2.39199</u> | 2.39475 | [004] |
| 4 | 38.328010 | 2.34652 | 2.34205 | [112] |
| 5 | 47.671760 | <u>1.90612</u> | 1.89855 | [200] |
| 6 | 53.143250 | 1.72205 | 1.71042 | [105] |
| 7 | 54.759770 | 1.67497 | 1.67204 | [211] |
| 8 | 62.209700 | 1.49108 | 1.48773 | [204] |
| 9 | 68.862490 | 1.36236 | 1.37224 | [116] |
| 10 | 69.982860 | <u>1.34326</u> | 1.34248 | [220] |

تشير مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة و المعالجة عند الدرجة 600°C إلى وجود المركبات التالية : $Fe_2Ti_3O_9$ ، وأكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 وأكسيد التيتانيوم TiO_2 (طور الأناتاز). يبين الجدول رقم (12) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية للمركب $Fe_2Ti_3O_9$ ($Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$) ذي البنية البلورية السداسية Hexagonal والمجموعة الفراغية (S.G:P6322) مع أبعاد خلية عنصرية ($a=b=14.3514A^\circ, c= 4.6017A^\circ$) تقارب أبعاد الخلية العنصرية للبطاقة المرجعية رقم (PDF: 00-019-0635) وهي ($a=b=14.3740A^\circ, c = 4.5953A^\circ$) [97].

الجدول رقم (12): نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية للمركب $Fe_2Ti_3O_9$ ($Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$) للغشاء الرقيق المحضر والمعالج حرارياً عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .

| No | 2θ (°) | d(A°) Observed | d(A°) (PDF: 00-019-0635) | hkl |
|----|---------------|-------------------|-----------------------------|-------|
| 1 | 23.112460 | 3.84516 | 3.84700 | [111] |
| 2 | 32.268320 | 2.77198 | 2.76800 | [311] |
| 3 | 36.104960 | 2.48573 | 2.48400 | [500] |
| 4 | 39.119730 | 2.30083 | 2.30100 | [002] |
| 5 | 41.238320 | 2.18739 | 2.18700 | [112] |
| 6 | 54.296340 | 1.68817 | 1.68800 | [502] |
| 7 | 56.273010 | 1.63346 | 1.63200 | [422] |
| 8 | 63.273740 | 1.46854 | 1.46900 | [801] |
| 9 | 64.856280 | 1.43648 | 1.43700 | [303] |
| 10 | 67.754430 | 1.38191 | 1.38400 | [900] |
| 11 | 72.35200 | 1.30500 | 1.30500 | [910] |

يبين الجدول رقم (13) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 ذي البنية المكعبة مع أبعاد خلية عنصرية ($a=8.08682A^\circ$) تقارب أبعاد الخلية العنصرية للبطاقة المرجعية رقم (PDF:00-026-1136) وهي ($a=8.0903A^\circ$) [98].

الجدول رقم (13): نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 للغشاء الرقيق المحضر والمعالج حرارياً عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة .

| No | 2θ ($^\circ$) | d(A $^\circ$) Observed | d(A $^\circ$) (PDF:00-026-1136) | hkl |
|----|------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------|
| 1 | 19.290630 | 4.59747 | 4.67000 | [111] |
| 2 | 31.253830 | 2.85961 | 2.86000 | [220] |
| 3 | 36.832730 | 2.43827 | 2.43900 | [311] |
| 4 | 38.589670 | 2.33121 | 2.33500 | [222] |
| 5 | 44.72050 | 2.02482 | 2.02300 | [400] |
| 6 | 55.595530 و | 1.65175 | 1.65100 | [422] |
| 7 | 59.348320 | 1.55595 | 1.55700 | [511] |
| 8 | 65.235380 | 1.42904 | 1.43000 | [440] |

يبين الجدول رقم (14) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد التيتانيوم (طور الأنازاز) ذي البنية الرباعية القائمة (Tetragonal) والمجموعة الفراغية (S.G:14₁/amd)، مع أبعاد خلية عنصرية ($a=b=3.79702A^\circ, c=9.589A^\circ$) تقارب أبعاد الخلية العنصرية للبطاقة المرجعية رقم (PDF:01-071-1168) وهي ($a=b=3.7971A^\circ, c=9.5790A^\circ$) [96].

الجدول رقم (14): نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد التيتانيوم TiO_2 (طور الأنازاز) ذي البنية الرباعية القائمة للغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة.

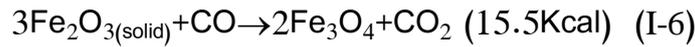
| No | 2θ ($^\circ$) | d(A $^\circ$) Observed | d(A $^\circ$) (PDF:01-071-1168) | hkl |
|----|------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------|
| 1 | 25.19257 | <u>3.53219</u> | 3.52989 | [101] |
| 2 | 36.83273 | 2.43827 | 2.44381 | [103] |
| 3 | 37.48631 | <u>2.39725</u> | 2.39475 | [004] |
| 4 | 38.58967 | 2.33121 | 2.34205 | [112] |
| 5 | 47.87472 | <u>1.89851</u> | 1.89855 | [200] |
| 6 | 53.5876 | 1.70881 | 1.71042 | [105] |
| 7 | 54.87180 | 1.67182 | 1.67204 | [211] |
| 8 | 61.99441 | 1.49574 | 1.49927 | [213] |
| 9 | 62.57888 | 1.48317 | 1.48773 | [204] |
| 10 | 68.21552 | 1.37369 | 1.37224 | [116] |
| 11 | 70.09241 | <u>1.34143</u> | 1.34248 | [220] |

أدرجت أبعاد الخلايا العنصرية للمركبات المشاهدة في مخطط انعراج الأشعة السينية للغشاء الرقيق المحضر على سطح الفولاذ السباتكي S.S316L والمعالج حرارياً عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة واحدة في الجدول رقم (15) .
الجدول رقم (15): أبعاد الخلية العنصرية للمركبات المشاهدة في مخطط انعراج الأشعة السينية عند المعالجة الحرارية للغشاء الرقيق المحضر من الجملة (TiO₂-Fe) عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة واحدة .

| Compound | Unit cell parameters | |
|------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | 500°C | 600°C |
| TiO ₂ | a=b=3.8122A°,c=9.56796A° | a=b=3.79702A°, c=9.589A° |
| Fe ₂ O ₃ | a=b=5.0369A°,c=13.7483A° | - |
| Fe ₃ O ₄ | a=8.38986A° | a=8.08682A° |
| Fe ₂ Ti ₃ O ₉ | - | a=b=14.3514A°,c= 4.6017A° |

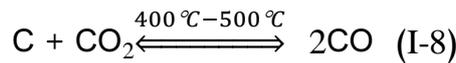
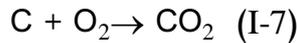
III-1-4-3- تفسير سبب تشكّل مادة أكسيد الحديد المغنطيسي Fe₃O₄ في الأغشية الرقيقة المحضرة (TiO₂-Fe) والمعالجة عند درجات حرارة 500°C و 600°C لمدة ساعة واحدة.

يعود السبب الرئيسي لتشكّل مادة أكسيد الحديد المغنطيسي Fe₃O₄ إلى إرجاع أكسيد الحديد الثلاثي Fe₂O₃ بأحادي أكسيد الكربون وفقاً للمعادلة التالية:



يمكن أن ينشأ أحادي أكسيد الكربون الداخل في عمليات الإختزال وفقاً لمايلي:

ينتج عن احتراق الكربون بالأكسجين ثاني أكسيد الكربون CO₂ في درجات الحرارة المنخفضة، في حين لا يتشكّل أول أكسيد الكربون حتى لو كانت كمية الأكسجين غير كافية، لكن الأمر يختلف عند ارتفاع درجة الحرارة، فعندما تصل درجة الحرارة إلى الدرجة (400°C-500°C) (درجة حرارة معالجة طبقة الطلاء على الركازة)، يبدأ التفاعل بين الكربون وثاني أكسيد الكربون وفقاً للمعادلتين رقم (I-7) و (I-8)، ويتشكّل أحادي أكسيد الكربون [99] .



من جهة أخرى، يخضع أكسيد الحديد المغنطيسي الناتج Fe₃O₄ بدوره لتفكك حراري بدءاً من درجة الحرارة 200°C مروراً بمركب الماغيميت Maghemite (γ-Fe₂O₃)، ويتشكّل الهيماتيت عندما ترتفع درجة الحرارة فوق الدرجة 400°C، وينتهي تفاعل التفكك بشكل كامل عند درجة حرارة 700°C ، وفقاً للمعادلة رقم (I-9)[100]. لا يلبث أن يتشكل أكسيد الحديد المغنطيسي (المغنيتيت) حتى يبدأ بالتفكك عند درجات الحرارة 500°C و 600°C .



III-4-1-4-4-تبيين دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة للجملة (TiO₂-Fe) المحضرة على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L النتائج التالية:

a - لا دليل في مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة على وجود أكسيد الحديد الثلاثي Fe₂O₃ في الأغشية الرقيقة المعالجة حرارياً عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة، وهذا ما يفسر تشكّل المركب الوسطي غير المستقر Fe₂Ti₃O₉ الناتج عن النسبة الاستكيومترية (Fe₂O₃.3TiO₂)، بالإضافة إلى استبدال جزئي لأيونات الحديد الثلاثي Fe³⁺ بأيونات التيتانيوم رباعية التكافؤ Ti⁴⁺ داخل الشبكة البلورية لأكسيد التيتانيوم الرباعي TiO₂، ويُلاحظ من خلال الدراسة ازدياد وتناقص في أبعاد الخلية العنصرية الأساسية لأكسيد التيتانيوم TiO₂ بدءاً من الدرجة 500°C. فعند هذه الدرجة، تكون أبعاد الخلية العنصرية المحسوبة من مخططات انعراج الأشعة السينية (a=b=3.8122, c=9.56796A°)، أما عند الدرجة 600°C، تصبح الأبعاد المحسوبة (a=b=3.79702, c=9.589A°)، أي أنه يوجد ازدياد وتناقص طفيف في أبعاد الخلية العنصرية على الشكل التالي: كانت المسافة الشبكية لعائلة المستويات (101) (d₁₀₁=3.52988A°) عند الدرجة 500°C، وأصبحت (d₁₀₁=3.53219A°) عند الدرجة 600°C، وهذا بدوره يفرض ازدياداً على طول المحور c، أي كانت المسافة الشبكية لعائلة المستويات (004) (d₀₀₄=2.39199A°) عند الدرجة 500°C، وأصبحت (d₀₀₄=2.39725A°) عند الدرجة 600°C. في حين يكون التناقص للمسافة الشبكية لعائلة المستويات (200) من القيمة (d₂₀₀=1.90612A°) عند الدرجة 500°C إلى القيمة (d₂₀₀=1.89851A°) عند الدرجة 600°C، وكذلك، يُلاحظ هذا التناقص بالنسبة للمسافة الشبكية لعائلة المستويات (220) من القيمة (d₂₂₀=1.34326 A°) إلى القيمة (d₂₂₀=1.34143 A°). يُبين حساب حجم الخلية العنصرية أن حجمها يتناقص بإزدياد درجة حرارة المعالجة، ويرتبط ذلك بالاختلاف الطفيف في أنصاف الأقطار الأيونية المستبدلة، (r_{Fe³⁺} = 0.064nm, r_{Ti⁴⁺} = 0.068nm).

b - لا دليل على وجود أكسيد الحديد الثنائي (Fe^{II}O)، وحتى المركبات الوسطية (Fe^{II}O:TiO₂)Fe^{II}TiO₃ والمركب Fe₂TiO₅ الناتج من النسبة (Fe₂O₃:TiO₂) في الأغشية الرقيقة المعالجة حرارياً عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة واحدة.

c - تتزاح زاوية الانعراج لمركب أكسيد الحديد المغنطيسي Fe₃O₄ من أجل الغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة نحو الزوايا الأكبر بالمقارنة مع الأغشية المعالجة حرارياً عند الدرجة 500°C لمدة ساعة واحدة، ويتوافق هذا مع نقصان ثابت الشبكة البلورية من القيمة (a=8.38986A°) عند الدرجة 500°C إلى القيمة (a=8.08682A°) عند الدرجة 600°C، ومع تناقص حجم الخلية العنصرية من القيمة (A°)³ 590.5601 إلى القيمة (A°)³ 528.8509. ويرتبط هذا بتفكك أكسيد الحديد المغنطيسي إلى الأكسيدين Fe₂O₃ و FeO مع ملاحظة عدم وجود الأكسيد FeO نتيجة الأكسدة الحرارية إلى أكسيد الحديد الثلاثي Fe₂O₃، وهذا ما يتفق أيضاً مع الدراسة الطيفية لطيف رامان للأغشية الرقيقة المحضرة للجملة (TiO₂-Fe) والمعالجة حرارياً عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة واحدة أنظر الفقرة (III-6-1) **صفحة رقم**

d- لا دليل على تشكل مادة أكسيد الكروم الثلاثي Cr_2O_3 في مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة للجملة (TiO_2-Fe) على سطح الفولاذ السبائكي والمعالجة حرارياً عند الدرجتين $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة، وهذا يدل على حماية سطح الركيزة من الأكسدة الحرارية في الهواء .

III-4-1-5- نتائج دراسة مسحوق هلام (Sol-Gel) الجملة (TiO_2-Fe) المستخدم في عملية طلاء شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L والمعالج حرارياً لمدة ساعة واحدة عند الدرجة $700^{\circ}C$ بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD . يبين الجدول رقم (16) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق هلام (Sol-Gel) الجملة (TiO_2-Fe) ذي طور الأنازاز والمعالج حرارياً لمدة ساعة واحدة عند الدرجة $700^{\circ}C$ مع أبعاد خلية عنصرية $(a=b=3.79168A^{\circ}, c=9.53232A^{\circ})$ [96] , ويمكن ملاحظة تناقص حجم الخلية العنصرية لأكسيد التيتانيوم الرباعي مع زيادة درجة حرارة معالجة الغشاء الرقيق المحضر .

الجدول رقم (16): نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق هلام (Sol-Gel) مادة أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 (طور الأنازاز) والمعالجة حرارياً لمدة ساعة واحدة عند الدرجة $700^{\circ}C$.

| No | $2\theta (^{\circ})$ | d(A°) Observed | d(A°) (PDF:01-071-1168) | hkl |
|----|----------------------|------------------------------|---------------------------------------|-------|
| 1 | 25.221070 | 3.53118 | 3.52989 | [101] |
| 2 | 37.325180 | 2.40723 | 2.44381 | [103] |
| 3 | 37.750000 | 2.38308 | 2.39475 | [004] |
| 4 | 38.467330 | 2.34028 | 2.34205 | [112] |
| 5 | 47.988690 | 1.89584 | 1.89855 | [200] |
| 6 | 53.752810 | 1.70536 | 1.71042 | [105] |
| 7 | 55.096790 | 1.66690 | 1.67204 | [211] |
| 8 | 62.629390 | 1.48332 | 1.48773 | [204] |
| 9 | 68.807820 | 1.36443 | 1.37224 | [116] |
| 10 | 70.164880 | 1.34133 | 1.34248 | [220] |
| 11 | 75.013500 | 1.26621 | 1.27077 | [215] |

يُبين الجدول رقم (17) أبعاد الخلية العنصرية، وحجمها، وحجم حبيبات أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 للأغشية الرقيقة

المتوضعة عند درجات حرارة مختلفة $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة، بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel)

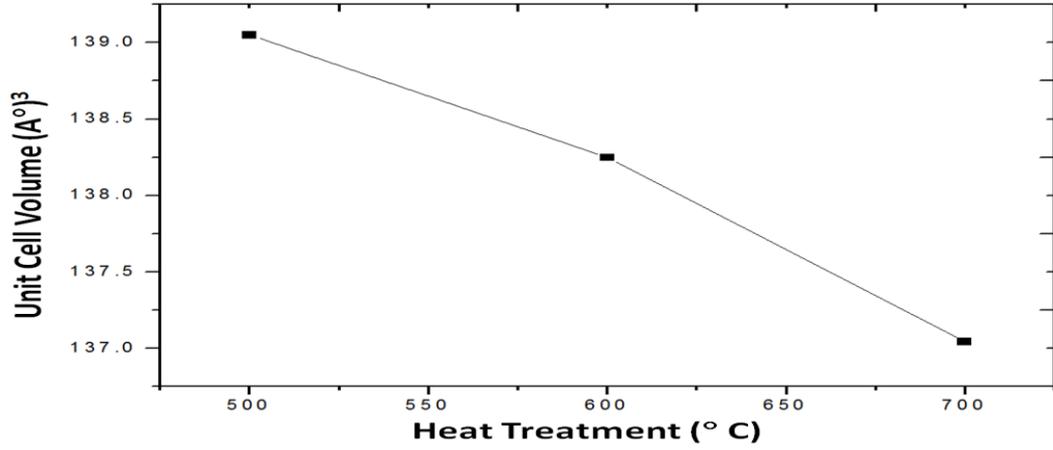
المعالج عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة ساعة كاملة.

الجدول رقم (17): أبعاد الخلية العنصرية وحجمها وحجم حبيبات أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 للأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO_2-Fe) والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

| Heat Temperature درجة حرارة المعالجة | (2θ) (degree) [101] | FWHM (degree) (Radians) | D (nm) أبعاد الحبيبات | a=b;c (Å°) أبعاد الخلية العنصرية | V (Å°) ³ حجم الخلية العنصرية |
|-----------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| 500°C (Thin Film) | 25.209340 | 0.096000 0.001675 | 84.79 | a=b=3.8122 c=9.56796 | 139.0499 |
| 600°C (Thin Film) | 25.192570 | 0.072000 0.001256637 | 113.05 | a=b=3.79702 c=9.589 | 138.248 |
| 700°C (Powder Sol Gel) | 25.221070 | 0.157440 0.002747846 | 51.70 | a=b=3.79168 c=9.53232 | 137.0446 |

يثبت انخفاض حجم الخلية العنصرية باختلاف درجة حرارة المعالجة وجود أيونات الحديد الثلاثي في الشبكة البلورية لطور الأنازاز. يشير المرجع رقم [101] أنه لا يحدث تغير في قيمة البارامتر a وإنما في قيمة البارامتر c فقط. ويتجلى هذا التغير في تناقص قيمة البارامتر c بإزدياد نسبة أيونات الحديد الثلاثي المستبدلة في الشبكة البلورية. بالمقابل، يشير المرجع رقم [102] الذي درس الجملة ($Fe-TiO_2$) المحضرة عند تراكيز (5%; 4; 3; 2; 1) من الحديد الثلاثي Fe^{3+} إلى أن التغير يحدث بالنسبة للبارامترين a و c معاً، ويزداد حجم الحبيبات من القيمة 9.7nm إلى القيمة 12.1nm من أجل النسب الوزنية من (4%→1). أما من أجل النسبة الوزنية (5%)، يتناقص حجم الحبيبات إلى القيمة 10.6nm. من جهة أخرى، يشير المرجع رقم [22] إلى أن حجم حبيبات الأنازاز في الجملة المحضرة (TiO_2-xFe)، حيث (x=0; 0.1; 0.6; 1.2; 3.0; 6.0; 10.0%) يتناقص مع زيادة نسبة أكسيد الحديد الثلاثي.

يُبين الشكل رقم (40) تناقص حجم الخلية العنصرية لأكسيد التيتانيوم TiO_2 نتيجة استبدال أيونات الحديد الثلاثي بأيونات التيتانيوم في الشبكة البلورية لأكسيد التيتانيوم TiO_2 لكل من الأغشية الرقيقة المحضرة عند الدرجتين 500°C و 600°C ومسحوق Sol-Gel المعالج حرارياً عند الدرجة 700°C لمدة ساعة واحدة .

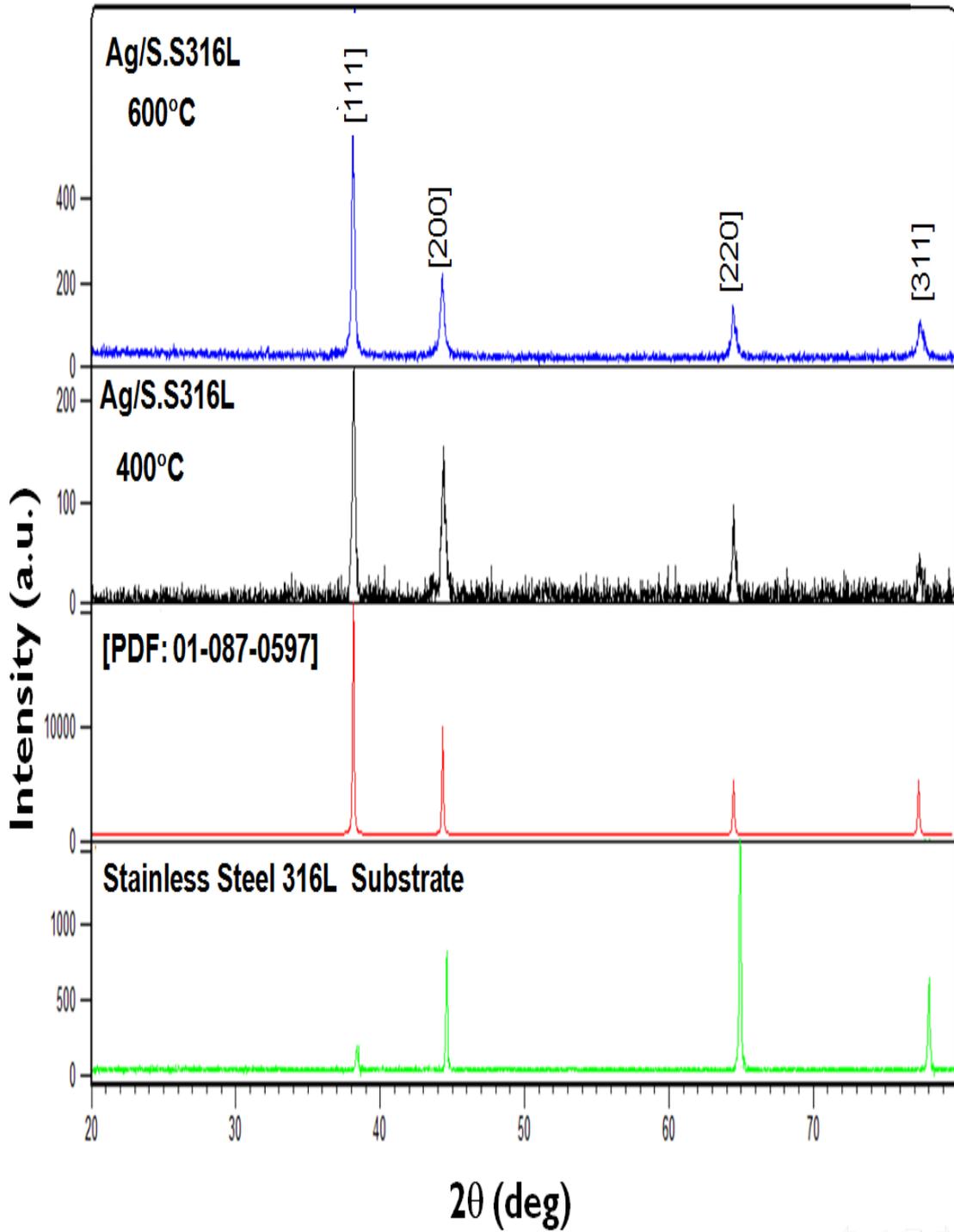


الشكل رقم (40): تغير حجم الخلية العنصرية للأنتاز نتيجة استبدال أيونات الحديد ثلاثية التكافؤ Fe^{3+} بأيونات التيتانيوم الرباعية التكافؤ Ti^{4+} في الأغشية الرقيقة المحضرة عند الدرجتين $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ بالمقارنة مع مسحوق Sol-Gel المعالج حرارياً عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة ساعة كاملة .

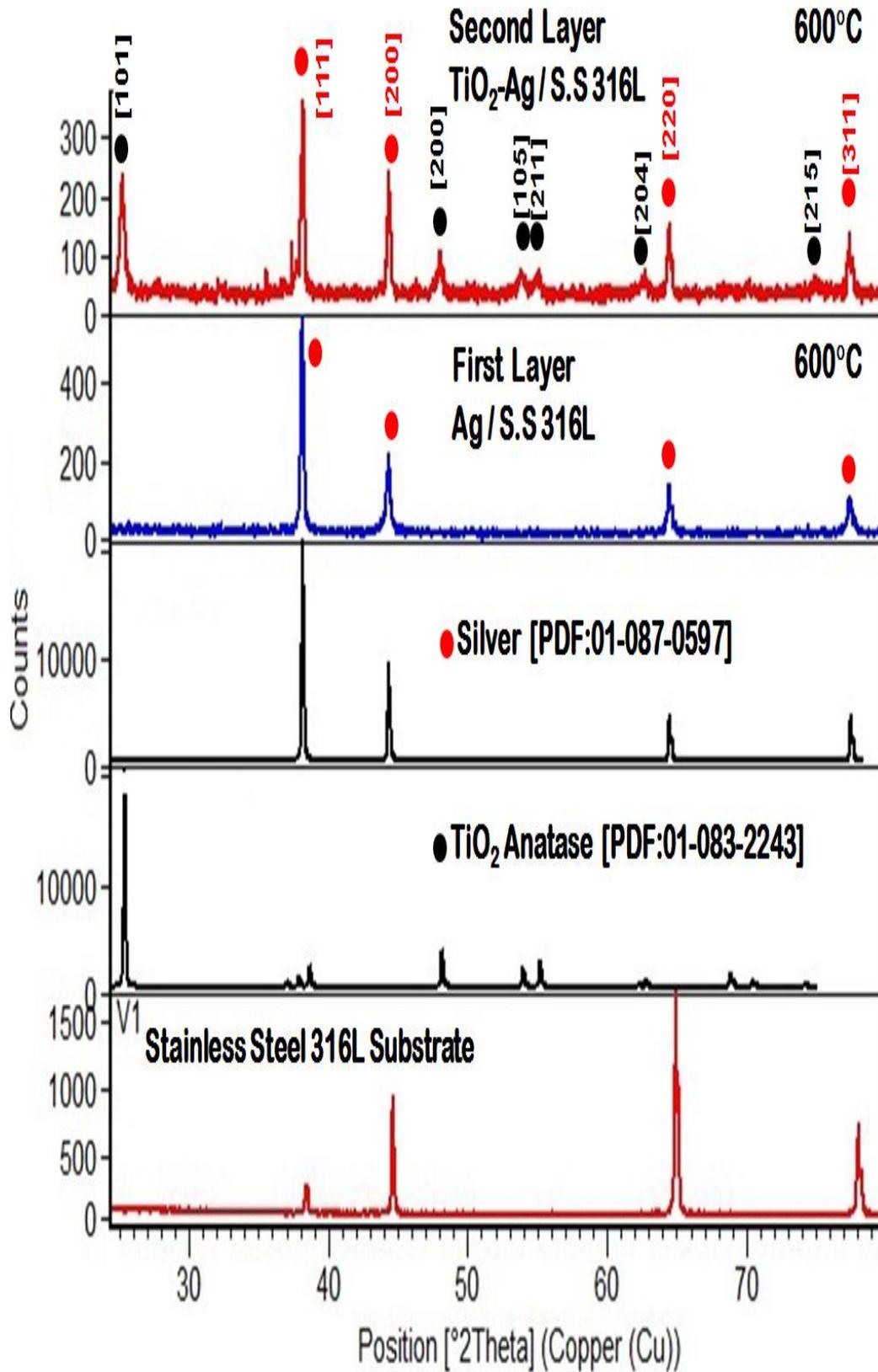
تشير أبعاد حبيبات أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) (51.7- 113.05 nm) للأغشية الرقيقة المتوضعة عند درجات حرارة مختلفة $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ ولمسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المعالج عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة ساعة كاملة إلى الطبيعة النانومترية لهذه الأغشية.

لا تُبين دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق Sol-Gel المعالج حرارياً عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة ساعة كاملة أية قمم مرتبطة بأكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 ، أو بالمركب الوسطي $Fe_2Ti_3O_9$ ، أو حتى وجود فراغات أكسجينية ناتجة عن الاستبدال الكلي لأيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} بأيونات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} في الشبكة البلورية للأنتاز.

III-4-2- نتائج دراسة طبقة الطلاء المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجتين $400^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة ولطبقة الطلاء المحضرة من الجملة ($TiO_2 - Ag$) عند الدرجة $600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD). يبين الشكلين رقم (41) و(42) مخطط انعراج الأشعة السينية لطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجتين $400^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة، وطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة ($TiO_2 - Ag$) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجة $600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة على الترتيب .



الشكل رقم (41) مخطط انعراج الأشعة السينية لسراخ الفولاذ السبائكي SS316L ولطبقة طلاء الفضة المعدنية المحضرة على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة بالمقارنة مع أقرب بطاقة مرجعية .



الشكل رقم (42) مخطط انعراج الأشعة السينية لسراخ الفولاذ السبائكي S.S316L ولطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية وطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة بالمقارنة مع أقرب بطاقة مرجعية .

III-4-2-1- نتائج دراسة طبقة الطلاء المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند

الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD):

يبين الجدول رقم (18) و(19) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية الفضة المعدنية التي تم توضعها على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة على الترتيب , ويتضمن معلومات عن الشدة النسبية للقمم I(%) وزاوية براغ 2θ(deg) وقيم المسافة الشبكية d(A°) وعرض منتصف القمم الموافقة FMWH(deg) .

الجدول رقم (18): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجة 400°C لمدة ساعة واحدة .

| No. | I (%) | 2θ (deg) | FMWH β (deg) | d (A°) |
|-----|--------|-----------|--------------|---------|
| 1 | 100.00 | 38.150880 | 0.144000 | 2.35700 |
| 2 | 40.90 | 44.277910 | 0.384000 | 2.04402 |
| 3 | 36.94 | 64.443810 | 0.192000 | 1.44467 |
| 4 | 15.75 | 77.290510 | 0.288000 | 1.23347 |

الجدول رقم (19): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .

| No. | I (%) | 2θ (deg) | FMWH β (deg) | d (A°) |
|-----|-------|-----------|--------------|---------|
| 1 | 100 | 38.074680 | 0.120000 | 2.36155 |
| 2 | 29.32 | 44.268200 | 0.288000 | 2.04445 |
| 3 | 23.47 | 64.382000 | 0.144000 | 1.44591 |
| 4 | 14.72 | 77.390040 | 0.288000 | 1.23213 |

و يبين الجدول رقم (20) و(21) كيفية اشتقاق قرائن ميلر بطريقتين مختلفتين لطبقة الطلاء المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة على الترتيب.

الجدول رقم (20) اشتقاق قرائن ميلر لطبقة الطلاء المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجة 400°C لمدة ساعة واحدة بالاعتماد على قيمة زاوية براغ (θ) .

| 2 θ (deg) | θ (°) | 1000 x Sin ² θ | (1000 x Sin ² θ) /(35.21241) | [hkl] | d (A°) | a(A°) |
|------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| 38.150880 | 19.07544 | 106.806615 | 3.033209457 | [111] | 2.35700 | 4.08244 |
| 44.277910 | 22.138955 | 142.019025 | 4.033209457 | [200] | 2.04402 | 4.08804 |
| 64.443810 | 32.221905 | 284.301972 | 8.073914055 | [220] | 1.44467 | 4.08614 |
| 77.290510 | 38.645255 | 389.99611 | 11.07553019 | [311] | 1.23347 | 4.09095 |
| Lattice Constant = $\bar{a} = a = 4.0868(A^0)$ | | | | | | |

يمثل ثابت القسمة (35.21241) الفرق بين قيمتي ($1000 \times \text{Sin}^2\theta$) عند أول زاويتي انعراج .

الجدول رقم (21) اشتقاق قرائن ميلر للغشاء الرقيق المحضر من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي

S.S316L عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة بالاعتماد على قيمة المسافة بين المستويات الذرية d-Spacing .

| 2 θ (deg) | d (A°) | 1000 X 1/d ² | (1000 X 1/d ²)/ (59.9367869) | (h) ² +(k) ² +(l) ² | [hkl] | a(A°) |
|------------------------------------------------|-----------|-------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------|--------|
| 38.074680 | 2.36155 | 179.3104951 | 2.99166 \approx 3 | (1)+(1)+(1) | [111] | 4.0903 |
| 44.268200 | 2.04445 | 239.247282 | 3.99166 \approx 4 | (2)+(0)+(0) | [200] | 4.0889 |
| 64.382000 | 1.44591 | 478.3188291 | 7.98038 \approx 8 | (2)+(2)+(0) | [220] | 4.0896 |
| 77.390040 | 1.23213 | 658.6988969 | 10.98989 \approx 11 | (3)+(1)+(1) | [311] | 4.0865 |
| Lattice Constant = $\bar{a} = a = 4.0888(A^0)$ | | | | | | |

يمثل ثابت القسمة (59.9367869) الفرق بين قيمتي ($1000 \times 1/d^2$) عند أول زاويتي انعراج .

إن ثابت الشبكة البلورية للخلية العنصرية لطبقة الطلاء المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجة 400°C هي ($a=4.0868A^\circ$) وعند الدرجة 600°C ($a=4.0888A^\circ$)، وتقارب هاتان القيمتان قيمة ثابت الشبكة البلورية للبطاقة المرجعية للفضة ذات الرقم (PDF: 01-087-0597)، وهي ($a=4.0862A^\circ$) [103] .

يمكن ملاحظة أن وجود الخلية المكعبة متمركزة الوجوه يرتبط بتحقق الشروط التالية بالنسبة لقرائن ميلر: ($h+k=2n$) و ($k+l=2n$) و ($h+l=2n$) .

III-4-2-2-2- دراسة طبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD).

يبين الجدول رقم (22) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية لطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة . ويعطي الجدول رقم (23) دراسة مخطط انعراج الأشعة السينية للطبقة الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي SS316L واستنتاج قرائن ميلر [hkl] لمعدن الفضة انطلاقاً من زاوية الإنعراج (θ) .

الجدول رقم (22): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية لطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .

| Rel. Int. [%] | Pos. [°2Th.] | Height [cts] | FWHM Left [°2Th.] | d-spacing [Å] |
|---------------|--------------|--------------|-------------------|---------------|
| 54.23 | 25.337440 | 180.017800 | 0.275520 | 3.51523 |
| 100.00 | 38.155850* | 331.927500 | 0.137760 | 2.35866 |
| 48.63 | 44.281250* | 161.399800 | 0.098400 | 2.04557 |
| 19.76 | 48.115230 | 65.599850 | 0.236160 | 1.89115 |
| 9.11 | 53.920750 | 30.222930 | 0.551040 | 1.70044 |
| 10.57 | 55.134590 | 35.069560 | 0.314880 | 1.66585 |
| 4.29 | 62.752780 | 14.240740 | 0.472320 | 1.48070 |
| 31.20 | 64.397950* | 103.572800 | 0.157440 | 1.44679 |
| 5.40 | 75.125670 | 17.916390 | 0.629760 | 1.26460 |
| 25.56 | 77.331460* | 84.834010 | 0.196800 | 1.23394 |

من الواضح أن قمم الانعراج المشاهدة في طيف انعراج الأشعة السينية لطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) عند الزوايا 38.15585° و 44.28125° و 64.39795° و 77.33146° تشير إلى المستويات البلورية (111) و (200) و (220) و (311) العائدة للشبكة البلورية المكعبة متمركزة الوجوه لمعدن الفضة على الترتيب . يعطي حساب ثابت الشبكة البلورية لمعدن الفضة من مخططات انعراج الأشعة السينية لطبقة الطلاء الثانية المحضرة للجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C القيمة (a=4.090275Å) انظر الجدول رقم (23).
الجدول رقم (23): دراسة مخطط انعراج الأشعة السينية لطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجة 600°C واستنتاج قرائن ميلر [hkl] لبلورة الفضة المعدنية انطلاقاً من زاوية الإنعراج (θ) .

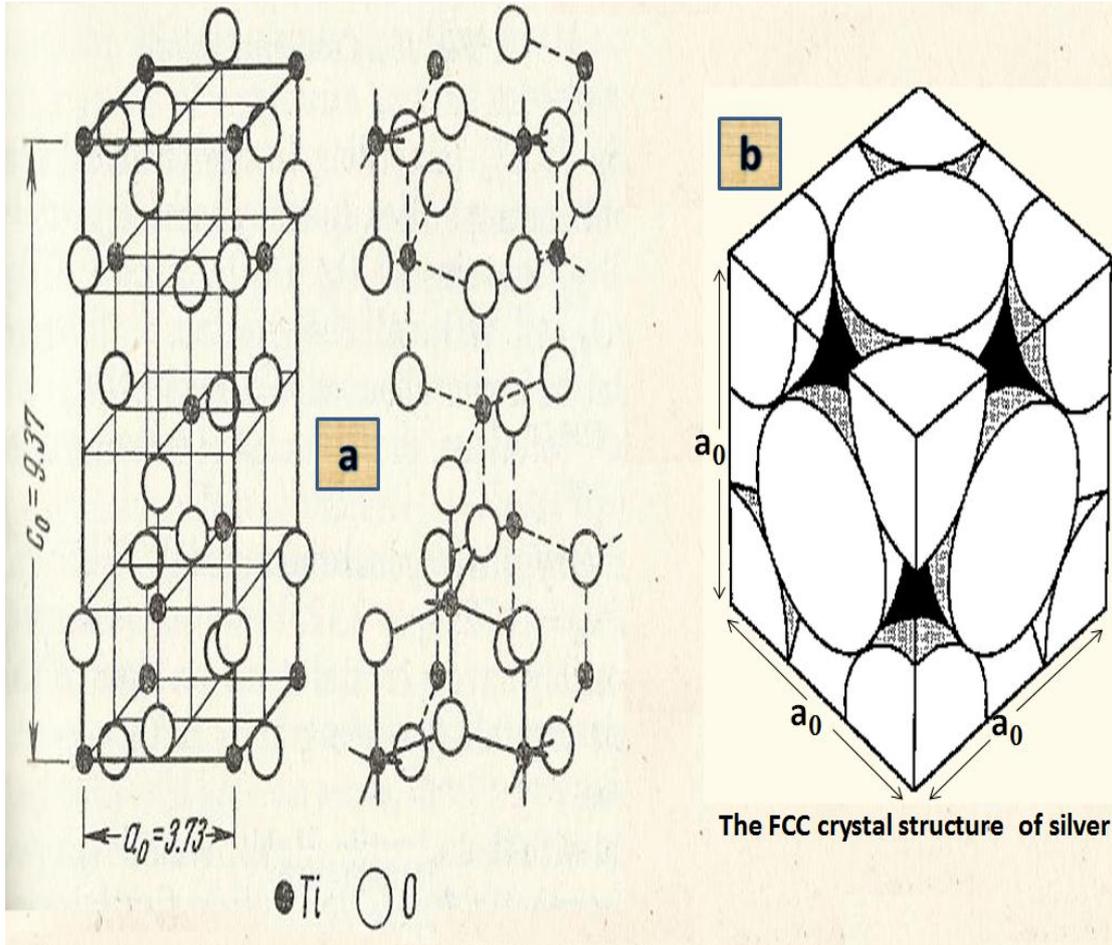
| 2θ (deg) | θ (deg) | 1000 X Sin ² θ | (1000 X Sin ² θ) / (35.2059) | [hkl] | a(Å) |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------|-----------------------------------------|-------|---------|
| 38.155850 | 19.077925 | 106.8334 | 3.0345≈3 | [111] | 4.08531 |
| 44.281250 | 22.140625 | 142.0393 | 4.0345≈4 | [200] | 4.09114 |
| 64.397950 | 32.198975 | 283.9409 | 8.0651≈8 | [220] | 4.09214 |
| 77.331460 | 38.66573 | 390.3447 | 11.0874≈11 | [311] | 4.09251 |
| Lattice Constant $\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^{i=4} a_i}{4} = 4.090275\text{Å}$ | | | | | |

تشير قمم الإنعراج عند الزوايا 25.337440° و 48.115230° و 53.920750° و 55.134590° و 62.752780° و 75.125670° في طبقة الطلاء الثانية إلى المستويات البلورية (101) و (200) و (105)

و(211) و(204) و(215) على الترتيب العائدة لأكسيد التيتانيوم الرباعي (طور الأنازاز) ذي البنية الرباعية (Tetragonal) والتي تطابق البطاقة المرجعية ذات الرقم (PDF Card :01-083-2243) . تمت ملاحظة زاوية الانعراج التجريبية (2θ) للقمم التابعة لطور الأنازاز في طبقة الطلاء الثانية ومقارنتها مع زاوية الانعراج المعيارية (2θ) للبطاقة المرجعية السابقة في الجدول رقم (24) لتحديد قرائن ميلر واستنتاج قيم بارامترات الخلية العنصرية الرباعية .

بالإعتماد على العلاقة رقم (Eq.3)، يمكن حساب بارامترات الخلية العنصرية الرباعية لطور الأنازاز، أي ($a=b=3.7823\text{Å}, c=9.523779\text{Å}$)، وهي أقرب ما تكون إلى أبعاد الخلية العنصرية ذات البطاقة المرجعية (PDFCard:01-083-2243) و هي ($a=b=3.7800, c=9.5100\text{Å}$) [104] . يبين الشكل رقم (43) البنية البلورية للخلية العنصرية الرباعية لطور الأنازاز والبنية المكعبة متمركزة الوجوه للفضة المعدنية . ويعطي الجدول رقم (24) مقارنة بين زاويا الانعراج التجريبية (2θ) للقمم التابعة لطور الأنازاز والمشاهدة في طبقة الطلاء الثانية وزاويا الانعراج المعيارية (2θ) للبطاقة المرجعية العائدة لأوكسيد التيتانيوم الرباعي (طور الأنازاز) . الجدول رقم (24): مقارنة بين زاويا الانعراج التجريبية (2θ) للقمم التابعة لطور الأنازاز في طبقة الطلاء الثانية وزاويا الانعراج المعيارية (2θ) للبطاقة المرجعية العائدة لأوكسيد التيتانيوم الرباعي (طور الأنازاز) .

| Experimental diffraction angle (2θ in degrees) | Standard diffraction angle (2θ in degrees) for (PDF Card :01-083-2243) |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 600°C | |
| 25.337440 | 25.335 |
| 48.115230 | 48.104 |
| 53.920750 | 53.921 |
| 55.134590 | 55.138 |
| 62.752780 | 62.753 |
| 75.125670 | 75.126 |



الشكل رقم (43): البنية البلورية لأكسيد التيتانيوم الرباعي - طور الأنازاز (a) والبنية البلورية المكعبة متركزة الوجوه لمعدن الفضة (b) .

III-2-4-3- تفسير سبب تشكل الفضة المعدنية وعدم وجود أطوار مشتركة لتيتانات الفضة في طبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) .

يمكن تفسير سبب تشكل الفضة المعدنية Ag وعدم وجود أكاسيد الفضة (Ag^I₂O, Ag^{II}O, Ag^{III}₂O₃) في طبقتي الطلاء الأولى والثانية المحضرة على سطح الفولاذ السباتي إلى المعادلتين رقم (II-7) و (II-8) على الترتيب :



يتضح من المعادلتين السابقتين تفكك الأكاسيد المختلطة (Ag^IAg^{III}O₂) إلى الأوكسيد الأحادي Ag^I₂O عند الدرجة (100 ≤ T)، في حين يكون تحول الأوكسيد Ag^{II}O إلى الأوكسيد Ag^I₂O في المجال من (100°C-200°C) ، يعتبر الأوكسيد Ag^I₂O الشكل الأكثر ثباتاً حتى درجة الحرارة (T=350°C) ، ويتفكك إلى مكوناته عند المعالجة الحرارية لأعلى من الدرجة (350°C ≤ T). وهذه النتيجة تتفق بشكل إيجابي مع الأدبيات والنشرات العلمية المقدمة في مجال دراسة ثباتية الأكاسيد السابقة وفرضية تشكل الفضة المعدنية [105] .

III-4-2-4- حساب الكثافة النظرية للفضة في طبقتي الطلاء الأولى والثانية ولأكسيد التيتانيوم في طبقة

الطلاء الثانية المحضرة من (TiO₂-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L .

يعطي الجدول رقم (25) قيم الكثافة المحسوبة نظرياً انطلاقاً من مخططات انعراج الأشعة السينية XRD بالإعتماد على العلاقة رقم (Eq.7) لمعدن الفضة في طبقة الطلاء الأولى المعالجة حرارياً عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة وطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة بالمقارنة مع الكثافة التجريبية للفضة المعدنية ($d_{Ag}=10.5g/cm^3$), ولأكسيد التيتانيوم الرباعي ($d_{TiO_2}= 3.79-$) [106] (3.85g/cm³)

الجدول رقم (25) قيم الكثافة النظرية المحسوبة نظرياً انطلاقاً من مخططات انعراج الأشعة السينية XRD لمعدن الفضة في طبقتي الطلاء الأولى والثانية ولأكسيد التيتانيوم في طبقة الطلاء الثانية المحضرة من (TiO₂-Ag).

| الكثافة النظرية المحسوبة ρ (g/cm ³) | حجم الخلية العنصرية $V=(a)^3$ (cm ³) | ثابت الشبكة البلورية (A°) | درجة حرارة المعالجة لمدة ساعة واحدة |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 10.49669 | $6.8257464 \times 10^{-23}$ | 4.0868 | Ag-First layer (400°C) |
| 10.48129 | $6.8357725 \times 10^{-23}$ | 4.08880 | Ag-First layer (600°C) |
| 10.46995 | $6.8431730 \times 10^{-23}$ | 4.090275 | Ag(TiO ₂ -Ag) Second layer (600°C) |
| 3.89358 | 13.62452×10^{-23} | a=b=3.7823 c=9.523779 | TiO ₂ (TiO ₂ -Ag) Second layer (600°C) |

يمكن ملاحظة انخفاض قيمة الكثافة النظرية المحسوبة من نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية عن القيمة التجريبية (10.5g/cm³), وذلك بدءاً من طبقة طلاء الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجة 400°C لمدة ساعة واحدة، ويتوافق هذا مع الإزدياد الطفيف في قيمة ثابت الشبكة البلورية المحسوب . فمن أجل طبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجة 400°C، نجد القيمة (4.0868A°)، أما عند الدرجة 600°C، أصبحت القيمة (4.08880A°)، ثم أصبحت القيمة (4,090275A°) من أجل طبقة الطلاء للجملة (TiO₂-Ag) .

III-5-2-4- حساب أبعاد الحبيبات وكثافة الانخلاعات وعدد الخلايا العنصرية لطبقة الطلاء المحضرة من

الفضة المعدنية عند درجات حرارة 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة .

يظهر الجدولان رقم (26) و(27) أبعاد حبيبات الطلاء النانوي المحضر من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L والمحسوبة انطلاقاً من علاقة (ديباي - شيرر) المعادلة (Eq.6)، بالإضافة إلى حساب كثافة الانخلاعات وفقاً للمعادلة (Eq.8)، وعدد الخلايا العنصرية من المعادلة (Eq.9) عند درجات حرارة 400°C و 600°C على الترتيب .

الجدول رقم (26): حساب أبعاد حبيبات و كثافة الانخلاعات وعدد الخلايا العنصرية* لبلورة الفضة المعدنية عند الدرجة 400°C .

| 2θ(deg) زاوية براغ | FWMH (Radian) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة | Particle Size D (nm) أبعاد الحبيبات | Dislocation Density δ (m ⁻²) كثافة الخلع | Number of unit cell عدد الخلايا العنصرية (n) |
|-----------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 38.150880 | 0.002513274 | 58.37404578 | 293.46 ×10 ¹² | 1.525006 ×10 ⁶ |
| 44.277910 | 0.006702064 | 22.33494987 | 2004.6 ×10 ¹² | 0.085421×10 ⁶ |
| 64.443810 | 0.003351032 | 48.90901275 | 418.044 ×10 ¹² | 0.896972 ×10 ⁶ |
| 77.290510 | 0.005026548 | 35.31801163 | 801.691 ×10 ¹² | 0.337754 × 0 ⁶ |

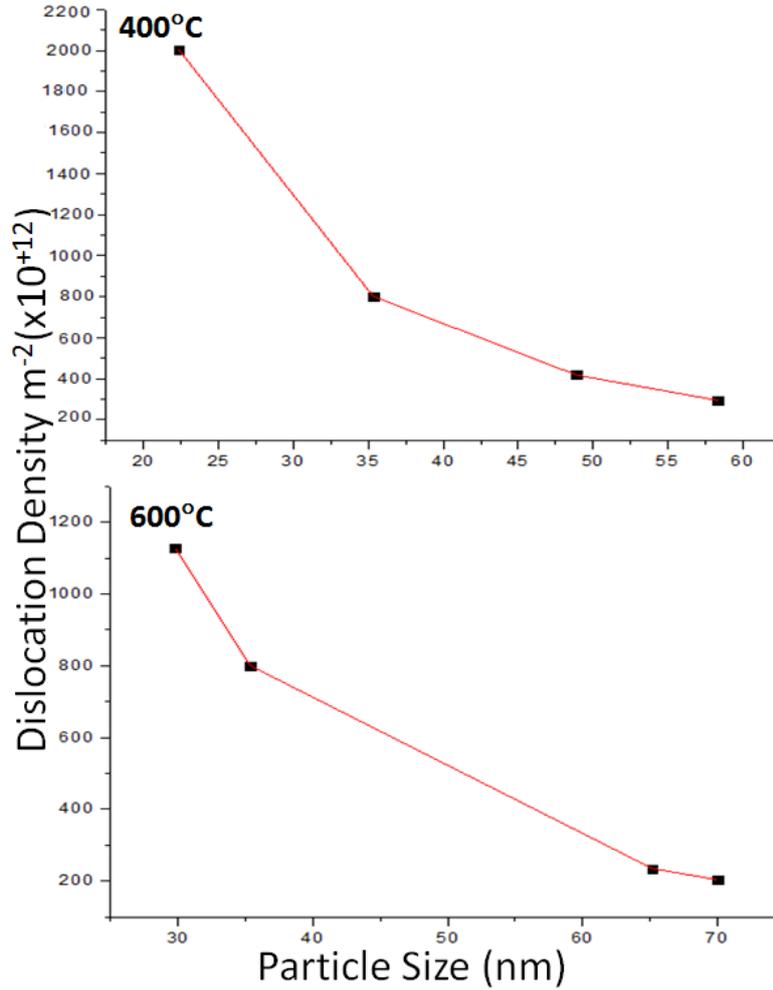
الجدول رقم (27) حساب أبعاد حبيبات و كثافة الانخلاعات وعدد الخلايا العنصرية لبلورة الفضة المعدنية عند الدرجة 600°C .

| 2θ(deg) زاوية براغ | FWMH (Radian) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة | Particle Size D (nm) أبعاد الحبيبات | Dislocation Density δ (m ⁻²) كثافة الخلع | Number of unit cell عدد الخلايا العنصرية (n) |
|-----------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 38.074680 | 0.002094395 | 70.03276656 | 203.890 ×10 ¹² | 2.629630 × 10 ⁶ |
| 44.268200 | 0.005026548 | 29.77890665 | 1127.67 ×10 ¹² | 0.202170 ×10 ⁶ |
| 64.382000 | 0.002513274 | 65.18986436 | 235.309 ×10 ¹² | 2.120952 ×10 ⁶ |
| 77.390040 | 0.005026548 | 35.34256997 | 800.578 ×10 ¹² | 0.337975 ×10 ⁶ |

يمكن تعريف كثافة الانخلاعات (dislocation density) على أنها طول خطوط الانخلاعات لكل وحدة حجم من البلورة. في علم المواد ، تُطلق كلمة الانخلاع على العيب البلوري ، أو عدم الانتظام داخل الشبكة البلورية . يؤثر وجود الانخلاعات بشدة على العديد من خصائص المواد. رياضياً، يمكن القول أن الانخلاعات هي نوع من الخلل الطوبولوجي (topological defect). كلما ازدادت كثافة الانخلاعات كلما ازدادت القساوة. فقد وجد كل من [107] Chen and Hendrickson أن البلورات المتعددة من الفضة المعدنية التي تتمتع بكثافة انخلاعات كبيرة كانت تملك قساوة كبيرة . من الجدولين رقم (26) و(27) يمكن ملاحظة أنه عندما تزداد كثافة الانخلاعات للبلورة، تتناقص أبعاد الحبيبات، كما يتناقص عدد الخلايا العنصرية .

يقصد بمصطلح الخلية الأولية أو (الخلية العنصرية Unit Cell) : أصغر متوازي سطوح حجماً يستطيع بتكرار نفسه وفقاً للاتجاهات المختلفة في الفراغ مسح الشبكة البلورية كلها، وبهذه الخلية بأبعادها وشكلها وطريقة توزع الذرات فيها، يتحدد تركيب البلورة تحديداً تاماً .

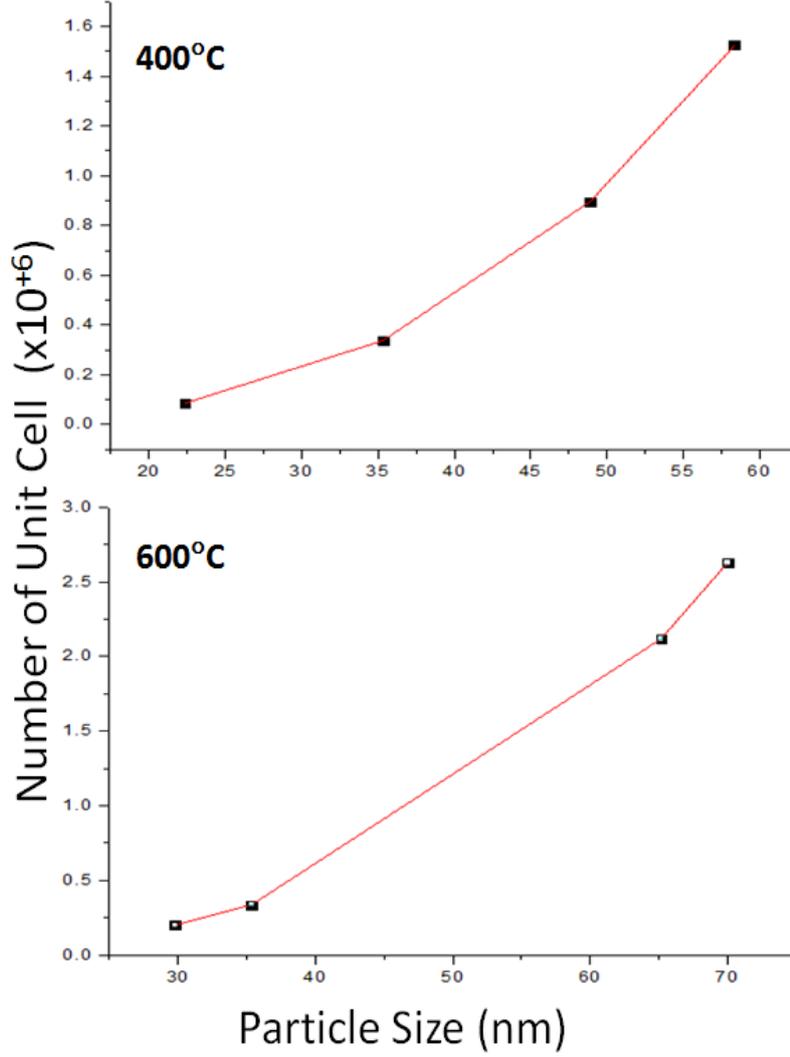
الشكل رقم (44) يبين العلاقة بين أبعاد حبيبات طبقة الطلاء الاولى المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L مقدرهً بـ(نانومتر) وكثافة الانخلاعات مقدرهً بـ(تريليون م⁻²).



الشكل (44): العلاقة بين أبعاد الحبيبات، وكثافة الانخلاعات لطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الانتقال من درجة الحرارة 400°C إلى الدرجة 600°C .

يبين الشكل رقم(44) أن زيادة درجة حرارة المعالجة تؤدي إلى تناقص القيمة العظمى لكثافة الانخلاعات في أغشية الفضة من القيمة $(2004.6 \times 10^{12})m^{-2}$ عند درجة الحرارة 400°C إلى القيمة $(1127.67 \times 10^{12})m^{-2}$ عند الدرجة 600°C , كما تتناقص كثافة الانخلاعات بشكل عام مع ازدياد أبعاد الحبيبات لتصل إلى قيمة صغرى $(293.46 \times 10^{12})m^{-2}$ عند درجة الحرارة 400°C , في حين تكون القيمة الصغرى عند الدرجة 600°C هي $(203.890 \times 10^{12})m^{-2}$, أي أن العلاقة عكسية بين كثافة الانخلاعات في بلورات الفضة و أبعاد حبيباتها .

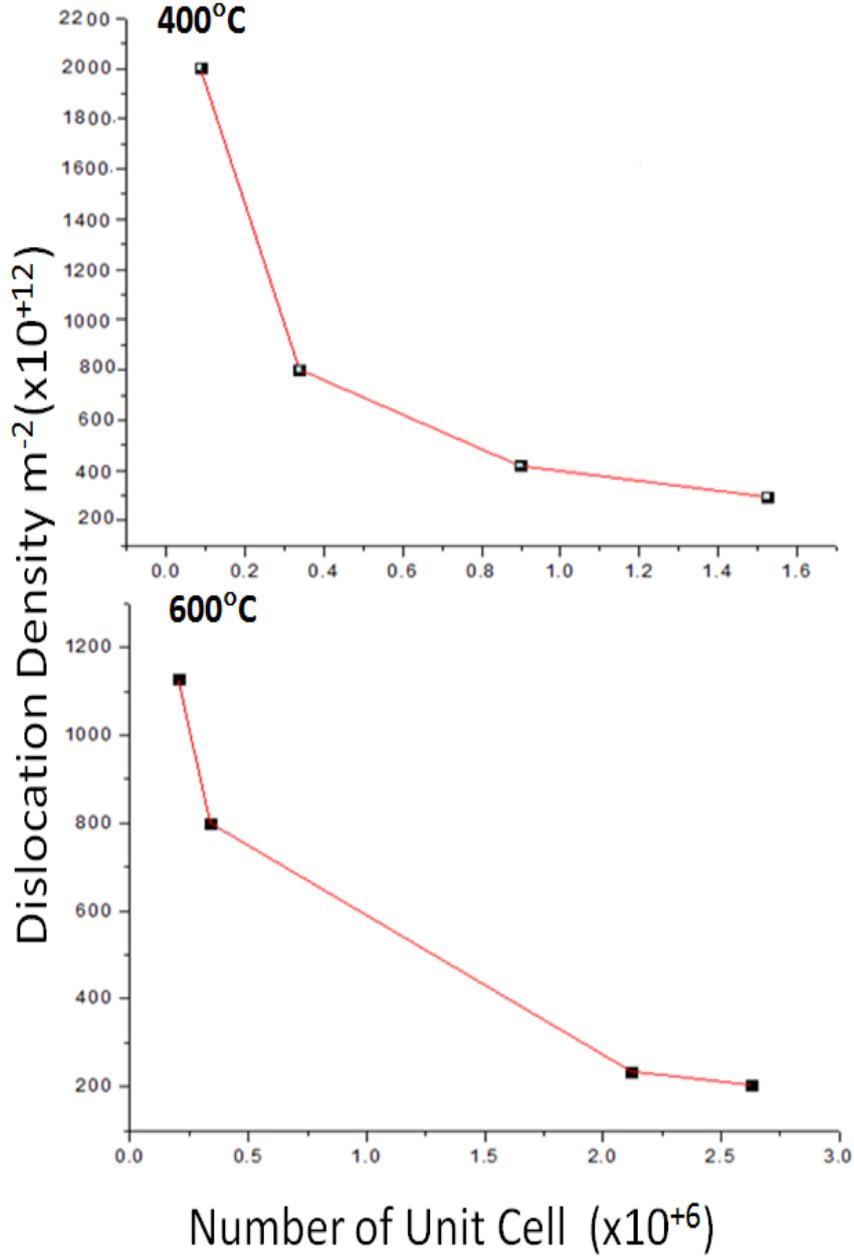
يبين الشكل رقم (45) العلاقة بين أبعاد حبيبات طبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L مقدرًا بـ(نانومتر) وعدد الخلايا العنصرية مقدرًا بـ(مليون خلية) .



الشكل (45): العلاقة بين أبعاد الحبيبات وعدد الخلايا العنصرية لطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة .

كذلك يبين الشكل رقم (45) ازدياد عدد الخلايا العنصرية مع ازدياد أبعاد حبيبات الفضة المعدنية بمقدار (1.1X10⁶) أي بمقدار مليون ومائة ألف خلية عنصرية جديدة عند رفع درجة الحرارة بمقدار (200°C) من الدرجة 400°C إلى الدرجة 600°C .

يبين الشكل رقم (46) العلاقة بين عدد الخلايا العنصرية مقدراً بـ(مليون خلية عنصرية) وكثافة الانخلاعات في بلورات الفضة المعدنية لطبقة الطلاء الأولى المحضرة مقدراً بـ(تريليون م⁻²) .



الشكل رقم (46) العلاقة بين كثافة الانخلاعات وعدد الخلايا العنصرية لطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة.

يمكن أيضاً ملاحظة أنه كلما كانت كثافة الانخلاعات في البلورة كبيرة كلما نقص عدد الخلايا العنصرية حيث تحتوي البلورة ذات كثافة الانخلاعات العظمى عند القيمة الموافقة $(2004.6 \times 10^{12})m^{-2}$ على (0.085421×10^6) خلية عنصرية وكثافة انخلاعات صغيرة عند القيمة $(293.46 \times 10^{12})m^{-2}$ تقابلها (1.525006×10^6) خلية عنصرية من أجل الدرجة 400°C , أما من أجل الدرجة 600°C تحوي البلورة التي تملك كثافة انخلاعات أعظمية $(1127.67 \times 10^{12})m^{-2}$ على (0.202170×10^6) خلية عنصرية وكثافة انخلاعات صغيرة (203.890×10^{12}) تملك (2.629630×10^6) خلية عنصرية , أي أن العلاقة عكسية بين كثافة الانخلاعات في البلورة و عدد الخلايا العنصرية.

III-4-2-6- حساب أبعاد الحبيبات وكثافة الانخلاعات وعدد الخلايا العنصرية لبلورة الفضة المعدنية وأكسيد التيتانيوم الرباعي في طبقة الطلاء المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) .

يعطي الجدول رقم (28) و(29) أبعاد الحبيبات و كثافة الانخلاعات وعدد الخلايا العنصرية لبلورات الفضة المعدنية وبلورات أكسيد التيتانيوم (طور الأثناز) في الجملة (TiO₂-Ag) المحضرة على سطح الفولاذ السباتكي S.S316L عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .

الجدول رقم (28): أبعاد الحبيبات و كثافة الانخلاعات وعدد الخلايا العنصرية لبلورات الفضة المعدنية في طبقة الطلاء المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة.

| 2θ(deg) زاوية براغ | FWMH (Radian) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة | Particle Size D (nm) أبعاد الحبيبات | Dislocation Density δ (m ⁻²) كثافة الخلع | Number of unit cell عدد الخلايا العنصرية (n) |
|-----------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 38.155850 | 0.002404366 | 61.019070 | 2.68577 × 10 ¹⁴ | 1.737471 × 10 ⁶ |
| 44.281250 | 0.001717404 | 87.161812 | 1.31627 × 10 ¹⁴ | 5.064069 × 10 ⁶ |
| 64.397950 | 0.002747846 | 59.630109 | 2.81234 × 10 ¹⁴ | 1.621502 × 10 ⁶ |
| 77.331460 | 0.003434808 | 51.699670 | 3.74131 × 10 ¹⁴ | 1.056779 × 10 ⁶ |

تقع أبعاد حبيبات بلورات الفضة المعدنية لطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة في المجال (51.7-87.16nm).

تكون القيمة الوسطية لكثافة الانخلاعات لبلورات الفضة المعدنية من أجل طبقة الطلاء الأولى المحضرة عند الدرجة 600°C (591.86×10¹²) m⁻²، وتتناقص إلى القيمة الوسطية (263.89×10¹²) m⁻² من أجل طبقة الطلاء الثانية المحضرة للجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .

تبلغ القيمة الوسطية لعدد الخلايا العنصرية الداخلة في تركيب بلورات الفضة المعدنية من أجل طبقتي الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية والثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة (1.322681×10⁶ unit cell) و(2.369955×10⁶ unit cell) على الترتيب، أي يزداد عدد الخلايا العنصرية لبلورات الفضة المعدنية من أجل طبقة الطلاء المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) بمقدار (1.047274×10⁶) خلية عنصرية .

بالإعتماد على مخططات انعراج الأشعة السينية، كانت قيمة الإجهاد الداخلي (intrinsic stress) وكثافة الانخلاعات لجسيمات الفضة النانوية المحضرة بطريقة Sol-Gel ، 0.275GPa و 7×10¹⁴m⁻² على الترتيب في المرجع رقم [108]. كما وجد أن كثافة انخلاعات جسيمات الفضة النانوية المحضرة بطريقة التحليل الكهربائي (electrolysis method) 9.2 × 10¹⁴m⁻² في المرجع رقم [109] . في حين كانت كثافة الانخلاعات لجسيمات الفضة النانوية المُصنَّعة بتقنية الكيمياء الرطبة (Green Synthesized) 7.9×10¹⁴ m⁻² في المرجع رقم

[110] ، وكثافة الانخلاعات الوسطية لجسيمات الفضة النانوية و التي تم الحصول عليها من تحليل مخططات انعراج الأشعة السينية هي $15 \pm 2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ في المرجع رقم [111].

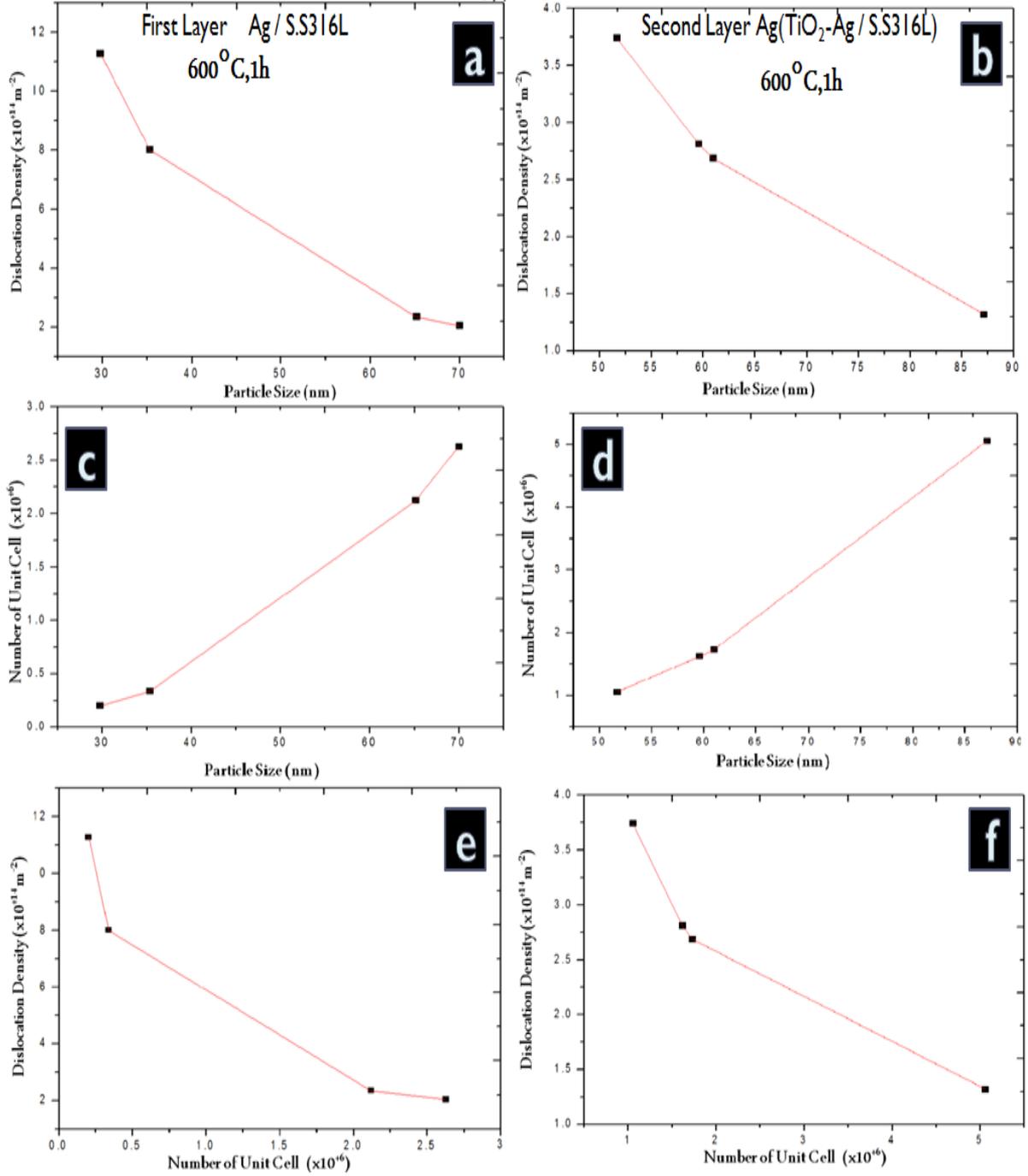
الجدول رقم (29): أبعاد الحبيبات و كثافة الانخلاعات وعدد الخلايا العنصرية لطور الأنازاز في طبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة .

| 2θ(deg) زاوية براغ | FWMH (Radian) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة | Particle Size D (nm) أبعاد الحبيبات | Dislocation Density δ (m ⁻²) كثافة الخلع | Number of unit cell عدد الخلايا العنصرية (n) |
|-----------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 25.337440 | 0.004808731 | 29.553294 | 11.449544 ×10 ¹⁴ | 0.099145 ×10 ⁶ |
| 48.115230 | 0.00412177 | 36.839454 | 7.368407 ×10 ¹⁴ | 0.192042 ×10 ⁶ |
| 53.920750 | 0.009617462 | 16.174770 | 38.22291 ×10 ¹⁴ | 0.016254 ×10 ⁶ |
| 55.134590 | 0.005495693 | 28.460788 | 12.345428 ×10 ¹⁴ | 0.088551 ×10 ⁶ |
| 62.752780 | 0.008243539 | 19.700631 | 25.765568 ×10 ¹⁴ | 0.029369 ×10 ⁶ |
| 75.125670 | 0.010991385 | 15.913994 | 39.485861 ×10 ¹⁴ | 0.015480 ×10 ⁶ |

تقع أبعاد حبيبات أكسيد التيتانيوم الرباعي المحضر من أجل طبقة الطلاء الثانية للجملة (TiO₂-Ag) في المجال (15.91-36.84nm) و كثافة الانخلاعات الوسطية هي ($22.4396 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$) .

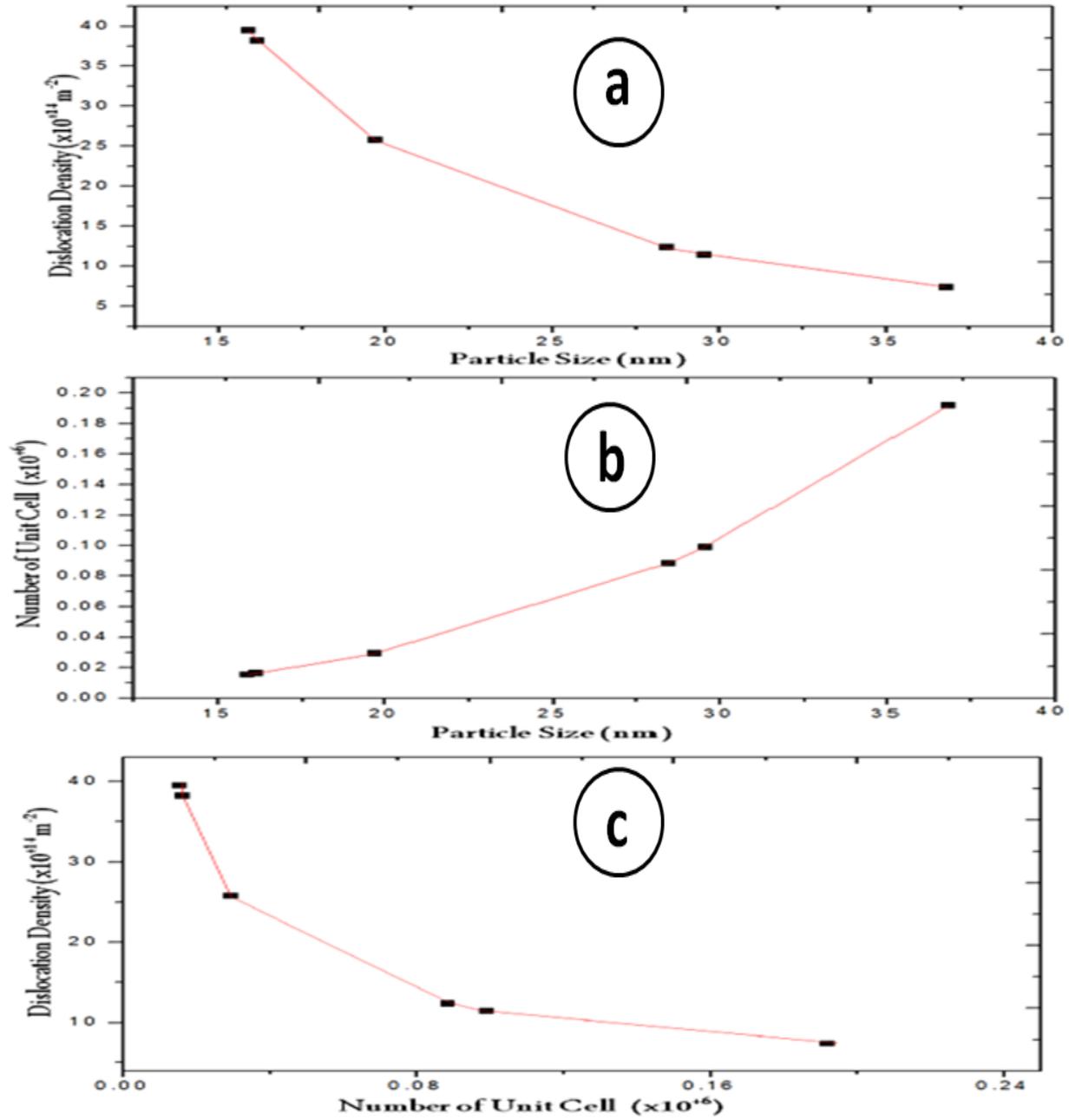
يبين الشكل رقم (47) تغير كثافة الانخلاعات (10^{14} m^{-2}) مع أبعاد الحبيبات لبلورات الفضة المعدنية (نانومتر) (47-a,b), وتغير عدد الخلايا العنصرية (10^6 خلية عنصرية) مع أبعاد الحبيبات لبلورات الفضة المعدنية (نانومتر) (47-c,d) , وتغير كثافة الانخلاعات للبلورة (10^{14} m^{-2}) مع عدد الخلايا العنصرية (10^6 خلية عنصرية) (47-e,f), وذلك من أجل الطبقة الأولى المحضرة من الفضة المعدنية والطبقة الثانية التي تحتوي حبيبات الفضة المعدنية الموزعة عشوائياً بين حبيبات طور الأنازاز .

والشكل رقم (48) تغير كثافة الانخلاعات مقدرةً بـ (10^{14} m^{-2}) مع أبعاد حبيبات طبقة الطلاء الثانية المحضرة من أكسيد التيتانيوم لرباعي على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L مقدرةً بـ (نانومتر) (48-a) , وتغير عدد الخلايا العنصرية (10^6 خلية عنصرية) مع أبعاد حبيبات طور الأنازاز (نانومتر) (48-b) , وتغير كثافة الانخلاعات لبلورة أكسيد التيتانيوم الرباعي (10^{14} m^{-2}) مع عدد الخلايا العنصرية (10^6 خلية عنصرية) (48-c) .



الشكل رقم (47): تغيير كثافة الانخلاعات (10^{14} m^{-2}) مع أبعاد الحبيبات لبلورات الفضة المعدنية (نانومتر) (47-a,b), وتغيير عدد الخلايا العنصرية (10^6 خلية عنصرية) مع أبعاد الحبيبات لبلورات الفضة المعدنية (نانومتر) (47-c,d), وتغيير كثافة الانخلاعات للبلورة (10^{14} m^{-2}) مع عدد الخلايا العنصرية (10^6 خلية عنصرية) (47-e,f), وذلك من أجل الطبقة الأولى المحضرة من الفضة المعدنية والطبقة الثانية التي تحتوي حبيبات الفضة المعدنية الموزعة عشوائياً بين حبيبات طور الأنتاز .

يُظهر الشكلان رقم (47) و(48) تناقص كثافة الانخلاعات الوسطية مع ازدياد أبعاد الحبيبات المتشكلة من الفضة المعدنية، وازدياد عدد الخلايا العنصرية الداخلة في تركيب بلورات الفضة المعدنية من أجل طبقتي الطلاء الأولى والثانية. ويتحقق ما سبق أيضاً بالنسبة لأكسيد التيتانيوم (طبقة الطلاء الثانية). انظر الشكل رقم 48 .



الشكل رقم (48): تغير كثافة الانخلاعات مقدرةً بـ (10^{14} m^{-2}) مع أبعاد حبيبات طبقة الطلاء الثانية المحضرة من أكسيد التيتانيوم الرباعي على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L مقدرةً بـ (نانومتر) (48-a) , وتغير عدد الخلايا العنصرية (10^6 خلية عنصرية) مع أبعاد حبيبات طور الأنازاز (نانومتر) (48-b) , وتغير كثافة الانخلاعات لبلورة أكسيد التيتانيوم الرباعي (10^{14} m^{-2}) مع عدد الخلايا العنصرية (10^6 خلية عنصرية) (48-c) .

III-4-2-7- حساب معامل التشكل (Morphology Index) لطبقة الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجتين

400°C و 600°C انطلاقاً من مخططات انعراج الأشعة السينية XRD .

يبين الجدولان رقم (30) و(31) قيم معامل التشكل المحسوبة لطبقة الطلاء المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة .

الجدول رقم (30): قيم معامل التشكل المحسوبة لطبقة طلاء الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجة

400°C لمدة ساعة واحدة .

| 2θ (deg) زاوية براغ | Particle Size D (nm) أبعاد الحبيبات | FWMH (deg) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة (درجة) | FWMH (radians) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة (راديان) | Morphology Index (unit less) معامل التشكل |
|---------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 38.150880 | 58.37404578 | 0.144000 | 0.002513274 | 0.272727 |
| 44.277910 | 22.33494987 | 0.384000 | 0.006702064 | 0.5 |
| 64.443810 | 48.90901275 | 0.192000 | 0.003351032 | 0.66666 |
| 77.290510 | 35.31801163 | 0.288000 | 0.005026548 | 0.571428 |

الجدول رقم (31): قيم معامل التشكل المحسوبة لطبقة طلاء الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجة 600°C

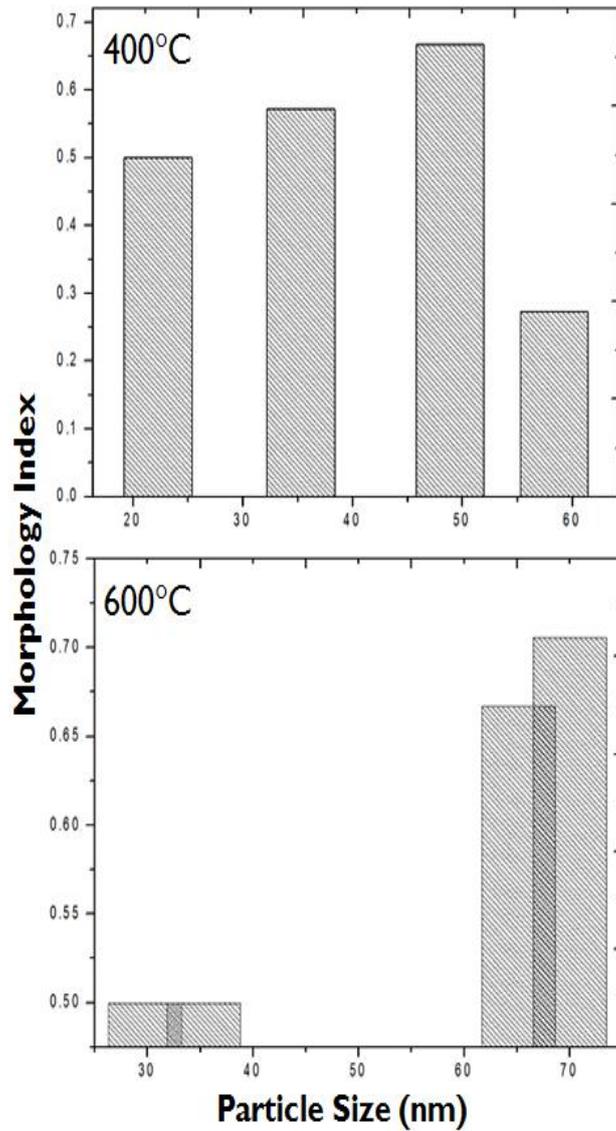
لمدة ساعة واحدة .

| 2θ (deg) زاوية براغ | Particle Size D (nm) أبعاد الحبيبات | FWMH (deg) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة (درجة) | FWMH (radians) عرض منتصف أقوى قمة المشاهدة (راديان) | Morphology Index (unit less) معامل التشكل |
|---------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 38.074680 | 70.03276656 | 0.120000 | 0.002094395 | 0.70588 |
| 44.268200 | 29.77890665 | 0.288000 | 0.005026548 | 0.5 |
| 64.382000 | 65.18986436 | 0.144000 | 0.002513274 | 0.66666 |
| 77.390040 | 35.34256997 | 0.288000 | 0.005026548 | 0.5 |

من الجدولين رقم (30) و(31) تقع قيمة معامل التشكل من أجل طلاء الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجة 400°C في المجال (0.27-0.67) ، وعند الدرجة 600°C، تزداد قيمة معامل التشكل لتصبح ضمن المجال (0.5-0.71) .

يبين الشكل رقم (49) تغير معامل التشكل (M.I) مع أبعاد حبيبات طلاء الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجتين

400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة .



الشكل رقم (49): تغير معامل التشكل (M.I) مع أبعاد حبيبات طبقة الطلاء المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة.

عند الدرجة 400°C ، يمكن ملاحظة ازدياد قيمة معامل التشكل عندما تكون أبعاد الحبيبات في المجال من (D=22.33–48.91nm)، وبعدها تنقص قيمة معامل التشكل إلى (M.I=0.27) عندما تصبح قيمة أبعاد الحبيبات قريبة من القيمة (D=58.37 nm).

أما عند الدرجة 600°C ، يأخذ معامل التشكل قيمة ثابتة (M.I=0.5) عندما تكون أبعاد الحبيبات واقعة في المجال (D=29.78–35.34 nm) ويُلاحظ ازدياد في قيمة معامل التشكل عندما تصبح أبعاد الحبيبات أكبر من القيمة (35.34nm) لتأخذ القيمة (M.I=0.70588) .

III-4-2-8- حساب معامل التشكل (Morphology Index) لبلورة الفضة المعدنية وأكسيد التيتانيوم الرباعي في طبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجلمة (TiO₂-Ag) عند الدرجة 600°م لمدة ساعة واحدة انطلاقاً من مخططات انعراج الأشعة السينية XRD .

يبين الجدول رقم (32) و(33) قيم معامل التشكل المحسوبة لبلورات الفضة المعدنية ولطور الأنازاز من أجل طبقة الطلاء الثانية.

الجدول رقم (32): قيم معامل التشكل المحسوبة لبلورات الفضة المعدنية في طبقة الطلاء الثانية والمعالجة عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة.

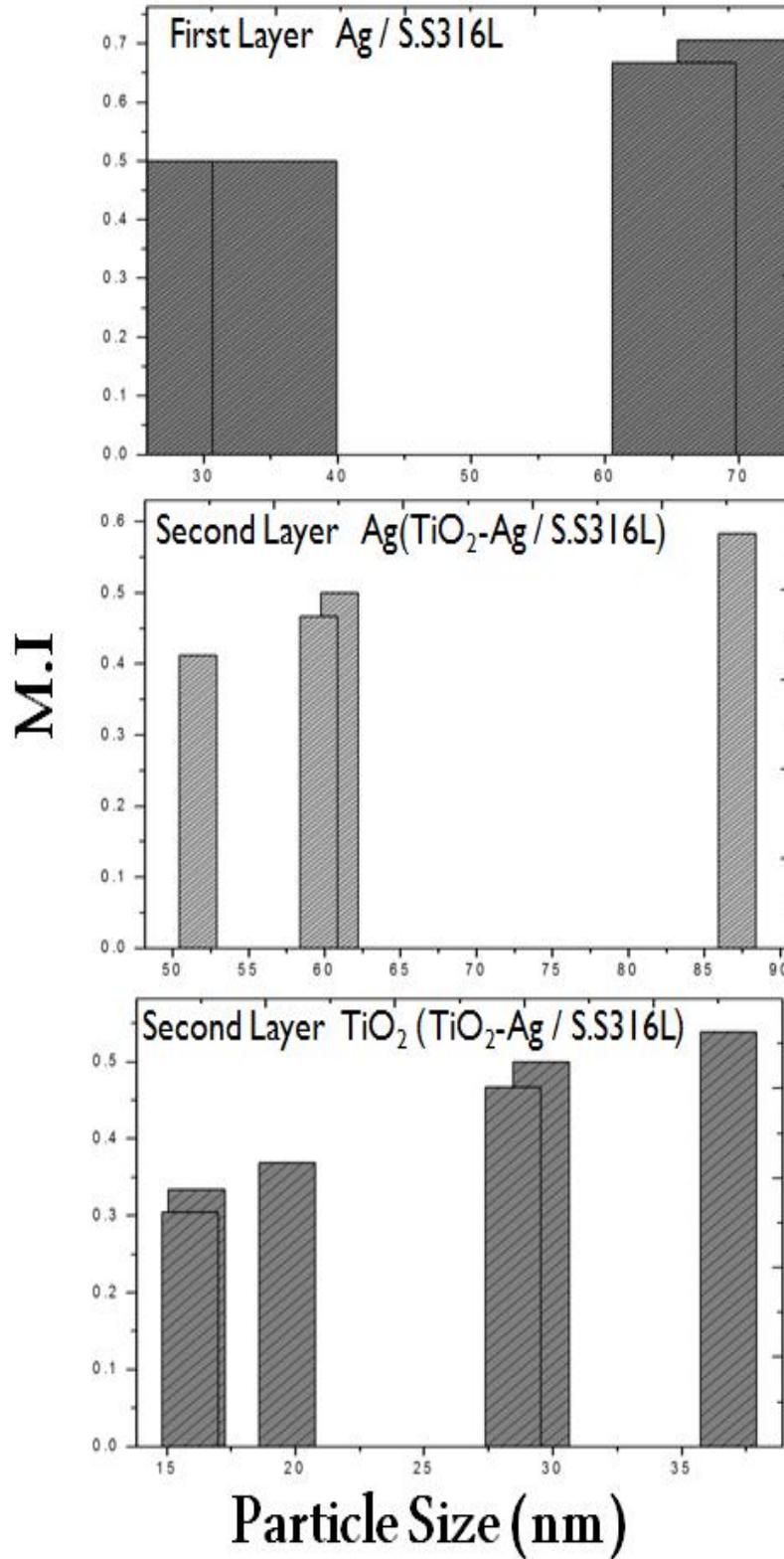
| 2θ (deg) زاوية براغ | Particle Size D (nm) أبعاد الحبيبات | FWMH (deg) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة (درجة) | FWMH (radians) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة (راديان) | Morphology Index (unit less) معامل التشكل |
|---------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 38.155850 | 61.019070 | 0.137760(h) | 0.002404366(h) | 0.5000 |
| 44.281250 | 87.161812 | 0.098400(p) | 0.001717404(p) | 0.5833 |
| 64.397950 | 59.630109 | 0.157440(p) | 0.002747846(p) | 0.4666 |
| 77.331460 | 51.699670 | 0.196800(p) | 0.003434808(p) | 0.4117 |

الجدول رقم (33): قيم معامل التشكل المحسوبة لطور الأنازاز في طبقة الطلاء الثانية والمعالجة عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .

| 2θ (deg) زاوية براغ | Particle Size D (nm) أبعاد الحبيبات | FWMH (deg) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة (درجة) | FWMH (radians) عرض منتصف أقوى قمة مشاهدة (راديان) | Morphology Index (unit less) معامل التشكل |
|---------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 25.337440 | 29.553294 | 0.275520 | 0.004808731(h) | 0.5000 |
| 48.115230 | 36.839454 | 0.236160 | 0.00412177(p) | 0.5384 |
| 53.920750 | 16.174770 | 0.551040 | 0.009617462(p) | 0.3333 |
| 55.134590 | 28.460788 | 0.314880 | 0.005495693(p) | 0.4666 |
| 62.752780 | 19.700631 | 0.472320 | 0.008243539(p) | 0.3684 |
| 75.125670 | 15.913994 | 0.629760 | 0.010991385(p) | 0.3043 |

تتناقص قيمة معامل التشكل لبلورات الفضة المعدنية في طبقة الطلاء الأولى والمعالجة عند الدرجة 600°C لمدة ساعة كاملة من القيمة (0.5-0.71) إلى القيمة (0.41-0.58) في طبقة الطلاء الثانية للجلمة (TiO₂-Ag) . وتقع قيم معامل التشكل لطور الأنازاز في طبقة الطلاء الثانية في المجال (0.30-0.54) . تزداد قيمة معامل التشكل بشكل عام بزيادة أبعاد حبيبات الفضة المعدنية من أجل طبقتي الطلاء الأولى والثانية، وكذلك تزداد قيمة معامل التشكل بزيادة أبعاد حبيبات أكسيد التيتانيوم الرباعي (طور الأنازاز) .

يبين الشكل رقم (50) تغير معامل التشكل (M.I) مع أبعاد حبيبات الطلاءات النانوية المحضرة لكل من طبقتي الطلاء الأولى من الفضة المعدنية والثانية من الجملة ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة كاملة .

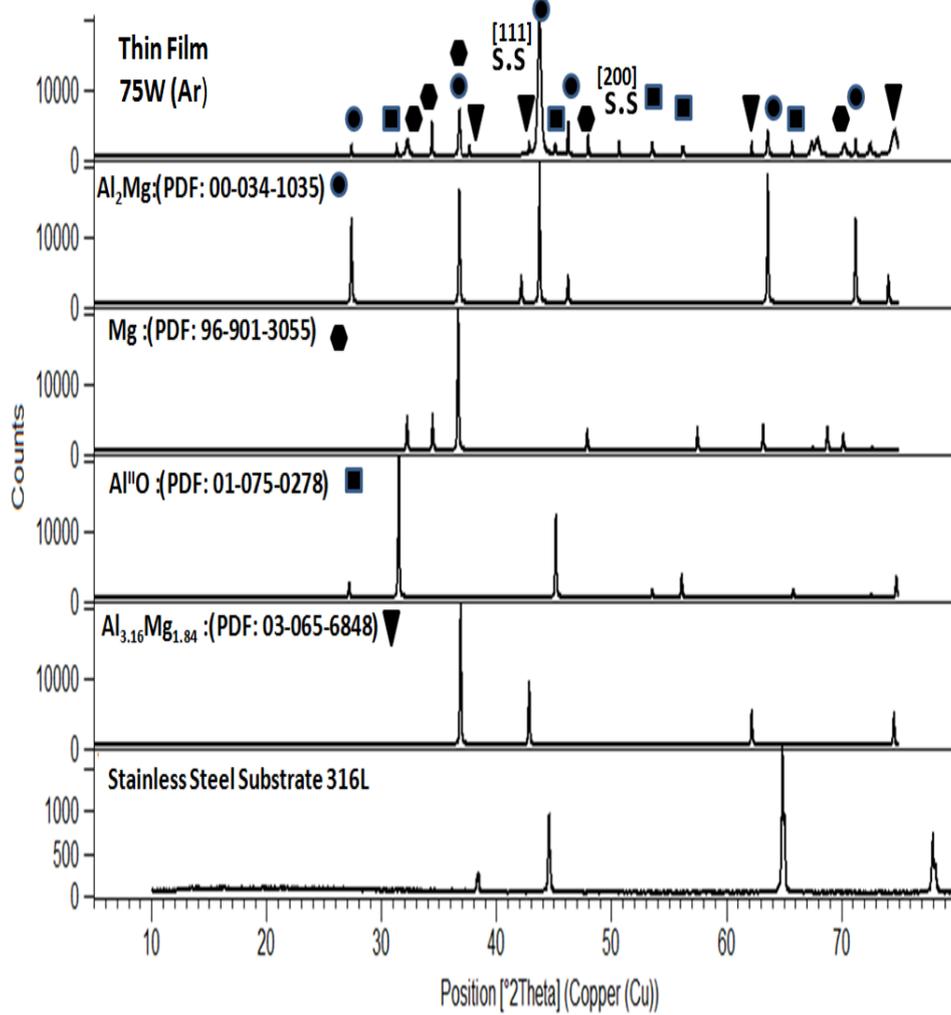


الشكل رقم (50): تغير معامل التشكل (M.I) مع أبعاد حبيبات الطلاءات النانوية المحضرة لكل من طبقتي الطلاء الأولى من الفضة المعدنية والثانية من الجملة ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة كاملة .

III-4-3- نتائج دراسة الأغشية الرقيقة المحضرة من عناصر سبيكة الديورالومين وأكاسيدها على شرائح من الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام تقنية القذف المهبطي المغنطوني الفعال وتوصيفها .

III-4-3-1- نتائج دراسة الأغشية الرقيقة لعناصر سبيكة الديورالومين باستخدام غاز الأرجون كمصدر لإقتلاع معادن سبيكة الديورالومين بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD).

يُبين الشكل رقم (51) مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام غاز الأرجون لإقتلاع معادن سبيكة الديورالومين، واستطاعة (75W)، بالمقارنة مع أطياف المكتبة المرجعية للمركبات Mg و Al_2Mg و $Al^{III}O$ و $Al_{3.16}Mg_{1.84}$ وطيف انعراج الأشعة السينية للفولاذ السبائكي S.S316L .



الشكل رقم (51): مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام غاز الأرجون لإقتلاع معادن سبيكة الديورالومين، واستطاعة (75W)، بالمقارنة مع أطياف المكتبة المرجعية للمركبات Mg و Al_2Mg و $Al^{III}O$ و $Al_{3.16}Mg_{1.84}$ ومخطط انعراج الأشعة السينية للفولاذ السبائكي S.S316L .

يعطي الجدول رقم (34) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام غاز الأرجون لإقتلاع عناصر سبيكة الديورالومين، واستطاعة (75W)، بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب Al_2Mg ذي البنية الرباعية القائمة.

الجدول رقم (34): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لعناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب Al_2Mg [16].

| Al ₂ Mg _Tetragonal Unit Cell [PDF: 00-034-1035] (a=b=4.1320,c= 26.6020A ⁰) | | | | (hkl) assigned |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------|
| EXP(1)-75Watt | | | | |
| 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | (Card based calculated) 10 ⁴ /d ² | |
| 27.290230 | 3.26796 | 936.3679 | 936.3679 | [105] |
| 36.807290 | 2.44596 | 1671.4804 | 1672.7344 | [116] |
| 43.526920 | 2.07753 | 2316.8899 | 2316.8899 | [020] |
| 45.71700 | 1.98298 | 2543.0993 | 2545.4628 | [024] |
| 63.275520 | 1.46850 | 4637.1602 | 4633.78 | [220] |
| 71.73500 | 1.31470 | 5785.5556 | 5787.0442 | [1-1-18] |

تسمح نتائج الجدول رقم (34) بتحديد قرائن ميلر (hkl) الموافقة لقمم الانعراج في مخطط انعراج الأغشية الرقيقة لسبيكة الديورالومين المرتبطة بمركب Al_2Mg . كما تسمح هذه النتائج بحساب ثوابت شبكة المركب في الأغشية الرقيقة التي بلغت (Calculated a=b=4.15506 A°,c=26.4574 A°)، وتتفق هذه القيم مع البطاقة المرجعية [112] (PDF: 00-034-1035).

يعطي الجدول رقم (35) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لعناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمعدن المغنزيوم ذي البنية السداسية المتراسة (Hexagonal close packing).

الجدول رقم (35): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لعناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمعدن المغنزيوم.

| Hexagonal Unit Cell [PDF: 96-901-3055] (a=b=3.2020A°,c=5.1990 A°) | | | | (hkl) assigned |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------|
| EXP(1)-75Watt | | | | |
| 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | (Card based calculated) 10 ⁴ /d ² | |
| 32.268770 | 2.77424 | 1299.3075 | 1300.4604 | [010] |
| 34.418230 | 2.60359 | 1475.2133 | 1479.8591 | [002] |
| 36.807290 | 2.44596 | 1671.4804 | 1670.4286 | [011] |
| 47.92200 | 1.89675 | 2779.5840 | 2780.3169 | [012] |
| 63.22000 | 1.46965 | 4629.8802 | 4630.1579 | [013] |
| 67.48700 | 1.386731 | 5200.1461 | 5201.8040 | [020] |
| 70.19000 | 1.339805 | 5570.7894 | 5571.8299 | [021] |

تسمح نتائج الجدول رقم (35) أيضاً بتحديد قرائن ميلر (hkl) الموافقة لقمم الانعراج في مخطط انعراج الأغشية الرقيقة لسبيكة الديورالومين المرتبطة بمعدن المغنزيوم. وهذا مايسمح بحساب ثوابت الشبكة البلورية لمعدن المغنزيوم

في الأغشية الرقيقة المحضرة التي بلغت (Calculated $a=b=3.2034\text{\AA}$, $c=5.2072\text{\AA}$)، وتتفق هذه القيم مع البطاقة المرجعية (PDF:96-901-3055) [113].

يعطي الجدول رقم (36) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لعناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب Al^{II}O ذي البنية المكعبة متمركزه الوجوه FCC .
الجدول رقم (36): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لعناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب Al^{II}O .

| Al ^{II} O _Cubic Unit Cell [PDF:01-075-0278] (a=b=c=5.6700 Å) | | | | (hkl) assigned |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------|
| EXP(1)-75Watt | | | | |
| 2θ(°) | d(Å) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | (Card based calculated) 10 ⁴ /d ² | |
| 31.475270 | 2.83999 | 1239.8421 | 1244.2105 | [200] |
| 45.240430 | 2.00275 | 2493.1391 | 2488.4154 | [220] |
| 53.584140 | 1.70891 | 3424.2197 | 3421.5763 | [311] |
| 56.13400 | 1.63719 | 3730.7988 | 3732.6225 | [222] |
| 65.82500 | 1.41767 | 4975.6486 | 4976.8421 | [400] |
| 72.59400 | 1.30125 | 5905.7970 | 5909.9747 | [331] |

يمكن من الجدول رقم (36)، تحديد قرائن ميلر (hkl) الموافقة لقم الانعراج في مخطط انعراج الأغشية الرقيقة لسبيكة الديورالومين المرتبطة بالمركب Al^{II}O . وهذا بدوره يسمح بحساب ثابت الشبكة البلورية للمركب Al^{II}O في الأغشية الرقيقة المحضرة التي بلغت (Calculated $a=b=c=5.6692\text{\AA}$)، وتتفق هذه القيم مع البطاقة المرجعية (PDF: 01-075-0278) [114].

يعطي الجدول رقم (37) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لعناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{Al}_{3.16}\text{Mg}_{1.84}$ ذي البنية المكعبة متمركزه الوجوه FCC .

الجدول رقم (37): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لعناصر سبيكة الديورالومين

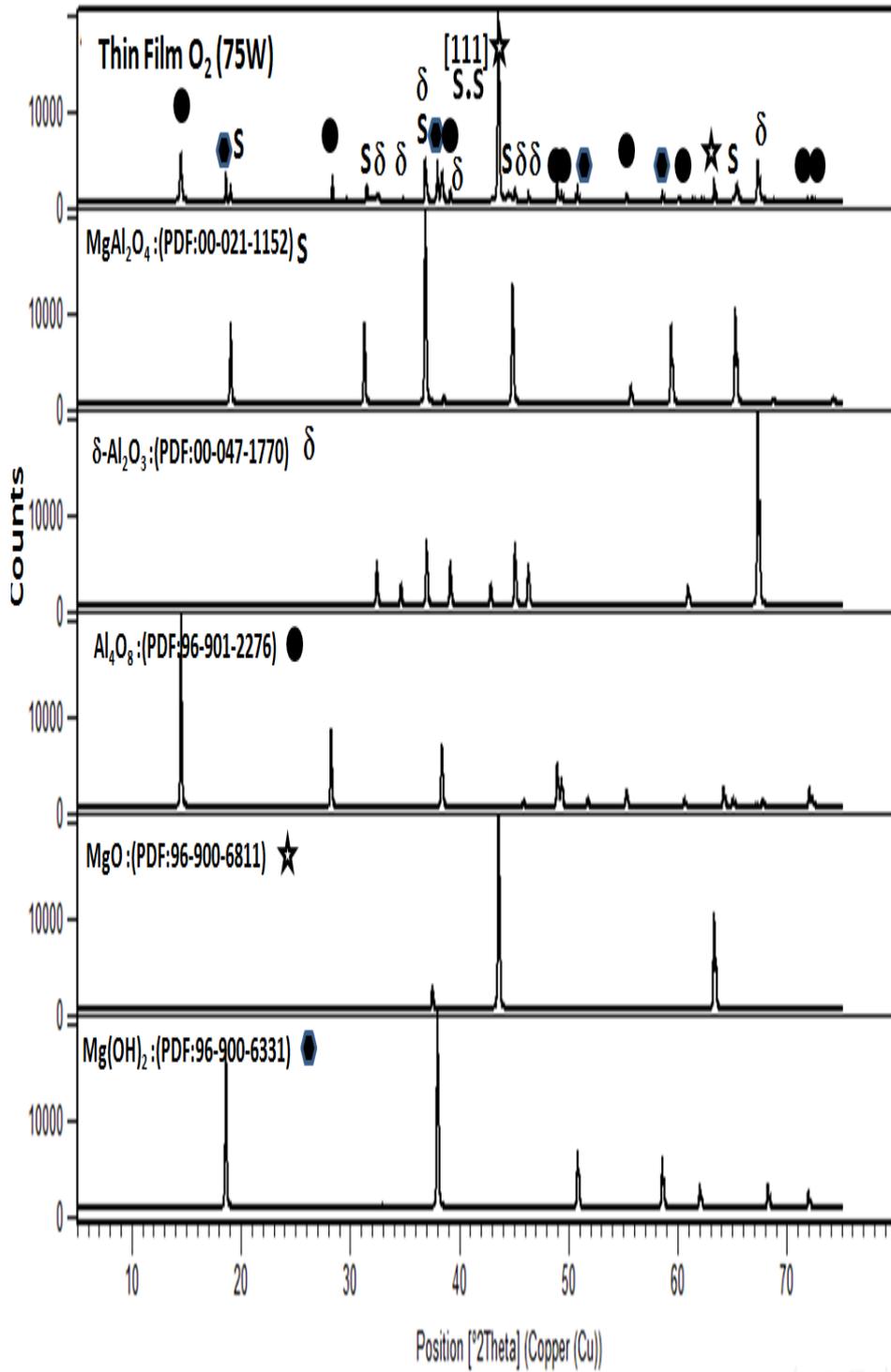
بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Al_{3.16}Mg_{1.84}$.

| Al _{3.16} Mg _{1.84} - Cubic Unit Cell [PDF:03-065-6848] (a=4.2155 A°) | | | | (hkl) assigned |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------|
| EXP(1)-75Watt | | | | |
| 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | (Card based calculated) 10 ⁴ /d ² | |
| 36.94453 | 2.43316 | 1689.1128 | 1688.1969 | [111] |
| 42.824020 | 2.10999 | 2246.1523 | 2250.9290 | [200] |
| 62.235754 | 1.490520 | 4501.1593 | 4501.8841 | [220] |
| 74.59500 | 1.27122 | 6188.1139 | 6190.0653 | [311] |
| Calculated a=b=c= 4.21656 A° | | | | |

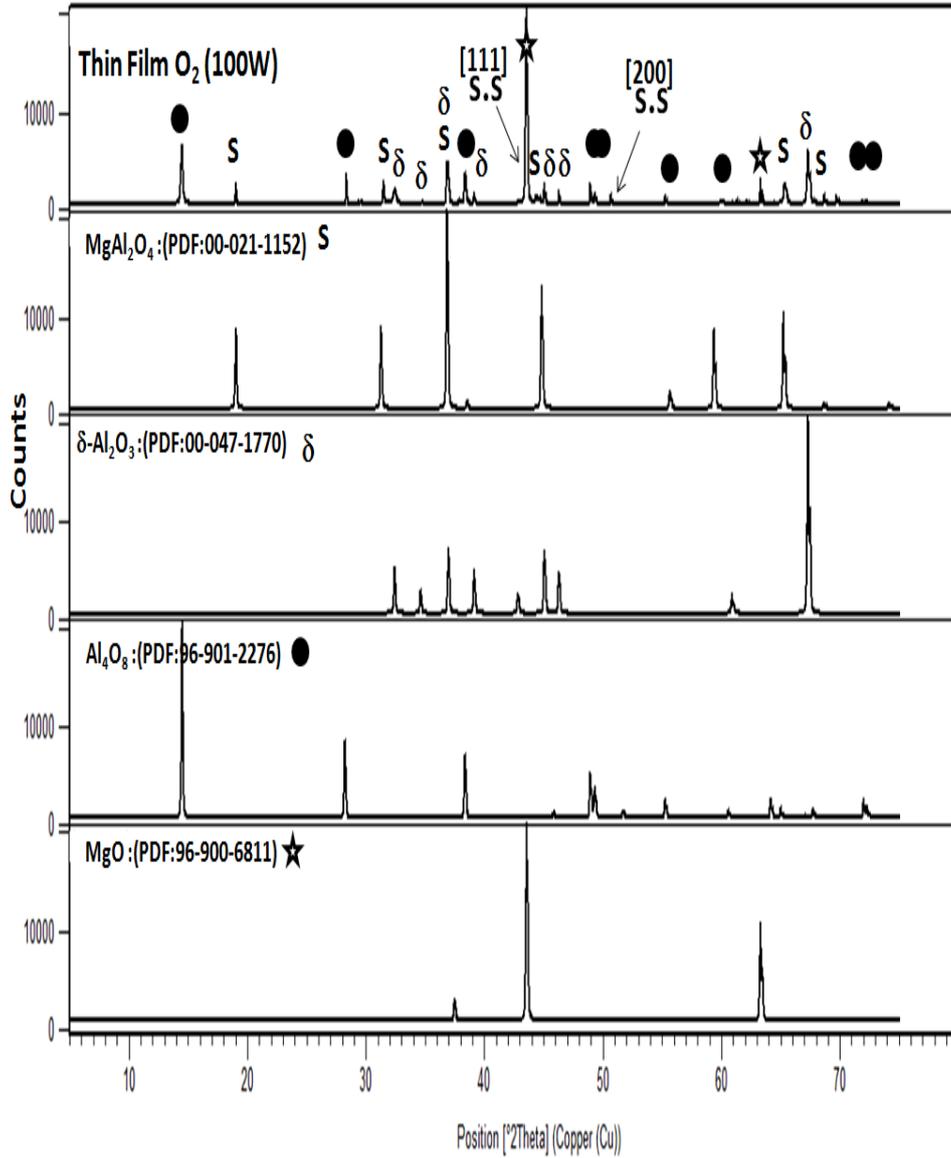
تسمح نتائج الجدول رقم (37) أيضاً بتحديد قرائن ميلر (hkl) الموافقة لقمم الانعراج في مخطط انعراج الأغشية الرقيقة لعناصر سبيكة الديورالومين المرتبطة بالمركب $Al_{3.16}Mg_{1.84}$. وهذا بدوره يسمح بحساب ثابت الشبكة البلورية للمركب $Al_{3.16}Mg_{1.84}$ في الأغشية الرقيقة المحضرة التي بلغت (Calculated a=b=c=4.2165A°)، وتتفق هذه القيمة مع البطاقة المرجعية (PDF:03-065-6848) [115].

III-4-3-2- نتائج دراسة الأغشية الرقيقة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD).

يُبين الشكلان رقم (52) و(53) طيف انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين المحضرة وفقاً للتجربتين رقم (2) و(3) على الترتيب، بالمقارنة مع أطيف المكتبة المرجعية للمركبات $Mg(OH)_2$ و MgO و Al_4O_8 و $\delta-Al_2O_3$ و $MgAl_2O_4$.



الشكل رقم (52): مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين وفقاً للتجربة رقم (2) بالمقارنة مع أطيف المكتبة المرجعية للمركبات Mg(OH)₂ و MgO و Al₄O₈ و δ-Al₂O₃ و MgAl₂O₄.



الشكل رقم (53): مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين المحضرة وفقاً للتجربة رقم (3) بالمقارنة مع أطياف المكتبة المرجعية للمركبات MgO و Al₄O₈ و δ-Al₂O₃ و MgAl₂O₄.

تُبين دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين على شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L المحضرة في التجريبتين رقم (2) و (3) باستخدام غاز الأكسجين وباستطاعة (75W) و (100W) على الترتيب وجود ثلاثة أطوار مميزة وهي: طور الألومينا، وطور تابع لأكسيد المغنيزيوم، وطور من مركب ألومينات المغنيزيوم MgAl₂O₄.

يعطي الجدول رقم (38) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب البوهيميت Al_{4.00}O_{8.00} ذي البنية المعينية.

الجدول رقم (38): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب البوهيميت $Al_{4.00}O_{8.00}$.

| Al _{4.00} O _{8.00} - Bohmite- Orthorhombic -Unit Cell [PDF:96-901-2276] | | | | | | | [hkl] assigned |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|----------------|---------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------|
| EXP(2)-75Watt | | | EXP(3)-100Watt | | | | |
| 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | (Calculated) 10 ⁴ /d ² | |
| 14.462950 | 6.12447 | 266.6017 | 14.424000 | 6.14092 | 265.1753 | 267.9098 | [020] |
| 28.344930 | 3.14872 | 1008.6300 | 28.16300 | 3.16599 | 997.6562 | 1001.5371 | [021] |
| | | | 29.255290 | 3.05278 | 1073.0229 | 1071.6393 | [040] |
| 38.206950 | 2.35367 | 1805.1315 | 38.28100 | 2.34930 | 1811.8533 | 1805.2696 | [041] |
| 45.694890 | 1.98388 | 2540.7925 | 45.814830 | 1.97897 | 2553.4160 | 2553.0289 | [131] |
| 48.910876 | 1.86069 | 2888.3641 | 48.93133 | 1.85999 | 2890.5386 | 2891.0360 | [150] |
| 49.447640 | 1.84174 | 2948.1078 | 49.32600 | 1.84599 | 2934.5486 | 2934.5168 | [002] |
| | | | 51.705190 | 1.76651 | 3204.5555 | 3202.4159 | [022] |
| 55.230865 | 1.66179 | 3621.1600 | 55.210790 | 1.66235 | 3618.7206 | 3624.6491 | [151] |
| 59.984910 | 1.54095 | 4211.3652 | 60.226940 | 1.53915 | 4221.2212 | 4218.0963 | [112] |
| 60.550843 | 1.52789 | 4283.6681 | 60.68144 | 1.52492 | 4300.0885 | 4286.5855 | [080] |
| 64.930410 | 1.43502 | 4856.0605 | 65.159130 | 1.43053 | 4886.5918 | 4866.3642 | [200] |
| 67.023770 | 1.39519 | 5137.2806 | 67.089260 | 1.39399 | 5146.1292 | 5134.2626 | [220] |
| 67.805740 | 1.38099 | 5243.4717 | 67.720780 | 1.38252 | 5231.8725 | 5232.0996 | [171] |
| 72.013653 | 1.31030 | 5824.4982 | 71.973470 | 1.31093 | 5818.9014 | 5825.5652 | [152] |
| 72.315743 | 1.30556 | 5866.8681 | 72.30015 | 1.30581 | 5864.6219 | 5867.9468 | [221] |
| a=2.87004 (A°) | | | a= 2.86106(A°) | | | | |
| b= 12.24894(A°) | | | b=12.28184(A°) | | | | |
| c= 3.68348(A°) | | | c= 3.69194(A°) | | | | |

تسمح نتائج الجدول رقم (38) بتحديد قرائن ميلر (hkl) الموافقة لقمم الانعراج في مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين المرتبطة بالمركب $Al_{4.00}O_{8.00}$. وهذا بدوره يسمح بحساب ثوابت الشبكة البلورية للمركب $Al_{4.00}O_{8.00}$ في الأغشية الرقيقة المحضرة التي بلغت (Cal a=2.87004A°,b=12.24894A°,c=3.68348A°) من أجل التجربة رقم (2) و (Cal a=2.86106A°,b=12.28184A°,c=3.69194A°) من أجل التجربة رقم (3)، تتفق هذه القيم مع البطاقة المرجعية (PDF:96-901-2276) [116].

يعطي الجدول رقم (39) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الألومينا $\delta-Al_2O_3$ ذي الشكل دلتا والبنية الرباعية القائمة.

الجدول رقم (39): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الألومينا $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

| Al ₂ O ₃ _delta Tetragonal Unit Cell [PDF: 00-047-1770] | | | | | | | [hkl] assigned |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|-------------------------------|---------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------|
| EXP(2)-75Watt | | | EXP(3)-100Watt | | | | |
| 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | (Calculated) 10 ⁴ /d ² | |
| 32.556780 | 2.75035 | 1321.9775 | 32.309250 | 2.77086 | 1302.4793 | 1312.7494 | [108] |
| 34.683780 | 2.58426 | 1497.3647 | 34.791390 | 2.57865 | 1503.8869 | 1490.7351 | [302] |
| 36.827880 | 2.43858 | 1681.6127 | 36.908600 | 2.43343 | 1688.7380 | 1693.5088 | [217] |
| 39.135778 | 2.29993 | 1890.4742 | 39.257740 | 2.29306 | 1901.8189 | 1890.3592 | [305] |
| | | | 42.710450 | 2.11534 | 2234.8050 | 2246.1310 | [316] |
| 45.055238 | 2.01055 | 2473.8322 | 45.003190 | 2.01275 | 2468.4272 | 2475.1863 | [317] |
| 46.271510 | 1.96049 | 2601.7809 | 46.209570 | 1.96298 | 2595.1845 | 2603.0820 | [2-1-10] |
| 60.972320 | 1.51834 | 4337.7242 | 60.987370 | 1.51800 | 4339.6675 | 4328.2548 | [2-2-13] |
| 67.27800 | 1.39054 | 5171.6964 | 67.29100 | 1.39029 | 5173.5565 | 5175.7155 | [442] |
| a=b =7.91792(A°) | | | a=b =7.91988(A°) | | | | |
| c=23.5424(A°) | | | c =23.58900(A°) | | | | |
| V= 1475.9544 (A°) ³ | | | V=1479.6082 (A°) ³ | | | | |

يمكن، من الجدول رقم (39)، تحديد قرائن ميلر (hkl) الموافقة لقمم الانعراج في مخطط انعراج الأغشية الرقيقة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين المرتبطة بالمركب $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. وهذا بدوره يسمح بحساب ثوابت الشبكة البلورية للمركب $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ في الأغشية الرقيقة المحضرة التي بلغت (Cal a=b=7.91792A°,c=23.5424A°) من أجل التجربة رقم (2) و (Cal a=b=7.91988A°,c=23.58900A°) من أجل التجربة رقم (3)، تتفق هذه القيم مع البطاقة المرجعية [117] (PDF: 00-047-1770).

يُبين الجدول رقم (40) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد المغنيزيوم ذي البنية المكعبة مركزية الوجوه.

الجدول رقم (40): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد المغنيزيوم.

| MgO- Cubic Unit Cell -[PDF:96-900-6811] | | | | | | | [hkl] assigned | |
|-----------------------------------------|---------|------------------------------------------|----------------------------|---------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------|--|
| EXP(2)-75Watt | | | EXP(3)-100Watt | | | | | |
| 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | (Calculated) 10 ⁴ /d ² | | |
| 43.534300 | 2.07720 | 2317.6261 | 43.533110 | 2.07725 | 2317.5145 | 2313.6146 | [002] | |
| 63.31400 | 1.46770 | 4642.2167 | 63.270630 | 1.46860 | 4636.5287 | 4627.1977 | [022] | |
| 75.971260 | 1.25157 | 6383.9534 | 75.81456 | 1.25377 | 6361.5691 | 6362.4825 | [113] | |
| a=b=c=4.15222 (A°) | | | a=b=c=4.1555 (A°) | | | | | |
| V=71.58813 (A°) ³ | | | V=71.7579(A°) ³ | | | | | |

لدى حساب أبعاد الخلية العنصرية المكعبة لأكسيد المغنيزيوم في الأغشية الرقيقة المحضرة تبين وجود زيادة طفيفة في الأبعاد من القيمة (Cal a=b=c=4.15222A°) من أجل التجربة رقم (2) إلى القيمة (Cal a=b=c=4.1555A°) من أجل التجربة رقم (3). تتفق هذه القيم مع البطاقة المرجعية (PDF:96-900-6811) [118].

يُبين الجدول رقم (41) نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب ألومينات المغنيزيوم MgAl₂O₄ ذي البنية المكعبة.

الجدول رقم (41): نتائج مخطط انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بالمقارنة مع مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب ألومينات المغنيزيوم MgAl₂O₄.

| MgAl ₂ O ₄ -Cubic Unit Cell [PDF:00-021-1152] | | | | | | | [hkl] assign ed | |
|---------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|-------------------------------|---------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|--|
| EXP(2)-75Watt | | | EXP(3)-100Watt | | | | | |
| 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | 2θ(°) | d(A°) | (EXP) 10 ⁴ /d ² | (Calculated) 10 ⁴ /d ² | | |
| 19.018140 | 4.66658 | 459.2007 | 19.016160 | 4.66706 | 459.1063 | 459.0590 | [111] | |
| 31.478080 | 2.84210 | 1238.0018 | 31.310870 | 2.85689 | 1225.2168 | 1224.1539 | [022] | |
| 36.827880 | 2.43858 | 1681.6127 | 36.841675 | 2.43770 | 1682.8270 | 1683.2137 | [311] | |
| 44.638630 | 2.02834 | 2441.4007 | 44.750560 | 2.02353 | 2442.1971 | 2448.3154 | [400] | |
| | | | 65.159130 | 1.43053 | 4886.5918 | 4896.6501 | [440] | |
| 68.688500 | 1.36538 | 5364.0513 | 68.642567 | 1.36618 | 5357.7710 | 5357.6142 | [135] | |
| a=b=c=8.069044(A°) | | | a=b=c=8.087833984(A°) | | | | | |
| V=525.37125(A°) ³ | | | V=529.049958(A°) ³ | | | | | |

يمكن، من الجدول رقم (41) تحديد قرائن ميلر (hkl) الموافقة لقمم الانعراج في مخطط انعراج الأغشية الرقيقة لسبيكة الديورالومين المرتبطة بالمركب MgAl₂O₄. وهذا بدوره يسمح بحساب ثابت الشبكة البلورية للمركب MgAl₂O₄ في الأغشية الرقيقة المحضرة التي بلغت (Cal a=8.069044A°) و (Cal a=8.087833A°) من أجل التجريبتين رقم (2) رقم (3) على الترتيب، وتتفق هذه القيم مع البطاقة المرجعية (PDF:00-021-1152) [119-120].

تشير مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بوجود غاز الأكسجين واستطاعة (75w)، التجربة رقم (2)، إلى وجود مركب هيدروكسيد المغنيزيوم Mg(OH)₂ ذي البنية السداسية

Hexagonal unit cell (PDF:96-900-6331) [121] عند الزوايا 18.613180° و 37.954356° و 50.909710° و 58.587030° و المقابلة للمستويات [001] و [011] و [012] و [110] على الترتيب .
III-3-3-4-3- حساب أبعاد الحبيبات للأطوار البلورية في الأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين المحضرة باستخدام غاز الأكسجين و بدلالة الاستطاعتين (75W) و (100W).
 يعطي الجدول رقم (42) أبعاد حبيبات المركبات MgO و $MgAl_2O_4$ بدلالة الاستطاعة العاملة للتجربتين رقم (2) و (3) على الترتيب.

الجدول رقم (42): أبعاد حبيبات المركبات MgO و $MgAl_2O_4$ بدلالة الاستطاعة العاملة.

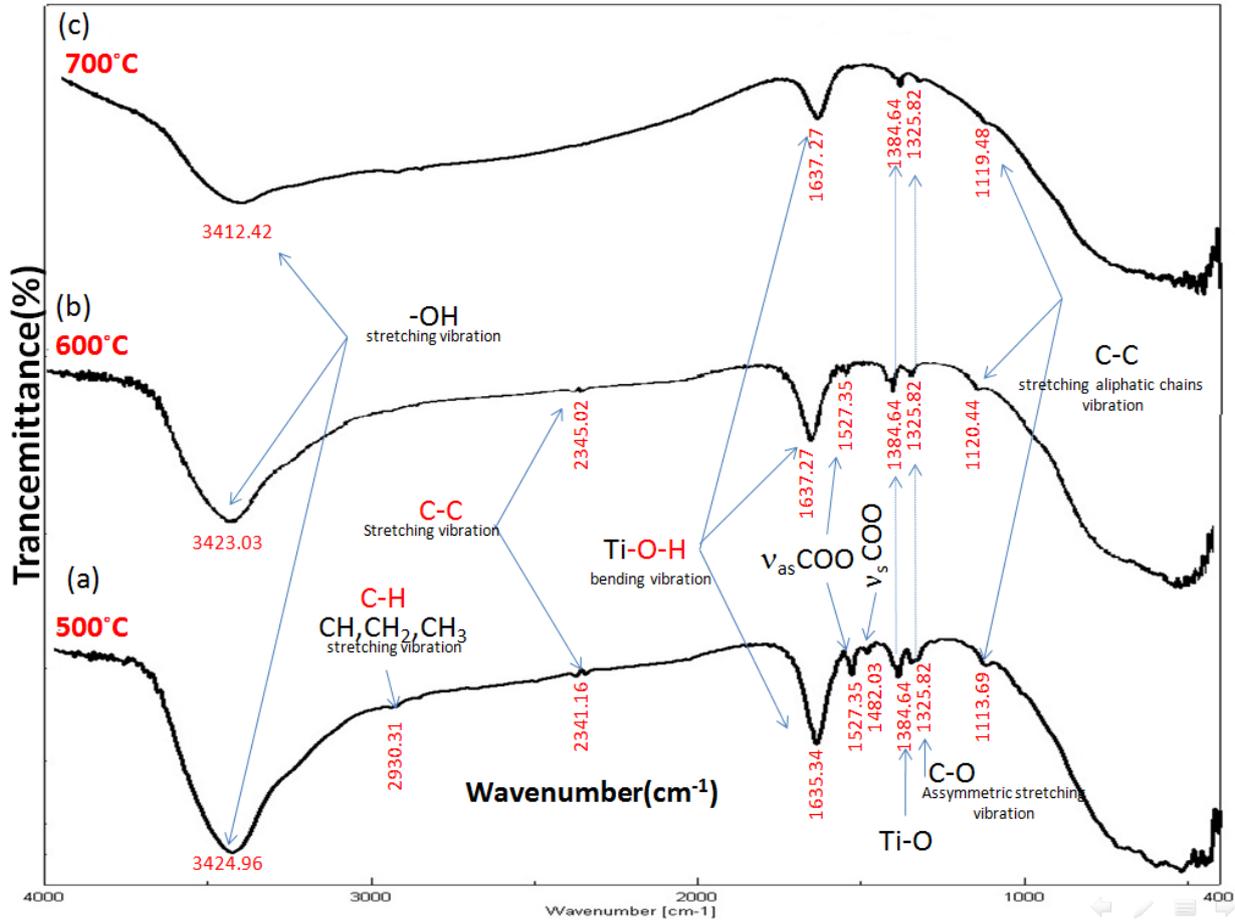
| رقم التجربة نوعها | الطور المتشكل (البنية) | θ (Radians) [hkl] | β =FWHM (Radians) | D (nm) |
|----------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------|
| (O2)-75W | MgO (مكعبة) | 0.379908436 [002] | 0.002094395 | 71.28513904 |
| | $MgAl_2O_4$ (مكعبة) | 0.389545534 [400] | 0.002513274 | 59.636539 |
| (O2)-100W | MgO (مكعبة) | 0.379898052 [002] | 0.001675516 | 89.10605431 |
| | $MgAl_2O_4$ (مكعبة) | 0.390522307 [400] | 0.001256637 | 119.3209813 |

يتبين من الجدول رقم (42) ازدياد أبعاد الحبيبات لكل من المركبات MgO و $MgAl_2O_4$ عند ازدياد الاستطاعة العاملة من القيمة (75W) إلى القيمة (100W) , حيث تزداد أبعاد الحبيبات للمركب MgO بمقدار (1.24) ضعفاً , أما المركب $MgAl_2O_4$ ذي نمط التبلور المكعب , فيزداد بمقدار مرتين .

III-5- دراسة مساحيق الطلاء المحضرة باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).

III-5-1- نتائج دراسة مساحيق طبقة الطلاء المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) :

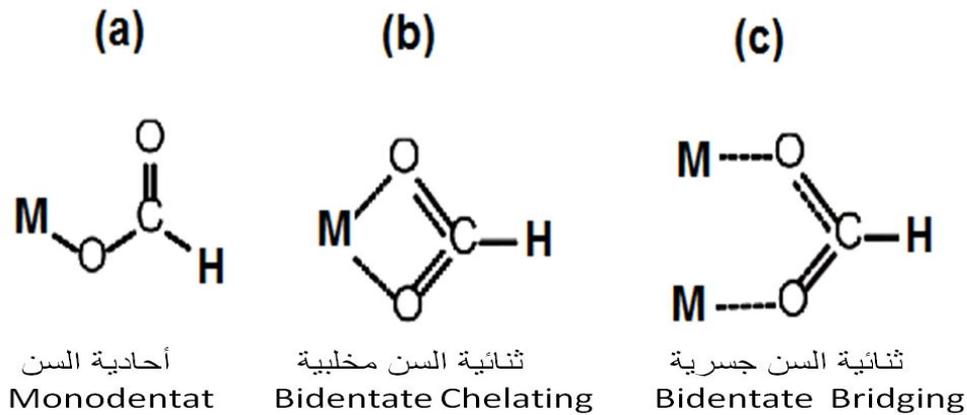
يُبين الشكل رقم (54) طيف الأشعة تحت الحمراء في المجال من $400-4000\text{cm}^{-1}$ لمساحيق طبقة الطلاء المحضرم من الجملة (TiO₂-Fe) بتقنية (Sol-Gel) والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة (700°C , 600°C , 500°C) لمدة ساعة واحدة.



الشكل رقم (54): طيف الأشعة تحت الحمراء لمساحيق الجملة (TiO₂-Fe) المحضرة بتقنية (Sol-Gel) والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة (700°C , 600°C , 500°C) لمدة ساعة واحدة.

تظهر في المجال $2800-3600\text{cm}^{-1}$ عصابة امتصاص عائدة إلى اهتزاز امتطاط (Stretch Vibrations) المجموعة الهيدروكسيلية (-OH)، حيث تُلاحظ العصابات ($3424.96(65\%); 3423.03(62.8\%); 3412.42(49.5\%)\text{cm}^{-1}$) في العينات رقم (a,b,c) على الترتيب، وتتناقص شدتها بارتفاع درجة الحرارة. تشير عصابة الامتصاص ($2341; 2345$) إلى اهتزاز الإمتطاط المتناظر للرابطة (C-C) [122]، وتشير عصابات الامتصاص الظاهرة عند القيم cm^{-1} ($1635.34; 1637.27; 1637.27$) إلى إهتزاز انحناء الرابطة Ti-OH العائدة إلى امتزاز الماء على سطح أكسيد التيتانيوم TiO₂. ترتبط عصابات الامتصاص في المجال من $400-700\text{cm}^{-1}$ باهتزاز امتطاط الرابطة [122] Ti-O. كما ترتبط العصابات عند $1113.69-1120.44-1119.48\text{cm}^{-1}$ باهتزاز امتطاط الرابطة (C-C) للزمرة الأليفاتية

العائدة لمادة الايبوكسي، وباهتزاز امتطاط غير متناظر للرابطة (C=O) العائدة للزمرة الكربوكسيلية عند 1325cm^{-1} [123]. تشير عصابة امتصاص عند القيمة 1527.35cm^{-1} للعينتين (a) و (b) المعالجتين عند درجتي حرارة 500°C و 600°C على الترتيب، إلى اهتزاز امتطاط غير متناظر للمجموعة الكربوكسيلية العائدة لحمض الفورميك as [124] $\nu(\text{COO})$ ، في حين تشير عصابة الإمتصاص عند 1482.03cm^{-1} إلى اهتزاز امتطاط متناظر للمجموعة الكربوكسيلية s $\nu(\text{COO})$ [125]. ومن المعروف أن زمرة الكربوكسيلات COOH - العائدة لحمض الفورميك (حمض النمل) المستخدم كمرتبطة مخلبية أثناء عملية الإصطناع، يمكن أن تتساند مع الشاردة المعدنية بثلاث طرائق كما في الشكل رقم (55).

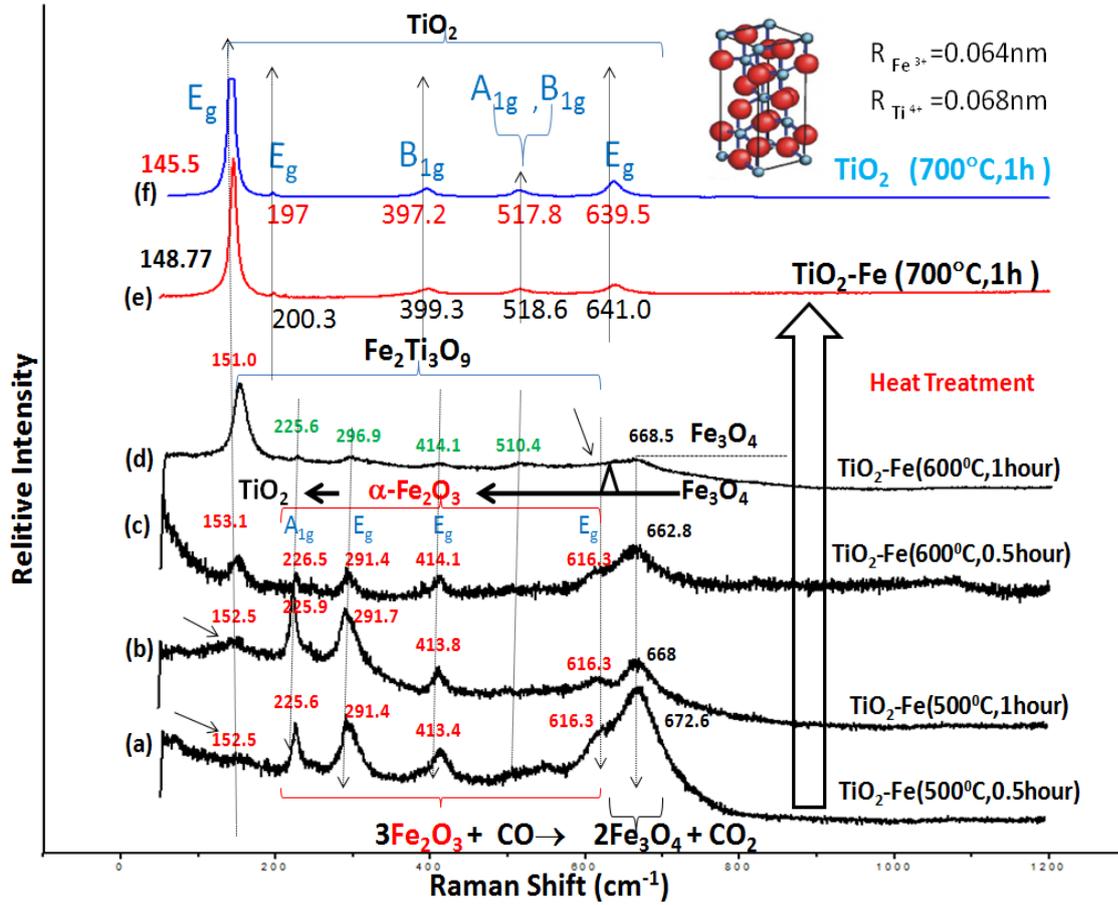


الشكل رقم (55): كيفية تساند شارة حمض الفورميك HCOO^- مع الشاردة المعدنية M^n .

6-III - نتائج دراسة الأغشية الرقيقة والطلاءات النانوية المحضرة باستخدام مطيافية رامان

1-6-III - دراسة الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة $(\text{TiO}_2\text{-Fe})$:

يُبين الشكل رقم (56) طيف رامان للأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة $(\text{TiO}_2\text{-Fe})$ عند الدرجتين 500°C و 600°C بمعدل نصف ساعة وساعة كاملة (a) و (b) و (c) و (d)، بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المشاب بأيونات الحديد الثلاثي (e)، وغير المشاب (f)، والمعالج عند الدرجة 700°C لمدة ساعة واحدة.



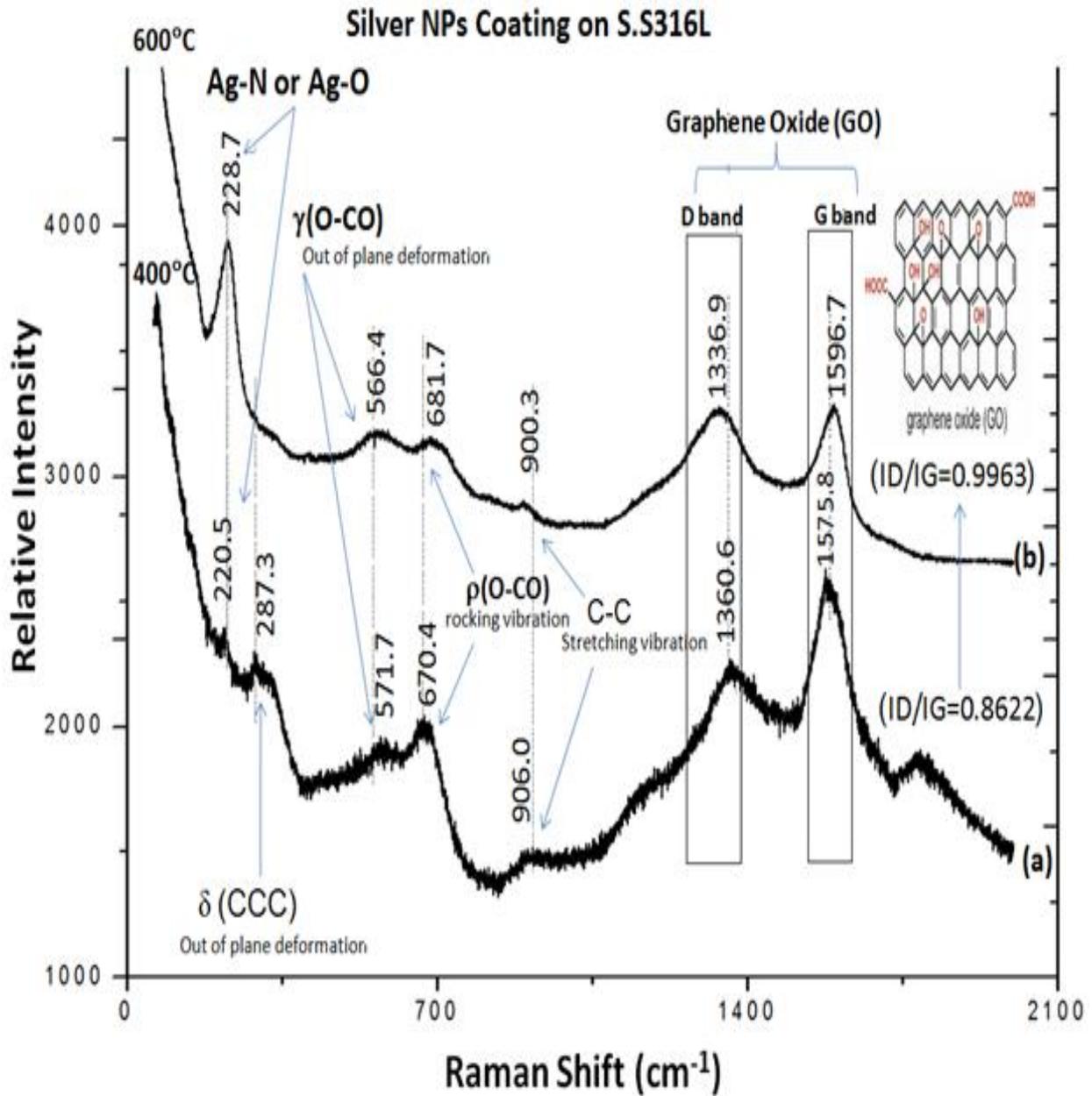
الشكل رقم (56) طيف رامان للأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) عند الدرجتين 500°C و 600°C بمعدل نصف ساعة وساعة و (a) و (b) و (c) و (d) بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المشاب بأيونات الحديد الثلاثي (e) وغير المشاب (f) والمعالج عند الدرجة 700°C لمدة ساعة واحدة . تُبيّن دراسة الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند درجات حرارة 500°C و 600°C لمدة نصف ساعة وساعة كاملة وجود عصابات امتصاص عند القيم المقابلة $(145.5; 148.77; 151.0; 152.5; 153.1) \text{cm}^{-1}$ تشير إلى اهتزاز امتطاط متناظر للرابطة O-Ti-O [126]. كما تشير القيم عند $(225.6; 291.4; 413.4; 616.3) \text{cm}^{-1}$ إلى أكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha\text{-Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$) الذي يملك عصابتين عند $(225; 498) \text{cm}^{-1}$ من النمط A_{1g} وخمس عصابات عند القيم $(247; 293; 299; 412; 613) \text{cm}^{-1}$ من النمط E_g [127]. تشير القمة عند $(662.8; 672.6) \text{cm}^{-1}$ إلى مركب أكسيد الحديد المغناطيسي (Fe^{II}Fe^{III}O₄ Magnetite - Spinel group) [127]. من الواضح عدم وجود طور الفوستيت (FeO Wustite) عند القيم $(450; 650) \text{cm}^{-1}$ [127] المتشكل في أثناء عملية تفكك المغنيتيت، وهذا ما تؤكد دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة. يمكن ملاحظة تناقص شدات القيم الرئيسية العائدة للمركبات Fe₃O₄ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ على حساب الازدياد في شدة القمة E_g العائدة لطور الأنتاز، وذلك من أجل طبقة الطلاء المعالجة عند الدرجة 600°C لمدة ساعة كاملة (حيث يحدث استبدال جزئي

لأيونات الحديد Fe^{3+} بأيونات التيتانيوم (Ti^{4+}). أيضاً، يؤكد اختفاء القمة $616.3cm^{-1}$ ، وظهور القمة الجديدة عند القيمة $510.4cm^{-1}$ على تشكل الأكسيد المختلط $Fe_2Ti_3O_9$ الناتج من النسبة $(Fe_2O_3.3TiO_2)$. وتُبيّن متابعة تسخين مسحوق الهلام (Sol-Gel) المستخدم في عملية الطلاء إلى درجة الحرارة $700^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة وجود القمم الرئيسية العائدة لطور الأنازاز فقط، مع وجود انزياحات بالمقارنة مع مركب أكسيد التيتانيوم غير المشاب. ويرتبط ذلك بإمكانية حدوث استبدال كلي لأيونات الحديد Fe^{3+} بأيونات التيتانيوم Ti^{4+} في البنية الرباعية القائمة لمركب الأنازاز، حيث يُلاحظ أن الانزياحات الأساسية قد أصبحت عند $148.77; 641.0; 518.6; 399.3; 200.3$ ، وذلك بالمقارنة مع قمم أكسيد التيتانيوم (طور الأنازاز) غير المشاب عند القيم المقابلة $145.5; 197; 397.2; 517.8; 639.5$ cm^{-1} [128]. تمثل القمة $517.8cm^{-1}$ ثنائية الوضعين ($A_{1g}+B_{1g}$) انظر الشكل رقم (56).

III-6-2- نتائج دراسة الأغشية النانوية المحضرة من الفضة المعدنية والجملة (TiO_2-Ag) على سطح الفولاذ

السباكي S.S316L باستخدام مطيافية رامان Raman Spectroscopie .

يبين الشكل رقم (57) طيف رامان للأغشية النانوية المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السباكي S.S316L عند الدرجتين $400^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة .

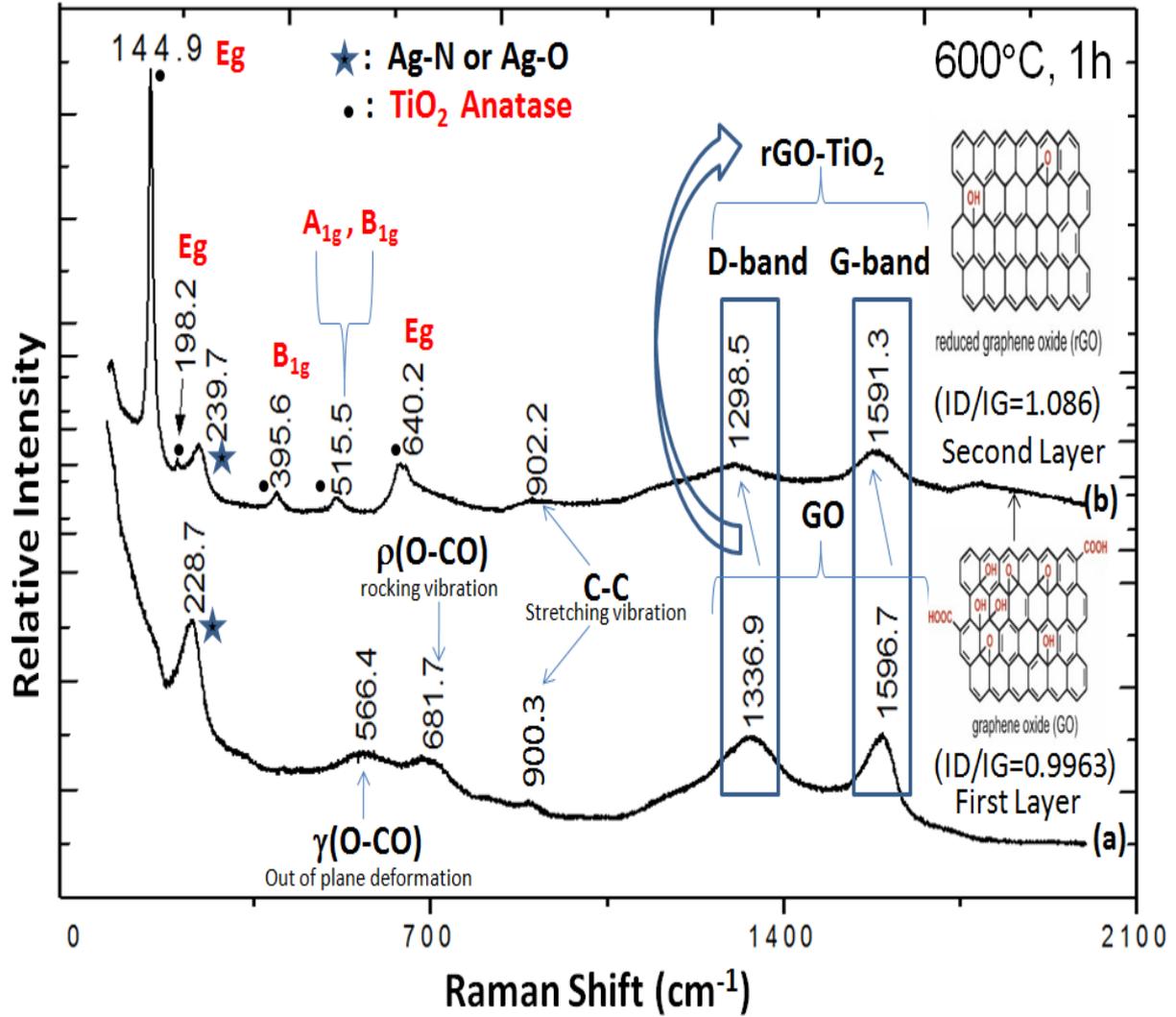


الشكل رقم (57): طيف رامان للأغشية النانوية المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي

S.S316L عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة .

و يبين الشكل رقم (58) طيف رامان للأغشية النانوية المحضرة من الفضة المعدنية والجملة ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) على

سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .



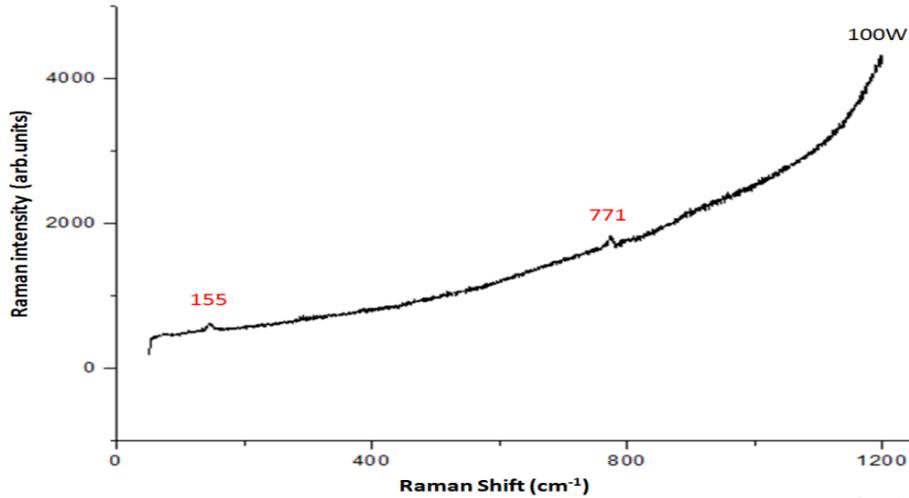
الشكل رقم (58): طيف رامان للأغشية النانوية المحضرة من الفضة المعدنية (a) والأغشية النانوية المحضرة من الجملعة (TiO₂-Ag) (b) على سطح الفولاذ السباتكي S.S316L عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة . تشير عصابات الامتصاص التي تظهر عند الأعداد الموجية (220.5;228.7;239.7)cm⁻¹ لطبقتي الطلاء الأولى والثانية على الترتيب إلى اهتزاز امتطاط الرابطة Ag-N و Ag-O [129-130] ، وهي تدل على تشكل رابطة كيميائية بين معدن الفضة و نيتروجين الزمرة الأمينية أو بين معدن الفضة وأكسجين الزمرة الكربوكسيلية العائدة لحمض الستريك المستخدم كمثبت في عملية اصطناع معقد سيترات الفضة النشارية. تشير عصابات الامتصاص التي تظهر عند الأعداد الموجية في طبقة الطلاء الثانية للجملعة (TiO₂-Ag) عند القيم (144.9;198.2;395.6;515.5;640.2)cm⁻¹ إلى الاهتزازات المميزة لأكسيد التيتانيوم الرباعي ذي طور الأنتاز الذي يملك بنية رباعية متمركزة الحجم ومجموعة فراغية (I4₁/amd) . يوجد فقط ست أوضاع اهتزازية تكون فعالة في طيف رامان وهي (Raman active: A_{1g}+2B_{1g}+3E_g)، حيث تعود القيم 144.9)cm⁻¹

640.2; 198.2) إلى نمط الاهتزاز E_g ، والعدد الموجي 395.6cm^{-1} إلى نمط الاهتزاز B_{1g} ، والعدد الموجي عند 515.5cm^{-1} إلى نمط الاهتزاز للأوضاع المضاعفة (A_{1g}, B_{1g}) [128].

يؤكد طيف رامان وجود مادة أكسيد الجرافين (graphene oxide) GO في طبقة الطلاء الأولى (المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجتين 400°C و 600°C) ومادة rGO (الشكل المرجع لأكسيد الجرافين) في طبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة $(\text{TiO}_2\text{-Ag})$ على سطح الفولاذ السباتكي S.S316L عند القيم الموافقة cm^{-1} (1575.8;1596.7;1591.3) للعصابة G والقمم $1360.6;1336.9;1298.5$ للعصابة D بالمقارنة مع القيمتين 1605cm^{-1} و 1351cm^{-1} للعصابتين G و D على الترتيب لمادة أكسيد الجرافين . تشير عصابة الامتصاص G إلى نمط الإهتزاز E_{2g} لذرة الكربون ذات نمط التهجين SP^2 في طبقة أكسيد الجرافين , تتزاح العصابة D نحو الأعداد الموجية الأقل، أي نحو القيمة 1298.5cm^{-1} ، وذلك من أجل طبقة الطلاء الثانية وهذا يدل على تفاعل انتقال الشحنة (CT charge transfer) بين مركب أكسيد التيتانيوم والشكل المرجع لأكسيد الجرافين rGO [131]، إن الازدياد الطفيف في الشدة النسبية للقمم D و G (ID/IG) من القيمة (0.8622) عند الدرجة 400°C إلى القيمة (0.9963) عند الدرجة 600°C لطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية إلى القيمة (1.086) من أجل طبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة $(\text{TiO}_2\text{-Ag})$ يمثل ازدياد درجة التشوه في الشبكة الكربونية (Carbon lattice) اثناء التحول إلى الشكل المرجع rGO، وفقدان الزمر الكربوكسيلية التي ترتبط بسطح أكسيد الجرافين GO [132].

تشير القمم ضعيفة الشدة عند القيم $(900.3;902.2;906.0)\text{cm}^{-1}$ إلى اهتزاز امتطاط الرابطة C-C، تشير عصابة الامتصاص عند القيم $(670.4;681.7)\text{cm}^{-1}$ و $(571.7;566.4)\text{cm}^{-1}$ لطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية إلى أنماط اهتزازات التشوه $\rho(\text{O-CO})$ (rocking vibration) و $\gamma(\text{O-CO})$ out of plane deformation لرابطة الكربوكسيلات (O-CO) المرتبطة بسطح أكسيد الجرافين على الترتيب [133]. تشير عصابة الامتصاص عند القيمة 287.3cm^{-1} إلى نمط اهتزاز التشوه للروابط (CCC) out of plane deformation . تختفي الزمر الكربوكسيلية المرتبطة بسطح أكسيد الجرافين الشكل رقم (58-a) بإختفاء العصابتين المذكورتين لدى التحول إلى الشكل المرجع من أكسيد الجرافين (rGO) من أجل طبقة الطلاء الثانية الشكل (58-b) , وهذا يدل على حدوث تحول من أكسيد الجرافين إلى الشكل المرجع rGO والذي لا يحوي أي زمر كربوكسيلية، أي زيادة التحول من نمط التهجين SP^3 إلى نمط التهجين SP^2 لذرة الكربون للشكل المرجع لأكسيد الجرافين [134].

III-6-3- دراسة الأغشية الرقيقة المحضرة من أكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين باستخدام غاز الأكسجين و باستطاعة 100W (التجربة رقم 3) باستخدام مطيافية رامان (Raman Spectroscopy).
يُبين الشكل رقم (59) طيف رامان للغشاء الرقيق لأكاسيد سبيكة الديورالومين باستخدام غاز الأكسجين و باستطاعة 100W (التجربة رقم 3).



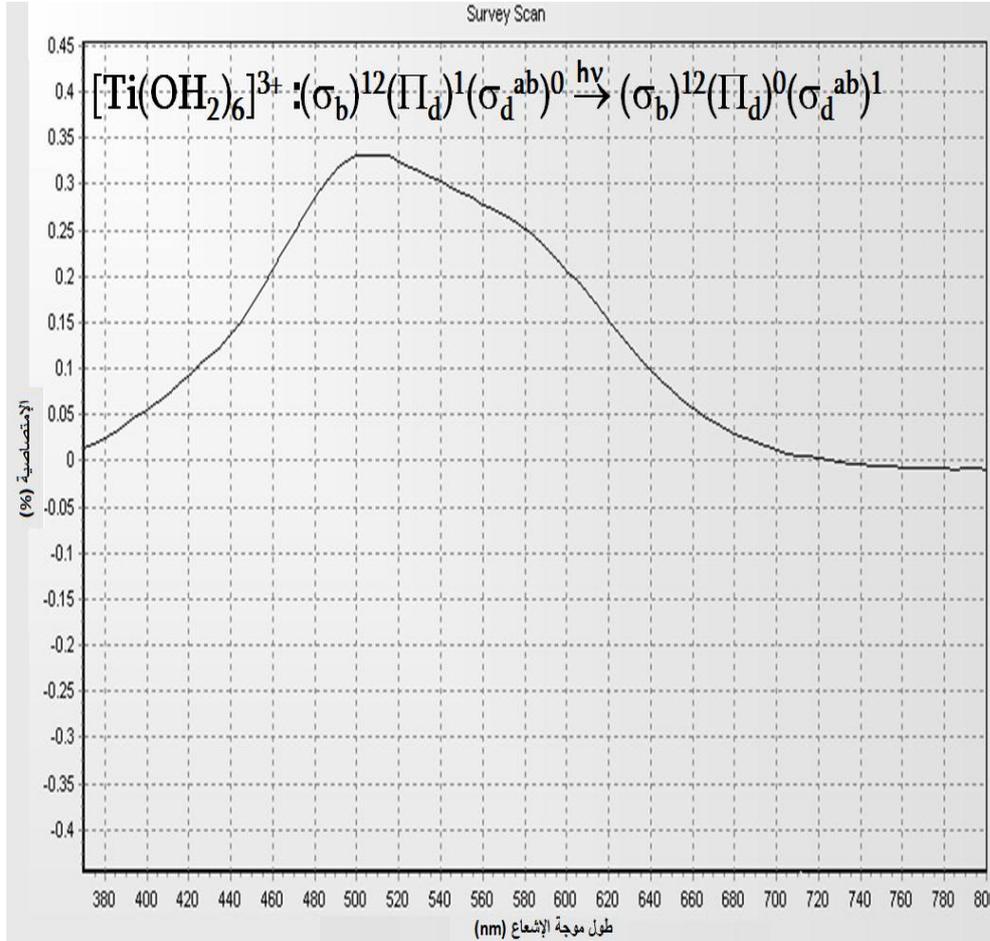
الشكل رقم (59): طيف رامان للغشاء الرقيق المحضر لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين باستخدام غاز الأكسجين و باستطاعة 100W (التجربة رقم 3).

تبين دراسة الأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام مطيافية رامان وجود القمتين 771cm^{-1} و 151cm^{-1} فقط من أجل بارامترات التجربة رقم (3). يرتبط ظهور القمة 771cm^{-1} باهتزاز امتطاط متناظر للرابطة (معدن-أكسجين) للمركب MgAl_2O_4 من النمط A_{1g} . تتميز البلورة الأحادية لمركب ألومينات المغنسيوم بالاهتزازات الفعالة للرابطة (معدن - أكسجين) في منطقة رامان (active Raman modes)، وتوافق القيم المرجعية التالية : ($A_{1g}=772, E_g=410, T_{2g}=671-492-311\text{cm}^{-1}$). تشير عصابة الإمتصاص A_{1g} إلى اهتزاز امتطاط متناظر, و E_g إلى اهتزاز انحناء , أما عصابة الامتصاص T_{2g} عند القيمة 671cm^{-1} , فهي تشير إلى اهتزاز امتطاط غير متناظر , وتشير القيمة 492cm^{-1} إلى اهتزاز انحناء . أما القيمة 311cm^{-1} , فهي تشير إلى الإهتزازات الشبكية [135]. تشير قمة الإمتصاص الثانية عند القيمة 155cm^{-1} إلى اهتزاز امتطاط الرابطة (O-Al-O) لأوكسيد الألومينا ذي الشكل δ [136]. تؤكد دراسة طيف رامان للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين وجود الطورين $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ و MgAl_2O_4 .

III-7-7- الدراسة الطيفية لمحاليل كلوريدات التيتانيوم الثلاثية $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ والخصائص الالكترونية لمساحيق أكاسيد الجملة (TiO_2-Fe) المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة المعالجة حرارياً عند الدرجتين عند الدرجتين $500^\circ C$ و $600^\circ C$ لمدة ساعة كاملة باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) .

III-7-7-1- نتائج دراسة تلون المحاليل المائية لكلوريدات التيتانيوم الثلاثية $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$

تُظهر دراسة طيف المحلول المائي المحضر حديثاً لكلوريد التيتانيوم الثلاثي عند (PH=0.5) باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية القريبة والمرئية (UV-VIS) في المجال من (380-800nm) عصابة امتصاص في المجال (500-520nm) عائدة إلى الانتقالات الإلكترونية: $(\sigma^b)^{12}(II_d)^0(\sigma_d^{ab})^1 \rightarrow (\sigma^b)^{12}(II_d)^1(\sigma_d^{ab})^0$ انظر الشكل رقم (60). تتطلب إثارة الإلكترون وانتقاله من الحالة (II_d) إلى الحالة (σ_d^{ab}) امتصاص كم من الطاقة $\Delta E=h\nu$ يوافق إشعاع طول موجته في المجال (500-520nm)، أي أن المحاليل المائية $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ تمتص الأشعة الصفراء، وتسمح بمرور الأشعة الزرقاء والحمراء. لذلك، تظهر هذه المحاليل بلون بنفسجي. من جهة أخرى، تؤدي زيادة قيمة (PH) المحلول حتى (PH=3) إلى جعل لون المحلول داكناً بسبب تشكل معقدات ثنائية النوى من أيونات التيتانيوم الثلاثية Ti^{3+} المرتبطة بزمرة الأوكسو الجسرية، كما في المعقد $[Ti^{III}_2O(OH_2)_{10}]^{4+}$ [81]. الجدير بالذكر أن المحاليل المتقادمة العائدة لكلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$ لاتبدي أي امتصاصية في طيف الأشعة البنفسجية والمرئية (UV-VIS) .

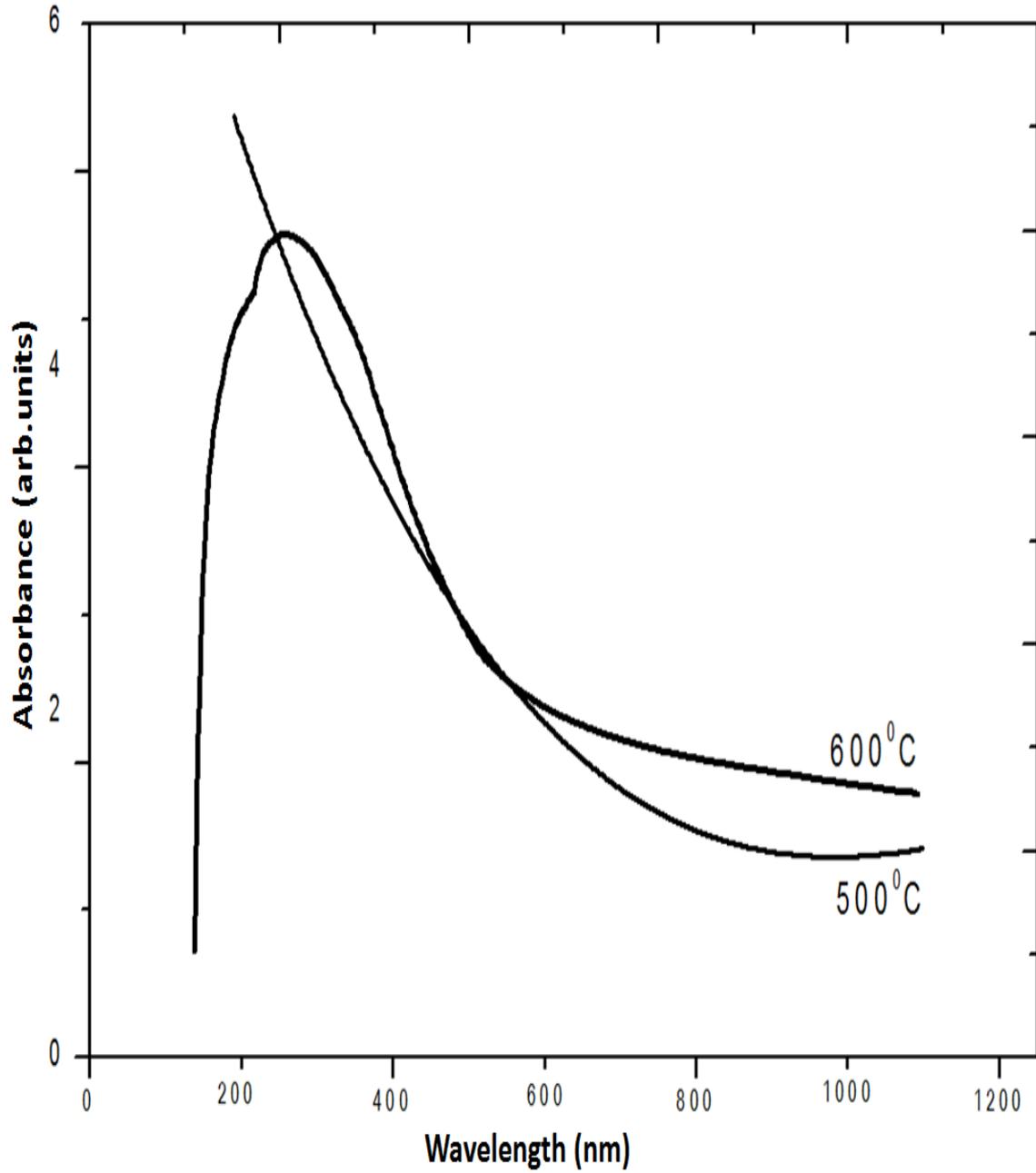


الشكل رقم (60): طيف الأشعة (UV-VIS) لمحلول كلوريد التيتانيوم $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ عند القيمة (PH=0.5).

III-7-2 - دراسة الخصائص الإلكترونية لمساحيق الجملة ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$) المعالجة حرارياً عند الدرجتين عند 500°C و 600°C لمدة ساعة كاملة باستخدام مطيافية الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-VIS).
تقدم مطيافية الأشعة المرئية- فوق البنفسجية في المجال (200-800nm) معلومات مفيدة عن قيمة الفجوة الطاقية (Energy band gap E_g) للأجسام الصلبة، وهي تمثل الفرق الطاقى بين أعلى عصابة التكافؤ وأسفل عصابة الناقلية، ويُعبّر عنها غالباً بالإلكترون فولت* (eV)، وتُحسب انطلاقاً من علاقة Tauc's وفقاً للعلاقة رقم (Eq.11) من أجل الإنتقالات غير المباشرة المسموحة (indirect bandgap) [30].

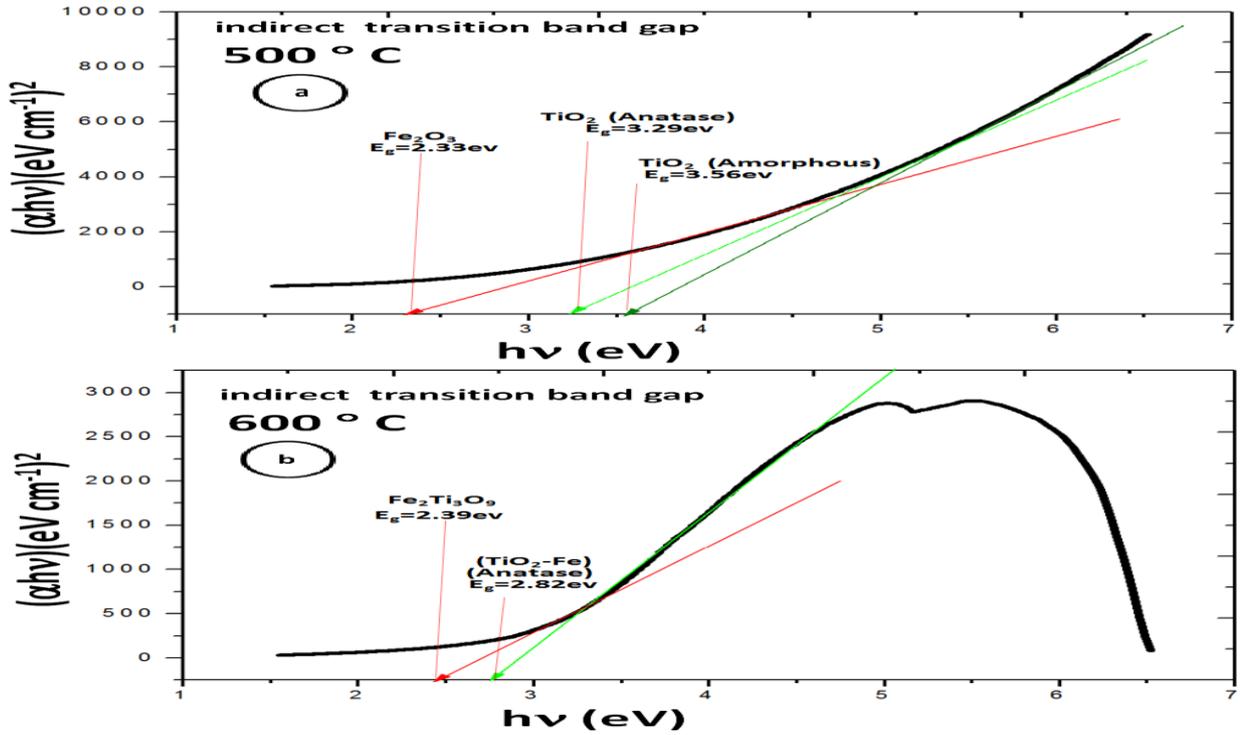
تُظهر دراسة طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمسحوق الهلام (Sol-Gel) المستخدم في تحضير الأغشية الرقيقة انزياحاً نحو الأطوال الموجية الأكبر (انزياح نحو الأحمر Red Shift) عند الانتقال من درجة الحرارة 500°C إلى درجة الحرارة 600°C ، ويرتبط ذلك بإمكانية إدخال أيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} في الشبكة البلورية لأكسيد التيتانيوم ($\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$)، حيث يُسهم ذلك في تعديل بنية العصابات الطاقية. وقد أظهرت عينات من أكسيد التيتانيوم المشابهة بأيونات الحديد الثلاثي استجابة في مجال الضوء المرئي، وذلك بزيادة تركيز أيونات الحديد الثلاثية المستبدلة. ويعود ذلك إلى التضييق الحادث في الفجوة الطاقية نتيجة امتلاك أيونات الحديد الثلاثي مداراً نصف ممتلئ ($3d^5$)، ولأن الانتقالات الإلكترونية المحتملة هي الانتقالات الإلكترونية (d-d) لأيونات الحديد الثلاثي (Fe^{3+}) (${}^2T_g \rightarrow {}^2A_g, {}^2T_{1g}$) أو انتقالات تحويل الشحنة بين أيونات الحديد الثلاثية المتداخلة التي تمثل منطقة الناقلية ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$). وتتواجد هذه الانتقالات في المجال (480-530nm)، ويمكن تمييز الانتقالات الإلكترونية CB، وهي انتقالات إلكترونية مثارة من أيونات الحديد الثلاثي إلى أكسيد التيتانيوم، في المجال (350-455nm). تمثل هذه الحالات الإلكترونية فعل إلكترون (e^-) وثقب (h^+)، أي أن عدد المستويات المشابهة أعلى منطقة التكافؤ وأخفض منطقة الناقلية تجعل الفجوة الطاقية تتزاح بقوة في عمق المنطقة المحظورة لأكسيد التيتانيوم TiO_2 [21]. يُبين الشكل رقم (61) طيف (UV-VIS) لمسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المستخدم في تحضير الأغشية الرقيقة للجملة ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$)، والمعالج حرارياً عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة كاملة، والمحضر عند تركيز 1% في الإيتلين غليكول.

الإلكترون فولت (eV) : وهي قيمة الطاقة التي يكتسبها الإلكترون في حقل كهربائي عند مروره بفرق كمون يساوي فولطاً واحداً.



الشكل رقم (61): طيف (UV-VIS) لمسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المستخدم في تحضير الأغشية الرقيقة للجملة ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$)، والمعالج حرارياً عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة كاملة، والمحضر بتركيز 1% في الإيثيلين غليكول.

يبين الشكل رقم (62) قيمة الفجوة الطاقية المحسوبة بطريقة Tauc للإنتقالات غير المباشرة المسموحة (a,b) للأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$) والمعالجة حرارياً عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة كاملة والمحضرة بتركيز 1% في الإيثيلين غليكول.



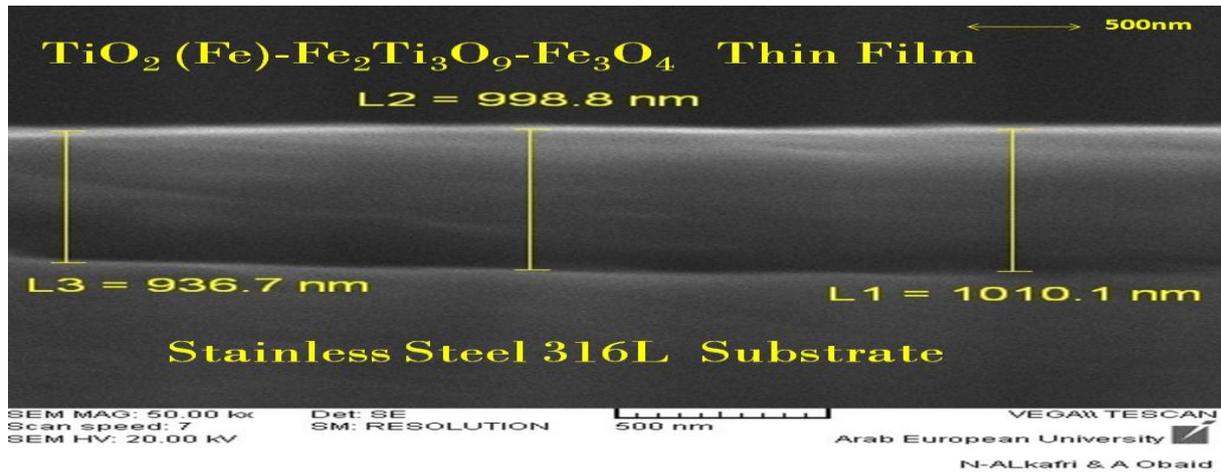
الشكل رقم (62): قيمة الفجوة الطاقية المحسوبة بطريقة Tauc للإنتقالات غير المباشرة المسموحة (a,b) للأغشية الرقيقة المحضرة من الجملعة (TiO₂-Fe) والمعالجة حرارياً عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة كاملة والمحضرة بتركيز 1% في الإيتلين غليكول.

لدى حساب قيمة الفجوة الطاقية E_g للإنتقالات غير المباشرة المسموحة عند درجة الحرارة 500°C، يتبين وجود ثلاث فجوات طاقية، الأولى عند القيمة (3.29eV)، وهي قريبة من القيمة المرجعية المذكورة في النشرات العلمية (3.23eV) [137]، وتشير إلى قيمة الفجوة الطاقية العائدة إلى أكسيد التيتانيوم- (طور الأناتاز)، مقابل امتلاك أكسيد التيتانيوم اللابلوري القيمة (3.56eV)، الأكبر من القيمة (3.4eV) (الفجوة الطاقية الثانية)، أما القيمة الثالثة (2.33eV)، فهي تشير إلى قيمة الفجوة الطاقية لأكسيد الحديد الثلاثي Fe₂O₃، بالمقارنة مع القيمة (2.3eV) في المرجع [138]. يمكن تفسير الازدياد الطفيف في قيمة الفجوة الطاقية لأكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت) بدخول نسبة صغيرة من أيونات التيتانيوم الرباعية في الشبكة البلورية لأوكسيد الحديد الثلاثي وفق الشكل Fe_{2-x}O₃Ti_x. أما من أجل الأغشية المعالجة حرارياً عند الدرجة 600°C، تصبح الإنتقالات غير المباشرة المسموحة العائدة لأكسيد التيتانيوم المشاب بأيونات الحديد الثلاثي Fe³⁺ عند (2.82eV)، وهي تتوافق مع القيمة المماثلة في المرجع [21]. تشير قيمة الفجوة (2.39eV) إلى الأكسيد المختلط Fe₂Ti₃O₉، وتتراوح نحو القيم الأعلى من القيمة (2.33eV) بالنسبة لأكسيد الحديد الثلاثي α-Fe₂O₃ نتيجة ارتباط ثلاث جزيئات من أكسيد التيتانيوم مع جزيء واحد من أكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت) في الأكسيد المختلط Fe₂Ti₃O₉. الجدير بالذكر أن أكسيد الحديد المغناطيسي (المغنيتيت) يتمتع بفجوة طاقية قريبة من القيمة (0.2eV) من أجل الإنتقالات غير المباشرة المسموحة [139]. انظر الشكل رقم (62) للمقارنة.

III-8- نتائج دراسة المقطع العرضي ومورفولوجيا سطح الأغشية الرقيقة والطلاءات النانوية المحضرة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) .

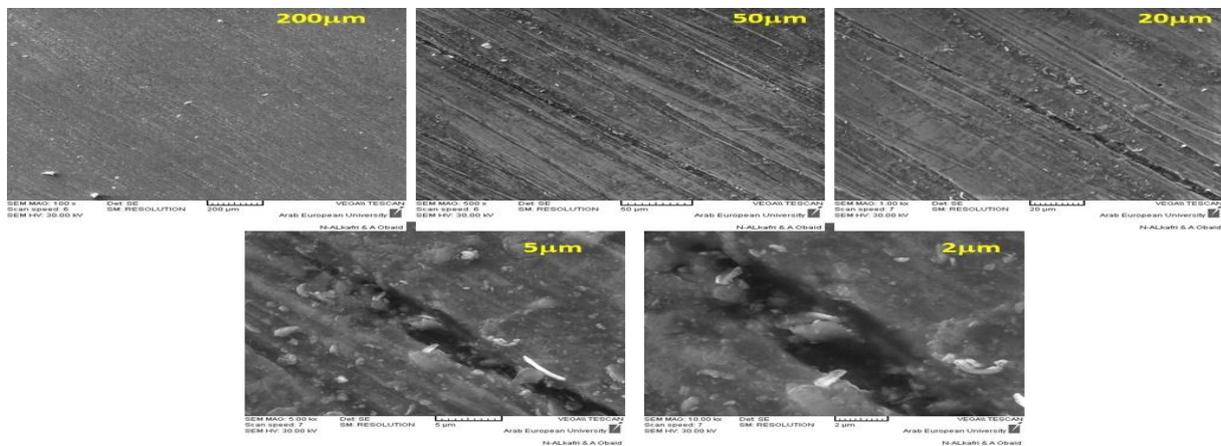
III-8-1- نتائج توصيف الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L:

يُبين الشكل رقم (63) المقطع العرضي (cross section) للغشاء الرقيق المحضر من الجملة (TiO₂-Fe) مع سماكة وسطية تقارب (1μ) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L.



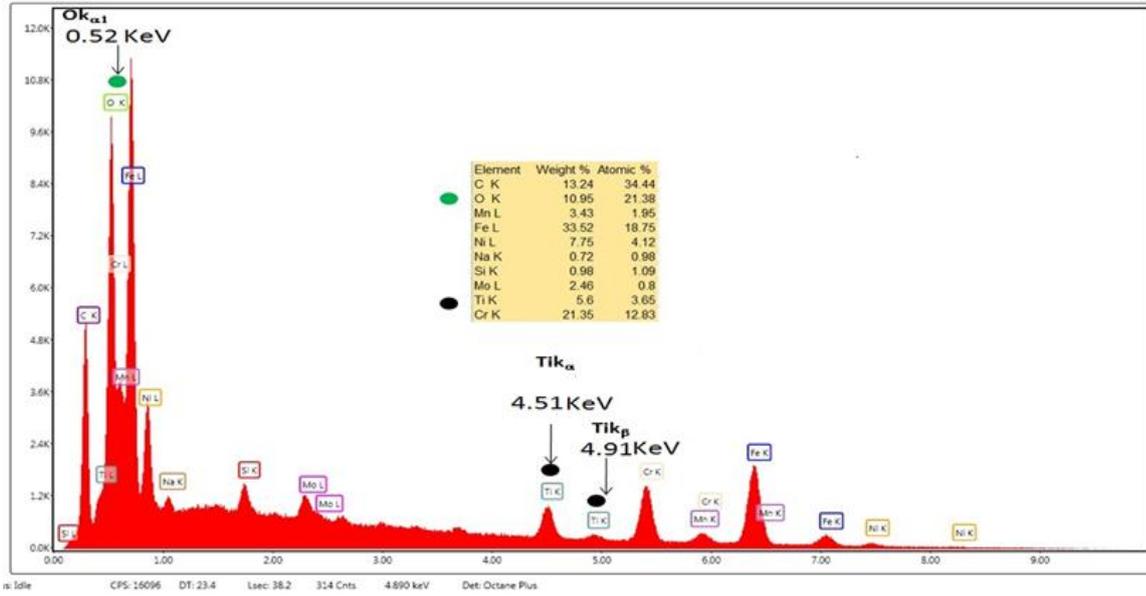
الشكل رقم (63): المقطع العرضي للغشاء الرقيق المحضر من الجملة (TiO₂-Fe) على شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح SEM .

ويُبين الشكل رقم (64) مورفولوجيا سطح الغشاء الرقيق المحضر من أجل الأبعاد (200; 50; 20; 5; 2μ).



الشكل رقم (64): مورفولوجيا سطح الغشاء الرقيق المحضر من الجملة (TiO₂-Fe) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة من أجل الأبعاد (200; 50; 20; 5; 2μ) باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح SEM .

يُبين التركيب العنصري لسطح الغشاء الرقيق وجود عنصر التيتانيوم الموافق للانتقالين TiK_{α} و TiK_{β} المقابلين للقيمتين 4.51keV و 4.91keV على الترتيب [140]، والانتقال $K_{\alpha 1}$ الموافق لعنصر الأكسجين المقابل للقيمة 0.52keV [141] والعائد للأكاسيد الداخلة في تركيب الجملة (TiO_2-Fe). بالإضافة إلى عنصر الحديد الداخل في الجملة (TiO_2-Fe)، تظهر في طبقة الطلاء المدروسة عناصر أخرى هي (Mo, Cr, Ni, Mn, Si) ترتبط بركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L. انظر الشكل رقم (65).



الشكل رقم (65): التحليل العنصري باستخدام تقنية EDX لسطح الغشاء الرقيق المحضر من الأكاسيد

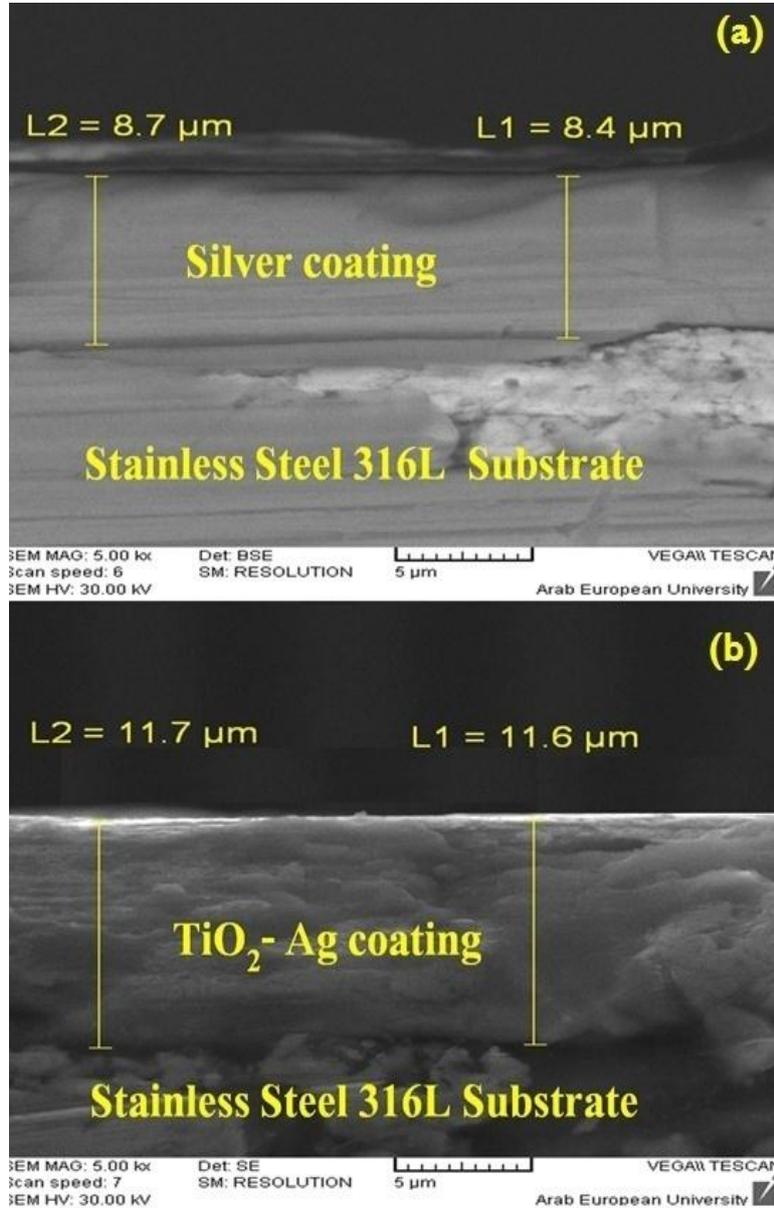
$TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L .

III-8-2- نتائج توصيف طبقة الطلاء المحضرة من الفضة المعدنية والجملة (TiO_2-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L :

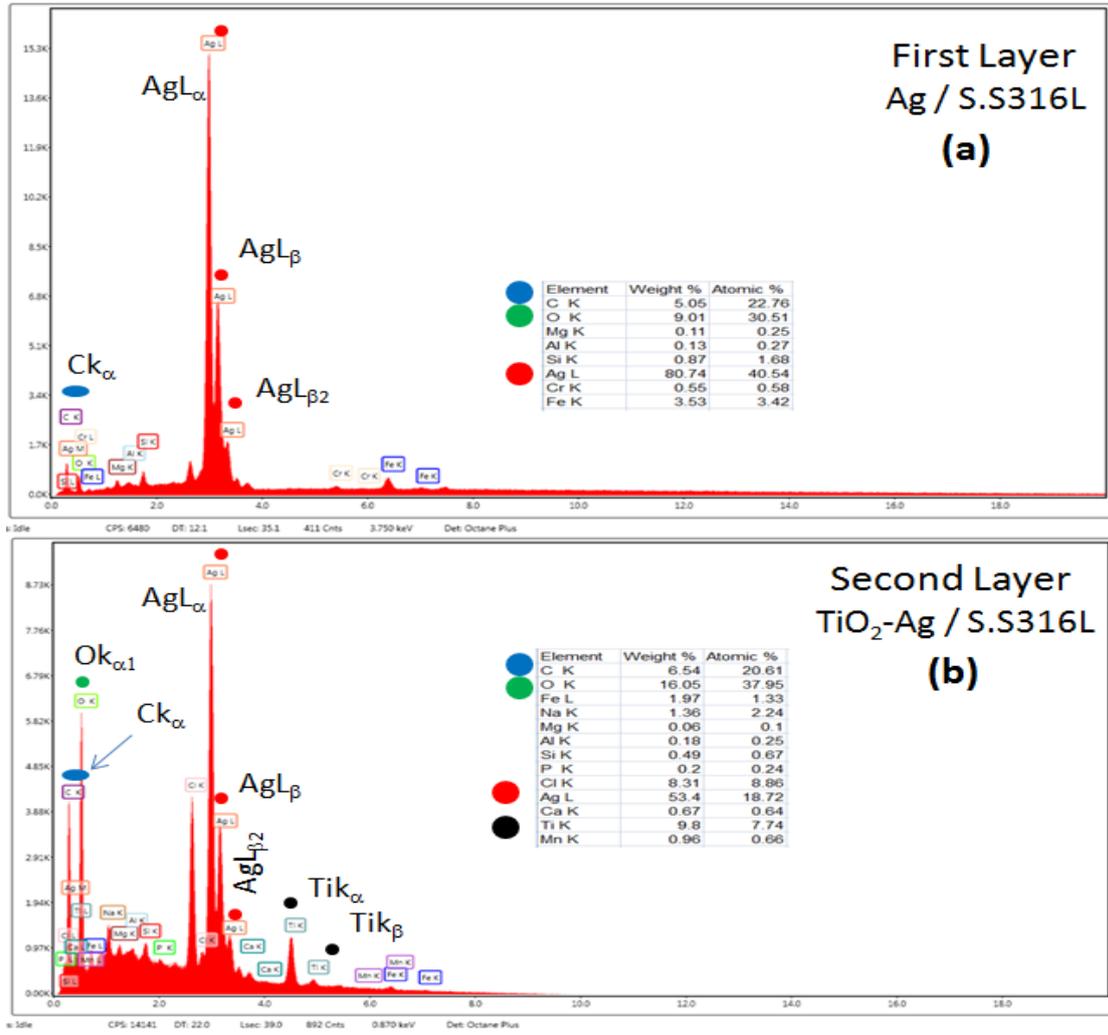
يبين الشكل رقم (66) المقطع العرضي لطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية، وطبقة الطلاء الثانية من الجملة (TiO_2-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح SEM. تبين دراسة المقطع العرضي سماكة وسطية تعادل 8.6μ على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L من أجل معدن الفضة، وسماكة وسطية تعادل 11.65μ من أجل الجملة TiO_2-Ag لطبقة الطلاء الكلية، يبين الشكل رقم (67) التحليل العنصري باستخدام تقنية الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX لطبقتي الطلاء الأولى المحضرة من معدن الفضة وطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO_2-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L والمعالجة حرارياً عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة .

يثبت التحليل العنصري لسطح طبقة الطلاء الأولى والثانية وجود معدن الفضة من أجل الإنتقالات الرئيسية AgL_{α} و AgL_{β} و $AgL_{\beta 2}$ المقابلة للقيم 3keV و 3.2keV و 3.4keV على الترتيب في طيف الأشعة السينية المشتتة

للطاقات [142] ، في حين يظهر عنصر التيتانيوم من أجل الانتقاليين TiK_{α} و TiK_{β} المقابل للقيمتين 4.5keV و 4.91keV على الترتيب في طيف EDX [140] . يظهر عنصر الأكسجين العائد لأكسيد التيتانيوم لطبقة الطلاء الثانية من أجل الانتقال $K_{\alpha 1}$ عند القيمة 0.5keV [141] ، يظهر كربون طبقة أكسيد الغرافين من أجل الانتقال CK_{α} الموافق للقيمة 0.28keV [141] . وتعود العناصر الأخرى التي تظهر في طيف EDX لطبقتي الطلاء المحضرة تابعة للمعادن التي تدخل في تركيب ركازة الفولاذ السبائكي S.S316L وهي (Fe,Cr,Si). انظر الشكل رقم (67) .



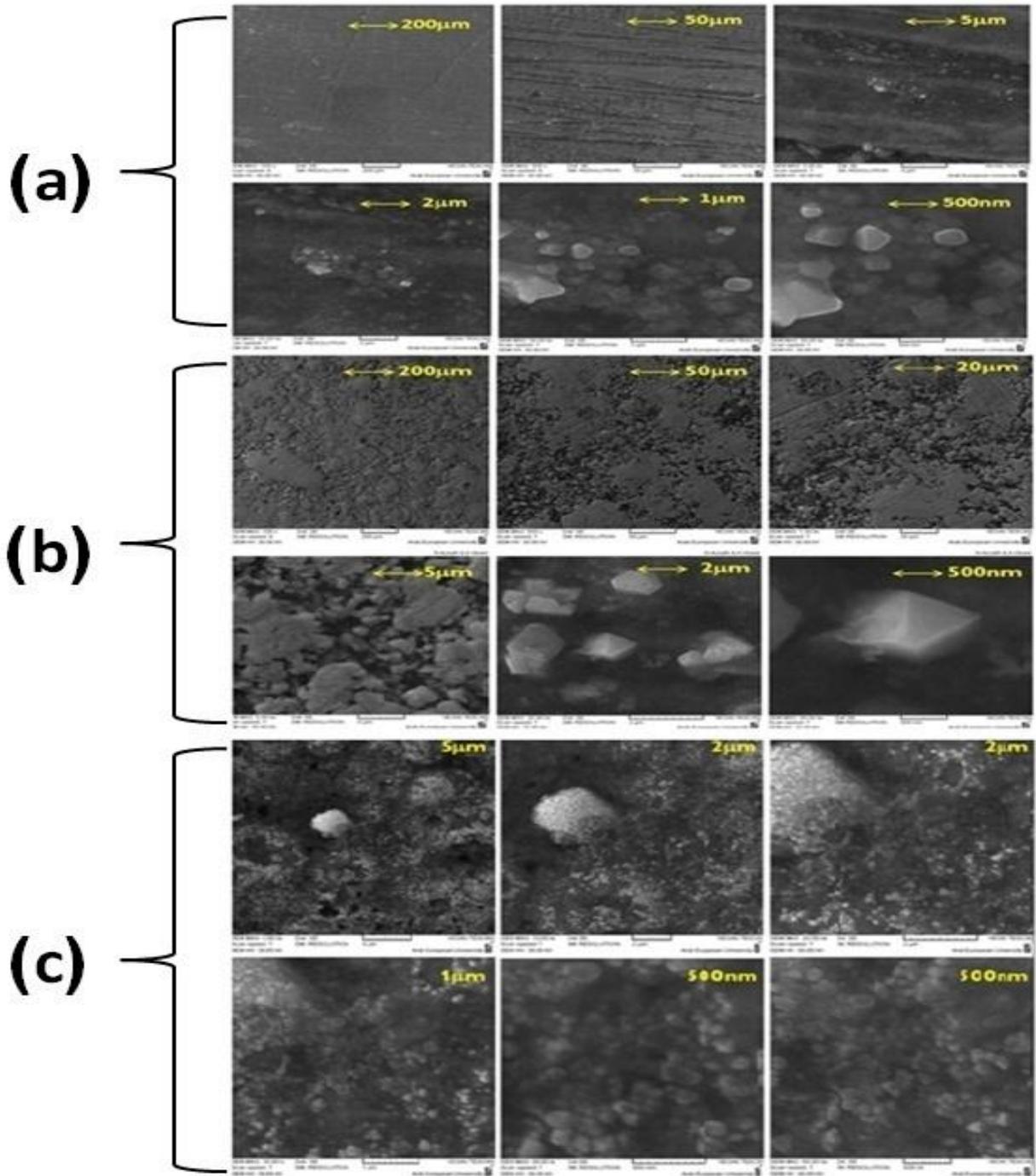
الشكل رقم (66): المقطع العرضي لطبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية (a) وطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) (b) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L .



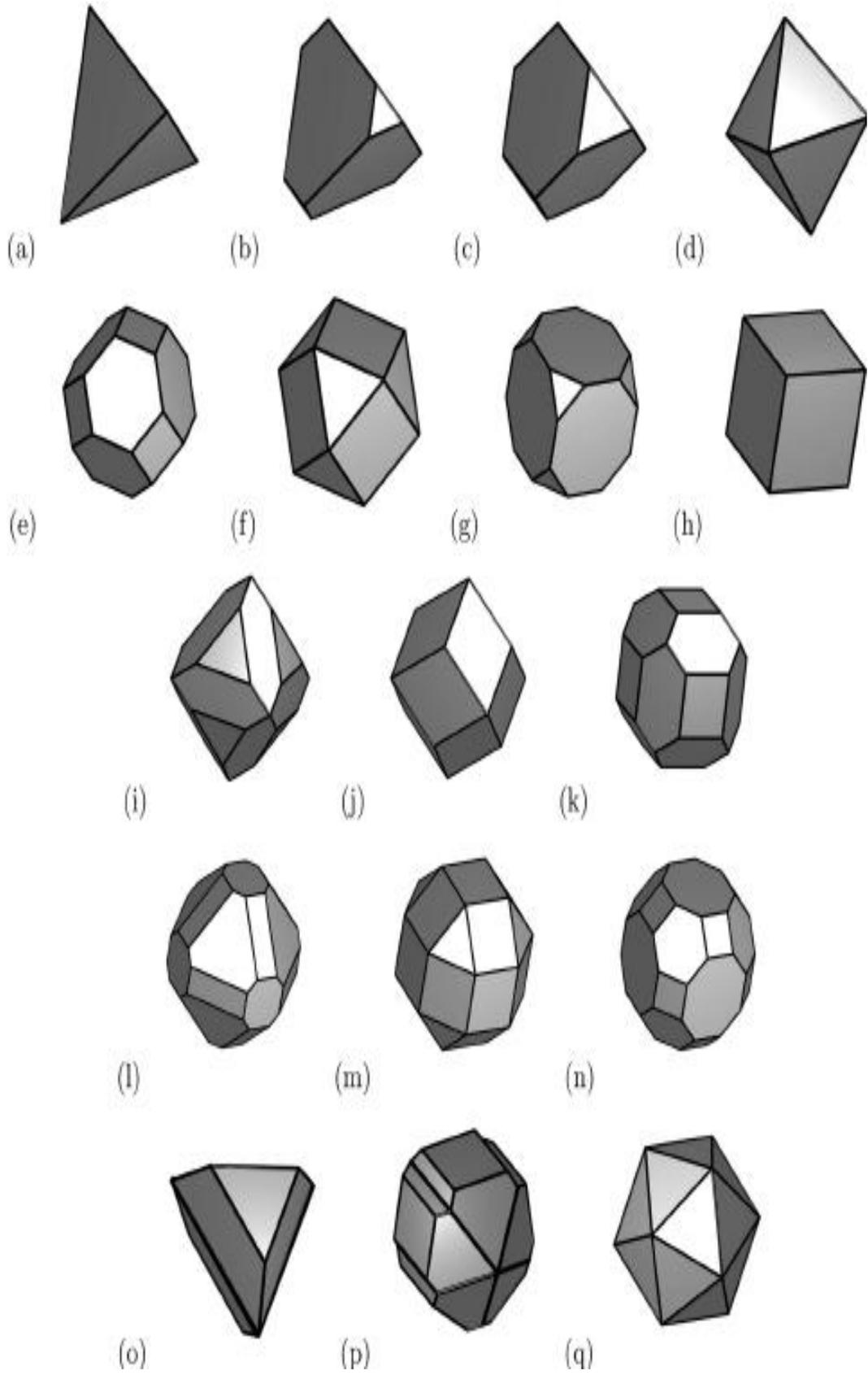
الشكل رقم (67): التحليل العنصري باستخدام تقنية الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX لطبقتي الطلاء الأولى المحضرة من معدن الفضة (a) وطبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO₂-Ag) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L (b) والمعالجة حرارياً عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .

يعطي الشكل رقم (68) صور المجهر الإلكتروني الماسح لسطح طبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة , ولسطح طبقة الطلاء الثانية المحضرة من (TiO₂-Ag) على شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L و المعالجة حرارياً عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .
تُظهر دراسة مورفولوجيا سطح الطلاءات النانوية المحضرة من الفضة المعدنية من أجل طبقة الطلاء الأولى باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM وجود عناقيد الفضة (silver cluster) متعددة الأضلاع (polygonal) من أجل الأبعاد (2μ,1μ,500nm) . يظهر في الشكل رقم (68-a,b) حبيبات الفضة ثمانية الوجوه (Octahedral) [143-144]، وهي واحدة من الأشكال السبعة عشر المعروفة لحبيبات الفضة النانوية

أنظر الشكل رقم (69-d) للمقارنة . من أجل سطح طبقة الطلاء الثانية المكونة من الجملة (TiO_2-Ag)، تظهر بنية حبيبية دقيقة من أجل الأبعاد ($2\mu, 1\mu, 500nm$) . انظر الشكل رقم (68-c) .



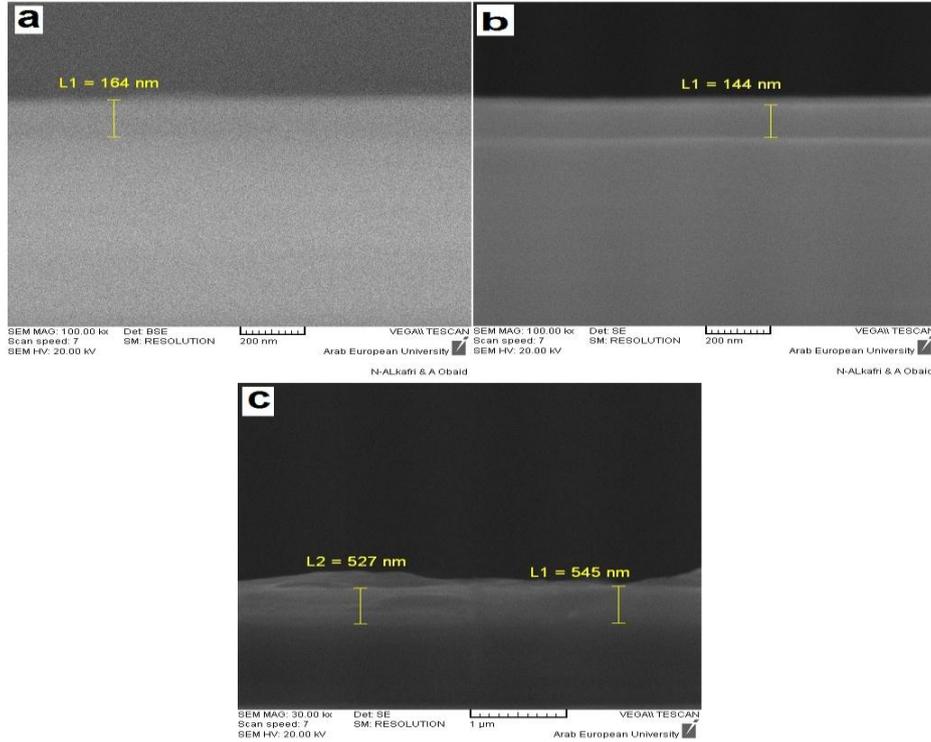
الشكل رقم (68) صور المجهر الالكتروني الماسح لسطح طبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجتين (a) $400^{\circ}C$ و (b) $600^{\circ}C$ ، ولسطح طبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة (TiO_2-Ag) على شرائح الفولاذ السبائكي (c) و المعالجة حرارياً عند الدرجة $600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة .



الشكل رقم (69): الأشكال السبعة عشر لجسيمات الفضة النانوية .

III-8-3-نتائج توصيف الأغشية الرقيقة المحضرة من عناصر و أكاسيد سبيكة الديورالومين بوجود غاز الأرغون (Ar) وبوجود غاز الأوكسجين (O₂) على الترتيب :

يعطي الشكل رقم (70) المقطع العرضي (cross section) للأغشية الرقيقة المحضرة بوجود غاز الأرغون و إستطاعة 75W (a) وبوجود غاز الأوكسجين والاستطاعتين 75W (b) و 100W (c) على شرائح سيليكونية Si(100) باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح .



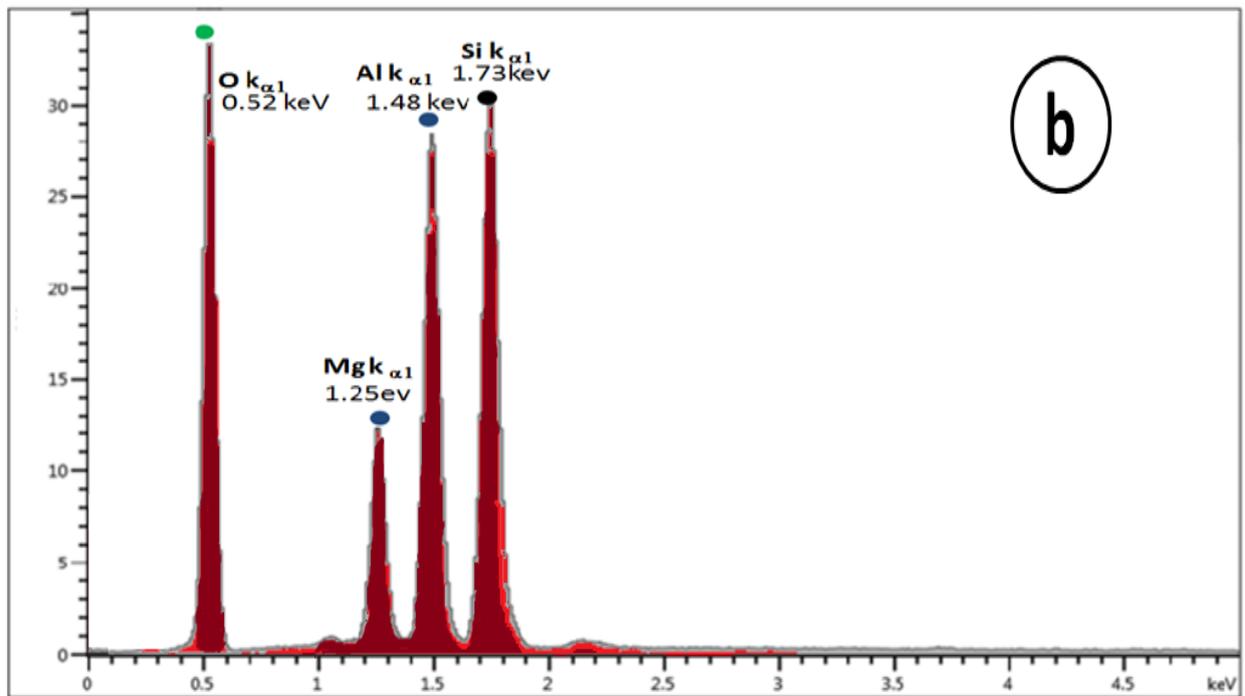
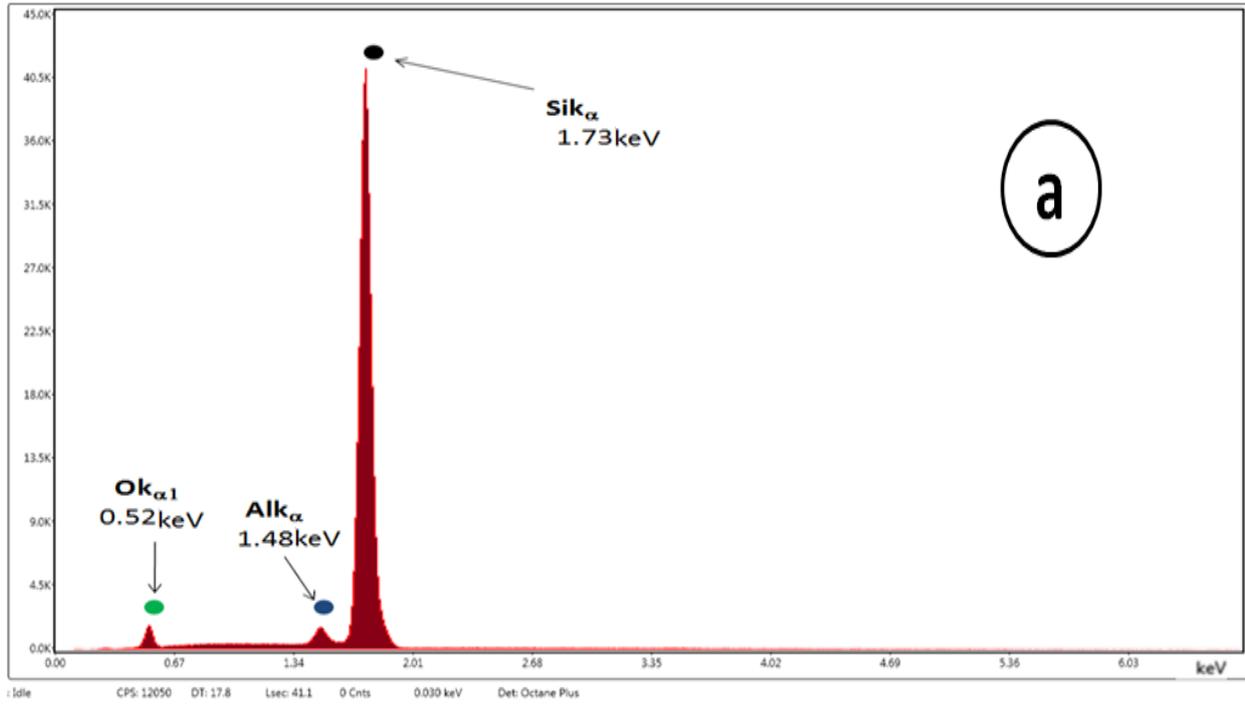
الشكل رقم (70): المقطع العرضي للأغشية الرقيقة المحضرة بوجود غاز الأرغون استطاعة 75W (a) وبوجود غاز الأوكسجين و الاستطاعتين 75W (b) و 100W (c) على شرائح سيليكونية Si(100) .

تظهر في الشكل رقم (70) سماكة وسطية للغشاء المحضر باستخدام غاز الأرغون مقدارها (164nm) عند استطاعة (75w) , أي بسرعة توضع (16.4nm/min) , في حين تكون سماكة الأغشية الرقيقة المحضرة بإستخدام غاز الأوكسجين هي (144nm) من أجل استطاعة (75w) أي بسرعة توضع (7.2nm/min), وسماكة وسطية مقدارها (536nm) من أجل استطاعة (100w), أي بسرعة توضع (26.8nm/min) .

ويبين الشكل رقم (71) التحليل العنصري لسطح الغشاء الرقيق المحضر بوجود غاز الأوكسجين (O₂) وباستطاعة 100W على الشرائح السيليكونية Si(100) .

يُظهر الشكل رقم (71) وجود عنصر السيليكون (التابع لركيزة السيليكون) عند القيمة 1.73 keV المقابل للإنتقال $K\alpha_1$, في حين تشير القمم 1.48keV و 0.525 keV إلى الإنتقالين $K\alpha_1$ للعائدين لعنصري الألومنيوم والأوكسجين على الترتيب . يظهر عنصر المغنزيوم من أجل الانتقال $K\alpha_1$ عند القيمة 1.25keV الشكل (71-b) .

يتبين من التحليل العنصري لسطح الغشاء الرقيق المحضر بوجود غاز الأوكسجين (O_2) وبإستطاعة 100W وجود منطقتين متباينتين في التركيب الكيميائي العنصري، تحتوي الأولى على أكسيد الألمنيوم، وتحتوي الثانية على مزيج من الأكاسيد المختلطة ($MgO, Al_2O_3, MgAl_2O_4$).



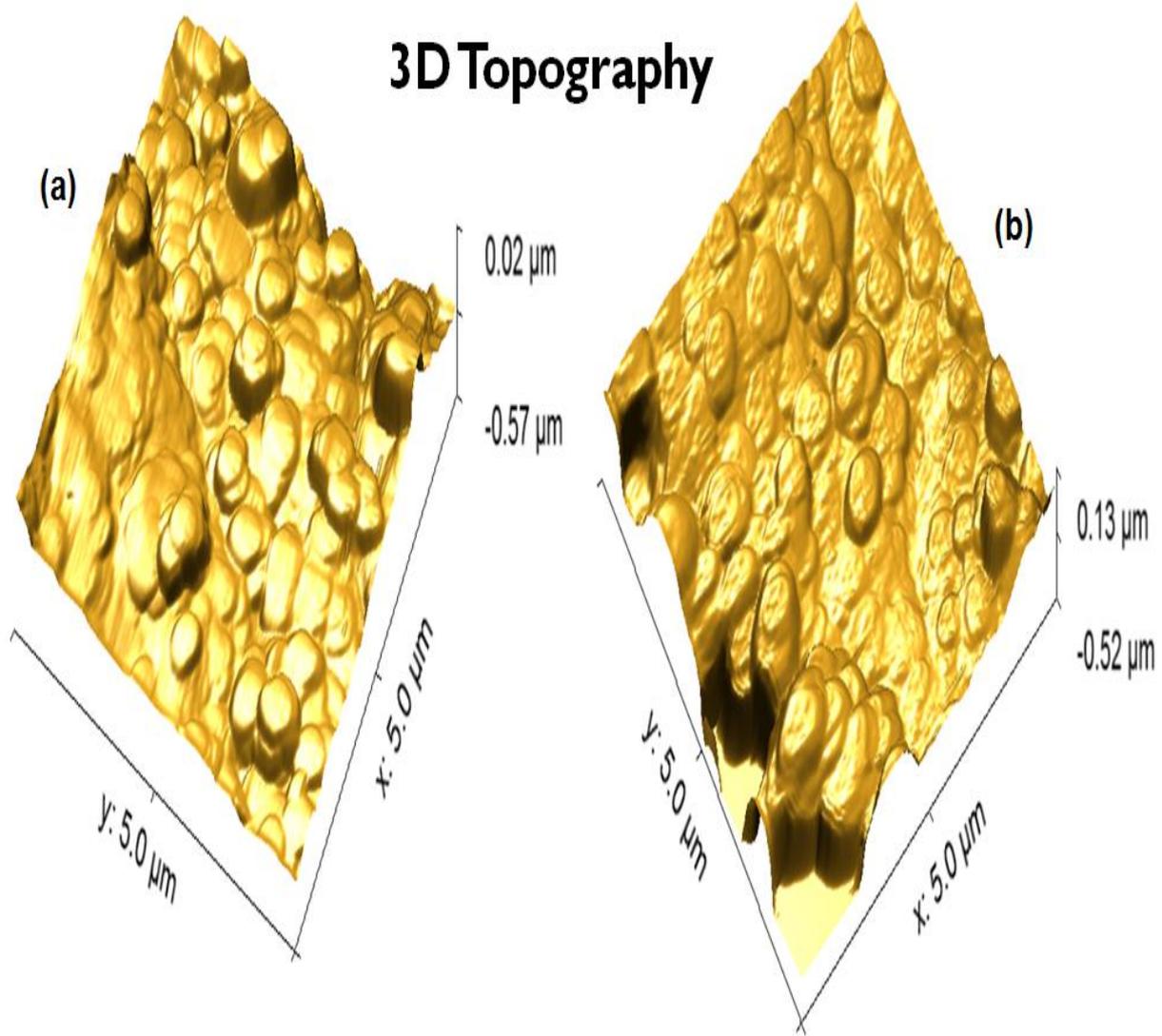
الشكل رقم (71): التحليل العنصري باستخدام تقنية الأشعة السينية المشتتة للطاقات EDX لسطح الغشاء الرقيق المحضر بوجود غاز الأوكسجين (O_2) و بإستطاعة 100W على الشرائح السيليكونية Si(100) لمنطقتين مختلفتين من السطح .

III-9- نتائج توصيف الأغشية الرقيقة و الطلاءات النانوية المحضرة باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) .

III-9-1- نتائج توصيف طبقة الطلاء المحضرة من الفضة المعدنية على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L :

يبين الشكل رقم (72) صورة مجهر القوة الذرية (AFM) لطبقة طلاء الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجتين 400°C و

600°C لمدة ساعة واحدة على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L.



الشكل رقم (72): صورة مجهر القوة الذرية AFM لطبقة طلاء الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجتين 400°C و

600°C على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L.

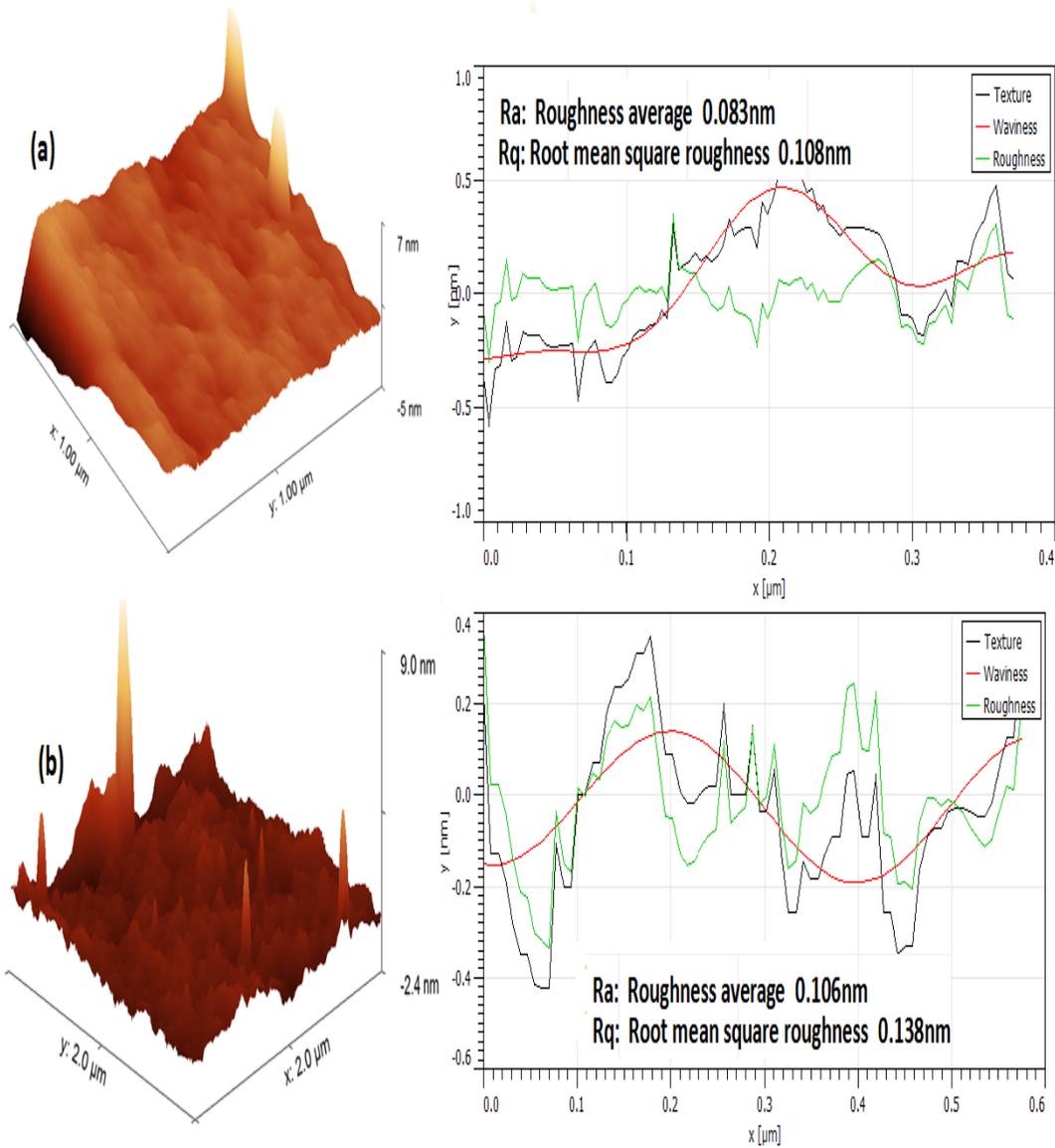
تُظهر الصورة ثلاثية الأبعاد 3D لمجهر القوة الذرية بأبعاد $(5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m})$ لطبقة طلاء الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجتين 400°C و 600°C على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L الطبيعة كروية الشكل لحبيبات الفضة النانوية، يُلاحظ من

الصورة السطحية ثلاثية الأبعاد أن الحبيبات ليست موزعة بشكل موحد على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L. يمكن ملاحظة أن حبيبات الفضة النانوية تتكتل (agglomerate) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L أثناء عملية نمو

عناقيد الفضة المعدنية.

III-9-2- نتائج توصيف الأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بوجود غاز الأكسجين و الاستطاعتين (75W) و (100W) على شرائح سيليكونية Si(100) :

يبين الشكل رقم (73) مورفولوجيا وخشونة السطح باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين بوجود غاز الأكسجين والاستطاعتين (75W) و (100W) على شرائح سيليكونية Si[100].



الشكل رقم (73): صورة ثلاثية الأبعاد 3D باستعمال مجهر القوة الذرية للأغشية الرقيقة المحضرة بوجود غاز

الأكسجين (a): على شرائح سيليكونية باستطاعة 75W

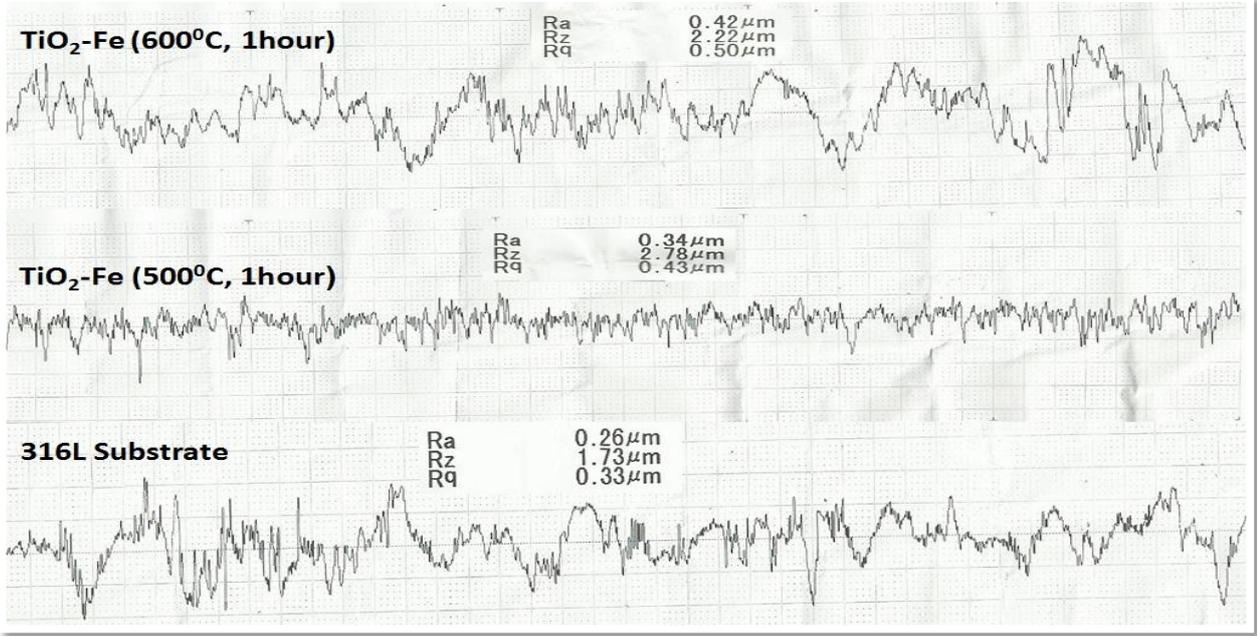
(b) : على شرائح سيليكونية باستطاعة 100W.

تُظهر دراسة مورفولوجيا السطح للأغشية الرقيقة المحضرة لأكاسيد عناصر سبيكة الديورالومين باستخدام غاز الأكسجين سطح أكثر خشونة من أجل استطاعة 100W على الشرائح السيليكونية .

III-10- نتائج توصيف خشونة سطوح الأغشية الرقيقة والطلاءات المحضرة .

III-10-1- نتائج توصيف خشونة سطوح الأغشية الرقيقة المحضرة للجملة (TiO₂-Fe).

يبين الشكل رقم (74) و الجدول رقم (43) نتائج قياس الخشونة لأغشية الجملة (TiO₂-Fe) المحضرة عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة واحدة بالمقارنة مع خشونة ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L .



الشكل رقم (74): مخطط مقياس خشونة أغشية الجملة (TiO₂-Fe) المحضرة عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة واحدة بالمقارنة مع ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L .

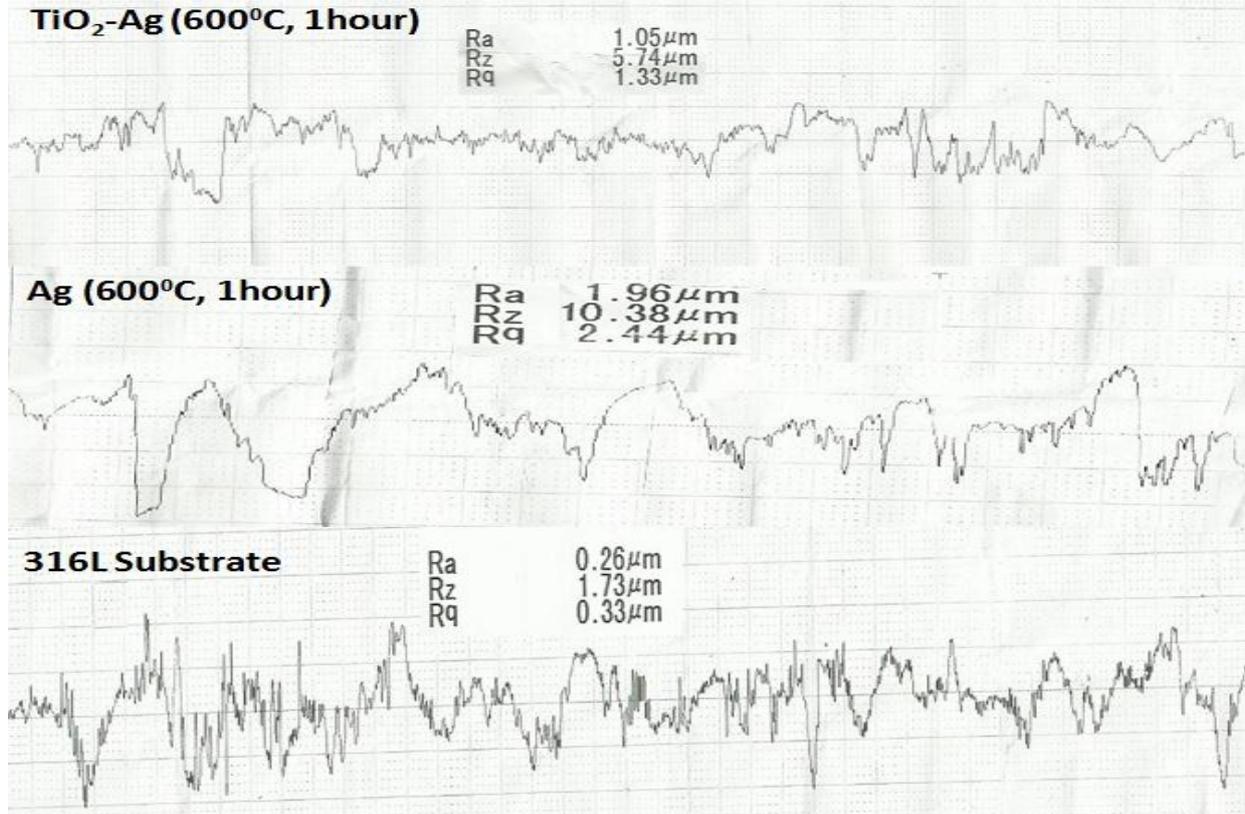
الجدول رقم (43): نتائج قياس خشونة أغشية الجملة (TiO₂-Fe) المحضرة، بالمقارنة مع ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجتين 500°C و 600°C لمدة ساعة واحدة .

| الخشونة R _q (μm) | الخشونة R _a (μm) | العينة |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0.33 | 0.26 | ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L |
| 0.43 | 0.34 | الغشاء الرقيق عند الدرجة 500°C |
| 0.50 | 0.42 | الغشاء الرقيق عند الدرجة 600°C |

نُظهر نتائج قياس خشونة أغشية الجملة (TiO₂-Fe) في الجدول (43) معدل خشونة يقع في المجال (260-420nm) ، كما تقع قيم الجذر التربيعي لمربع القيم الوسطية للخشونة الممثلة بالمقدار R_q في المجال (330-500nm) . أي، تزداد الخشونة الوسطية عند زيادة درجة حرارة المعالجة للغشاء الرقيق المحضر، بالمقارنة مع ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L .

III-10-2- نتائج توصيف خشونة سطوح طبقة طلاء الفضة المعدنية وطلاء الجملة (TiO₂-Ag).

يبين الشكل رقم (75) والجدول رقم(44) نتائج قياس خشونة طلاء الفضة المعدنية وطلاء الجملة (TiO_2-Ag) المحضرين عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة بالمقارنة مع ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L .



الشكل رقم (75): مخطط خشونة طلاء الفضة المعدنية وطلاء الجملة (TiO_2-Ag) المحضرين عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة، بالمقارنة مع ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L .

الجدول رقم (44) نتائج قياس خشونة طلاءات الفضة المعدنية وطلاء الجملة (TiO_2-Ag) المحضرين عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة، بالمقارنة مع ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L .

| الخشونة R_q (μm) | الخشونة R_a (μm) | العينة |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 0.33 | 0.26 | ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L |
| 2.44 | 1.96 | طلاء الفضة المعدنية عند الدرجة $600^\circ C$ |
| 1.33 | 1.05 | طلاء الجملة (TiO_2-Ag) عند الدرجة $600^\circ C$ |

تُظهر نتائج قياس خشونة طلاء الفضة المعدنية وطلاء الجملة (TiO_2-Ag) المحضرين عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة معدل خشونة يقع في المجال (260–1960nm) , كما تقع قيم الجذر التربيعي لمربع القيم الوسطية للخشونة الممثلة بالمقدار R_q في المجال (330–2440nm) . تزداد الخشونة الوسطية بشكل ملحوظ من أجل طبقة الفضة المعدنية المحضرة عند الدرجة $600^\circ C$ (بمقدار 7.5 أضعاف) بالمقارنة مع الخشونة الوسطية لركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L .

III-10-3- نتائج توصيف خشونة سطوح الأغشية الرقيقة المحضرة من عناصر وأكاسيد سبيكة الديورالومين .

يلخص الجدول رقم (45) نتائج قياس خشونة أغشية عناصر وأكاسيد سبيكة الديورالومين المحضرة وفق التجارب (1) و(2) و(3) على الترتيب بالمقارنة مع ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L .

الجدول رقم (45): نتائج قياس خشونة أغشية عناصر وأكاسيد سبيكة الديورالومين المحضرة وفق التجارب (1) و(2) و(3) على الترتيب بالمقارنة مع ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L .

| الخشونة R_q (μm) | الخشونة R_a (μm) | العينة |
|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 0.03 | 0.02 | ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L |
| 0.12 | 0.09 | الغشاء الرقيق في التجربة رقم (1) |
| 0.1 | 0.08 | الغشاء الرقيق في التجربة رقم (2) |
| 0.14 | 0.1 | الغشاء الرقيق في التجربة رقم (3) |

تُظهر نتائج قياس خشونة أغشية عناصر وأكاسيد سبيكة الديورالومين المحضرة في الجدول (45) معدل خشونة يقع في المجال (80-100nm) , حيث تزداد الخشونة الوسطية زيادة طفيفة عند زيادة الاستطاعة بالمقارنة مع خشونة سطح ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L , كما تقع قيم الجذر التربيعي لمربع القيم الوسطية للخشونة الممثلة بالمقدار R_q تقع في المجال (100-140nm) .

الفصل الرابع - الاستنتاجات والتوصيات

(Conclusions and Recommendations)

IV-1-1- الاستنتاجات والتوصيات.

IV-1-1-1- الاستنتاجات.

في هذا العمل تم توضع أغشية نانوية رقيقة من أكاسيد الجملة (TiO₂-Fe) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L انطلاقاً من المحلول المائي لكلوريد التيتانيوم الثلاثي [Ti(H₂O)₆]Cl₃، ومادة ايبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy Steel Resin)، بوجود حمض الفورميك كمثبت أثناء عملية الاصطناع، من الدراسة السابقة يمكن أن نخلص إلى النتائج التالية :

1- بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة وجود الأكاسيد -TiO₂(Fe)-Fe₂O₃ من أجل الأغشية المعالجة حرارياً عند الدرجة 500°C لمدة ساعة واحدة.

2- بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة وجود الأكاسيد -TiO₂(Fe)-Fe₂Ti₃O₉ من أجل الأغشية المعالجة حرارياً عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .

3- تؤكد دراسة الأغشية الرقيقة باستخدام مطيافية رامان وجود المركبات السابقة بالإضافة إلى وجود استبدال جزئي لأيونات الحديد الثلاثي Fe³⁺ في الشبكة البلورية للأنتاز بدءاً من الدرجة 500°C .

4- بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية أن الأغشية الرقيقة المحضرة من أكاسيد التيتانيوم تظهر أبعاد حبيبات واقعة في المجال (51.7-113.05nm) .

5- بينت الدراسة المجهرية تشكل أغشية رقيقة سماكتها من مرتبة (1μ) .

6- أظهرت دراسة خشونة سطوح الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة (TiO₂-Fe) أنها ضمن المجال (260-420nm) وأن الخشونة تزداد بشكل طفيف مع زيادة درجة حرارة المعالجة لهذه الأغشية الرقيقة.

IV-1-2- التوصيات .

يُنصح بإجراء طلاء أكسيد التيتانيوم TiO₂ على سطوح المعادن الحديدية المعرضة للتآكل أو الاهتراء لأهمية مادة التيتانيا في التخفيف من مادة الصدأ، وزيادة مقاومة السطوح المعدنية لعوامل التآكل. يمكن التغلب على الكمية الفائضة من مادة أكسيد الحديد الثلاثي التي تظهر في طبقة الطلاء الأولى التي لا يحدث فيها استبدال كلي مع أيونات التيتانيوم الرباعية لطور الأنتاز بإجراء طلاءات متعددة من المحلول الغرواني الخاص بمادة أكسيد التيتانيوم على سطح طبقة الطلاء التي تظهر فيها مادة أكسيد الحديد الثلاثي مع المعالجة الحرارية لدرجات حرارة تتراوح بين (500°C إلى 600°C).

IV-2- الاستنتاجات والتوصيات.

IV-2-1- الاستنتاجات.

جرى توضع طلاءات نانوية من الفضة المعدنية وطلاءات مركبة من الجملة ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) على سطح الفولاذ السباتكي S.S316L باستخدام التفكك الحراري لمعد سترات الفضة النشادرية عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة . تم تحضير معد سترات الفضة النشادرية من المحلول المائي لنترات الفضة بوجود حمض الليمون كمثبت و الأمونيا الجافة كعامل معد أثناء عملية الاصطناع . تم تحضير مادة أكسيد التيتانيوم انطلاقاً من المحلول المائي لكلوريد التيتانيوم الرباعي TiCl_4 وحمض الليمون كمثبت بطريقة Sol-Gel . من الدراسة السابقة يمكن صياغة النتائج التالية :

1- بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية وجود الفضة المعدنية من أجل طبقة الطلاء الأولى والمعالجة حرارياً عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة.

2- بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية لطبقة الطلاء الثانية المعالجة حرارياً عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة وجود جسيمات الفضة الموزعة عشوائياً بين جسيمات أكسيد التيتانيوم (طور الأناز).

3- تؤكد دراسة طبقة الطلاء الأولى والثانية باستخدام مطيافية رامان وجود المركبات السابقة بالإضافة إلى وجود مادة أكسيد الغرافين (GO) في طبقة الطلاء الأولى المحضرة من الفضة المعدنية عند الدرجتين 400°C و 600°C لمدة ساعة واحدة . بالإضافة إلى وجود الشكل المرجح لمادة أكسيد الغرافين (rGO) في طبقة الطلاء الثانية المحضرة من الجملة ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة .

5- بينت الدراسة المجهرية لطبقة الطلاء الأولى سماكة من مرتبة (8.6μ) وسماكة (11.65μ) لطبقة الطلاء الكلية المحضرة من الجملة ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) .

6- أظهرت دراسة خشونة الطلاءات المحضرة من الفضة المعدنية وطلاءات الجملة ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) أنها تقع ضمن المجال ($260\text{-}1960\text{nm}$) وأن الخشونة تزداد بشكل ملحوظ إلى القيمة (1.96μ) من أجل طبقة طلاء الفضة المعدنية .

IV-2-2- التوصيات.

ينصح بدراسة الأغشية الرقيقة المحضرة بهذه الطريقة على المنظومات والتجهيزات الطبية التي تعتمد على الفولاذ المقاوم للصدأ ودراسة مقاومتها للأوساط الجرثومية .

IV-3- الإستنتاجات والتوصيات.

IV-3-1- الإستنتاجات.

جرى توضع أغشية رقيقة من عناصر سبيكة الديورألومين وأكاسيدها على شرائح من الفولاذ السباتكي طراز S.S316L وشرائح سيليكونية ($\text{Si}(100)$) باستخدام غاز الأرغون بإستطاعة عاملة مقدارها (75W) تجربة رقم (1) وباستخدام غاز الأكسجين بإستطاعتين مختلفتين (75W) و (100W) التجريبتين رقم (2) و (3) على الترتيب دون تسخين الركائز أثناء عملية التوضع , من الدراسة السابقة , يمكن أن نخلص إلى الاستنتاجات التالية:

1- بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام غاز الأرجون فقط لإقتلاع عناصر السبيكة , وجود المركبات Al_2Mg و $Al_{3.16}Mg_{1.84}$ و عنصر المغنزيوم Mg والمركب $Al^{II}O$ (أحادي أكسيد الألمنيوم) .

2- بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام غاز الأكسجين لإنتاج الأكاسيد الموافقة , وجود المركبات $MgAl_2O_4$ و MgO و $Mg(OH)_2$ و $Bohmite-Al_2O_3$ و $\delta-Al_2O_3$.

3- بينت الدراسة المجهرية تشكل أغشية رقيقة سماكتها من مرتبة (100-500nm) .

4- بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية أن الأغشية الرقيقة لعناصر سبيكة الديورالومين وأكاسيدها تظهر أبعاد حبيبات من مستوى (50-120nm) , إن أبعادها تزداد مع زيادة الاستطاعة .

5- أظهرت دراسة خشونة الأغشية الرقيقة لعناصر سبيكة الديورالومين وأكاسيدها أنها تقع ضمن المجال (80-100nm) وأن الخشونة تزداد بشكل طفيف مع زيادة الإستطاعة .

IV-3-2- التوصيات .

يُنصح بدراسة توضع الأغشية الرقيقة السابقة بوجود الحرارة لما لها من تأثير كبير على الإلتصاقية و تغير مجال تبلور المركبات السابقة.

المراجع

- [1]-Fotovvati, Behzad; Namdari, Navid; Dehghanghadikolaei, Amir (2019). On Coating Techniques for Surface Protection: A Review. Journal of Manufacturing and Materials Processing, 3(1), 28. [doi:10.3390/jmmp3010028](https://doi.org/10.3390/jmmp3010028)
- [2]-Thomas Hubert , Jack Schwarz ,Bernd Oertel, Sol-gel alumina coatings on stainless steel for wear protection, J Sol-Gel Sci Techn (2006) 38:179-184, DOI: [10.1007/s10971-006-6470-7](https://doi.org/10.1007/s10971-006-6470-7)
- [3] - تكنولوجيا المعادن -أ.ماليشيف , ج .نيكولايف , ي . شوفالوف - ترجمة د.أنور الطويل - دار مير للطباعة والنشر - موسكو 1973 .
- [4]- علم المعادن والمعاملة الحرارية للمعادن-يوري لاخنين- دار مير للطباعة والنشر - موسكو 1985 .
- [5]- المنجد في الكيمياء : شرح وتفسير التعابير والمصطلحات الكيميائية-أ.بوسيف , أ.يفيموف- دار مير للطباعة والنشر - موسكو 1985 .
- [6]- R.Robin ,F.Miserque V.Spagnol , Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid , Journal of Nuclear Materials , Volume 375, Issue 1, 30 March 2008, Pages 65-71, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.10.016>
- [7]-MASSIMO GUGLIELMI, Sol-Gel Coatings on Metals, Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 443-449 (1997). <https://doi.org/10.1007/BF02436880>
- [8]- الكيمياء الفيزيائية - ف.كريبف - الجزء الثاني- دار مير للطباعة والنشر - موسكو 1985 .
- [9]- Hanaor, D. A. H.; Chironi, I.; Karatchevseva, I.; Triani, G.; Sorrell, C. C. (2012). "Single and Mixed Phase TiO₂ Powders Prepared by Excess Hydrolysis of Titanium Alkoxide". Advances in Applied Ceramics. 111 (3): 149- 158. [arXiv:1410.8255](https://arxiv.org/abs/1410.8255). [doi:10.1179/1743676111Y.0000000059](https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000059)
- [10]-PEDRO DE LIMA NETO, MOHAMED ATIK, LUIS A. AVACA, AND MICHEL A. AEGERTER , Sol-Gel ZrO₂ Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel, Journal of Sol-Gel Science and Technology 1:177-184 (1994). DOI: [10.1007/BF00490247](https://doi.org/10.1007/BF00490247)
- [11]-M. ATIK, S. H. MESSADDEQ, F. P. LUNA, M. A. AEGERTER , Zirconia sol-gel coatings deposited on 304 and 316L stainless steel for chemical protection in acid media , JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS , 15 (1996) , 2051-2054. <https://doi.org/10.1007/BF00278619>
- [12]-M. ATIK , P. DE LIMA NETO, L. A. AVACA, M. A. AEGERTER, J. ZARZYCKI, Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO₂ coatings, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS 13 (1994) 1081-1085 .DOI: [10.1007/BF00633520](https://doi.org/10.1007/BF00633520)

- [13]–J. Masalski, J. Gluszek , J. Zabrzski , K. Nitsch , P. Gluszek, Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol–gel method , Thin Solid Films ,349 (1999) 186–190 . [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00230-8)
- [14]– Thomas Hübert; Jack Schwarz; Bernd Oertel (2006). Sol-gel alumina coatings on stainless steel for wear protection. , 38(2), 179–184. [doi:10.1007/s10971-006-6470-7](https://doi.org/10.1007/s10971-006-6470-7)
- [15]–A. Marsal, F. Ansart , V. Turq , J.P. Bonino , J.M. Sobrino , Y.M. Chen , J. Garcia , Mechanical properties and tribological behavior of a silica or/and alumina coating prepared by sol–gel route on stainless steel, (2013) Surface and Coatings Technology, vol. 237. pp. 234–240. ISSN 0257–8972, SCT–18621:No Of PAGES7, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.037>
- [16]–M. ATIK, J. ZARZYCKI ,Protective TiO₂–SiO₂ coatings on stainless steel sheets prepared by dip–coating, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, 13 (1994) 1301–1304 .
DOI: [10.1007/BF00270967](https://doi.org/10.1007/BF00270967)
- [17]–G.X. Shen; Y.C. Chen; C.J. Lin (2005). Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol–gel method. Thin Solid Films, 489(1–2), 130–136. [doi:10.1016/j.tsf.2005.05.016](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.05.016)
- [18]–Greenwood. Norman N, Earnshaw. Alan, 1984– Chemistry of the Elements. Oxford, Pergamon Press, pp. 1117–19. ISBN 978–0–08–022057–4.
- [19]–Kais. E, Atef A.; Stefano. L, Latifa .B, Elio .G., Mohamed. K, 2012 Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles and films and their performance for photocurrent response under UV illumination, Journal of Alloys and Compounds, 541(none), 421–427. [doi:10.1016/j.jallcom.2012.07.010](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.010)
- [20]–Sanyuan.Z, Wenhan.L,Shiqiang.W, Chongzheng.F, Yuzhi.L, 2007 Local Structure around Iron Ions in Anatase TiO₂,AIP Conference Proceedings,882, 253–255.
<https://doi.org/10.1063/1.2644492>
- [21]–Rojviroon. T, Laobuthee. A, Sirivithayapakorn. S, 2012 Photocatalytic Activity of Toluene under UV–LED Light with TiO₂ Thin Films. International Journal of Photoenergy, Volume 2012, Article ID 898464, 1–8 . [doi:10.1155/2012/898464](https://doi.org/10.1155/2012/898464)
- [22]–Ambrus.Z, Balazs.N, Alapi.T, Wittmann.G, Sipos.P, Dombi.A,Mogyorosi.K, 2008 Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)–doped TiO₂ prepared from TiCl₃ , Applied Catalysis B: Environmental 81 , 27–37. [doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.041](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.041)

- [23]–Perelshtein, Ilana; Applerot, Guy; Perkas, Nina; Guibert, Geoffrey; Mikhailov, Serguei; Gedanken, Aharon (2008). Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity. , 19(24), 245705–0. [doi:10.1088/0957-4484/19/24/245705](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/24/245705)
- [24]–Irzh, Alexander; Perkas, Nina; Gedanken, Aharon (2007). Microwave–Assisted Coating of PMMA Beads by Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 23(19), 9891– 897. [doi:10.1021/la701385m](https://doi.org/10.1021/la701385m)
- [25]–Gong, Ping; Li, Huimin; He, Xiaoxiao; Wang, Kemin; Hu, Jianbing; Tan, Weihong; Zhang, Shouchun; Yang, Xiaohai (2007). Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄@Ag nanoparticles. , 18(28), 285604–0. [doi:10.1088/0957-4484/18/28/285604](https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/28/285604)
- [26]–Maria Soloviev; Aharon Gedanken (2011). Coating a stainless steel plate with silver nanoparticles by the sonochemical method. , 18(1), 356–362. [doi:10.1016/j.ultsonch.2010.06.015](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.06.015)
- [27]–M. Guzman, J. Dille, and S. Godet, “Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram–positive and gram–negative bacteria,” *Nanomedicine*, vol. 8, pp. 37–45, 2012.
- [28]–Z. J. Jiang, C. Y. Liu, and L. W. Sun, “Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 5, pp. 1730–1735, 2005
- [29]–Venkata Krishna Rao R., Venkata Abhinav K., Karthik P. S. and Surya Prakash Singh ,Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics, <https://doi.org/10.1039/C5RA12013F>
- [30]–H. Xu and K. S. Suslick, “Water–soluble fluorescent silver nanoclusters,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 10, pp. 1078–1082,2010
- [31]–P. Asanithi, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan , Growth of Silver Nanoparticles by DC Magnetron Sputtering , *Journal of Nanomaterials* , Volume 2012, Article ID 963609, 8 pages , [doi:10.1155/2012/963609](https://doi.org/10.1155/2012/963609)
- [32]–F. Hajakbari and M. Ensandoust , Study of Thermal Annealing Effect on the Properties of Silver Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering , *ACTA PHYSICA POLONICA A*, Vol. 129 (2016)
- [33]–N. Maréchal; E. Quesnel; Y. Pauleau (1994). Silver thin films deposited by magnetron sputtering. , 241(1–2), 34–38. [doi:10.1016/0040-6090\(94\)90391-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90391-3)
- [34]–Mohammed A. Zakria , A.A. Menazea , Ayman M. Mostafa , Emad A. Al–Ashkar , Ultra–thin silver nanoparticles film prepared via pulsed laser deposition: synthesis, characterization, and its catalytic activity on reduction of 4–nitrophenol , *Surfaces and Interfaces* , <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100438>
- [35]–CodrinTugui ,Cristian Ursu ,Mirela–Fernanda Zaltariov Magdalena Aflori –Matej Mičušík Mária Omastová MariaCazacu , Silver thin films generated by Pulsed Laser Deposition on plasma–treated surface of silicones to get dielectric elastomer transducers , *Surface and Coatings Technology* , Volume 358, 25 January 2019, Pages 282–292 , doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.009

- [36]–T. Tsuji, D. H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi and M. Tsuji, “Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions,” Applied Surface Science, vol. 254, no. 16, pp. 5224–5230, 2008
- [37]–D. Long, G. Wu, and S. Chen, “Preparation of oligochitosa stabilized silver nanoparticles by gamma irradiation,” Radiation Physics and Chemistry, vol. 76, no. 7, pp. 1126–1131, 2007
- [38]–K. A. Bogle, S. D. Dhole, and V. N. Bhoraskar, “Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation” Nanotechnology, vol. 17, no. 13, article no. 021, pp. 3204–3208 ,2006
- [39]–Ly Pham Thi , Tuan Nguyen Van, Ha Pham Thi , Nam Vu Hong , Nam Truong Thi , Tuan Anh Nguyen , Giang Pham Thi Thu , PARTICULATE SILVER COATING ON 316L STAINLESS STEEL FOR BIOMEDICAL IMPLANTS , Vietnam Journal of Science and Technology 56 (3B) (2018) 71–78
- [40] Z. Tang, S. Liu, S. Dong, E. Wang, Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles on functional carbon surfaces, J. Electroanal. Chem., 502, (2001) 146–151
- [41] M. Mazur, Electrochemically prepared silver nanoflakes and nanowires, Electrochem. Commun., 6, (2004) 400–403.
- [42]–Ulrich Nickel , Amelie zu Castell , Karin Pöppel , and Siegfried Schneider , A Silver Colloid Produced by Reduction with Hydrazine as Support for Highly Sensitive Surface–Enhanced Raman Spectroscopy , Langmuir 2000, 16, 23, 9087–9091, <https://doi.org/10.1021/la000536y>
- [43]–YaqiongQin,XiaohuiJi,JingJing,HongLiu,HongliWu,WenshengYang , Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction, Volume 372, Issues 1–3, 3 December 2010, Pages 172–176 , <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.013>
- [44]–P.C. Lee, D. Meisel, Adsorption and surface–enhanced Raman of dyes on silver and gold sols, J. Phys. Chem. 86 (1982) 3391–3395.
- [45]–P.V. Kamat, M. Flumiani, G.V. Hartland, Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3123–3128.
- [46]–Dirk L. Van Hying and Charles F. Zukoski , Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver Particles , Langmuir 1998, 14, 24, 7034–7046 , <https://doi.org/10.1021/la980325h>
- [47]–N. Leopold, B. Lendl, A new method for fast preparation of highly surfaceenhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 5723–5727, <https://doi.org/10.1021/jp027460u>

- [48]–M.V. Canamares, J.V. Garcia–Ramos, J.D. Gomez–Varga, C. Domingo, S. Sanchez– Cortes, Comparative study of the morphology, aggregation, adherence to glass, and surface–enhanced Raman scattering activity of silver nanoparticles pre–pared by chemical reduction of Ag⁺ using citrate and hydroxylamine, Langmuir 21, (2005) ,8546–8553
- [49]–Yang, Al., Zhang, Zz., Yang, Y. et al. Synthesis of silver nanoparticles and the optical properties. Optoelectron. Lett. 9, 1–3 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11801-013-2310-5>
- [50]–Anjana Sarkar, Sudhir Kapoor, and Tulsı Mukherjee, Preparation, Characterization, and Surface Modification of Silver Nanoparticles in Formamide , J. Phys. Chem. B 2005, 109, 7698–7704 , <https://sci-hub.tf/10.1021/jp044201r>
- [51]–Kan–Sen Chou, Yueh–Sheng Lai , Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids , Materials Chemistry and Physics, 83, (2004) 82–88
- [52]–P. Raveendran, J. Fu, and S. L. Wallen, “Completely “Green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles,” Journal of the American Chemical Society, vol. 125, no. 46, pp. 13940–13941, 2003
- [53]–K. Mallick, M. J. Witcomb, and M. S. Scurrall, “Polymer stabilized silver nanoparticles: a photochemical synthesis route,” Journal of Materials Science, vol. 39, pp. 4459–4463 ,2004
- [54]–Yoshikawa, M.; Yamada, S.; Koga, N. Phenomenological Interpretation of the Multistep Thermal Decomposition of Silver Carbonate to Form Silver Metal. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 8059– 8070.
- [55]–Fields, E. K.; Meyerson, S. Thermal and Photochemical Decomposition of Silver Carboxylates. J. Org. Chem. 1976, 41, 916– 920
- [56]–Judd, M. D.; Plunkett, B. A.; Pope, M. I. The Thermal Decomposition of Calcium, Sodium, Silver and Copper(II) Acetates. J. Therm. Anal. 1974, 6, 555–563. doi:10.1007/bf01911560
- [57]–Burleva, L. P.; Andreev, V. M.; Boldyrev, V. V. Thermal Decompositions of Silver Carboxylates. J. Therm. Anal. 1988, 33, 735– 739. doi:10.1007/bf02138580
- [58]–Li, Y.; Kim, Y. N.; Lee, E. J.; Cai, W. P.; Cho, S. O. Synthesis of Silver Nanoparticles by Electron Irradiation of Silver Acetate. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 2006, 251, 425–428.
- [59]–H. Gao, L. Liu, Y.–F. Luo, and D.–M. Jia, “In–situ preparation of epoxy/silver nanocomposites by thermal decomposition of silver–imidazole complex,” Materials Letters, vol. 65, no. 23–24, pp. 3529–3532, 2011.

- [60]–Lee, Don Keun; Kang, Young Soo (2004). Synthesis of Silver Nanocrystallites by a New Thermal Decomposition Method and Their Characterization. *ETRI Journal*, 26(3), 252–256. [doi:10.4218/etrij.04.0103.0061](https://doi.org/10.4218/etrij.04.0103.0061)
- [61]–Ryu, Junggho; Choi, Wonyong (2008). Substrate–Specific Photocatalytic Activities of TiO₂ and Multiactivity Test for Water Treatment Application. *Environmental Science & Technology*, 42(1), 294–300. doi:10.1021/es071470x
- [62]–Seok Joo Doh; Cham Kim; Se Geun Lee; Sung Jun Lee; Hoyoung Kim (2008). Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants. , 154(1–3), 118–127. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.118
- [63]–Hsin–Hsu Huang; Dyi–Hwa Tseng; Lain–Chuen Juang (2008). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monochlorobenzene in aqueous phase. , 71(2), 0–405. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.08.037
- [64]–B.S. Necula; I. Apachitei; F.D. Tichelaar; L.E. Fratila–Apachitei; J. Duszczyk (2011). An electron microscopical study on the growth of TiO₂–Ag antibacterial coatings on Ti6Al7Nb biomedical alloy. , 7(6), 2751–2757. [doi:10.1016/j.actbio.2011.02.037](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.02.037)
- [65]–Hassim, Mohd Hazwan; Idris, Mohd Hasbullah; Yajid, Muhamad Azizi Mat; Samion, Syahrullail (2019). Mechanical and wear behaviour of nanostructure TiO₂–Ag coating on cobalt chromium alloys by air plasma spray and high velocity oxy–fuel. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 2290–2299. [doi:10.1016/j.jmrt.2019.04.003](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.04.003)
- [66]–KIM,K 2008 Effects of sputtering power on mechanical properties of Cr films deposited by magnetron sputtering , *Materials Science and Technology* ,Vol.24,No.7,838–842
- [67]–Barshilia, H. C., and Rajam, K. S. 2008 Growth and characterization of chromium oxide coatings prepared by pulsed–direct current reactive unbalanced magnetron sputtering , *Applied Surface Science*,Vol.255,2925–2931
- [68]–G.I.Yepifanov , Yu.A.Moma , Introduction to Solid State Electronics ,Translated from the Russian by P.S.IVANOV, Mir Publishers , Moscow1984 ,pp 87–88.
- [69]–TSENG,C.F 2012 Dielectric Properties of Sol–Gel Derived MgAl₂O₄ Thin Films, *Applied Mechanics and Materials* ,Vol.151,314–318
- [70]–SUN,C.J,YANG,J.W,CHEN,Q,KHAN, M. A,GEORGE, T1996 Novel symmetry in the growth of gallium nitride on magnesium aluminate substrates , *American Institute of Physics* ,Vol.68,337–339

- [71]–HSU,C.H,LIN,J.S,YANG,H.W 2011 Fabrication and Characterization of $MgAl_2O_4$ Thin Films by Sol–Gel Method, Advanced Materials Research ,Vol.216,514–517
- [72]–DWIBEDI,D 2015 Role of Fuel on Cation Disorder in Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel Prepared by Combustion Synthesis , Journal of the American Ceramic Society, Vol. 98, No. 9,2908–2913
- [73]–BRAGG,W.H 1915 The Structure of the Spinel Group of Crystals, Philosophical Magazine ,Vol. 30, No. 176,303–315
- [74]–NISHIKAWA,S 1915 Structure of Some Crystals of the Spinel Group,Proceedings of the Tokyo Mathematico–Physical Society, Vol.8,199–209
- [75]–LIU,L.G 1978 A NEW HIGH PRESSURE PHASE OF SPINEL , Earth and Planetary Science letters , Vol.41,398–404
- [76]–IRIFUNE,T 1991 A new high pressure form of $MgAl_2O_4$, Nature , Vol.349 ,409–411
- [77]–GUSMANO,G ,MONTESPERELLI,G and TRAVERSA,E 1993 Microstructure and Electrical Properties of $MgAl_2O_4$ Thin Films for Humidity Sensing ,Journal of the American Ceramic Society ,Vol.76,
- [78]–HEUSLER,F 1903 Über magnetische Manganlegierungen ,Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (in German) ,VOL.12,219
- [79]–INAGAKI,K,FUKATANI,N,MARI,K,MIYAWAKI,T,UEDA,K and ASANO,H 2013 Reactively Sputtered $MgAl_2O_4$ Barrier Layers for Heusler Tunnel Junctions, Journal of the Korean Physical Society,Vol.63,No.3,830–834
- [80]–OGATA,H and HANAFUSA,H 1989 Development of a new MBE growth method for fabrication of high quality double epitaxial $Si/\gamma-Al_2O_3/Si$ structures, Journal of Crystal Growth ,Vol.95,500–504
- [81]–Cassaignon.S, Koelsch.M, Jolivet.J.P, 2007 From $TiCl_3$ to TiO_2 nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium , Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68 , 695–700.

[82]–الكيمياء العامة واللاعضوية – نايل أحميتوف – دار مير للطباعة والنشر – موسكو 1985 .

- [83]–Dr. Falak Sher , Crystal Structure Determination , Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences 09/10/2010 National Workshop on Crystal Structure Determination using Powder XRD, organized by the Khwarzmic Science Society, 15–17 August 2007 (<http://www.khwarzmic.org>)
- [84]–Theivasanthi.T and Alagar.M, 2012 Electrolytic Synthesis and Characterizations of Silver Nanopowder ,Nano Biomedicine and Engineering,4(2),58–65.[DOI: 10.5101/NBE.V4I2.P58-65](https://doi.org/10.5101/NBE.V4I2.P58-65)

[85]–Anshika Singh, Pratima Chauhan , Structural, electrical and optical properties of $Mn_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4$ nano ferrites , Materials Today: Proceedings,

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.878>

- [86]–C. Nehru, L.; Swaminathan, V.; Sanjeeviraja, C. (2012). Photoluminescence Studies on Nanocrystalline Tin Oxide Powder for Optoelectronic Devices. American Journal of Materials Science, 2(2), 6–10. [doi:10.5923/j.materials.20120202.02](https://doi.org/10.5923/j.materials.20120202.02)
- [87]–Velumani S, Mathew X, Sebastian PJ, Narayandass Sa K, Mangalaraj D. Structural and optical properties of hot wall deposited CdSe thin films. Solar Energy Materials & Solar cells. 2003; 76(3): 347–358
- [88]–Preetam Sing, Ashvani Kumar, Ajay Kaushal, Davinder Kaur, Ashish Pandey and R N Goyal, Bull. Mater. Sci., 2008, 31(3), 573
- [89]–T. Theivasanthi and M. Alagar , Konjac Bio–Molecules Assisted – Rod / Spherical shaped Lead Nano Powder Synthesized by Electrolytic Process and Its Characterization Studies.
- [90]–Makuła. Patrycja, Pacia.Michał, Macyk. Wojciech, 2018 How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, The Journal of Physical Chemistry Letters, 9(23), 6814–6817 . [doi:10.1021/acs.jpcllett.8b02892](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892)
- [91]–Yuan Gu , AideWu, John F. Federici, Comparison of thermal decomposition and chemical reduction of particle–free silver ink for inkjet printing , Thin Solid Films 636 (2017) 397–402
[.http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.010](http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.010)
- [92]–Dahm. K. L, Dearnley. P. A, 2000 On the nature, properties and wear response of s–phase (nitrogen–alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications, 214(4), 181–198. [doi:10.1177/146442070021400401](https://doi.org/10.1177/146442070021400401)
- [93] – سلسلة كتب الفيزياء للجميع – الفوتونات والنويات (الكتاب الرابع) الكسندر كيتايجورودسكي – ترجمة داود سليمان المنير – دار مير للطباعة والنشر – موسكو 1985 .
- [94]–V.A. Sadykov, Isupova.L.A, Tsybulya.S.V, Cherepanova.S.V, Litvak.G.S, Burgina.E.B, Kustova.G.N, Kolomiichuk.V.N, Ivanov.V.P, Paukshtis.E.A, A.V. Golovin,A.V, E.G. Avvakumov,E.G, 1996 Effect of Mechanical Activation on the Real Structure and Reactivity of Iron (III) Oxide with Corundum–Type Structure,JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY,123, 191–202. [doi:10.1006/jssc.1996.0168](https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0168)
- [95]–de Boer. F, van Santen. J. H, Verwey. E. J. W, 1950 The Electrostatic Contribution to the Lattice Energy of Some Ordered Spinel,The Journal of Chemical Physics, 18(8), 1032–
[. doi:10.1063/1.1747852](https://doi.org/10.1063/1.1747852)

- [96]–Horn. M, Schwerdtfeger. C. F, Meagher. E. P, 1972 Refinement of the structure of anatase at several temperatures, Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 136, S. 273–281
- [97]–Ian E. Grey and Alan F. Reid, 1975 The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite ,Am. Mineral., **60**, 898.
- [98]–Mao. Ho–Kwang, Takahashi.Taro,Bassett. William A, Kinsland. Gary L, Merrill. Leo, 1974 Isothermal compression of magnetite to 320 KB, Journal of Geophysical Research, 79(8), 1165–1170. [doi:10.1029/jb079i008p01165](https://doi.org/10.1029/jb079i008p01165)
- [99]–الكيمياء العامة– نيكولاي غلينكا– الجزء الثاني – ترجمة الدكتور عيسى مسوح– دار مير للطباعة والنشر– موسكو 1989 .
- [100]–DeBoer.Frank E, Selwood. P. W, 1954 The Activation Energy for the Solid State Reaction $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, J. Am. Chem. Soc. , 76, 13, 3365–3367
- [101]–Khan. Hayat, Swati. Imran Khan, 2016 Fe³⁺-doped anatase TiO₂ with d–d transition, oxygen vacancies and Ti³⁺ centres: synthesis, characterization, UV/vis photocatalytic and mechanistic studies. Industrial & Engineering Chemistry Research, (), [acs.iecr.6b01104–. doi:10.1021/acs.iecr.6b01104](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01104)
- [102]–Ma. J,Wei.Y, Liu. Wen–Xiu,Cao. Wen–Bin, 2009 Preparation of nanocrystalline Fe–doped TiO₂ powders as a visible–light–responsive photocatalyst, Res Chem Intermed , 35(3), 329–336. [doi:10.1007/s11164-009-0027-7](https://doi.org/10.1007/s11164-009-0027-7)
- [103]–Swanson, H. E. and Tatge, E. (1953). Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539, Vol. 1
- [104]–Khitrova, V.I., Bundule, M.F., Pinsker, Z.G., Kristallografiya, 22, 1253,1977
- [105]–Waterhouse, Geoffrey I. N.; Bowmaker, Graham A.; Metson, James B. (2001). The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT–IR and Raman spectroscopic study. , 3(17), 3838–3845. [doi:10.1039/b103226g](https://doi.org/10.1039/b103226g)
- [106]–Marie Mahé, Jean–Marc Heintz, Jürgen Rödel, Peter Reynders , Cracking of titania nanocrystalline coatings , Journal of the European Ceramic Society, Elsevier, 2008, 28 (10), pp.2003–2010. [doi:ff10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.002](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.002)[ffhal-00280816f](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.002)
- [107]– Chen, C. C. and Hendrickson ,A.A. (1971). Dislocation Etch Pits in Silver. Journal of Applied Physics, 42(6), 2208–2215. [DOI:10.1063/1.1660526](https://doi.org/10.1063/1.1660526)
- [108]–Mohd Abdul Majeed Khan; Sushil Kumar; Maqsood Ahamed; Salman A Alrokayan; Mohammad Saleh AlSalhi (2011). Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films. , 6(1), 434–0. [doi:10.1186/1556-276x-6-434](https://doi.org/10.1186/1556-276x-6-434)

- [109]–T. Theivasanthi and M. Alagar , Electrolytic Synthesis and Characterizations of Silver Nanopowder ,DOI: [10.5101/NBE.V4I2.P58-65](https://doi.org/10.5101/NBE.V4I2.P58-65)
- [110]–Bykkam, Satish; Ahmadipour, Mohsen; Narisngam, Sowmya; Kalagadda, Venkateswara Rao; Chidurala, Shilpa Chakra (2015). Extensive Studies on X–Ray Diffraction of Green Synthesized Silver Nanoparticles. *Advances in Nanoparticles*, 4(1), 1–10 . [doi:10.4236/anp.2015.41001](https://doi.org/10.4236/anp.2015.41001)
- [111]–Chinh NQ, Gubicza J, Langdon TG. Characteristics of face–centered cubic metals processed equal–channel angular pressing. *J.Mater.Sci.* 2007; 42(5): 1594–1605. [DOI:10.1007/s10853-006-0900-3](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0900-3)
- [112]– Suryanarayana, c., Tiwari, S. K., Anantharaman, T. R. 1978. *Z. Metallkd*,Vol. 69 , 155
- [113]– Raynor,G.V.,Hume–Rothery W,1939,*Journal of the institute of metals*,65,477–485
- [114]– M. Hoch and H. L. Johnston, 1954 Formation, Stability and Crystal Structure of the Solid Aluminum Suboxides: Al₂O and AlO, *J. Am. Chem. Soc*, 76, 2560–2561
- [115]– H. L. Luo, C. C. Chao and P. Duwez1964 *Trans Metall, Soc. AIME* 230 , 1488–1489
- [116]– Bokhimi X, Sanchez–Valente J, Pedraza F.2002 Crystallization of sol–gel boehmite via hydrothermal annealing, *Journal of Solid State Chemistry* 166 , 182–190
- [117]– B. C. Lippens and J. H. de Boer 1964 Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction , *Acta Crystallographica*, 17, 1312–1321
- [118]– Zhang, J 2000 Effect of pressure on the thermal expansion of MgO up to 8.2 GPa , *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, 145 – 148
- [119]–Morris, M. C.McMurdie, H. F., Evans, E. H., Paretzkin, B., deGroot, J. H., Newberry, R., Hubbard, C. R. and Carmel, S. (1977),*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, 14, 1–5.
- [120]–Ishii, M., Hiraishi, J., Yamanaka, T. 1982 structure and lattice vibrations of Mg–Al spinel solid solution, *Phys. Chem. Miner*, 8, 64
- [121]– Catti, M., Ferraris, G., Hull, S., Pavese, A.,1995 Static compression and H disorder in brucite, Mg(OH)₂, to 11 GPa: a powder neutron diffraction study *Physics and Chemistry of Minerals*, 22, 200 – 206
- [122]–Marques. Neto, José. Bellato, Carlos. de Souza, Carlos. da Silva, Renê. Rocha, 2017 . Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity of Iron Oxide/Carbon Nanotube/Ag–doped TiO₂ Nanocomposites.*Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 28, No. 12, 2301–2312. [doi:10.21577/0103-5053.20170081](https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170081)
- [123]–León. Andrea, Reuquen. Patricia, Garín. Carolina, Segura. Rodrigo, Vargas. Patricio, Zapata.Paula, Orihuela. Pedro, 2017 FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2–Methoxyestradiol. *Applied Sciences*, 7(1), 49–. [doi:10.3390/app7010049](https://doi.org/10.3390/app7010049)

- [124]–Raza. Mohsin, Bachinger. Angelika, Zahn. Nina, Kickelbick. Guido, 2014 Interaction and UV–Stability of Various Organic Capping Agents on the Surface of Anatase Nanoparticles. Materials, 7(4), 2890–2912. [doi:10.3390/ma7042890](https://doi.org/10.3390/ma7042890)
- [125]–Riaz.Tehseen, Zeeshan. Rabia,Zarif. Faiza, Ilyas. Kanwal, Muhammad. Nawshad, Safi. Sher Zaman, Rahim. Abdur, Rizvi. Syed A. A, Rehman. Ihtesham Ur, 2018 FTIR analysis of natural and synthetic collagen, Applied Spectroscopy Reviews, (), 1–44 . [doi:10.1080/05704928.2018.1426595](https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1426595)
- [126]–Chen. Yun, Mao. Jian, 2014 Sol–gel preparation and characterization of black titanium oxides Ti_2O_3 and Ti_3O_5 , Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25(3), 1284–1288
[.doi:10.1007/s10854-014-1723-7](https://doi.org/10.1007/s10854-014-1723-7)
- [127]–de Faria. D. L. A ,Venancio .Silva.S and de Oliveira.M. T, 1997 Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides ,JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, VOL. 28, 873–878
- [128]–Balachandran.U, Eror.N.G, 1982 Raman spectra of titanium dioxide, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, 42(3), 276–282. [doi:10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8)
- [129]–Kora, Aruna Jyothi; Arunachalam, Jayaraman (2012). Green Fabrication of Silver Nanoparticles by Gum Tragacanth (*Astragalus gummifer*): A Dual Functional Reductant and Stabilizer. Journal of Nanomaterials, 2012(), 1–8. [doi:10.1155/2012/869765](https://doi.org/10.1155/2012/869765)
- [130]–Akshay C. Dhayagude, Nandita Maiti, Anil K. Debnath, Satyawati S. Joshi and Sudhir Kapoor, Metal nanoparticle catalyzed charge rearrangement in selenourea probed by surfaceenhanced Raman scattering , The Royal Society of Chemistry 2016 RSC Adv., 2016, 6, 17405–17414
- [131]–Wu, H., Xi, K., Xiao, S., Ngai, S., Zhou, C., He, M., ... Ding, K. (2020). Self-assembled perylenetetracarboxylic acid–reduced graphene oxide film for high–sensitive impedimetric determination of thrombin. Surface and Coatings Technology, 402, 126491. [doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126491](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126491)
- [132]–Leong, Kah Hon; Sim, Lan Ching; Bahnemann, Detlef; Jang, Min; Ibrahim, Shaliza; Saravanan, Pichiah (2015). Reduced graphene oxide and Ag wrapped TiO_2 photocatalyst for enhanced visible light photocatalysis. APL Materials, 3(10), 104503–. [doi:10.1063/1.4926454](https://doi.org/10.1063/1.4926454)
- [133]–J. Jehlicka ,P. Vitek and H.G.M.Edwards , Raman spectra of organic acids obtained using a portable instrument at –5C in amountain area at 2000m above sea level . J. Raman Spectrosc. 2010, 41, 440–444

- [134]–How, Gregory Thien Soon; Pandikumar, Alagarsamy; Ming, Huang Nay; Ngee, Lim Hong (2014). Highly exposed {001} facets of titanium dioxide modified with reduced graphene oxide for dopamine sensing. *Scientific Reports*, 4(). [doi:10.1038/srep05044](https://doi.org/10.1038/srep05044)
- [135]–OHORO.M.P,FRISILLO.A.L and WHITE.W.B 1973 LATTICE VIBRATIONS OF $MgAl_2O_4$ SPINEL ,Journal Phys.chem.solids,Vol.34,23–28
- [136]–GREENWOOD.N.N 1972 Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, the chemical society Burlington House,London,W1V0BN , Volume 5, P:291
- [137]–Valencia.S, Marín.J.M, and Restrepo.G,2010 Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol–Gel Method and a Hydrothermal Treatment, The Open Materials Science Journal, 4, 9–14
- [138]–Piccinin. S, 2019 The band structure and optical absorption of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): a first–principles GW–BSE study,Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 2957–2967 DOI: 10.1039/C8CP07132B.
- [139]–Hongsheng Liu and Cristiana Di Valentin , Band Gap in Magnetite above Verwey Temperature Induced by Symmetry Breaking , J. Phys. Chem. C 2017, 121, 25736–25742
[DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09387](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09387)
- [140]– Patri.A, Umbreit.T, Zheng.J, Nagashima.K, Goering.P, Francke–Carroll.S, Gordon.E, Weaver.J, Miller.T, Sadrieh.N, McNeil.S, Stratmeyer.M, 2009 Energy dispersive X–ray analysis of titanium dioxide nanoparticle distribution after intravenous and subcutaneous injection in mice , J. Appl. Toxicol, 29: 662–672 29(8), 662–672. doi:10.1002/jat.1454
- [141]– Garg, Kunal; Papponen, Petri; Johansson, Andreas; Puttaraksa, Nitipon; Gilbert, Leona (2020). Preparation of graphene nanocomposites from aqueous silver nitrate using graphene oxide’s peroxidase–like and carbocatalytic properties. *Scientific Reports*, 10(1), 5126
[doi:10.1038/s41598-020-61929-9](https://doi.org/10.1038/s41598-020-61929-9)
- [142]–Mohd Abdul Majeed Khan; Sushil Kumar; Maqusood Ahamed; Salman A Alrokayan; Mohammad Saleh AlSalhi (2011). Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films. , 6(1), 434–0. [doi:10.1186/1556-276x-6-434](https://doi.org/10.1186/1556-276x-6-434)
- [143]–Sivasubramanian , R. and Sangaranarayanan , M. V. (2013) Electro deposition of silver nanostructures: from polygons to dendrites. *CrystEngComm*, 15(11), 2052–2056
. [DOI:10.1039/C3CE26886A](https://doi.org/10.1039/C3CE26886A)

- [144]–González, A. L.; Noguez, Cecilia; Beránek, J.; Barnard, A. S. (2014). Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(17), 9128–9136. [doi:10.1021/jp5018168](https://doi.org/10.1021/jp5018168)
- [145]–Padmaraj, O.; Venkateswarlu, M.; Satyanarayana, N. (2015). Structural, electrical and dielectric properties of spinel type MgAl_2O_4 nanocrystalline ceramic particles synthesized by the gel-combustion method. *Ceramics International*, 41(2), 3178–3185. [doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.169](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.169)

Deposition, Study and Characterization of Duralumin elements and their oxides Thin Films on Stainless steel 316L Wafers By DC Reactive Magnetron sputtering

Abstract:

Thin films of Duralumin alloy elements and their oxides were deposited on stainless steel 316L and silicon Si (100) wafers, using DC Magnetron Sputtering and the argon Ar (inert gas) as a bombarding ions to sputter the target alloy atoms at a power 75w (experiment 1). For the deposition duralumin alloy elements oxides The power was 75w and 100w and oxygen gas was used as reactive gas, In experiments (2) and (3) respectively. (X-ray diffraction XRD) study of the prepared thin films showed the presence of cubic $MgAl_2O_4$ in addition to the MgO and (Bohmite,delta) Al_2O_3 compounds. The thickness of the prepared thin films was measured using (scanning electron microscopy SEM), and the crystal size was calculated for each compound using Scherrer's Formula relationship . Furthermore, the surface roughness of these thin films was measured.

Keywords: Thin films ,Duralumin , $MgAl_2O_4$,DC Reactive Magnetron Sputtering.

Preparation and characterization of nanocomposite material of (TiO₂-Ag) coatings on the surface of S.S316L and the study of some of their physical properties

Abstract:

In this study, composite nanostructures (TiO₂-Ag) were prepared on slides of stainless steel 316L . According to two stages , the first stage included the preparation of the metallic silver coating using thermal decomposition of the silver (I) citrate ammonia complex at the temperature of 400°C, 600°C for one hour. and the second stage . It included the preparation of several titanium oxide coatings from the aqueous solution of TiCl₄ and citric acid as a stabilizer by the Sol-Gel method on the first prepared layer of metallic silver after being heat treated for one hour at a temperature of 600°C. The study of X-ray diffraction patterns showed the presence of randomly distributed metallic silver grains along with the anatase phase in the second coating prepared from titanium dioxide.

The crystal lattice constant of the metallic silver that appears in the first and second coatings and titanium oxide for the second coating layer was calculated from the XRD diffraction pattern. The surface morphology and cross-section study of the first and second coatings were performed using a SEM scanning electron microscope in addition to the calculation of grain size using the law (Debye-Scherrer). The density of the dislocation of the crystal, the number of elemental cells, the theoretical density, and the morphology index at 600°C were calculated for the two prepared coatings, respectively. The prepared coating layers were characterized using Raman Spectroscopy.

Keywords: nanocoatings , silver, titanium dioxide (anatase) , Sol-Gel, XRD , Raman spectroscopy

Preparation of $\text{TiO}_2(\text{Fe})\text{-Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9\text{-Fe}_3\text{O}_4$ oxide thin films on the surface of S.S316L stainless steel and study some of their physical properties

Abstract:

Thin films of $\text{TiO}_2(\text{Fe})\text{-Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9\text{-Fe}_3\text{O}_4$ oxides with an average thickness of 1μ were deposited on surface of S.S316L stainless steel, based on aqueous solution of titanium trichloride (TiCl_3) and using (Sol-Gel) technique and formic acid as a stabilizer. Epoxy steel resin type (A) was used to increase the viscosity of the solution and as a source of iron ions (Fe^{2+} , Fe^{3+}) during the heat treatment of the prepared thin films. The study of X-ray diffraction diagrams of the prepared thin films treated at temperatures $500^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$ for one hour, showed the presence of Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ and $\text{TiO}_2(\text{Fe})$ compounds. The mono and mixed phases were sorted for each of the formed phases using X-Ray Phase Analysis XPA. It was found that, the unit cell volume of the anatase phase decreased with the increase in the proportion of Fe^{3+} ions replacing titanium ions Ti^{4+} in the crystal lattice of the anatase phase, and with increasing treatment temperature. The prepared thin films were studied using Infrared, Raman and UV-VIS spectroscopy. This allowed the determination of the structural features of these thin films, and confirmed the presence of shifts in the main Raman spectrum peaks of the anatase phase due to the replacement of titanium ions by iron ions. The Sol-Gel powders of titanium oxide used in preparing the thin films were studied using Infrared and UV-VIS spectroscopy.

Key words : Sol-Gel, TiCl_3 , Epoxy Steel resin, TiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$.

Syrian Arab Republic
Al-Baath University
Faculty of Science
Chemistry Department



Synthesis and study of some inorganic coatings using different techniques and determine their structural properties

Thesis Submitted For Ph.D.Degree in Inorganic Chemistry

By :

Abdallah AL-Hassan

Supervised By:

Abraham Assad Ismail

Professor in chemistry department– College of Science AL–Baath University– Homs–Syria

Rafi Mousa Jabrah

Professor in physics department Higher Institute for Applied Sciences and Technology

HIAS – Damascus–Syria.