



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء



رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

شعبة: الفيزياء

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد: رضواني فتيحة

الموضوع

دراسة تغليف أكسيد التنغستن WO_3 على الزجاج كهروكيميائيا

نوقشت يوم: 24/05/2016

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسة.
مناقش.
مؤطر.

جامعة الوادي
جامعة الوادي
جامعة الوادي

أستاذة مساعدة قسم أ
أستاذ محاضر قسم ب
أستاذ مساعد قسم أ

مفتاح نسيمه
ميموني مراد
سليمانى حمزة

الموسم الجامعي: 2016/2015

إهداء

بسم الله الذي أنعمنا بقلب على فطرة الحب جبل وعلى كلمة الشكر والحمد اكتمل بسم الله الذي أعطانا الأم والأب لتتعلم لغة الاحترام للجميع، والصلاة على النبي محمد رسول الله ﷺ والصلاة على الذي قال لا يؤمن أحدكم حتى يحب لأخيه ما يحب لنفسه، وأتمنى لكل الذين تصلهم ذرة من احترامي الجنة.

أهدي زهرة مذكرتي إلى:

إلى الصبر الذي لا ينتهي إلى التي رددت اسمها من أول يوم نطق فيه لساني فقلت أُمي إلى المرأة التي كتب عنها عظام الرجال فقالوا قد لا نملك قصورا ولا نملك ممالك ولكننا نملك تحت أقدام أمهاتنا جنان إلى التي لو غفلت من الشوق إليها ما غفلت إلى التي ابتسمت تبتسم جميع حواسك إلى التي لو فقدتها لعشت وأنا أيامي تنقصها الليالي التي بها طالما سهرت .

إلى الذي أعطاني ذات يوم حكمة فقال إنني يا ابنتي مهما فعلت لا أستطيع أن أدفع مقابل كلمة أبي إلى الرجل الذي لا يغضب حين أوقظه والناس نائمون يا والدي ماذا أقول لشخص كتب على جبيني أعيش لكي أرد فضلك علي يا ليت أدخل الجنة وأخرج منها لكي أترك لكي مكاني.

تموت الحروف كي لا تقصر في حق الذين في حضورهم معنا وفي غيابهم معنا إلى الذين تذرف الدموع بكاء لذكرهم، إلى نفسي التي لم تأمرنني بالتهاون حيال مذكرتي وثابرت على إنجازها إلى آخر الساعات لا غرورا وإنما سمة المتواضعات، إلى روح اطهر منها في الدفاتر ما ذكرت إلى روح لم اعرف كيف أترحم لسواها أطعمها الله من حوض نبيه صلى الله عليه وسلم : جدتي إلى القطع التي تتشكل فقط لكي تكتب أخواتي إلى الصورة التي لا تكتمل ملامحها ولا تتضح إلا بأربع شقيقات، إلى الحب الأخوي الصادق ولو عشت طول الدهر ما تحرف إلى سعيدة إلى أمينة، إلى ربيعة وهاجر وأزواجهم أحمد ، كمال و كريم، إلى الذين قاسموني لقيبي وذكروني أنهم أبناء أُمي وأبي إلى الأشقاء: ياسين، أحمد وزوجته خوله وحمزة وزوجته وردة وسليم وزوجته رحمة، إلى الورود البيضاء التي تفتحت لتجمعنا أولاد أخي سليم: صهيب عبد الرحمان ومحمد علي وتوأمه إلى ابن أخي أحمد : زيد إلى بنات أختي ربيعة : ميار و سرور وأبناء أختي هاجر : رنيم ومحمد يوسف إلى عائلتي الجميلة إلى خالاتي وأخوالي وأبنائهم، إلى عمي رحمه الله وأبنائه.

لا املك ورودا كي أهديها فالورود تذبل وينجلي عبيرها ولا أملك أياما لكي أبقى فيها معكم فالليل انقضى والنجوم سافرت ولا املك ابتسامة كي أبتسمها فالابتسامة تزول عندما تتغير بلحظة الفراق وإنما أملك شكرا كبيرا لكم على أجمل اللحظات، إلى :مرجانه، خوله، حنان، رباب، إيمان، مريم غمام ، مريم بوهني، سلوى وفاطمة .

إلى الذين تغيب وجوههم ويطيّب إلى القلب لقاءهم : قسم باك علوم تجريبية 2010 إلى كل من مد لي يد العون لإتمام هذا العمل إلى الذين عرفتهم فقط عن طريق الابتسامة ولا أعرف أسمائهم ، والذين بادلتهم التحايا والوقت خان التعرف عليهم إلى الذين ساهت الأصابع عن كتابة أسمائهم أبلغ لهم اعتذاراتي.

أخيرا الميت هو الذي عاش وحيدا فان مات فهي موتتان ومن عاش مع صديق وأب وأم وأخ و أخت فهو لا يموت أبدا، بدموعي أكتب كل من كان بجانبني بعيدا أم قريبا، إلى كل زملائي دفعة 2016 ماستر فيزياء إشعاع وطاقة و إلى كل من علمني حرفا من أساتذتي الكرماء.

شكر و عرفان

الحمد لله الذي أعانني و وفقني في إتمام هذا العمل فما كان لشيء أن يجري في ملكه إلا بمشيئته جل شأنه، فالحمد و الشكر الأول و الأخير لله المولى القدير و الموفق و المعين و البصير.

كما أتقدم بجزيل الشكر والامتنان والتقدير إلى الأستاذ الفاضل "سليمان حمزة" على كل مجهوداته و نصائحه وملاحظاته خلال إشرافه على إعداد هذه المذكرة.

كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة الأستاذ "اليتيم فتحي"، وكذلك المناقش الأستاذ "ميموني مراد".

أشكر كل من قدم لي يد العون و أخص بالذكر الأستاذ "علي طليبة" الذي زودني ببعض المراجع.

كما أشكر كل زميلاتي اللاتي يشجعنني دائما و أشكرهم على إعانتهم لي معنويا.

◆ فتيمة رضواني

الفهرس

I	 قائمة الأشكال
II	 قائمة الجداول
IV	 قائمة الرموز
7	 مقدمة عامة

الفصل 01: عموميات حول تغليف المعادن والخلايا الكهروكيميائية.

9	 1-I- التغليف المعدني
9	 1-1-I- تعريف التغليف المعدني
9	 2-1-I- مواصفات طبقة التغليف المعدني
9	 3-1-I- خصائص مادة التغليف المعدني
10	 4-1-I- أنواع التغليف المعدني
10	 5-1-I- أسباب التغليف المعدني
10	 1-5-1-I- التآكل
11	 1-1-5-1-I- الصدأ الكيميائي
11	 2-1-5-1-I- الصدأ الكهروكيميائي
11	 6-1-I- فوائد التغليف المعدني
11	 2-I- المعادن
11	 1-2-I- الخواص التماسكية للمعادن
11	 1-1-2-I- الصلابة
11	 2-1-2-I- الانفصام
12	 3-1-2-I- الانفصال
12	 3-I- دراسة المعادن
12	 1-3-I- التتغستن
12	 1-1-3-I- تعريف التتغستن
12	 2-1-3-I- تواجد التتغستن في الطبيعة
13	 3-1-3-I- خصائص التتغستن
14	 4-1-3-I- مركبات التتغستن
14	 5-1-3-I- استخدامات التتغستن
14	 2-3-I- الزجاج الناقل
14	 1-2-3-I- لمحة عامة حول ITO
14	 2-2-3-I- خصائص ITO

14	I-3-2-2-1- الخصائص الفيزيائية
14	I-3-2-2-2- الخصائص الكهربائية
15	I-3-2-2-3- الخصائص الضوئية
15	I-3-2-3- تطبيقات ITO
15	I-4- الخلايا الكهروكيميائية
17	I-4-1- الخلية الجلفانية
18	I-4-2- الخلية الألكتروليتية
18	I-4-2-1- القنطرة الملحية
19	I-4-2-2- جهد اتصال السائل
19	I-4-2-3- التيار في الخلايا الكهروكيميائية
20	I-4-2-4- جهد القطب
21	I-4-2-5- جهد الخلية
22	الخلاصة

الفصل 02: المكونات الكيميائية والطرق التجريبية.

24	II-1- المكونات الكيميائية
24	II-2- تحضير المحلول
25	II-3- المواد
25	II-3-1- الركيزة (الطبقة التحتية)
26	II-3-1-1- التحضير
26	II-3-2- مقياس درجة الحموضة (pH- mètre)
27	II-3-3- ميزان الدقة
27	II-4- الجهاز التجريبي
28	II-4-1- الخلية الكهروكيميائية
29	II-4-2- الأقطاب
29	II-4-2-1- القطب المرجعي
30	II-4-2-2- القطب الثانوي
30	II-4-2-3- قطب العمل
31	II-4-3- جهاز Potentiostat
32	II-5- التقنيات التجريبية المستعملة
32	II-5-1- الفولطامتر
32	II-5-1-1- الفولطامتر الحلقي
33	II-5-2- تقنية Chronoampérométrie
34	II-6- مطيافية المقاومة الكهروكيميائية التقليدية
35	I-7- مطيافية UV-visible

36	I-8- مطيافية الأشعة تحت الحمراء
36	الخلاصة

الفصل 03: تفسير النتائج ومناقشتها.

38	III-1- النتائج وتفسيرها
38	III-1-1- فولتامتر المحلول
39	III-1-2- إعداد العينات الألكتروليتيية (ITO/ W)
40	III-1-3- اختبار التآكل
41	III-2- تحديد خصائص العينة بواسطة التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية
41	III-2-1- استعمال الدوائر الكهربائية المتكافئة
43	III-3- نتائج استخدام مطيافية UV-visible
44	III-4- نتائج استخدام المطيافية تحت الحمراء
45	الخلاصة
48	خلاصة عامة
52	قائمة المراجع

قائمة الأشكال

16	 قطب المصعد	الشكل (1.I):
17	 قطب المهبط	الشكل (2.I):
17	 الدائرة الكهربائية في الخلية الجلفانية	الشكل (3.I):
18	 الخلية الألكتروليتية	الشكل (4.I):
19	 رسم توضيحي للتوتر الناتج عن اختلاف سرعة الأيونات عند سطح التلامس	الشكل (5.I):
20	 التيار في الخلايا الكهروكيميائية	الشكل (6.I):
24	 المكونات الكيميائية المستخدمة لتحضير المحلول	الشكل (1.II):
25	 المحلول الألكتروليتي	الشكل (2.II):
25	 شريحة زجاجية	الشكل (3.II):
26	 جهاز pH- mètre	الشكل (4.II):
27	 ميزان الدقة	الشكل (5.II):
28	 الجهاز التجريبي المستعمل	الشكل (6.II):
29	 الخلية الكهروكيميائية المكونة من ثلاثة أقطاب	الشكل (7.II):
29	 القطب المرجعي	الشكل (8.II):
30	 القطب الثانوي	الشكل (9.II):
31	 قطب العمل	الشكل (10.II):
31	 جهاز Potentiostat	الشكل (11.II):
32	 مخطط يمثل تغير التوتر بدلالة التيار بالنسبة للفولتامتر الحلقي	الشكل (a.12.II):
33	 الفولتامتر الحلقي لعمليتي الأكسدة والإرجاع	الشكل (b.12.II):
34	 تقنية Chronoampérométrie من أجل قفزة التوتر من E_i إلى E_f	الشكل (13.II):
35	 النظام الكهروكيميائي الغير خطي الخاضع لاضطراب جيبي	الشكل (14.II):
35	 جهاز مطيافية UV-visible	الشكل (15.II):
36	 جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	الشكل (16.II):
38	 المخطط البياني للفولتامتر الحلقي للزجاج في محلول قاعدي $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$	الشكل (1.III):
39	 يبين تغير كثافة التيار الكهربائي بدلالة الزمن في محلول $(\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{NaOH})$	الشكل (2.III):
40	 مخطط الفولتامتر الحلقي للقطب المتغير لمحلول $\text{H}_2\text{SO}_4 [0.1\text{M}]$ و $V_b = 10 \text{ mV/s}$	الشكل (a.3.III):
40	 مخطط الفولتامتر الحلقي للقطب المتغير لحمض الكلور $[0.1\text{M}]$ و $V_b = 10 \text{ mV/s}$	الشكل (b.3.III):
40	 مخطط يوضح الدارة الكهربائية المكافئة	الشكل (4.III):
43	 مخطط Nyquist للقطب المتغير في محلول حمض التنغستيك $[0.1\text{M}]$	الشكل (5.III):
44	 طيف UV-visible	الشكل (6.III):
45	 طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض التنغستيك H_2WO_4	الشكل (a.7.III):
45	 طيف العينة للقطب المتغير	الشكل (b.7.III):

قائمة الجداول

10	أنواع التغليفات المعدنية	الجدول (1.I):
13	الخصائص الفيزيائية والذرية وبعض الخصائص الأخرى للتغستن	الجدول (2.I):
22	يوضح عناصر السلسلة الكهروكيميائية	الجدول (3.I):
39	المعطيات التجريبية المستعملة	الجدول (1.III):

قائمة الرموز

• الحروف اللاتينية

النتغستن.	W
أكسيد الأنديوم.	In ₂ O ₃
القصدير.	Sn
جهد الخلية [v].	E _{Cell}
جهد المصعد [v].	E _{anode}
جهد المهبط [v].	E _{cathode}
الممانعة الكهروكيميائية التقليدية.	Z(ω)
كلور البوتاسيوم.	KCl
جهد القطب القياسي [v].	E ⁰
جهد القطب في التركيز المعين [v].	E
ثابت الغازات المثالية.	R
ثابت فراداي.	F
عدد المولات [mol].	n
جهد اتصال السائل [v].	E _j
شدة التيار الكهربائي الابتدائية.	I ₀
المقاومة الكهروكيميائية.	Re

• الحروف اليونانية

الفرق في التوتر بين موضعين [v].	ΔE
الطول الموجي الأعظمي [cm ⁻¹].	$\lambda_{\max}$
الفرق في شدة التيار بين موضعين [A].	ΔI

• المؤشرات (الدالات):

قطب العمل.	ET
القطب المرجعي.	ER
القطب المساعد.	EA
كمون الابتدائي.	E _i
الجزء الحقيقي للمقاومة.	Re(Z)
الجزء التخيلي للمقاومة.	Im(Z)
التركيز المولاري للشكل المختزل.	Red
التركيز المولاري للشكل المؤكسد.	OX

● الاختصارات

ITO	أنديوم تين أو أكسيد .
TCO	أكسيد شفاف وناقل.
LCD	شاشات الكريستال السائل.
OPV	الخلايا الكهروضوئية العضوية .
TFT	شرائح الترانزستور الرقيقة.
OTFT	الترانزستور العضوي.
LED	الديود الألكتروضي.
OLED	الديود الألكتروضي العضوي.
ECS	قطب الكالوميل المشبع .
CV	الفولطامتر المغلق.

مقدمة عامة

مقدمة عامة

الطلاء الكهربائي هو عملية مفيدة، يستخدم على نطاق واسع في طلاء المعادن بطبقة رقيقة من معدن مختلف، طبقة المعدن المطلي به لديها بعض الخصائص المطلوبة التي يفتقر إليها المعدن المراد طلاؤه على سبيل المثال يتم طلاء العديد من المنتجات بالكروم مثل قطع غيار السيارات، صنادير الحمام، مواعد غاز المطبخ وغيرها، ويمكننا أيضا استخدام الطلاء الكهربائي لطلاء هياكل السيارات.

من فوائد التغليف المعدني هو تجميل مظهر بعض الأدوات و التجهيزات المعدنية و ذلك للاستفادة من المظهر الجميل لبعض المواد للحصول على صفات متعددة مرغوبة، و كذلك حماية بعض المواد المعدنية من التآكل عند تعرضها للهواء أو الرطوبة، ومن أهم الطبقات المستخدمة في تغليف سطوح المعادن والسبائك هي التغليف بالتغستن، التغليف بفحوم التغستن لان له طبقات صلبة ذات مقاومة كبيرة للاحتكاك.

العلاقة بين الكيمياء والكهرباء علاقة قديمة بدأت عندما لاحظ "جلفاني" حركة الضفدعة عند ملامستها بمعدنين مختلفين، بعدها اكتشف "فولتا" أنه يمكن توليد تيار كهربائي بوضع معدنين مختلفين في محلول معين وذلك في العام (1793م) ثم قام وليام نيكلسون مع آخرين باستخدام بطارية فولتا الابتدائية في تحليل الماء إلى أكسجين وهيدروجين في العام (1800م) ثم بعد ذلك جاء فرايدي وتجاربه وقوانينه [1].

كانت بطارية الفريثين أول نظام يستخدم الطلاء الكهربائي، تم اختراع الكهروكيمياء الحديثة من قبل الكيميائي الإيطالي لويجي برونياتيللي عام (1805م)، استخدم برونياتيللي اختراع زميله اليساندر و فولتا المخترع قبل ذلك بخمس سنوات (voltaic pile) ليسهل عملية الترسيب الكهربائي الأولي، اختراعات برونياتيللي أوقفت من قبل الاكاديمية الفرنسية للعلوم، وتم منع استخدامها في الصناعة في الثلاثين عاما اللاحقة.

في عام (1839 م) علماء في بريطانيا وروسيا اخترعوا عمليات ترسيب المعادن بشكل مستقل مماثلة لطريقة برونياتيللي لعملية طلاء النحاس بالكهرباء اكتشف جون رايت من برمنغهام (انكلترا) أن سيانيد البوتاسيوم يعتبر من المكونات المناسبة للتحليل الكهربائي للذهب والفضة، وقد منح زملاء "رايت جورج" "الكنجتون" و"هنري الكنجتون" براءة الاختراع الأول للطلاء الكهربائي في عام (1840م)، ثم أسس هذان العالمان صناعة الطلاء الكهربائي في برمنغهام حيث انتشرت من هناك إلى جميع أنحاء العالم.

كان "Norddeutsche Affinerie" في هامبورغ أول مصنع للطلاء الكهربائي الحديثة بدء إنتاجه في عام (1876م)، وبتطور علم الكيمياء الكهربائية أصبحت علاقتها بعملية الطلاء الكهربائي أكثر فهما، وتطورت تطبيقات أخرى غير زخرفية لعملية الطلاء الكهربائي للمعادن، عام (1850م) تطورت عمليات الطلاء الكهربائي التجاري للنحاس، القصدير والزنك، توسعت عمليات الطلاء الكهربائي في الأحواض ومعدات بناء على اختراعات الكنجتون لتصل إلى استيعاب أعداد هائلة لأجسام كبيرة الحجم ولتطبيقات هندسية خاصة [2].

تصدرت صناعة الطلاء مكانة كبيرة وذلك نتيجة لتطور المولدات الكهربائية بصفة كبيرة في أواخر (القرن 19)، مع إمكانية الحصول على تيارات كهربائية مرتفعة ووجود مكونات آلات معدنية، معدات وقطع غيار السيارات التي تتطلب حماية من التآكل، خصائص كشط محسنة مع مظهر أفضل يمكن معالجتها بسهولة في مجموعات كبيرة.

قدمت الحربين العالميتين وصناعة الطيران قوة دافعة لمزيد من التطورات والتحسينات بما في ذلك عمليات مثل الطلاء بالكروم الصلب، طلاء سبائك البرونز، جنباً إلى جنب مع العديد من عمليات الطلاء الأخرى معدات الطلاء تطورت من معدات يدوية تغذيها خزانات قطران خشبية إلى معدات التشغيل الآلي، قادرة على معالجة آلاف من الكيلوغرامات في ساعة.

التغليف بالتنغستن لم يعرف انطلاقته الفعلية إلا في أواخر (القرن 19)، بحيث صنعت لأول مرة المصابيح من التنغستن في عام (1909م) ولم يتوقف استعمال التنغستن عند هذا الحد، إن فحوم التنغستن تعد من أفضل الأنواع في التطبيقات التكنولوجية والصناعية وهذا لتمييزها بعدة خصائص وهي تستهلك في الوقت الحالي (65%) من الإنتاج العالمي للتنغستن وعلى الخصوص تستخدم طبقات فحوم التنغستن في طلاء السطوح المختلفة لتكسيبها قساوة فائقة ومقاومة كهربائية منخفضة ومقاومة حرارية عالية جداً، وبشكل عام توجد عدة طرق لتحضير مثل هذه الطبقات منها:

❖ التوضع بالطريقة الكيميائية .

❖ التوضع بالطريقة الفيزيائية .

❖ التوضع بالطريقة الكهروكيميائية [3].

ترتكز دراستنا على الطريقة الكهروكيميائية التي تستخدم بهدف تحسين مقاومة المعدن الأصلي ضد التآكل و زيادة صلابة المعدن المطلي، يهدف عملنا إلى دراسة التغليفات الكهروكيميائية لبعض المعادن على الزجاج قد اخترنا أوكسيد التنغستن، من أجل هذا قسمنا عملنا إلى ثلاثة فصول رئيسية و خاتمة عامة ملمة بالنتائج المحصل عليها.

الفصل الأول: وتطرقنا فيه إلى عموميات حول التغليف و مزاياه و دراسة المعدن الذي يتوضع على الزجاج و المتمثل في التنغستن، وأيضاً تعرفنا على أنواع الخلايا الكهروكيميائية.

الفصل الثاني: و خصصناه للدراسة التجريبية بداية بتحضير العينات وصولاً إلى طريقة وضع المعادن بالطريقة الكهروكيميائية على الزجاج و تحديد خصائصها بواسطة مطيافية UV-visible و مطيافية الأشعة تحت الحمراء و المطيافية الكهروكيميائية .

الفصل الثالث: تضمن النتائج المتحصل عليها و تفسيراتها و مناقشتها.

ونختم كل ذلك بخلاصة نوجز فيها أهم النتائج التي تحصلنا عليها، ونقدم بعض الآفاق المستقبلية لمواصلة البحث في هذا الموضوع.

الفصل الأول

عموميات حول تغليف المعادن والخلايا الكهروكيميائية

تمهيد:

مع التقدم التكنولوجي في العصر الحديث، وتعدد أوجه الإنتاج للسلع المختلفة، وبروز مشكلة تآكل المعادن، أصبح التغليف المعدني عملية من العمليات الصناعية شديدة الأهمية، فهناك العديد من أجزاء الآلات والأجهزة والمعدات مطلية بالطرق الكيميائية، الفيزيائية و الكهروكيميائية[2].

في هذا الفصل سنعطي لمحة عامة حول المعادن وكيفية تغليفها بالطريقة الكهروكيميائية وسنقوم بالتعرف على الخلايا الكهروكيميائية وأنواعها، هذه الأخيرة هي المسؤولة عن عملية التغليف الكهروكيميائي.

I-1- التغليف المعدني:

I-1-1- تعريف التغليف المعدني:

التغليف هو عبارة عن طلاء واقى أو طبقة واقية تستخدم لحماية المعدن من الصدأ وذلك بطلي سطح المعدن، حيث يؤدي هذا إلى التقليل بشكل ملموس من التآكل ويعرف هذا الأخير بأنه تلف وتحطيم للمعدن بصورة تدريجية نتيجة تفاعلات فيزيائية، من أجل هذا استعملت طرق عديدة للتغليف وذلك لأجل تحسين مستوى المركبات الميكانيكية للآلات وكل المستلزمات الصناعية[1].

I-1-2- مواصفات طبقة التغليف المعدني:

لكي تكون طبقة الطلاء ملتصقة ومتماسكة تماما مع سطح المعدن المراد تغطيته فلا بد:

- ❖ يجب أن يكون هذا السطح متحرر تماما من أي طبقة فاصلة أو عازلة تعوق هذا التماسك كالشحوم ونواتج التآكل كالصدأ والأكاسيد والكبريتيدات.
- ❖ يجب أن يكون للمعدن الأساسي تركيب شبكي بلوري بنائي ومعامل تمدد حراري مقاربة لتلك الخاصة بالمعدن المراد تطبيقه كتغطية، حتى يحدث تلاحم تام بين التغطية والمعدن الأساسي[4].

I-1-3- خصائص مادة التغليف المعدني:

من المعلوم أن أساليب التغليف الجيدة والمناسبة والتي تكون كفاءتها أكثر من (99 %) من سطح المعدن تحمي هذا المعدن من التآكل، إلى جانب ذلك إذا طبقنا نظام للحماية بالتغليف فإنه يكون نظام بسيط نسبيا حيث تكون المساحات الضعيفة التغطية هي فقط المراد حمايتها بواسطة أساليب الحماية.

ومن خصائص مادة التغليف:

- ❖ أن تكون جيدة التلاصق .
- ❖ مقاومة للصدأ.
- ❖ مرونة.
- ❖ تقاوم الاجهادات و متزنة في الخواص الكيميائية والطبيعية[1].

I-1-4- أنواع التغليف المعدني:

تم تصنيف أنواع التغليف إلى نترات، الكربونات، البور، الأكاسيد والجدول (1.I) يعطي تفصيلا لهذه المجموعات[5].

الجدول (1.I): أنواع التغليف المعدني [6 ، 7].

الصلادة (kg/ mm ²)	التغليفات	المجموعة
5000-1100	TIN. ZRN. VN. NBN HFN. BNWN. MON CRN. TON . Si ₃ N ₄ . AlN	نترات
4100 -1500	TAC. NBC. VC HFC.ZRC. TIC.W ₂ C. WC MO ₂ C. MOC. SIC CR ₃ C ₂ . B ₄ C	فحوم
3000 - 2100	CRB2. TAB2. NBB2 VB2. TIB2. LAB6 W2B5. ALB2 MO2B5.TIB6	بور
2500 - 1200	BEO. VO2. Y2O3 AL2O3. TIO2 BE2O2 .BE2O2 ZRO2.IN2O3. SIO2 BEO2	أكسيد

I-1-5- أسباب التغليف المعدني :

I-1-5-1- التآكل:

يتآكل سطح المعادن الموجودة في حالة تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي مع الوسط الخارجي و يسمى هذا التآكل بالصدأ و يسبب الصدأ خسائر جسيمة في الاقتصاد العالمي، إذ يدمر كمية ضخمة من المنشآت و الماكينات المعدنية تقدر بالمليارات سنويا، و لمقاومة الصدأ يجب معرفة أسبابه و الوسائل المجدية لمقاومته[1].

هناك نوعان من الصدأ:الصدأ الكيميائي والصدأ الكهروكيميائي.

I-1-5-1-1- الصدأ الكيميائي:

يحدث بسبب تفاعل المعدن مع الغازات الجافة و السوائل العازلة دون ظهور تيار كهربائي مثل تأكسد الصمامات بمحركات الاحتراق الداخلي، غرف الاحتراق بالمواقد و الوصلات الداخلية الميكانيكية في الأفران و المحركات[5].

I-1-5-1-2- الصدأ الكهروكيميائي:

ينشأ نتيجة لظهور التيار الكهربائي لحدوث تفاعل بين المعدن و الإلكترونات المحيطة به مثل صدأ حديد الزهر و غيرهما من السبائك في الجو الرطب و في الماء العذب، ماء البحر، الأحماض، القلويات و المحاليل الملحية [5].

I-1-6- فوائد التغليف المعدني:

من أهم فوائد الطلاء المعدني ما يلي:

- ❖ تجميل مظهر بعض الأدوات والتجهيزات المعدنية.
- ❖ حماية بعض المواد المعدنية من التآكل عند تعرضها للهواء أو الرطوبة[8].

I-2- المعادن:

يمكن تعريف المعدن بأنه عبارة عن مادة طبيعية ذات تركيب كيميائي مميز أو متغير في نطاق محدود وله تركيب بلوري داخلي ثابت، ويظهر أحياناً على شكل بلورات، ويوجد على شكل متبلور في أغلب الأحيان ويلاحظ أن المعدن هو مادة توجد في الطبيعة وليس للإنسان أو الحيوان أو النبات دخل في تكوينه[6].

I-2-1- الخواص التماسكية للمعادن:

I-1-2-1- الصلابة:

هي مقدار المقاومة التي يبديها المعدن للخدش، وقد اتفق العلماء على عشر درجات ثابتة للصلابة ويشمل هذه الدرجات العشر مقياس عالمي يسمى مقياس قوة الصلابة[6].

I-2-1-2- الانفصام:

وهو قابلية بعض المعادن للانفصام أو التشقق عند مستويات معينة منتظمة ومتوازية عند طرقها طرقةً خفيف بحيث تكون الأسطح الناتجة عن هذا الانفصام مستوية تقريباً، ويطلق على هذه الأسطح مستويات الانفصام[6].

I-2-1-3- الانفصال:

هو خاصية لا ترتبط بالتركيب البلوري للمعدن عندما ينفصلت أو يتكسر إلى أجزاء صغيرة، ذلك لأن تفتت المعدن يكون بسبب مستويات الضعف في المعدن، وتنتج هذه المستويات عن عوامل خارجية حدثت للمعدن بعد تبلوره مثل الضغط والتكسير [6].

I-3- دراسة المعادن:

يمكن تغير صفات زجاج ITO بإضافة كميات قليلة من فلزات أخرى، و التي تحسن من خصائصه وتكسبه قساوة فائقة و مقاومة كهربائية منخفضة و مقاومة حرارية عالية جدا، ومن بين هذه الخلائط أوكسيد التنغستن، التي سنقوم بدراستها في هذا العمل.

I-3-1- التنغستن:

I-1-3-1- تعريف التنغستن:

التنغستن عنصر كيميائي يرمز له باللاتينية بالرمز (W)، وتعني كلمة تنغستن الحجر الثقيل وهو عنصر كيميائي معدني يصنف تحت المعادن التي تمر بمرحلة انتقالية من الجدول الدوري، وغير معروفة لقوتها وممانتها وله العدد الذري (74)، معدن التنغستن في شكل نقي هو صلب رمادي إلى قصدير أبيض اللون [9].

I-2-1-3- تواجد التنغستن في الطبيعة:

يوجد في معظم الأحيان على الشكل الصلب و نجده في الصخور و التربة كخام وليس كمعدن نقي يستعمل التنغستن كمعدن خالص أو ممزوج مع معادن أخرى لصنع خلائط معدنية [9].

I-3-1-3- خصائص التنغستن:

للتنغستن عدة خصائص تميزه عن بقية المعادن الأخرى وهي موضحة في الجدول (I. 2).

الجدول (2.I): الخصائص الفيزيائية والذرية وبعض الخصائص الأخرى للتنغستن [10].

الحالة						صلابة
كثافة عند درجة حرارة عالية						19.25 g/cm^3
كثافة السائل						17.06 g/cm^3
نقطة الانصهار						$3695^\circ\text{K}/3400^\circ\text{C}$
نقطة الغليان						$5828^\circ\text{K}/5555^\circ\text{C}$
حرارة الانصهار						52.31 كيلو جول لكل مول
السعة الحرارية عند 25°C						24.27 جول / (مول.كلفن)
ضغط البخار p (باسكال) عند (°K)T						100kpa
						10kpa
						1kpa
						100pa
						10pa
						01pa
						5823
						5127
						4579
						4137
						3773
						3477
البنية البلورية						مكعبة ممرزة الجسم
حالة التأكسد						2,3,4,5,6
طاقة التأين						770kJ/mol
ناقليته حرارية عند 300°K						173 واط لكل متر كلفن
معامل يونغ						411Gpa
معامل القص						161 Gpa
صلابة موس						5.7
رقم فيكرس للصلابة						3430 Mpa
رقم برنيل للصلادة						2570 Mpa
التمدد الحراري						$25\text{m}^\circ\text{C}$
سرعة الصوت						4620 m/s^2
التشكيل الالكتروني						$[\text{Xe}] 4\text{F}^{14}.5\text{d}^4.6\text{s}^2$

I-3-1-4- مركبات التنغستن:

له ثلاث أكاسيد هي ثنائي أكسيد التنغستن (WO_2) و يحضر بإرجاع ثالث أكسيد التنغستن بالهيدروجين وأكسيد التنغستن الأزرق (W_2O_3) وثلاثي أكسيد التنغستن (WO_3) وهو أهم أكاسيده وهو مسحوق أصفر لا ينحل في الماء، وأيضا من مركباته حمض التنغستيك (WO_4H_2) وهو مسحوق أصفر أو أخضر مصفر يذاب في الماء وينحل ببطء في محاليل القلويات، أيضا نجد تنغستينات الصوديوم (Na_2WO_4) وهو مسحوق أبيض ينحل في الماء [11].

I-3-1-5- استخدامات التنغستن:

يستخدم التنغستن في صناعة فتائل المصابيح الكهربائية، أسلاك أفران الاحتراق، أنابيب التلفزيون والمركبات الفضائية، كما يستعمل في صناعة المجوهرات وبعض المركبات الأخرى ، وتستخدم تنغستينات الكالسيوم والمغنيسيوم في الإضاءة الفلوريسنت وتستخدم أملاح أخرى مختلفة من التنغستن في الصناعات الكيميائية والدباغة [11].

I-3-2- الزجاج الناقل:

I-3-2-1- لمحة عامة حول ITO:

هو عبارة عن أكاسيد ناقلة شفافة (TCO) يستخدم في التطبيقات التكنولوجية نظرا لخصائصه الكهربائية والضوئية: شفافية عالية، ناقلة كهربائية جيدة، قوة ميكانيكية جيدة، قدرة تالاق ممتازة على الركيزة بالإضافة إلى الاستقرار الكيميائي.

يتم تشكيل ITO انطلاقا من أكسيد الأنديوم (In_2O_3) وبعض النسب الذرية من القصدير (Sn) تقدر عموما بنسبة (10%)، التي تحتل مواضع ذرات الأنديوم في البلورة وهذا يؤدي إلى تحسن الناقلية الكهربائية لكنه يقلل من الشفافية [12-17].

I-3-2-2- خصائص ITO:

I-3-2-2-1- الخصائص الفيزيائية:

يملك ITO بنية قريبة جدا من أكسيد الأنديوم (In_2O_3)، مع وجود فجوات من الأكسجين، تبعا لظروف التحضير يمكن أن يتواجد ITO على شكلين: مكعب وسداسي [18،19].

I-3-2-2-2- الخصائص الكهربائية:

هو عبارة عن شبه ناقل من نوع n عادة ما يكون منحط ، حيث مستوي فيرمي يقع تحت عصابة النقل وعند تطعيم أكسيد الأنديوم بذرات القصدير يرفع مستويات الطاقة داخل عصابة النقل ومنه يصبح سلوك ITO شبه معدني [20].

يتميز ITO بمقاوميه منخفضة، والتي يمكن أن تصل إلى ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)، وناقلية جيدة نتيجة وجود فجوات الأوكسجين داخل بنية الأنديوم، ويرتبط السبب الثاني للناقلية الجيدة مع ذرات القصدير التي تلعب دورا هاما في زيادة تركيز حاملات الشحنة، استبدال ذرات القصدير مكان ايونات الانديوم (In^{+3}) داخل شبكة اوكسيد الانديوم (In_2O_3) ينتج الكترولونات حرة داخل عصابة النقل [21].

I-3-2-2-3- الخصائص الضوئية:

يعتبر ITO من أشباه النواقل التي تمتلك فاصل طاقي عريض ومباشر يقدر ب: (3,5 - 4,3 eV) و يملك امتصاص عالي في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و نفاذية جيدة في المجال المرئي تقدر عموما بنسبة أكبر من (85%) وانعكاس معتبر في مجال الأشعة تحت الحمراء [22].

وتتراوح قيمة قرينة الانكسار ITO بين (1.66 و 2.48)، نفاذية أفلام ITO تتأثر ببعض العوامل مثل البنية الدقيقة، خشونة وتجانس الأسطح وعلاوة على ذلك الأفلام الرقيقة لأوكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير تتميز كيميائيا بالتصاق جيد على الركيزة وصلابة عالية، وعموما خصائص ITO الفيزيائية لا تتعلق بالتركيب الكيميائي لكنها تتعلق بطريقة وشروط تحضيره بالإضافة إلى طبيعة ودرجة حرارة الركيزة أثناء الترسيب والمعالجة الحرارية، وترتبط الخصائص الضوئية والكهربائية أيضا بالبنية و مورفولوجية طبقات ITO الرقيقة [23].

I-3-2-3- تطبيقات ITO:

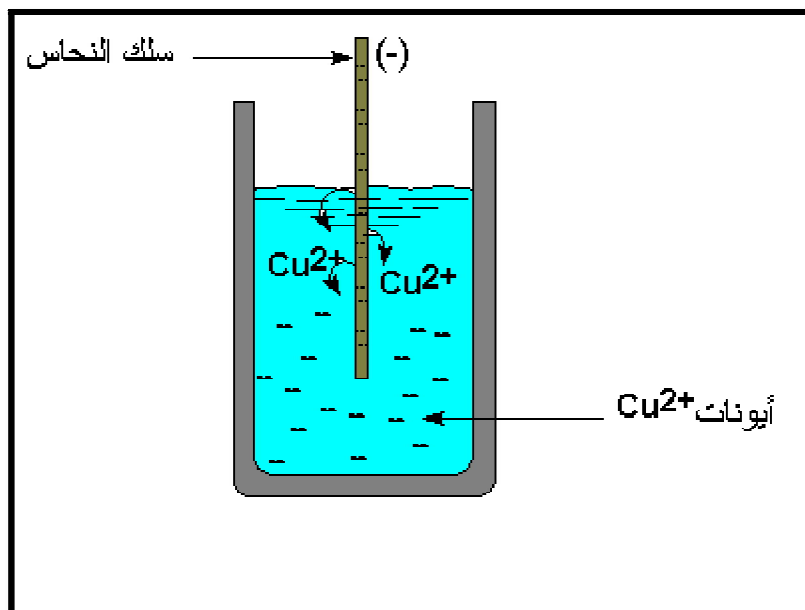
تسمح لنا خصائص ITO الرئيسية المتمثلة في التوصيل الكهربائي الجيد والشفافية الجيدة باستخدامه في العديد من المجالات المتمثلة في التكنولوجيا الضوئية، الالكترونيات، الكهروضوئية، الميكانيكية و الطاقوية.

تستعمل أفلام ITO الرقيقة كطلاء في الأجهزة الكهروضوئية كشاشات البلازما والشاشات التي تعمل باللمس و شاشات الكريستال السائل (LCD)، وهي تستخدم أيضا كقطب شفاف لتوفير التوصيل الكهربائي دون أن يقلل من شفافية الزجاج في الأجهزة البصرية الالكترونية العضوية مثل:

- ❖ الخلايا الكهروضوئية العضوية (OPV).
- ❖ الترانزستور TFT (شرائح الترانزستور الرقيقة) و الترانزستور العضوي (OTFT).
- ❖ الديود الألكتروضي (LED) والديود الألكتروضي العضوي (OLED) [12، 17، 24].

I-4- الخلايا الكهروكيميائية:

تتكون الخلية الكهروكيميائية من جزأين رئيسيين ويدعى كل جزء نصف الخلية أو قطب، فمثلا عند وضع سلك من النحاس في محلول يحتوي على أيونات النحاس (Cu^{+2})، فإن فرق جهد ينشأ بين السلك والمحلول نتيجة ميل ذرات النحاس (Cu^0) لفقد الكترولونات والذهاب إلى المحلول على هيئة أيونات (Cu^{+2}) {الشكل (1.1)} [25].

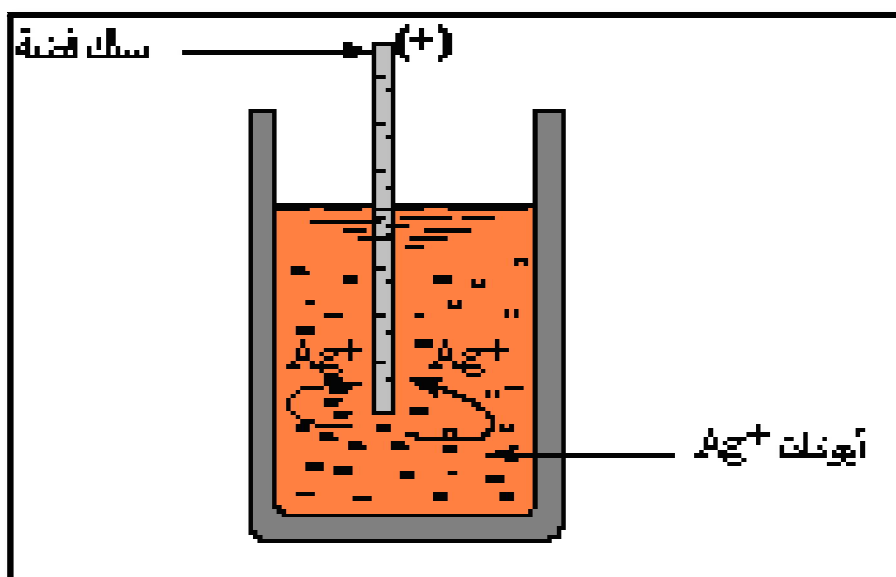


الشكل (1.I): قطب المصعد [25].

حيث يحدث عند المصعد التفاعل التالي (1.I).



ونظرا لأن تفاعل هذا القطب تفاعل أكسدة (لأن هناك زيادة في عدد الأكسدة)، فإن القطب يسمى مصعد في الجانب الآخر نأخذ مثال عنصر الفضة (Ag) تميل أيوناتها (Ag^+) لاكتساب الإلكترونات وتتحول نتيجة ذلك إلى ذرات (Ag^0) {الشكل (2.I)} [25].

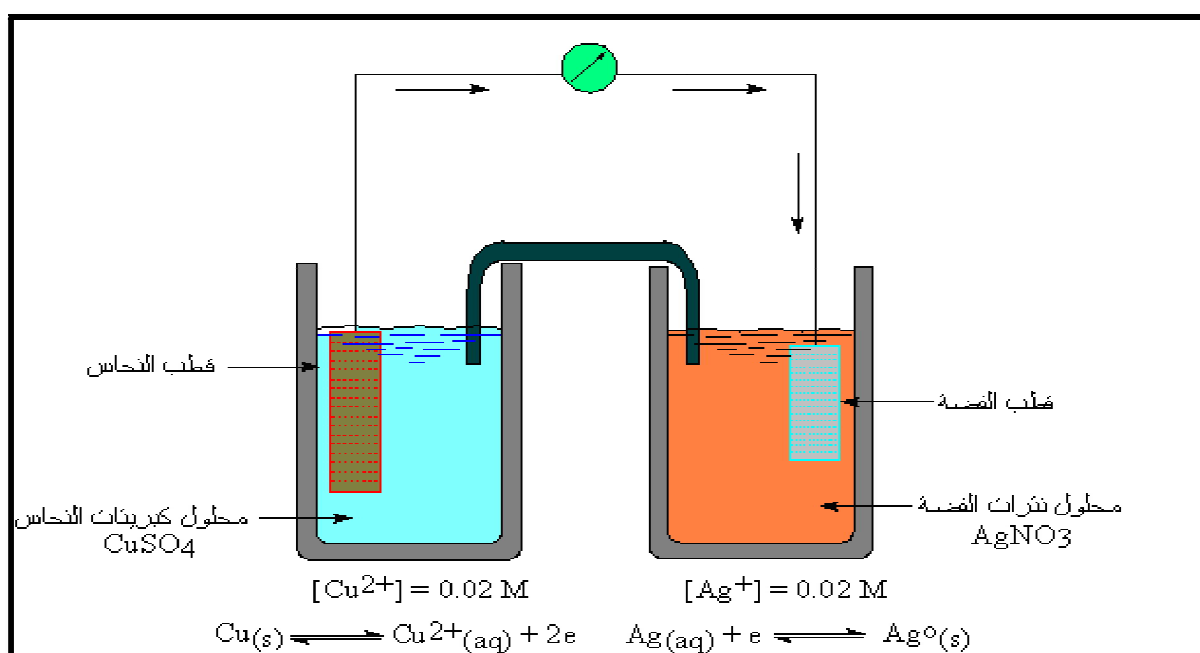


الشكل (2.I): قطب المهبط [25].

حيث يحدث عند المهبط التفاعل التالي (2.I).



ونظرا لأن تفاعل هذا القطب تفاعل اختزال (نقصان في عدد الأكسدة)، فإن القطب يسمى مهبط، عند توصيل نصفي الخلية (القطبين) وإغلاق الدائرة الكهربائية ينشأ فرق في الجهد بينهما ينتج عنه سريان تيار كهربائي {الشكل (3.I)} [25].



الشكل (3.I): الدائرة الكهربائية في الخلية الجلفانية [25].

ونميز نوعان من الخلايا الكهروكيميائية:

I-4-1- الخلية الجلفانية:

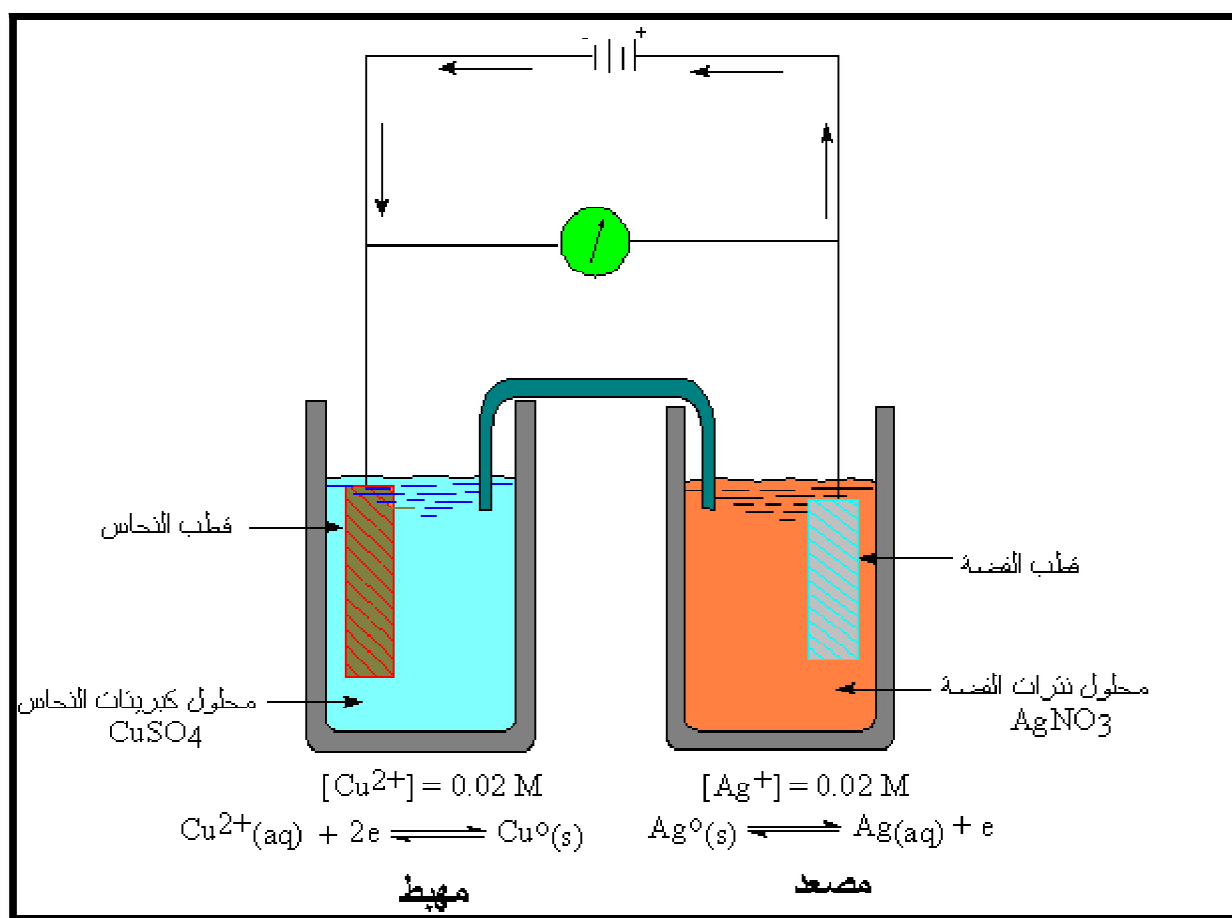
هي الخلية التي تحول الطاقة الكيميائية تلقائياً إلى طاقة كهربائية، ومثال ذلك البطاريات التي تخزن الطاقة الكهربائية، فالتفاعلات التي تحدث في هذا النوع من الخلايا هي تفاعلات أكسدة وإرجاع.

ونلاحظ في الشكل (3.I) سريان الإلكترونات من المصعد عبر السلك الخارجي إلى المهبط وعند استنفاد أحد مكونات أي القطبين تعتبر الخلية ميتة أي أنها استهلكت [25].

2-4-I- الخلية الألكتروليتية:

وهي الخلية التي تحتاج إلى طاقة كهربائية من مصدر خارجي لحدوث التغير الكيميائي، ويمكن تحويل الخلية الجلفانية في الشكل (2.I) إلى الكتروليتية، وذلك بتوصيل طرف التوصيل الموجب للبطارية (مصدر خارجي) لقطب الفضة وطرف التوصيل السالب لقطب النحاس.

ونلاحظ في الشكل (4.I) أدناه أن سريان الإلكترونات يكون في الاتجاه المعاكس والتفاعلات تتحول إلى غير تلقائية، بالنسبة للنحاس (تفاعل إرجاع) بينما الفضة (تفاعل أكسدة) [25].



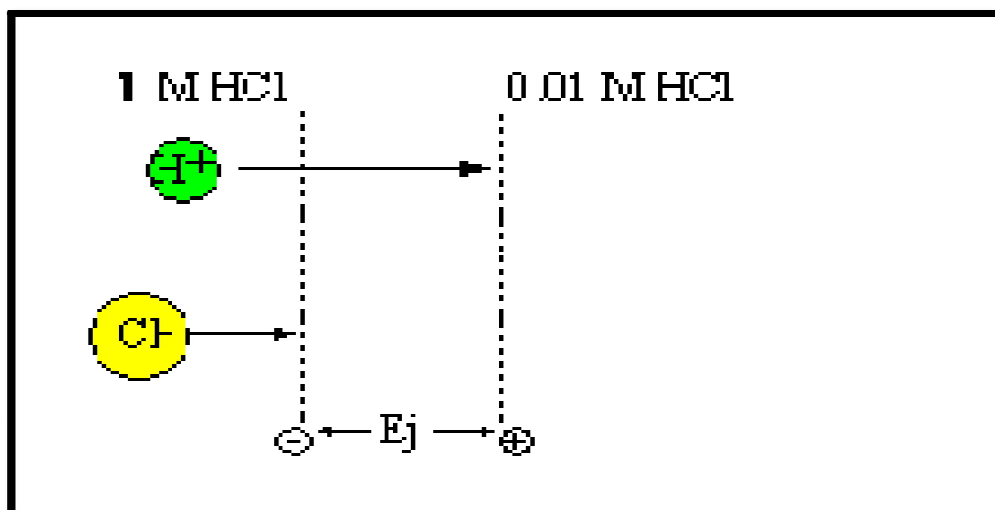
الشكل (4.I): الخلية الألكتروليتية [25].

1-2-4-I- القنطرة الملحية:

نلاحظ في الشكلين (3.I) و (4.I) وجود هذه القنطرة والتي تستخدم لتوصيل نصفي الخلية، إذ تحتوي على محلول مشبع من ملح الكتروليتي مثل كلوريد البوتاسيوم (KCl)، تكون سرعة انتشار أيوناته السالبة والموجبة متقاربة وذلك لتفادي جهد اتصال السائل (Liquid Junction Potential) [25].

I-4-2-2- جهد اتصال السائل:

ينشأ عند سطح التلامس بين محلولين مختلفين في تركيبهما الكيميائي، ويعود هذا لاختلاف سرعة الأيونات، ويمكن تفسير هذه الظاهرة بالرجوع للشكل (5.I) أدناه، حيث نلاحظ وجود فرق جهد بسيط جدا (ملي فولت)، وذلك بسبب اختلاف سرعة أيونات (H^+ و Cl^-) [25].



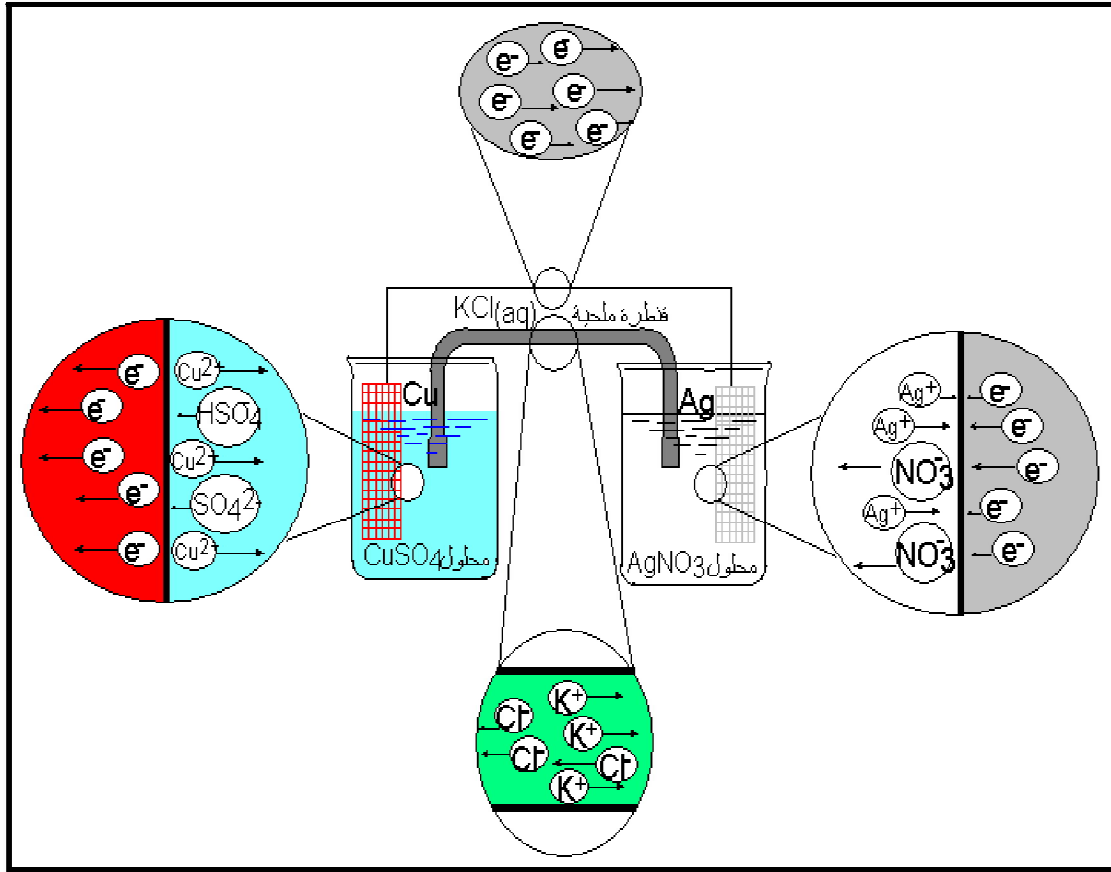
الشكل (5.I): رسم توضيحي للتوتر الناتج عن اختلاف سرعة الأيونات عند سطح التلامس [25].

هذا التوتر يجب أن يكون في أقل قيمة ممكنة وثابتة حتى لا تؤثر في قياسات توتر الخلية، وتوجد طريقة لإلغائه ولكن من الممكن تقليله إلى أقل قيمة وذلك باستخدام قنطرة ملحية سرعة أيوناتها متقاربة [25].

I-4-2-3- التيار في الخلايا الكهروكيميائية:

يتم نقل الكهرباء خلال الخلية الكهروكيميائية بواسطة ثلاث طرق {الشكل (6.I)}:

- ❖ تحمل الإلكترونات الكهرباء داخل الأقطاب وكذلك خلال الموصل (السلك) الخارجي.
- ❖ تحمل الأيونات الموجبة و السالبة الكهرباء داخل الخلية (الأيونات الموجبة مثل Cu^{+2} ، Ag^+ تتجه بعيدا عن قطب النحاس بينما الأيونات السالبة مثل NO_3^- ، SO_4^{2-} ، HSO_4^- تتجه بعيدا عن قطب الفضة)، حيث نجد داخل القنطرة الملحية أيونات Cl^- تهاجر نحو وعاء النحاس بينما أيونات K^+ تهاجر نحو وعاء الفضة.
- ❖ التوصيل الأيوني للمحلول يزوج بالتوصيل الإلكتروني في الأقطاب بواسطة تفاعل الإرجاع على المهبط وتفاعل الأكسدة على المصعد [25].



الشكل (6.I): التيار في الخلايا الكهروكيميائية [25].

4-2-4-I- جهد القطب:

جهد القطب يعبر عن ميل تفاعل ذلك القطب لكسب أو لفقد الكترونات، ويمكن حساب جهد القطب عن طريق استخدام معادلة نيرنست (4.I) والذي يعبر عن اعتمادية الجهد على التركيز.

نأخذ مثال التفاعل التالي (3.I) :



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]^a}{[OX]^b} \quad (4.I)$$

حيث أن:

E^0 : جهد القطب القياسي ، ثابت للقطب المعين (ويتم إيجاده بالمقارنة مع قطب الهيدروجين القياسي).

E : جهد القطب في التركيز المعين (متغير حسب تركيز الأيونات الداخلة في نصف التفاعل).

R : ثابت الغاز ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

T : درجة الحرارة المطلقة وتساوي (298 K) في درجة حرارة (25°C).

F : ثابت فراداي (96485C).

$\ln$: اللوغاريتم الطبيعي $= 2.303 \log_{10}$

n : عدد مولات الالكترونات التي تظهر في نصف التفاعل.

$[Red]$: التركيز المولاري للشكل المختزل.

$[OX]$: التركيز المولاري للشكل المؤكسد.

عند تعويض القيم العددية للثوابت المذكورة وتحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى لوغاريتم للأساس عشرة نحصل على:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Red]^a}{[OX]^b} \quad (5.I)$$

❖ العناصر الأقوى اختزالاً من الهيدروجين "عامل مختزل" تعطي جهد إشارة سالب مثل

($Zn = -0.763$)، إذن فهو أنود.

❖ العناصر التي قوة اختزالها أقل من الهيدروجين "عامل مؤكسد" تعطي جهد إشارة موجب مثل

($Cu = +0.34$)، إذن فهو مهبط.

❖ العناصر الأكثر ايجابية مهبط والعناصر الأقل ايجابية مصعد أنظر الجدول (3.I) [25].

I-4-2-5- جهد الخلية :

لحساب جهد الخلية نقوم أولاً بحساب جهد المهبط (E_c) وجهد المصعد (E_a) باستخدام معادلة

نيرنست ثم نعوض في المعادلة (6.I).

$$E_{Cel} = E_{anode} - E_{cathode} \quad (6.I)$$

الجدول (3.1): يوضح عناصر السلسلة الكهروكيميائية [25].

التفاعل	E^0 بالفولت عند درجة حرارة $25C^0$
$Cl_{2(g)} + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	+1.359
$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	+1.229
$Br_{2(aq)} + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+1.087
$Br_{2(l)} + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+1.065
$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag_{(s)}$	+0.799
$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{+2}$	+0.771
$I^- + 2e \leftrightarrow 3I^-$	+0.536
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu_{(s)}$	+0.337
$UO_2^2 + 4H^+ + 2e \leftrightarrow U^{+4} + 2H_2O$	+0.334
$Hg_2 Cl_{2(s)} + 2e \leftrightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$	+0.268
$Ag Cl_{(s)} + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + Cl^-$	+0.222
$Ag(S_2O_3)^{-3}_2 + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + 2S_2O^{-2}_3$	+0.017
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_{2(g)}$	+0.000
$Ag I_{(s)} + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + I^-$	-0.151
$Pb SO_{4(s)} + e \leftrightarrow Pb_{(s)} + SO^{2-}_4$	-0.350
$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd_{(s)}$	-0.403
$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn_{(s)}$	-0.763

الخلاصة

إن التغليف هو عبارة عن طلاء أو طبقة واقية تستخدم لحماية المعدن للوقاية من الصدأ بطليه بمعدن آخر أكثر متانة، وله ثلاث أساليب مختلفة وهي: التغطية بالفحوم والكروم وبالراديوم، وأسباب التغليف هي التآكل وحدوث الصدأ في المعادن.

لقد قمنا في هذا الفصل باختيار أوكسيد التنغستن والزجاج، أما في الفصل الذي يليه سنتطرق إلى كيفية تغليف الزجاج بالتنغستن بالطريقة الكهروكيميائية، ويحدث هذا عن طريق الخلايا الكهروكيميائية التي تعرفنا على أنواعها التي كانت تستخدم من قبل لكن حالياً طورت خصائصها وهي التي استعملناها في هذا العمل و سنتناول التجارب اللازمة لذلك.

الفصل الثاني

المكونات الكيميائية والطرق التجريبية

تمهيد:

يعد طلاء الفلزات أحد أهم تطبيقات الخلايا التحليلية، حيث بالإمكان تحقيق الحلم المستحيل لقضاء الكيميائيين بتحويل المعادن الرخيصة إلى معادن ثمينة بصورة تقريبية من خلال تطبيق يعتمد على مفهوم الخلية التحليلية، وتعتمد الفكرة على إمكانية ترسيب مادة فلزية على أخرى باستخدام التيار الكهربائي في خلية مناسبة لذلك، ولأن العملية لا تتجاوز الغطاء الظاهري للفلز المطلي سمي ذلك العمل طلاءً فلزياً، كما يسمى أحياناً بتلبيس المعادن، ولاعتماد الفكرة على إحداث الطلاء بواسطة التيار الكهربائي فإنه يسمى أحياناً الطلاء بالكهرباء [2].

في هذا الفصل سنشرح بتحضير المحلول الألكتروليتي اللازم لعملية التغليف، وكذلك بتحضير شريحة الزجاج قبل تغليفها وسنتعرف على التركيب التجهيزي اللازم للقيام بهذه التجربة.

II-1- المكونات الكيميائية:

لتحضير المحلول الألكتروليتي نستعمل المواد الكيميائية التالية {الشكل (1.II)}:



حمض التنغستيك

هيدروكسيد الصوديوم

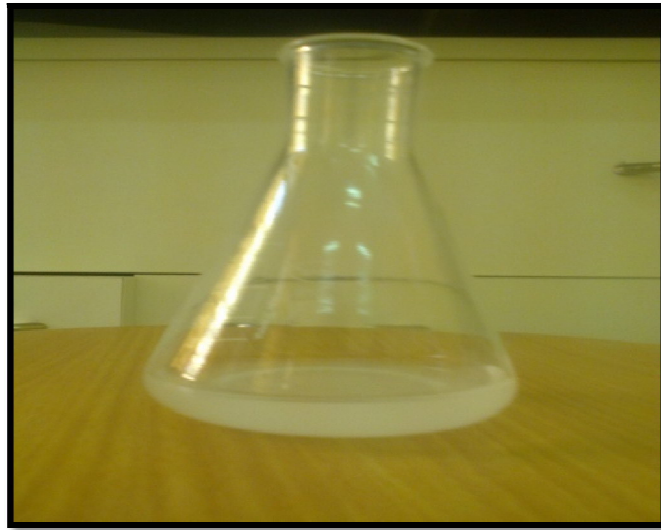
الماء الأكسجيني

الشكل (1.II): المكونات الكيميائية المستخدمة لتحضير المحلول.

II-2- تحضير المحلول:

- ❖ حمض التنغستيك: (H_2WO_4) ، (0.1g).
- ❖ هيدروكسيد الصوديوم: (Na OH) ، (0.1 M ، 25 ml).
- ❖ الماء الأكسجيني: (H_2O_2) ، (5 ml ، 3%).

{الشكل (2.II)} يوضح هاته العملية كالتالي :



الشكل(2.II):المحلول الالكتروليتي .

II-3- المواد:

II-3-1- الركيزة (الطبقة التحتية):

الركيزة هي عبارة عن شريحة زجاج مستطيلة الشكل (الأبعاد 2 cm * 1cm ، وسمك 2 mm) أحد من جوانبها يكون يحتوي على ITO الموضحة في الشكل (3.II).



الشكل(3.II): شريحة زجاجية.

II-3-1-1- التحضير:

إعداد الركائز قبل التغليف أمر ضروري للحصول على نتائج جيدة، حيث أن هذه المرحلة جد ضرورية للحصول على أفلام ذات نوعية جيدة، في الواقع حالة سطح الركيزة تؤثر تأثيراً قوياً في خصائص الأفلام المودعة وبالتحديد التجانس والالتصاق، وتستخدم هذه المرحلة لإزالة الملوثات المختلفة التي تغطي سطح الركيزة (الدهون والغبار وبصمات الأصابع والأوساخ العضوية ...) [26].

يتم تنظيف الشريحة الزجاجية كيميائياً خلال أربعة مراحل بصورة منتظمة كما يلي:

- ❖ حمض النتريك (68 %) لمدة خمسة دقائق.
- ❖ الأسيتون في درجة حرارة الغرفة لمدة دقيقتين.
- ❖ الشطف النهائي بالماء وتجفيف كخطوة أخيرة لإزالة أي آثار قد تؤثر على النظام الكهربائي لدينا [27].

II-3-2- مقياس درجة الحموضة (pH- mètre):

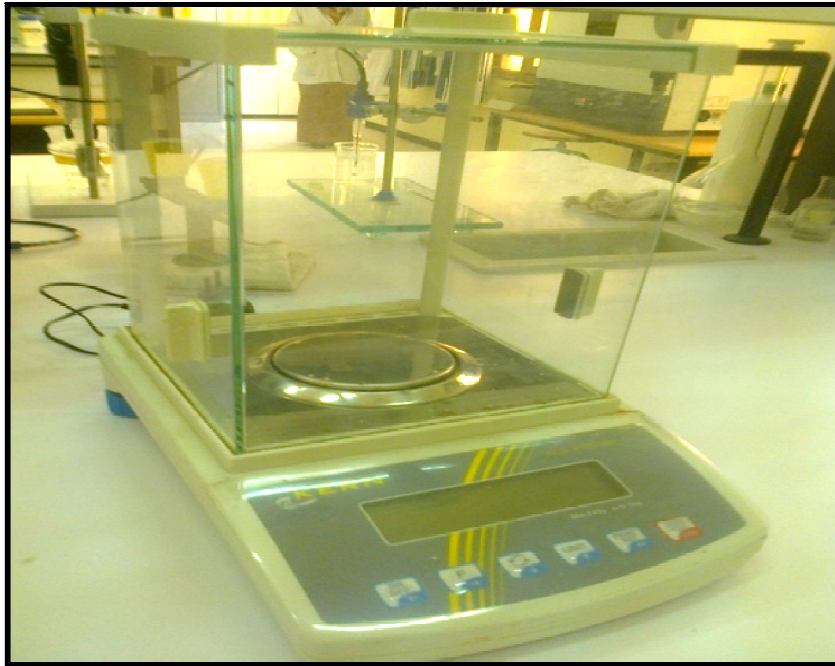
وهو يستخدم لمتابعة تطور درجة الحموضة، حيث أن المعدن يفقد جزء من الايونات في المحلول أثناء عملية الطلاء الكهربائي فيحدث تغير في درجة الحموضة بالنسبة للزمن وهذا الجهاز موضح في الشكل (II.4) [28].



الشكل (II.4): جهاز pH- mètre [28].

II-3-3- ميزان الدقة:

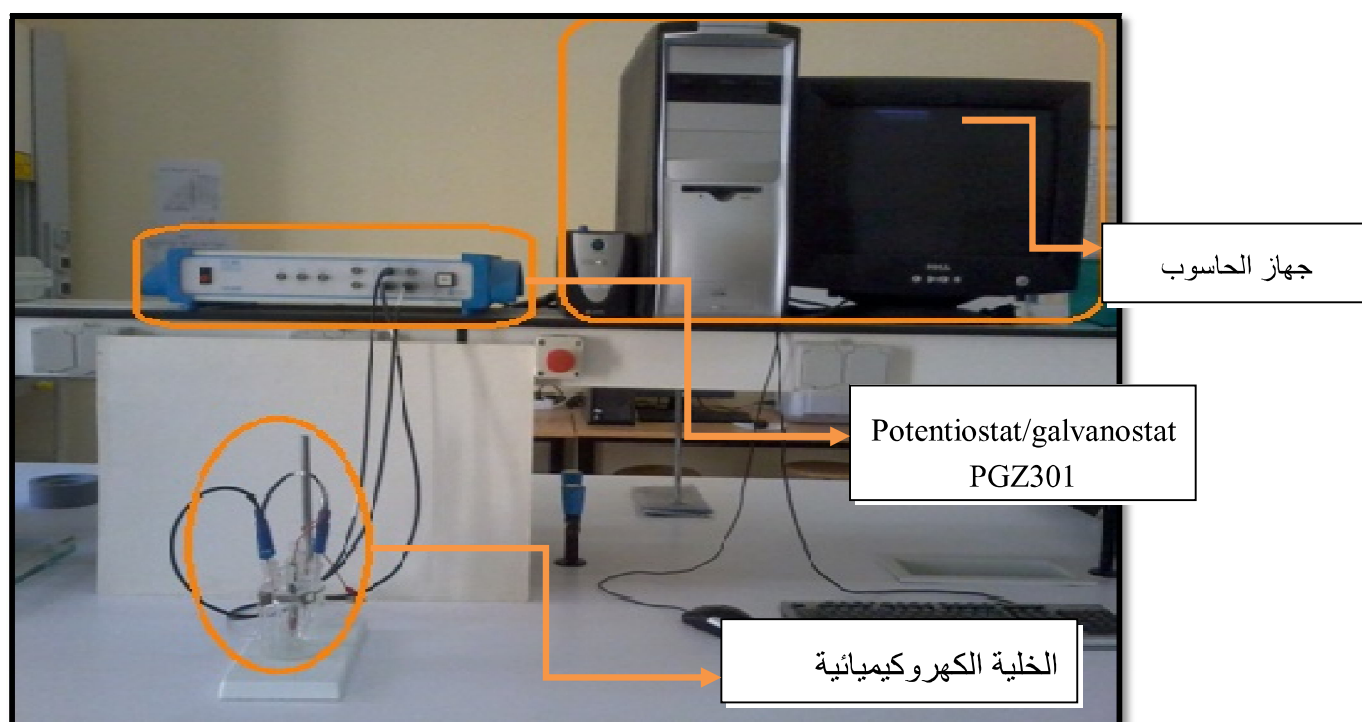
ميزان الدقة {الشكل (5.II)}، وهو أداة مفيدة جدا للتقنيين والكيميائيين والفيزيائيين، حيث أنه يسمح بالحصول على بيانات لها دقة ملحوظة تصل دقتها إلى واحد على عشرة آلاف غرام (0.0001g)، ومن الواضح أن مدى هذه الكميات الصغيرة يتطلب عمل دقيق للغاية من جانب المستعمل [29].



الشكل (5.II): ميزان الدقة [29].

II-4- الجهاز التجريبي :

أجريت كل تجاربنا الكهروكيميائية باستخدام جهاز قياس التوتر (Voltalab PGZ 301) المتصل بجهاز كمبيوتر الذي يحتوي على برنامج (Voltmaster)، وهو يمكننا من تغيير قيم التوتر الكهربائي بدلالة التيار الكهربائي، والتركيب المستعمل في هذه الحالة موضح في الشكل (6.II) [30].

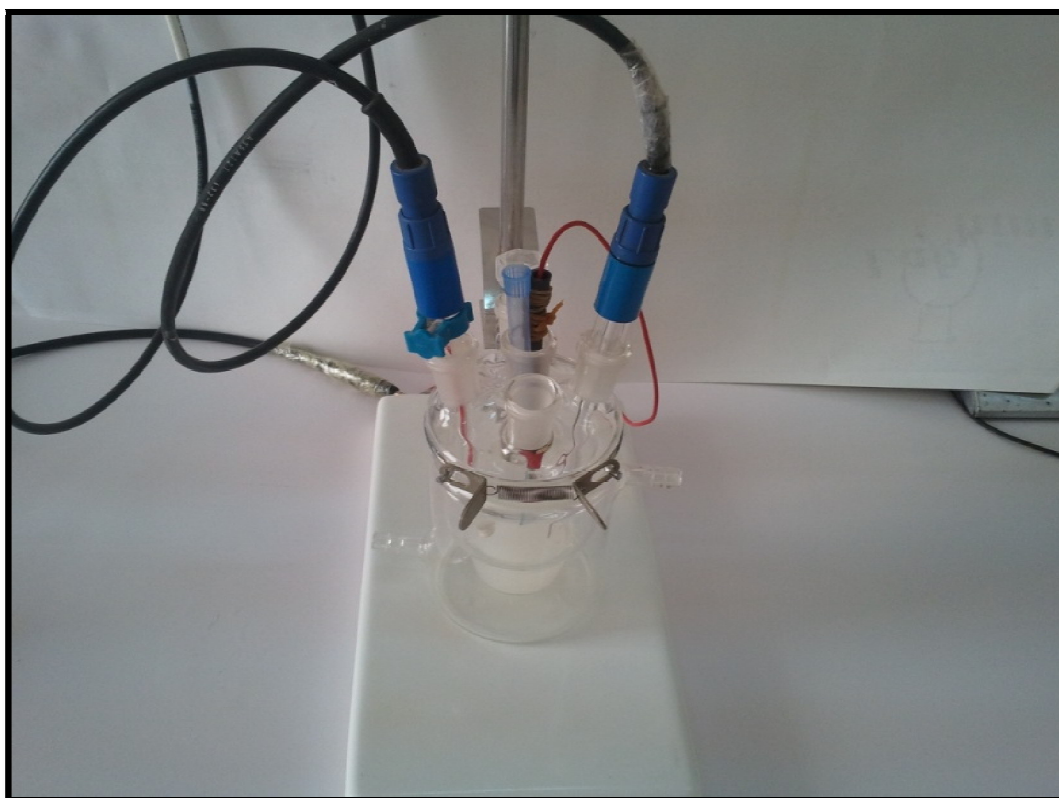


الشكل (6.II): الجهاز التجريبي المستعمل [30].

الجهاز التجريبي المستعمل لأداء القياسات الكهروكيميائية يتطلب وجود العناصر التالية:

II-4-1- الخلية الكهروكيميائية:

الخلية الكهروكيميائية {الشكل (7.II)} هي دائرة كهربائية كاملة، تتضمن بيشر زجاجي ومغطاة بالزجاج وموصولة بمصدر للتيار الكهربائي وكذلك بجهاز الحاسوب، بالإضافة إلى ثلاث أقطاب، قطبين موصولين بأجزاء الدارة ويمثلان القطب الموجب والسالب أما القطب الثالث فيعتبر كمرجع وله فرق جهد معدوم و يعطي قيمة جهد كل قطب من القطبين السابقين، والكل مغمور في المحلول الالكتروليتي [31].



الشكل (7.II): الخلية الكهروكيميائية المكونة من ثلاثة أقطاب [31].

II-4-2- الأقطاب:

II-4-2-1- القطب المرجعي :

القطب المرجعي {الشكل (8.II)}، وهو قطب الكالوميل (كلوريد الزئبق)، المشبع بـ KCl (ECS) الذي يسمح بقياس الكمون الناتج عن قطب العمل. في هذا العمل كل القيم للكمون يعبر عليها بالنسبة للقطب المرجعي [31].



الشكل (8.II): القطب المرجعي [31].

II-2-4-2- القطب الثانوي :

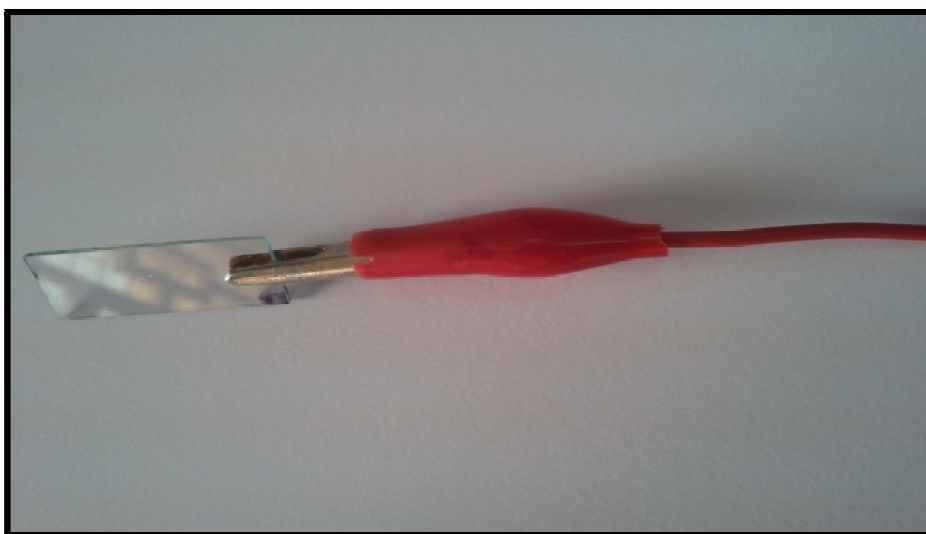
القطب الثانوي {الشكل (9.II)} وهو الذي يسمح بمرور التيار الكهربائي في الخلية الكهروكيميائية حيث يحتوي على صفيحة من البلاتين التي تكون موازية لقطب العمل للحصول في الأخير على حقل كهربائي متجانس [31].



الشكل (9.II): القطب الثانوي [31].

II-2-4-3- قطب العمل:

قطب العمل {الشكل (10.II)} الذي يجب أن يخضع لعملية معالجة قبل إدخاله في الخلية الكهروكيميائية، وفي هذه الحالة قطب العمل هو عبارة عن ركيزة من الزجاج التي نقوم بدراستها قبل أي تركيب كهروكيميائي، والاتصال الكهربائي للقطب يتم بواسطة مشبك صلب مرتبط مع أسلاك كهربائية مربوطة مع جهاز التوتر الكهربائي [30].



الشكل (10.II): قطب العمل [30].

II-4-3- جهاز Potentiostat:

و هو عبارة عن جهاز دوره تغذية قطب العمل (ET) والقطب المرجعي (ER) بفرق في التوتر الكهربائي مع توفير الطاقة اللازمة للخلية، كما يقيس شدة التيار التي تمر بين القطب الثانوي (EA) وقطب العمل، و هو موضح في الشكل (11.II) [32].



الشكل (11.II): جهاز Potentiostat [32].

5-II- التقنيات التجريبية المستعملة:

1-5-II- الفولطامتر:

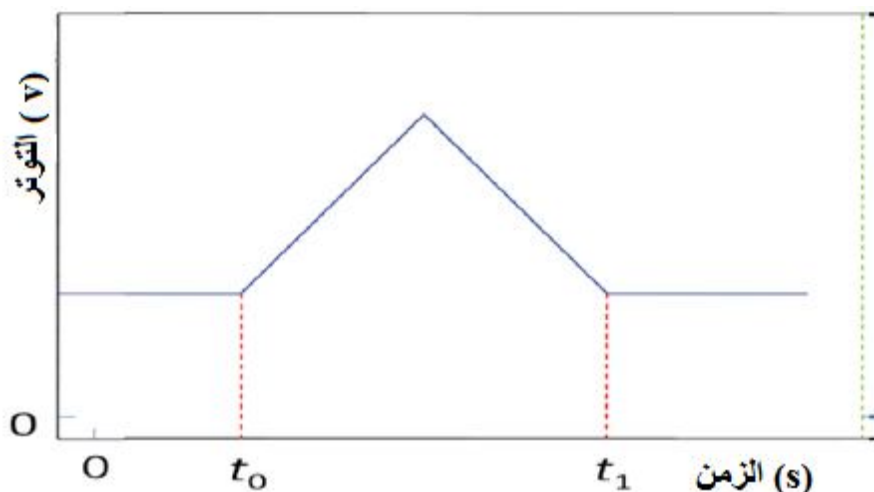
وهو تقنية تحتوي على جانبين أساسيين:

- ❖ جانب حركي لنقل الشحنات، حيث تنتقل الإلكترونات بين القطب والشاردة التي تتم بسرعة (V).
- ❖ جانب أساسي لفهم هذه التقنية في نقل المادة قرب القطب [33].

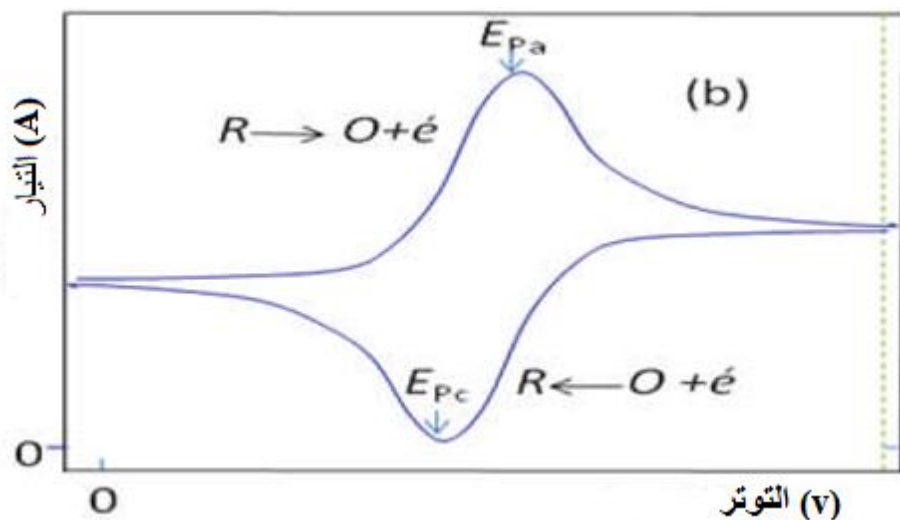
الفولطامتر هو تقنية الكتروليتية أساسها قياس تدفق التيار الكهربائي الناتج عن عملية الأكسدة و الإرجاع للمركبات المدروسة في المحلول تحت التغير المتتابع للتوتر الكهربائي بين القطبين، و كذلك تسمح بتحديد وقياس كمي لعدد كبير من المركبات عند المصعد و المهبط و في المحلول كمركبات جزيئية [33].

1-1-5-II- الفولطامتر الحلقي:

الفولطامتر الحلقي (CV) يعمل بناء على المسح الخطي ذهاب وإيابا للتوتر مما يسمح بقياس البيانات $\{i = f(E)\}$ للأكسدة والإرجاع للمركبات، حيث تسمح هذه التقنية على وجه الخصوص بدراسة سرعة تفاعل الأكسدة والإرجاع بدلالة الزمن، أثناء التجربة نختار التوتر الكهربائي الابتدائي (E_i) بقيمة سالبة معتبرة لعدم حدوث تفاعل عند قطب العمل، يتم تطبيق المسح الحلقي للتوتر، أي أن التوتر يتغير خطيا بدلالة الزمن في المجال الموجب من (t_0) إلى (t_1) و يتغير عكسيا بعد (t_1) إلى التوتر الابتدائي (E_i) وذلك موضح في الشكل (a.12.II)، وفي نفس الوقت يسجل البيان $\{i=f(E)\}$ شدة التيار بدلالة التوتر للمادة المدروسة الموضح في الشكل (b.12.II) [33].



الشكل (a.12.II): مخطط يمثل تغير التوتر بدلالة التيار بالنسبة للفولطامتر الحلقي [33].



الشكل (b.12.II): الفولتامتر الحلقي لعمليتي الأكسدة والإرجاع [33].

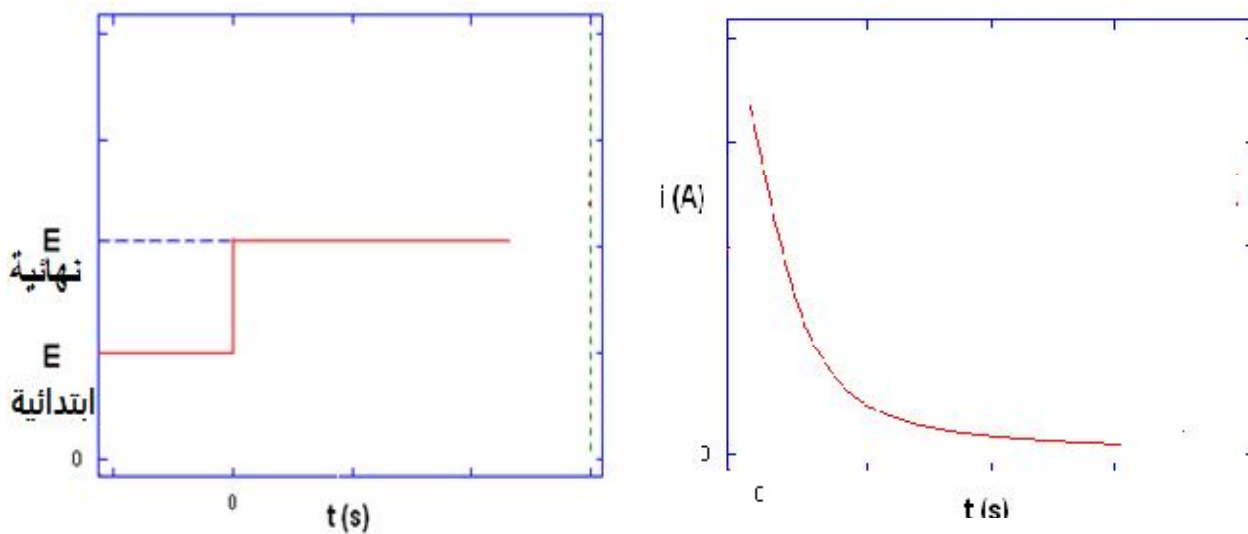
حيث:

E_{pa} و E_{pc} : يمثلان الطاقة الكامنة عند المصعد والمهبط على التوالي، حيث تحدث عملية الأكسدة عند المصعد (1.II) أما المهبط فتحدث عنده عملية الإرجاع (2.II).



II-5-2- تقنية Chronoampérométrie:

لا يحدث أي تفاعل عند التوتر الابتدائي (E_i) (الشكل (13.II))، وهذه التقنية تتميز بتطبيق فوري للتوتر النهائي (E_f) حتى تتم عملية أكسدة المرجع فوراً وبكمية معتبرة و بالمقابل التركيز عند القطب يؤول إلى الصفر، عند التوتر (E_j) يكون انتقال المادة محدود أي أن التيار الكهربائي محدود بتدفق المادة على سطح القطب [34].



الشكل (13.II): تقنية Chronoampérométrie من أجل قفزة التوتر من E_i إلى E_f [34]

في حالة تطبيق التوتر (E_j) الاستهلاك المستمر للمادة يحدث له نقص واضح في التركيز عند القطب مع مرور الزمن ومنه نقص في التيار الكهربائي.

II-6- مطيافية الممانعة الكهروكيميائية التقليدية:

وهي تستخدم في قياس دالة التحول في مجال واسع من الترددات الناتجة عن اضطراب النظام المدروس، بسبب اللاخطية في معظم الأنظمة الكهروكيميائية تلزمنا إلى تحليل داخلي في جوار نقطة الاستقطاب، مع استعمال إشارة اضطراب ذات سعة صغيرة كما يوضحه الشكل (14.II) لضمان العمل في المجال الخطي [35].

هذه الطريقة تستخدم لتحليل الأنظمة الكهروكيميائية بقياسات الممانعة المترية، وذلك لتحليل استجابة النظام بدلالة تردد الإشارة المتناوبة المثارة، حيث تكون إشارة التردد ضعيفة السعة إلى حد التراكم مع التوتر المستمر للاستقطاب.

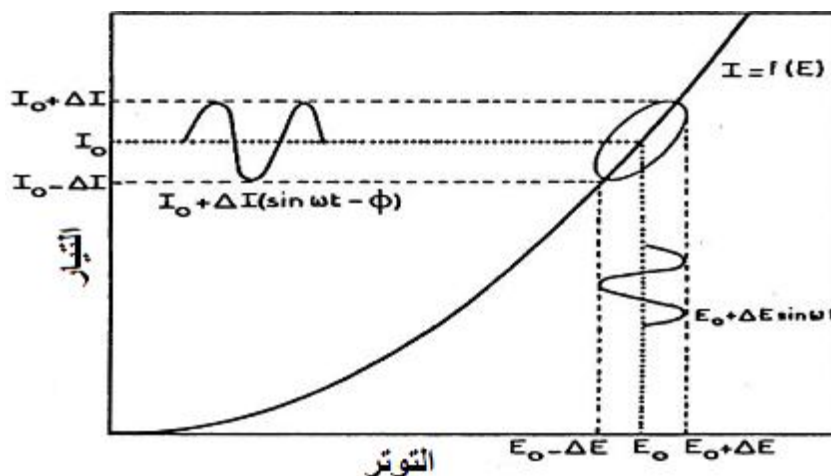
و الممانعة $Z(\omega)$ يمكن تمثيلها بالإحداثيات القطبية أو الإحداثيات الكارتيزية [35].

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j \varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (3.II)$$

حيث:

$\text{Re}(Z)$: يمثل الجزء الحقيقي للممانعة .

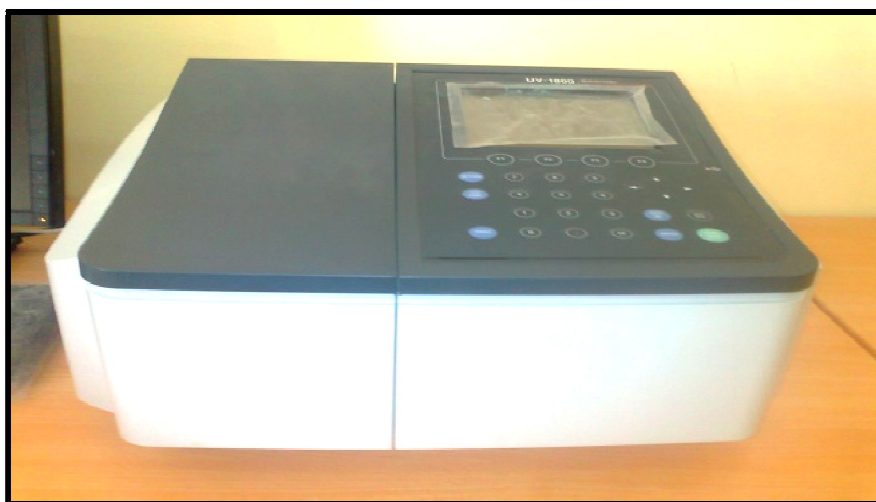
$\text{Im}(Z)$: يمثل الجزء التخيلي للممانعة .



الشكل (14.II): النظام الكهروكيميائي الغير خطي الخاضع لاضطراب جيبي [35].

7-II- مطيافية UV-visible:

و دورها متابعة تطور التركيزات للمواد الممتصة من طرف المحلول، والطيف الناتج يمثل التغير في الامتصاص حيث الطول الموجي الذي يمثل الامتصاص الأعظمي للمحلول (λ_{max}) يسمح لنا أيضا بتحديد أطيف الامتصاص لكل مادة من المواد، ويحدد المعلومات البنوية للمركبات المتشكلة في المحلول التي يمكن استخلاصها من هذه الأطيف و هي موضحة في الشكل (15.II) [36].



الشكل (15.II): جهاز مطيافية UV-visible [37].

8-II- مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

وهي تمكننا من معرفة الطول الموجي (أو التردد) الممتص من طرف العينة و القياس الكمي للامتصاص، والتحليل الطيفي الكيميائي للأشعة تحت الحمراء يعطينا معلومات حول الطبيعة البنوية للجزيئات (ترتيب الذرات، والمسافة بين الذرات ...) وذلك باستعمال التجهيز التجريبي الموضح في الشكل (16.II) [38].



الشكل (16.11): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [38].

الخلاصة

لقد قمنا في هذا الفصل بتحضير المحلول الذي اللازم لأداء التجربة كذلك حضرنا الزجاج الذي تقوم عليه عملية التوضع الكهروكيميائي، وقمنا بذلك عن طريق تركيب تجهيزي مكون من خلية كهروكيميائية والتي تعتبر أساس التجربة وكذلك يحتوي على جهاز قياس التوترو التيار الكهربائي وجهاز حاسوب يحتوي على برنامج مسؤول عن ترجمة المعلومات إلى رسومات بيانية، وبعد انتهاء عملية الترسيب نقوم بتعريض العينة للأشعة الحمراء وكذلك الأشعة فوق البنفسجية فنتحصل على نتائج نتطرق إليها في الفصل الموالي.

الفصل الثالث

تفسير النتائج ومناقشتها

تمهيد

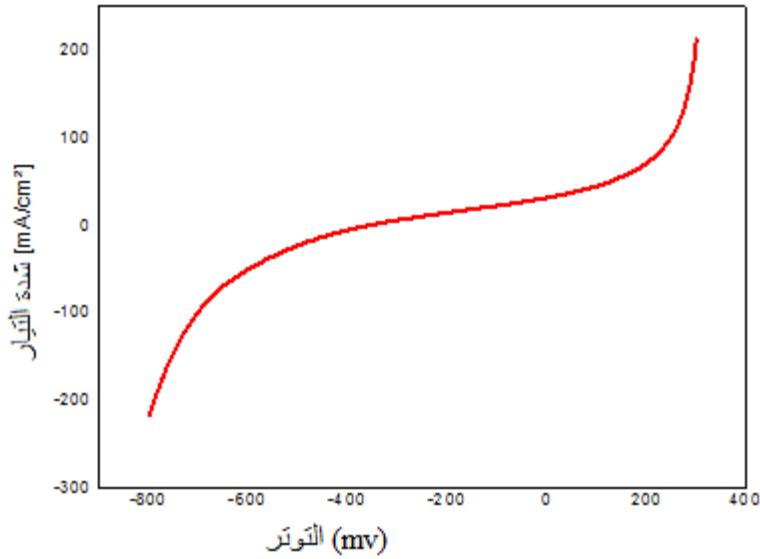
الغرض من هذا الفصل تقديم النتائج التي تم الحصول عليها في هذا العمل، ونستعمل لتحديد مميزات العينات الفولتامترية، مخطط نيكيز، أشعة تحت الحمراء، المطيافية الكهروكيميائية و مطيافية UV-visible.

III-1- النتائج وتفسيرها:

بعد محاولات عدة من مقادير ومواد محتملة للتوضع وصلنا إلى نتائج فعالة و من خلالها توصلنا بنجاح إلى عملية التوضع الكهروكيميائي .

III-1-1- فولتامتر المحلول:

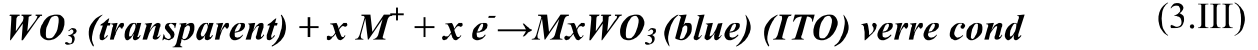
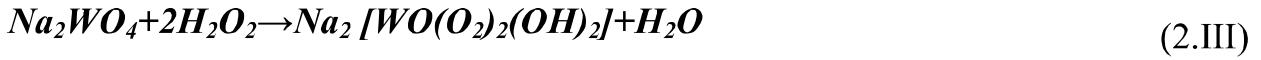
نلاحظ في الحوض الالكتروليتي المتكون من $(H_2WO_4 + NaOH)$ اختفاء اللون الأصفر لحمض التنغستيك بسبب إضافة $[0.1 M]$ من هيدروكسيد الصوديوم، و نتحصل على ناتج التفاعل في المعادلة (1.III) ثم نضيف الماء الأكسيجيني (H_2O_2) ، نتحصل على ناتج التفاعل في المعادلة (2.III) أنظر الشكل (2.II).



الشكل (1.III): المخطط البياني للفولتامتر الحلقي للزجاج في محلول قاعدي $(V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1})$.

رواسب التنغستن على الزجاج قد وضعت في الحوض الالكتروليتي دون تحريض مغناطيسي بمعدل سرعة المسح (100 mV/s) ودرجة حموضة ثابتة، مجال التوترات يتغير من $(-800 \text{ ECS/mV}$ إلى $+300)$ لضمان عملية الإرجاع {الشكل (1. III)}.

الطبقة المتحصل عليها في هذه التجربة لها سمك جيد و عند إدخال غاز الآزوت تعطينا اللون الأخضر وعند تعرضه للهواء يعود إلى الاصفرار و هذا ما تؤكده المعادلة (3.III)، مما يدل على الخصائص الكهربائية لتوضع التنغستن.



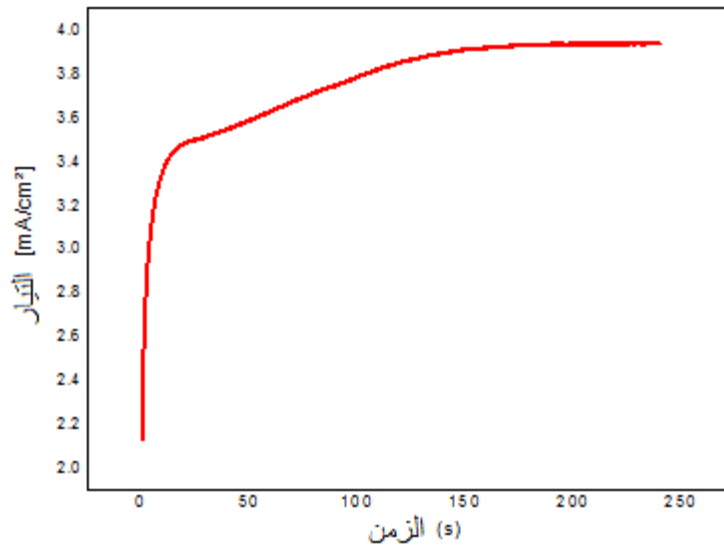
III-1-2- إعداد العينات الألكتروليتية (ITO/ W):

نستخدم المعطيات التجريبية المعطاة في الجدول (1.III):

الجدول (1.III): المعطيات التجريبية المستعملة.

1.00 cm ²	المساحة المغمورة
350 mV	التوتر
250 s	زمن التجربة

خلال دراستنا التجريبية قمنا بتطبيق توتر كهربائي ثابت للحصول على العينة الجديدة (زجاج مغلف بالتنغستن)، وتابعنا تطور التيار بدلالة الزمن المبين في الشكل (2.III).



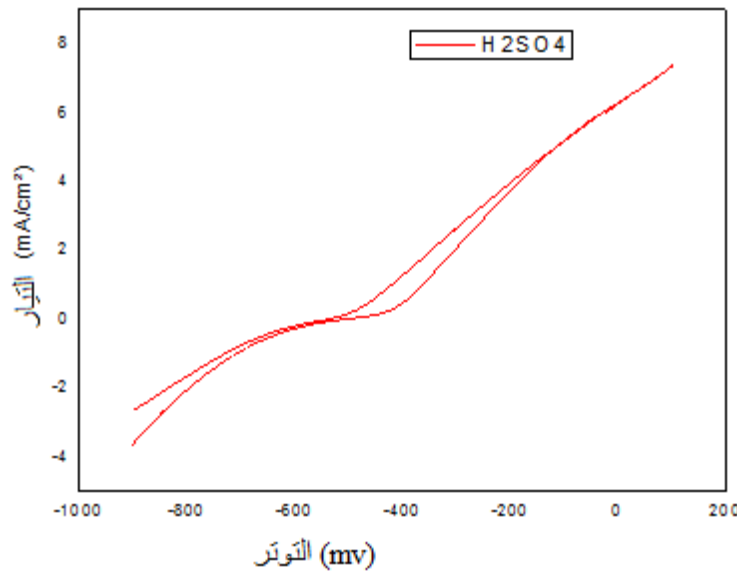
الشكل (10): يبين تغير شدة التيار الكهربائي بدلالة الزمن في محلول (H₂WO₄+NaOH).

القياس الفولطي للمحلول يسمح بدراسة دقيقة لمختلف العمليات المتعلقة بنمو العينات كالانتشار وغيرها، ونسبها بتجربة الفولتامتر الحلقي والهدف منها تحديد توتر الإرجاع في المحلول للعينات المتوضعة.

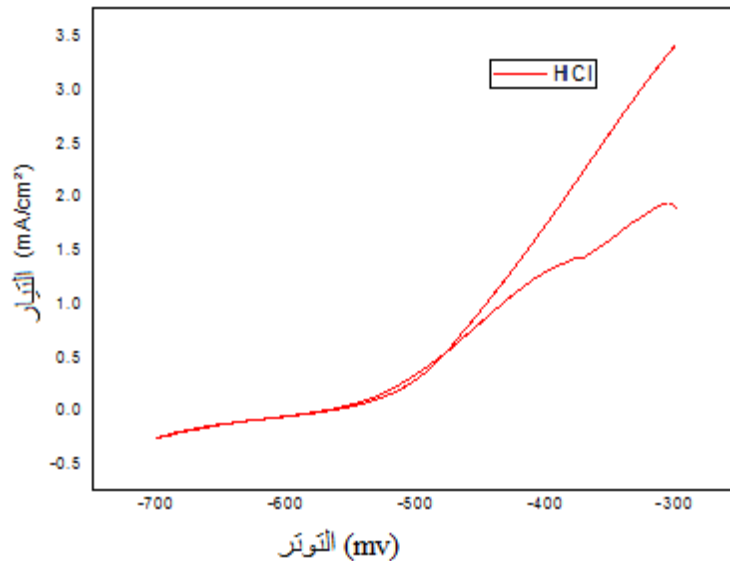
الدراسة السابقة للفولتامتر الحلقي تسمح لنا باختيار مختلف التوترات المطبقة على قطب العمل (الزجاج) في هذه الحالة اخترنا مقدار توتر حوالي (350 mV/ECS)، طبقة التوضع المتحصل عليها أكثر متانة مقارنة بالتتي أنتجها الفولتامتر الحلقي.

III-1-3- اختبار التآكل:

نقوم بغمر العينة في محلولين مختلفين (M 0.1 H₂SO₄) و (M 0.1 HCl)، وذلك لمعرفة مدى تآكل العينة في الطبيعة.



الشكل (a.3.III): مخطط الفولتامتر الحلقي للقطب المتغير لمحلول H₂SO₄ [0.1M] V_b=10 mV/s.



الشكل (b.3.III): مخطط الفولتامتر الحلقي للقطب المتغير لحمض الكلور V_b=10 mV/s [0.1M].

نلاحظ من خلال البيانيين الشكل (a.3.III) والشكل (b.3.III) أن التآكل كان بسيط في المجال (400 mV، -500 mV)، وهذا مؤشر جيد على نجاح التجربة وعلى أن التآكل في الواقع يكون غير معتبر.

III-2- تحديد خصائص العينة بواسطة التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية:

عند تلامس القطب بالمحلول الالكتروليتي تظهر عدة ظواهر فيزيائية وفيزيوكيميائية تتجزأ حسب حركية خاصة به مما يؤدي إلى سير النظام وهو ما يعرف بالتوازن الترموديناميكي، هذه الظواهر تتعلق بجزء من التوتر لمساحة القطب المنغمس داخل المحلول من ناحية القطب، والتوتر دائما ثابت في جميع أنحاء السطح أو المساحة، وهذا يؤدي إلى خلق تغير في التوتر والتيار في المحلول الالكتروليتي وهذا ما يسمى بالهبوط الأومي (La chute ohmique) ويعرف كلاسيكيا بالمقاومة الكهروكيميائية (Re)، هذه الممانعة ممثلة في تردد كبير جدا، ونلاحظ ظاهرة أخرى في الجزء الملامس للقطب الالكتروليتي في المحلول ألا وهي تشكل طبقة أيونات مزدوجة.

عند تطبيق اضطراب جيبي لقياس الممانعة يؤدي إلى شحن أو إفراغ هذه الطبقة وتعطى ممانعة شبيهة بممانعة المكثفة كما يلي $ZC(\omega)$ ، حيث C تعبر عن سعة المكثفة، كما يمكن أن تنتج ظواهر فرادي وهي تتمثل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع للمواد على مساحة القطب، وهناك حالتين يجب علينا أخذهم بعين الاعتبار: حركية التفاعل التي تتابع بدقة من طرف انتقال المادة وحركية التفاعل التي يتابع فيها الانتشار بجهاز التدفق.

وتقاس الممانعة كما توضحه المعادلة (4.III).

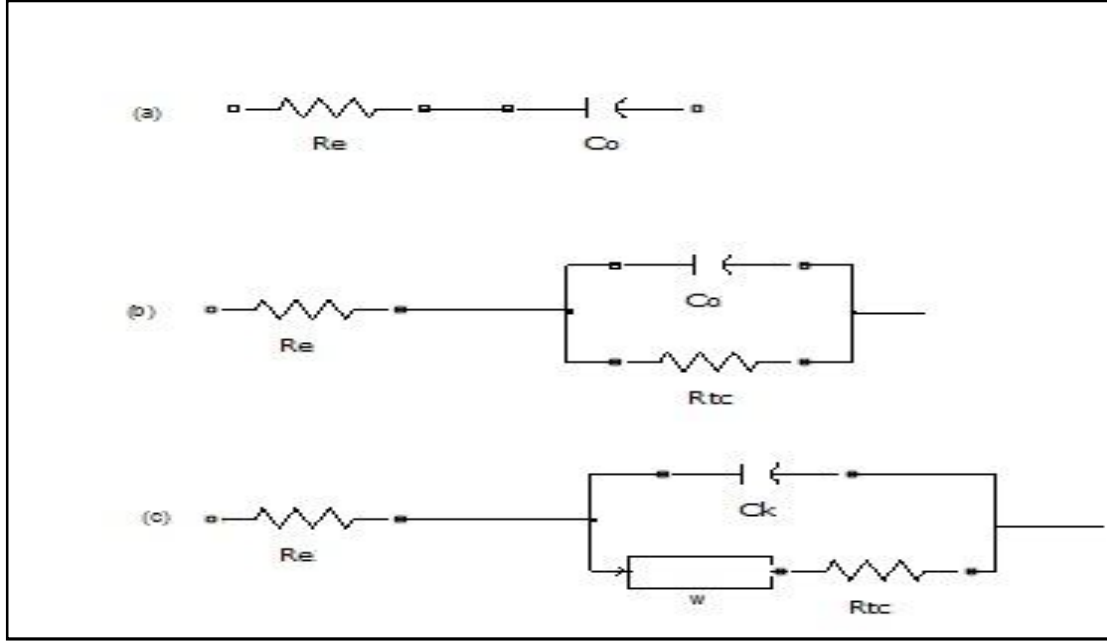
$$ZR_{tc}(\omega) = R_{tc} \quad (4.III)$$

في حالة ما تكون الحركة مراقبة عن طريق الانتشار، يجب الأخذ بالحسبان التيار المرتبط بظاهرة الاسترخاء للعناصر النشطة الموجودة في طبقة الانتشار بدلالة تردد الاضطراب بالإضافة إلى تيار فرادي.

ممانعة الانتشار يطلق عليها باسم ممانعة (Warburg)، ويمكن أن تملك قيمة خاصة تسمى مقاومة الاستقطاب أو (Rp) عندما تكون مقاومة الاستقطاب معلومة، والرسم التخطيطي للممانعة ينتهي عند التردد المنخفض.

III-2-1- استعمال الدوائر الكهربائية المتكافئة:

على ضوء الفقرات السابقة من الطبيعي تماما أن نكافئ الممانعة الكهروكيميائية بممانعة كهربائية إذ أن الظواهر المختلفة تحدث عند نقاط تلامس القطب و المحلول الالكتروليتي، ويمكن تمثيلها بدارة كهربائية متكافئة حيث تكون عناصر الدارة إما على التسلسل أو التفرع حيث تمثل ظاهرة فيزيائية خاصة.



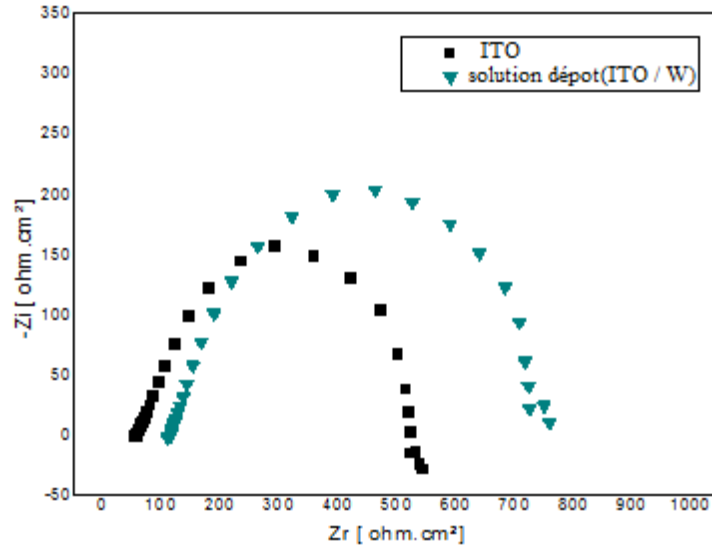
الشكل (4.III): مخطط يوضح الدارة الكهربائية المكافئة .

يوجد عدد كبير من الدارات الكهربائية المتكافئة المعروفة والأكثر بساطة هي نموذج الأقطاب الممانعة، أي أن القطب عندما يكون موجود في شروط لا تحتوي على تفاعل فرادي فان الدارة تصبح لديها مقاومة كهروكيميائية (R_e) مرتبطة بالتسلسل مع المكثفة (C_0) {الشكل (a.4.III)}، هذه المكثفة يمكن أن تكون طبقة مزدوجة لطبقة مؤكسدة على حسب نوع العينة.

وعندما يكون هناك تفاعل فرادي فإن المخطط يصبح أكثر تعقيدا عندها لا يكون مراقبة للانتشار فالمخطط المعروف هو الموضح في الشكل (b.4.III)، إذ هو عبارة عن تطور نموذج القطب الممانع أين المقاومة (R_{tc}) تترجم نقل الشحنة والتي تكون متصلة بالتوازي مع المكثفة ذات الطبقة المزدوجة.

خلال مراقبة الانتشار يجب إضافة ممانعة (Warburg) نعبر عليها بالرمز (w) وتكون مرتبطة بالتسلسل مع مقاومة نقل الشحنة كما يبينه الشكل (c.4.III)، ويطلق على هذه الدارة اسم (Randles)، حيث اختيار نوع ممانعة (Warburg) يكون حسب الشروط التجريبية.

الرسم التخطيطي للممانعة المتواجد في المخطط المركب (Nyquist)، يمثل مميزات القطب المتغير للمحلول المحضر مسبقا { H_2SO_4 [0.1 M] الشكل (5.III) }، في درجة حموضة مختلفة وفي درجة حرارة الغرفة وتوتر منخفض في مجال الترددات (1000 Hz - 100 MHz).

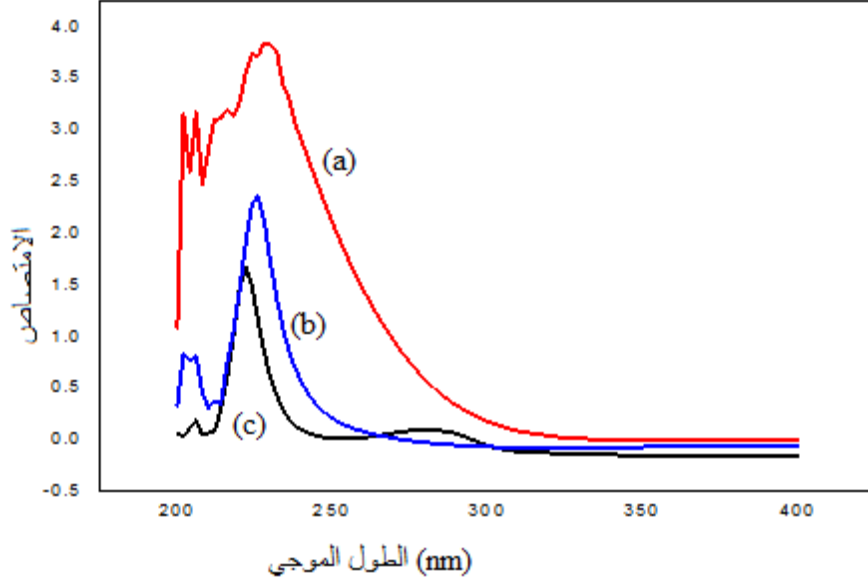


الشكل(5.III):مخطط Nyquist للقطب المتغير في محلول حمض التنغستيك [0.1M].

أطياف الممانعة التي لها شكل نصف دائرة نوعا ما سطحية تمثل تكوين الطبقة التي تحمي والتي تعطينا فكرة على طبيعة الدارة المتكافئة لنظامنا الكهروكيميائي، حيث نستطيع أن نقول أن ترجمة المعطيات والنتائج ليست سهلة وتتطلب فهم جيد للظواهر الفيزيائية الناتجة عن عبارات الممانعة وخاصة مجال التردد وهذه الدارة الكهربائية المكافئة نستخرج منها مخطط نيكيز الذي من خلاله نتأكد من عملية توضع أوكسيد التنغستن على الزجاج .

III-4- نتائج استخدام مطيافية UV-visible:

نميز خصائص المحلول القاعدي المحضر بمطيافية UV-visible لمقارنة عصابات الامتصاص لأوكسيد التنغستيك، الطيف (a) الذي يمثل الطيف للمحلول المحضر، الطيف (b) وهو يلي تماما توضع الطبقة ذات التوتر المفروض، وفي الأخير الطيف (c) يتشكل بعد بعض العديد من التجارب.

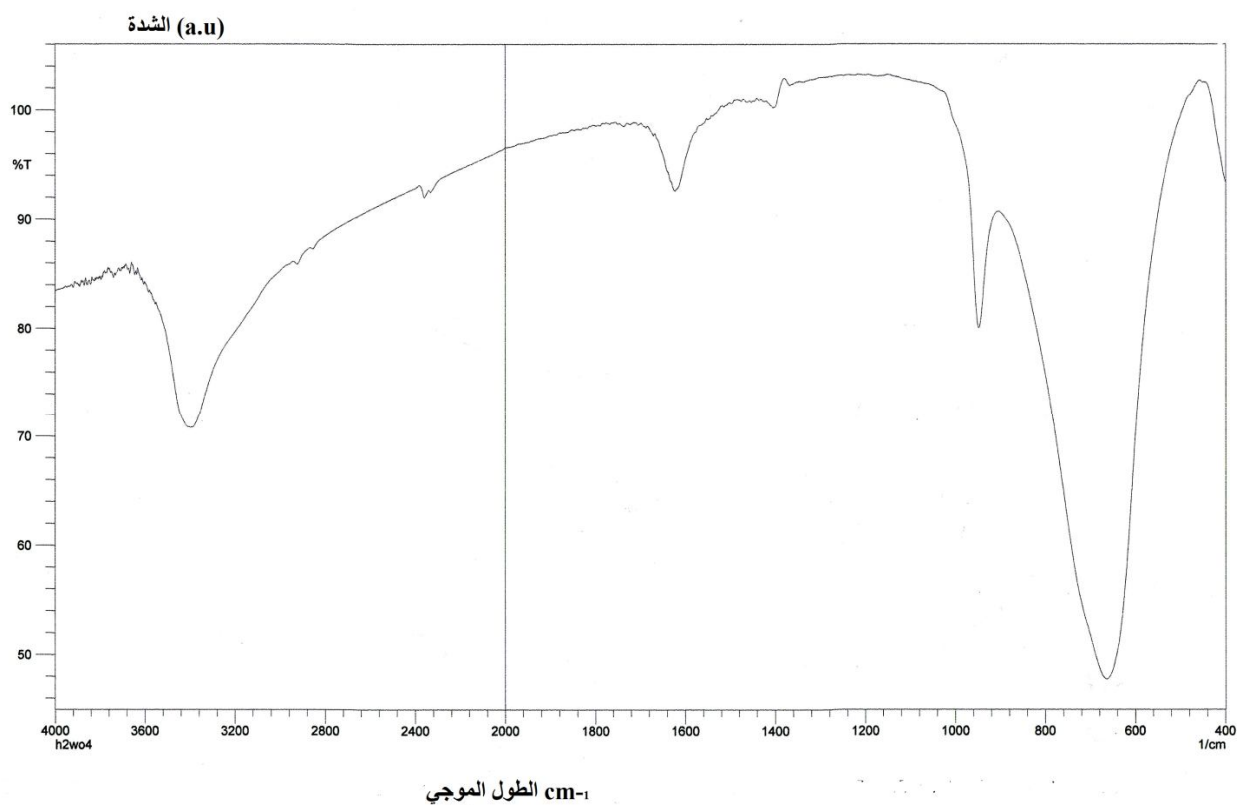


الشكل (6.III): يمثل طيف UV-visible حيث a: المحلول المحضر، b: القطب المتغير، c: بعد عدة تجارب.

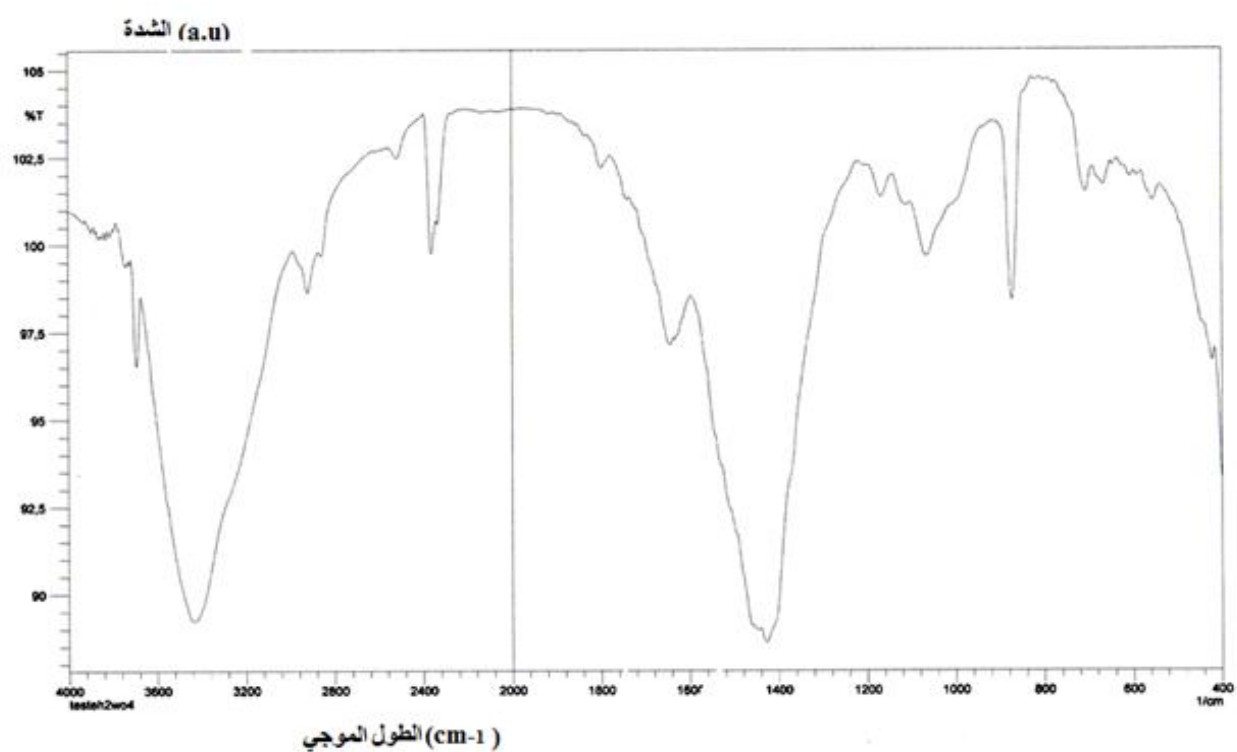
نلاحظ تناقص في الامتصاص الذي يؤدي إلى نقصان التركيز للأنواع الكهروكيميائية النشطة في المحلول {الشكل (6.III)}، وهذا التناقص يدل أن أوكسيد التنغستن المتواجد في المحلول توضع على قطب الزجاج.

III-3- نتائج استخدام المطيافية تحت الحمراء:

طيفا الأشعة تحت الحمراء يمثلان على التوالي طيف حمض التنغستيك (H_2WO_4) الذي ظهر في المجال ($1700 \text{ à } 500 \text{ cm}^{-1}$)، حيث ظهرت مجموعة (OH^-) على شكل عصابة شديدة بين (2600 cm^{-1} et 3200 cm^{-1}).



الشكل (a.7.III): طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض التنغستيك H_2WO_4 .



الشكل (b.7.III): طيف العينة للقطب المتغير.

نلاحظ من الشكل (a.7.III) ظهور عصابة امتصاص ذات الطول الموجي (920 Cm^{-1})، حيث تعبر على المركب $(W = O)$ [39]، و يوجد كذلك عصابة أخرى حيث يبلغ طولها الموجي (760 Cm^{-1})، وتعبر على مركب $(W-O-W)$ [40]، وذلك موضح تماما في طيف العينة المأخوذة من القطب المتغير في الشكل (b.7.III).

الخلاصة

لقد قمنا في هذا الفصل بعرض جميع نتائج التجارب التي تم القيام بها، حيث تحصلنا من خلال تقنية الفولطامتري على التوتر الذي تحدث عنده عملية الإرجاع ثم قمنا بتطبيقه للحصول على طبقة مغلفة بالتنغستن وذلك الذي بينته نتائج الأشعة تحت الحمراء من خلال الامتصاصيين اللذان يعبران على أكسيد التنغستن، كذلك بالنسبة للأشعة فوق البنفسجية التي لاحظنا من خلالها نقص في تركيز الأنواع الكهروكيميائية في المحلول وهذا يدل على أنها ترسبت على قطب العمل المتمثل في الزجاج، أما بالنسبة للممانعة الكهروكيميائية أكدت لنا عملية توضع التنغستن على الزجاج، ومن هذا كله نستنتج أن الطلاء بمعدن التنغستن من حيث خصائصه يعطي نتائج جيدة بالنسبة للتغليف الكهروكيميائي.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

أصبح التغليف المعدني عملية من العمليات الصناعية شديدة الأهمية وهذا راجع إلى التقدم التكنولوجي في العصر الحديث وبرزت مشكلة التآكل المعدني للعديد من الآلات وهذا أدى إلى بروز تقنية الطلاء بالمعادن التي لها عدة طرق من بينها الطريقة الكهروكيميائية والتي تركز عليها دراستنا في هذا العمل.

لقد قمنا في هذا العمل بتجربة حيث قمنا بتغليف الزجاج بأوكسيد التنغستن كهروكيميائيا وتم ذلك عن طريق تركيب تجهيزي مكون من خلية كهروكيميائية التي تحتوي على ثلاث أقطاب وهي القطب الثانوي أو المساعد ودوره توصيل التيار الكهربائي أما القطب الآخر يطلق عليه قطب العمل الذي يحتوي على قطعة الزجاج وأخيرا القطب المرجعي الذي دوره قياس التوتر بين القطبين الآخرين وهذه الأقطاب الثلاثة مغموسة في محلول الكتروليتي يحتوي على أوكسيد التنغستن، نقوم بتوصيل أقطاب الخلية بجهاز (Potentiostat) وجميعهم متصلين بجهاز كمبيوتر ودوره ترجمة المعلومات عن طريق بيانات من خلال برنامج يسمى (Voltamaster).

لقد استعملنا تقنيات تجريبية وهي الفولطامتر الحلقي، تقنية (Chronoampérométrie) المطيافية الكهروكيميائية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء و مطيافية (UV-visible)، فتحصلنا من خلال هذه التقنيات على النتائج التالية:

- ❖ من خلال الفولطامتر الحلقي تمكنا من معرفة التوتر الذي من خلاله تحدث عملية الإرجاع وهي ترسيب طبقة من معدن التنغستن على قطب الزجاج.
- ❖ تقنية (Chronoampérométrie) تحصلنا على طبقة أكثر متانة مقارنة بالنتائج التي يعطيها الفولطامتر الحلقي.
- ❖ مطيافية الأشعة تحت الحمراء لاحظنا عصابة امتصاص (920Cm^{-1}) تعبر على المركب (W=O) و (760Cm^{-1}) تعبر على مركب (W-O-W).
- ❖ بالنسبة لمطيافية (UV-visible) لاحظنا نقص في التركيز للأنواع الكهروكيميائية في المحلول الالكتروليتي وهذا يدل على حدوث التفاعل.
- ❖ المطيافية الكهروكيميائية: المتمثلة في دارة كهربائية مكافئة للتجربة نستخرج منها مخطط نيكيز الذي من خلاله نتأكد من عملية توضع أكسيد التنغستن على الزجاج.

من خلال النتائج نستنتج أن تحضير الأغلفة الصلبة بأوكسيد التنغستن ذات نوعية جيدة وهذا العمل قابل للتطوير في المستقبل باكتشاف طرق حديثة للتغليف وكذلك التغليف عن طريق تجربة معادن أخرى مختلفة.

قائمة المراجع

قائمة المراجع

- [1]Richard Feynman, Surely You're Joking, Mr. Feynman (1985), in chap 6 "The Chief Research Chemist of the Metaplast Corporation".
- [2]Advanced Engineering Materials 6: 558. doi:10.1002/adem.2004.
- [3]Metal Finishing: Guidebook and Directory. Issue 98. 95. 1998. p. 588.
- [4]عمر بن عبد الله الهزازي - الكيمياء الكهربائية، الأجزاء 5- 9 - 24-25 ص 340-343-907-918.
- [5]F. O. Hassani, couches minces d'oxydes spinelles et nano composites spinelles-CuO A propriétés semi-conductrice destinées A la réalisation de capteurs de gaz Thèse de doctorat Université de Toulouse (2009).
- [6]K.H.Stern,I.L.Singer,R.A.Jeffries, Thin Solid films,108,9-175(1983).
- [7]قاري رابع 2001 التحسين الأمثل لطرق تحضي السليسيوم والجرمانيوم متعدد البلورة مذكرة ماجستير عناية ص (65-72).
- [8]P.K.Srivatva, V.D.Vankar,K.L.Chopra,J.Vac.Sci.Technol.A,3,2129, 2134(1985)
- [9]محمد عزيز شكي العلوم البحتة الكيمياء والفيزياء،التنغستن، المجلد السابع.
- [10]هندسة التآكل وحماية سطوح المعادن (1990م)، د- حسين باقر.
- [11] مبادئ عدم التآكل والأكسدة (1422هـ)، أ- د- محمد عز الدهشان .
- [12]X. Zhang, W. Wu, T. Tian, Y. Man, J. Wang, Materials Research Bulletin 43 1022.-(2008)1016.
- [13]A. El Hichou, A. Kachouane, J. L. Bubendorff, M. Addou, J. Ebothe, M. Troyon, A. Bougrine, Thin Solid Films 458 (2004) 263-268.
- [14]M. H. Habibi, N. Talebian. Acta Chim. Slov. 52 (2005) 53-59.
- [15]G. Campet, C. Geoffroy, S.J. Wen, J. Portier, P. Keou, J. Salardenne, Z.W. Sun, Active and Passive Elec. Comp. 14 (1991) 151-161.
- [16]A. Khodorov, M. Piechowiak, M.J.M. Gomes, Thin Solid Films 515 (2007) 7829-7833.
- [17]Tania Konry, Robert S. Marks, Thin Solid Films 492 (2005) 313-321.
- [18]I. Saadeddin, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2007).
- [19]M. C. Radhakrishna, M. R. Rao, Pramāna, Vol. 9, No. 1 (1977) 1-6.
- [20]J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, NI. Perctin, R. Stuck, Mat. Res. Bull. 14 (1979) 163-175.
- [21]Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin, M. Lu, J. Gu. Sensors 3 (2003) 285-289.
- [22]A.-C. Dippel, T. Schneller, P. Gerber, R. Waser, Thin Solid Films. 515 (2007) 3797-3801.

- [23]Erie H. Morales, Ulrike Diebold, Applied physiques lettres 95 (2009) 253105.
- [24]Hicham Oudghiri, Mémoire de maître sciences (M. Sc), Département de chimie.
- [25]مكي هاشم العبادي- التآكل في المعادن- منتدى نحو الكيمياء العراق – كركوك، 2006.
- [26][http://www .arab.ency.com/indesc.php-modul:pnencycolopedia&fuc:displa](http://www.arab.ency.com/indesc.php-modul:pnencycolopedia&fuc:displa)
- [27]N. Manavizadeh, F. A. Boroumand, E. Asl-Soleimani, F. Raissi, S. Bagherzadeh, A. Khodayari, M. A. Rasouli, Thin Solid Films 517 (2009) 2324–2327.
- [28]N. A. Hussary, J. Heberlein, Investigation of arc Behavior and Particle Formation in the Wire Arc Spray Process Using High Speed Photography: Surface Engineering via Applied Research, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2000), pp737-742.
- [29]C.A.R.M.A. Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés, Les Céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, octobre 1999.
- [30]ProtectiveCoatingsandThinFilms,KluwerAcademicPublishers,Dordrecht/Boston/ London, 1997.
- [31]Christian Verdon, Microstructure et résistance à liérosion de revêtements WC-M déposés par projection thermique HVOF, Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Vernier (GE) 1995.
- [32]S. Put, J. Vleugels, G. Ann e, O. Vander Biest, Processing of hard metal coatings on steel substrates, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Universities Leuven, Kasteelpark Arenberg 44, B-3001 Leuven, Katholieke Belgium, 2002.
- [33]R.F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Noyes, New Jersey, 1995.
- [34]Sergey Dudiyd, Microscopic Theory of Wetting and Adhesion in Metal-Carbonitride Systems Thesis for the degree of doctor of philosophy department of Applied Physics Chalmers university of technology göteborg university Göteborg, Sweden 2002.
- [35]<http://trametal.com> (outils-coupants et revêtements) 2006.
- [36]Direct.bl.uk/research/26/02/RN157090225.html 2004.
- [37]J. M. Dorlot, J. P. Baïlon, J. Masounave, « Des matériaux » Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal (1986).

- [38]Yuhuan Xu, Ferroelectric materials and their applications, Elsevier, (1991).
- [39]Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, Y.Quéré, Eléments de métallurgie physique (T.II, INSTN/CEA, 1987), p.371-389.
- [40]S. T. Oyama "The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic and Professiond : Glasgow, 1996.

ملخص

في هذا العمل تحصلنا عن مواد جديدة (زجاج مغلف بأوكسيد التنغستن)، و ذلك من خلال تحضيرها بالطريقة الكهروكيميائية والتقنيات المستعملة تتمثل في: التوضع الكهروكيميائي والتوتر المفروض.

الهدف من تطبيق تقنية التوتر المفروض و التوضع الكهروكيميائي هو الحصول على طبقة رقيقة من التنغستن (W) متوضعة على ركيزة مكونة من ITO وهذا الناتج يتمثل في زجاج مغلف بأوكسيد التنغستن و لوصف خصائص العينة الجديدة الناتجة عن هذا التفاعل نستخدم الفولطامتر الحلقي (CV) والمقاومة المترية.

الكلمات المفتاحية: أفلام رقيقة، التنغستن، المواد الجديدة، التوضع الكهروكيميائي، التوتر المفروض، التفاعل.

Abstract

In this research we get new materials (Glass covered with Tungsten Oxide). And this is via preparing it with the electrochemical method and the techniques used are : the electrochemical deposition and the imposed tension.

The aim of applying the imposed tension technique and the electrochemical deposition is to get a thin layer of Tungsten(W) put on a pier composed from ITO and this outcome is Glass covered with Tungsten Oxide; and to describe the features of the new obtained sample from this interaction we use the Cyclic Voltammeter (CV) and the metric resistance .

In this work, we characterized the response of a thin layer of thick tungsten deposited by cyclic voltammetry (CV) and impedance measurement.

Keywords: Thin films, Tungsten, new materials, electrochemical deposition, imposed tension, interaction .

Résumé

Dans cette recherche, nous obtenons de nouveaux matériaux (verre recouvert d'oxyde de tungstène). Ce qui se fait par la préparation avec le procédé électrochimique et les techniques utilisées sont les suivantes: le dépôt électrochimique, et la tension imposée.

Le but de l'application de la technique de tension imposée et le dépôt électrochimique est d'obtenir une mince couche de tungstène (W) mis sur un quai composé d'ITO et ce résultat est en verre recouvert d'oxyde de tungstène; et de décrire les caractéristiques du nouvel échantillon obtenu à partir de cette interaction, nous utilisons le Cyclique Voltamètre (CV) et la résistance métrique.

Dans ce travail, nous avons caractérisé la réponse d'une mince couche de tungstène épaisse déposée par Voltamétrie cyclique (CV) et de mesure d'impédance.

Les mots clés: Couches Minces, tungstène, nouveaux matériaux, l'interaction , Potentiel imposé.

