

THE PH. 03/78/2

رقم الترتيب :
الرقم التسلسلي :



جامعة ورقلة
كلية العلوم والعلوم الهندسية
قسم العلوم الفيزيائية



مذكرة

لنيل شهادة الماجستير في العلوم الفيزيائية
فرع : فيزياء المواد

من إعداد الطالب: عبد الرحيم عاشوري

الموضوع :

دراسة تآكل النحاس بفعل غاز
الأكسجين في درجة حرارة عادية

نوقشت يوم : 2003/06/28

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

- | | | | |
|------------|---------------|-------------|-------------------------|
| رئيسا | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر | - د. بوزيد نور الدين |
| مناقشا | جامعة الأغواط | أستاذ محاضر | - د. لفقير خالد |
| مناقشا | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر | - د. سعدي مختار |
| مساعد مقرر | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر | - د. العانز التهامي |
| مقرر | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر | - د. تيجاني محمد الخامس |



الإهداء

إلى والدي الكريمين اللذين لا أحيي لهم فضلا وعرفانا
إلى أمي " مريم " التي أكن لها كل الاحترام والتقدير.
إلى إخوتي الأعمام و أبنائهم كل باسمه.
إلى زملاء الدراسة وجميع الأصدقاء لما قدموه لي من دعم مادي
ومعنوي
إلى كل هؤلاء أهدى هذا العمل المتواضع طالبا منه عز وجل أن ينال رضاهم.

تشكرات

لقد تم بعون الله وفضله إنجاز هذا العمل على مستوى مخبر فيزياء المواد و مخبر تشمين وترقية الموارد الصحراوية بجامعة ورقلة تحت إشراف الدكتور تيجاني محمد الخامس أستاذ محاضر بجامعة ورقلة الذي أقر له بجميل العرفان على منحه لجزء من وقته الثمين لتأطير هذه المذكرة على حساب المسؤوليات المخولة إليه وأشكره كذلك على الاهتمام المميز الذي أحاطني به حتى إنهاء هذا العمل، كما لايفوتني أن أقر بأسمى عبارات الشكر والامتنان لمساعد المشرف الدكتور العائز التهامي أستاذ محاضر بجامعة ورقلة على الجهد الذي بذله من أجل تحقيق هذا الموضوع الذي لم يكن ليتحقق لولا مساعدته.

كما أتقدم بجزيل الشكر و العرفان للدكتور بوزيد نور الدين، أستاذ محاضر بجامعة ورقلة لتشريفه لنا بقبوله رئاسة لجنة المناقشة وللمساعدته المعنوية والعلمية خلال مراحل البحث.

أتوجه بشكري الجزيل للدكتور بوكراع عمر، أستاذ محاضر بجامعة ورقلة على قبوله مناقشة هذا العمل. أشكر الدكتور سعيدي مختار، أستاذ محاضر بجامعة ورقلة على تشريفه لنا بموافقته لمناقشة هذا البحث وعلى مساعدته المحيرية والعلمية لإنجاز هذا العمل.

كما أشكر الدكتور لفقيير خالد، أستاذ محاضر بجامعة الاغواط على تركيته لهذا العمل. كما أقر بجميل العرفان لأساتذتي الأفاضل الذين لم يتخلو علي لا بالقليل ولا بالكثير طوال فترة تكويني بالجامعة فجازاهم الله عني كل خير.

لايفوتني في هذه اللحظة أن أقدم جزيل الشكر وعظيم الامتنان لمسؤولي المخابر على مستوى كلية العلوم والعلوم الهندسية وأخص بالذكر السيدة علوي، الأستاذ رشيد غرياني، قوقى، دوادي، جمال، بلفار والسيدة زعطوط.

إلى كل زملاء الدراسة الذين هم الفضل في إتمام هذا العمل بدعمهم النفسي و المعرفي وأذكر منهم: بن ميروك، محمدي، مامانو، بوسته، بوعتان، دريد، بن زاهي، تليلي، مفتاح، شريفي، قطاف تتمام، يوبي. إلى كل من قدم لي يد المساعدة من قريب أو بعيد لإتمام فترات هذا البحث.

الفهرس

المقدمة

الفصل الأول

- 01.....مقدمة
- 03.....1.I.التآكل
- 03.....2.I.السلوك الكيمائي و الكهروكيميائي للتآكل
- 03.....3.I.العوامل المؤدية إلى التآكل
- 04.....4.I.أنواع التآكل
- 04.....1.4.I.التآكل المنتظم (المعمم)
- 04.....2.4.I.التآكل المحلي
- 05.....3.4.I.التآكل الغلفاني
- 05.....4.4.I.تآكل بين الحيات
- 06.....5.4.I.تآكل تحت الإجهاد
- 06.....6.4.I.التآكل التصديعي
- 06.....7.4.I.التآكل بالحث
- 06.....5.I.مظاهر التآكل
- 06.....1.5.I.التآكل الرطب (التآكل المائي)
- 07.....2.5.I.التآكل بفعل البكتريا
- 07.....3.5.I.التآكل بفعل غاز الأوكسجين
- 07.....أ. التآكل الجاف
- 07.....ب.التآكل بفعل الأوكسجين في درجة حرارة عادية
- 08.....6.I.آلية الأكسدة في درجة حرارة منخفضة
- 10.....7.I.ظاهرة الإمتزاز (La sorption)
- 11.....1-7-I-الإمتزاز الفيزيائي (Physisorption)
- 12.....2.7.I.الإمتزاز الكيمائي (Chimisorption)
- 12.....3.7.I.التزايد الجانبي (Croissance latérale)
- 13.....4.7.I.حساب سمك طبقة الأكسيد

13.....	5.7.I. ثبوت درجة حرارة Langmuire
16.....	8.I. الترموديناميك الكهروكيميائي
16.....	1.8.I. مفهوم الأكسدة الإرجاعية
17.....	2.8.I. قانون NERNEST
17.....	3.8.I. معادلة Butler-Volmer
20.....	9.I. الإستقطابية
21.....	1.9.I. منحنيات الاستقطاب
21.....	أ. منحنى الاستقطاب الأنودي
22.....	ب. منحنى الاستقطاب الكاثودي
22.....	ج. منحنى الاستقطاب للشائية Ox/Red
22.....	1. منحنى استقطاب لنظام بطيء (Système lent)
24.....	2. منحنى استقطاب لنظام سريع (Systeme rapide)

الفصل الثاني

26.....	مقدمة
26.....	1. II. إنعراج الأشعة السينية
26.....	2. II. حيود الأشعة السينية الساقطة
27.....	3. II. قانون Bragg
29.....	4. II. تطبيقات الأشعة السينية
29.....	5. II. معدن النحاس
29.....	1.5. II. خصائص النحاس
30.....	2.5. II. تأثير الشوائب
31.....	3.5. II. أنواع معدن النحاس المستعملة في الصناعة
31.....	5.4. II. مجالات استعمال معدن النحاس
32.....	5.5. II. المخاطر التي يسببها النحاس

34.....	I.مقدمة.....
35.....	II.دراسة إمكانية جرف غاز الأوكسجين لنواتج تآكل معدن النحاس.....
35.....	1.II.تحضير العينات.....
36.....	2.II.تحضير المحاليل الفخ (Solutions pièges).....
36.....	III.تأثير ضغط غاز الأوكسجين على عينة من النحاس.....
37.....	IV.الدراسة الفيزيائية لعينات النحاس.....
38.....	1.IV.تحضير العينات.....
38.....	1.1.IV.عملية التقطيع.....
38.....	2.1.IV.الصقل الميكانيكي.....
41.....	3.1.IV.مناقشة النتائج.....
43.....	V.الدراسة الكهروكيميائية للمحاليل.....
43.....	1.V.تقنية قياس الناقلية الكهربائية للمحاليل.....
46.....	1.1.V.تفسير النتائج.....
46.....	2.V.تقنية قياس الاستقطاب (Polarométrie).....
50.....	1.2.V.تفسير منحنيات الاستقطاب.....
52.....	3.V.تقنية القياس الأيوني (Ionométrie).....
53.....	1.3.V.تفسير النتائج.....
57.....	الخلاصة العامة.....

قائمة الجداول:

الصفحة	الجدول
28	II-1: خصائص معدن النحاس
43	III-1: نتائج قياس الناقلية الكهربائية للمحاليل المتعلقة بأنبوب النحاس ذو القطر 2.2 cm.
44	III-2: نتائج قياس الناقلية الكهربائية للمحاليل المتعلقة بالأنبوب النحاسي ذو القطر 1.0 cm.
52	III-3: نتائج التحليل الأيوني للمحاليل الفخ المتصلة بالأنبوبين النحاسيين الموضوعين قيد الدراسة.

قائمة الأشكال:

الصفحة	الشكل
02	(I-1): التآكل المنتظم
02	(I-2): التآكل بالنقر
03	(I-3): التآكل الغلفاني
03	(I-4): التآكل بين الحبيبات
04	(I-5): التآكل تحت الإجهاد
06	(I-6): نتائج تجريبية لأكسدة بعض المعادن في درجة حرارة عادية
07	(I-7): التفاعل بين ذرات الأوكسجين وذرات النحاس
09	(I-8): المنطقة البينية غاز-صلب
10	(I-9): مراحل تفاعل سطح المعدن مع الأوكسجين
19	(I-10): منحني الإستقطاب الأنودي
20	(I-11): منحني الإستقطاب الكاثودي
21	(I-12): منحني إستقطاب نظام بطيء
23	(I-13): منحني إستقطاب نظام سريع
25	(II-1): جهاز انعراج الأشعة السينية
26	(II-2): تمثيل قانون Bragg
34	(III-1): صورة توضيحية للتركيب المستعمل لدراسة انجراف ناتج التآكل بفعل الأوكسجين
36	(III-2): رسم توضيحي لتأثير ضغط غاز الأوكسجين على عينة من النحاس
38	(III-3): طيف أشعة سينية لعينة من أنبوب النحاس في حالتها النقية قبل تمرير غاز الأوكسجين
39	(III-4): طيف أشعة سينية لعينة من أنبوب النحاس مأخوذة بعد تمرير غاز الأوكسجين لمدة 1000 ساعة.
39	(III-5): طيف أشعة سينية لعينة من أنبوب النحاس ذو القطر 1.0 cm مأخوذة بعد تمرير غاز الأوكسجين لمدة 1000 ساعة.

40	(III-6): طيف أشعة سينية لعينة من النحاس موضوعة في وسط مشبع بغاز الأوكسجين تحت ضغط $Cu (s)$
42	(III-7): البنية البلورية CFC لعنصر النحاس
42	(III-8): البنية البلورية Monoclinique لأكسيد النحاس الثنائي CuO
45	(III-9): رسم توضيحي لجهاز Potentiostat-Galvanostat (PG 201)
46	(III-10): منحنى إستقطاب لمحلول H_2SO_4 قبل إستعماله في التركيب الأول
47	(III-11): المنحنى البياني التجريبي لمحلول يحتوي على أيونات Cu^{+2}
47	(III-12): المنحنى البياني التجريبي لمحلول يحتوي على أيونات Cu^{+}
48	(III-13): المنحنى البياني التجريبي لخلايط من محلولين يحتوي على أيونات Cu^{+2} و Cu^{+}
48	(III-14): المنحنى التجريبي لمحلول H_2SO_4 المتعلق بأنبوب النحاس ذو القطر 2.2 cm.
49	(III-15): المنحنى البياني التجريبي لمحلول H_2SO_4 المتعلق بأنبوب النحاس ذو القطر 1.0 cm
52	(III-16): رسم تخطيطي لجهاز قياس الأيونات
54	(III-17): منحنى بيانيا يمثل تركيز أيونات النحاس المنجرفة من الأنبوب ذو القطر 2.2 cm خلال مدة 1000 ساعة
54	(III-18): منحنى بيانيا يمثل تركيز أيونات النحاس الثنائي المنجرفة من الأنبوب ذو القطر 1.0 cm خلال 1000

مقدمة

مقدمة عامة:

إن من أهم المشاكل المتجددة على مدار الساعة، ما يسمى بالتحول الفوري للمادة من حالة إلى حالة أخرى، تحت تأثير عدة عوامل أبرزها على الإطلاق الوسط الملامس لها، فالمصطلح العلمي إذا هذه الظاهرة هو التآكل والذي يعني به التخطيم الجزئي أو الكلي للمادة، وقد عرف هذا الداء الذي يصيب جميع المواد دون إستثناء منذ عصور خلت، ولكن نقص الإمكانيات والأبحاث حالت دون إيجاد حلول ناجعة له، وبالتالي فقد كانت المجتمعات خاصة المصنعة منها تفقد ملايين الأطنان من المعادن سنويا الشيء الذي يكلفها أموالا باهضة، وحسب تقديرات علمية بحثة فإن ظاهرة التآكل تأتي على حوالي ربع الإنتاج العالمي من الفولاذ وذلك بمقدار 150 مليون طن سنويا أي ما يعادل 5 طن في الثانية، وعلى سبيل المثال فإن المملكة المتحدة تنفق وحدها سنويا ما قيمته 400.000.000 £ لحماية منشآتها وآلاتها المصنوعة من الحديد يشق أنواعه من الصدا.

معدن النحاس يعتبر من أهم المعادن المقاومة للتآكل، لذلك يلاحظ تواجده بقوة في التراكيب الصناعية وحتى في وسائل الاستعمالات اليومية للإنسان، ومن بين أهم القطاعات على الإطلاق التي تعتبر النحاس معدن غير أكال، القطاعات الصحية، فجميع مستشفياتنا تعتمد على أنابيب النحاس في نقل الغازات الطبية المستعملة لإنعاش المرضى؛ وفي هذا السياق يتبنا سؤال جد مهم وهو هل تراعى المقاييس الدولية في إختيار نوعية المعدن المستعمل في نقل هذه الغازات أو أن العامل الإقتصادي يلزمنا بغض الطرف عن هذه المقاييس؟

ومساهمة منا للكشف عن مدى صلاحية أنابيب النحاس المستعملة لنقل الغازات الطبية قمنا بدراسة تجريبية حول الموضوع آخذين الأوكسجين كأهم غاز ينقل بواسطة هذه الأنابيب. يحوي هذا العمل ثلاثة فصول بالإضافة إلى مقدمة عامة تبين الهدف الأساسي لإختيارنا لهد الموضوع .

الفصل الأول الذي كان بعنوان مقدمة أعطيت فيها نحة خاطفة عن التآكل بشق أنواعه بما فيها التآكل بفعل الأوكسجين في درجة حرارة اعتيادية الذي أخذ الجزء الأوفر من هذا الفصل، بعد ذلك أعطيت دراسة نظرية لآلية الأكسدة الإرجاعية إضافة إلى ظاهرة الإستقطابية.

الفصل الثاني تم التعرض فيه إلى تقنية إنعراج الأشعة السينية ومدى أهميتها في تحديد البنى البلورية للمعادن، والكشف عن التغيرات الحاصلة على سطوحها جراء عمليات التآكل الناتجة عن التفاعل بينها وبين الوسط الملامسة له، بعد ذلك أعطيت نبذة تاريخية لمعدن النحاس بالإضافة إلى ذكر أهم الخصائص التي يتمتع بها، وإبراز خطر تأثير تآكله على صحة الإنسان.

في الفصل الثالث الذي عنون بالجانب العملي، تم عرض التراكيب التجريبية المستعملة مع التطرق إلى جميع طرق التحليل الفيزيائية منها والكهروكيميائية المعتمدة في هذه المذكورة، وصولا إلى

مناقشة النتائج المحصل عليها أثناء دراسة تأثير ذرات غاز الأوكسجين على السطوح الداخلية لأنابيب
النحاس المدروسة.

الفصل الأول

1.1. التآكل:

يأخذ التآكل تعاريف مختلفة وذلك باختلاف تأثير هذه الظاهرة على المادة بصفة عامة، ومن بين أهم المفاهيم الشائعة على التآكل نذكر:

- التآكل هو التفاعل الفيزيوكيميائي بين المعدن والوسط المحيط به والذي يجره إلى تغيير خصائصه البنيوية التي تنتهي به إلى حد الإتلاف والتحطيم النهائي [9].

- هو التحطيم الذي يحدث للمعدن بسبب التفاعل الكيميائي بينه وبين الوسط المحيط به، بحيث تؤدي ظاهرة التآكل بالمعدن إلى تغيير بسيط على سطحه وقد تؤدي من جهة أخرى إلى إفقاده لخواصه الميكانيكية وحتى الكهربائية منها [16].

2.1. السلوك الكيميائي والكهروكيميائي للتآكل:

من وجهة النظر الكيميائية يعتبر تآكل المعدن تفاعل أكسدة إرجاعية، بحيث تجري عملية الأكسدة على مستوى المعدن، أما عملية الإرجاع فتحدث لأحد مكونات الوسط الملامس لهذا المعدن. أما قولنا للتفاعل الحاصل انه تفاعل كهر وكيميائي فذلك إذا حدثت عملية التآكل في وسط كهرولي (Electrolyte) [10][19].

3.1. العوامل المؤدية إلى التآكل:

بما أن المعادن غير مستقرة في غالب الأحيان وهذا من وجهة النظر الترموديناميكية، فإنها لا تصاب بداء التآكل مادامت معزولة عن ما هو موجود في الطبيعة، أما بمجرد ملامسة المعدن لأي وسط محيط به فإنه يؤثر عليه ويجعله يتأكسد بسرعة.

عدة عوامل ومسببات تسمح بإتلاف المعادن وظهور أشكال متعددة للتآكل ومن بين هذه

العوامل:

- اختلاف الوسط الأكال الملامس للمعدن يؤدي إلى تعدد أنواع التآكل، ومن أهم الأوساط الأكال على الإطلاق الماء، التربة والأمحاض وكذلك التيارات المتشردة [13].
- انحلال الأوكسجين في السوائل الشيء المؤدي إلى ظاهرة التآكل بالأوكسجين.
- ارتفاع كل من الضغط ودرجة الحرارة يؤديان بدون شك إلى إفقاد المعدن لخصائصه الفيزيائية والكيميائية التي من بينها مقاومته للتآكل، ويتجلى ذلك بكل وضوح في التآكل الجاف.
- تركيز عامل التآكل في المحلول إضافة إلى pH المميز لهذا المحلول.

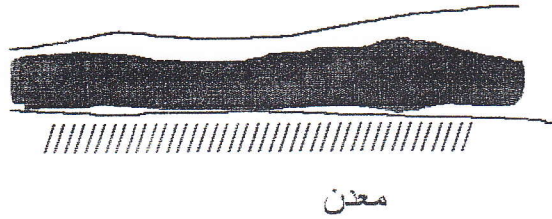
- تأثير سرعة الجريان المطبقة على السوائل على الزيادة في ناتج التآكل والعمل على نقله من موضع التآكل إلى مواضع أخرى [16].

4.I. أنواع التآكل:

يأخذ التآكل عدة أشكال تتحكم في تعددها عدة عوامل من بينها العوامل المذكورة سابقا، ومن أهم مظاهر التآكل على الإطلاق نذكر:

1.4.I. التآكل المنتظم (المعمم):

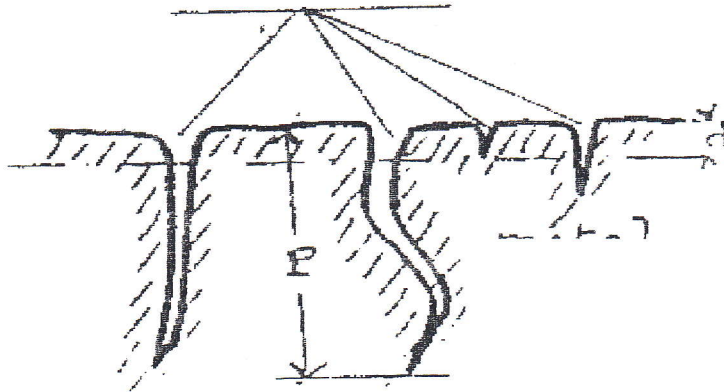
يحدث هذا الشكل من التآكل بنفس السرعة على كامل سطح المعدن مما يجعله ينتشر بصفة منتظمة على هذا السطح، ويعتبر هذا الشكل أكثر أشكال التآكل انتشارا.



الشكل رقم (I-1)- التآكل المنتظم

2.4.I. التآكل بالنقر:

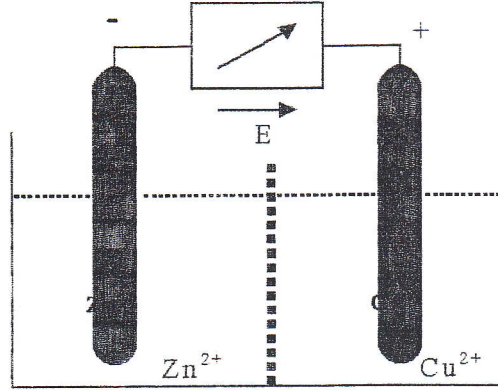
فهو يحدث في أماكن معينة من المعدن محدثا بذلك منافذ أين يزيد تعمقها داخل المعدن، وبالرغم من قلة هذه المنافذ مقارنة بحجم المعدن المهاجم يبقى هذا الشكل من أخطر أنواع التآكل ويكمن خطره في إحداث كسور مفاجئة في المعدن، وأهم أسباب ظهوره عدم تجانس المعدن و الوسط الملامس له. شكل رقم (I-2)



الشكل رقم (I-2)- التآكل بالنقر

3.4.I. التآكل الغلفاني:

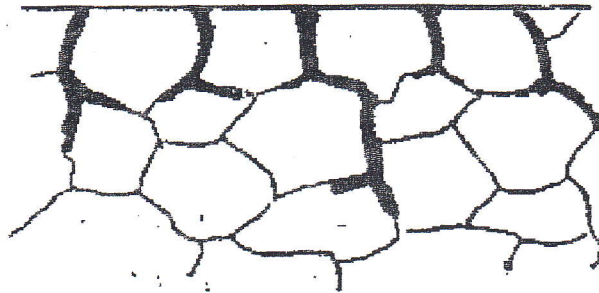
وسبب ظهور هذا النوع من التآكل كون تواجد معدنين مختلفين في طبيعة تكوينهما يكونان متلامسين أو متصلين كهربائياً في وسط ناقل، محدثاً بذلك فرق في الجهد بين هذين المعدنين وهو ما يؤدي إلى تآكل المعدن [14].



الشكل رقم (I-3)- التآكل الغلفاني

4.4.I. تآكل بين الحبيبات:

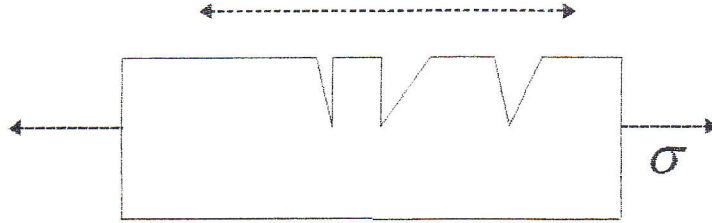
بمعرفةنا لتكوين المعدن الذي يتشكل أساساً من حبيبات تفصلها عن بعضها البعض بما يسمى الحواف (les joints de grains)، فتحدث عملية التآكل على مستوى هاته الحواف وبذلك تضعف رابطة تماسك حبيبات المعدن ببعضها البعض وهذا ما يؤدي إلى تفككها وتحطيم هذا الأخير. وتزداد خطورة هذا النوع من التآكل كلما زادت درجة الحرارة التي تؤدي إلى تغيير في حجم الحبيبات وبذلك تغيير في بنية المعدن.



الشكل رقم (I-4)- التآكل بين الحبيبات

5.4.I. تآكل تحت الإجهاد:

ويلاحظ هذا النوع من التآكل خاصة بالقرب من أماكن التلحيم، وذلك يحدث عند عملية التلحيم أين يتعدى المعدن درجة المرونة بحيث يفقد قدرته على العودة إلى حالته الأصلية بعد فك الإجهاد الميكانيكي المطبق عليه [20].



الشكل رقم (I-5)-التآكل تحت الإجهاد

6.4.I. التآكل التصدعي:

ويحدث التآكل في هذه الحالة بسبب تغلغل ذرات الهيدروجين داخل المعدن وذلك ما ينتج تصدعات وانشقاقات فيه مما يفقده لخصائصه الميكانيكية.

7.4.I. التآكل بالحث:

فسرعة التآكل هنا متعلقة أساسا بالحركة النسبية للوسط الأكال (المائع) على سطح المعدن، وهو ما يؤدي بالطبع إلى جرف لنواتج التآكل المتمثلة في أيونات أو نواتج صلبة.

5.I. مظاهر التآكل:

تبعاً للأوساط الأكال المتواجدة في الطبيعة والمتمثلة عموماً في الماء، التربة و الهواء يأخذ التآكل عدة أشكال له نسردها فيما يلي:

1.5.I. التآكل الرطب (التآكل المائي):

التآكل الرطب يحدث بسبب تواجد المعدن في الأوساط المائية الأكال في درجة حرارة عادية [5][6]، وعوامل التآكل هنا تكمن في:

- جزيئات الأوكسجين المنحلة في الوسط إذا كان هذا الوسط قاعدياً:



• البروتونات (les protons) وهذا إذا كان الوسط معتدل أو خفيف الحموضة، وكمثال على ذلك:



2.5.I. التآكل بفعل البكتيريا:

التآكل البكتيري كما يسمى سببه الرئيسي هو وجود كائنات مجهرية تعيش في وسط ما بحيث تلعب دورا أساسيا في عملية تحطيم جل المواد الملامسة لهذا الوسط ماء كان أو تربة [13].

3.5.I. التآكل بفعل غاز الأوكسجين:

تآكل المعدن M بفعل غاز G يكون غالبا تبعا للتفاعل التالي:



M: المعدن

G: الغاز

X: ناتج التآكل وغالبا ما يكون صلبا.

وانطلاقا من هذا الشكل من مظاهر التآكل نميز:

أ. التآكل الجاف:

في تواجد وسط جاف يحتوي على الأوكسجين وفي درجة حرارة مرتفعة تتضح ظاهرة التآكل الجاف، بحيث يسترجع المعدن استقراره برجوعه إلى حالة الأكسدة أي على شكل أكسيد وهذا بعد ما كان في حالة غير مستقرة [8].

ب. التآكل بفعل الأوكسجين في درجة حرارة عادية:

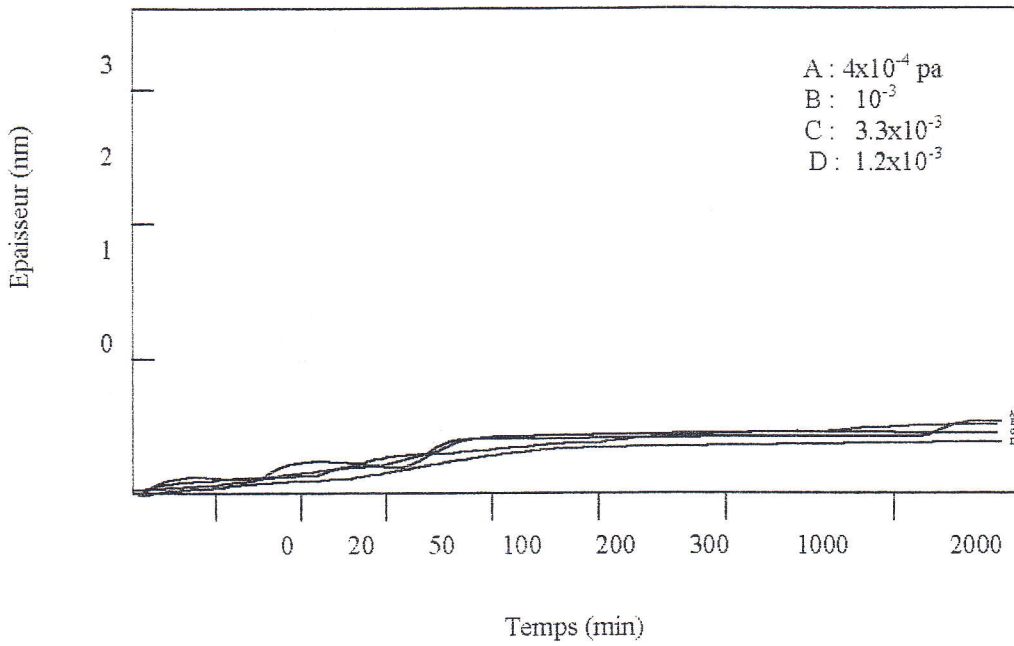
نسمي الأكسدة في درجة حرارة منخفضة التفاعل الحاصل بين المعدن وغاز الأوكسجين في غياب الكهروليت (Electrolyte)، فمن الناحية النظرية تتناقص سرعة الأكسدة بشدة مع سمك الأكسيد المتشكل على سطح المعدن، وتكون هذه السرعة شبه منعدمة عند بلوغ سمك الأكسيد رتبة

النانومتر، وبذلك وحسب ما مضى فإن الأكسدة في درجة حرارة منخفضة لا تنقص بشكل ملاحظ من المعدن وهذا لا تحدث مشاكل، خاصة بالنسبة للتطبيقات التكنولوجية [10].

6.I. آلية الأكسدة في درجة حرارة عادية:

لإثبات التفاعل الحاصل بين المعدن وغاز الأوكسجين في درجة حرارة عادية، قام بعض الباحثين بإجراء عدة تجارب أهمها: وضع عينة من معدن الحديد (Fe) في غرفة مفرغة بصفة جيدة من الهواء، وتعويضه بغاز الأوكسجين (O_2) تحت ضغوط مختلفة وهذا بعد كشط وصقل العينة بواسطة أوراق الكشط الزجاجية، مع معالجة كيميائية لإزالة جميع الشوائب العالقة بها ومحاولة إرجاعها إلى بنيتها الأصلية الخالية من الأكاسيد.

وقد أعيدت التجربة عدة مرات في درجة حرارة عادية وثابتة، وفي ضغوط مختلفة. النتائج المتحصل عليها مبينة في الشكل الموالي:



الشكل رقم (I-6)-نتائج تجريبية لأكسدة بعض

المعادن في درجة حرارة عادية

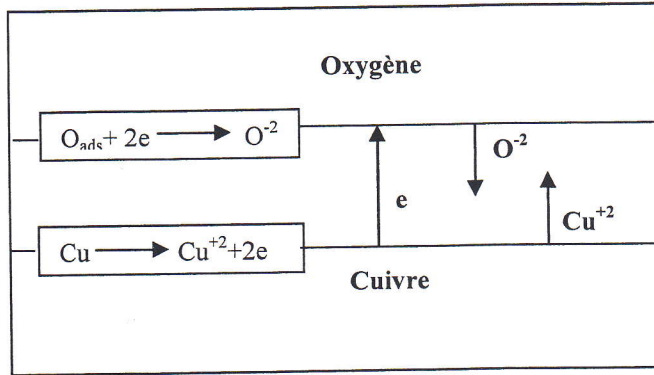
يوضح المخطط الأخير النتائج التي تحصل عليها بعض الباحثين في دراسة أكسدة معدن النحاس

في درجة حرارة عادية، وقد حلت هاته النتائج فيزيائيا وبطريقة ضوئية [17].

يتضح جليا من الشكل (I-6) الذي يبين السمك المتوسط لطبقة الأكسيد المتشكل كدالة في الزمن وفي ضغوط جزئية مختلفة للأوكسجين، أن المنحنيات المبينة عبارة عن ثلاث مناطق تتشكل من ميول ضعيفة وأخرى قوية، بالإضافة إلى مستقيم يدل على وجود تزايد لوغاريتمي لطبقة الأكسيد. انطلاقا من المنحنيات استطاع الباحثين استنتاج كيفية حساب كمية الأوكسجين، بحيث حددت هذه الكمية بواسطة عملية حسابية ضرب فيها زمن التجربة في الضغط الجزئي للأوكسجين أي:

$$V_{O_2} = P_{O_2} t$$

وقد أمكن من الناحية النظرية تتبع توزيع جزيئات الأوكسجين الغازية على سطح المعدن، أين حدث بعدها عملية الامتصاص لذرات الأوكسجين وتغلغلها داخل هذا الأخير وبذلك تشكل طبقة الأكسيد الناتجة عن التفاعل الحادث بين الشوارد السالبة للأوكسجين O^{-2} و الشوارد الموجبة للمعدن M^{+2} ونوضح ذلك في الشكل الموالي:



الشكل رقم (I-7) - التفاعل بين ذرات الأوكسجين وذرات النحاس

انطلاقا من الشكل (I-7) يتضح للعيان أن المعدن يتأكسد على مستوى السطح البيني معدن - أكسيد، أين تتجه الشوارد الموجبة Cu^{+2} خارج هذا الشريط ومن الجهة المعاكسة يلاحظ تحول جزيئات غاز الأوكسجين إلى شوارد سالبة O^{-2} أين تنتشر هذه الأخيرة نحو الشريط معدن - أكسيد، وفي نفس الوقت تجتاز الإلكترونات المحررة في الوسط البيني الطبقة المؤكسدة قبل تفاعلها مع الأوكسجين الخارجي، وبذلك نستنتج أن السطح الخارجي للطبقة المؤكسدة يلعب دور المهبط، والسطح الداخلي (معدن - أكسيد) يمثل المصعد، وبما أن العملية هي عملية انتقال الإلكترونات يتبين

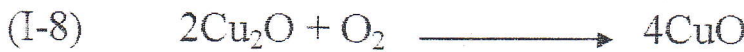
لنا عندها أن هذه الظاهرة عبارة عن ظاهرة أكسدة وإرجاع بحيث يعتبر المعدن مرجع بتحريره للإلكترونات أما الأوكسجين فهو المؤكسد لاستقباله لهاته الأخيرة الصادرة من المعدن. ونستطيع تلخيص كل العملية في المثال التالي:



وهذا في حالة التفاعل بين أيونات الأوكسجين السالبة O^{-2} و أيونات النحاس الثنائي الموجبة Cu^{++} ، أما بالنسبة إلى الأيونات الموجبة للنحاس الأحادي فيكون التفاعل كالتالي:



و بحكم أن أيونات النحاس الأحادي تعتبر أيونات غير مستقرة، فيمكن للأكسيد Cu_2O أن يتأكسد أيضا بتحوله مباشرة إلى أكسيد ثنائي CuO على النحو التالي [7]:



7.1. ظاهرة الإمتزاز (La sorption):

انطلاقا من الدور الهام الذي يلعبه السطح البيئي في الأوساط الغير متجانسة (معدن-سائل، معدن-غاز، ..)، باستطاعتنا شرح مفهوم ظاهرة إمتزاز ذرات غاز أو سائل على أنها نتيجة لتناقص طاقة سطح المادة، بحيث تكتب صيغة التغير الكلي للطاقة الحرة للإمتزاز ΔG_{ads} الناتجة على الشكل:

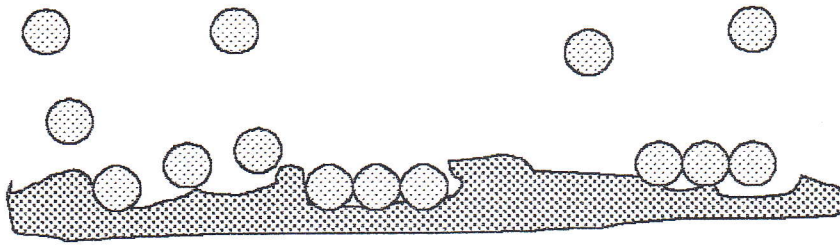
$$(I-9) \quad \Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$$

ولحدوث عملية الإمتزاز هاته يجب أن تكون الطاقة الحرة سالبة ($\Delta G_{ads} < 0$)، أما بالنسبة لـ ΔS_{ads} فهي دائما سالبة وذلك أن الذرات تفقد درجات حرية طول عملية الإمتزاز، ونفس الشيء

بالنسبة لـ ΔH_{ads} فهي كذلك سالبة، ولهذا نقول أن ظاهرة الإمتزاز ظاهرة ناشرة للحرارة (Exothermique) [10].

ويادخالنا لمفهوم نشر الحرارة نعرف كذلك كمية حرارة الإمتزاز Q_{ads} بأنها التناقص في الأونطالي أي ΔH_{ads} :

$$(I-10) \quad Q_{ads} = - \Delta H_{ads}$$



الشكل رقم (I-8) - المنطقة البينية غاز-صلب

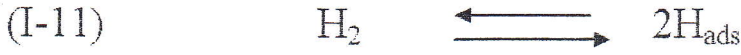
فقيمة كمية الحرارة Q_{ads} تسمح لنا بتمييز شكلين مختلفين لظاهرة الإمتزاز يتمثلان في: الإمتزاز الفيزيائي (Physisorption) و الإمتزاز الكيميائي (Chimisorption) [12].

1.7.I. الإمتزاز الفيزيائي (Physisorption):

ينتج هذا النوع من الإمتزاز عن التفاعل الضعيف لـ Van der Waals بين الأصناف الممتزة و سطح المادة، فهي فعلا ظاهرة فيزيائية وعكوسة، حيث أن كمية الحرارة الناتجة في هذا النوع لا تتجاوز 50 kJ/mol ، أين يمكن أن تمتز المادة في هاته الحالة أكثر من طبقة للذرات.

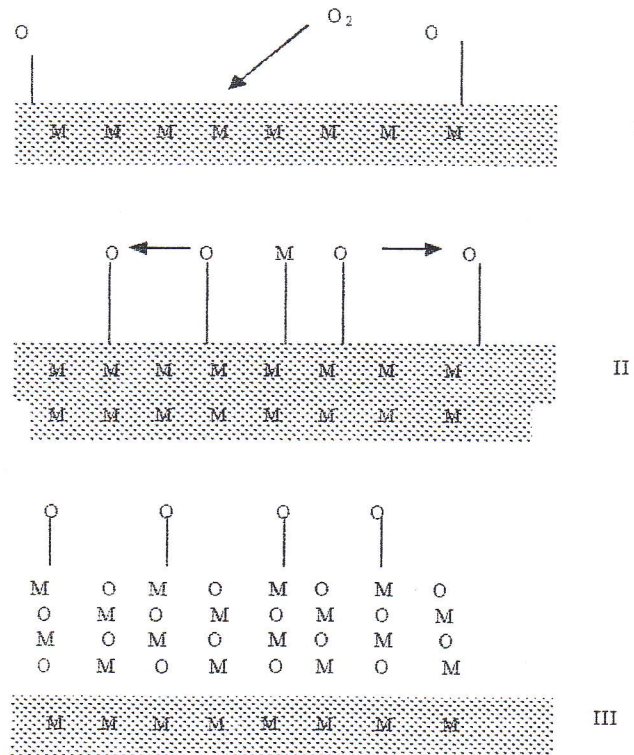
2.7.I. الإمتزاز الكيميائي (Chimisorption):

يتميز هذا النوع بارتفاع كمية حرارة الإمتزاز و المتراوحه بين 100 و 500 KJ/mol بالإضافة إلى قوة الروابط المطبقة في هاته الظاهرة. تمتاز في هذا الشكل طبقة وحيدة فقط من الذرات التي غالبا ما تكون عبارة عن هيدروجين H_2 أو أكسجين تبعاً للتفاعلات الأخيرة [18]:



3.7.I. التزايد الجانبي (Croissance latérale):

تجذب ذرات الأوكسجين الممتزة بقوة إلى إلكترونات التكافؤ المتواجدة في المعدن بحيث تتشكل روابط أيونية بينهما (أي بين ذرات الأوكسجين و المعدن)، ويتفاعل طاقتي تبادل ذرات الأوكسجين أماكنها مع ذرات المعدن المتواجدة على سطحه، وبذلك تتشكل أجزاء من الأكسيد الذي يشكل في النهاية طبقة وحيدة منه. شكل رقم (I-9)



الشكل رقم (I-9)- مراحل تفاعل سطح المعدن مع الأوكسجين

4.7.I. حساب سمك طبقة الأكسيد:

نسمي ثبوت درجة حرارة الإمتزاز العلاقة بين كمية الأوكسجين المنتصة وتفاعلها مع المعدن في درجة حرارة ثابتة، ونستطيع في هاته الحالة تحديد الطبقة المغطاة للسطح انطلاقاً من كمية الأوكسجين الممتزة.

$$(I-13) \quad \theta = \frac{W_0}{W_I}$$

θ : نسبة التغطية.

W_0 : عدد مواقع الامتصاص المشغولة فعليا.

W_I : عدد المواقع الكلية.

5.7.I. ثبوت درجة حرارة لونغموير (Isotherme de Langmuir):

ثبوت درجة حرارة الإمتزاز نماذج كثيرة أهمها على الإطلاق نموذج Langmuir، الذي افترض ثبوت عدد مواقع الإمتزاز على سطح المعدن، بحيث أن كل موقع يوسعه إمتزاز فقط جسيم واحد، ويهمل التفاعل الحاصل بين الجسيمات الممتزة اعتبرت طاقة الإمتزاز ثابتة.

$$(I-14) \quad N_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{(2\pi M_{O_2} RT)^{1/2}}$$

N_{O_2} : عدد مواقع الإمتزاز على سطح المعدن.

P_{O_2} : ضغط غاز الأوكسجين.

M_{O_2} : الكتلة الجزيئية للأوكسجين.

أما بالنسبة لحالاتها والتمثلة في تغطية معدن النحاس بالأوكسجين تكون متناسبة مع هذا الأخير تبعاً للعلاقة التالية:

$$(I-15) \quad \frac{d\theta_0}{dt} = \frac{2 S_k N_1 N_{O_2}}{W_i}$$

θ_0 : نسبة التغطية بذرات الأوكسجين.

S_k : عامل التكثيف.

N_1 : عدد افوغادرو.

W_I : عدد مواقع الإمتزاز الكلية.

ومما سبق وجدنا أنه:

$$\theta = \frac{W_0}{W_i}$$

بحيث W_0 يمثل عدد مواقع الإمتزاز المشغولة من طرف ذرات الأوكسجين. فإذا أمتز الأوكسجين على شكل جزيئات وبوضعية عفوية، فإن إيزوتارم لونغموير يعطي عامل التكثيف على النحو التالي:

$$(I-16) \quad S_k = 1 - \theta_0$$

بحيث تتحول جزيئة الأوكسجين الغازية إلى ذرتين ممتزتين كيميائيا ذات مواضع مستقلة نسبيا، ولكنها تختلف باختلاف التوجه البلوري للعينة، ولهذا السبب وجب تغيير عامل التكثيف بالشكل:

$$(I-17) \quad S_k = 1 - \sigma \theta_0$$

σ : يمثل عامل نسبية اللابعدي وتراوح قيمتها بين 2 و 4.

ومنه تصبح العلاقة كما يلي:

$$(I-18) \quad \theta = \frac{1}{\sigma} \left[1 - \exp \left(\frac{-N_1 N_{O_2} \sigma t}{W_i} \right) \right]$$

وبافتراض أن كمية الأوكسجين المترة يعبر عليها بالصيغة:

$$(I-19) \quad V_{O_2} = P_{O_2} t$$

فإن:

$$(I-20) \quad \theta = \frac{1}{\sigma} \left[1 - \exp \left(\frac{-2\sigma N_i V_{O_2}}{W_i (2\pi M_{O_2} RT)^{1/2}} \right) \right]$$

هذه العلاقة تبين تغير التغطية بالأوكسجين θ_o بدلالة كمية الأوكسجين V_{O_2} بحيث تكون قيمة التغطية العظمى بالأوكسجين لسطح المعدن كما يلي:

$$(I-21) \quad \theta_{o,max} = \frac{1}{\sigma}$$

وعموما نستطيع تحديد قيمة التغطية كدالة في الزمن كما هو الحال في الأشكال التالية: [18]

$$\frac{d\theta}{dt} = k \Rightarrow \theta = kt \quad (Ba, Mg) \quad \text{التطور الخطي}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k}{\theta} \Rightarrow \theta^2 = 2kt \quad (Cu, Fe, Ni) \quad \text{التطور كقطع مكافئ}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k}{t} \Rightarrow \theta = e_0 + k \ln(t) \quad (Zn) \quad \text{التطور اللوغاريتمي}$$

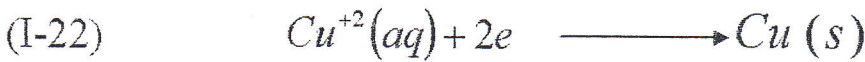
8.I. الترموديناميك الكهروكيميائي:

انطلاقاً من شرحنا للمصطلح العلمي " الكهروكيمياء " الذي يمزج بين تفاعلين أساسيين متمثلين في التفاعل الكهربائي الذي يلعب فيه الإلكترون دور في استكمال دائرة بين معدنين، والتفاعل الكيميائي الذي تلعب فيه الأيونات دور ناقل التيار الكهربائي داخل المحاليل الكهروليزية، وجب علينا التطرق إلى مفهوم الأكسدة و الإرجاع اللذان يعتبران العمليتان الأساسيتان التي تحدث من خلالهما جميع التفاعلات الكهروكيميائية.

1.8.I. مفهوم الأكسدة الإرجاعية:

يمكننا التعرف بكل وضوح على ظاهرة الأكسدة من خلال الملاحظة الدقيقة للأشياء التي من حولنا، فتغير لون حبة الموز من لونها الطبيعي إلى اللون الأسود دليل على حدوث تفاعل أكسدة لها، أيضاً تغير لون التفاحة إلى البني، دماؤنا معرضة كذلك للأكسدة وذلك لاحتواء الدم على عنصر الحديد الذي يتأكسد بفعل الأوكسجين المنقول عبر الدم وهكذا.

إذا فالمفهوم العام للأكسدة كما أكده العالم Lavoisier هو عملية تثبيت للأوكسجين على سطح المادة مما يساعد على تشكل طبقات من الأكسيد، أما الإرجاع فقد عرف على أنه العملية العكسية للأكسدة أي أنه عبارة على تفاعل لزع الأوكسجين. بقي هذين المفهومين للأكسدة والإرجاع شائعين حتى سنة 1873 حين ظهر كل من العالمين Maxwell و Thomson اللذان عرفا عمليتي الأكسدة والإرجاع على أنهما تفاعلين عكوسين يتم خلالهما انتقال الإلكترونات من جسم إلى آخر، وكمثال على ذلك:



وقد تم في هذا التفاعل إرجاع العنصر Cu^{+2}



أما في هذا التفاعل فقد تمت أكسدة العنصر Cu .

من التفاعلين السابقين نستنتج تفاعل الأكسدة الإرجاعية المركبة من تفاعلي الأكسدة والإرجاع:



2.8.I. قانون NERNEST:

عند ما نضع صفيحة نحاسية في محلول لكبريتات النحاس على سبيل المثال فإننا نلاحظ حدوث تفاعل أكسدة-إرجاع بين المعدن الموضوع في المحلول وملحه الشيء الذي يكسب هذا معدن النحاس كمون خاص به يدعى بكمون الاتزان و المعطى مباشرة بقانون NERNEST:

$$(I-25) \quad E_{eq} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu^{+2}]}{[Cu]}$$

E_o : الكمون النظامي

R : ثبات الغازات المثالية

T : درجة الحرارة ($^{\circ}K$)

F : ثابت فاراداي

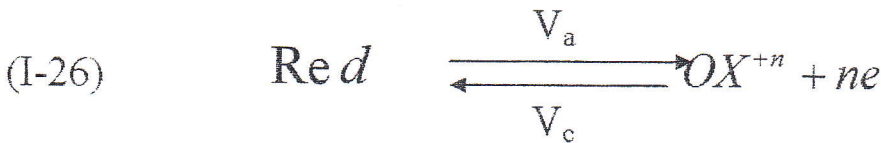
n : عدد إلكترونات التفاعل

$[Cu^{+2}]$: تركيز شوارد النحاس

$[Cu]$: تركيز معدن النحاس المساوي للواحد.

3.8.I. معادلة Butler-Volmer:

من خلال التفاعلات الكهروكيميائية التي تسمح بانتقال الإلكترونات من جسم إلى آخر بواسطة حدوث تفاعلي الأكسدة والإرجاع:



باستطاعتنا إيجاد العلاقة الرابطة بين سرعة التفاعل الكيميائي الممثل في الأكسدة والإرجاع وكثافة التيار الذي يعكسه انتقال الإلكترونات [15]، هذه العلاقة مصاغة بالشكل التالي:

$$(I-27) \quad i = nFV$$

i : كثافة التيار

n : إلكترونات التفاعل

F : ثابت فاراداي (96500 c.mol^{-1})

V : سرعة التفاعل ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

بالأخذ بعين الاعتبار أن سرعة التفاعل تأخذ الصيغة $V = V_a - V_c$ تعطى كثافة التيار بدلالة سرعة تفاعل الأكسدة والإرجاع كما يلي:

$$(I-28) \quad i = nF (V_a - V_c)$$

V_c ، V_a يمثلان على الترتيب سرعة التفاعل الأنودي والكاتودي ويعبر عنهما بالصيغتين الموالتين:

$$(I-29) \quad V_c = k_{Red} C_{Ox} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right)$$

$$(I-30) \quad V_a = k_{Ox} C_{Red} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right)$$

C_{Ox} : تركيز العناصر المؤكسدة

C_{Red} : تركيز العناصر المرجعة

K_{Ox} ، K_{Red} يمثلان ثابتي تفاعلي الأكسدة والإرجاع على الترتيب.

ΔG_a^* ، ΔG_c^* : الطاقة الحرة الكهروكيميائية الكاتودية والأنودية على التوالي.

$$(I-31) \quad \Delta G_c^* = \Delta G_{c,ch}^* + (1 - \alpha)nF\Delta\phi$$

$$(I-32) \quad \Delta G_a^* = \Delta G_{a,ch}^* - \alpha nF\Delta\phi$$

α : تدعى بعامل التناظر وعادة ما يساوي القيمة 0.2 ± 0.5 .

منه العلاقة (I-33) باستطاعتنا كتابة الصيغتين المعبرتان على التيار الأنودي والكاتودي:

$$(I-33) \quad i_c = nFk_{red}C_{ox} \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,ch}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \Delta\phi\right)$$

$$(I-34) \quad i_a = nFk_{ox}C_{Red} \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,ch}^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \Delta\phi\right)$$

عند قياسنا لكمون العمل E بالنسبة لإلكترود مرجعي ذو الكمون الثابت نجد:

$$(I-35) \quad E = \Delta\phi + k$$

بحيث:

$\Delta\phi$: يمثل الفرق في اكمون القاطع للطبقة المزدوجة.

وكدالة في كمون إلكترود العمل E معادلة Butler-Volmer تصبح كالتالي:

$$(I-36) \quad i = i_c + i_a = nF \left[k_a C_{Re} \exp\left(\frac{n\alpha FE}{RT}\right) - k_c C_{ox} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nFE}{RT}\right) \right]$$

عند الاتزان تنعدم سرعة التفاعل مما يجعل الكمون E مساويا لكمون الاتزان E_{eq} وهي النقطة التي يتقاطع فيها منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ مع محور الكمونات أي أن:

$$(I-37) \quad E = E_{eq}$$

$$(I-38) \quad i = i_a + i_c = 0$$

$$(I-39) \quad i_a(E_{eq}) = -i_c(E_{eq}) = i_0$$

i_0 : يسمى بتيار التحويل

من العلاقة (I-41) تأخذ معادلة Butler-Volmer شكلها الجديد بدلالة تيار التبادل:

$$(I-40) \quad i = i_o \left[\frac{C_{reds}}{C_{redb}} \exp\left(\frac{n\alpha F(E - E_{eq})}{RT}\right) - \frac{C_{oxs}}{C_{oxb}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF(E - E_{eq})}{RT}\right) \right]$$

باعتبارنا للشترطين التاليين:

$$(I-41) \quad C_{oxs} = C_{oxb}$$

$$(I-42) \quad C_{Reds} = C_{Redb}$$

C_{oxs} : تركيز المؤكسد في الطبقة البينية إلكترود-إلكتروليت

σ : تركيز المؤكسد داخل المحلول

C_{Reds} : تركيز المرجع في الطبقة البينية إلكترود-إلكتروليت

C_{Redb} : تركيز المرجع داخل المحلول

تأخذ علاقة التيار الأخيرة الشكل التالي:

$$(I-43) \quad i = i_o \left[\exp\left(\frac{cnF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right]$$

9.1 الإستقطابية:

تعرف الإستقطابية على أنها الفرق بين كمون إلكترود في تواجد تيار كهربائي وكمون هذا

الإلكترود في غياب التيار، وتعطى الإستقطابية كالتالي:

$$(I-44) \quad \xi = E - E_{corr}$$

ويعرف فوق الجهد η اعتمادا على التعريف السابق لـ ξ ، ولكن بوجود تفاعل وحيد يحدث على

مستوى الإلكترود وتأخذ η الصيغة التالية:

$$(I-45) \quad \eta = E - E_{eq}$$

1.9.I. منحنيات الاستقطاب:

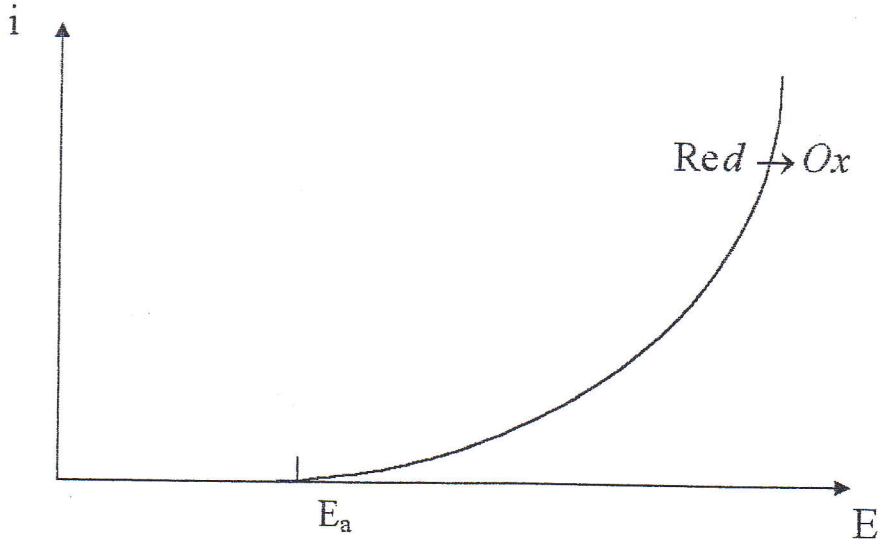
انطلاقاً من الكمون المطبق على إلكترود العمل، نستطيع رسم منحنى بيان الاستقطاب من خلال تغير كثافة التيار المار في إلكترود العمل بدلالة كمونه أي:

$$(I-46) \quad i = f(E)$$

تختلف منحنيات الاستقطاب باختلاف التفاعل الكيميائي الحاصل وهي نوعان: منحنى استقطاب أنودي و منحنى كاتودي. [21][22]

أ. منحنى الاستقطاب الأنودي:

فالمنحنى الأنودي هو الذي يرسم كثافة التيار الأنودية i_a كدالة في الكمون على النحو التالي:



الشكل رقم (I-10)- منحنى الإستقطاب الأنودي

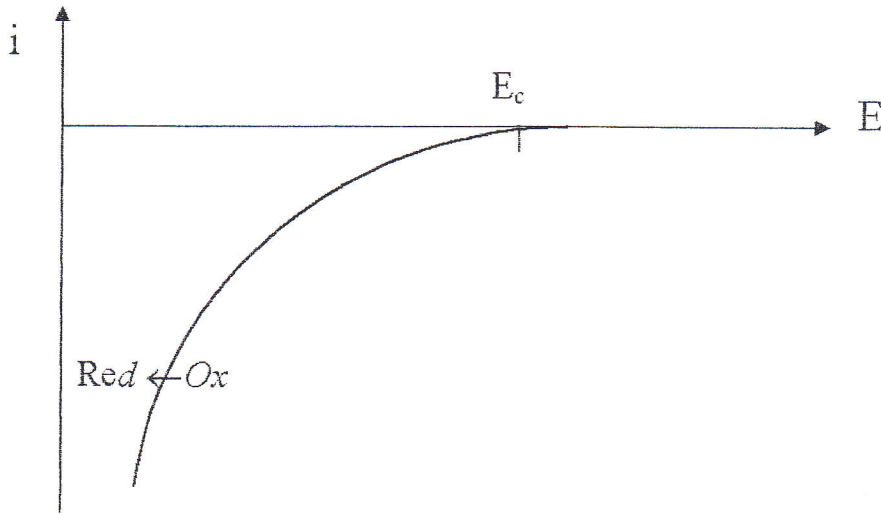
E_a يمثل الجهد الذي عنده يبدأ تفاعل الأكسدة.

ب. منحنى الإستقطاب الكاتودي:

ونفس الشيء بالنسبة للمنحنى الكاتودي الذي يوضح التفاعل الممثل في منحنى تغير كثافة التيار i_c

بدلالة الكمون. شكل رقم (I-11)

في هذه الحالة، يلاحظ أن الشدة i دائماً سالبة مما يعني أنها تزداد بالقيمة المطلقة كلما نقصت قيمة الكيون E_c نسبة إلى قيمة كيون الاتزان، كما هو موضح في الشكل الموالي:



الشكل رقم (I-11)- منحنى الإستقطاب الكاتودي

E_c : يمثل الجهد الذي يبدأ عنده تفاعل الإرجاع.

ج. منحنى الاستقطاب للشائبة Ox/Red:

في حالة الجمع بين المنحنيين السابقين الذكر نتحصل على منحنى استقطاب إجمالي يظهر فيه جليا التفاعل الكاتودي الذي يحدث في المنطقة السالبة للشدة i ، والتفاعل الأنودي الحادث في المنطقة الموجبة من شدة التيار.

تبعاً للتفاعل الحاصل والذي بدوره يحدد النظام المدروس، يأخذ منحنى بيان الاستقطاب شكلين مختلفين:

1. منحنى استقطاب لنظام بطيء (Système lent):

في هذه الحالة تكون شدة تيار التحويل i_0 صغيرة، وانطلاقاً من قانون NERNEST نجد:

• التيار الأنودي:

$$(I-47) \quad E = E_o + \frac{RT}{\alpha nF} \text{Log} \frac{k_{Red}}{i_o} + \frac{RT}{\beta nF} \text{Log} \frac{i}{i_{Red} - i}$$

بجيث يعطى كمون نصف الموجة $E_{1/2}$ من أجل شدة التيار $i = \frac{i_{Red}}{2}$ بالعلاقة التالية:

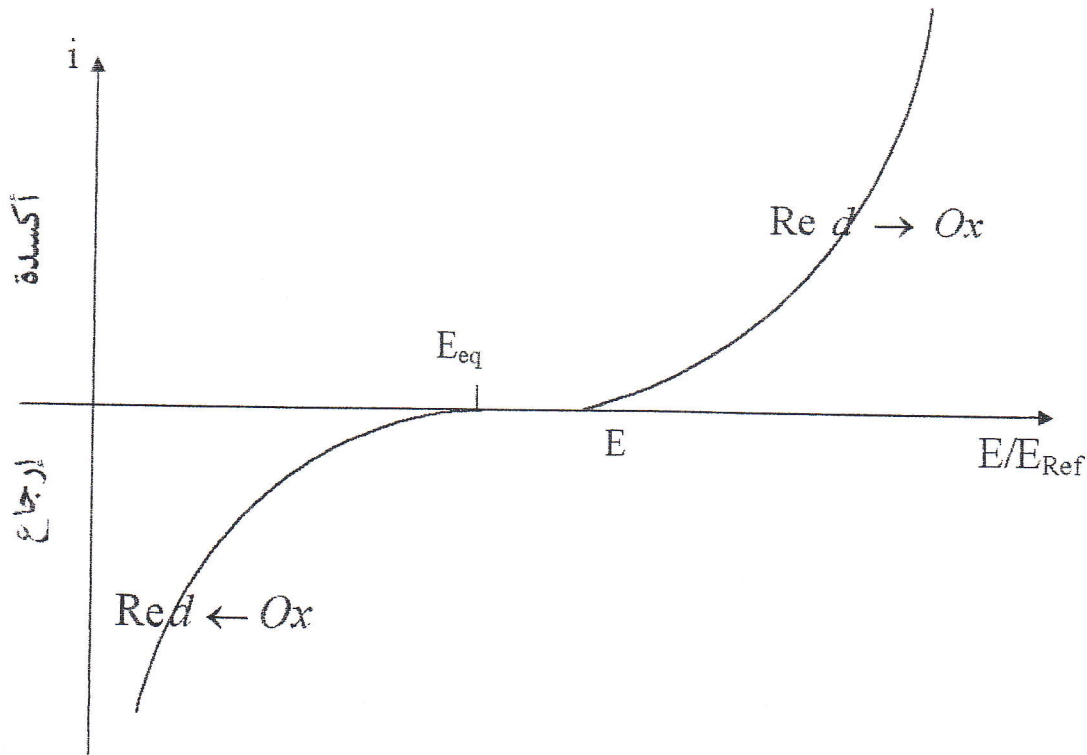
$$(I-48) \quad E_{1/2_{anodique}} = E_o + \frac{RT}{\alpha nF} \text{Log} \frac{k_{Red}}{i_o}$$

• التيار الكاتودي:

$$(I-49) \quad E = E_o + \frac{RT}{\alpha nF} \text{Log} \frac{i_o}{k_{ox}} + \frac{RT}{\alpha nF} \text{Log} \frac{i'_{ox} - i'}{i'}$$

عند شدة التيار $i' = \frac{i'_{ox}}{2}$ كمون نصف الموجة الكاتودي يعطى بالعلاقة الموالية:

$$(I-50) \quad E_{1/2_{catodique}} = E_o + \frac{RT}{\alpha nF} \text{Log} \frac{i_o}{k_{ox}}$$



شكل رقم (I-12) - منحني إستقطاب لنظام بطيء

2. منحني استقطاب لنظام سريع (Systeme rapide):

نعتبر منحني الاستقطاب على أنه منحني لنظام سريع في حالة شدة تيار التحويل كبيرة جدا [1].

• المنحنى الأنودي (المؤكسد فقط):

بأخذ بعين الاعتبار في هذه الحالة تيار الأكسدة فقط أي $i_{Red} = 0$.

$$(I-51) \quad E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{k_{Red}}{k_{Ox}} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{i'}{i_{Ox} - i'}$$

يعطى كمون نصف الموجة $E_{1/2}$ من أجل شدة التيار بالعلاقة:

$$(I-52) \quad E_{1/2 \text{ anodique}} = E_o + \frac{RT}{\alpha nF} \text{Log} \frac{i_o}{k_{ox}}$$

• المنحنى الكاتودي (المراجع فقط):

تأخذ في هذه الحالة تيار الإرجاع $i_{Ox} = 0$ ، يكتب عندها الكمون بالشكل:

$$(I-53) \quad E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{k_{Red}}{k_{Ox}} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{i}{i_{Red} - i}$$

يعطى كمون نصف الموجة $E_{1/2}$ من أجل شدة التيار بالعلاقة:

$$(I-54) \quad E_{1/2 \text{ catodique}} = E_o + \frac{RT}{\alpha nF} \text{Log} \frac{i_o}{k_{ox}}$$

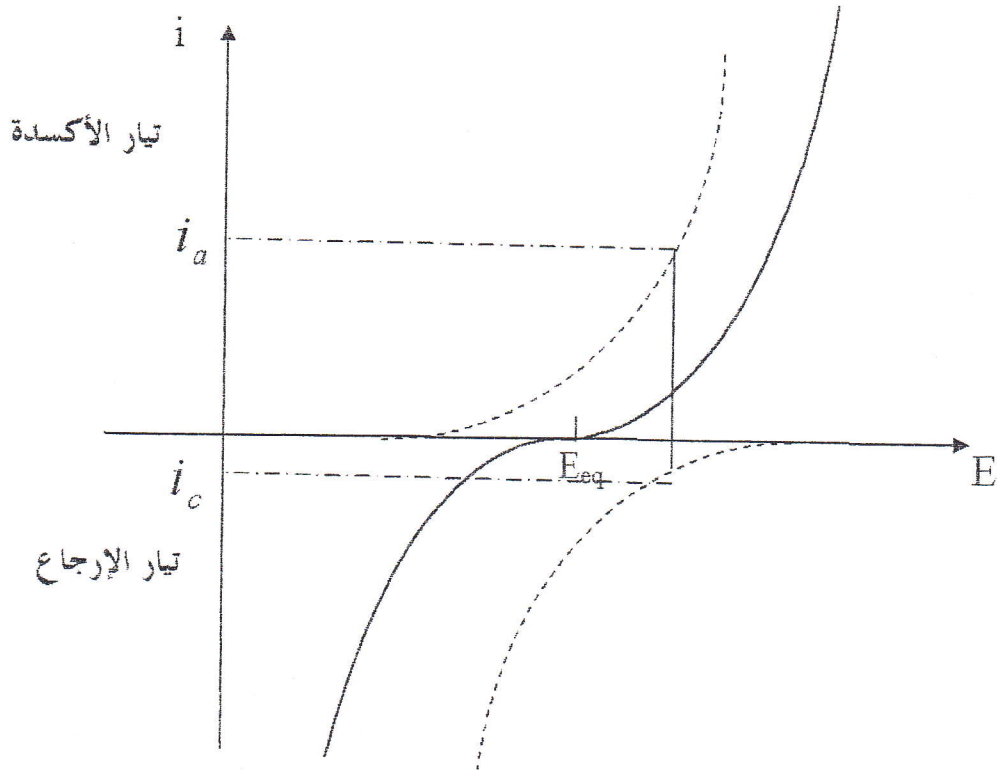
يأخذ كمون الموجة القيمتين السابقتين عند شدة تيار مساوية لـ $\frac{i_{Ox} + i_{Red}}{2}$ ومنه:

$$(I-55) \quad E_{1/2} = E_o + 0.058 \text{Log} \frac{k_{Red}}{k_{Ox}}$$

وبما أن k_{Ox} و k_{Red} يأخذان قيمتين متقاربتين يكون لدينا:

(I-56)

$$E_{1/2} = E_o$$



الشكل رقم (I-13) - منحنى إستقطاب لنظام سريع

الفصل الثاني

مقدمة:

لقد عرف علم البلورات نشاطا مكثفا في مطلع القرن الحالي، فقد كان يعتني هذا العلم بالأشكال الخارجية للبلورات دون التعمق داخل البنية البلورية للمادة وهذا بسبب ضعف الوسائل المستخدمة آنذاك، وعند اكتشاف الأشعة السينية بدأ الاهتمام بشكل معمق وبدقة للبلورات مما ساعد على نزع الغطاء على عدة نماذج بلورية [24].

عند دراستهم للبلورات والشبكات البلورية لاحظ الباحثون منذ سنين أن البلورات تحفظ بأشكال هندسية ثابتة عند تطورها في شروط ملائمة مع ارتباط خصائصها الفيزيائية باتجاهات معينة حينها ظهر بما يسمى علم البلورات الذي ينبع أساسا من علوم المواد الصلبة.

1.II. إنعراج الأشعة السينية:

في منتصف القرن التاسع عشر كان الكثير من الفيزيائيين منهمكين في دراسة طبيعة الإشعاع المنبعث من "كاتود" إثر تسخينه على درجة حرارة عالية، وفي سنة 1895 قام العالم "Wilhiem Rontgen" بوضع كاتود للإشعاع في صندوق أغلق بإحكام بحيث يسمح له من رؤية الإلكترونات، غير أن ما لاحظته كان يتناقض مع التخمينات التي وضعها قبل التجربة، إذ أنه كلما أرسل شحنة كهربائية حصل على إضاءة وهذا حسب معلومات Rontgen لا يمكن أن ينبع من الإلكترونات المتنوعة من التسرب خارج الكاتود، وعندما استنتج أن مصدر الضوء الناتج هو أشعة ثانية غريبة عن الباحثين آن ذاك سماها "Rayon X" [23].

2.II. حيود الأشعة السينية الساقطة:

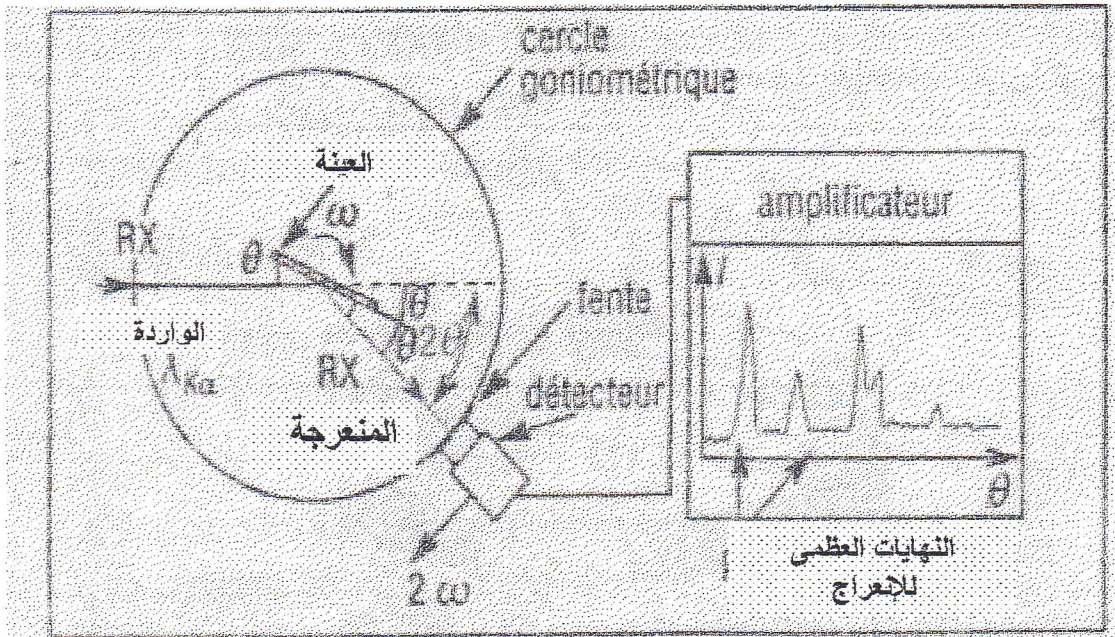
يعتبر مقدار زاوية الانعراج أو الحيود مهم جدا إذ أنه يعتمد على توزيع مواقع الذرات في البلور، وبلاستفادة من تحليل فورييه "Fourier" يمكن الحصول على القيمة الوسطى للمسافة الذرية وكذلك على الزوايا بين الذرات المتجاورة ومجموعات التناظر كما يمكننا الحصول أيضا على إحداثيات الذرات.

يعتمد في إنتاج الأشعة السينية على ظاهرة اصطدام إلكترونات ذات طاقة حركية مصدرها تسخين سلك معدني المصنوع في غالب الأحيان من التنغستان W أو البلاتين Pt بذررات الهدف (la cible) والمعروف بـ anticathode الذي يصنع بدوره من النحاس أو الملبدان...، ينتج عن ظاهرة الاصطدام هذه تنشيط للإلكترونات في المدارات الداخلية مما يجعلها تنتقل إلى مدارات أعلى باكتسابها لطاقة حركية، وعند رجوعها إلى سويتها الأصلية تولد طاقة عبر إشعاع يسمى الأشعة

السينية "Rayon X"، إذ تمتلك هذه الأشعة طول موجة في حدود المسافات الذرية و المقدرة بالأنجستروم (A°) و طاقة تعطي صيغتها بالعلاقة:

$$E = h\nu \Rightarrow \lambda = \frac{12.4}{E(\text{keV})}$$

أثناء عملي إنتاج الأشعة السينية يلاحظ الارتفاع الكبير و المحسوس في درجة حرارة الهدف، وذلك جراء التصادمات المترتبة عن الإلكترونات الآتية من التنغستان و ذرات الهدف التي منها نتحصل على أشعة X، مما يضطرنا إلى تبريده باستعمال الماء أو الزيت.



الشكل رقم (II-1) - جهاز انعراج الأشعة السينية

3.II قانون Bragg:

يعتبر الحيود ظاهرة استطارة حيث أن الأشعة الساقطة تستطير من ذرات المعدن أو المادة المدروسة في كل الاتجاهات، وعند اتجاه معين تكون جميع الموجات المستطيرة في طور واحد، لذلك تقوي بعضها البعض وتنتج ما يدعى الحزمة المحادة [25].

فبعد اكتشاف الأشعة السينية في سنة 1914 لاحظ العالم Bragg بان حزمة الأشعة السينية ذات الطول موجة المحدد و الساقطة على البلورة في اتجاهات محددة، تشتت وتظهر على شكل نهايات عظمى، وهو ما يسمى بانعكاس Bragg الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

d : البعد بين المستويات.

θ : زاوية الانعكاس.

n : رتبة الانعكاس.

λ : طول موجة الهدف في جهاز انعراج الأشعة السينية (AntiCathode).

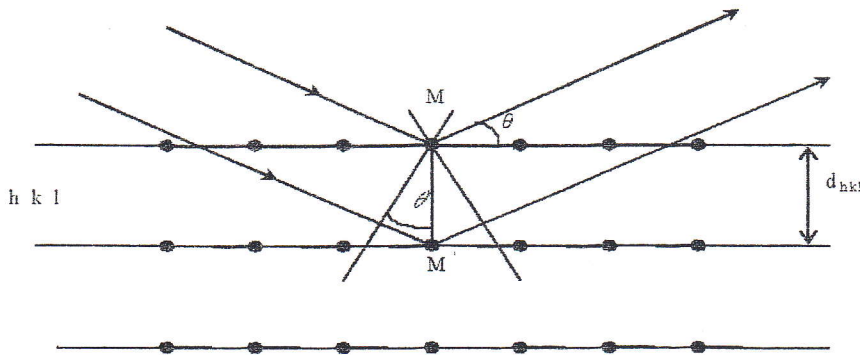
الملاحظ من هذه العلاقة أنه عندما يكون الانعكاس في المرتبة الأولى ($n = 1$) فإن الفرق بين طول المسار يكون لشعاعين استطارا من سطحين تفصلهما d ، مع العلم أن d له علاقة وطيدة بثوابت البلور عبر معاملات ميلر hkl ، وتتجسد هذه العلاقة فيما يلي:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

صيغة d هذه محققة فقط في حالة البلورات المكعبة أما أنواع البلورات الأخرى تحسب فيها d بصيغ مغايرة.

بالتعويض عن قيمة d في علاقة Bragg نجد:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$



الشكل رقم (II-2) - تمثيل قانون Bragg

4.II. تطبيقات الأشعة السينية:

يستعمل التحليل الكمي والكيفي لأطياف الأشعة السينية غالب الأحيان في علم التعدين للكشف عن البنية البلورية لجميع المعادن بالإضافة إلى معرفة المركبات الكيميائية لها [11]، وتكمن الأهداف الأساسية من الدراسة التحليلية لهذه الأطياف في:

- تحديد مواقع النهايات العظمى والتي من خلالها نتعرف على طبيعة وبنية المعدن بالإضافة إلى معرفة جميع أطواره، فتحديد مواقع النهايات يفسر لنا أيضا الانتقال من طور إلى طور آخر.
- إنزياح موضع الطيف بقيمة $\Delta 2\theta$ لدليل على وجود إجهادات داخلية للمعدن المدروس.
- بمعرفة شدة النهايات العظمى الموضحة في أي طيف للأشعة السينية نستطيع تحديد تركيز أو كثافة الأطوار المشكلة للمعدن.
- التغير في الشدة ΔI للنهايات العظمى يحدد النسيج البلوري للمعدن.
- معرفة ما إذا حدثت تشوهات على أطوار المعدن وتحديد الأبعاد الحبيبية يتضح من خلال أشكال أطياف الأشعة السينية [23].

5.II. معدن النحاس:

لعب معدن النحاس دورا مهما في تطور عدة حضارات خلت، وهو ما يدل على قدم اكتشافه واستعماله من طرف الإنسان، فالنحاس يتواجد في مواقع عدة من الكرة الأرضية أهمها على الإطلاق جزيرة Chypre الذي أعطي النحاس اسمها Aes Cyprium وذلك لما يعتقد الكثر أن أول مكان عرف فيه النحاس في حالته النقية الحالية من الشوائب هو هذه الجزيرة بحوالي 5000 سنة قبل الميلاد، دون التوصل ذاك الوقت إلى خلائط النحاس المستعملة في الوقت الحاضر [22].
وتعتبر كل من الشيلي، الولايات المتحدة الأمريكية، كندا، روسيا من أهم الدول المنتجة للنحاس.

5.1.II. خصائص النحاس:

يعتبر النحاس من أهم العناصر المكونة للقشرة الأرضية وذلك بنسبة 0.006%، وقد أثبت علماء الجيولوجيا أن معدن النحاس يتواجد على عمق يقدر بـ 16km من سطح القشرة الأرضية أي ما يعادل 55g في الطن الواحد.

للنحاس عدة خصائص جعلته من بين أهم و أغلى المعادن المعروفة لدينا نستطيع تلخيصها في الجدول الموالي [3] :

الجدول II-1:

Cu	رمزه في الجدول الدوري
29	العدد الذري Z
63.54	الكتلة الذرية M
$10.5 \times 10^{-26} \text{Kg}$	كتلة الذرة
117 pm	نصف القطر الذري
(a=0.3608nm) CFC	البنية البلورية
Ar 3d ¹⁰ 4S ¹	البنية الإلكترونية
8.92 kg/dm ³	الكثافة
(20°c) 8930 kg.m ⁻³	الكتلة الحجمية ρ
1083°c	درجة الانصهار
(من 20°c إلى 100°c) 16.6.10 ⁻⁶ k ⁻¹	عامل التمدد
(في 20°c) C=385 J.kg ⁻¹ .k ⁻¹	السعة الحرارية الكتلية
(في 20°c) λ =385w.m ⁻¹ .k ⁻¹	الناقلية الحرارية
(في 20°c) 1.7241 μ.Ω.cm	المقاومية الكهربائية

II.5.2. تأثير الشوائب:

للشوائب تأثيرات فعالة في المعادن، أما بالنسبة لمعدن النحاس فهناك شائبتين تلعبان دورا جادا مهم في التأثير على الخصائص الميكانيكية والكيميائية لهذا المعدن ويتمثلان في الأوكسجين و الفسفور. فالأوكسجين مثلا يتواجد في النحاس على شكل أكاسيد:

CuO ويعرف بأكسيد النحاس الشائي (La ténorite) ذو اللون الأسود.



Cu_2O ويعرف بأكسيد النحاس الأحادي (La cuprite) ذو اللون الأحمر.



II.5.3. أنواع معدن النحاس المستعملة في الصناعة (NFA51-050):

بغض النظر عن الخلائط المتعددة للنحاس والمستعملة في هذا العصر بقوة وفي جميع الميادين دون استثناء، يعطى معدن النحاس بعدة أنواع يتسبب في تعددها عاملين اثنين هما كما سبق وأن ذكرنا الشوائب كالأوكسجين والفسفور وحتى بعض المعادن الأخرى كالتنكل مثلاً والكروم وغير ذلك، وتأكيداً لهذا السرد من المعلومات نحاول حصر أنواع النحاس المتداولة في الأسواق الإنتاجية.

Cu-a: يحتوي هذا النوع نسبة من الأوكسجين ، وتقدر نسبة النحاس فيه بـ 99.90%، يمتاز بناقليته الحرارية والكهربائية الفائقة ويستخدم عادة في الأجهزة الإلكترونية، وينقسم بدوره إلى ثلاثة أنواع:

Cu-a₁ (ذو كمية من الأوكسجين مقدرة بـ 200ppm) ، **Cu-a₂** ، **Cu-a₃**.

Cu-b: يحتوي على 99.90% من النحاس النقي و 0.013% إلى 0.050% من الفسفور أي ما يعادل 380ppm و نسبة 10ppm من الأوكسجين (**Cu-b₁**) ، ومن 0.004 إلى 0.012% فسفور (**Cu-b₂**) ذات ناقلية كهربائية أقل فائقة من **Cu-a**.

Cu-c: هذا النوع من معدن النحاس يحتوي على نسبة 99.95% من النحاس النقي و نسبة 10ppm من الأوكسجين (**Cu-c₁**) ، ونسبة 99.99% من النحاس النقي (**Cu-c₂**)، إذ بهذا النوع الأخير من معدن النحاس قابل التلحيم بالزجاج [3].

II.5.4. مجالات إستعمالات معدن النحاس:

نظراً للإيجابيات الكبيرة التي يتمتع بها معدن النحاس جعلته في مصاف المعادن المهمة في العالم بحيث لا يخلو منزل أو مصنعا أو مؤسسة خدمتية منه، ولهذا السبب ولكون المعدن يدخل بطريقة مباشرة في الحياة اليومية للإنسان ضلت الأبحاث قائمة ومتجددة مع الأزمنة والعصور لتفادي أي تأثيرات جانبية ناتجة عن معدن النحاس قد تؤدي بحياة الناس إلى الخطر وربما يصل هذا الخطر أحيانا إلى حد الموت.

للتحاس إستعمالات جها نذكر منها:

- يستخدم هذا المعدن لصناعة الأواني المترلية وخاصة أواني الزينة وذلك لما يتمتع به النحاس من جاذبية في اللون.
- الصناعات الإلكترونية خاصة الدقيقة منها.
- الصناعات العمرانية والمتمثلة في توصيل أنابيب الغاز للبنىات.
- يستخدم النحاس كذلك وبصفة رسمية في توصيل الغازات الطبية في المستشفيات كغاز الأوكسجين الطبي و الهواء الطبي....
- يستعمل كملون لبعض المواد كالزمرد، الفخار...

II.5.5. المخاطر التي يسببها النحاس:

نحن نسلم بأن لكل شيء في هذا الكون إيجابيات كما أن له سلبيات، فحجم الإنسان مثلاً يحتاج إلى كميات محدودة من كل معدن سواء كان النحاس أو الحديد أو غيرهما، فإذا تجاوزت الكمية المطلوبة فيصبح هذا المعدن لا محالة خطر على الجسم وبالتالي على حياة الإنسان والتي هي هدفنا الأول والأخير [22].

ومادام موضوعنا المطروح يعني بدراسة النحاس وجب علينا إبراز تأثير معدن النحاس على جسم الإنسان، وتوضيح كذلك الكمية المطلوبة للجسم بالإضافة طريقة وصولها إليه.

● عن طريق البلع:

مع أخذنا بعين الإعتار أن الكبد هي المجموع الذي يحتوي على معدن النحاس ومنها تعديل نسبته في الجسم، فإن وصول كبريتات النحاس إلى المعدة يتسبب في التهابات خطيرة للجهاز المعدي-المعوي فكمية من كبريتات النحاس قدرها 10g كافية لإحداث عدة أعراض أهمها على الإطلاق:

- الأوجاع.
- غثيان.
- التقيؤ.
- إسهال.
- توعك.
- انحلال الدم إضافة إلى قيء الدم.
- Nécrose du foie et des reins: نخر (موت موضعي يحل بالنسيج الحي).

● عن طريق التنفس والإستنشاق:

إن استنشاق كمية قليلة فقط من النحاس يؤدي إلى وعكات صحية خطيرة تبرز أعراضها في:

- Congestion nasale.

- هي تصل إلى درجة حرارة 39°C .

- الرعشة أو ما يسمى Frisson.

- توعكات.

- أوجاع في العضلات.

- جفاف الفم و الحلق.

- أوجاع في الرأس.

- ضيق في التنفس أو Essoufflement.

- تكاثر الكريات البيضاء من 12000 حتى 16000 Leucocytose.

- إستنشاق ملح النحاس يؤدي كذلك إلى تغير لون البشرة و الشعر [22].

وقد حددت المقاييس الدولية نسبة الاستنشاق القصوى و التنفس القصوى كذلك للنحاس وقد

كانت بالشكل التالي:

■ $1\text{mg}/\text{m}^3$ للاستنشاق.

■ $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ للتنفس.

وتفاديا لكل المخاطر السالفة الذكر والتي لا يرضى أي منا أن يصل إليها في كل حال من الأحوال،

إتفق كل من منتجي أنابيب النحاس و منظمات الصحة العالمية بشقي فثامًا على مقاييس دولية

تتحكم في مجالات إستعمال أصناف معدن النحاس وخاصة الأنابيب منها.

فبالنسبة لأنابيب توزيع الغازات الطبية في المستشفيات الكندية مثلا فإن المقياس Z305.1 —

CSA تسمح بإستعمال أنابيب من نوع K و L و التي تؤكد بدورها المقاييس الدولية

.ASTM

I. مقدمة

يعتبر الكثير منا أن مصطلح التآكل ينحصر فقط في المفهوم الضيق للصدأ الذي يصيب عادة المعادن الحديدية، ولكن في واقع الحال يعرف التآكل على أنه السبب الرئيسي في التحطيم الجزئي أو الكلي أحيانا لمعظم المواد المتواجدة على سطح المعمورة [4].

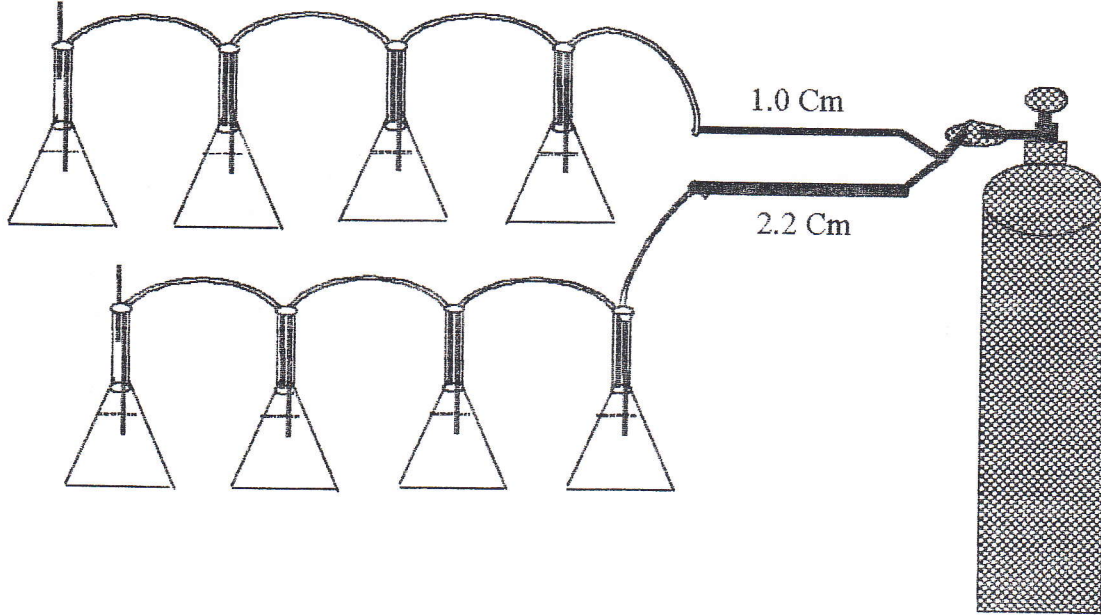
مساهمة منا في إيجاد حلول للمشاكل التي تعاني منها مختلف القطاعات الإنتاجية و الخدماتية، حاولنا معالجة إشكالية من بين مشاكل التآكل التي تتخط فيها مؤسساتنا الصحية وذلك نظرا لأهمية هذا القطاع المتعلق بصحة الإنسان بطريقة مباشرة، الإشكالية المطروحة إذا متمثلة في مدى تأثير غاز الأوكسجين الطبي المستعمل لإنعاش المرضى على الأنابيب النحاسية المسخرة لنقل هذا الغاز داخل المستشفيات، والكشف من جهة ثانية عما إذا كانت تصل نواتج تآكل السطوح الداخلية للأنابيب إلى المرضى مما سيؤدي حتما إلى تعقيدات صحية خطيرة.

الجانب العملي

II. دراسة إمكانية جرف غاز الأوكسجين لنواتج تآكل معدن النحاس:

من أجل دراسة تأثير الأوكسجين الغازي المستخدم في المستشفيات على تآكل أنابيب النحاس

المستعملة لنقل هذا الغاز ارتأينا القيام بالتركيب التجريبي المبين في الشكل رقم (III-1)



شكل رقم (III-1) - شكل توضيحي للتركيب المستعمل لدراسة انجراف ناتج التآكل بفعل الأوكسجين

1. II. تحضير العينات:

قبل التطرق إلى مراحل التركيب قمنا بإحضار عيّنتين من أنابيب النحاس المستعملة لنقل غاز

الأوكسجين، العيّنتين ذات طولين متساويين (50 cm) وقطرين مختلفين (1.0cm،

2.2cm) بحيث أن أصغر الأنبوبين قطرا كان مستعملا لمدة قدرها 10 سنوات أما الأنبوب الثاني

فهو عبارة عن عينة جديدة لم تستعمل إطلاقا.

2.II. تحضير المحاليل الفخ (Solutions pièges):

سعيًا منا للوصول إلى نتائج دقيقة حاولنا توفير ظروف تجريبية مطابقة لتلك المتواجدة في المستشفيات من أنابيب نحاسية وقارورة أو كسجين، وحتى المريض في حد ذاته الذي مثل في هذا العمل بمحاليل سميت "المحاليل الفخ" وهي أربعة: H_2SO_4 بتركيز 0.1 M، NaOH بتركيز 0.1 M، CCl_4 ، EtOH.

وقد كانت الغاية من استعمال هذه المحاليل هي إذابة نواتج التفاعل المنجرفة بواسطة غاز الأوكسجين العابر لأنابيب النحاس مع هذه الأخيرة

وصلنا الأنبوبين بقارورة أو كسجين طبي مزودة بجهاز قياس ضغط خاص وقمنا من الجهة المعاكسة بتوصيل كل منهما بأربع إرلينات متسلسلة مرتبطة فيما بينها بأنابيب توصيل، تحتوي كل إرلينة على 250 ml من المحاليل السابقة الذكر وهي كالتالي:

- محلول حامضي: والممثل في محلول حمض الكبريتيك H_2SO_4 بتركيز 0.1 Mol/l، وقد كان الغرض منه إذابة أغلبية المعادن أو أكاسيدها أو هيدروكسيداتهما التي يمكن أن تجرف بواسطة غاز الأوكسجين.

- محلول قاعدي: والممثل في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 0.1 Mol/l، والهدف من استعمال هذا المحلول الفخ هو اصطياذ مكونات التآكل ذات الطابع الحمضي.

- محلول قطبي: وهو عبارة عن مذيب عضوي و الممثل في هذا العمل بالإيثانول وقد أستعمل لإذابة المواد ذات الطابع القطبي.

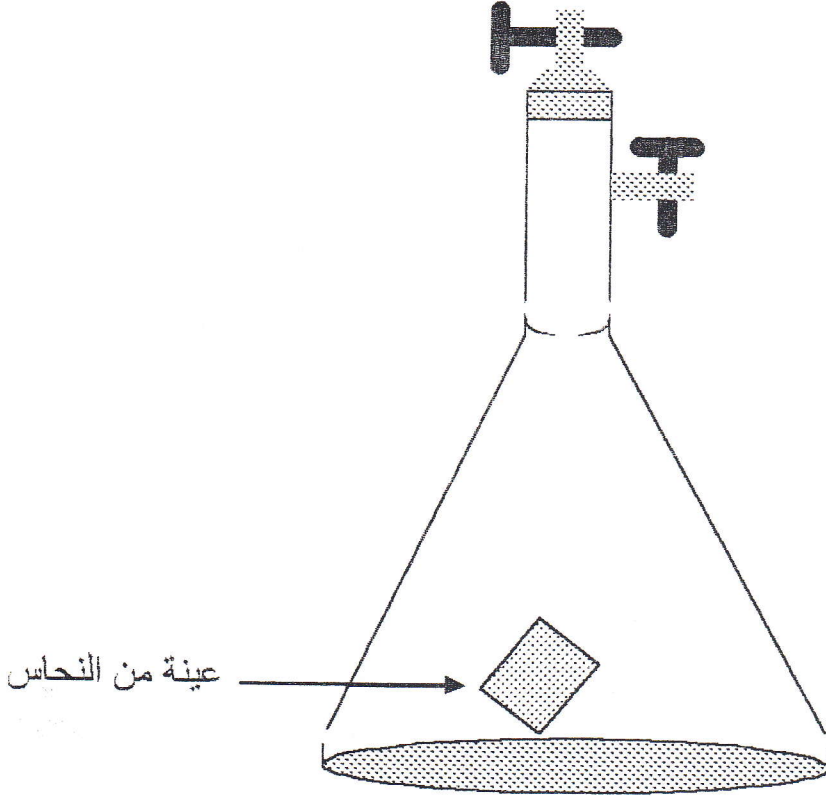
- محلول غير قطبي: من بين المحاليل الغير قطبية المتعددة اخترنا المحلول CCl_4 وهذا بغية استعماله كمذيب لجميع المواد اللاقطبية الصادرة من خلال عملية التآكل لأنابيب النحاس.

عند تأكدنا من ربط عناصر التركيب دون أي خلل، قمنا بفتح قارورة الأوكسجين وجعل الغاز يسري عبر أنابيب النحاس إلى المحاليل المتواجدة في الإرلينات ومنها إلى خارج التركيب. العملية تركت لمدة قدرها 1000 ساعة تقريبا في درجة حرارة عادية، وكنا نقوم بأخذ عينات من المحاليل المستعملة خلال فترات زمنية مختلفة. شكل رقم (III-1)

III. تأثير ضغط غاز الأوكسجين على عينة من النحاس:

لتحقيق دراسة تفاعل ذرات الأوكسجين المتزة على مستوى سطح معدن النحاس تحت تأثير ضغط محدد، أجرينا في بداية الأمر معالجة ميكانيكية متمثلة في عملية صقل ميكانيكي لسطح عينة النحاس مستخدمين آلة الصقل (Polisseuse) وذلك بهدف إزالة آثار جميع الشوائب و الملوثات

المتوضعة عليه، وضعنا بعد ذلك عينة النحاس المصقولة داخل خلية زجاجية أفرغت بصفة جيدة من الهواء بواسطة مضخة التفريغ، بعد انتهاء عملية التفريغ أدخلت كمية من غاز الأوكسجين داخل الخلية بضغط أكبر من الضغط الجوي وفي درجة حرارة الغرفة، أغلقت الخلية في النهاية بإحكام و ترك التركيب لمدة قدرها 48 ساعة. الشكل رقم (III-2)



الشكل رقم (III-2) - رسم توضيحي لتأثير ضغط غاز الأوكسجين على عينة من النحاس

IV. الدراسة الفيزيائية لعينات النحاس:

يعتني علم التعدين بدراسة بنوية معمقة للمعادن، وذلك بالاعتماد على تقنيات حديثة تستخدم لكشف خفايا هذه المعادن المتمثلة في الخصائص البنوية و الميكانيكية وحتى الكيميائية، ومن أهم هاته التقنيات على الإطلاق تقنية انعراج الأشعة السينية، هذه الأشعة التي تتمتع بطول موجة يمكنها من اختراق ذرات سطح المعدن موضحة بذلك جميع التطورات الحادثة على مستوى السطح [3].

1.IV. تحضير العينات:

قبل تطرقنا إلى أي تحليل فيزيائي لسطح العينة المراد دراستها، كان لزاما علينا تحضير هذا السطح وتميئته تبعا للهدف المسطر للدراسة، فحالة السطح في الواقع مرتبطة ارتباطا وثيقا بطبيعة المركبات و المواد المستعملة، فعيناتنا في هذا العمل متمثلة في شرائح نحاسية مقطوعة من الأنابيب المستخدمة لنقل غاز الأوكسجين في المستشفيات.

1.1.IV. عملية التقطيع:

تجرى عملية التقطيع على مرحلتين، أي نقوم بقطع عينات قبل البدء في الدراسة و عينات أخرى بعد 1000 ساعة من تمرير غاز الأوكسجين في الأنابيب. يتم قطع العينات على شكل مربعات لا يتجاوز طول الضلع الواحد منها 1.5 cm بواسطة جهاز ميكانيكي مزود بنظام تبريد تجنباً للتأثيرات الناجمة عن حرارة الاحتكاك التي ستؤثر لا محالة في بنية وخصائص المادة.

2.1.IV. الصقل الميكانيكي:

لإجراء مقارنة بين عينات النحاس المقطوعة من أنابيب النقل بعد 1000 ساعة تقريبا من تمرير غاز الأوكسجين من خلالها وعينات أخرى في حالتها الأصلية (سطح أملس ونقي)، قمنا بصقل ميكانيكي لبعض عينات النحاس قبل تمرير غاز الأوكسجين مستعملين في ذلك جهاز الصقل (Polisseuse) المزود بمصدر مائي لتبريد العينات، تمرر القطع النحاسية على سلسلة من أوراق الصقل المثبتة على الجهاز والمرتببة تدرجياً حسب حجم وأبعاد حبيبات التفتستان المتوضعة على سطوحها 180، 360، 600، 1000، مع تغيير اتجاه الصقل كل مرة تفادياً لترسب الشوائب على الخطوط الناتجة عن عملية الصقل.

بعد إنهاء عملية الصقل وجب تجفيف عينات النحاس بصفة جيدة قصد حمايتها من التآكل. وفي آخر عمليات المعالجة التي أجريناها على مستوى عينات النحاس عرضنا هذه الأخيرة على جهاز انعراج الأشعة السينية للدراسة، وقد طبقت على جهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل (PHILIPS) مجموعة من الشروط التجريبية نلخصها فيما يلي:

$$V = 40 \text{ kv} \quad \text{التوتر:}$$

$$I = 30 \text{ mA} \quad \text{شدة التيار:}$$

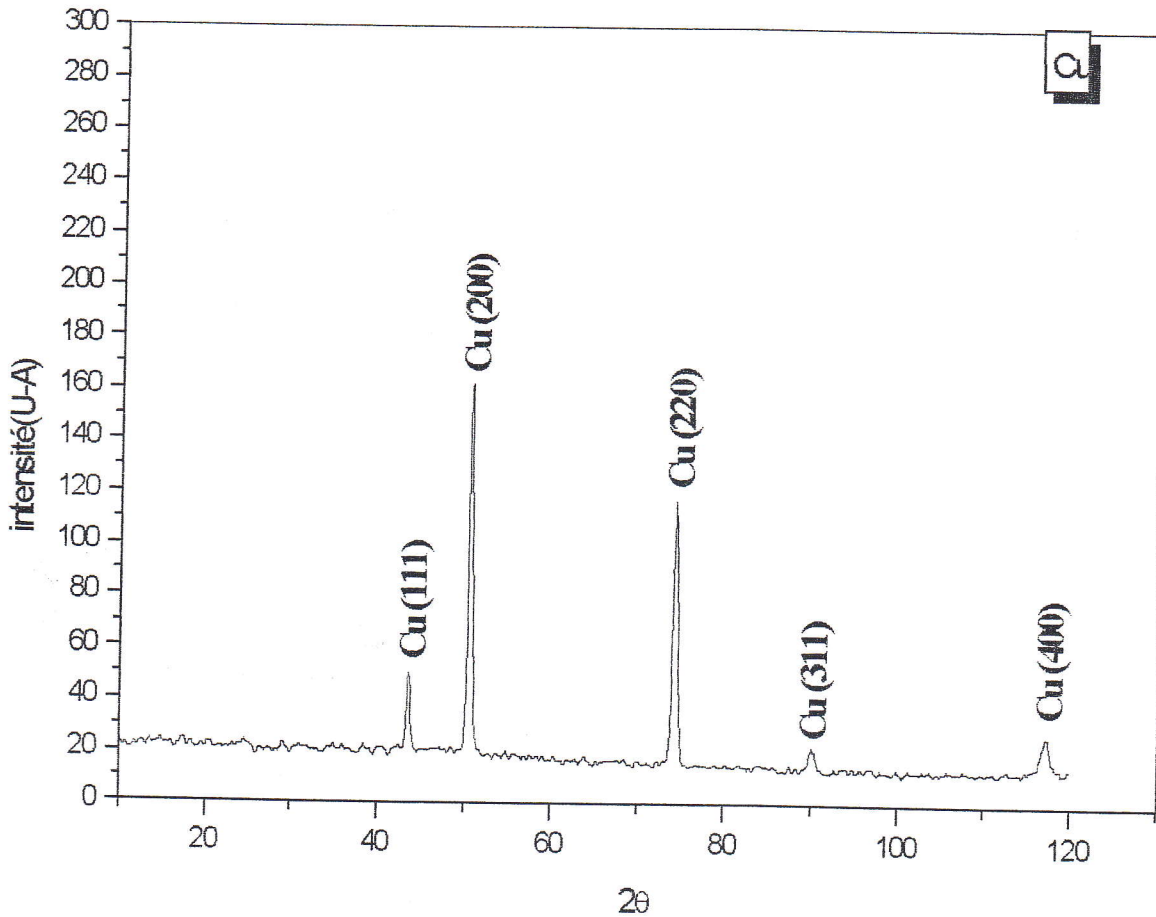
$$2\theta = 10^\circ \quad \text{زاوية الانطلاق:}$$

$$2\theta = 120^\circ$$

زاوية النهاية:

بعد عدة قياسات أعطيت فيها لكل عينة مدة نصف ساعة تحصلنا على أطيف الأشعة السينية المبينة أسفله:

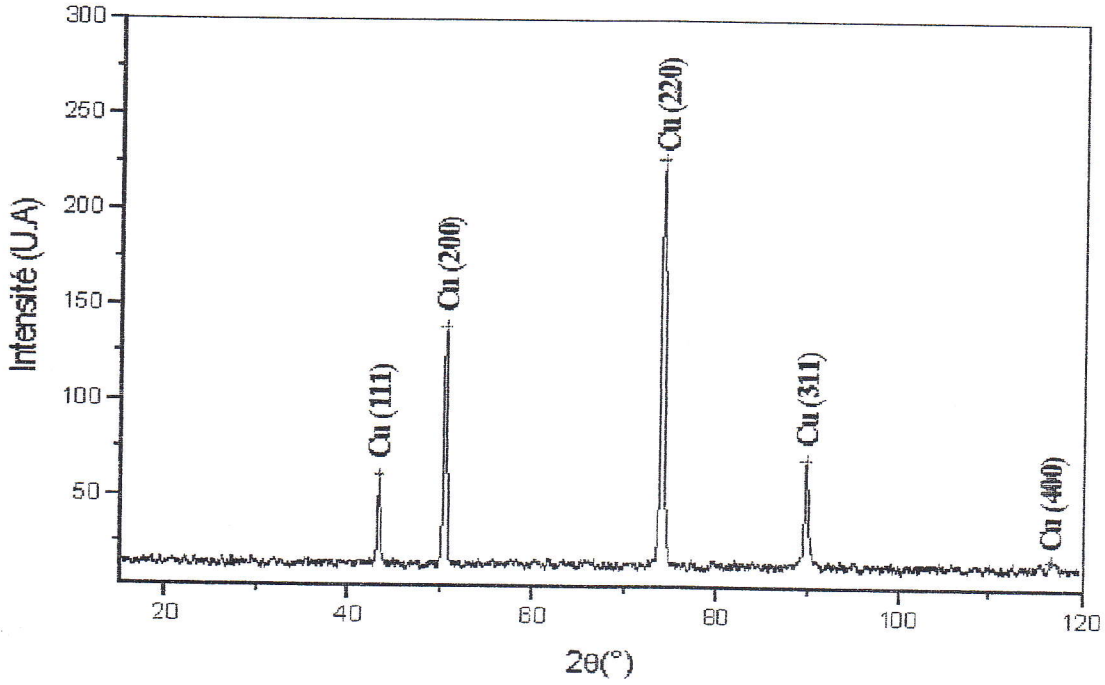
الشكل رقم (III-3) يوضح طيف الأشعة السينية لعينة من النحاس المقتطعة من الأنابيب قبل تمرير غاز الأوكسجين من خلالها.



شكل رقم (III-3) - طيف أشعة سينية لعينة من أنبوب

النحاس في حالتها النقية قبل تمرير غاز الأوكسجين

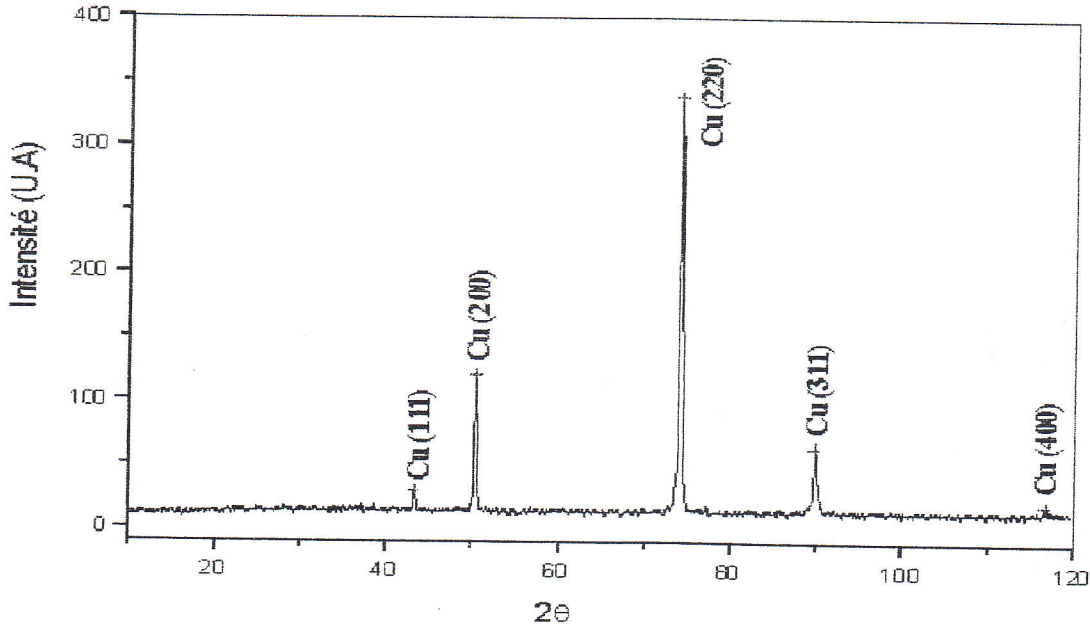
بعد مدة زمنية قدرها 1000 ساعة من ترمير غاز الأوكسجين في الأنابيب النحاسية أخذنا عينة من هذه الأنابيب وعرضناها على جهاز الأشعة السينية التي أعطت الطيف الموالي:



شكل رقم (III-4) - طيف أشعة سينية لعينة من أنبوب النحاس

مأخوذة بعد ترمير غاز الأوكسجين لمدة 1000 ساعة.

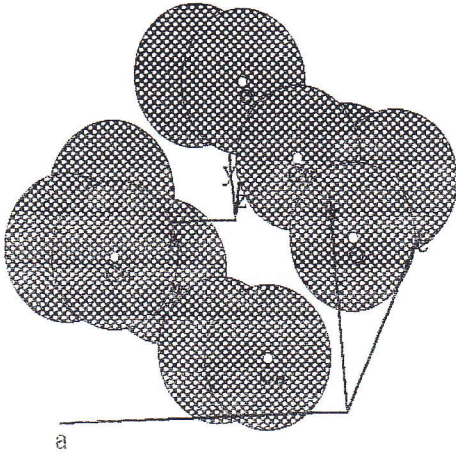
طيف الأشعة السينية الموالي يمثل طيف لعينة من النحاس وضعت في وسط أفرغ من الهواء وشبع بغاز الأوكسجين الطي ذو النقاوة العالية:



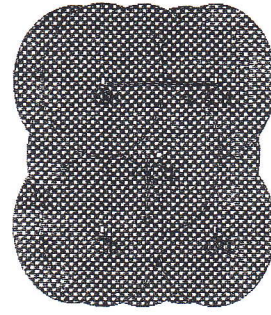
شكل رقم (III-5)- طيف أشعة سينية لعينة من النحاس موضوعة في وسط مشبع بغاز الأوكسجين تحت ضغط $P > Pa$

3.1.IV مناقشة النتائج:

بدءا بالطيف الموضح في الشكل رقم (III-3) والذي يمثل طيف الأشعة السينية لعينة من أنبوب النحاس خاضعة لعملية صقل ميكانيكي، نلاحظ للوهلة الأولى النهايات العظمى المبينة من خلال الطيف و الدالة على أن الغالبية المطلقة للعناصر المكونة للعينة المدروسة كانت لعنصر النحاس دون



الشكل رقم (III-7) - البنية البلورية
Monoclinique لأكسيد النحاس الثنائي
CuO



الشكل رقم (III-6) - البنية البلورية
CFC لعنصر النحاس

V. الدراسة الكهروكيميائية للمحاليل:

قصد البحث عن التركيبة الأيونية الجديدة للمحاليل الفخ التي استعملت في الدراسة والمتمثلة في المحاليل التالية: H_2SO_4 ، $NaOH$ ، $EtOH$ ، CCl_4 ، استخدمنا ثلاث طرق تحليلية في دراستنا الكهروكيميائية هي على التوالي: تقنية قياس الناقلية الكهربائية، تقنية قياس الاستقطاب وأخيرا تقنية التحليل الشاردي.

1.V. تقنية قياس الناقلية الكهربائية للمحاليل:

من المعلوم أن لكل محلول كيميائي ناقلية كهربائية خاصة به تميزه عن باقي المحاليل، ومرد هذه الخاصية إلى عدة عوامل أهمها على الإطلاق: التركيبة الأيونية لكل محلول، تأثير درجة الحرارة، تركيز المحلول...

اعتمادا على جهاز قياس الناقلية الكهربائية أجرينا قياسات لجميع المحاليل الفخ التي استخدمت سابقا و المتعلقة بأنبوبي النحاس والتي أعطت النتائج المدونة في الجدولين التاليين:

الجدول III-1: نتائج قياس الناقلية الكهربائية للمحاليل المتعلقة بأنبوب النحاس ذو القطر 2.2 .cm

EtOH μs	NaOH ms	H ₂ SO ₄ ms	الزمن h
0.8	5.11	11.81	0
0.7	6.75	16.71	24
1.4	6.25	16.69	36
3.0	4.67	8.04	48
4.0	6.11	10.95	60
3.6	3.23	18.68	72
2.7	7.14	17.17	84
2.5	6.89	16.84	96
2.9	7.09	16.75	108
2.9	7.14	17.13	120
2.5	6.50	17.27	132
3.8	7.96	17.59	156
2.2	4.38	17.38	180
3.0	4.23	13.42	228
1.8	6.89	16.24	324
2.7	6.52	16.84	516
4.1	6.24	16.35	996

الجدول III-2: نتائج قياس الناقلية الكهربائية للمحاليل المتعلقة بالأنبوب النحاسي ذو القطر 1.0

cm

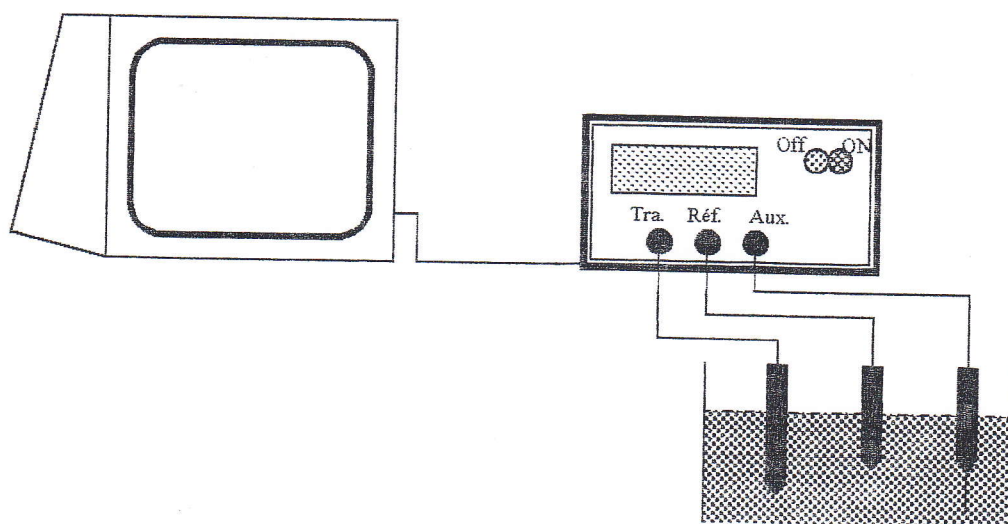
EtOH μs	NaOH ms	H ₂ SO ₄ ms	الزمن h
0.8	5.11	11.81	0
2.3	2.97	15.28	24
0.9	5.29	18.71	36
1.4	6.53	9.99	48
2.3	4.92	10.58	60
2.5	6.66	16.53	72
1.3	6.61	17.35	84
1.9	6.58	16.41	96
2.3	6.54	15.53	108
1.2	6.85	16.41	120
3.3	4.16	15.33	132
3.7	7.64	16.89	156
1.1	5.66	16.58	180
1.7	4.58	11.04	228
2.5	5.68	15.68	324
2.6	4.61	15.92	516
3.3	5.86	15.68	996

1.1. V. تفسير النتائج:

من خلال ملاحظتنا للجدولين السابقين نجد تغير ملحوظ لقيم الناقلية الكهربائية بشكل متذبذب، خاصة عند مقارنة قيم الناقلية الكهربائية للمحاليل قبل تمرير غاز الأوكسجين خلالها وبعد التمرير الذي استغرق 1000 ساعة تقريبا، ويمكن أن يفسر هذا التذبذب على أساس تشكل بعض الهيدروكسيدات أو الأكاسيد أو مركبات المعادن التي يعتبر انحلول وسط ملائم لها، فتشكل هذه المركبات يقلل من الناقلية الكهربائية.

2. V. تقنية قياس الاستقطاب (Polarométrie)

تشغل هذه التقنية مكان جد مهم ضمن طرق التحليل الكهربائي، فتطبيقا مختلفا إلى حد ما انطلاقا من التحليل المعدني إلى التحليل العضوي، فبواسطتها نستطيع الحصول على نتائج دقيقة مجسدة في منحنيات بيانية تتغير فيها كثافة التيار i بدلالة الكمون أي: $i = f(E)$ وتدعيما للنتائج الفيزيائية المحصل عليها وحرصا منا على استعمال الأجهزة المتوفرة لدينا للوصول إلى تحليل كمي وكيفي للمحاليل الفخ بعد حوالي 1000 ساعة من تمرير غاز الأوكسجين خلالها، استخدمنا التركيب المبين في الشكل رقم (III-3)



الشكل رقم (III-8) - رسم توضيحي لجهاز Potentiostat-Galvanostat (PG 201)

يتشكل هذا التركيب أساسا من جهاز Potentiostat-Galvanostat (PG 201) متصل بنظام مزود بخلية تحليل و 3 إلكترودات (إلكترود مرجعي ECS، إلكترود العمل المتمثل في البلاتين،

إلكترود إضافي)، وموصول من جهة أخرى بجهاز كمبيوتر مزود ببرنامج (Voltmaster-3) هذا الأخير مكلف بضبط الشروط التجريبية اللازمة لعملية التحليل (مجال شدة التيار، مجال فرق الكمون، السرعة...) مع موافقاتنا بجميع المعلومات الخاصة بالتحليل المدروسة.

للحصول على منحنى استقطاب نقوم أولاً بعملية خلية التحليل بواسطة المحلول المراد دراسته، نغمس فيه بعد ذلك الإلكترودات الثلاثة مع الأخذ بعين الاعتبار الأبعاد اللازمة بينها حتى لا يؤثر ذلك على النتائج المتحصل عليها، بعد وصل الإلكترودات بجهاز Potentiostat نبدأ بتطبيق جهد مناسب (من 0 mV إلى 500 mV) بسرعة معينة ثم نقوم بعد ذلك بقياس التيار الكهربائي الناتج عن فرق في الجهد بين إلكترود العمل و المحلول المدروس. قبل البدء في تشغيل جهاز Potentiostat قمنا بضبط على جهاز الحاسوب الشروط التجريبية التالية:

سرعة المسح: 60 mV/min

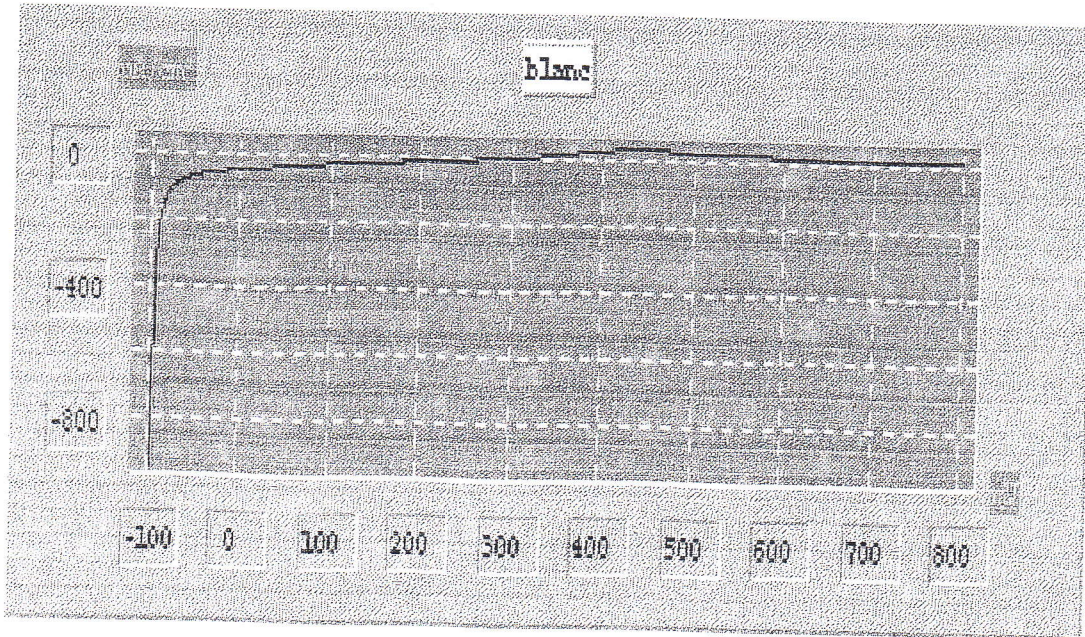
مساحة سطح إلكترود العمل: 0.3 cm²

مساحة سطح الإلكترود المساعد: 0.5 cm²

مجال الكمون: من 0 mV إلى 500 mV

تعطى نتائج هذه التقنية بواسطة منحنيات الاستقطاب المبينة أسفله:

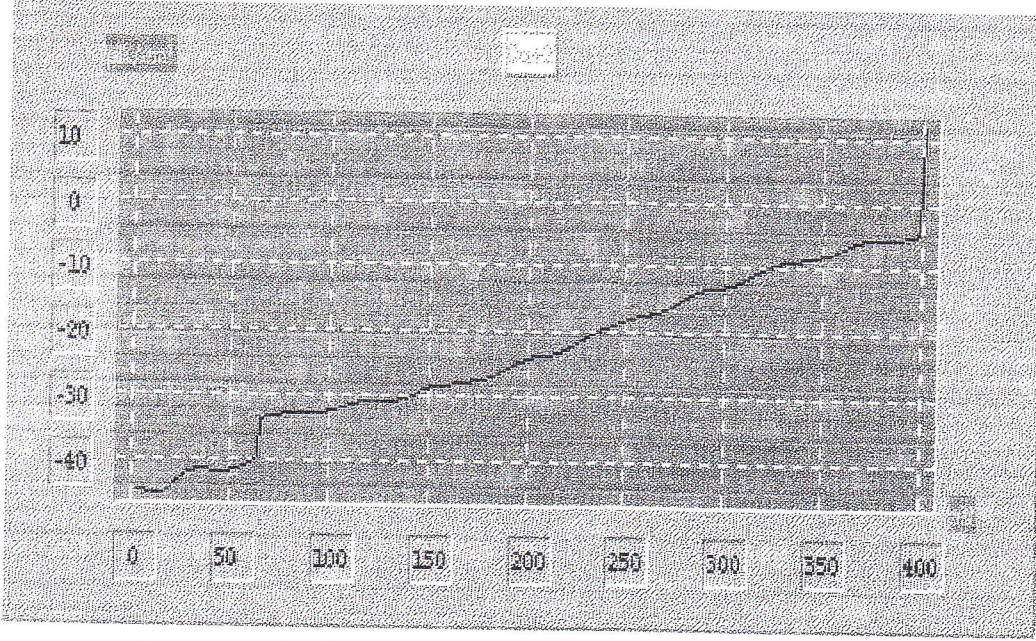
أول منحنى استقطاب يمثل منحنى لمحلول حمض الكبريت الخالي من الشوائب ، وقد أخذ هذا المنحنى قبل تمرير غاز الأوكسجين فيه.



الشكل رقم (III-9) - منحنى استقطاب لمحلول H₂SO₄ قبل

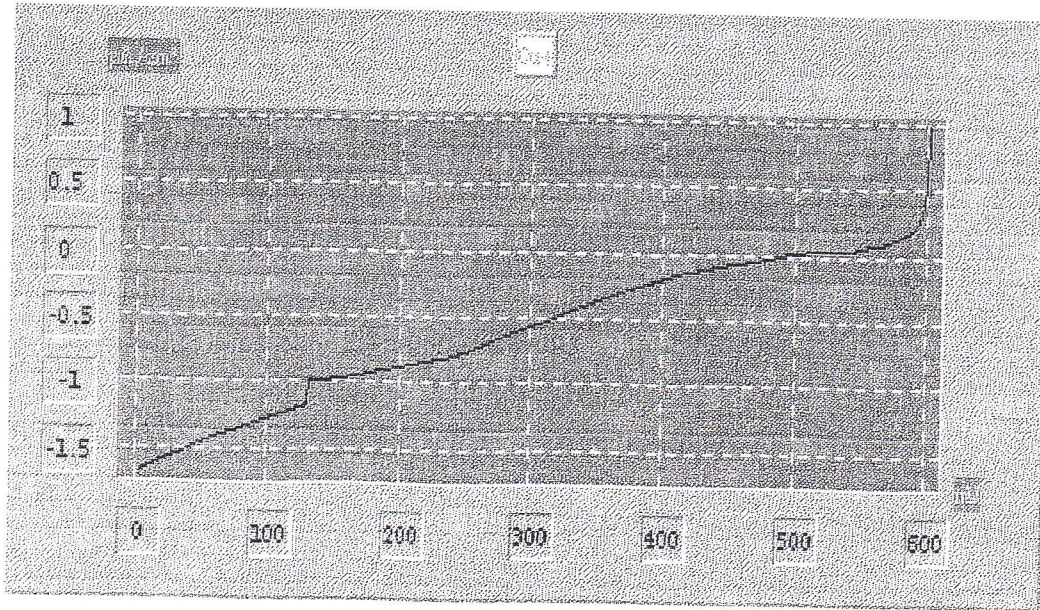
إستعماله في التركيب الأول

الشكل رقم (III-10) يمثل منحنى استقطاب لخلول كبريتات النحاس الذي يحتوي على شوارد النحاس الثاني.



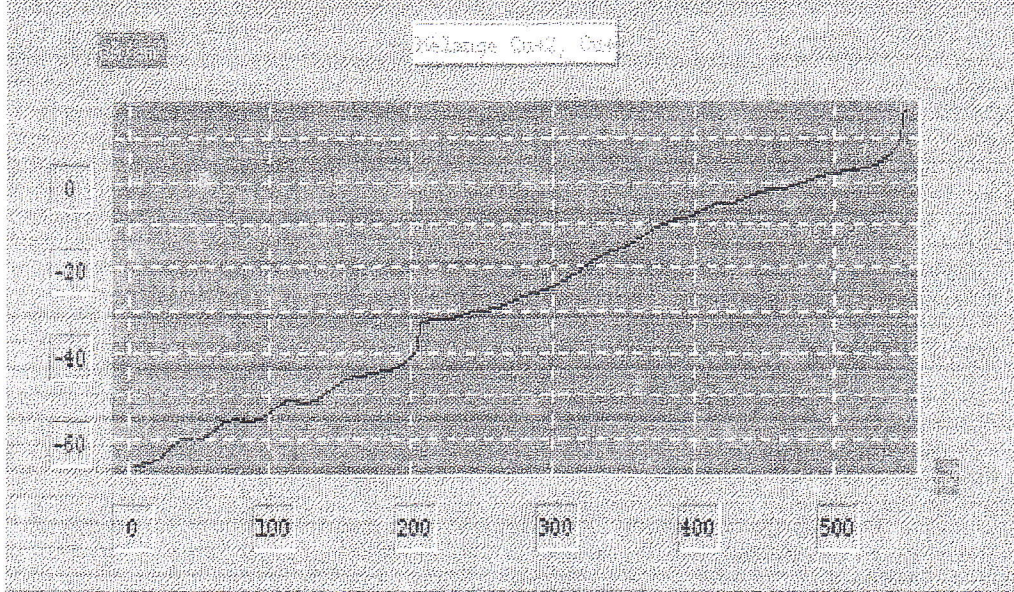
شكل رقم (III-10)-المنحنى البياني التجريبي لخلول يحتوي على
أيونات Cu^{+2}

المنحنى الموالي يمثل منحنى استقطاب لخلول كلوريد النحاس بحيث تتواجد شوارد النحاس الأولي. الشكل رقم (III-11).



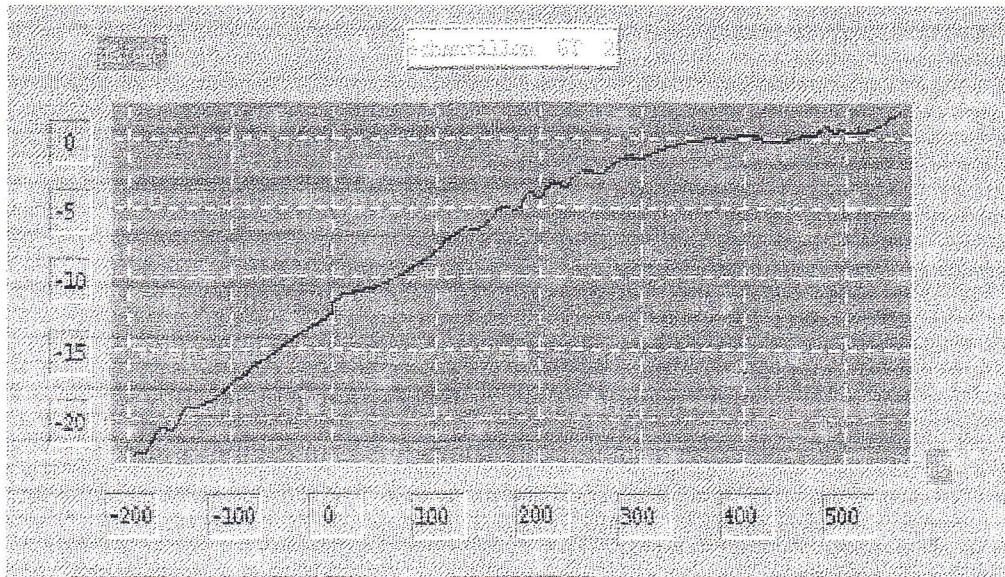
شكل رقم (III-11)-المنحنى البياني التجريبي لخلول يحتوي
على أيونات Cu^{+}

عند قيامنا بعملية مزج محلولي كبريتات النحاس وكلوريد النحاس تحصلنا عل المنحنى البياني التالي الذي يكشف عن أيونات Cu^{+} و Cu^{+2} في المزيج. شكل رقم (III-12)



شكل رقم (III-12)-المنحنى البياني التجريبي التجريبي خليط
من محلولين يحتوي على أيونات Cu^{+} و Cu^{+2}

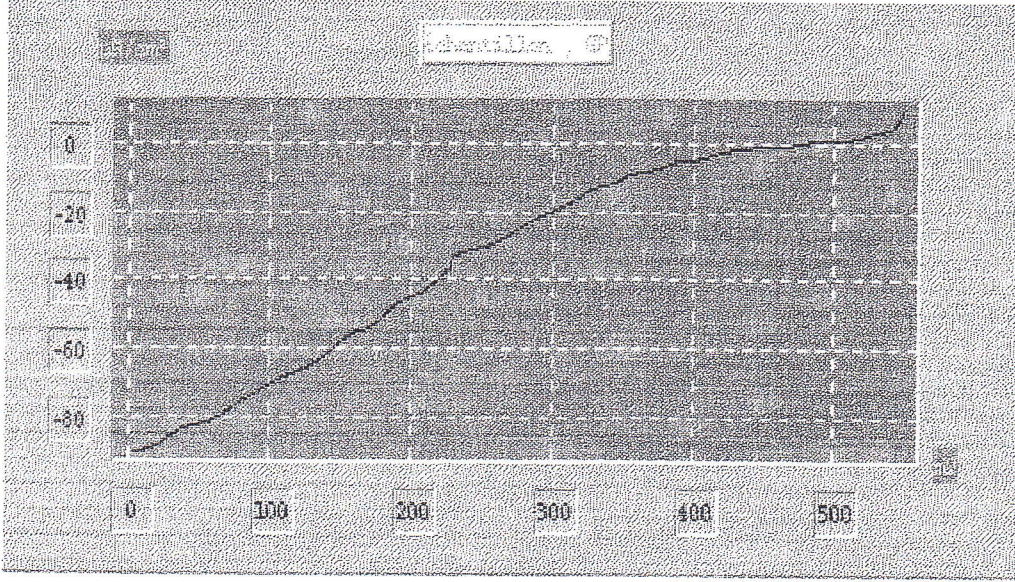
المنحنى البياني الموضح في الشكل رقم (III-13) يمثل بيان الاستقطاب الذي يتم فيه الكشف عن نواتج التآكل المتواجدة في محلول حمض الكبريتيك والصادرة من الأنابيب النحاسي ذو القطر 2.2 cm في مدة 1000 ساعة.



شكل رقم (III-13) -المنحنى التجريبي لمحلول H_2SO_4 المتعلق

بأنبوب النحاس ذو القطر 2.2 cm.

المنحنى البياني الموضح في الشكل رقم (III-14) يمثل بيان الاستقطاب الذي يتم فيه الكشف عن نواتج التآكل المتواجدة في محلول حمض الكبريتيك والصادرة من الأنابيب النحاسي ذو القطر 1.0 cm في مدة 1000 ساعة.



شكل رقم (III-14)-المنحنى البياني التجريبي لمحلول H_2SO_4 المتعلق بأنبوب النحاس ذو القطر 1.0 cm

1.2.V. تفسير منحنيات الاستقطاب:

بهدف إثبات تواجد آثار لشوارد النحاس في المحاليل الفخ المستعملة في الشكل رقم (III-7)، ارتأينا إلى القيام بعملية مقارنة بين المنحنيات البيانية للمحاليل الفخ السالفة الذكر ومنحنيات استقطاب أخرى تميز ثلاث محاليل شاهدة:
محلول كبريتات النحاس بتركيز $10^{-3} M$ والمتضمن شوارد النحاس الثنائي تبعاً للتفاعل التالي:



محلول كلور النحاس بتركيز $10^{-3} M$ والذي يحتوي بدوره على شوارد النحاس الأحادي Cu^+ وفقاً للتفاعل الحاصل داخل المحلول:



أما المحلول الأخير يمثل خليط مزج كلور النحاس بكبريتاته وذلك لضمان تواجد شوارد النحاس الأحادي والثاني في آن واحد.

في الوهلة الأولى من ملاحظتنا للمنحنيات البيانية أرقام (III-10)، (III-11)، (III-12) نجد تشابه كبير بينها مما جعلنا نتأكد من النتائج المتحصل عليها بإعادة عملية القياس لعدة مرات، ولكن النتيجة كانت نفسها في كل قياس، والتفسير الوحيد والمنطقي لهاته النتيجة يكمن في كون أن شوارد النحاس الأحادي Cu^+ هي شوارد غير مستقرة في المحاليل وهو الشيء الذي يؤدي تحوله بسرعة إلى نحاس ثنائي Cu^{+2} تبعاً للتفاعل الموالي:



وهذا ما أكدته البحث الوثائقي الذي قمنا به [1][29]. ويمكن توضيح عدم إستقرار الأيونات Cu^+ وفقاً للبيان التالي:

Cu^+		Cu
Cu	0.52	Cu^{+2}
Cu^{+2}	0.34	Cu^+
	0.15	

جميع الكمونات مقاسة بالنسبة للكمون المرجعي المتمثل في الهيدروجين ENH.

انطلاقاً من منحنيات الاستقطاب الممثلة للمحاليل الشاهدة $CuCl$ ، $CuSO_4$ ، والمزيج بين المحلولين والموضحة في الأشكال (III-10)، (III-11)، (III-12) نستطيع تفسير المنحنيات

التجريبية (III-13)، (III-14) الخاصة بعينتين من محلول حمض الكبريت المار فيها غاز الأوكسجين لمدة 1000 ساعة تقريبا مارا قبل ذلك بالأنبوبين النحاسيين الجارية عليهم عملية الدراسة، وهذا بعد إجراء تحليل لعينة من محلول H_2SO_4 الخالي من النحاس أي قبل إستعماله في التركيب الأول، إذ بملاحظتنا للمنحنى رقم (III-9) يتضح لنا خلو المحلول من أي شائبة ويكون لنا بذلك مرجع للمقارنة.

تتركز تحاليلنا البولاروغرافية بشكل رئيسي على معالجة أمواج الاستقطاب الموضحة في المنحنيات، وذلك بإيجاد كمون نصف الموجة $E_{1/2}$ الذي نستطيع بواسطته تحديد أنواع الشوارد المتواجد في كل محلول. وعند أخذنا بعين الاعتبار أن النظام Cu/Cu^{+2} ينطوي تحت لواء الأنظمة السريعة التي تفر بأنه عند كثافة التيار $i = \frac{i_v}{2}$ يكون كمون نصف الموجة مساويا إلى الكمون النظامي أي: $E_{1/2} = E^0$ [1]، عند ها إتضح لنا فعلا أن كمون نصف الموجة الظاهرة في جميع المنحنيات نفسه و يأخذ القيمة التقريبية $E_{1/2} = 160mV$ ، وهي قيمة نصف الموجة التي تميز شوارد النحاس الثاني، وبوقفنا عند هذه النتيجة المنطقية نتأكد مرة أخرى تآكل السطح الداخلي لكل من أنبوبي النحاس، بدون ملاحظة الفرق بين نتائج الاستقطاب لأنبوب النحاس المستعمل لأول مرة (ذو القطر 2.2 cm) وأنبوب النحاس ذو القطر 1.0 cm والمستعمل لمدة قدرها حوالي 10 سنوات وهو ما يثبت لنا تواصل عملية التآكل لمدة طويلة بالرغم من تسليمنا بتشكيل طبقة واقية على السطح الداخلي لمعدن النحاس مما يثبط عملية التآكل.

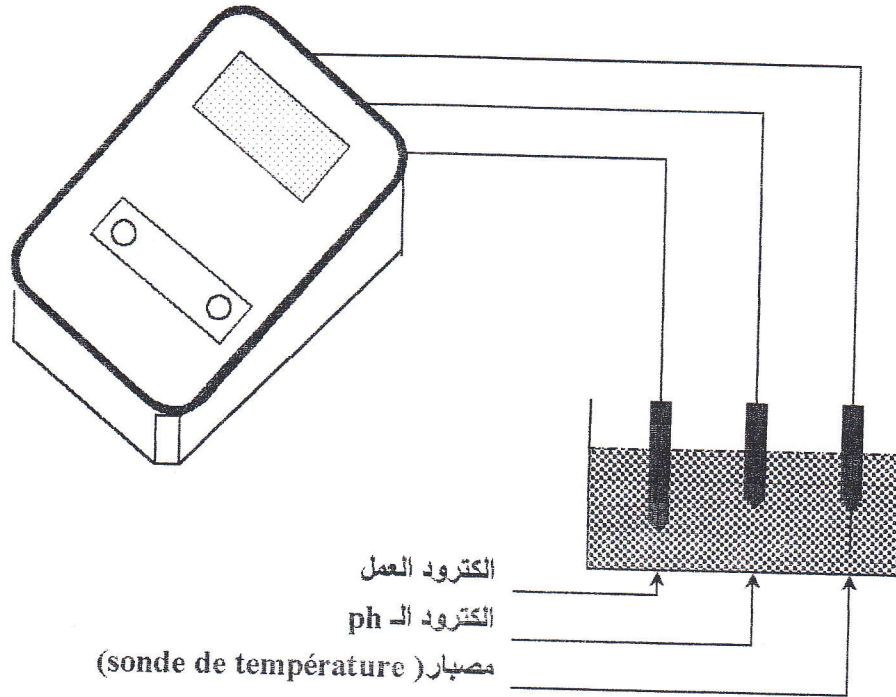
أما عن المحاليل الأخرى $NaOH$ ، $EtOH$ ، CCl_4 لم يكن بالإمكان دراستها ولا تحليلها، وسبب ذلك راجع أساسا إلى آليات القياس التي تعسر عليها القيام بذلك.

3.V. تقنية القياس الأيوني (Ionométrie):

للتأكد أكثر من مصداقية النتائج المتحصل عليها عن طريق تحاليل انعراج الأشعة السينية أو ما أثبتته التقنيات الكهروكيميائية السابقة، قمنا بإجراء دراسة أيونية للمحاليل المستعملة في التركيب التجريبي رقم (1)، يتم فيها الكشف عن الشوارد النحاس الثاني المنحلة في كل محلول مع تحديد تركيز هذه الشوارد مستخدمين بذلك إلكترود نوعي خاص بالنحاس Cu^{+2} .

تمت الدراسة الأيونية للمحاليل الفخ بالاستعانة بجهاز قياس الأيونات (Ionomètre) من نوع Ionomètre 3345 والمشكل من نظام إدخال وإخراج مزود بثلاثة إلكترودات: إلكترود قياس

درجة الحرارة، إلكترود لقياس قيمة pH و إلكترود نوعي. شكل رقم (III-15)



الشكل رقم (III-15)-رسم تخطيطي لجهاز قياس الأيونات

نتائج التحليل الأيوني لمحالينا المستعملة في التركيب رقم (1) دونت في الجدول التالي:

جدول III-3: نتائج التحليل الأيوني للمحاليل الفخ المتصلة بالأنبوبين النحاسيين الموضوعين قيد الدراسة.

قطر أنبوب النحاس المستعمل cm	المحلول	زمن التجربة h	قيمة pH	الكمون MV	التركيز M
2.2	H ₂ SO ₄	180	1.15	333.2	9.18 10 ⁻⁷
		996	1.16	336.7	2.54 10 ⁻⁶
	NaOH	996	13.04	-342.7	00
1.0	H ₂ SO ₄	180	1.16	334	9.35 10 ⁻⁷
		996	1.15	333.9	4.29 10 ⁻⁶
	NaOH	996	13.01	-343.9	00

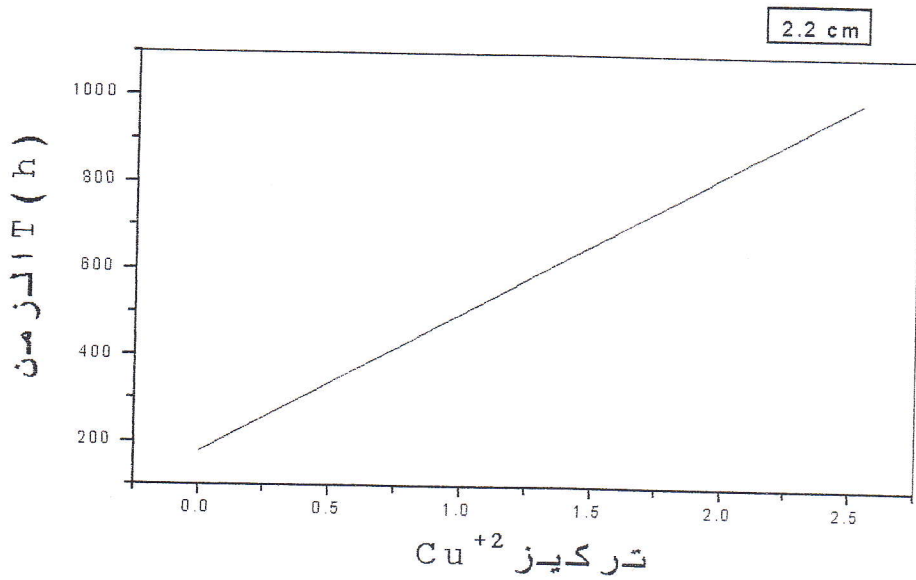
1.3.V. تفسير النتائج:

لقد سبق وأن ذكرنا الغاية المرجوة من القيام بالتحاليل الأيونية وهو تأكيد النتائج السابقة الدالة على تواجد أيونات النحاس الثنائي في المحاليل الفخ، وهذا ما توصلنا إليه فعلا باستعمال هذه التقنية، إذ تأكد احتواء المحاليل الحمضية H_2SO_4 المتعلقة بكل من أنبوبي النحاس المستعملين في التراكيب السابقة على كمية من شوارد النحاس الثنائي ذات تراكيز ضعيفة، فعند تمعننا في الجدول الأخير نجد أن تركيز النحاس الناتج من الأنبوب ذو القطر 2.2 cm خلال 180 ساعة من تمرير غاز الأوكسجين، كانت أقل من تلك الصادرة من الأنبوب ذو القطر الأصغر وذلك طول مدة تمرير غاز الأوكسجين عبر الأنابيب النحاسية، وحسب تفسيرنا نستطيع القول أن التباين الحاصل في التراكيز من أنبوب إلى آخر راجع إلى عدة أسباب نلخصها في:

- الاختلاف في قطري أنبوبي النحاس اللذان كانا تحت ضغط عادي لغاز الأوكسجين.
- الأنبوب ذو القطر 1.0 cm كان قد أستعمل في نقل غاز الأوكسجين لمدة حوالي 10 سنوات، الشيء الذي أحدث تشكل طبقة حامية من أكسيد النحاس.

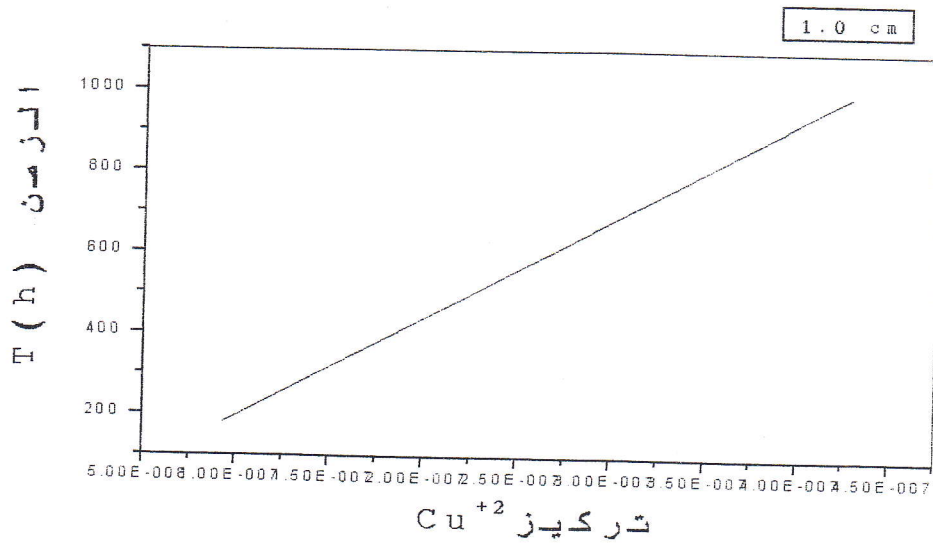
انطلاقاً من الجدول الأخير الذي يبين تراكيز أيونات النحاس الثنائي المتواجدة في المحاليل الفخ المستعملة في الدراسة، باستطاعتنا إيجاد العلاقة بين تركيز أيونات النحاس Cu^{+2} الصادرة من أنبوبي النحاس المستعملين خلال الدراسة وزمن مرور غاز الأوكسجين من خلالهما. الشكل رقم (III-16)،

(III-17)



الشكل رقم (16-III) - منحنى بيانيا يمثل تركيز أيونات النحاس المنجرفة من الأنبوب ذو القطر 2.2 cm خلال مدة 1000 ساعة

من هذا المنحنى تتضح لنا العلاقة بين تراكيز أيونات النحاس في المحلول الفخ المتمثل في حمض الكبريت و زمن تمرير غاز الأوكسجين هي عبارة عن علاقة خطية، ومنه نستنتج أن تآكل أنابيب النحاس يزداد كلما طالت مدة مرور غاز الأوكسجين فيها.



الشكل رقم (17) - منحنى بيانيا يمثل تركيز أيونات النحاس الثنائي المنجرفة من الأنبوب ذو القطر 1.0 cm خلال 1000 ساعة

نفس الشيء بالنسبة لتركيز أيونات النحاس المنجرفة مع غاز الأوكسجين من الأنبوب ذو القطر 1.0 cm، إذ نلاحظ أنه كلما زدنا في زمن تمرير الغاز كلما زاد تآكل السطح الداخلي لأنبوب النحاس المستعمل في النقل.

الخلاصة

من خلال معرفتنا لعنصر النحاس الذي يحتل مكانة مرموقة ضمن المعادن النبيلة المتواجدة في الطبيعة والتي تتميز بعدة خصائص تجعلها تستقطب اهتمام العديد من الباحثين، ارتأينا القيام بدراسة تجريبية لبحث من خلالها على مدى تأثير غاز الأوكسجين ذو النقاوة العالية على تآكل أنابيب نحاسية مستعملة لنقل هذا الغاز في المستشفيات وذلك لإنعاش المرضى.

لإتمام هذه الدراسة قمنا بإنجاز تركيبين تجريبيين منفصلين، حيث نتبع في التركيب الأول عملية الجرف التي يحدثها غاز الأوكسجين لنواتج التآكل حين تمريره داخل أنبوبي النحاس ذو القطرين المختلفين، مع الأخذ بالحسبان أن الأنبوب ذو القطر الأصغر كان مستعملا من قبل ولمدة 10 سنوات تقريبا، أما التركيب الثاني والذي دام 48 ساعة فقد درسنا من خلاله مدى تأثير ضغط غاز الأوكسجين المطبق، على البنية البلورية للعينة النحاسية المدروسة.

بعد انقضاء المدة المحددة للتجربتين والمقدرة ب 1000 ساعة للتركيب الأول و 48 ساعة للتركيب الثاني أخذنا في عمليات التحليل والتي اعتمدنا فيها على كل من جهاز إنعراج الأشعة السينية الذي تعسر عليه إثبات تواجد الطبقة الرقيقة من أكسيد النحاس الثنائي CuO المتوقع تشكلها على السطوح الداخلية للأنابيب. أما بالنسبة للتحاليل الكهروكيميائية فقد أدخلنا تقنية قياس الناقلية الكهربائية والتي من خلالها كشفنا عن تواجد أيونات جديدة في المحاليل الفخ المستعملة في الدراسة مما أحدث تذبذب في قيم الناقلية الكهربائية لها.

تقنية قياس الاستقطاب والقياس الشاردي أثبتنا من جهة أخرى أن الأيونات المتبأ بها في قياس الناقلية كانت أيونات النحاس الثنائي Cu^{+2} وقد حدد جهاز القياس الأيوني تركيز هذه الأيونات الصادرة من أنبوبي النحاس.

انطلاقا من النتائج المتحصل عليها سابقا يمكننا استخلاص أن الأنابيب النحاسية المستخدمة في مستشفياتنا لنقل غاز الأوكسجين والذي يحتاجه المريض في عملية التنفس، يمكنها أن تكون سبب لمرض آخر يمكن أن يصيبه في المدى البعيد أو القريب وهذا ما يتنافى و الهدف المرجى من الاعتناء بالمريض.

المراجع باللاتينية

1. M-L.Barthe et G.Hedin;"Chimie analytique .1.Methodes électrochimiques", Ed ARMAND COLIN.Paris 1973.
2. Chuan, C.Change, Surface Science, Vol 25, N01, P53 (1975)
3. J.Barralis et G.Maeder et J-P. Trotignon;"Metallurgie", Ed Nathan.paris, 1997.
4. J.J.Lamoureux; Ed BEAUCHEMINITEE."Précis de corrosion".Québec, 1994.
5. E.D.Mor and C.Wrubl,Br."Corrosion", J,11(1976)
6. J.C.Scully; "Corrosion Protection", Ed MASSON.Paris 1995.
7. A.J.Bard et L.R.Faulkner; "Electrochimie", Ed MASSON.Paris 1983.
8. M.G. Fontana and N.D.Greene; Ed Board "Corrosion Engineering".USA 1978.
9. P.Sarrazin, A.Galerie et J.Fouletier ; "Les Mécanismes de la corrosion sèche", Ed EDP Sciences. France 2000.
10. D.Landolt ;" Corrosion et chimie de surfaces des métaux.
11. P.Parnière ; " Métallographie par diffraction des rayons X des électrons et des neutrons", Technique de l'ingénieur M 100 .Paris 1990
12. M.Hélie, " Matériaux métalliques Phénomènes de corrosion". Université d'Evry-Val d'Essonne. Paris
13. A.Hannani ; Ed S.H.D.P Berkaoui." Corrosion et protection".Algérie 2001.
14. J.LECONTE;" Protection contre la corrosion", Technique de l'ingénieur A830.Paris 1985.
15. M.CHAREF, "Etude de l'inhibition de le corrosion d'un acier au carbone dans un milieu chlorure par l'association d'un sel de zinc et d'un phosphate ", Mémoire de Magister, Université de Laghouat 2001.
16. M.P.COUGET et col, corrosion et inhibition des puits et collectes, Ed TECHNIP, 1981.
17. D.L.GRAVER, "Corrosion Data Survey", 6th édition,NACE, Houstan, 1985 .

18. E-Vereinigung et V.D.Eisenhüttenleute; "Les aciers inoxydables", Ed Technique et Documentation – lavoisier, Paris 1990.
19. " Corrosion et Protection Offshore" communications, Ed CEFRACOR, Paris.
20. G.Charlot; "Chimie analytique générale" II, Ed Masson, Paris 1971.
21. G.Charlot; "Chimie analytique générale" IV, Ed Masson, Paris 1971.
22. Robert R. Lauwerys; " Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles", Ed Masson, Paris 2000.
23. B.D.Cullity;" Elements of X-ray diffraction", Ed Copyright, 1978.

المراجع بالعربية

24. ب. المعصراني و ف. كتوت، "فيزياء الجسم الصلب". نشر ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر 1991.
25. ع. ليندة، "دراسة كربيذات الكروم على شكل شرائح رقيقة"، رسالة ماجستير، جامعة قسنطينة 2001.
26. م. شخاشيرو، ع. م. شيخ حسين و ي. قدسي، "التحليل الآلي". نشر ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر 1991.

ملخص

تمت في هذه المذكرة دراسة إمكانية جرف غاز الأوكسجين لنواتج تآكل عينة من أنابيب نحاسية مستخدمة لنقل غاز الأوكسجين الطبي في المستشفيات، ولهذا الهدف قمنا بإنجاز تركيب تجريبي يسمح لنا بتمرير غاز الأوكسجين لمدة 1000 ساعة، عبر أنبوبين نحاسيين ذو قطرین مختلفين موصولين بواسطة أنابيب بلاستيكية إلى محاليل مختلفة الخصائص (المحاليل الفخ)، التي يتجلى دورها في احتواء نواتج التآكل الصادرة من الأنبوبين.

موازاة مع هذا العمل وللكشف على تأثير ضغط الغاز على عينة النحاس، قمنا بوضع عينة من هذا الأخير في خلية تم إفراغها بشكل جيد من الهواء، الذي أستبدل فيما بعد بغاز الأوكسجين تحت ضغط يفوق الضغط الجوي بقليل.

تحالينا الفيزيائية والكهروكيميائية لعينات النحاس و للمحاليل الفخ على التوالي، أثبتت تشكل طبقة رقيقة من أكسيد النحاس الثنائي CuO على سطح العينة، مع تواجد تراكيز ضعيفة لشوارد النحاس في المحاليل الفخ مما يؤكد حدوث جرف لنواتج تآكل أنابيب النحاس، الشيء الذي يلزمنا بإعادة النظر في نوعية الأنابيب المستخدمة في مستشفياتنا لنقل الغازات الطبية.

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à étudier la possibilité d'entraînement de produit de la corrosion d'un tube de cuivre par l'oxygène transporté dans les réseaux de distribution de gaz médicaux.

Pour cela nous avons réalisé un montage expérimental qui permet de passer l'oxygène à travers de deux tubes de cuivre à différents diamètres pendant une période de 1000 heures. Cet oxygène est ensuite barboté dans différentes solutions liquides appelées "solutions pièges".

Pour étudier l'influence de la pression sur la corrosion du tube de cuivre un échantillon prélevé de celle-ci est placé dans une cellule en verre à ultra-vide. Une quantité d'oxygène sous haute pression est introduite.

Les analyses physiques et électrochimiques montrent respectivement la formation d'une couche mince d'oxyde de cuivre (II) CuO sur la surface de l'échantillon, en plus, l'existence des concentrations faibles de l'ion de cuivre dans les solutions pièges ce qui confirme l'effet d'entraînement du produit de la corrosion de tube de cuivre.