



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل / كلية الهندسة

إنتاج مساحيق النحاس والخاصين بالطريقة الكهروكيميائية

رسالة مقدمة

إلى قسم هندسة المواد في كلية الهندسة / جامعة بابل وهي جزء من

متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في هندسة المواد

من قبل

سندس عباس جاسم الحسنأوي

بإشراف

الدكتور

الدكتور

حيدر عبد الحسن العذاري

تحسين علي حسين الخطاب

م ٢٠٠٦

هـ ١٤٢٧

Republic of Iraq
Ministry of higher Education
& Scientific Research
Babylon University
College of Engineering



Production of Copper and Zinc Powders by Using Electrochemical Process

A Thesis

Submitted to the materials Engineering department at College
of engineering / Babylon University in partial fulfillment of the
requirements for the degree in

Master of Science in Materials Engineering

By:

Sundus Abbas Jasim Al-Hesnawi

Supervised By

Dr. Tahseen A. Al-Hattab

Dr. Haydar A. Hussain

١٤٢٧ A.H.

٢٠٠٦ A.D

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ وَأَنْ لَيْسَ لِلْإِنْسَانِ إِلَّا مَا سَعَى * وَأَنْ سَعِيهِ
سَوْفَ يُرَى * ثُمَّ يُجْزَاهُ الْجَزَاءُ الْأَوْفَى * وَأَنْ
إِلَى رَبِّكَ الْمُنْتَهَى ﴾

بِسْمِ اللَّهِ
الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(النجم: الآيات ٣٩ - ٤٢)

الإهداء

إلى أعز وأغلى الناس

والذي والدتي

إلى أحب ما في الوجود

أخوتي أخواتي

سندس

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أكرم الخلق أجمعين واشرف الأنبياء والمرسلين سيدنا محمد وعلى اله الطيبين الطاهرين .

وأنا عند نهاية الطريق وبعد شكر الله تعالى ، أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى أستاذي الفاضلين الدكتور تحسين علي حسين الحطاب والدكتور حيدر عبد الحسن العذاري لما أبدياه من مساعدة كبيرة ورعاية علمية لإتمام هذا البحث . كما أتوجه بالشكر إلى عمادة كلية الهندسة وقسم هندسة المواد على منحي فرصة إكمال الدراسة .

أتقدم بالشكر إلى منتسبي مختبر المعادن ومختبر التآكل في قسم هندسة المواد والورش الهندسية والمكتبة المركزية في جامعة بابل والجامعة التكنولوجية لما أبدوه من تعاون كبير .

وأتقدم بوافر الشكر والتقدير إلى منتسبي الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين وشركة ابن سينا العامة والى قسم علوم الحياة / جامعة بابل لما أبدوه من عون ومساعدة .

كذلك أشكر كل من ساهم من الزملاء والزميلات في تعاونهم الكبير في إظهار هذا البحث والله ولي التوفيق .

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	المعنى	الوحدة
a	فعالية أيون الفلز	mol/l
a_m	فعالية الفلز	mol/l
C	تركيز المحلول	g/l
C max	القيمة العملية العليا لتركيز المحلول	g/l
C.E	كفاءة التيار	%
D	المسافة بين القطبين	cm
D max	القيمة العملية العليا للمسافة بين القطبين	cm
E	جهد الخلية	volt
E°_{cell}	جهد الخلية القياسي	volt
F	ثابت فاراداي	coul
I	التيار المار في خلية الترسيب	Amp
M_w	الوزن الذري لمعدن المترسب	g/mol
n	تكافؤ المعدن المترسب	----
R	ثابت الغازات العام	J/mol.k
R_s	مقاومة المحلول الألكتروليتي	Ω
t	زمن مرور التيار	sec
T	درجة الحرارة المطلقة	K
V	جهد الخلية	volt
V max	القيمة العملية العليا للجهد الكهربائي	volt
V_a	الجهد المضاف لإلغاء تأثير الاستقطابية عند القطب الموجب	volt
V_c	الجهد المضاف لإلغاء تأثير الاستقطابية عند القطب السالب	volt
V_p	حجم المسحوق	cm^3
W	وزن المعدن المترسب	g
w	كتلة المادة المترسبة نظرياً	g
w°	كتلة المادة المترسبة عملياً	g
الرمز	المعنى	الوحدة
W_1	وزن الوعاء فارغاً	g
W_2	وزن الوعاء مملوء بالمسحوق	g
ρ	الكثافة الظاهرية للمسحوق	g/cm ³
η	فرط الجهد	volt

الفهرس

الصفحة	الموضوع
الفصل الأول : الجزء النظري	
١	١-١ المقدمة
٣	٢-١ إنتاج المساحيق
٤	٣-١ خصائص المساحيق
٤	١-٣-١ التركيب الكيماوي والنقاوة
٥	٢-٣-١ حجم الدقائق
٥	٣-٣-١ شكل الدقائق
٦	٤-٣-١ البنية المجهرية لدقائق المسحوق
٦	٥-٣-١ السطح النوعي
٧	٦-٣-١ الكثافة الظاهرية
٧	٧-٣-١ معدل الانسياب
٨	٨-٣-١ المسامية
٨	٤-١ الترسيب الكهربائي
١١	١-٤-١ معدل الترسيب
١١	٢-٤-١ كفاءة التيار
١٢	٣-٤-١ انتقال الكتلة في المحاليل
١٤	٥-١ المتغيرات المؤثرة في عملية الترسيب الكهربائي
١٤	١-٥-١ التيار الكهربائي
١٦	٢-٥-١ درجة الحرارة
١٦	٣-٥-١ الاستقطاب
١٨	٤-٥-١ درجة الحمضية
١٨	٥-٥-١ تركيز الالكتروليت
١٨	٦-٥-١ الخلط
١٨	٧-٥-١ المسافة بين الأقطاب

١٩	٨-٥-١ جهد القطب القياسي
٢٢	٩-٥-١ محددات معدل الترسيب
٢٣	٦-١ محاليل الترسيب الكهربائي
٢٥	٧-١ الترسيب الكهربائي للنحاس
٢٨	٨-١ الترسيب الكهربائي للخارصين
٣٢	٩-١ عمليات غسل المسحوق وتجفيفه
الفصل الثاني : الدراسات السابقة	
٣٣	١-٢ المقدمة
٣٣	٢-٢ الترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس
٣٤	٣-٢ الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين
٣٦	٤-٢ ملخص البحوث السابقة
٣٦	٥-٢ هدف البحث الحالي
الفصل الثالث : الجزء العملي	
٣٧	١-٣ المقدمة
٣٧	٢-٣ المواد المستخدمة
٣٨	٣-٣ الأجهزة والمعدات المستخدمة
٣٩	٤-٣ فحوصات المواد الأولية
٣٩	٥-٣ الخلية الألكتروليتية
٤١	٦-٣ المتغيرات المعتمدة في الدراسة الحالية
٤٤	٧-٣ فحوصات المساحيق
٤٤	١-٧-٣ شكل الدقائق
٤٤	٢-٧-٣ نقاوة المسحوق
٤٤	٣-٧-٣ الكثافة الظاهرية
٤٥	٤-٧-٣ حجم الدقائق والتوزيع الحجمي
الفصل الرابع : النتائج والمناقشة	
٤٧	١-٤ الترسيب الكهربائي
٥٠	٢-٤ متغيرات ترسيب مسحوق النحاس
٥٠	١-٢-٤ الجهد الكهربائي

٥٣	٢-٢-٤ المسافة بين القطبين
٥٦	٣-٤ متغيرات ترسيب مسحوق الخارصين
٥٦	١-٣-٤ الجهد الكهربائي
٥٨	٢-٣-٤ المسافة بين القطبين
٦١	٤-٤ فحوصات المساحيق
٦١	١-٤-٤ شكل الدقائق
٦٣	٢-٤-٤ نقاوة المسحوق
٦٣	٣-٤-٤ الكثافة الظاهرية
٦٤	٤-٤-٤ حجم الدقائق والتوزيع الحجمي
٦٩	٤-٦ تحليل النتائج
الفصل الخامس : الاستنتاجات والتوصيات	
٧٦	١-٥ الاستنتاجات
٧٦	٢-٥ التوصيات
٧٧	المصادر
٨٢	الملحق

ABSTRACT

In this study, we had depended on the electrodeposition process in production copper and zinc from aqueous solution. This study deals with finding the relationship between electrochemical variables to obtain highly fine particles of copper powder and zinc powder the possibility of obtaining largest quantity of the powder.

This study deals with the purity of the powder using electrochemical cell with copper electrodes having purity of (99%) in electrolytic solution consisting mainly of copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and sulfuric acid (H_2SO_4) and cell production of zinc powder with zinc electrodes having purity of (99.4%) in electrolytic solution consisting of zinc sulfate ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$).

The parameters affecting the electrodeposition process were studied; such as voltage, distance between electrodes, concentration of sulfuric acid in production of copper powder and concentration of aluminum sulfate in production of zinc powder.

The physical tests were done on the powder; such as particles shape, purity powder, apparent density, particle size and size distribution to find out the essential properties of the powder.

The present work includes dimensionless analysis to connect between the variables voltage, distance between electrode, concentration solution and showing affecting on rate of deposition, apparent density and purity powder.

The results obtained proved the efficiency of the electrochemical method in getting highly fine particle for the powders produced, and high purity (99.9%) for copper and zinc respectively. The results showed also that the particle size and its distribution the efficiency of this method directly with high percentage without using milling and crushing processes.

The result of electrodeposition process showed dendritic deposition for copper and zinc powder on cathode electrode, and forming particle dendritic for copper powder particles, while the needle shape for zinc particles.

The results showed that variation in concentration of sulfuric acid that the particles size of copper powder increased with the increase of concentration of sulfuric acid, while the changing in concentration of aluminum sulfide showed that the particles size of zinc powder decreased with the increase of concentration of aluminum sulfide.

The results of changing in voltage showed that the particles size of copper powder increased with the increasing of voltage, while he particles size of zinc powder decreased with the increase of voltage.

While the results of changing in distance between electrodes showed that the particles size of copper powder decreased with the increasing of distance between them, while he particles size of zinc powder decreased with the decrease of distance between them.

الخلاصة

تمّ في هذه الدراسة اعتماد عملية الترسيب الكهربائي لإنتاج مسحوق النحاس ومسحوق الخارصين من المحاليل المائية. تتضمن هذه الدراسة إيجاد علاقة بين المتغيرات الكهروكيميائية مع درجة نعومة عالية لدقائق مسحوق النحاس ومسحوق الخارصين المنتجة ودرجة نقاوتها من خلال استخدام خلية كهروكيميائية المسحوق. كما تم دراسة نعومة الكميات المنتجة ودرجة نقاوتها من خلال استخدام خلية كهروكيميائية تتكون أقطابها من النحاس بنقاوة (٩٩%) في محلول الكتروليتي يتكون بصورة رئيسة من مادة كبريتات النحاس وحمض الكبريتيك ، أما خلية إنتاج مسحوق الخارصين فتتكون أقطابها من الخارصين بنقاوة (٩٧.٤%) في محلول الكتروليتي يتكون من كبريتات الخارصين وكبريتات الألمنيوم . لقد تمّ تثبيت الظروف التشغيلية اللازمة لعملية الترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين من خلال دراسة المتغيرات المؤثرة في نعومة ونقاوة ووزن المسحوق المترسب والمتمثلة بالجهد الكهربائي ، المسافة بين القطبين ، تركيز حامض الكبريتيك في إنتاج مسحوق النحاس ، تركيز كبريتات الألمنيوم في إنتاج مسحوق الخارصين .

كما تمّ إجراء الفحوصات الفيزيائية على المسحوق المنتج متمثلة بتحديد شكل الدقائق ونقاوة المسحوق والكثافة الظاهرية وقياس الحجم والتوزيع الحجمي كخصائص أساسية للمسحوق .

تضمن البحث أيضاً استخدام أسلوب التحليل اللابعدى للربط بين المتغيرات : الجهد الكهربائي ، البعد بين القطبين ، تركيز المحلول وبيان تأثيرها على معدل الترسيب ، الكثافة الظاهرية ، نقاوة المسحوق. لقد أثبتت النتائج كفاءة الطريقة الكهروكيميائية للحصول على نعومة عالية لدقائق المساحيق المنتجة مع تحقيق نقاوة عالية ، إذ بلغت نقاوة مسحوق النحاس (٩٩.٩%) ، وبلغت نقاوة مسحوق الخارصين (٩٩.٩%) أيضاً ، كما أظهرت نتائج الحجم والتوزيع الحجمي كفاءة الطريقة بشكل مباشر ونهائي وبنسب مئوية عالية دون اللجوء إلى عمليات التكسير والطحن .

أظهرت نتائج عملية الترسيب الكهربائي ترسيب شجري الشكل لمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين على قطب الكاثود ، وتكون الشكل الشجري لدقائق مسحوق النحاس ، بينما كان شكل الدقائق أكبرياً للخارصين. أظهرت نتائج التغير في تركيز حامض الكبريتيك أن حجم دقائق مسحوق النحاس يزداد مع زيادة تركيز حامض الكبريتيك ، أما دقائق مسحوق الخارصين ، فقد أظهرت نتائج التغير في تركيز كبريتات الألمنيوم أن حجم دقائق مسحوق الخارصين يقل مع زيادة تركيز كبريتات الألمنيوم .

وبينت نتائج التغير في الجهد الكهربائي ، إن حجم دقائق مسحوق النحاس يزداد مع زيادة الجهد الكهربائي ، بينما حجم دقائق مسحوق الخارصين يقل مع زيادة الجهد الكهربائي .

أما نتائج التغير بالمسافة بين الأقطاب ، فنلاحظ أن حجم دقائق مسحوق النحاس يقل مع زيادة البعد بالمسافة بين القطبين ، بينما حجم دقائق مسحوق الخارصين يقل مع زيادة اقتراب المسافة بين القطبين .

الفصل الأول

الجزء النظري

Theoretical Part

١-١ المقدمة

تنتج

مساحيق الكثير من المعادن بالطريقة الكهروكيميائية أو ما يسمى بالترسيب الكهربائي ، وتعد هذه التقنية من الطرق شائعة الاستخدام ، فقد بدأ استخدام عملية الترسيب الكهربائي في النشاطات الصناعية لأول مرة قبل (١٥٠) سنة ، إذ يوجد تقريباً (٣٠) معدن يتم ترسيبهم بهذه الطريقة ، والكثير من هذه المعادن لها استخدامات واسعة ومهمة صناعياً منها (النحاس ، الخارصين ، الكروم ، الذهب ، الحديد ، الفضة ، القصدير ، نيكل ، كادميوم ، بلاتينيوم) [١ ، ٢ ، ٣] .

إن الترسيب الكهروكيميائي يؤدي إلى حدوث تشعبات وتفرع للراسب ، يؤدي بدوره إلى ظهور نمو راسب ، ينتج عنه أما أشكال هندسية أو أشكال شجرية الشكل [٤] . وفي هذه الطريقة تكون نواتج الترسيب على أحد الأوجه الآتية :

- كتلة هشّة يتم تكسيرها وطحنها إلى مسحوق .
- كمادة لينة وإسفنجية سهلة التفطيت .
- الترسيب المباشر للمسحوق خلال الألكتروليت اعتماداً على الظروف المستخدمة .

أما الفوائد الرئيسية لعملية الترسيب الكهربائي مقارنة مع الطرق الأخرى فهي :

- تعتبر طريقة اقتصادية في إنتاج المساحيق مقارنة مع الطرق الأخرى .
- تجانس خصائص المساحيق مع نقاوة عالية .
- إمكانية الحصول على مدى واسع من نوعيات المساحيق من خلال تغيير التركيب الكيميائي لحوض الترسيب [٣ ، ٥ ، ٦] .

يُعد النحاس والخارصين من بين المعادن التي يمكن ترسيبها كهربائياً ، كذلك فإن هذين المعدنين استخدمتا استخداماً واسعاً جداً وغاية في الأهمية صناعياً .

فالنحاس يعد من العناصر الاستراتيجية في العالم ، ليس لأنه يدخل في إنتاج السبائك المهمة فحسب ، وإنما لخواصه المميزة عند وجوده بحالته النقية [٧ ، ٨] . وبالرغم من أن النحاس يوجد بشكل نقي وحر في الطبيعة إلا أنه يوجد متحداً مع العديد من المعادن مثل الذهب والفضة والحديد .

ويستخلص النحاس من الخامات الكبريتيدية الطبيعية بنسبة عالية على الرغم من النواتج العرضية الكثيرة التي تظهر عند معالجتها وتكون هذه النواتج متواجدة مع الخامات الطبيعية [٧ ، ٨ ، ٩] .

أما الخارصين فهو احد الفلزات التي لها استخدامات كثيرة وهو واسع الانتشار في الطبيعة ويشكل نسبة (٠.٢٧%) من قشرة الأرض ، لكنه ليس موجوداً كعنصر في الطبيعة ، ويوجد كخامات في مناجم تحت الأرض [٨ ، ١٠] .

تحتوي أغلب خامات الخارصين على كميات صغيرة منه ، لذلك فإن استخراج الخارصين مباشرة من هذه الخامات الفقيرة غير اقتصادي ، ومن أهم هذه الخامات كبريتيد الخارصين (Zns) الذي يُحرق للحصول على أوكسيد الخارصين ، ومن ثم يُسخن أوكسيد الخارصين في أفران كهربائية لاستخلاص الخارصين من أوكسيده ، إذ تتصاعد أبخرة فلز الخارصين ، ومن ثم يتكثف في غرفة التبريد لإنتاج معدن الخارصين ، وهي طريقة تحتاج إلى طاقة كبيرة وتكاليف مرتفعة [١٠ ، ١١] .

ولذلك استخدمت طريقة أخرى تتلخص في ترسيب الخارصين كهربائياً من كبريتاته وبنقاوة عالية وأصبح حوالي نصف إنتاج العالم للخارصين بالعملية الالكتروليتيية [١٠ ، ١١ ، ١٢] .

أما في مجال تكنولوجيا المساحيق ، والتي تعرف بأنها العلم الذي يهتم بإنتاج المساحيق بأحجام حبيبية صغيرة وتصنيع أجزاء نهائية من هذه المساحيق ممكن أن تكون بأشكال معقدة وبأبعاد دقيقة وبتكاليف اقتصادية قليلة ، فقد نال النحاس وكذلك الخارصين أهمية بالغة في هذا المجال [١١] .

تدخل تكنولوجيا المساحيق بشكل واسع في التطبيقات الهندسية ، إذ يدخل جزء كبير من مسحوق النحاس الالكتروليتي في تصنيع محامل ذاتية التزييت ، وفي صناعة محركات السيارات والطائرات ، كما أن الكهربائية العالية والتوصيلية الحرارية التي يتميز بها مسحوق النحاس الالكتروليتي ، قادت إلى استعمال واسع في الصناعات الكهربائية والالكترونية من خلال استخدامه في المقاومات الالكترونية ، ومفاتيح السيطرة ، والصمامات الالكترونية ، وفي صناعة بعض أجزاء الراديو والتلفزيون [٩] ، كما يلعب مسحوق النحاس دوراً مهماً في كثير من التطبيقات الكيماوية والدوائية وفي الصناعات البتروكيماوية بحجم حبيبي معين وبنقاوة عالية ، وكذلك في صناعة الاطلاقات النارية والقدائف [١ ، ٥ ، ٩] .

أما الخارصين ، فقد ازداد استخدامه في السنوات الأخيرة في مجال الصناعات الكهربائية ، فقد قدم خدمة كبيرة وخاصة للأجزاء الصغيرة الخفيفة والمصنعة بأبعاد دقيقة . كما يستخدم خليط من مسحوق الخارصين وزيت بذرة الكتان في صنع أصباغ زيتية رمادية اللون . يستخدم مسحوق الخارصين في السبائك لزيادة المقاومة ضد التآكل ومنحها جمالية الشكل مثل سبائك البراص ، وفي صناعة العملات المعدنية ، ورق التصوير ، البطاريات ، وكذلك طبياً في صناعة بعض الأدوية ، والأسمدة الكيماوية ، وفي العديد من الاستخدامات العسكرية [١٠ ، ١٢ ، ١٣] .

على أساس ما تقدم من أهمية لطريقة الترسيب الكهربائي في إنتاج مساحيق بعض المعادن ومنها النحاس والخارصين ، وأهمية مسحوق النحاس ، وكذلك مسحوق الخارصين في التطبيقات الصناعية المختلفة ، فقد قدمت دراسات وبحوث عديدة تهدف إلى رفع كفاءة وتطوير عملية الترسيب الكهربائي والحصول على مساحيق مناسبة .

تعتمد خواص منتجات ميتالورجيا المساحيق إلى حد كبير على نوعية وطبيعة المساحيق المستعملة ، وهناك العديد من العوامل التي تتحكم في هذه الخواص منها حجم الدقائق ، والتوزيع الحجمي لهذه الدقائق ، وشكلها الهندسي ونقاوتها [٦] .

لقد تم تطوير عدد من طرق إنتاج المساحيق ، إذ يمكن إنتاج بعضها بأسلوب واحد في حين إن مساحيق أخرى يمكن إنتاجها بعدة أساليب في آن واحد ، ولكن بدرجة اقل من النقاوة وبأشكال وأحجام ودقائق متباينة ، لذلك هناك علاقة وثيقة بين الأسلوب المستعمل لإنتاج مسحوق معين وبين مواصفات المسحوق الناتج ، وبالتالي بين خواص منتجات المساحيق [١٤, ٦, ١] .

عملياً يمكن جعل أي مادة بهيئة مسحوق باستخدام طريقة أو أكثر من طرق إنتاج المساحيق ويعتمد اختيار الطريقة على [٥] :

- نوع مواد الخام المتوفرة .
- الخواص المطلوبة .
- البنية وطبيعة الاستخدام .
- عملية الإنتاج ككل ومحدودية بعض طرق تكنولوجيا المساحيق .
- السوق المستهلكة للمنتج النهائي .

بشكل عام فإن مساحيق المعادن تنتج إما بالأساليب الميكانيكية (Mechanical Methods) أو بالأساليب الفيزيوكيميائية (Physiochemical Methods).

وتتضمن الأساليب الميكانيكية: التشغيل (Machining)، التكسير (Crushing)، الطحن (Milling)، التحبيب (Graining)، التذرية (Atomization)، القذف (Shooting) .

أما الأساليب الفيزيوكيميائية فتتضمن: التكثيف (Condensation)، التحليل الحراري (Thermal Decomposition)، الاختزال (Reduction)، الترسيب من المحاليل المائية (Precipitation from Aqueous Solution)، الاختزال بالغازات (Gaseous Reduction)، الترسيب من المصاهير الملحية (Precipitation from Fused Salts)، التآكل خلال الحدود البلورية (Intergranular Corrosion)، الأكسدة وإزالة الكربون (Oxidation and Decarbonization)، الترسيب الكهربائي (Electrodeposition) [١٤, ٥, ١] .

إنّ من الضروري جداً اختيار طريقة معينة لإنتاج مسحوق من مادة معينة مع مراعاة الخواص المطلوبة في المسحوق والمنتج الذي سوف يصنع منه .

مساحيق المعادن بدأت بالإنتاج بكميات كبيرة في السنوات الأخيرة بواسطة الطريقة الكهروكيميائية أو ما يُعرف بالترسيب الكهربائي للمعادن من محاليلها المائية ، لما لهذه الطريقة من فائدة في الحصول على مساحيق ذات نوعية عالية من الدقائق ذات شكل وحجم حبيبي يُعد الأكثر ملائمة للتطبيقات العملية ، وكذلك الحصول على مميزات حاسمة للمساحيق لها أهمية ضرورية في نوعية المسحوق ولهدف معين [١٤ ، ٦] .

٣-١ خصائص المساحيق

١-٣-١ التركيب الكيميائي والنقاوة

Chemical Composition and Purity

يُعد التركيب الكيميائي للمساحيق من الخصائص البارزة ، والتي لها علاقة بنقاوة المسحوق ، وعادة يظهر نوع ونسبة الشوائب ويحدد صلادة الدقائق (Particles Hardness) والانضغاطية (Compressibility) ، ويشير مصطلح عدم النقاوة (Impurity) إلى وجود بعض العناصر والمركبات التي لها تأثير غير مرغوب فيه . ولا يقتصر تأثير الشوائب على الخصائص الميكانيكية للمسحوق ، بل أيضاً على الخصائص الكيميائية والكهربائية وعلى عمليات الكبس والتليد اللاحقة [١٥ ، ٥] .

Particles Size

٢-٣-١ حجم الدقائق

إنّ لحجم دقائق المسحوق أهمية كبيرة في تكنولوجيا المساحيق ، وذلك لتأثيرها على معظم الخصائص مثل المسامية (Porosity) ، وعملية خروج الغازات المحبوسة أثناء الكبس والتليد ، واستقرارية الأبعاد ، والانسايابية (Flowability) ، وخصائص التكتل . يعبر عن حجم الدقيقة بدلالة القطر للحبيبات ذات الشكل الكروي وبمتوسط القطر (Mean Diameter) للحبيبات الغير كروية .

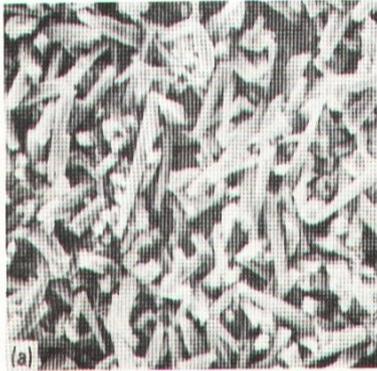
إنّ دقائق المسحوق فائقة النعومة (Sub-Micron) التي يتراوح حجم حبيباتها $(٠.٠١ -) \mu\text{m}$ (١) تمتلك كثافة ظاهرية واطئة ، معدل انسياب واطئ ، الاحتكاك ما بين الدقائق عالي ، وتمكن من الحصول على تليد جيد مقارنة مع الدقائق الخشنة ، على الرغم من إن التباين في حجم الدقائق عامل أكثر أهمية من الحجم الناعم والمتجانس للدقائق [١٦ ، ١٥ ، ١١ ، ٥] .

Particles Shape

٣-٣-١ شكل الدقائق

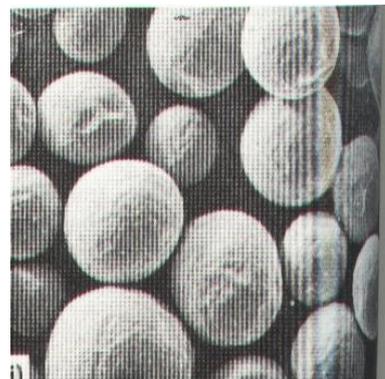
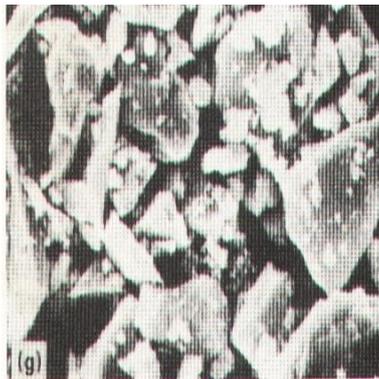
يؤثر شكل دقائق المسحوق تأثيراً مهماً أثناء عمليتي الكبس والتلبيد ، وعلى المنتج النهائي وخواصه الميكانيكية . وهناك العديد من الأشكال لدقائق المساحيق المعدنية منها الكروي (Spherical) ، المستديرة أو بهيئة قطرات (Rounder or Droplet) ، زاوي (Angular) ، أبري (Acicular) ، شجري (Dendritic) ، قشور (Flake) ، مسامي (Porous) ، غير منتظم (Irregular) [١٦ ، ١١ ، ٥] .

ويعدّ المجهر الضوئي أو الالكتروني الطريقة المباشرة في معرفة شكل الدقائق ، والشكل (١ - ١) (يوضح بعض الأشكال لدقائق المساحيق المعدنية [١٦ ، ١] .



b- دقائق إبرية

a- دقائق شجرية



c- دقائق كروية

d- دقائق غير نظامية

شكل (١-١) أشكال دقائق المساحيق

٤-٣-١ البنية المجهرية لدقائق المسحوق Particle Microstructure

يتم فيها تحديد حجم الدقائق وتوزيعها الحجمي وشكل الدقائق والمسافات الداخلية وتحديد الأطوار [١١، ٥].

Specific

٥-٣-١ السطح النوعي

Surface

يمثل السطح النوعي المساحة السطحية الكلية لوحدة الوزن (cm^2/gr) ويعتمد على شكل وحجم وظروف السطح للدقائق. فالدقائق الناعمة تملك مساحة سطحية كبيرة، بينما الدقائق الخشنة تملك مساحة سطحية أقل [١١، ٥].

Apparent Density

٦-٣-١ الكثافة الظاهرية

تمثل الكثافة الظاهرية الكتلة لوحدة الحجم للمسحوق، وهناك العديد من المتغيرات التي تملك تأثيرا قويا على الكثافة الظاهرية وطبقا إلى عملية الإنتاج وطبيعة المعدن المستعمل منها: تركيب الالكتروليت، درجة الحرارة، معدل تدوير الالكتروليت. ويعدّ التوزيع الحجمي للدقائق هو العامل الرئيسي والمسؤول عن تغير الكثافة الظاهرية [٦، ١]. ويبين الجدول (١ - ١) الكثافة الظاهرية لأشكال مختلفة من المساحيق [٥].

جدول (١-١) الكثافة الظاهرية لأشكال مختلفة من المساحيق

الكثافة الظاهرية	أنواع المساحيق
عالية	مساحيق التذرية أو الالكتروليتية
واطئة	مساحيق الأكسدة والاختزال أو الترسيب الكيميائي
القصى	كروي
قليلة	شجيري
قليلة جداً	قشور
جيدة	خشن
قليلة	ناعم
واطئة	مسحوق منتظم الحجم
مثلى	مسحوق متباين الحجم

٧-٣-١ معدل الانسياب Flow Rate

يُعدّ معدل الانسياب من الخصائص المهمة جداً للمسحوق ، والذي يمثل مقياس قابلية المسحوق على الانسياب . ويعرّف على انه المعدل الذي ينساب به المسحوق المعدني تحت تأثير الجاذبية الأرضية من حاوية عبر فتحة . ويتأثر معدل الانسياب بحجم دقائق المسحوق وتوزيعها الحجمي وشكلها وبمعامل الاحتكاك ما بين الدقائق ، لذلك فان الدقائق الناعمة أو الشجيرية تملك معدل انسياب واطى ، بينما الدقائق غير المنتظمة والدقائق الخشنة تملك معدل انسيابي عالي [١ ، ٥] .

٨-٣-١ المسامية Porosity

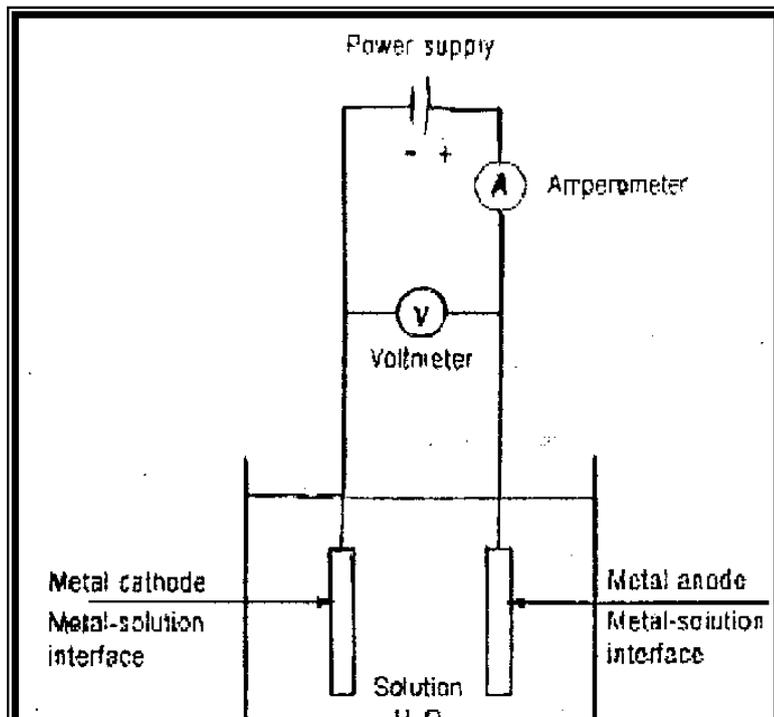
تمثل المسامية البديل المناسب لاعتبارات خصائص الرص (Packing Characteristics) للمسحوق، ويمكن تعريفها بأنها نسبة المسامات (Pores) في المسحوق إلى حجم الكتلة (Bulk Volume) من المسحوق [٥ ، ١١] .

٤-١ الترسيب الكهربائي

تُعدّ الطريقة الكهروكيميائية من الطرق الشائعة الاستخدام ، وبالذات في الصناعات المهمة ودراسة التآكل ، البطاريات ، الترسيب الكهربائي ، وكثير من التفاعلات الكيميائية الحيوية [٤] .

إنّ فكرة الترسيب الكهربائي ، هي عكس فكرة التآكل الكهروكيميائي ، إذ أنها تعتمد على تحويل أيونات المعدن إلى ذرات على السطح ، بينما التآكل هو تحويل الذرات الواقعة على سطح المعدن إلى أيونات ذائبة في المحيط الخارجي ، وتتضمن عملية الترسيب الكهربائي ترسيب مسحوق عالي النقاوة من المعدن ، وذلك نتيجة تنقية المعدن من الشوائب أثناء التحليل الكهربائي الذي يفكك الأحماض أو القواعد والأملاح في المحاليل المائية بواسطة التيار الكهربائي . يحتوي المحلول الالكتروليتي على أملاح المعدن المراد ترسيبه بشكل ذائب ، وأحياناً تضاف أملاح لتزيد في قابلية المحلول على التوصيل الكهربائي [١٧ ، ١٨] .

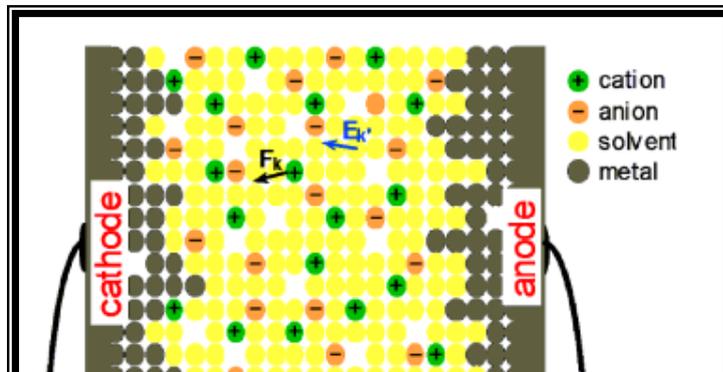
تُعدّ الخلية الالكتروليتية الأساس في التحليل الكهربائي بعملية الترسيب الكهربائي وتشمل القطب الموجب (Anode) ، وهو القطب الذي عنده تحصل عملية الأكسدة (فقدان الالكترونات) ، والقطب السالب (Cathode) ، وهو القطب الذي عنده تحصل عملية الاختزال (اكتساب الالكترونات) ، والالكتروليت (Electrolyte) وهو الوسط الموصل للكهربائية ، إذ يكون فيه جريان التيار مصحوباً بحركة المادة [١٣ ، ١٩ ، ٢٠] . والشكل (١ - ٢) يوضح مخطط لخلية الترسيب الكهربائي [٢] ، [١٣] .



شكل (١ - ٢) مخطط الخلية الأساسية للترسيب الكهربائي

يربط الانود والكاثود من خلال مجهز قدرة (Power Supply) من نوع التيار المستمر (Direct Current) ، وبتسليط جهد كهربائي تبدأ الطبقات الكهربائية المضاعفة تظهر على السطح البيئي ، والأصناف الأيونية (Cations, Anions) تتحرك باتجاه الكاثود والانود على التوالي ، محدثة عمليات الأكسدة والاختزال . تمثل الـ (Cations) الايونات التي تحمل الشحنة الموجبة التي تتجه نحو القطب السالب ، أما الـ (Anions) فتمثل الايونات التي تحمل الشحنة السالبة التي تتجه نحو القطب الموجب في عملية تحلل كهربائي ، إذ أن الايونات الموجبة تستهلك قرب الكاثود لتتحول إلى ذرات معدنية [١٣ ، ١٤ ، ١٨] .

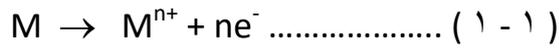
في الفترة الابتدائية وقبل أي نمو منظور على الكاثود ، هناك انخفاض في تركيز المعدن قرب الكاثود ، وزيادة في تركيز ايونات المعدن قرب الانود ، إذ يحدث تدرج بالتراكيز (Concentrations Gradient) بين الانود والكاثود . هذه الحالة العامة غير المستقرة تنتج تدفق في التيار ، هذه التيارات تؤدي إلى استهلاك الـ (Cations) التي تلاقي الإلكترونات المنتشرة على السطح البيئي لتقفز ذرات المعدن إلى موقع الفراغ القريب على سطح الكاثود . هذا النمو الكهروكيميائي يقود إلى تكوين رواسب معدنية متفرعة وكثيفة أو أشكال هندسية اعتماداً على الظروف التشغيلية المستخدمة [٤ ، ١٨ ، ٢١] ، وأيضاً يعتمد معدل أنجاز عملية الترسيب الكهربائي على الخواص الكهروكيميائية لأيون المعدن ، كالجهد القياسي وشحنة الايون ومعدل انتقال الإلكترون [٢٢] . الشكل (١ - ٣) يوضح عملية الأكسدة والاختزال على السطح البيئي للأقطاب [٤] .



شكل (١ - ٣) عملية الأكسدة والاختزال على السطح البيني للأقطاب

تُعد السلسلة الكهروكيميائية قاعدة أساسية في الترسيب الكهربائي ، إذ أنها تتضمن جهود الأقطاب القياسية للمعادن التي تترسب بشكل أسهل وهذا يعني إن المعادن ذات الجهد الموجب للاختزال (النبيلة) لها الأفضلية في الترسيب على المعادن ذات القيمة السالبة (الفعالة) [١٧] .

فالمعدن يتآكل وفقاً للمعادلة [٢٢] .



وعند الترسيب يحدث اختزال كهروكيميائي :



١-٤-١ معدل الترسيب Rate of Deposition

لقد صيغت قوانين التحلل الكهربائي من قبل العالم فاراداي عام ١٨٣٣ م ، والتي تبين العلاقة المباشرة بين كمية الشحنة الكهربائية المارة خلال المحلول وكمية المادة المترسبة على السطح أو المزالة من سطح المعدن. فقد وضع فاراداي قانونين مهمين هما [١١ ، ١٩ ، ٢٣]:

القانون الأول : يتناسب وزن المعدن المترسب (W) مع كمية الكهرباء المارة ، إذ أن كمية الكهرباء = التيار (I) × الزمن (t) .

القانون الثاني : بنفس الكمية من الكهرباء (It) ، يتناسب وزن المعدن المترسب مع الوزن المكافئ له ، أي أن كل واحد فارادي والذي يساوي (٩٦٥٠٠) كولوم من الكهرباء ، يُرسب وزن مكافئ واحد من المعدن ، إذ أن الوزن المكافئ = (الوزن الذري للمعدن / تكافؤ المعدن) ، وبذلك يمكن الحصول على العلاقة التالية :

$$W = \frac{It M_w}{n F} \dots\dots\dots (٣ - ١)$$

حيث أن :

W : وزن المعدن المترسب (g) .

M_w : الوزن الذري للمعدن المترسب (g/mol) .

n : تكافؤ المعدن المترسب .

F : ثابت فارادي والذي يساوي (٩٦٥٠٠ coul/eq) .

I : التيار المار (Ampere) .

t : زمن مرور التيار (sec) .

Current

٢-٤-١ كفاءة التيار

Efficiency

تعرف كفاءة التيار بنسبة الوزن الحقيقي المترسب من المعدن إلى الوزن النظري المفترض ترسيبه والمحسوب من خلال قوانين فارادي . إن كمية التيار الضائعة التي لم تستخدم في عملية الترسيب تستخدم في تحرير غاز الهيدروجين أو في ناتج عرضي غير مرغوب فيه في عملية الترسيب [٢٣ ، ٧] .

$$C.E = \frac{W'}{W} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{٤ - ١})$$

حيث أن :

C. E : كفاءة التيار .

W' : كتلة المادة المترسبة عملياً (g) .

W : كتلة المادة المترسبة نظرياً (g) .

إنّ كفاءة التيار تحدد بصورة رئيسة كفاءة التيار بالنسبة للكاثود ، وفي المقابل هناك كفاءة تيار للانود أيضاً ، والتي تعرف بنسبة وزن المعدن الذائب من الانود إلى الكمية المحسوبة نظرياً ، والتي يجب أن تذوب منه .

إنّ قياس كفاءة تيار الكاثود أو الانود يتطلب قياس كمية الكهربية المارة في المحلول [٢٤] .

٣-٤-١ انتقال الكتلة في المحاليل Mass Transport in Solutions

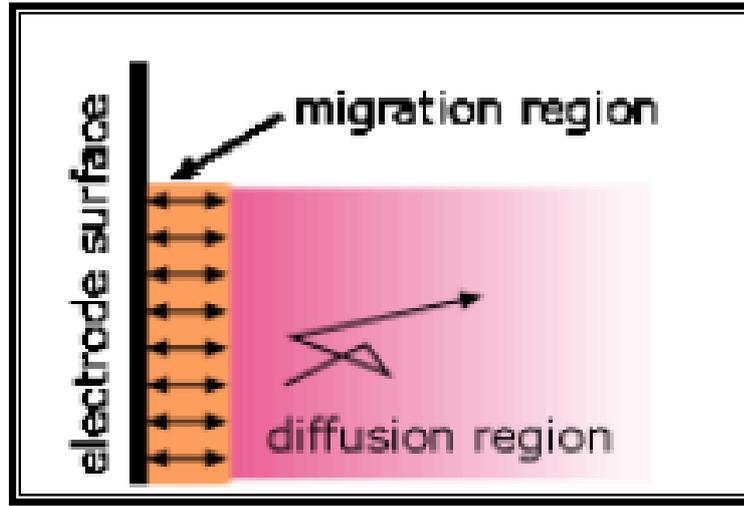
نقل الكتلة هي ظاهرة الحركة (وسيلة نقل) لكتلة (أيونات ، مركبات كيميائية) من جزء في النظام إلى آخر في الخلية الكهروكيميائية ، وهناك ثلاث عمليات مسؤولة عن تجهيز ايونات المعدن في المحلول الذي يقل التركيز فيه بجوار الكاثود ، وكذلك عن تحريك ايونات المعدن في المحلول الغني بها بجوار الانود . هذه العمليات هي [١١ ، ٢٥] :

a. الهجرة الأيونية (Ionic Migration)

حركة الايونات تحت تأثير اختلاف الجهد الكهربائي (Electric Potential) في أماكن مختلفة من المحلول الالكتروليتي ، فعند تسليط جهد كهربائي في الخلية الكهروكيميائية ينشأ مجال كهربائي (Electric Field) ، وبنتيجة هذا المجال تتكون ايونات موجبة وأخرى سالبة وتنشأ قوى جذب بين القطب والايون المخالف له بالشحنة مما يؤدي إلى هجرة الايونات الموجبة نحو القطب السالب وتتحرك الايونات السالبة نحو القطب الموجب ، والهجرة الأيونية لا تجهز سوى نصف كمية الذرات التي تترسب على سطح الكاثود [١٩ ، ٢٥] .

b. الانتشار (Diffusion)

حركة الايونات تحت تأثير اختلاف التراكيز ، وهي العملية المسؤولة عن نقل فيض من الايونات إلى سطح القطب ، ويشير إلى الحركة العشوائية لإعادة توزيع الايونات في المحلول بشكل متجانس ومنتظم ، إذ تتحرك الايونات الموجبة داخل المحلول من مساحة التركيز العالي إلى مساحة التركيز الواطئ ، إذ يحدث الانتشار بسبب التدرج في التراكيز (Concentration Gradient) . يزداد الانتشار عند زيادة تحريك المحلول أو زيادة درجة حرارته [٢٠ ، ٢٥] . والشكل (١ - ٤) يوضح عملية الانتشار والهجرة في خلية الكتروليتية [١٩] .

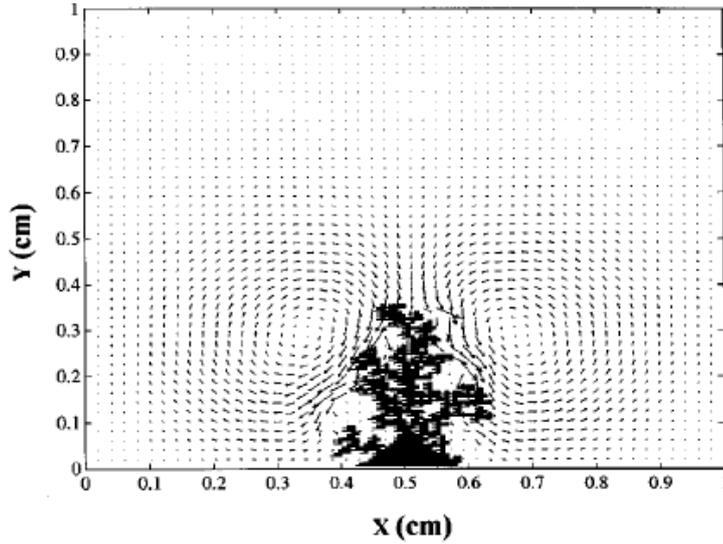


شكل (١ - ٤) الهجرة والانتشار في خلية كهروكيميائية

c. الحمل (Convection)

هو آلية لنقل كتلة المحلول ، ويتميز بحركة كميات رئيسة من المحلول في النظام الكهروكيميائي ، إذ ينشأ الحمل بسبب اختلاف الكثافات بين نقطة وأخرى داخل المحلول ، وبجوار الكاثود فإن المحلول يصبح اقل كثافة بسبب ترسيب ايونات المعدن ، وهذا يؤدي إلى جريان الالكتروليت نحو الكاثود ، بالإضافة إلى جريان الالكتروليت نحو وسط الحوض من الانود ، ويعرف هذا بالحمل الطبيعي (Natural Convection) ، وهناك نوع آخر من الحمل يعرف بالحمل القسري (Forced Convection) نتيجة تسليط قوة خارجية ناتجة من رج أو تحريك المحلول . إنَّ الحمل مهم ومؤثر في

تجهيز الكاثود بكميات متجددة من ايونات المعدن المترسب [٢٤ ، ٢٥] . والشكل (١ - ٥) يوضح حركة الحمل في الترسيب الكهروكيميائي [٢١] .



شكل (١ - ٥) حركة الحمل في الترسيب الكهروكيميائي

١-٥ المتغيرات المؤثرة في عملية الترسيب الكهربي

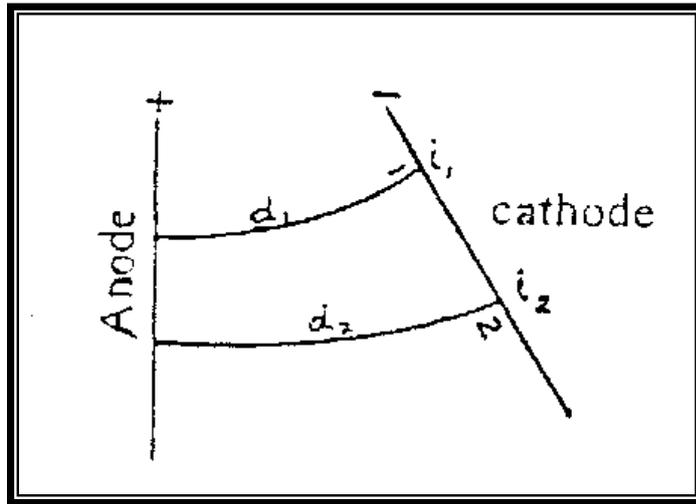
هناك الكثير من العوامل المرتبطة بمعدن الانود ، والمعدن المراد الترسيب عليه (الكاثود) والمحيط الالكتروليتي ، والمرتبطة بالظروف الفيزيائية والكيميائية لعملية الترسيب أهمها :

Electric Current

١-٥-١ التيار الكهربائي

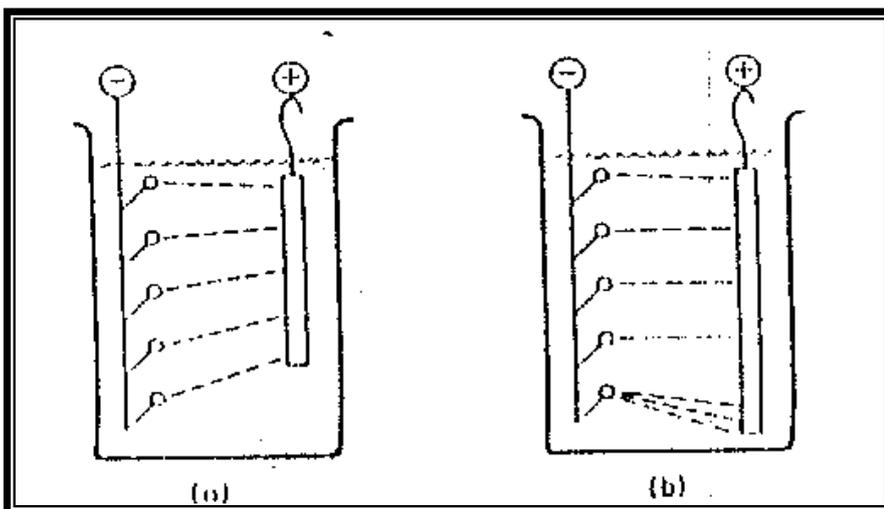
عند تسليط جهد كهربائي في خلية الكتروليتية ، يبدأ التيار الكهربائي بالسريان عبر المحلول وينشأ توزيع أولي للتيار (Primary Current Distribution) ، ويكون منحصراً عند الحافات الحادة والبروزات في القطب السالب . وبعد بدء الترسيب مباشرة ينشأ توزيع آخر هو التوزيع الثانوي للتيار (

Secondary Current Distribution (Secondary Current Distribution) ، والموضح في الشكل (١ - ٦) [٢٦] ، ليغطي السطح بأكمله ، وخاصة الأجزاء البعيدة (العميقة) من القطب السالب بفعل تأثير الاستقطاب (Polarization) ، إذ تزداد قيمة التيار المستلم بزيادة المساحة التي تستلمه ليغطي السطح بأكمله ، وهو يمثل التوزيع الحقيقي للتيار الذي يعمل على انتظام توزيع كثافة التيار (Current Density) ، والتي تمثل التيار المار عبر وحدة المساحة من القطب السالب خلال عملية الترسيب الكهربائي [٢٦ ، ٣] .



شكل (١ - ٦) التوزيع الأولي والثانوي للتيار في المحلول

كما تتأثر كثافة التيار بالمسافة النسبية بين الأقطاب والنسبة بين ارتفاع القطبين عن بعضهما وكما في الشكل (١ - ٧) . بعض الأجزاء من القطب السالب التي تقع بمستوى منخفض عن القطب الموجب تستلم كثافة تيار أقل من غيرها كما في (a) من الشكل ، وفي (b) تستلم كثافة تيار أعلى من غيرها وتكون في مستوى أعلى عن القطب الموجب في المحلول [٢٤] .



شكل (١ - ٧) تأثير موقع الأقطاب داخل المحلول في كثافة التيار المستلمة

وعليه تعتمد عملية الترسيب الكهربائي التي تحصل كظاهرة كهروكيميائية في وسط التفاعل على معدل التيار المار بين الأنود والكاثود خلال الالكتروليت ، إذ يزداد معدل الترسيب بزيادة الجهد الكهربائي لتسببه في زيادة سرعة التفاعلات الكهروكيميائية الحاصلة في الخلية [٢٧ ، ٢٨] .

Temperature

٢-٥-١ درجة الحرارة

إنّ لدرجة الحرارة أهمية بالغة في السيطرة على عملية الترسيب الكهربائي من خلال تأثيراتها في محلول الترسيب نفسه ، إذ تسبب الزيادة في درجة الحرارة زيادة معدل الانتشار والحركة الأيونية ، وبالنتيجة زيادة في التوصيلية الكهربائية للمحلول . ومن ناحية أخرى فإن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة معدل التبخير في المحلول ومعدل التحلل المائي (Hydrolysis Rate) لمكوناته ومعدل تحلل الإضافات ، لذا يجب السيطرة على درجة الحرارة ضمن المدى المحدد والمناسب لعملية الترسيب الكهربائي [٢٤ ، ٢٩] .

تقطاب

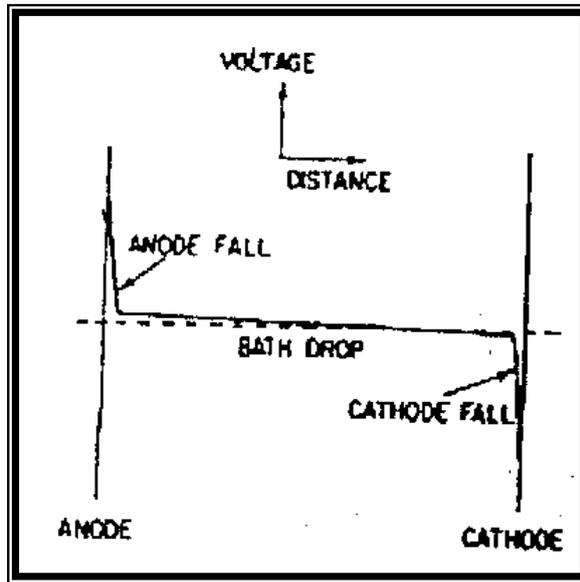
٣-٥-١ الأس

Polarization

تعرف الاستقطابية بأنها التغير في جهد القطب المغمور في المحلول الالكتروليتي، والذي ينتج عنها زيادة في جهد القطب الموجب ليصبح ذا قيمة أعلى ، وانخفاض في جهد القطب السالب ليصبح ذا قيمة اقل عن حالتيهما الأولى . يكون هذا الفرق مساوياً إلى الفرق بين الجهد المستقر في حالة عدم حدوث أي ترسيب كهربائي والجهد عند الترسيب [٣٠] .

عند غمر قطبين في محلول الكتروليتي تحدث التفاعلات عند القطب الموجب والقطب السالب بصورة متساوية فتلغى احدهما تأثير الأخرى ، ولأجل إتمام احد التفاعلين لا بد من إضافة جهد أعلى من جهد الخلية القياسي ، والفرق بينهما يدعى فرط الجهد

(Over Potential) ، ويعزى ذلك إلى تأثير الاستقطاب [١٣ ، ١٨] . والشكل (١ - ٨) يبين تأثير الاستقطاب [٣٠] .



شكل (١ - ٨) انحدار الجهد عند الأقطاب أثناء الترسيب

يرتبط الاستقطاب مع مقاومة المحلول لسريان التيار الكهربائي التي تتأثر بمكوناته وتركيزه وتوصيليته للتيار الكهربائي وتحريكه ، وكذلك درجة حرارة الترسيب . فضلاً عن ذلك ، يؤثر اختلاف مادتي القطبين والشكل الهندسي لهما فتزداد قيمة الاستقطاب ، لذا يختلف الجهد اللازم لإتمام عملية الترسيب الكهربائي عن الجهد القياسي ، وكما هو موضح في العلاقات الآتية :

$$\eta = V + E_{\text{cell}}^{\circ} \dots\dots\dots (٥ - ١)$$

$$\eta = E_{\text{cell}}^{\circ} + V_c + V_a + I.R_s \dots\dots\dots (٦ - ١)$$

حيث أن :

η : فرط الجهد (v) .

V : جهد الخلية (v) .

E°_{cell} : جهد الخلية القياسي (v) .

V_c ، V_a : الجهد المضاف لإلغاء تأثير الاستقطاب عند القطب الموجب
والسالب على التوالي (v) .

I : التيار الكهربائي (A) .

R_s : مقاومة المحلول الالكتروليتي (Ω) .

تنشأ مقاومة المحلول الالكتروليتي بتأثير طبيعة وتركيز الايونات الفلزية والمكونات الأخرى له]

[٢٤] .

Acidity (PH meter)

٤-٥-١ درجة الحمضية

تعدّ قيمة درجة الحمضية أحد الدلائل المهمة المرتبطة بالمحلول ، وتؤثر في الفلز أو المعدن المترسب من عدة جوانب . مثل تأثيرها في كفاءة الأقطاب وجهد تحرر غاز الهيدروجين وكذلك معدل تفكك الايونات المعقدة أو المائية في الحوض وقابلية امتزاز المواد المضافة إليه .

من الممكن ملاحظة الفرق في كفاءة التيار للعمليات المختلفة بين الأنود والكاثود من التغير في قيمة (PH) للمحلول ، إذ أن تحرر غاز الهيدروجين على الكاثود يجعل حوض الترسيب أكثر قاعدية وبالتالي تصبح كفاءة الكاثود أقل من الأنود ، إذ يستهلك جزء من التيار في تحرر غاز الهيدروجين على الكاثود [١٧ ، ٢٦] .

Concentration of Electrolyte

٥-٥-١ تركيز الاكتروليتي

تركيز المحلول الالكتروليتي عامل مهم في السيطرة على نوعية المعدن المترسب وجودته ، فالتراكيز العالية منه يمكن أن تقلل من احتمال تحرر غاز الهيدروجين ، وبوجود تراكيز عالية من الالكتروليتي فإن استعمال تيار عال يصبح وارداً وممكناً ، وبذلك يمكن إنجاز عملية الترسيب الكهربائي بسرعة [٣١] .

إنّ الايونات التي تختزل وترسب على السطح ستؤدي إلى انخفاض تركيز المحلول الذي يعوض بذوبان الانود في المحلول وبهذا يزداد معدل الترسيب الكهربائي بزيادة تركيز ايونات المحلول وهجرة الايونات بين قطبي الخلية خلال الالكتروليت مسبباً زيادة كفاءة التيار [٢٨ ، ٣٢] .

٦-٥-١ الخلط **Mixing**

يزداد معدل الترسيب الكهربائي وكفاءة تيار الخلية الالكتروليتية مع الخلط ، وذلك بسبب زيادة التعجيل في سرعة التفاعلات الكهروكيميائية [٣٢] .

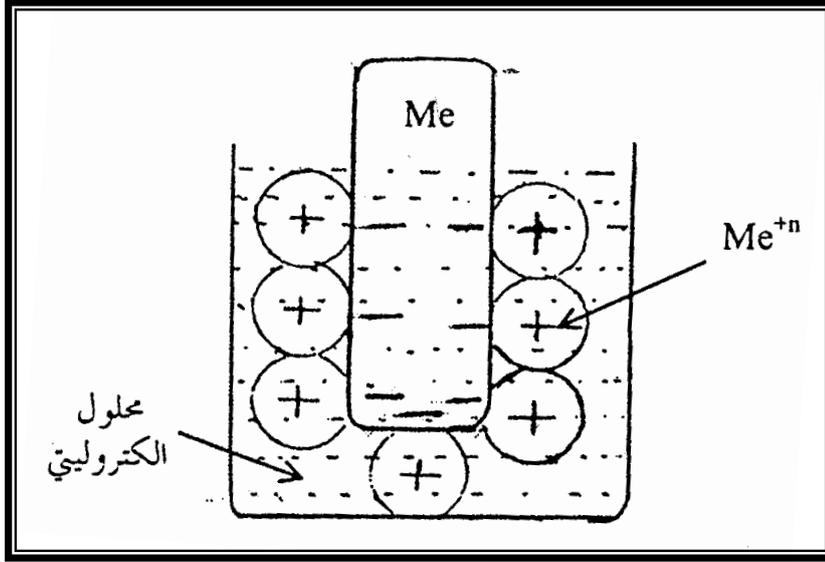
٧-٥-١ المسافة بين الأقطاب **Distance Between Electrodes**

إنّ التأثير الكلفاني يكون عالياً جداً في مناطق التماس بين المعدنين في وسط التفاعل ويقل هذا التأثير كلما ابتعدنا عن منطقة التماس ، يعود سبب ذلك إلى أنّ انتقال الالكترونات من الانود يحصل فقط من المنطقة القريبة من منطقة التماس ، إذ يتم استهلاكها عند منطقة الكاثود ، ذلك لأن لمثل هذا المسار مقاومة كهربائية منخفضة . وعليه يزداد معدل الترسيب الكهربائي كلما كانت المسافة بين الانود والكاثود قصيرة ، إذ تقل المقاومة وتزداد الموصلية وبالتالي تزداد كفاءة التيار [٢٧ ، ٢٨] .

٨-٥-١ جهد القطب القياسي **Standard Electrode Potential**

جهد القطب هو الطاقة المصاحبة لعملية أكسدة واختزال المعدن عند تحوله من حالته الذرية إلى حالته الأيونية ، أو هو الطاقة المصاحبة لتحوله من حالته الأيونية إلى حالته الذرية .

إنّ غمر أي معدن في محلول الكتروليتي سيولد تحفزاً للذرات الواقعة على سطح المعدن لأن تتأين وتتحوّل إلى ايونات موجبة تتجمع على سطح المعدن الخارجي ، بينما تتجمع الالكترونات على سطح المعدن من الداخل . تتكون طبقتان إحداهما موجبة متكونة من ايونات المعدن الموجبة على السطح الخارجي وبسبك طبقة أو عدة طبقات ، وأخرى سالبة على سطح المعدن من الداخل عبارة عن تجمع للالكترونات داخل سطح المعدن تسمى هذه الطبقات بالطبقة الكهربائية المزدوجة (Electrical Double Layer) [٧ ، ٢٤] . والشكل (١ - ٩) يوضح الطبقة الكهربائية المزدوجة [٣١] .



شكل (١ - ٩) الطبقة الكهربائية المزدوجة

إنّ الطاقة المصاحبة للتفاعلات الانودية والكاثودية تعرف بجهد القطب الانودي وجهد القطب الكاثودي على التوالي والفرق في قيمة الجهدين يسمى القوة الدافعة للكهربائية .

إنّ قيم هذه الجهود يمكن ترتيبها بشكل متسلسل في سلسلة تدعى سلسلة جهود الاتزان ، فالمعادن التي تقع أسفل الهيدروجين في السلسلة تعد كاثوداً ، بينما المعادن التي تقع في الأعلى تعد انوداً في السلسلة [٧ ، ٢٧] . والجدول (١ - ٢) يبين سلسلة جهود الاتزان في الحالة القياسية [١٩] .

جدول (١ - ٢) سلسلة جهود الاتزان عند درجة حرارة ٢٥ °C [١٩]

التفاعل	الجهود E° V	التفاعل	الجهود E° V
$Li \Leftrightarrow Li^{+} + e^{-}$	+٣.٠٥	$V \Leftrightarrow V^{+3} + 3e^{-}$	+٠.٨٧٦
$Rb \Leftrightarrow Rb^{+} + e^{-}$	+٢.٩٨٥	$Zn \Leftrightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$	+٠.٧٦٢
$K \Leftrightarrow K^{+} + e^{-}$	+٢.٩٢٥	$Cr \Leftrightarrow Cr^{+3} + 3e^{-}$	+٠.٧٤
$Cs \Leftrightarrow Cs^{+} + e^{-}$	+٢.٩٢٣	$Ga \Leftrightarrow Ga^{+3} + 3e^{-}$	+٠.٥٣
$Ra \Leftrightarrow Ra^{+2} + 2e^{-}$	+٢.٩٢٠	$Fe \Leftrightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$	+٠.٤٤٠
$Ba \Leftrightarrow Ba^{+2} + 2e^{-}$	+٢.٩٠٠	$Cd \Leftrightarrow Cd^{+2} + 2e^{-}$	+٠.٤٠٢
$Sr \Leftrightarrow Sr^{+2} + 2e^{-}$	+٢.٨٩٠	$In \Leftrightarrow In^{+3} + 3e^{-}$	+٠.٣٤٢
$Ca \Leftrightarrow Ca^{+2} + 2e^{-}$	+٢.٨٧٠	$Tl \Leftrightarrow Tl^{+} + e^{-}$	+٠.٣٣٦
$Na \Leftrightarrow Na^{+} + e^{-}$	+٢.٧١٤	$Mn \Leftrightarrow Mn^{+2} + 2e^{-}$	+٠.٢٨٣
$La \Leftrightarrow La^{+3} + 3e^{-}$	+٢.٥٢٠	$Co \Leftrightarrow Co^{+2} + 2e^{-}$	+٠.٢٧٧
$Mg \Leftrightarrow Mg^{+2} + 2e^{-}$	+٢.٣٧٠	$Ni \Leftrightarrow Ni^{+2} + 2e^{-}$	+٠.٢٥٠
$Am \Leftrightarrow Am^{+3} + 3e^{-}$	+٢.٣٢٠	$Mo \Leftrightarrow Mo^{+3} + 3e^{-}$	+٠.٢
$Pu \Leftrightarrow Pu^{+3} + 3e^{-}$	+٢.٠٧٠	$Ge \Leftrightarrow Ge^{+4} + 4e^{-}$	+٠.١٥
$Th \Leftrightarrow Th^{+4} + 4e^{-}$	+١.٩٠٠	$Sn \Leftrightarrow Sn^{+2} + 2e^{-}$	+٠.١٤٩
$Np \Leftrightarrow Np^{+3} + 3e^{-}$	+١.٨٦٠	$Pb \Leftrightarrow Pb^{+2} + 2e^{-}$	+٠.١٢٦
$Be \Leftrightarrow Be^{+2} + 2e^{-}$	+١.٨٥٠	$Fe \Leftrightarrow Fe^{+3} + 3e^{-}$	+٠.٠٣٤
$U \Leftrightarrow U^{+3} + 3e^{-}$	+١.٨٠٠	$D \Leftrightarrow D^{+} + e^{-}$	+٠.٠٠٣٤
$Hf \Leftrightarrow Hf^{+4} + 4e^{-}$	+١.٧٠٠	$H \Leftrightarrow H^{+} + e^{-}$	٠.٠٠
$Al \Leftrightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$	+١.٦٦٠	$Cu \Leftrightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$	-٠.٣٣٧
$Ti \Leftrightarrow Ti^{+} + e^{-}$	+١.٦٣٠	$Cu \Leftrightarrow Cu^{+} + e^{-}$	-٠.٥٢١
$Zr \Leftrightarrow Zr^{+4} + 4e^{-}$	+١.٥٣٠	$2Hg \Leftrightarrow Hg_2^{+} + e^{-}$	-٠.٧٨٩
$U \Leftrightarrow U^{+4} + 4e^{-}$	+١.٥٠٠	$Ag \Leftrightarrow Ag^{+} + e^{-}$	-٠.٧٩٩

$Np \leftrightarrow Np^{+4} + 4e^{-}$	+١.٣٥٤	$Rh \leftrightarrow Rh^{+3} + 3e^{-}$	-٠.٨
$Pu \leftrightarrow Pu^{+4} + 4e^{-}$	+١.٢٨٠	$Hg \leftrightarrow Hg^{+2} + 2e^{-}$	-٠.٨٥٤
$Ti \leftrightarrow Ti^{+3} + 3e^{-}$	+١.٢١٠	$Pd \leftrightarrow Pd^{+3} + 3e^{-}$	-٠.٩٨٧
$V \leftrightarrow V^{+2} + 2e^{-}$	+١.١٨٠	$V \leftrightarrow V^{+3} + 3e^{-}$	-١
$Mn \leftrightarrow Mn^{+2} + 2e^{-}$	+١.١٦٠	$Pt \leftrightarrow Pt^{+2} + 2e^{-}$	-١.١٩
$Nb \leftrightarrow Nb^{+2} + 2e^{-}$	+١.١٠٠	$Au \leftrightarrow Au^{+3} + 3e^{-}$	-١.٥
$Cr \leftrightarrow Cr^{+2} + 2e^{-}$	+٠.٩١٣	$Au \leftrightarrow Au^{+} + e^{-}$	-١.٦٨

إنّ القيمة المطلقة للحرارة المصاحبة لعملية التحويل أو الذوبان لا يمكن حسابها، وبالتالي لا يمكن إيجاد قيمة مطلقة لجهد القطب ، واعتمدت القيمة النسبية لجهد القطب على قطب قياسي مرجعي (Electrode Standard Reference) مثل قطب الهيدروجين الذي يمتلك جهد قياسي (٠) فولت عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ [٣٣ ، ١٩] .

إنّ عملية ترسيب الفلزات التي تقع أسفل الهيدروجين والتي لها جهد موجب للاختزال تتطلب جهداً اقل من التي تقع فوقه . ويوصف جهد القطب بدلالة معادلة نرنست (Nernst Equation) عندما يكون قطب الفلز في حالة توازن مع ايوناته [٣٣ ، ١٩] .

$$E = E^{\circ} + [RT/nF] \ln [a/a_m] \dots\dots\dots (\gamma - ١)$$

حيث أن :

E° : جهد القطب القياسي (v) .

R : ثابت الغازات العام ($R = ٨.٣١٤ J/mol.K$) .

T : درجة الحرارة المطلقة (K) .

n : عدد التكافؤ .

F : ثابت فارداي ($F = ٩٦٥٠٠ coul/eq$)

a : فعالية ايون الفلز (mol/l) .

a_m : فعالية الفلز (mol/l) .

E : جهد الخلية (v) .

٩-٥-١ محددات معدل الترسيب Limitation of Deposition Rate

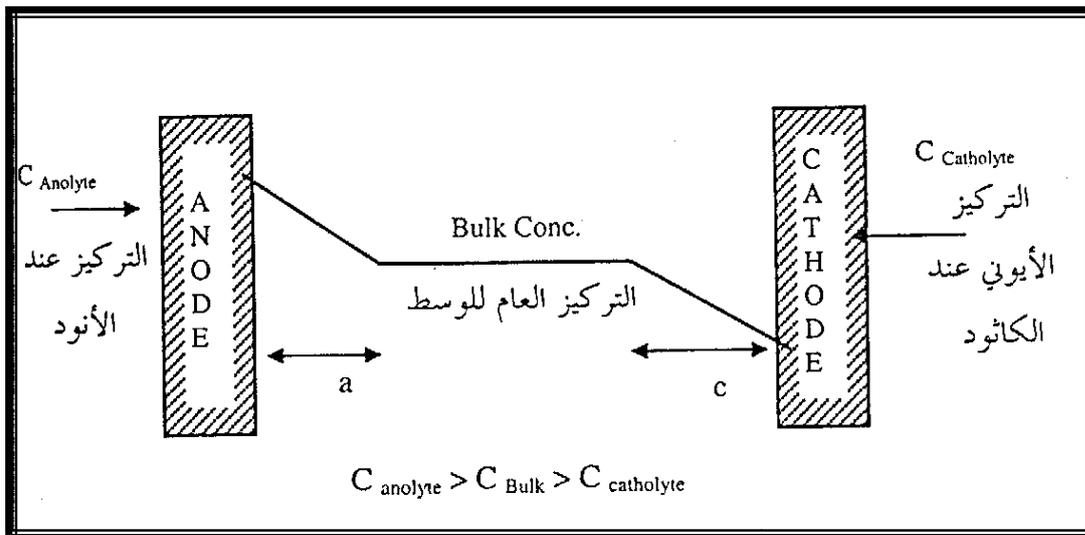
هناك العديد من العمليات التي تحصل عند الانود والكاثود والتي تحدد سرعة التآكل والترسيب ، فالعمليات التي تحدث عند الكاثود هي عكس العمليات التي تحصل عند الانود ، فعند وصول الايون سطح الكاثود بعد انتشاره في المحلول ، يكتسب الالكترونات من سطح الكاثود ويتحول إلى ذرة تترسب على الكاثود بعد أن تجد لها موقعاً مناسباً ضمن التركيب البلوري لسطح الكاثود . وبذلك فإن سرعة التآكل والترسيب تعتمد على :

١ . سرعة انتشار الايونات بين الانود والكاثود .

٢ . سرعة التأين عند الانود أو التعادل والاختزال عند الكاثود .

٣ . السرعة التي تعتمد على حالة الاتزان والاستقرار النهائي لذرة على سطح الكاثود أو المعتمدة على مرحلة تحرر الذرة من التركيب البلوري إلى ذرة حرة عند الانود [٣١] .

إن تركيز ايونات المحلول عند الانود هي دائماً عالية وفي تزايد مستمر ، بينما هناك عمليات اختزال وتحول للايونات إلى ذرات عند الكاثود وانخفاض مستمر في تركيز المحلول عند الكاثود إضافة إلى تركيز آخر ما بين هذين التركيزين على بعد مسافة من الانود والكاثود يعرف بالتركيز العام للمحلول [٢١ ، ٣١] . والشكل (١ - ١٠) يوضح انحدار التراكيز بين الانود والكاثود [٣١] .



شكل (١ - ١٠) انحدار التراكيز بين الأنود والكاثود

إن سرعة ذوبان المعدن عند الأنود تعتمد على سرعة انتقال الأيونات بين الأنود والكاثود أو سرعة انتشارها خلال المحيط ، لذلك تحسب سرعة التآكل أو الترسيب عندما تكون عمليات الانتشار هي المسيطرة على التفاعل باستخدام قوانين الانتشار [٣١] .

٦-١ محاليل الترسيب الكهربائي

لتجنب النقص السريع لأيونات المعدن في حوض الترسيب على سطح الكاثود تستعمل محاليل مركزة جدا ، وهذا يتطلب استعمال أملاح عالية الذوبان ، فنترات الفلز تمتاز بالذوبانية العالية ، لكنها تختزل في (٠.٧٧) ، وبالتالي يصعب استعمالها في معظم الأحواض ، إذن يجب اختيار أملاح تحوي جذر سالب لا يمكن اختزاله في مدى الفولتيات المستخدمة في المحاليل ، لأن الجذر السالب يؤثر على الفعالية الأيونية في حوض الترسيب [٢٤] .

كما أن أملاح البيركلورات تمتاز بذوبانية جيدة لكنها عالية وقابلة للانفجار ، أما الكربونات فتعمل على تعديل درجة الحموضة وتسهل من عملية السيطرة عليها ، وكذلك تقلل من استقطاب الأنود ، كما أن التركيز العالي يقلل من كثافة التيار .

إن استخدام الكلوريدات في حوض الترسيب له تأثيران رئيسان ، إذ تساعد في ذوبان الأنود ، ويزيد من معامل الانتشار ، ويعمل على زيادة قوة الرمي الأيوني نتيجة لزيادة كفاءة الكاثود وتوصيلية المحلول [١٧ ، ٣٤] .

أما الكبريتات فهي مادة رخيصة الثمن نسبياً ومتوفرة تجارياً ، ولها جذر سالب (SO_4^{2-}) ثابت لا يختزل على الكاثود ، ولا يتأكسد على الأنود ، وذات ذوبانية جيدة في الماء .

بصورة عامة ، فإن تأثير الجذر السالب في الأملاح يظهر من خلال سيطرته على ذوبان الملح ، وبالتالي تركيز وفعالية أيون الفلز في الأحواض ، وكذلك من خلال ارتباطه التناسقي مع أيون الفلز ، وتأثيره على عملية الترسيب ذاتها [١٧ ، ٢٤] . والجدول (١ - ٣) يبين المكونات والظروف التشغيلية لعملية الترسيب الكهربائي لبعض المعادن [٣٧] .

جدول (١ - ٣) المكونات والظروف التشغيلية لعملية الترسيب الكهربائي لبعض المعادن

Metal	Electrolyte composition	Temp.	Current density	Anode
-------	-------------------------	-------	-----------------	-------

		°C	(A/dm ²)	
Cu	Pyrophosphate ٣١٠g/L Cu pyrophos; ١٧g/L KOH ١ - ٣ g/L NH ₄ OH PH = ٨.٥	٤٥ - ٦٠	١ - ٧.٥	Cu
Zn	٢٠٠ - ٣٠٠ g/L ZnSO ₄ ١٠ - ٣٠ NH ₄ Cl PH ٣ - ٤ ١٠٠ g/L glucose	٢٥ - ٣٥	١ - ٣	Zn
Ni	٢٧٠ g/L NiSO ₄ ٤٠ g/L NiCl ₂ ٢٧ - ٣٣ g/L H ₃ BO ₃ PH ٤.٥	٥٥	١ - ٦	Ni
Co	Sulphate bath ٥٠٠ g/L CO ₂ SO ₄ ١٧ g/L NaCl ٤٥ g/L H ₃ BO ₃ PH ٣ - ٥	٢٥ - ٤٥	٣ - ١٠	Co
Cr	Concentrated ٤٥٠ g/L CrO ₃ ٤.٥ g/L H ₂ SO ₄	٥٠ - ٦٠	٨ - ١٢	Pb alloy

٧-١ الترسيب الكهربائي للنحاس

النحاس هو أحد الفلزات المهمة صناعياً ، ومن أكثر الفلزات التي يستخدمها الإنسان ، والنحاس فلز ذو لون مائل إلى الاحمرار لامع ويأتي بعد الذهب في لونه المميز . ويمتاز بقابليته العالية للتوصيل الكهربائي والحراري ولا يفوقه من العناصر في ذلك سوى الفضة ، كما وانه مقاوم جيد للأكسدة حتى في درجات الحرارة العالية ، وله مقاومة عالية لمعظم محاليل الأملاح ، والنحاس فلز لين قابل للطرق والسحب وتسهل درفلته إلى صفائح رقيقة وسحبه إلى أسلاك [٩ ، ١١] . والجدول (١ - ٤) يبين الخواص الفيزيائية للنحاس [١١] .

جدول (١ - ٤) الخواص الفيزيائية للنحاس

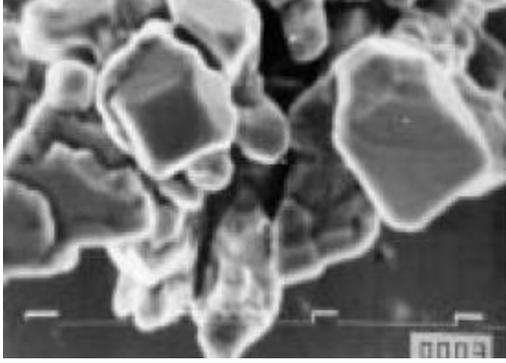
الخواص	القيمة
العدد الذري	٢٩
الوزن الذري	٦٣.٥٤ g/mol
درجة الانصهار	١٠٨٤.٩ °C
درجة الغليان	٢٥٩٥ °C
الكثافة عند درجة حرارة ٢٥ °C	٨.٩٣ g/cm ^٣
البنية البلورية	Body-central-cubic
جهد القطب القياسي	+ ٠. ٣٣٧ V

إنّ طريقة إنتاج مسحوق النحاس الالكتروليتية بالترسيب الكهربائي عادة تسمح بإنتاج مسحوق عالي النقاوة وبمواصفات تجعله الأكثر ملائمة لعمليات ميتالورجيا المساحيق . إنّ اختلاف شكل دقائق النحاس أدى إلى حدوث فرق في الكثافات الظاهرية لمسحوق النحاس الحاصلة تحت مختلف الظروف . ويعد الشكل الشجري هو الأكثر بينة لدقائق مسحوق النحاس ، مما يجعل الكثافة الظاهرية صغيرة لمسحوق النحاس [٦] . والشكل (١ - ١٢) يمثل الترسيب الكهربائي للنحاس [٤] .

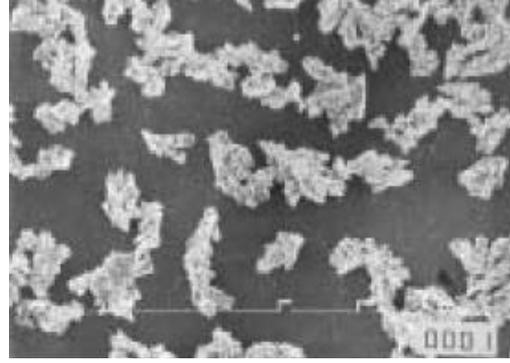


شكل (١ - ١٢) الترسيب الكهربائي للنحاس

إنّ تكوين دقائق مسحوق نحاس ذات شكل شجري يتعزز بواسطة تقليل تركيز ايونات الترسيب ، تقليل درجة الحرارة ، تقليل معدل دوران المحلول ، يتبين من هذا إن شكل الدقائق ممكن أن تتنوع وتتغير بالترسيب الكهربائي اعتمادا على الظروف التشغيلية ، وكلما زادت الكثافة الظاهرية ابتعد شكل دقائق مسحوق النحاس الشجري إلى شكل أكثر نظامي وهندسي [٣٥] . والشكل (١ - ١٣) يوضح شكل دقائق النحاس الشجرية والنظامية [٣٥] .



b- مسحوق نظامي



a- مسحوق شجري

شكل (١ - ١٣) أشكال دقائق مسحوق النحاس

عند ترسيب النحاس كهربائياً ، يحدث في الخلية الالكتروليتيية عدد من التفاعلات التي تحصل على سطح الانود ، وهي تفاعلات أكسدة ، إذ تتحول فيها ذرات المعدن إلى ايونات موجبة تتحرر إلى المحيط ، والالكترونات تنتقل خلال جسم موصل إلى الكاثود حيث تحصل تفاعلات الاختزال على سطحه ، وتحرر الايونات على شكل غازات أو تترسب على سطح الكاثود بشكل معدن [٢٧ ، ٣١ ، ٣٦] .

تعدّ كبريتات النحاس في المحلول الالكتروليتي المصدر الرئيسي لأيونات النحاس التي تترسب على سطح الكاثود ، إذ أنها سهلة الذوبان في الماء والمكون الأساسي لحوض الترسيب ، أما حامض الكبريتيك فيعمل على زيادة الموصلية الكهربائية للمحلول ، كما إن التغيير في تركيز حامض الكبريتيك له تأثير اكبر من تأثير التغيير في تركيز كبريتات النحاس على موصلية المحلول [١٧] .

عند تسليط جهد كهربائي (الفولتية) لترسيب مسحوق النحاس يحدث في الخلية الالكتروليتيية عدد من التفاعلات الكهروكيميائية ، وكما يلي [٣٧] :

فعند إذابة كبريتات النحاس في الماء سوف تتحلل إلى ايوناتها :



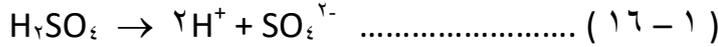
يدوب قطب النحاس الموجب تدريجياً مكوناً أيونات النحاس من خلال التفاعل :



ويتحلل الماء أيضاً :



كذلك يتحلل حامض الكبريتيك :



أيونات النحاس الموجبة (Cu^{2+}) في المحلول تتحرك باتجاه الكاثود وتتحد مع الالكترونات عند سطح الكاثود لترسيب مسحوق النحاس :



اختزال ايونات الهيدروجين عند قطب الكاثود :



أما عند القطب الموجب فستتجه نحوه كل من ايونات الهيدروكسيد (OH^-) ، وجذر الكبريتات (SO_4^{2-}) الموجودة في المحلول .

يرافق معدن النحاس المستخدم كقطب كهربائي في الخلية الالكتروليتية عدد من المكونات والعناصر والتي تعتبر كشوائب ضارة يجب عزلها والتخلص منها لتأثيرها السلبي على كفاءة العملية الكهروكيميائية هذا من جهة ومن جهة أخرى يتم استخلاص بعض الشوائب (العناصر) واسترجاعها كعناصر ذات قيمة اقتصادية للاستفادة منها في العمليات الصناعية [٨] .

يعتمد سلوك الشوائب في معدن الانود على قيمة جهد الكهربي في سلسلة الجهود الكهروكيميائية ، فيما إذا كانت أعلى أو أدنى من الجهد الكهربائي للمعدن المراد ترسيبه وتنقيته الكتروليتيا . فالشوائب الفلزية التي تكون أعلى في تسلسلها تذوب عند الانود وتتحول إلى ايونات مشحونة في الالكتروليت مثل الانتيمون والزرنيخ والبيزموت بينما تلك التي تكون أدنى في تسلسلها لا تذوب بل تترسب في قعر الخلية لتشكل خثرة الانود (Anode Mud) مثل الذهب والفضة ، وتأتي القيمة الأساسية لخثرة الالكتروليت كونها تحتوي على هذه العناصر الثمينة .

إنّ الشوائب من النوع الأول ممكن أن تترسب على الكاثود وتؤثر في عملية التنقية وفي الكفاءة خصوصا إذا كانت بنسبة عالية ، أما الشوائب من النوع الآخر فيتم استرجاعها للاستفادة منها اقتصادياً [٣٢ ، ٨] .

٨-١ الترسيب الكهربائي للخارصين

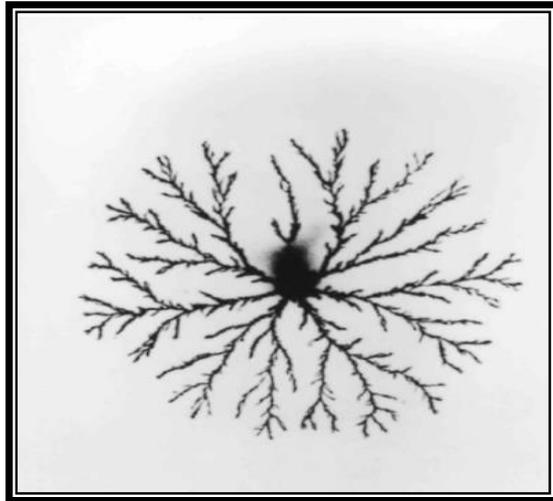
الخارصين فلز أبيض اللون ، مائل للزرقة ، براق ذو سالبية كهربائية أكثر من الحديد ، مقاومته للتآكل جيدة خاصة في مجال الصناعة ، ويميل الخارصين لتكوين سبائك مع عدة معادن ، وهذا أحد أهم استخداماته لمقاومته للتآكل والمنظر الجميل . كذلك إمكانية ترسيبه كهربائياً . يذوب الخارصين في الحوامض والقواعد المخففة لذلك لا يمكن استخدامه لطلاء حاويات الأغذية [٢٤ ، ٣٤] . والجدول (١ - ٥) يبين الخصائص الفيزيائية للخارصين [١١ ، ١٣] .

جدول (١ - ٥) الخواص الفيزيائية للخارصين

الخواص	القيمة
العدد الذري	٣٠
الوزن الذري	٦٥.٣٨ g/mol
درجة الانصهار	٤٢٠ °C
درجة الغليان	٩٠٧ °C
الكثافة عند درجة حرارة ٢٥ °C	٧.١٣٣ g/cm ^٣
البنية البلورية	Hexagonal-closed-Packed
جهد القطب القياسي	- ٠.٧٦٣ V

إنّ عملية الترسيب الكهربائي للخارصين من محاليلها المائية تحتاج إلى طاقة كهربائية لترسيب ايوناتها أقل من الطاقة الكهربائية اللازمة لتحرير ايونات الهيدروجين ، لذا لا يتحرر الهيدروجين عند القيمة الحرارية الديناميكية ، وبعبارة أخرى هناك فوق جهد الهيدروجين (Hydrogen Over Voltage) عالي هو الذي يسبب عدم تحرر الهيدروجين عند القطب السالب ، وعلى الرغم من وجود الخارصين أعلى الهيدروجين في سلسلة جهود الاتزان الكهروكيميائية كما في الجدول (٢-١) إلا أنه يمكن ترسيبه على سطوح أقطاب اعتيادية قبل الهيدروجين [٢٤ ، ٨] .

إنّ إنتاج الخارصين بطريقة الترسيب الكهربائي أصبح لها مكان أكثر شيوعاً في إنتاج الخارصين وبنقاوة عالية تصل إلى (٩٩.٩%) . وبسبب الجهد الكهربائي المسلط بين الأقطاب يتكون نمو كهروكيميائي ينتج عنه راسب شجري الشكل بواسطة اختزال ايونات المعدن اعتماداً على الظروف التشغيلية [٢١ ، ١٠] . والشكل (١ - ١٤) يبين الترسيب الكهربائي للخارصين [٣٨] .



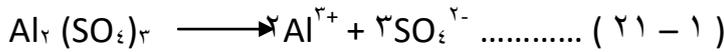
شكل (١ - ١٤) الترسيب الكهربائي للخارصين

يستخدم في الخلية الالكتروليزية الخاصة بترسيب الخارصين عادة كبريتات الخارصين وعند ترسيب الخارصين كهربائياً ، تحدث في الخلية الالكتروليزية عدد من التفاعلات الكهروكيميائية ، إذ تمتاز كبريتات الخارصين بأنها المصدر الرئيس لأيونات الخارصين التي تترسب على سطح الكاثود ، أما كبريتات الألمنيوم فهي مادة سهلة الذوبان وموصلة جيدة للكهربائية ، إضافة إلى أنها تسيطر على قيمة (PH) ، إذ تعمل كمنظم (Buffer) لدرجة حموضة المحلول . فعند القطب السالب تتجه كل من ايونات الخارصين $[Zn^{2+}]$ وايون الهيدروجين $[H^+]$ ، وان معظم الهيدروجين يتحرر بشكل غاز على القطب السالب ، لذا لا يحد تحرر غاز الهيدروجين في عملية الترسيب الكهربائي [١٧ ، ٢٤] . وبتأثير الجهد المطبق بين القطبين عند ربط الخلية كهربائياً ، ستبدأ هجرة الايونات الموجودة في المحلول وتنجذب إلى القطب المعاكس لها بالشحنة [٣٧] .

عند إذابة كبريتات الخارصين في المحلول يحدث التحليل الآتي :



وكذلك بالنسبة لكبريتات الألمنيوم :



وبنفس الوقت يتحلل الماء كما مشار إليه في المعادلة (١٥ - ١) .

يذوب قطب الخارصين الموجب كهروكيميائياً من خلال التفاعل :



تتحد الالكترونات المطروحة مع ايونات الخارصين عند سطح الكاثود لإنتاج مسحوق الخارصين الذي يترسب على سطح الكاثود وحسب التفاعل :



يتحرر غاز الهيدروجين بشكل غاز عند القطب السالب كتفاعل ثانوي منافس لترسب الخارصين كما مشار إليه في المعادلة (١٩ - ١) .

أما عند القطب الموجب فستتجه نحوه كل من ايونات الهيدروكسيد (OH⁻) ، وجذر الكبريتات (SO₄²⁻) الموجودة في المحلول .

إنّ وجود الشوائب مثل النحاس والكوبالت والحديد والزرنيخ والانتيمون في الالكتروليت ، حتى ولو كانت بنسبة ضئيلة تؤدي إلى إضعاف كفاءة التيار في عملية التحليل الكهربائي . فعند وجود بعض الايونات مثل ايونات الانتيمون والكوبالت ، تتكون رواسب غير كثيفة وغير منتظمة على الكاثود [٣٩]

إنّ الشوائب المترسبة على الكاثود مع الخارصين مثل النحاس والنيكل والكوبالت تكوّن على السطح مناطق يكون فيها تجاوز الفولتية للهيدروجين واطئة ، ونتيجة لذلك يتصاعد الهيدروجين في أماكن ترسيب هذه الشوائب بدرجة أساسية ، بينما يقل ترسيب الخارصين ، وبذلك تقل كفاءة التيار للخارصين . وتتكون حول أماكن ترسب الشوائب على الكاثود ثقوب وفجوات ، الأمر الذي يؤدي إلى خفض كثافة التيار وبالتالي كفاءته .

ويؤدي وجود شوائب الحديد إلى خفض كفاءة التيار ، إذ يختزل أكسيد الحديد إلى أكسيد الحديدوز على الكاثود ، أما على الانود فيحدث العكس . إنّ تكرار هذه العملية يتطلب كمية إضافية من التيار .

أما وجود شوائب الكاديوم والرصاص فليس له تأثير ملحوظ على كفاءة التيار ، ولكن هذين الفلزين يلوثان الراسب على الكاثود أحياناً [٣٩] .

٩-١ عمليات غسل المسحوق وتجفيفه

Washing and Drying Processes of Powders

تعدّ عمليات غسل وتجفيف المساحيق من العمليات الهامة في تكنولوجيا الترسيب الكهربائي ، إذ لا تحدث أكسدة للمسحوق المترسب أثناء تكونه في الالكتروليت الحامضي ، في حين تتكون الاكاسيد على الأغلب في أثناء عملية الغسل والتجفيف ، وهكذا فإن نقاوة المسحوق المنتج تتأثر بطريقة إجراء هذه العمليات [٣٢] .

توصي الأبحاث أن يغسل المسحوق المترسب بالماء لفصله عن الالكتروليت ومن ثم يعامل المسحوق المبلل بمحلول مخفف من كاربونات الصوديوم (Na_2CO_3) وبنسبة (٠.٠٥%) لإزالة آثار الحامض ، ويغسل الفائض من الكاربونات بالماء لعدة مرات ، ومن ثم يغسل المسحوق في النهاية بمحلول (٦ g/l) تترتبات الصوديوم الذي يعمل على منع الأكسدة أثناء التجفيف . يحدث التجفيف عند درجة حرارة (80°C) ، ثم يخزن المسحوق في جو جاف [٣٢] .

توصي الأبحاث بغسل المسحوق المبلل عدة مرات بكمية كبيرة من ماء معدني لكي يكون المسحوق المبلل خالٍ من آثار الحامض ، بعد ذلك يرفع المسحوق سريعاً لمنع الأكسدة أثناء التجفيف ، إن من الضروري حدوث الغسل حالاً ، وذلك لتجنب أكسدة المسحوق ، ولمنع الأكسدة يستخدم حامض البنزويك (Benzoic acid) ، إذ يضاف بنسبة (٠.١%) إلى الماء لغسل المسحوق وذلك لحمايته من الأكسدة اللاحقة ، هذه المادة تزال بالغسل الإضافي . المسحوق بعد ذلك يجفف في أفران في جو مسيطر عليه بواسطة الننتروجين في درجة حرارة $(110 - 120)^\circ\text{C}$ [٦] .

يفصل بعض الباحثين المسحوق عن المحلول ، عن طريق تحويل السائل من إناء إلى آخر بعملية السيفون ، ومن ثم يغسل المسحوق بمقدار صغير من الماء ، ويعاد استخدام هذا الماء لتحضير الالكتروليت ، ومن ثم يغسل المسحوق فيما بعد مرتين بالماء ثم يجفف في جو مُفَرَّغ . إنَّ الغسل بمحلول قاعدي يعادل آثار الحامض ، وينتج عنه مسحوق ذو محتوى اوكسيد واطئ ، يؤدي الغسل بمحلول قاعدي إلى تخفيض المحتوى النهائي للأوكسيد في المسحوق يصل إلى (٠.٢%) ، ويمتلك المسحوق الذي لم يغسل بكاربونات الصوديوم محتوى من الأوكسيد مقداره (١٢%) [٣٢] .

الفصل الثاني

الدراسات السابقة

Literature Review

٢-١ المقدمة

لال

هذا الفصل سيتم التطرق إلى بحوث ودراسات العديد من الباحثين في مجال عملية الترسيب الكهربائي ذات العلاقة بمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين المنتجين من المحاليل المائية ، إذ قام الباحثون بوضع عدة تحاليل توضح طرق زيادة كفاءة عملية الترسيب الكهربائي .

٢-٢ الترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس

Electrodeposition of Copper Powder

(١٩٨٧) درس (Smirnov, Liederman) تأثير إضافة عدة أنواع من المواد العضوية وبتراكيز مختلفة إلى الخلية الالكتروليتيّة وبيان تأثيرها على ترسيب مسحوق النحاس . بينت الدراسة إن عدد من هذه المواد (المواد العضوية) تمنع ترسيب أملاح المعدن التي تؤثر كثيراً على ترسيب مسحوق النحاس ، وتساهم في تكوين دقائق ناعمة من المسحوق المترسب . وباستخدام مقادير محسوبة من هذه المواد ، يجعل بالإمكان السيطرة على عمليات ترسيب مسحوق النحاس [٤٠] .

• عام (١٩٨٩) بحث (Fill, Khimchenko) إنتاج مساحيق المعادن فائقة النعومة بواسطة الترسيب الكهربائي على قطب كاثود مصنوع من الكرافيت ، ومن هذه المساحيق مسحوق النحاس فائق النعومة ، وبين بأنه لكون المساحيق فائقة النعومة تكون ذات دقائق ناعمة جداً ، فإن الخواص الفيزيوكيماوية والظروف التشغيلية تختلف عن المساحيق ذات الدقائق الكبيرة ، وبسبب شكل الدقائق الشجيري المتفرع يكون من الممكن ضغطها في درجة حرارة الغرفة [٤١] .

• عام (١٩٩١) بحث (Garmanov) وآخرون ، خشونة مسحوق النحاس المتكون من عملية الترسيب الكهربائي باستخدام وسط قاعدي ($PH = ١٣$) ، وتكوّن طبقة من الاوكسيد على قطب النحاس ، وتأثير محلول هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$) . هذا وإن النتائج المستحصلة تختلف في حالة استخدام محاليل من (KOH) ، ($LiOH$) [٤٢] .

• عام (٢٠٠١) بحث كل من (Pavlovic) وآخرون ، تأثير شكل الدقائق على الكثافة الظاهرية لمسحوق النحاس الالكتروليتي في أحواض تحتوي على حامض الكبريتيك وكبريتات النحاس ، وأوضحوا ضرورة السيطرة على المتغيرات مثل درجة الحرارة ، محتوى الالكتروليت ، معدل دوران الالكتروليت ، كثافة التيار ، لما لها من تأثير قوي على الكثافة الظاهرية ، كما بينوا أن اختلاف شكل الدقائق أدى إلى الاختلاف في الكثافات الظاهرية اعتماداً على ظروف الترسيب الكهربائي ، وإن شكل الدقائق الأكثر شجيرية هي التي تمتلك كثافة ظاهرية صغيرة [٦] .

• عام (٢٠٠١) درس (Rajeswari) وآخرون ، تأثير المواد المضافة إلى الالكتروليت لترسيب مسحوق النحاس ، وإنها تلعب دور عظيم لتكوين راسب أملس ناعم ولتّامع ، كما درسوا عمليات الترسيب والذوبان للنحاس بواسطة انتشار ايونات النحاس من المحلول إلى سطح القطب ، وأساس الحركة في عملية الترسيب الكهربائي للنحاس بوجود وغياب المواد المضافة ، وقد استخدموا مـ

(Thiourea) في أحواض كبريتات النحاس كمادة ملمعة في ترسيب مسحوق النحاس ، وإضافة مادة (Polyethylene Glycol) في التأثير على جهد الترسيب ، وأوضحوا إن تركيز المادة المضافة يجب أن لا يتجاوز القيمة المحددة [٤٣] .

• عام (٢٠٠٢) درس (Mattias Schroter) وآخرون ، عملية الترسيب الكهربائي للنحاس من محاليل مائية ، والتي تبين بشكل واسع شكل النمو الذي يتضمن الشكل الشجيري ، إذ تم إضافة كمية من مادة كبريتات النحاس وبكثافة تيار $٣٥mA/cm^2$ ، وفولتية مسلطة بحدود V (١٩ - ١٢) ، لينتشر راسب النحاس المتغير من المتفرع الكثيف الأحمر إلى راسب ناعم ، كما بيّن الباحثون إن إضافة مادة كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) تعمل على زيادة الموصلية الكهربائية للالكتروليت [٤٤] .

٢-٣ الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين

- عام (١٩٨٦) درس الباحث (Pierre W. Taubenblat) إنتاج مسحوق الخارصين بالترسيب الكهربائي باستخدام الكتروليت يحتوي على (Sodium Hydroxide) ، (Sodium Zincate) بحجم حبيبي مناسب ، كثافة التيار له حوالي 1076 A/m^2 ، والمسحوق المترسب يكون لين غير ثابت على قطب الكاثود ذات التصاقية قليلة إسفنجي يمكن بسهولة إزالته بالقشط بفرشاة من سطح قطب الكاثود [١] .
- عام (١٩٩٠) درس الباحث (Cruz M. Sanchez) وآخرون ، تأثير إضافة (Tetrabutylammonium Chloride [TBACL]) إلى محلول الكتروليتي يحتوي (ZnCl_2) ، (NaCl) ، إذ يزداد فوق الجهد (Over Potential) لترسيب الخارصين بزيادة تركيز (TBACL) . وجد الباحثون إن (TBACL) لها تأثير كبير على ترسيب مسحوق خارصين أمـلس نـعام نقـسي فـسي وسـط (Chloride) ، وبكثافة تيار (323 A/m^2) [٤٥] .
- عام (١٩٩٢) درس الباحث (Mao Z.) وآخرون ، تأثير أكسيد الرصاص (PbO) على ذوبان وترسب الخارصين في محلول (Zincate) ، فيه الالكتروليت يحتوي على (KOH) ومسحوق (ZnO) ، وبين الباحثون إن فوق الجهد لترسب الخارصين يزداد بسبب وجود (PbO) في الالكتروليت . وبينت النتائج تكوّن رواسب كثيفة وتوزيع تيار أكثر نظامي وتقليل النمو الشجري لمسحوق الخارصين ، كما درسوا السلوك الكهروكيميائي في ترسب الخارصين في حالة وجود وغياب (PbO) [٤٦] .
- في عام (٢٠٠٣) درس الباحث (Kazuhiro Fukami) وآخرون ، إمكانية إنتاج مسحوق الخارصين الكتروليتياً من إذابة مسحوق أكسيد الخارصين (ZnO) في هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ، وبتقنية جديدة لراسب الخارصين باستخدام الجهد المتذبذب ليعطي رواسب وأشكال متميزة مثل الشجرية . تتضمن هذه التقنية نمو الخارصين التحفزي وحدث تحرر الهيدروجين مع الجهد المتذبذب ، إذ يحدث تغير بالشكل وراسب مسحوق الخارصين أثناء الدورة الواحدة خلال مراحل التذبذب . الراسب يحتوي على تجمعات شجرية (Dendritic) على شكل وريقات رقيقة صغيرة جداً ، تقترب هذه التجمعات مع بعضها وتصبح وريقات مسحوق الخارصين سمكة على سطح القطب ، هذه التقنية تلعب دوراً مهماً في تزامن التذبذب مع نمو الشجيرات المتنوعة على سطح القطب [٤٧] .
- في عام (٢٠٠٣) درس الباحث (Ailling Fan) وآخرون ، عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين في خلية كهروكيميائية ، الالكتروليت يحتوي على كبريتات الخارصين ، كبريتات الصوديوم ($\text{PH} = 2$) ، كثافة التيار (6 KA/m^2) باستخدام خلاط مغناطيسي ، وتمت الدراسة باستخدام أزمان مختلفة لعملية الترسيب الكهربائي ، وتم الحصول على مسحوق خارصين على شكل صفيحات رقيقة طبقية (Layers) مع زيادة زمن الترسيب [٤٨] .

٢-٤ ملخص البحوث السابقة

يلاحظ من البحوث والدراسات السابقة ، اهتمام الباحثين والعاملين في حقل الترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين بالتركيز على إضافة المواد العضوية وغيرها من المواد وبيان

تأثيرها على جهد ترسيب المساحيق بوجود هذه المواد أو غيابها وتشكيل رواسب شجيربية الشكل ، كما ركزت البحوث على تأثير هذه المواد في تكوين دقائق مسحوق بحجم حبيبي ناعم وكذلك العلاقة بين هذه المواد وعملية الترسيب الكهربائي للمساحيق .

٢-٥ هدف البحث الحالي

يهدف البحث الحالي إلى دراسة الظروف التشغيلية المؤثرة في عملية الترسيب لمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين المنتج باستخدام منظومة الترسيب الكهربائي متمثلة بتأثير المسافة بين الأقطاب ، تأثير الجهد الكهربائي المسلط على عملية الترسيب ، بثبات درجة الحرارة وتركيز كبريتات النحاس وكبريتات الخارصين كذلك تأثير التغير في تركيز حامض الكبريتيك في ترسيب مسحوق النحاس وتأثير التغير في تركيز كبريتات الألمنيوم في ترسيب مسحوق الخارصين ، بهدف الربط بين المتغيرات المستخدمة في عملية الترسيب الكهربائي وإنتاج مسحوق يُعدّ أكثر ملائمة للتطبيقات الهندسية .

الفصل الثالث

الجزء العملي

Experimental Part

١-٣ المقدمة

تضم

ن الجزء العملي محورين ، الأول يتعلق بالكيفية التي يتم فيها تهيئة وتشغيل الخلية الالكتروليئية ، تراكيب وتراكيز المواد الكيمياوية المستعملة والأجهزة والمعدات المستخدمة وطريقة العمل المعتمدة في الدراسة بهدف إنتاج مسحوق من النحاس وآخر للخارصين ، أما الثاني فيتعلق بالفحوصات الفيزياوية لمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين المنتج من المحاليل الالكتروليئية .

٢-٣ المواد المستخدمة

استخدمت في هذه الدراسة المواد الآتية :

- ١ . أقطاب مصنوعة من النحاس لاستخدامها كأنود وكاثود في الخلية الالكتروليزية لتحضير مسحوق النحاس .
- ٢ . كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ، وتستخدم في تحضير المحلول الالكتروليتي للنحاس والمجهز من (BDH chemicals / England).
- ٣ . حامض الكبريتيك (H_2SO_4) ، ويستخدم في تهيئة وتحضير المحلول الالكتروليتي للنحاس .
- ٤ . ماء مقطر .
- ٥ . أقطاب مصنوعة من الخارصين لاستخدامها كأنود وكاثود في الخلية الالكتروليزية لتحضير مسحوق الخارصين .
- ٦ . كبريتات الخارصين المائية ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ، ويستخدم في تحضير المحلول الالكتروليتي للخارصين والمجهز من (BDH chemicals / England) .
- ٧ . كبريتات الألمنيوم المائية ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ، وتستخدم في تحضير المحلول الالكتروليتي للخارصين والمجهز من (Seelze - Hannover/Germany) .
- ٨ . كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) ، ويتم استخدامها في عمليات غسل المسحوق والمجهز من (BDH chemicals / England) .
- ٩ . تترات الصوديوم ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ، ويتم استخدامها في عمليات غسل المسحوق والمجهز من (Rieder- de Haen . AG) .
- ١٠ . ورق الترشيح ، ويستخدم لترشيح المسحوق بعد إنتاجه والمجهز من (MARKe SELECTA, ١٥٠mm /Germany) .

٣-٣ الأجهزة والمعدات المستخدمة

تم استخدام الأجهزة والمعدات أدناه في الدراسة للوصول إلى النتائج المطلوبة :

- ١ . حوض الترسيب الكهربائي نوع (Isolated Organ Bath) إنكليزي الصنع ، يحتوي على مقياس درجات الحرارة وخلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer).
- ٢ . مجهر قدرة (Power Supply) نوع (Parmar) إنكليزي الصنع ، أقصى قيمة للتيار (٥A) وللجهد (٥٠٧) .
- ٣ . ميزان حساس (Sartorius) ألماني الصنع وبدقة (± 0.0001) .
- ٤ . فرن تجفيف كهربائي نوع (PROD IT S.a.S, ٥٩ - ١٠٠٢٦ Santena Torino Italy) الحد الأعلى لدرجة الحرارة يصل إلى 250°C .
- ٥ . مجهر ضوئي نوع (Altay Biolab-١٠٠٧) .
- ٦ . جهاز مطياف الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometry) نوع (Flame emission, AA-٦٧٠ Spectrophotometry) ، والمجهر من شركة (Shimad) (Z٤) .
- ٧ . وعاء لقياس الكثافة الظاهرية بحجم معلوم (قياسي) .
- ٨ . أنابيب ودوارق زجاجية مدرجة .
- ٩ . حاوية زجاجية (Desiccater) .
- ١٠ . جهاز (PH meter) لقياس الأس الهيدروجيني للمحلول نوع (Philips/PW ٩٤٢١ PH meter) .
- ١١ . كاميرا رقمية لتصوير عمليّة الترسيب الكهربائي نوع (Mercury Cyber PIX S-٥٥٠٧, China) .
- ١٢ . محرار زئبقي لقياس درجة الحرارة ($^{\circ}\text{C}$) .

٤-٣؛ فحوصات المواد الأولية Tests of

قبل المباشرة بعمليات تهيئة وتشغيل الخلية الالكتروليتيية ، تم تحليل نماذج من القطبين النحاسية وأقطاب الخارصين المستخدمة في البحث ، في شركة ابن سينا العامة باستخدام جهاز الامتصاص الذري ، وقد بينت النتائج إن نقاوة قطب النحاس بلغت (٩٩%) ، أما قطب الخارصين ، فقد تم تحليله في شركة المسح الجيولوجي باستخدام (Volumetric Method) ، وقد بلغت نقاوة القطب (٩٧.٤%) .

أما التحليل الكيميائي للمواد الأخرى المستخدمة في البحث ، فمبينة في الجدول (١ - ٣) .

جدول (١ - ٣) نتائج التحليل الكيميائي للمواد المستخدمة في البحث الحالي

كبريتات النحاس	حامض الكبريتيك	كبريتات الخارصين	كبريتات الألمنيوم	كاربونات الصوديوم	ترترات الصوديوم
٩٨.٥ %	٩٧ %	٩٩ %	٩٩.٥ %	٩٥.١٣ %	٩٩.٥ %

٥-٣ الخلية الالكتروليتيية Electrolytic

لتهيئة الخلية الالكتروليتيية وتشغيلها ، استخدم حوض من البلاستيك المضغوط إنكليزي الصنع نوع (Isolated Organ Bath) على شكل متوازي المستطيلات بإبعاد ($29 \times 21.5 \times 18.5 \text{ cm}^3$) .

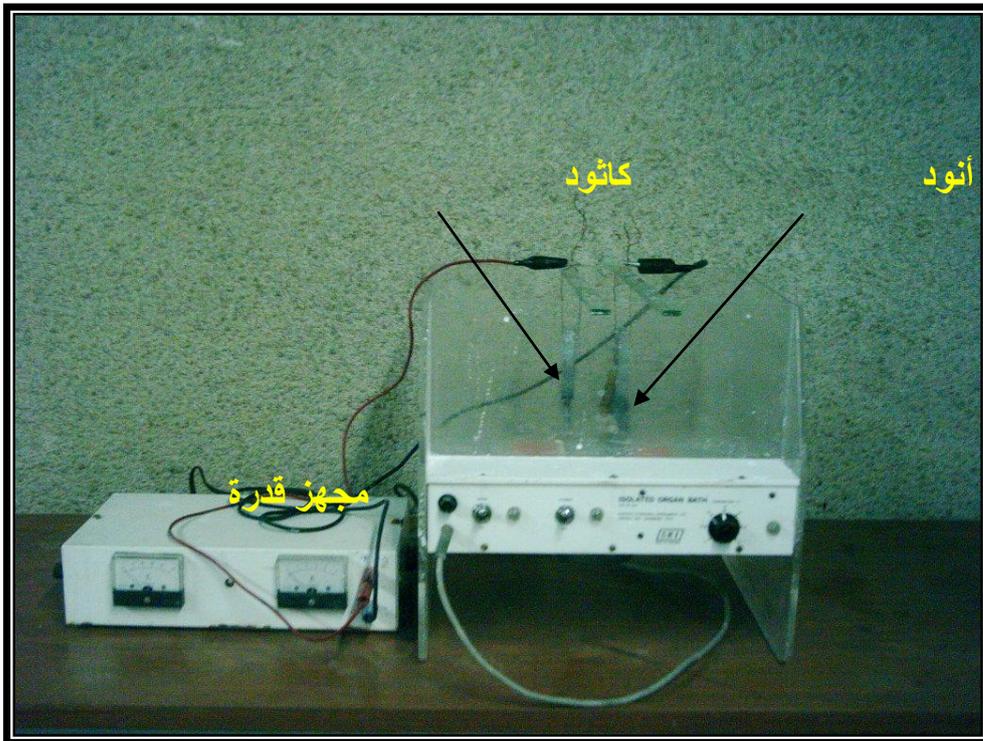
كما تم تهيئة أقطاب من النحاس لاستخدامها في العمل لترسيب مسحوق النحاس والتي تعمل أنود وكاثود في الخلية ، وكذلك أقطاب من الخارصين لاستخدامها في ترسيب مسحوق الخارصين . وقد تم تقطيع القطبين بأبعاد متساوية بطول (١٠ cm) ، وعرض (٤ cm) ، وبسمك (٠.٩ cm) .

زودت الخلية الالكتروليزية بعارضة من الزجاج لتثبيت القطبين ، حيث تم ثقب القطبين واستخدام أسلاك نحاسية لتعليقها بشكل شاقولي وغمرها داخل الحوض البلاستيكي ، وضمان حرية تحريك موقع كل قطب داخل الخلية ، وللتحكم بالمسافة فيما بينهما . تركت مسافات بين القطبين وجوانب الخلية ، وكذلك بين القطبين وقاع الخلية لضمان مرور ودوران الالكترونوليت وانسيابه بشكل سهل ودون عائق . أما مساحة القطب المغمورة في المحلول الالكتروليتي فقد كانت (20 cm^2) ولجميع التجارب .

تمّ ربط القطبين باستخدام الأسلاك الكهربائية وبشكل محكم إلى جهاز قدرة (مولد التيار المستمر) ، إذ تمّ ربط القطب الأول إلى القطب الموجب من جهاز قدرة ليكون بذلك (أنوداً) ، وربط القطب الثاني إلى الطرف السالب من جهاز القدرة ليكون هذا القطب (كاثوداً) ، أما المحلول الالكتروليتي فهو الواسطة في نقل التيار والايونات فيما بينها وخلال الدائرة .

تمّ تهيئة المحلول الالكتروليتي الخاص بإنتاج مسحوق النحاس بإذابة مادة كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بمزيج من الماء المقطر وحامض الكبريتيك (H_2SO_4) ، وذلك بموجب المتغيرات والظروف التشغيلية التي تمّ اعتمادها في البحث .

أما المحلول الالكتروليتي الخاص بإنتاج مسحوق الخارصين ، فقد تمت تهيئته بإذابة مادة كبريتات الخارصين المائية ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) بمزيج من الماء المقطر وكبريتات الألمنيوم المائية ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) باعتماد المتغيرات والظروف التشغيلية المستخدمة. والشكل (٣ - ١) يوضح الخلية الالكتروليزية المستخدمة في الترسيب الكهربائي .



الشكل (٣ - ١) الخلية الالكتروليئية المستخدمة في الترسيب الكهربائي

تبدأ عملية الترسيب الكهربائي بتسخين المحلول إلى الدرجة الحرارية المطلوبة (٣٠°C) ، بعدها نعلق القطبين في المكان المخصص لها ، وتوصل الدائرة الكهربائية لإمرار التيار الكهربائي مع المراقبة للوصول إلى الاستقرار ، بينما تتم مراقبة درجة الحرارة لمحلول الترسيب باستخدام المحرار الزئبقي لكي يتم الحفاظ على درجة الحرارة ضمن المدى المطلوب ومن ثم قياس التيار المار في الخلية الالكتروليئية . كذلك لابد من تحريك المحلول وجعله في حالة دوران أثناء عملية الترسيب للتخلص من فقاعات غاز الهيدروجين المتحررة على سطح القطب ، وكذلك لأجل التجانس ويتم ذلك باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) .

تم تصوير عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين المنتجين ، وقد أجري التصوير خلال فترات زمنية مختلفة من عملية الترسيب الكهربائي ، وذلك لبيان شكل الترسيب الكهربائي للمسحوق المنتج على سطح قطب الكاثود .

بعد اكتمال زمن التجربة (٦٠ min) ، يجمع المسحوق المترسب على الكاثود بالاستعانة بفرشاة وإناء زجاجي يحتوي على المحلول الالكتروليئي والبدء مباشرة بعمليات غسل المسحوق الذي تم جمعه داخل الإناء بالماء المقطر ولعدة مرات . بعدها يغسل المسحوق بالمحلول القاعدي لمادة كاربونات الصوديوم بنسبة (٠.٠٥%) ، ثم يغسل بالماء المقطر ، بعدها يعامل بمحلول من مادة تترترات الصوديوم بتركيز (٦ g/l) ولعدة مرات .

بعد الانتهاء من عملية الغسل يرشح المسحوق المبلل ويجفف داخل فرن التجفيف وبدرجة حرارة (٨٠ °C) . وبعد الانتهاء من عملية التجفيف يجمع المسحوق المجفف ويوزن ويحفظ في حاوية زجاجية (Disiccater) . والشكل (٣ - ٢) يوضح المخطط الانسيابي للمنهج العملي للدراسة الحالية .

٦-٣ المتغيرات المعتمدة في الدراسة الحالية

في الدراسة الحالية ، أجريت مجموعة من التجارب الخاصة بالترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس ومجموعة خاصة بالترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين ، إذ تم من خلالها دراسة المتغيرات : الجهد الكهربائي ، تركيب المحلول الالكتروليئي والمسافة بين القطبين ، ويمكن توضيح ذلك كما يلي :

أولاً : متغيرات ترسيب مسحوق النحاس

١. الجهد الكهربائي والمسافة بين القطبين

Voltage and Distance between Electrode

تم دراسة تأثير الجهد الكهربائي عن طريق تسليط قيم مختلفة من الجهود الكهربائية على أقطاب النحاس باستخدام جهاز القدرة ، إذ تم إجراء التجارب في ضوء الجهود المعتمدة ليؤثر الجهاز على القيمة المطلوبة . وكذلك تم دراسة تأثير المسافة بين القطبين على عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس ، وقد استخدمت مسافات مختلفة ولجميع التجارب ، كما في الجدول (٣ - ٢) .

جدول (٣ - ٢) الظروف التشغيلية للجهد الكهربائي المسافة بين القطبين

CuSO ₄ . ⁵ H ₂ O (g/l)	Time (min)	Temperature (°C)	Voltage (v)	Distance (cm)
١٠٠	٦٠	٣٠	٥, ١٠, ١٥, ٢٠	٢, ٥, ٩

٢
تر
كي

H₂SO₄ Concentration

ز حامض الكبريتيك

تم استخدام تراكيز مختلفة من حامض الكبريتيك في عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس ولجميع التجارب ، كما في الجدول (٣ - ٣) .

جدول (٣ - ٣) الظروف التشغيلية وتركيز حامض الكبريتيك

CuSO ₄ . ⁵ H ₂ O (g/l)	Time (min)	Temperature (°C)	PH	Con. of H ₂ SO ₄ (g/l)
١٠٠	٦٠	٣٠	٢.٠١	١٣

١٠٠	٦٠	٣٠	١.٨٩	٢٠
١٠٠	٦٠	٣٠	١.٧٣	٣٠

ثانياً : متغيرات ترسيب مسحوق الخارصين

١. الجهد الكهربائي والمسافة بين القطبين

Voltage and Distance between Electrode

تم دراسة تأثير الجهد الكهربائي على عملية الترسيب من خلال تسليط قيم مختلفة من الجهود على أقطاب الخارصين ، تم إجراء التجارب باستخدام جهاز القدرة . وكذلك تم دراسة تأثير المسافة بين القطبين على عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين ، إذ تم إجراء التجارب بمسافات مختلفة ، كما في الجدول (٣ - ٤)

جدول (٣ - ٤) الظروف التشغيلية للجهد الكهربائي

ZnSO ₄ ·٧H ₂ O (g/l)	Time (min)	Temperature (°C)	Voltage (v)	Distance (cm)
٣٠٠	٦٠	٣٠	٥, ١٠, ١٥, ٢٠	٢, ٥, ٩

٢. تركيز كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ Concentration

تم دراسة تأثير كبريتات الألمنيوم على عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين باستخدام تراكيز مختلفة ولجميع التجارب ، كما في الجدول (٣ - ٥) .

جدول (٣ - ٥) الظروف التشغيلية وتركيز كبريتات الألمنيوم

ZnSO ₄ · ⁷ H ₂ O (g/l)	Time (min)	Temp. (°C)	PH	Con. Al ₂ (SO ₄) ₃ · ¹⁸ H ₂ O (g/l)
٣٠٠	٦٠	٣٠	٢.٧٩	١٠
٣٠٠	٦٠	٣٠	٢.٣٤	٣٠
٣٠٠	٦٠	٣٠	١.٦٢	٤٠

٧-٣ فحوصات المساحيق المنتجة Powders

أجريت الفحوصات التالية لغرض تقييم الخواص الفيزيائية لمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين المنتجين وكما يلي :

Particles

١-٧-٣ شكل الدقائق

Shape

استخدم المجهر الضوئي لمعرفة وتحديد شكل دقائق مسحوق النحاس ودقائق مسحوق الخارصين المنتجين ، إذ تمّ وضع كمية من المسحوق على شريحة من الزجاج ووضعها تحت المجهر الضوئي لتحديد شكل الدقائق ، حيث تعتبر طريقة ملائمة مع استخدام قوة تكبير ملائمة مقدارها (٤٠٠X) .

Powder Purity

٢-٧-٣ نقاوة المسحوق

استخدم جهاز التحليل بالامتصاص الذري (Atomic Absorption Analysis) في شركة ابن سينا العامة لمعرفة نقاوة مسحوق النحاس المنتج ، أما نقاوة مسحوق الخارصين المنتج فقد تم في شركة المسح الجيولوجي والتعدين باستخدام (Volumetric Method) .

يُعدّ تحديد الكثافة الظاهرية من الخواص الفيزيائية المهمة ، وتعرف بأنها وزن وحدة الحجم من المسحوق . وتتأثر بالملاح الأساسية المختلفة للمساحيق . وتنخفض الكثافة الظاهرية مع نقصان حجم الدقائق وكذلك مع حالة سطح الدقائق . ويتم حساب الكثافة الظاهرية ، من خلال سكب المسحوق في وعاء له حجم معلوم ، إذ يتم وزن الوعاء وهو فارغ ، ومن ثم يسكب المسحوق في الوعاء ويوزن الوعاء مع المسحوق ، وتحسب الكثافة الظاهرية من خلال العلاقة التالية : [٤٩] .

$$\rho = \frac{W_2 - W_1}{V_p} \quad \dots\dots\dots (٣ - ١)$$

حيث أن :

W_1 : وزن الوعاء فارغاً (g) .

W_2 : وزن الوعاء مملوء بالمسحوق (g) .

$V_p =$ حجم المسحوق (cm^3) .

$\rho =$ الكثافة الظاهرية للمسحوق (g/cm^3) .

تمّ قياس الكثافة الظاهرية لمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين ولجميع النماذج .

٣-٧-٤ حجم الدقائق والتوزيع الحجمي

Particles Size and Distribution

تم استخدام برنامج (٢ Particles) لقياس حجم الدقائق والتوزيع الحجمي والمجهز من قبل شركة (Procure Vision AB) ، إذ تعد هذه الطريقة ملائمة لإيجاد توزيع الحجم الحبيبي لجميع الدقائق ، وهذا القياس يجري عن طريق تصوير جميع نماذج مسحوق النحاس وكذلك مسحوق الخارصين باستخدام المجهر الضوئي وبقوة تكبير مناسبة .

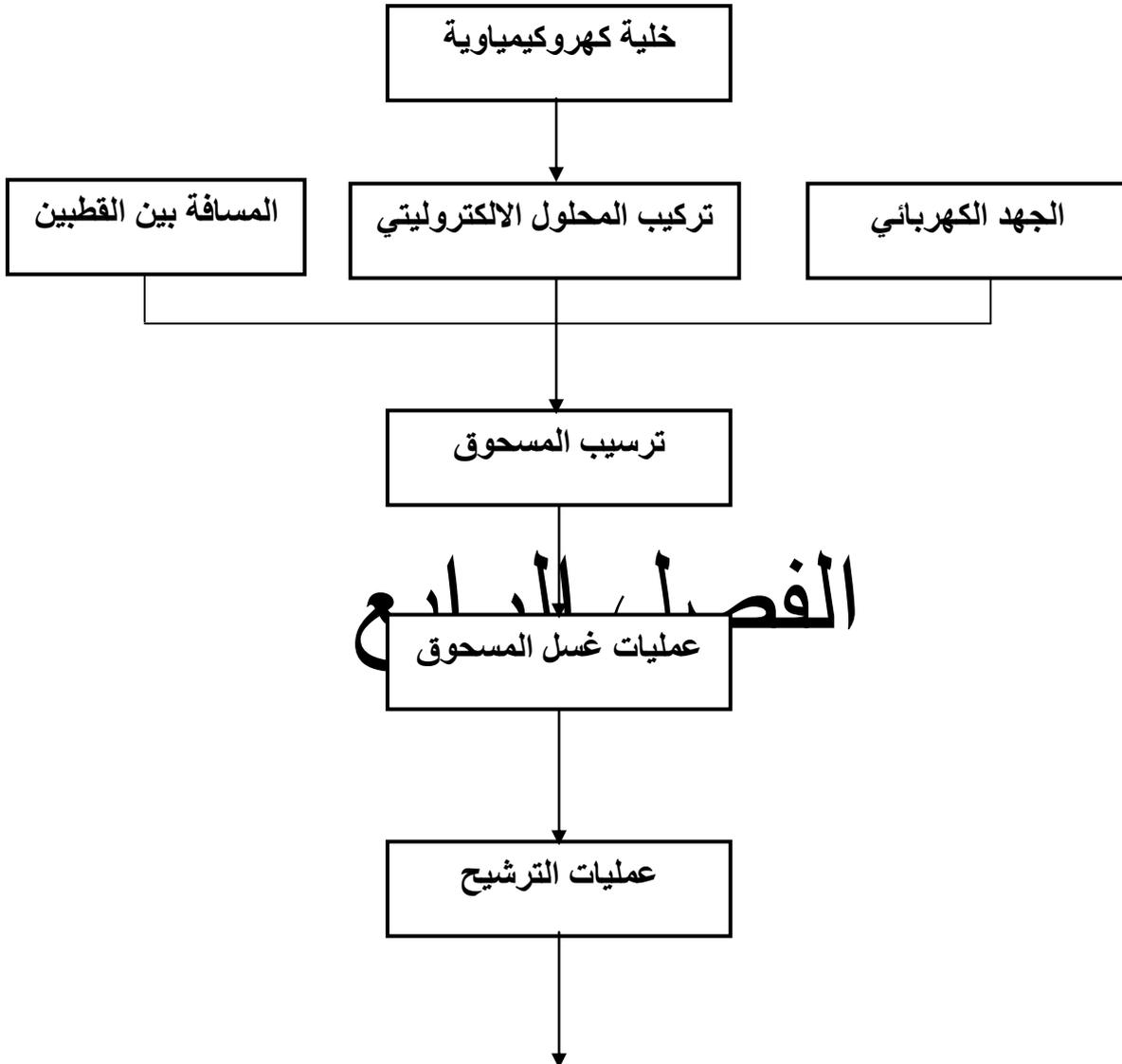
يتلخص مبدأ التحليل لحجم الدقائق والتوزيع الحجمي بتصوير كل نموذج من المسحوق بكاميرا رقمية ، بعدها تم تمييز الدقائق بالاعتماد على التمييز اللوني ، إذ تم تحويل صورة الدقائق الملونة إلى

صورة باللون الأسود والأبيض لكي يتم التعرف عليها بسهولة من خلال البرنامج ، بعدها استطاع البرنامج قياس حدود كل دقيقة في النموذج وحساب القطر المكافئ لكل حبيبة في النموذج بالاعتماد على جعل الدقيقة أقرب إلى الشكل الدائري . والمخطط (١) في الملحق يبين المخطط الانسيابي لبرنامج حساب التوزيع الحجمي للدقائق .

تمّ حساب توزيع الحجم الحبيبي من خلال برنامج أعدّ لهذا الغرض باستخدام لغة (Quick Basic) والذي يتضمن أيضاً إيجاد النسب التراكمية لقطر الدقائق ، إذ تمّ حساب توزيع حجم الدقائق لمسحوق النحاس ومسحوق الخارصين من خلال حساب عدد الدقائق لقطر معين نسبة إلى عددها في النموذج وكما يلي :

$$Particles\ size\ distribution = \frac{No.\ of\ Particles}{(No.\ of\ Particles)\ total} \times 100\%$$

بعد ذلك تمّ إيجاد النسب التراكمية من خلال جمع نسب حجم الدقائق والتوزيع الحجمي وجميع الأقطار في النموذج .



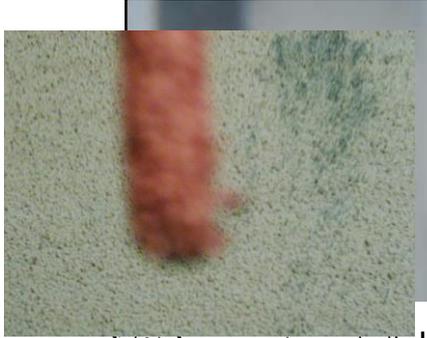
النتائج و المناقشة

Results and Discussion

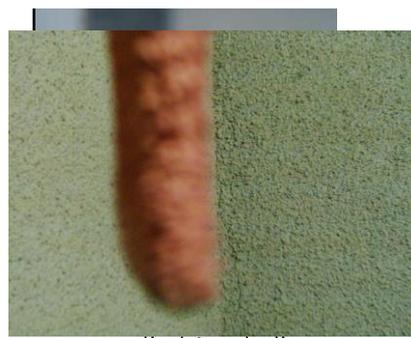
٤-١ الترسيب الكهربائي

ترسب

النحاس على الكاثود بشكل راسب ، إذ تنمو بلوراته خلال عملية الترسيب وتظهر على سطح الترسيب تعرجات وعقد غير منتظمة (Nodules) تشكل الظاهرة المسماة بالتشجر ، والشكل (٤ - ١) يبين نتائج الترسيب الكهربائي للنحاس خلال أزمان مختلفة من الترسيب ، إذ يُلاحظ الترسيب الشجري لمسحوق النحاس . أما الشكل (٤ - ٢) يبين نتائج عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين خلال أزمان مختلفة من الترسيب ، إذ يبين الشكل الترسيب الشجري على الكاثود باتجاه الانود ، حيث يميل الخارصين المترسب على الكاثود إلى تكوين بلورات متفرعة شجرية تنمو بصورة عمودية على سطح الكاثود باتجاه الانود . ويعود تكون الترسيب الشجري إلى كثافة التيار المستلمة وخصوصاً عند الحافات الحادة والبروزات في القطب السالب ، إذ تكون كثافة التيار عالية [٤٩] .



b. القطب بعد مرور ١ دقائق
b. القطب بعد مرور ٥ دقائق



a. القطب قبل الترسيب
a. قطب قبل الترسيب



d. القطب بعد مرور ٦ دقائق
d. القطب بعد مرور ٢٠ دقيقة



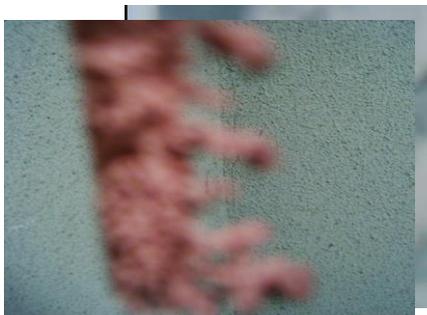
c. القطب بعد مرور ٥ دقائق
c. القطب بعد مرور ١٢ دقيقة



f. القطب بعد مرور ٨ دقائق
f. القطب بعد مرور ٤٠ دقيقة



e. القطب بعد مرور ٧ دقائق
e. القطب بعد مرور ٣٠ دقيقة



h. القطب بعد مرور ١١ دقيقة
h. القطب بعد مرور ٦٠ دقيقة



g. القطب بعد مرور ١٠ دقائق
g. القطب بعد مرور ١٠٠ دقيقة

الشكل (٤ - ١) : عملية الترسيب الكهربائي للنحاس خلال أزمان مختلفة

٢-٤ متغيرات ترسيب مسحوق النحاس

Voltage

١-٢-٤ الجهد الكهربائي

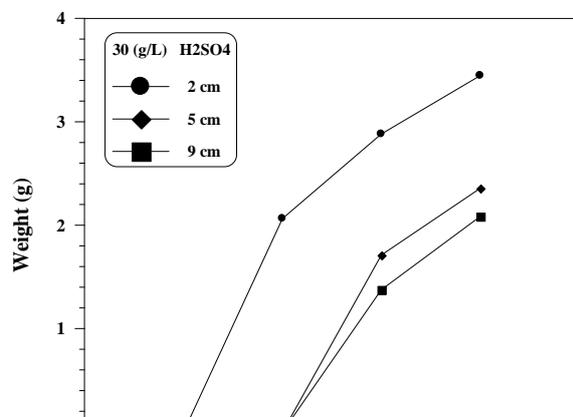
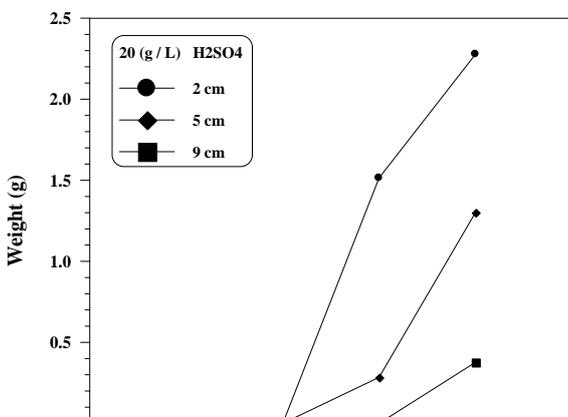
لقد تمّ دراسة تأثير الجهد الكهربائي على عملية الترسيب الكهربائي لإنتاج مسحوق النحاس ، وليبيان تأثير الجهد المسلط على القطبين في خلية الكتروليتية تحتوي على محلول كبريتات النحاس بتركيز (١٠٠g/l) . أجريت التجارب بمدى من الجهود الكهربائية قيمها (٥, ١٠, ١٥, ٢٠v) بتثبيت درجة الحرارة ، وقد تم دراسة تأثير الجهد الكهربائي بتراكيز مختلفة من حامض الكبريتيك .

لقد تمّ تمثيل هذه القيم بيانياً من خلال رسم العلاقة بين قيم الجهود الكهربائية المسلطة وبين وزن المسحوق المترسب عملياً عند تراكيز مختلفة من حامض الكبريتيك . الشكل (٣ - ٤) يوضح العلاقة بين قيم الجهود الكهربائية ووزن المسحوق المترسب عند تركيز (٣٠ g/l) وتركيز (٢٠ g/l) وتركيز (١٣ g/l) من حامض الكبريتيك .

لقد أظهرت النتائج التي تمّ التوصل إليها من خلال تسليط الجهد الكهربائي في الخلية الكتروليتية التي تحتوي على كبريتات النحاس وتركيز (١٠٠g/l) حصول عملية الترسيب الكهربائي وترسب مسحوق النحاس كما في الشكل (٣ - ٤) ، إذ يلاحظ وبشكل عام زيادة وزن المسحوق المترسب مع ارتفاع قيمة الجهد الكهربائي . أما تركيز حامض الكبريتيك فأن التقليل منه يؤدي إلى انخفاض وزن المسحوق المترسب وهذا واضح من مقارنة الأوزان المثبتة في الشكل (٣ - ٤) .

إنّ عملية إنتاج مسحوق النحاس بالطريقة الكهروكيميائية يمكن التعبير عنها بالتحليل الكهربائي الذي ترافقه مجموعة من العمليات الكهروكيميائية والتي تجري عند تسليط الجهد الكهربائي ومرور التيار الكهربائي خلال الخلية الكتروليتية ، إذ أن زيادة وزن المسحوق المترسب مع ارتفاع قيمة الجهد الكهربائي بسبب زيادة معدل التيار المار في الخلية .

إنّ الجهد القياسي للنحاس يأتي بعد الجهد القياسي للهيدروجين ولهذا فأن ايونات النحاس تجد الوقت الكافي للانفصال على شكل دقائق صغيرة . كما أن الهجرة الأيونية لوحدها تكون بطيئة وغير كفؤة في نقل الايونات ، لذا تنقل الايونات من الانود إلى الكاثود نتيجة الانتشار والحمل والارتحال عبر الكتروليت الذي يحمل وينقل التيار في الخلية الكتروليتية . كما أن وجود حامض الكبريتيك وبتراكيز محددة يقلل من المقاومة الأومية للمحلول الكتروليتي ، إذ انه يضاف بغية تحسين موصليّة المحلول الكهربائيّة ، مما يؤدي إلى وجود وفرة عالية من الايونات تؤدي إلى التفريغ الأيوني السريع (Cu^{2+}) وانفصال مسحوق النحاس [٣٩] .

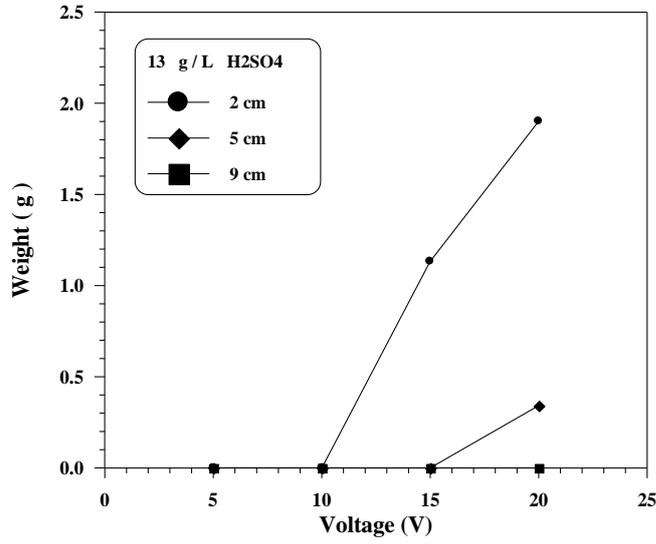


(v)

(v)

- b -

- a -



- c -

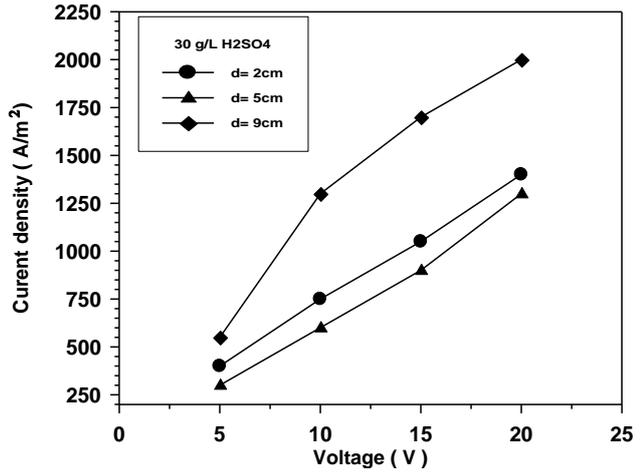
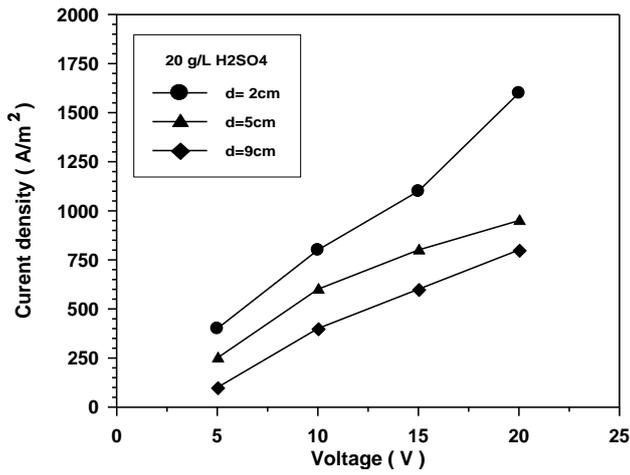
شكل (٤ - ٣) : تأثير الجهد الكهربائي على وزن مسحوق النحاس المترسب

-a عند تركيز (٣٠ g/l) من حامض الكبريتيك

-b عند تركيز (٢٠ g/l) من حامض الكبريتيك

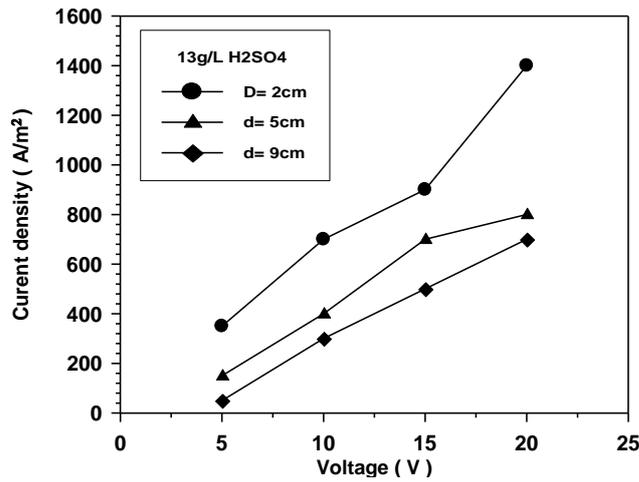
-c عند تركيز (١٣ g/l) من حامض الكبريتيك

كذلك تم احتساب التيار وكثافته أثناء عملية الترسيب ولقيم مختلفة من تركيز حامض الكبريتيك ، إذ أشارت النتائج إلى زيادة معدلات كثافة التيار بزيادة قيم الفولتية مع بقاء قيم التراكيز ثابتة كما في الشكل (٤ - ٤) . ونلاحظ أيضاً أن زيادة التركيز للحامض يؤدي إلى زيادة كثافة التيار ، وهذا التصرف ينطبق تماماً على جميع التجارب اللاحقة كعلاقة بين التيار والفولتية .



- b -

- a -



- c -

شكل (٤ - ٤) : تأثير الجهد الكهربائي على كثافة التيار

- a- عند تركيز (٣٠ g/l) من حامض الكبريتيك
- b- عند تركيز (٢٠ g/l) من حامض الكبريتيك
- c- عند تركيز (١٣ g/l) من حامض الكبريتيك

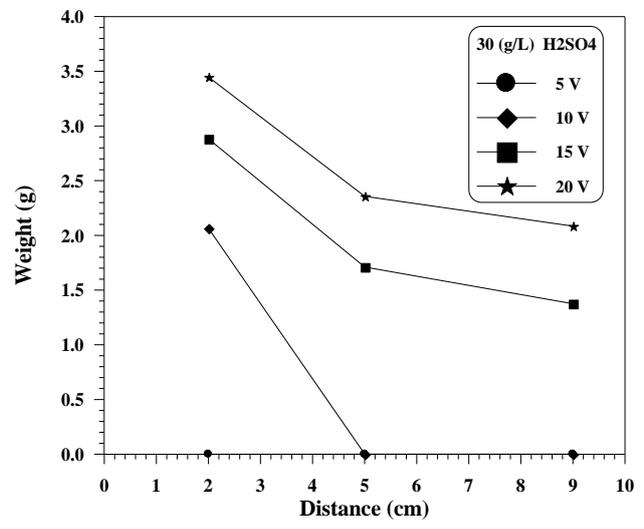
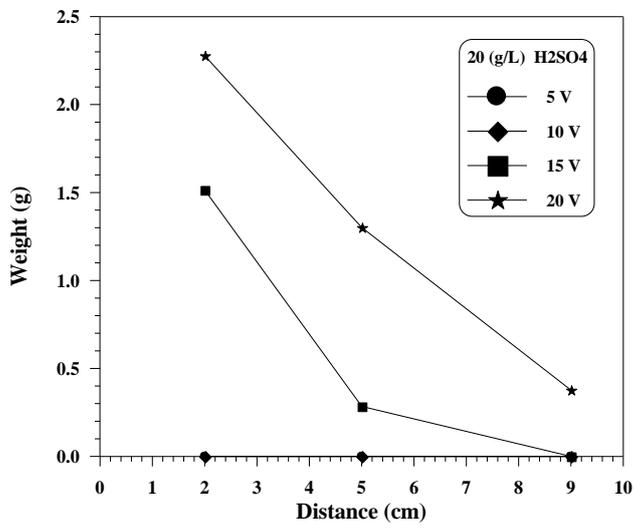
٤-٢-٢ المسافة بين القطبين Distance between Electrodes

لبيان تأثير المسافة بين القطبين على عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس في خلية الكتروليتية ، تم إجراء التجارب العملية بالاعتماد على قيم مختلفة من المسافات هي (٢ ، ٥ ، ٩) cm . تحتوي الخلية الكتروليتية على محلول الكتروليتي من كبريتات النحاس وبتركيز (١٠٠ g/l) وبتثبيت درجة الحرارة .

لقد أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق النحاس في خلية الكتروليتية تحتوي على محلول كبريتات النحاس وبتركيز (١٠٠ g/l) ، إن تأثير المسافة بين القطبين عامل مؤثر على وزن المسحوق المترسب . فعندما يكون تركيز حامض الكبريتيك (٣٠ g/l) ، فإن وزن المسحوق المترسب أثناء عملية الترسيب الكهربائي يزداد كلما اقتربت المسافة بين قطب الكاثود وقطب الانود بسبب زيادة كفاءة التيار .

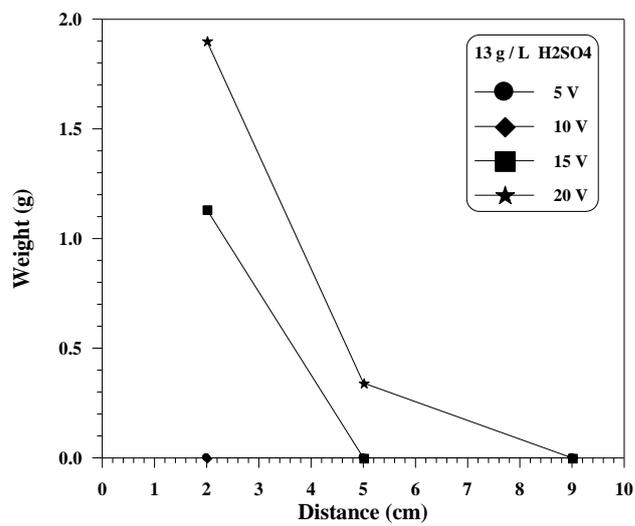
أما عند تركيز (٢٠ g/l) من حامض الكبريتيك فبالإضافة إلى تأثير المسافة بين القطبين أدى انخفاض تركيز حامض الكبريتيك إلى انخفاض كفاءة التيار وبالتالي انخفاض وزن المسحوق المترسب .

وعند تركيز (١٣ g/l) من حامض الكبريتيك ، يلاحظ انخفاض وزن المسحوق بنسبة عالية كلما كانت المسافة بين القطبين بعيدة . وكذلك انخفاض كفاءة التيار بسبب انخفاض تركيز حامض الكبريتيك . والشكل (٤ - ٥) يوضح تأثير المسافة بين القطبين على وزن المسحوق المترسب عملياً عند تراكيز مختلفة من حامض الكبريتيك .



- b -

- a -



- c -

شكل (٥ - ٤) : تأثير المسافة بين القطبين على وزن مسحوق النحاس المترسب

- a- عند تركيز (٣٠ g/l) من حامض الكبريتيك
- b- عند تركيز (٢٠ g/l) من حامض الكبريتيك
- c- عند تركيز (١٣ g/l) من حامض الكبريتيك

إنّ زيادة معدل الترسيب الكهروكيميائي يعني زيادة كتلة المادة المترسبة من مسحوق النحاس ويعود سبب ذلك إلى زيادة معدل التيار المار في الخلية الالكتروليتيّة مما يؤدي إلى زيادة سرعة انتشار الايونات الفلزّية الموجبة في المحلول الالكتروليتي وحركتها باتجاه الكاثود ، فعندما تكون المسافة بين قطب الكاثود وقطب الانود بعيدة ، يحدث انخفاض في معدل الترسيب الكهربائي بسبب انخفاض الموصلية الكهربائية بين القطبين ، إذ تنخفض الايونات المترسبة على سطح الكاثود وبالتالي انخفاض قوة الرمي (Throwing force) للايونات وقلة انفصال وتكوين مسحوق النحاس على قطب الكاثود [٢٧] .
والجدول (٤ - ١) يبين كفاءة التيار والظروف التشغيلية لترسيب مسحوق النحاس .

جدول (٤ - ١) كفاءة التيار والظروف التشغيلية لترسيب مسحوق النحاس .

كفاءة التيار (%)	المسافة بين القطبين (cm)	تركيز حامض الكبريتيك (g/l)	الجهد الكهربائي (v)
٧٢.٦	٢	٣٠	٢٠
٧١	٥	٣٠	٢٠
٦٧.٦	٩	٣٠	٢٠

٢٠	٢٠	٢	٦٠
٢٠	٢٠	٥	٥٧.٧
٢٠	١٣	٢	٥٧.٢
٢٠	١٣	٥	٢٣.٣

٣-٤ متغيرات ترسيب مسحوق الخارصين

Voltage

١-٣-٤ الجهد الكهربائي

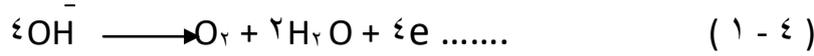
لقد تمّ دراسة تأثير الجهد الكهربائي على عملية الترسيب الكهربائي لإنتاج مسحوق الخارصين ، ولبيان تأثير الجهد المسلط على أقطاب الخارصين في خلية الكتروليتية تحتوي على محلول كبريتات الخارصين بتركيز (٣٠٠g/l) . أجريت التجارب بمدى من الجهود الكهربائية قيمها (٥ , ١٠ , ١٥ , ٢٠) بثبوت درجة الحرارة .

الشكل (٤ - ٦) يوضح تأثير قيم الجهود الكهربائية على وزن المسحوق المترسب عند تراكيز مختلفة من كبريتات الألمنيوم .

يلاحظ من الشكل زيادة وزن المسحوق المترسب مع ارتفاع قيمة الجهد الكهربائي عند تركيز (٤٠g/l) من كبريتات الألمنيوم ، وعلى الرغم من زيادة وزن المسحوق المترسب مع ارتفاع قيمة الجهد الكهربائي إلا أن وزن المسحوق المترسب انخفض مع انخفاض تركيز كبريتات الألمنيوم إلى قيمة (٣٠g/l) ، وكذلك انخفض وزن المسحوق المترسب بنسبة أعلى عند انخفاض تركيز كبريتات الألمنيوم إلى (١٠g/l) .

تؤدي عملية مرور التيار الكهربائي خلال أقطاب الخارصين إلى حدوث تفاعلات أكسدة واختزال وتفرغ أيونات الخارصين (Zn^{2+}) وانفصال مسحوق الخارصين ، إذ أن زيادة قيمة الجهد الكهربائي تجعل المحلول مشبعاً أكثر بالأيونات بسبب زيادة معدل التيار المار في الخلية الالكتروليتيّة الذي يؤدي إلى حدوث وفرة من ايونات الخارصين المنتشرة والتي تترسب على سطح الكاثود .

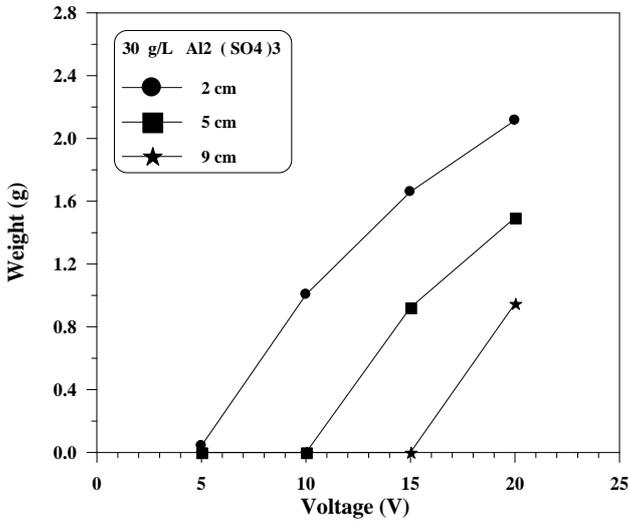
إنّ وجود كبريتات الألمنيوم يعمل كمنظم يساعد على الحفاظ على قيمة (pH) ويزيد من الموصلية الكهربائية ، حيث أن سير عملية التحليل الكهربائي يعتمد كثيراً على الدالة الحامضية (pH) للمحلول الالكتروليتي فعندما تكون هذه الدالة عالية (وسط قلوي) يكون التفاعل كما يأتي :



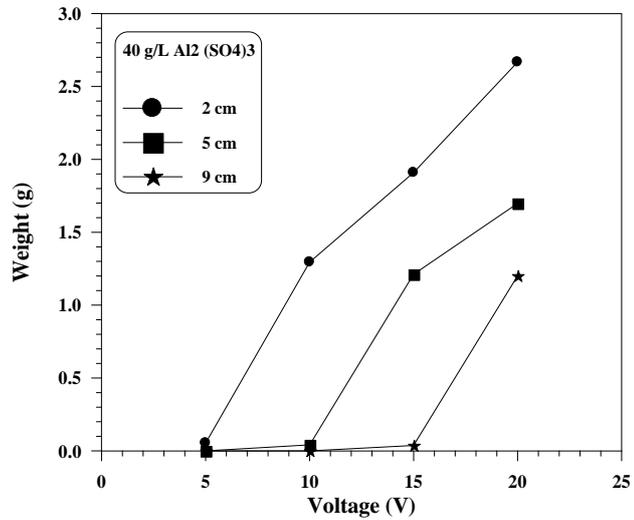
أما إذا كانت الدالة الحامضية (pH) قليلة أي في الأوساط الحامضية فيجري التفاعل الآتي :



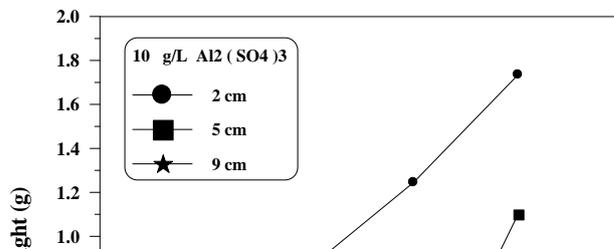
وتؤثر عملية الاختزال الكاثودي لأيونات الهيدروجين على عمليات الترسيب الكهروكيميائي ، إذ أن تحرر الهيدروجين يتطلب استقطاب أكبر مما هو عليه في حالة عدم وجود الهيدروجين ، وهذا يؤدي إلى حصول ضياعات في معدل التيار المار في الخلية الالكتروليتيّة .



- b -



- a -



- c -

شكل (٤ - ٦) : تأثير الجهد الكهربائي على وزن مسحوق الخارصين المترسب

- a- عند تركيز (٤٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم
- b- عند تركيز (٣٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم
- c- عند تركيز (١٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم

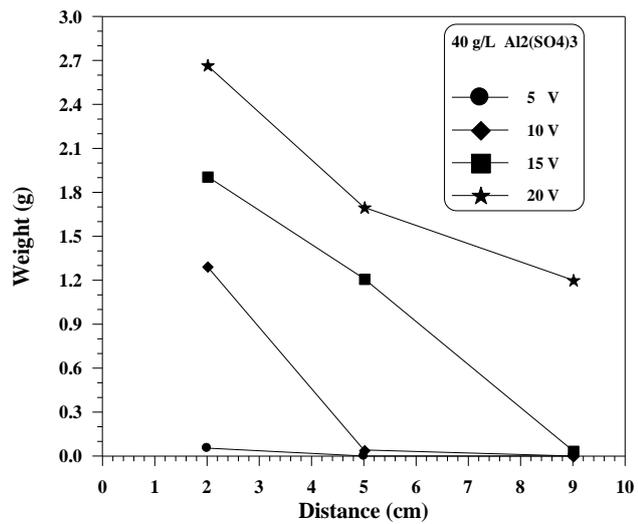
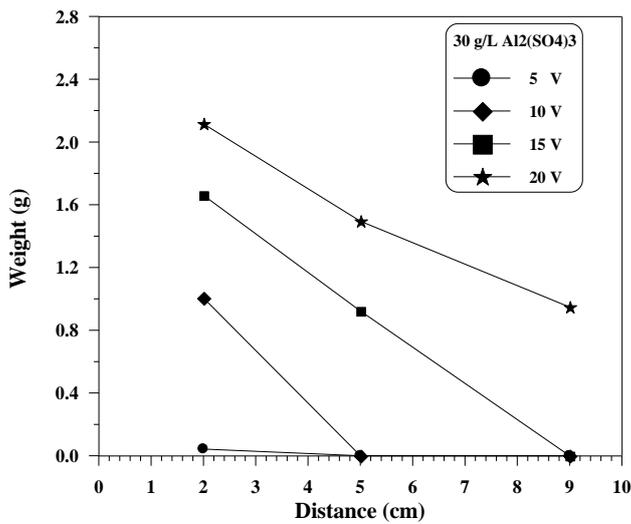
٢-٣-٤ المسافة بين الأقطاب Distance between Electrodes

لبيان تأثير المسافة بين القطبين في عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين ، تم إجراء التجارب العملية بالاعتماد على قيم مختلفة من المسافات هي (٢, ٥, ٩) cm في خلية الكتروليتية تحتوي على محلول الكتروليتي من كبريتات الخارصين بتركيز (٣٠٠g/l) وبثبوت درجة الحرارة .

أظهرت النتائج التي تمّ التوصل إليها من عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين في خلية الكتروليتية تحتوي على محلول كبريتات الخارصين بتركيز (٣٠٠g/l)، إنّ وزن مسحوق الخارصين المترسب يزداد كلما تقلّ المسافة بين قطب الكاثود وقطب الانود عند تركيز (٤٠g/l) من كبريتات الألمنيوم بسبب زيادة كفاءة التيار .

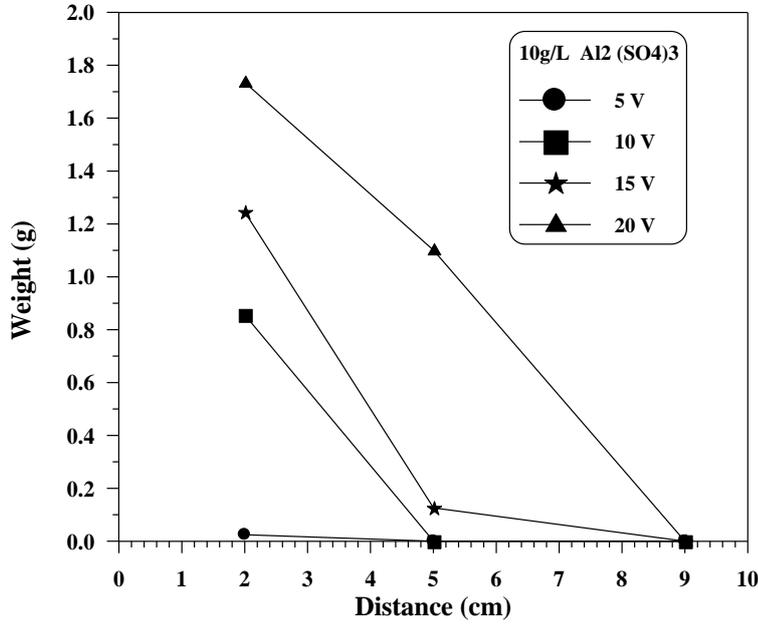
أما تأثير المسافة بين القطبين على وزن المسحوق المترسب عند تركيز (٣٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم تحت تأثير قيم الجهود الكهربائية ، فضلاً عن تأثير البعد بالمسافة بين القطبين أدى انخفاض تركيز كبريتات الألمنيوم إلى انخفاض كفاءة التيار وبالتالي انخفاض وزن المسحوق المترسب .

أما عند تركيز (١٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم فيلاحظ انخفاض وزن المسحوق المترسب بنسبة عالية كلما كانت المسافة بين القطبين بعيدة ، كذلك فإن انخفاض تركيز كبريتات الألمنيوم أدى إلى انخفاض كفاءة التيار ووزن المسحوق المترسب. والشكل (٤ - ٧) يوضح تأثير المسافة بين القطبين على وزن المسحوق المترسب عملياً عند تراكيز مختلفة من كبريتات الألمنيوم .



- b -

- a -



- c -

شكل (٧ - ٤) : تأثير المسافة بين القطبين على وزن مسحوق الخارصين المترسب

- a- عند تركيز (٤٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم
- b- عند تركيز (٣٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم
- c- عند تركيز (١٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم

إنّ آلية التوصيلية الالكترووليتية تعتمد أساساً على وجود الايونات في المحلول الناتجة من التفكك الالكترووليتي وبالتالي يزيد من العدد الكلي للدقائق الناقلة للكهربائية مما يجعل المحلول ذا توصيلية عالية للتيار الكهربائي بسبب الهجرة الأيونية العالية الحاصلة في الخلية الالكترووليتية .

إذ أنّ زيادة المسافة بين القطبين يؤدي إلى نقصان في معدل الترسيب الكهربائي والسبب يعود إلى نقصان الجهد الكهربائي عبر مواقع الخلية الالكتروليتيّة ، وبالتالي فإن انتشار الايونات يقل ، كذلك فإن الهجرة الأيونية ضمن الطبقة الكهربائية أيضاً تقل وبالتالي فإن ترسب ذرات المعدن على سطح قطب الكاثود تنخفض [١٩] .

في الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين من محلول كبريتات الخارصين الحامضية الخسارة في كفاءة التيار سببها تحرر غاز الهيدروجين على القطب السالب وتنسب هذه الخسارة في اغلب الأحيان إلى وجود الشوائب [٥٠] . والجدول (٤ - ٢) يبين كفاءة التيار والظروف التشغيلية لترسيب مسحوق الخارصين .

جدول (٤ - ٢) كفاءة التيار والظروف التشغيلية لترسيب مسحوق الخارصين .

كفاءة التيار (%)	المسافة بين القطبين (cm)	تركيز كبريتات الألمنيوم (g/l)	الجهد الكهربائي (v)
٦٤.٣	٢	٤٠	٢٠
٥٨	٥	٤٠	٢٠
٥٤.٧	٩	٤٠	٢٠
٥٧.٨	٢	٣٠	٢٠
٥٥.٧	٥	٣٠	٢٠
٥١.٧	٩	٣٠	٢٠
٥٤.٧	٢	١٠	٢٠
٥٠.١	٥	١٠	٢٠

٤-٤ فحوصات المساحيق Powders

بعد انتهاء عملية الترسيب الكهربائي لإنتاج مسحوق النحاس ومسحوق الخارصين المنتجين بالطريقة الكهروكيميائية والحصول على نتائج الترسيب الكهربائي ، تم إجراء الفحوصات الفيزيائية الآتية :

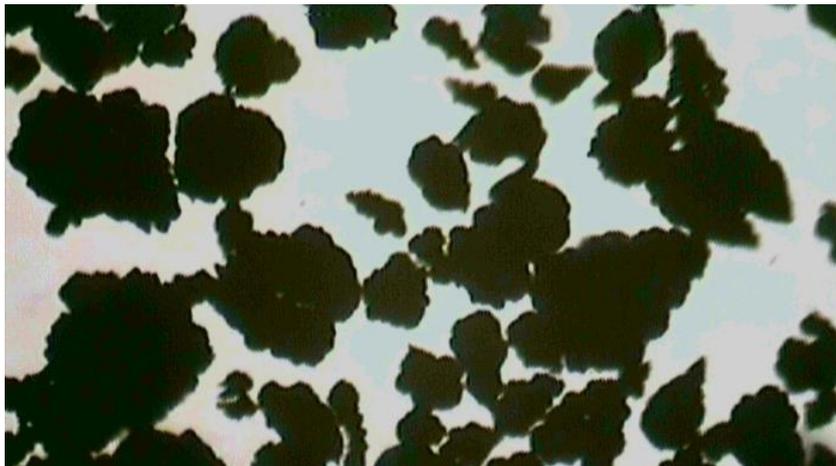
تمّ استخدام المجهر الضوئي لمعرفة وتحديد شكل دقائق مسحوق النحاس المنتج وبيّن الشكل (٨ - ٤) أن الدقائق شجرية الشكل (Dendritic Shape) .

ويعد الشكل الشجري لدقائق المسحوق مطابقاً للنتائج القياسية لشكل دقائق مسحوق النحاس في عمليات الترسيب الكهربائي [١] .

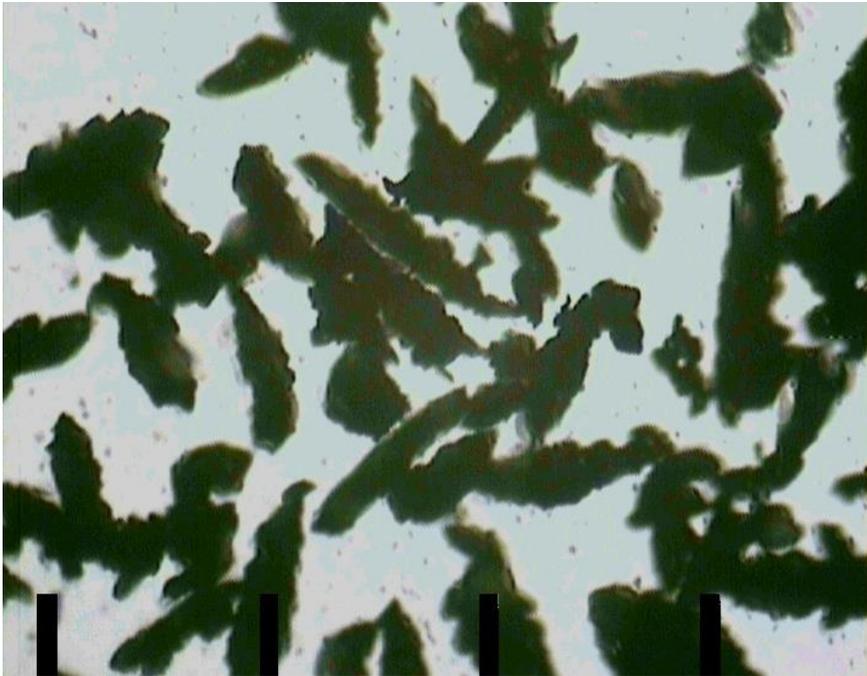
يمكن أن يُعزى سبب ذلك إلى تحرر غاز الهيدروجين عند الكاثود ، إذ يترسب مسحوق النحاس على سطح القطب مما يؤدي إلى دخول جزء قليل منه في تركيب المسحوق المترسب ، مما يجعل الدقائق تنمو بشكل شجري .

أما لمعرفة وتحديد شكل دقائق مسحوق الخارصين المنتج فقد استخدم المجهر الضوئي أيضاً . والشكل (٤ - ٩) يوضح شكل دقائق مسحوق الخارصين المترسبة والذي يبين أن الدقائق أبرية الشكل (Needle Shape) .

يمكن أن يُعزى ذلك إلى استغلال غاز الهيدروجين مساحة واسعة من سطح قطب الكاثود التي يكون فيها فوق جهد الهيدروجين منخفض ، مما يؤدي إلى نمو مسحوق الخارصين في المواقع التي تستلم كثافة تيار عالي ، وهذا يجعل نمو المسحوق بصورة عمودية باتجاه الانود ، هذا النمو العمودي يؤدي إلى تكوين دقائق ذات شكل أبري .



شكل (٤ - ٨) شكل دقائق مسحوق النحاس



شكل (٤ - ٩) شكل دقائق مسحوق الخارصين

Purity of powder

٤-٤-٢ نقاوة المسحوق

يلاحظ من نتائج التحليل بالامتصاص الذري (Atomic Absorption Analysis) الخاصة بتحديد نقاوة مسحوق النحاس المنتج انه تم الحصول على نقاوة بلغت (٩٩.٩%)، إذ تم رفع نقاوة قطب النحاس المستخدم في الخلية الالكتروليتيية من (٩٩%) إلى (٩٩.٩%) ، وبالإمكان زيادة النقاوة بإجراء عملية التجفيف في أفران تعمل بجو من الاركون ، إذ أن جو فرن التجفيف المستخدم في عملية تجفيف المسحوق لا يخلو من الأوكسجين الأمر الذي يؤثر على نقاوة المسحوق المنتج ، ومع ذلك تعد درجة النقاوة هذه ملائمة لكثير من التطبيقات الهندسية .

أما نتائج التحليل بطريقة (Volumetric Method) لتحديد نقاوة مسحوق الخارصين المنتج ، فانه تم الحصول أيضاً على نقاوة بلغت (٩٩.٩%) ، إذ تم رفع نقاوة قطب الخارصين المستخدم في الخلية الالكتروليتيية من (٩٧.٤%) إلى (٩٩.٩%) ، وسبب هذه النقاوة يمكن أن يعزى إلى ارتفاع تجاوز الفولتية للهيدروجين ، لان الشوائب تترسب في أماكن انخفاض تجاوز الفولتية وبهذا نتجنب التأثير الضار الذي تحدثه بعض الشوائب وتعد هذه النقاوة ملائمة للتطبيقات الهندسية .

Apparent density

٣-٤-٤ الكثافة الظاهرية

يعد تحديد الكثافة الظاهرية من الخواص الفيزيائية المهمة وهي تتأثر بالملاح الأساسية المختلفة للمساحيق ، وتتنخفض الكثافة الظاهرية مع نقصان حجم الدقائق وكذلك مع زيادة خشونة سطح الدقائق .

بلغت أقل قيمة للكثافة الظاهرية لنماذج مسحوق النحاس المنتج (٢.٥٥٠٤ g/cm^3)، وتقع هذه القيمة ضمن المدى القياسي لقيم الكثافات الظاهرية لمسحوق النحاس التي تتراوح (١ - ٤.٥ g/cm^3) [١] .

ويمكن أن يُعزى سبب ذلك إلى الحجم الحبيبي الناعم لدقائق المسحوق وطريقة التوزيع الحجمي للدقائق وكذلك بسبب الشكل الشجري للدقائق .

أما أقل قيمة للكثافة الظاهرية لنماذج مسحوق الخارصين المنتجة فقد بلغت (٠.٨٦٤٧ g/cm^3) ، ويُعزى ذلك أيضاً إلى حجم الدقائق والتوزيع الحجمي وكذلك بسبب الشكل الابري للدقائق .

٤-٤-٤ حجم الدقائق والتوزيع الحجمي

Particles Size and distribution

يمكن عدّ حجم دقائق المسحوق من أهم خواص المساحيق المعدنية فحجوم دقائق المسحوق ونسبها المئوية تؤثر تأثيراً بالغاً في عمليات التصنيع اللاحقة وفي صفات المنتج .

بعد انتهاء عملية الترسيب الكهربائي وإنتاج مسحوق النحاس ومسحوق الخارصين واستخراج حجم الدقائق والتوزيع الحجمي ، تم دراسة النسب التراكمية لقطر الدقائق بالاعتماد على حساب التوزيع الحجمي للدقائق بهدف بيان تأثير المتغيرات : تركيز المحلول ، الجهد الكهربائي ، المسافة بين القطبين على حجم الدقائق للمساحيق المنتجة .

أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من تغير تركيز حامض الكبريتيك إن حجم دقائق مسحوق النحاس يزداد مع زيادة تركيز حامض الكبريتيك . والشكل (٤ - ١٠) يوضح إن أعلى قيمة لحجم الدقائق عند تركيز (٢٠ g/l) من حامض الكبريتيك بلغت (١٠.٢ μm) عند النسبة (١٠٠٪) بينما بلغت (١٣.٣ μm) عند تركيز (٣٠ g/l) من حامض الكبريتيك .

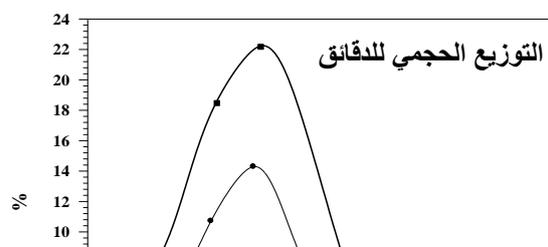
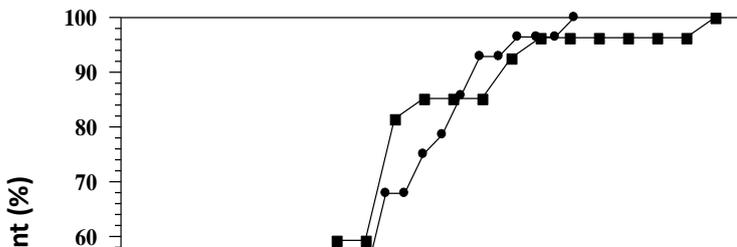
يعود سبب زيادة حجم الدقائق مع زيادة تركيز حامض الكبريتيك إلى وجود وفرة من ايونات الهيدروجين في وسط التفاعل تكون سبباً في حصول التصادم بين الايونات وبالتالي حصول التكتل لدقائق المسحوق المترسبة مما يزيد من حجم الدقائق .

وأظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من تغير الجهد الكهربائي إن حجم الدقائق يزداد مع زيادة الجهد الكهربائي ، والشكل (٤ - ١١) يوضح إن حجم الدقائق عند (١٥ v) بلغ (١٠.٢ μm) عند النسبة (١٠٠٪) بينما بلغ حجم الدقائق (١٣.٤ μm) عند (٢٠ v) .

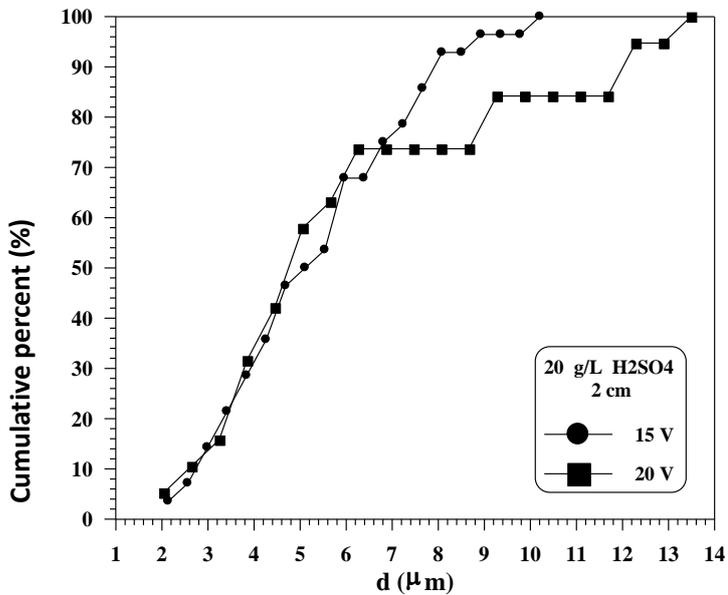
إنّ زيادة قيمة الجهد الكهربائي يجعل المحلول مشبعاً أكثر بالايونات وزيادة عدد الايونات يساعد في حدوث عملية التكتل لدقائق المسحوق المترسبة نتيجة حصول التصادم بين الايونات مما يؤدي إلى زيادة حجم الدقائق .

أما نتائج تغير المسافة بين القطبين فيلاحظ إن حجم الدقائق يقل مع زيادة المسافة بين القطبين . والشكل (٤ - ١٢) يوضح إن حجم الدقائق بلغ (١١.٤ μm) عند المسافة (٥ cm) بينما عند المسافة (٩ cm) بلغ حجم الدقائق (٨.٣ μm) عند النسبة (١٠٠٪) .

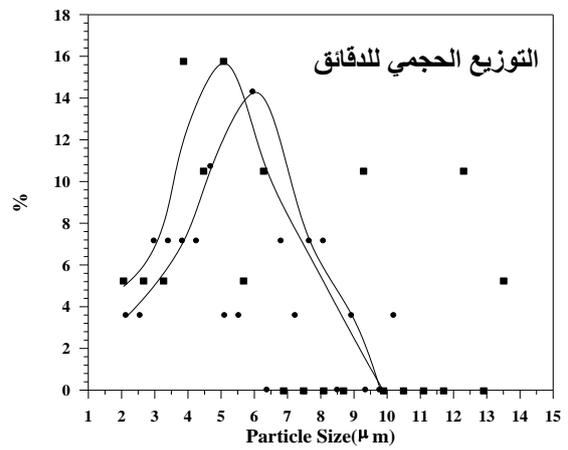
يعود سبب نقصان حجم الدقائق مع زيادة المسافة بين القطبين إلى انخفاض سرعة التفاعلات الكيميائية في الخلية وانخفاض قوة الرمي للايونات مما يزيد من عدد مراكز التبلور وانفصال مسحوق النحاس على شكل دقائق ناعمة .



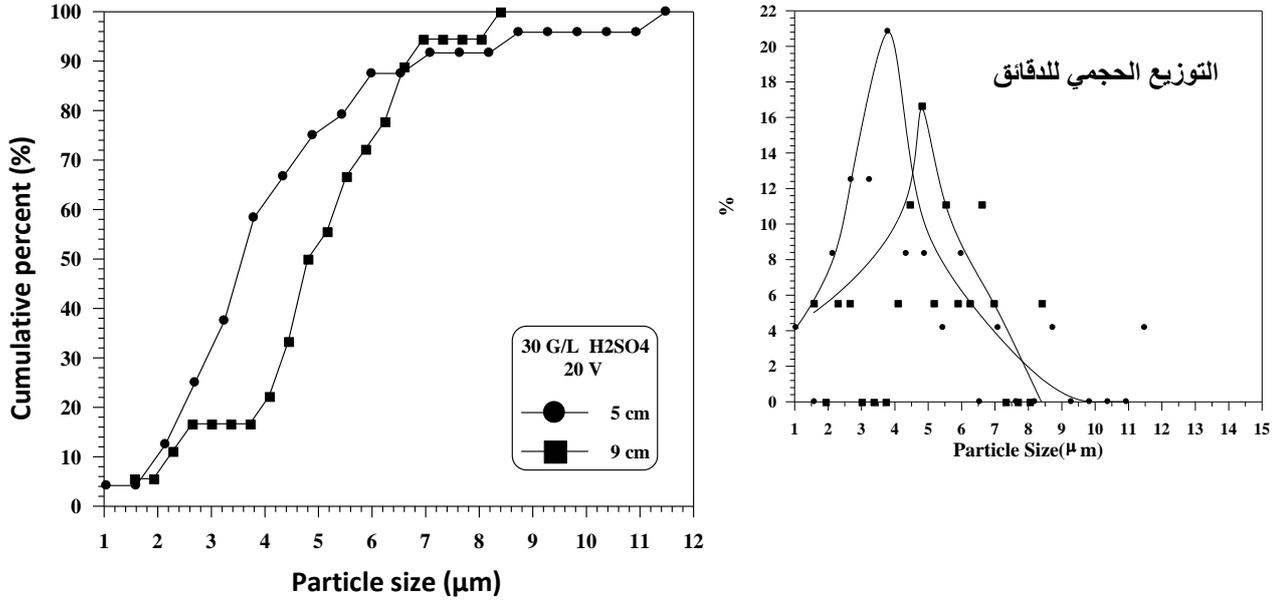
شكل (٤ - ١٠) النسب التراكمية لقطر الدقائق تحت تأثير اختلاف تركيز حامض الكبريتيك



Particle size (μm)



شكل (٤ - ١١) النسب التراكمية لقطر الدقائق تحت تأثير اختلاف الجهد الكهربائي



شكل (٤ - ١٢) النسب التراكمية لقطر الدقائق تحت تأثير اختلاف المسافة بين القطبين

أما بالنسبة لمسحوق الخارصين المنتج فقد أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها من تغير تركيز كبريتات الألمنيوم إن حجم دقائق مسحوق الخارصين يقل مع زيادة تركيز كبريتات الألمنيوم . والشكل (٤ - ١٣) يوضح إن حجم الدقائق عند تركيز (٤٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم بلغ (٣.٦ μm) عند النسبة (١٠٠٪) بينما بلغ حجم الدقائق عند تركيز (٣٠ g/l) من كبريتات الألمنيوم (٥ μm) .

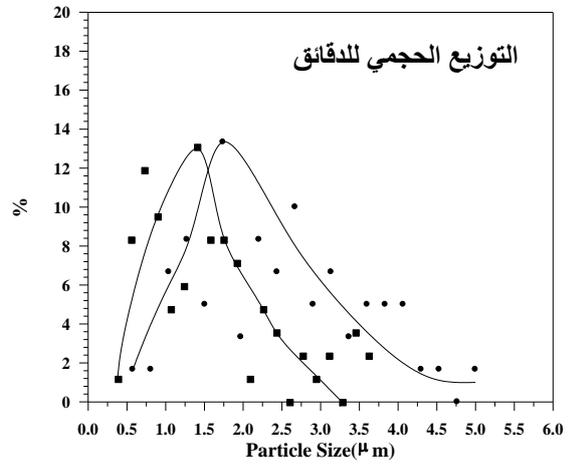
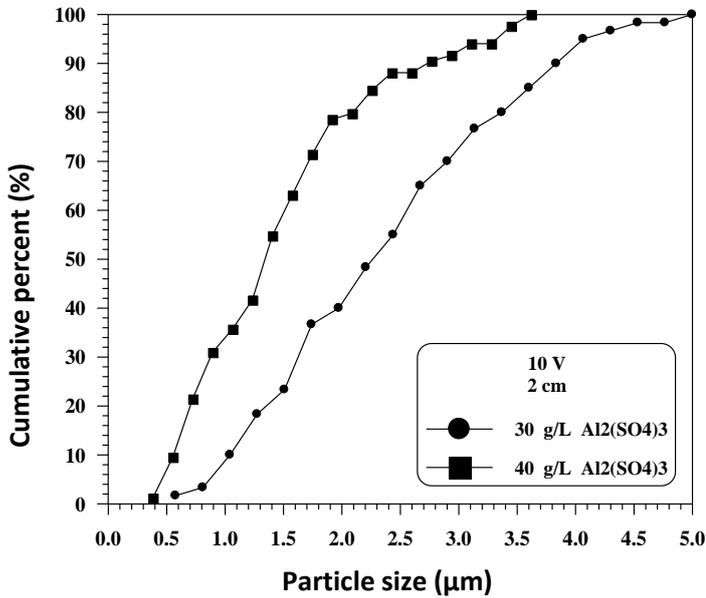
يُعزى سبب ذلك إلى أن إضافة كبريتات الألمنيوم تؤدي إلى تقليل تحرر غاز الهيدروجين عند الكاثود مما أدى إلى زيادة عدد مراكز التبلور للأيونات المشحونة والذي يساهم في تكوين دقائق ناعمة للمسحوق المترسب .

أما تغير الجهد الكهربائي فقد اظهر بأن حجم الدقائق يقل مع زيادة الجهد الكهربائي . والشكل (٤ - ١٤) يوضح إن حجم الدقائق عند (١٠ v) بلغ (٤.٩ μm) و (٣.٩ μm) عند الجهد (١٥ v) ، أما عند الجهد (٢٠ v) فقد بلغ حجم الدقائق (٢.٤ μm) .

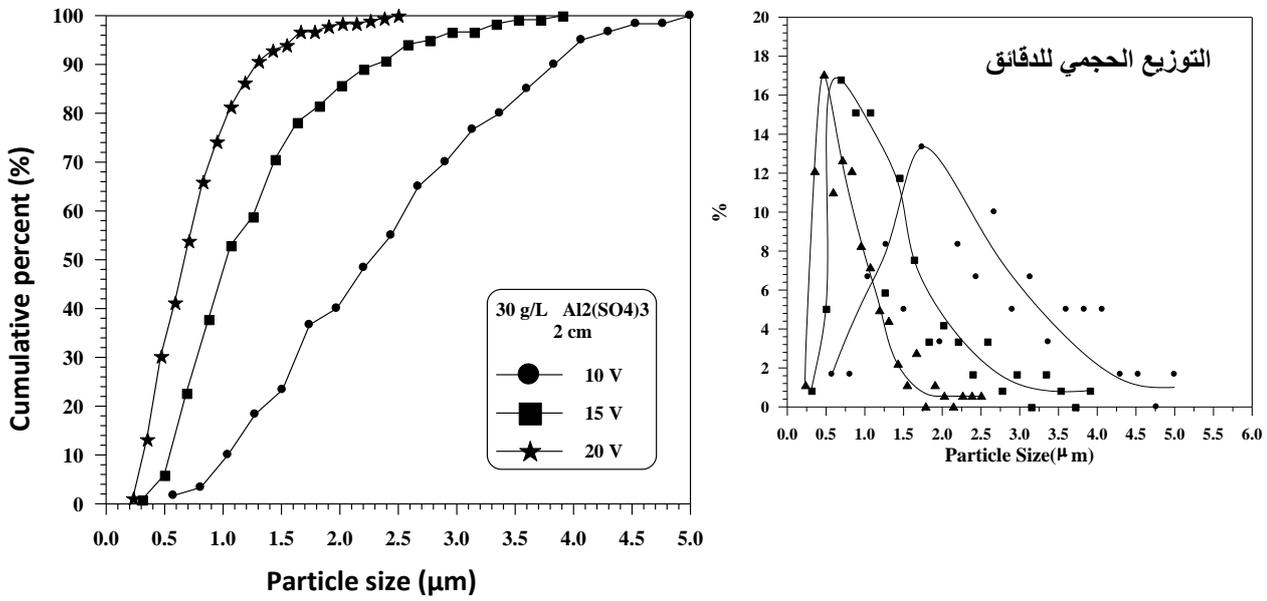
إنّ زيادة الجهد الكهربائي يعني زيادة كثافة التيار وكلما زادت كثافة التيار كلما قل حجم حبيبات المسحوق المترسب وزادت رخواوته وتفسر هذه الظاهرة بأنه عند ارتفاع كثافة التيار يزداد عدد نويات البلورات المنفصلة على الكاثود في وحدة الزمن ، وهذا يؤدي إلى انفصال وتكوين دقائق ناعمة للمسحوق [٤٩] .

أما نتائج تغير المسافة بين القطبين فيلاحظ إن حجم الدقائق يقل مع زيادة اقتراب المسافة بين القطبين . والشكل (٤ - ١٥) يوضح إن حجم الدقائق عند المسافة (٢ cm) بلغ ($2.4 \mu\text{m}$) عند النسبة (١٠٠٪) بينما حجم الدقائق عند المسافة (٥ cm) بلغ ($٥.٣ \mu\text{m}$) .

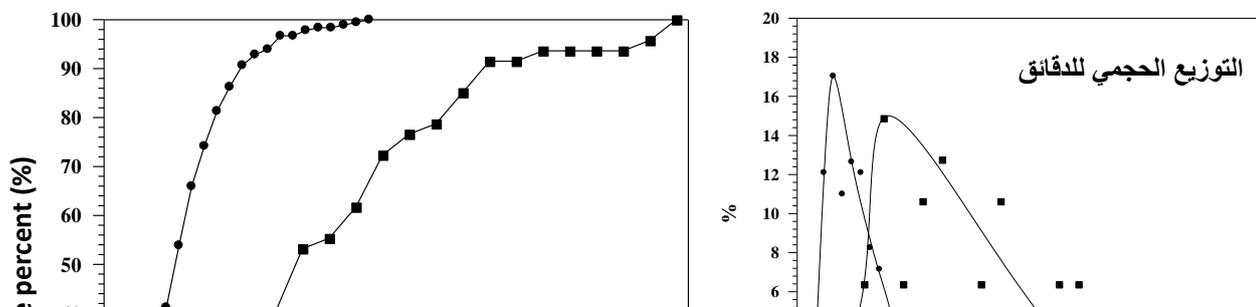
إنّ زيادة قرب المسافة بين القطبين يؤدي إلى زيادة التوصيلية الكهربائية بين القطبين وتوفر البلورات المشحونة ، هذه البلورات المشحونة لا يسعها الوقت في الترسيب على هيئة بلورات كبيرة ، وبذلك تكون دقائق مسحوق الخارصين رخوة وناعمة كلما قلت المسافة بين القطبين الكهربائية .



شكل (٤ - ١٣) النسب التراكمية لقطر الدقائق تحت تأثير اختلاف تركيز كبريتات الألمنيوم



شكل (٤ - ١٤) النسب التراكمية لقطر الدقائق تحت تأثير اختلاف الجهد الكهربائي



شكل (٤ - ١٥) النسب التراكمية لقطر الدقائق تحت تأثير اختلاف المسافة بين القطبين

٤-٥ تحليل النتائج Analysis of the Results

بعد الحصول على نتائج المتغيرات : الجهد الكهربائي ، المسافة بين القطبين ، تركيز المحلول ، تم دراسة تأثير هذه المتغيرات على كل من : معدل الترسيب ، الكثافة الظاهرية ، النقاوة من خلال أسلوب التحليل اللابعدى وباعتماد الموديل الرياضي بالصيغة الآتية ، وبالاستعانة بطريقة أقل المربعات (Least Squares Method) .

$$(Property) = Const (Group_1)^{n^1} (Group_2)^{n^2} (Group_3)^{n^3} \dots \dots \dots (٤ - ٣)$$

إذ تمثل (Property) الخاصية أو المتغير المعتمد المراد بيان تأثير المتغيرات المستقلة عليه . أما (Group) فيمثل مجموعة قيم المتغير اللابعدى المؤثرة على تلك الخاصية ولكن مأخوذة على أساس نسبي ، إذ تمّ في الدراسة اعتماد صيغة مبسطة لتحويل المتغير إلى متغير عديم الوحدات ذلك باعتماده كنسبة إلى قيمته العظمى . والمخطط (٢) في الملحق ، يبين المخطط الانسيابي لبرنامج التحليل اللابعدى .

١. معدل الترسيب

أظهر التحليل الذي اعتمد المعادلة الآتية لحساب وزن المسحوق النظري المفترض ترسبه من مسحوق النحاس :

$$(Weight)_{th} = 3.330 \left(\frac{C}{C_{max}} \right)^{1.014} \left(\frac{V}{V_{max}} \right)^{0.915} \left(\frac{D}{D_{max}} \right)^{-0.452} \dots\dots\dots (٤ - ٤)$$

تبين المعادلة (٤ - ٤) تأثير المتغيرات على وزن مسحوق النحاس المترسب ، إذ نلاحظ تأثير حامض الكبريتيك بقيمة أعلى من تأثير الجهد الكهربائي على وزن المسحوق المترسب ويعود سبب ذلك على أن وجود حامض الكبريتيك يقلل من المقاومة الأومية لمحلول الالكتروليتي ويحسن من الموصلية الكهربائية ويؤدي إلى وجود وفرة عالية من الأيونات تؤدي إلى التفريغ الأيوني السريع وانفصال مسحوق النحاس .

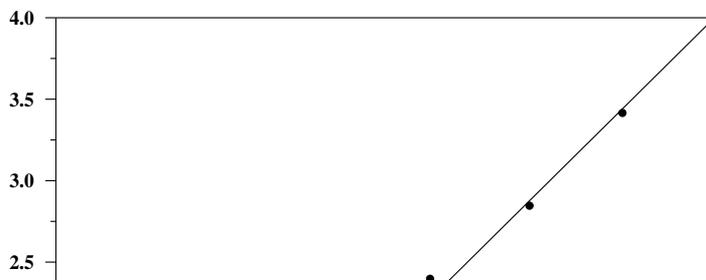
أما تأثير المسافة بين القطبين فنلاحظ تأثيرها عكسي مع وزن المسحوق المترسب فعندما تكون المسافة بين القطبين بعيدة يحدث انخفاض في معدل الترسيب الكهربائي بسبب انخفاض الموصلية الكهربائية بين القطبين وبالتالي انخفاض عدد الأيونات المترسبة على سطح الكاثود . والشكل (٤ - ١٦) يوضح القيم النظرية لوزن مسحوق النحاس والقيم المناظرة لها من وزن المسحوق العملي .

أما المعادلة التي تم الحصول عليها لحساب الوزن النظري لمسحوق الخارصين فقد كانت :

$$(Weight)_{th} = 1.676 \left(\frac{C}{C_{max}} \right)^{0.281} \left(\frac{V}{V_{max}} \right)^{1.088} \left(\frac{D}{D_{max}} \right)^{-0.533} \dots\dots\dots (٥ - ٤)$$

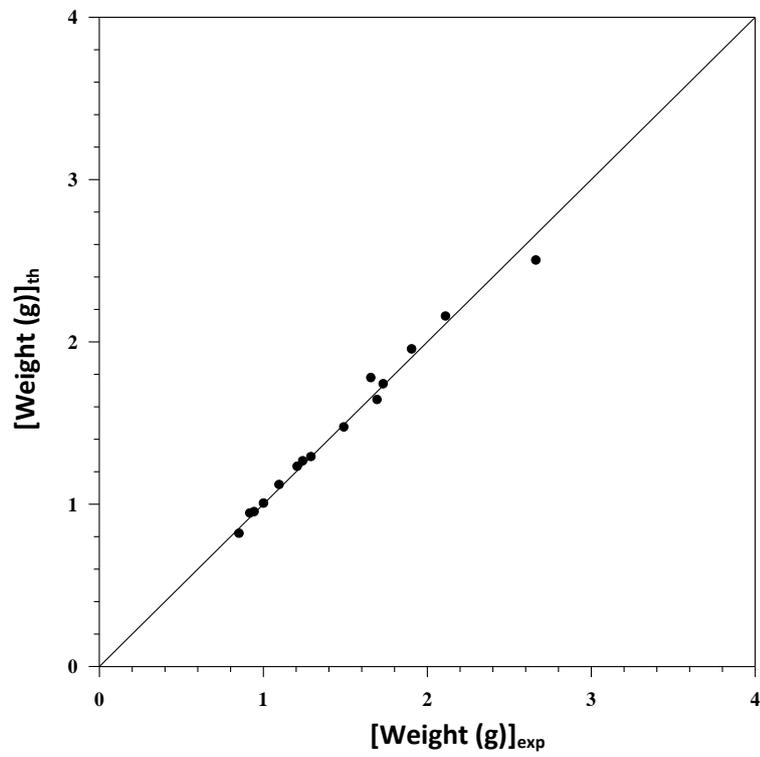
تبين المعادلة (٥ - ٤) تأثير المتغيرات على وزن مسحوق الخارصين المترسب ، إذ نلاحظ تأثير الجهد الكهربائي بقيمة أعلى من تأثير تركيز كبريتات الألمنيوم . ويعود سبب ذلك إلى أن الجهد الكهربائي يجعل المحلول مشبعاً أكثر بالأيونات بسبب زيادة معدل التيار المار في الخلية والذي يؤدي إلى وجود وفرة من أيونات الخارصين التي تترسب على سطح الكاثود . أما تأثير المسافة بين القطبين فنلاحظ تأثيرها عكسي على وزن مسحوق الخارصين المترسب ، فعندما تكون المسافة بعيدة بين القطبين يحدث انخفاض في معدل الترسيب الكهربائي بسبب انخفاض الموصلية الكهربائية وبالتالي فإن ترسب ذرات المعدن على سطح القطب أيضاً تنخفض .

والشكل (٤ - ١٧) يوضح القيم النظرية لوزن مسحوق الخارصين والقيم المناظرة له من وزن المسحوق العملي .



شكل (٤ - ١٦) القيم النظرية لوزن مسحوق النحاس والقيم المناظرة لها من

وزن المسحوق العملي



شكل (٤ - ١٧) القيم النظرية لوزن مسحوق الخارصين والقيم المناظرة لها من

وزن المسحوق العملي

٢. الكثافة الظاهرية

أظهر التحليل الذي اعتمد المعادلة الآتية لحساب الكثافة الظاهرية النظرية لمسحوق النحاس:

$$(Apparent\ density)_{th} = 3.907 \left(\frac{C}{C\ max} \right)^{0.151} \left(\frac{V}{V\ max} \right)^{0.0670} \left(\frac{D}{D\ max} \right)^{-0.0690} \dots (٤ - ٦)$$

تبين المعادلة (٤ - ٦) تأثير المتغيرات على الكثافة الظاهرية لمسحوق النحاس ، إذ نلاحظ تأثير حامض الكبريتيك بقيمة أعلى من تأثير الجهد الكهربائي وذلك لأن زيادة تركيز حامض الكبريتيك يؤدي إلى زيادة حجم الدقائق . وهذا يؤدي إلى زيادة الكثافة الظاهرية لمسحوق النحاس ، إذ أن الكثافة الظاهرية تزداد مع زيادة حجم الدقائق .

أما تأثير المسافة على القطبين على الكثافة الظاهرية فإن تأثيرها عكسي ، فعندما تكون المسافة بين القطبين بعيدة تنخفض الكثافة الظاهرية وسبب انخفاض الكثافة الظاهرية أيضاً يعود إلى نقصان حجم الدقائق عندما تكون المسافة بين القطبين بعيدة . والشكل (٤ - ١٨) يوضح العلاقة بين الكثافة الظاهرية النظرية والكثافة الظاهرية العملية لمسحوق النحاس .

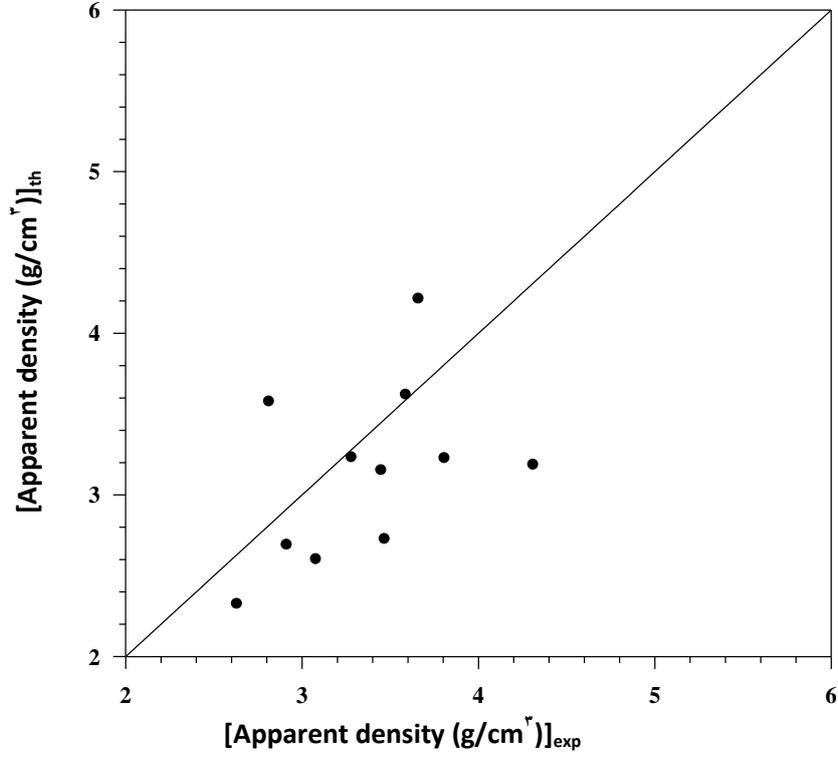
أما المعادلة التي تم الحصول عليها لحساب الكثافة الظاهرية لمسحوق الخارصين فقد كانت :

$$(Apparent\ density)_{th} = 1.393 \left(\frac{C}{C\ max} \right)^{-0.0404} \left(\frac{V}{V\ max} \right)^{-0.283} \left(\frac{D}{D\ max} \right)^{0.1504} \dots (٤ - ٧)$$

تبين المعادلة (٤ - ٧) تأثير المتغيرات على الكثافة الظاهرية لمسحوق الخارصين، إذ نلاحظ تأثير تركيز كبريتات الألمنيوم بقيمة أعلى من تأثير الجهد الكهربائي ، وذلك لأن زيادة تركيز كبريتات الألمنيوم يؤدي إلى نقصان حجم الدقائق وهذا يؤدي إلى انخفاض الكثافة الظاهرية .

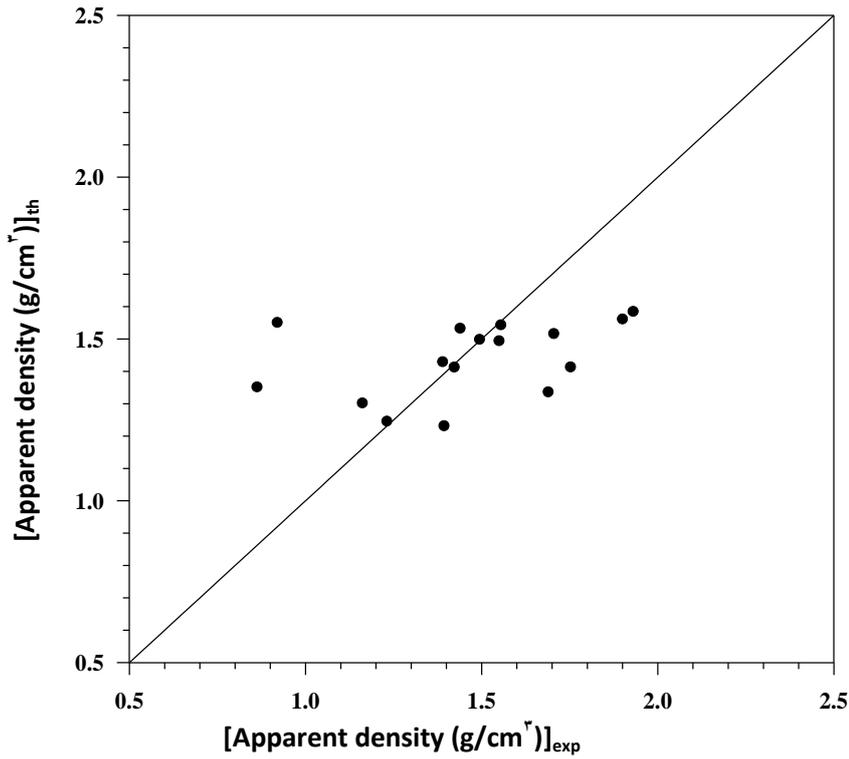
أما تأثير المسافة بين القطبين على الكثافة الظاهرية ، فإن تأثيرها طردي أي كلما كانت المسافة بين القطبين قريبة كلما قل حجم الدقائق وهذا يؤدي إلى انخفاض الكثافة الظاهرية ، حيث أن الكثافة

الظاهرية تنخفض مع نقصان حجم الدقائق . والشكل (٤ - ١٩) يوضح العلاقة بين الكثافة الظاهرية النظرية والكثافة الظاهرية العملية لمسحوق الخارصين .



شكل (٤ - ١٨) العلاقة بين الكثافة الظاهرية النظرية والكثافة الظاهرية العملية

لمسحوق النحاس



شكل (٤ - ١٩) العلاقة بين الكثافة الظاهرية النظرية والكثافة الظاهرية العملية

لمسحوق النحاس

٣. النقاوة

أظهر التحليل الذي اعتمد المعادلة الآتية لحساب النقاوة النظرية لمسحوق النحاس :

$$(Purity)_{th} = 100 \left(\frac{C}{C_{max}} \right)^{0.798 \times 10^{-3}} \left(\frac{V}{V_{max}} \right)^{8.786 \times 10^{-3}} \left(\frac{D}{D_{max}} \right)^{1.140 \times 10^{-3}} \dots\dots (٤ - ٨)$$

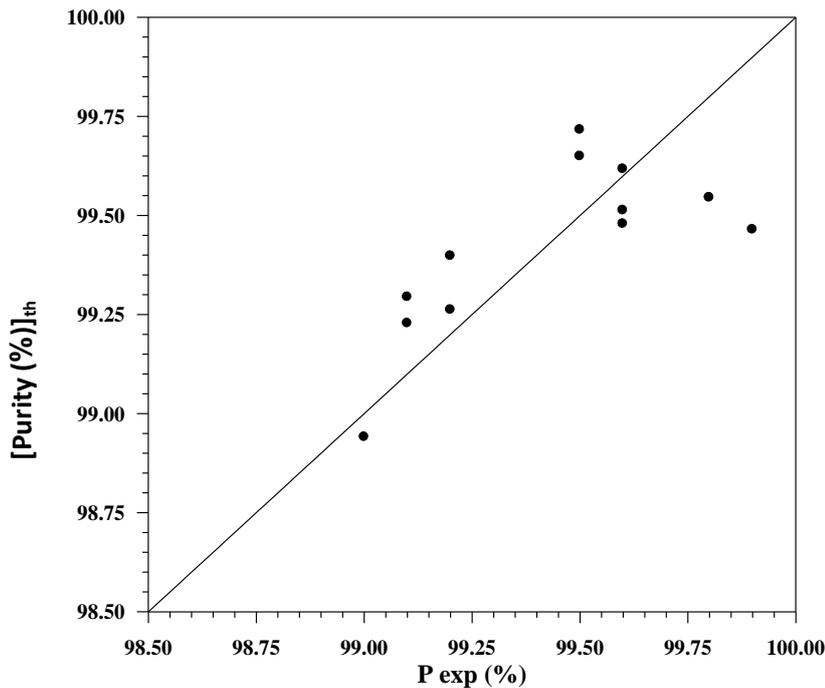
تبين المعادلة (٤ - ٨) تأثير المتغيرات على نقاوة مسحوق النحاس المترسب ، إذ نلاحظ تأثير الجهد الكهربائي بقيمة أعلى من تأثير المسافة بين القطبين وتركيز حامض الكبريتيك ، فعند سريان التيار

الكهربائي يذوب نحاس الانود في المحلول نتيجة تسليط الجهد الكهربائي ونتيجة لهذا التفاعل يرتفع جهد الانود التي تصبح عندها التفاعلات الكهروكيميائية لإذابة الشوائب ممكنة . ومن ملاحظة جهد تكوين أيونات الشوائب في السلسلة ، نستنتج أنه لا يمكن أن تترسب على الكاثود مع النحاس وتبقى في الالكتروليت . والشكل (٤ - ٢٠) يوضح العلاقة بين النقاوة النظرية والنقاوة العملية لمسحوق النحاس .

أما المعادلة التي تم الحصول عليها لحساب النقاوة النظرية لمسحوق الخارصين فقد كانت :

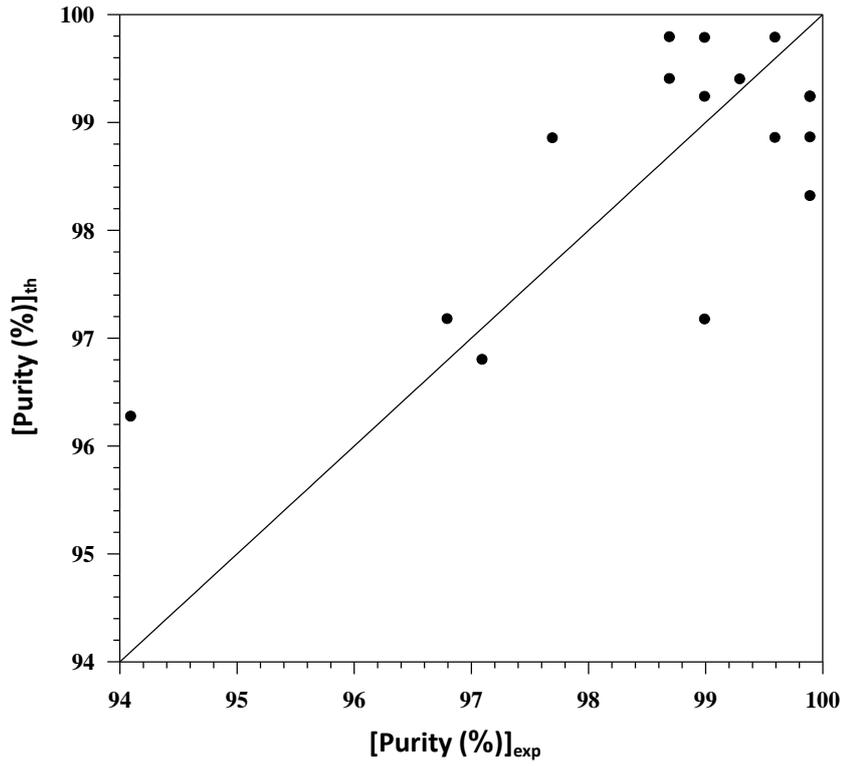
$$(Purity)_{th} = 100 \left(\frac{C}{C_{max}} \right)^{0.0191} \left(\frac{V}{V_{max}} \right)^{0.013} \left(\frac{D}{D_{max}} \right)^{-3.892 \times 10^{-5}} \dots\dots\dots (٤ - ٩)$$

تبين المعادلة (٤ - ٩) تأثير المتغيرات على نقاوة مسحوق الخارصين المترسب ، إذ نلاحظ تأثير تركيز كبريتات الألمنيوم بقيمة أعلى من تأثير الجهد الكهربائي والسبب يعود إلى أن زيادة تركيز كبريتات الألمنيوم يقلل من تحرر غاز الهيدروجين لأن الشوائب تتركز في أماكن تحرر الهيدروجين على سطح الكاثود . لذا فإن زيادة تركيز كبريتات الألمنيوم يؤدي إلى ارتفاع نسبة النقاوة . أما تأثير المسافة بين القطبين على نقاوة المسحوق فإن تأثيرها عكسي ، فعندما تكون المسافة بين القطبين قريبة فإن نقاوة المسحوق تكون عالية ويعود ذلك إلى زيادة الموصلية الكهربائية التي تؤدي إلى وجود وفرة عالية من أيونات الخارصين التي تترسب على سطح الكاثود لأنها أقل سالبية من أيونات الهيدروجين ، حيث أن الجهد الحقيقي لتفريغ شحنات أيونات الهيدروجين هو أكثر سالبية من القيمة التوازنية ، وهذا يؤدي إلى ارتفاع نسبة النقاوة . والشكل (٤ - ٢١) يوضح العلاقة بين النقاوة النظرية والنقاوة العملية لمسحوق الخارصين .



[Purity (%)]_{exp}

شكل (٤ - ٢٠) العلاقة بين النقاوة النظرية والنقاوة العملية لمسحوق النحاس



شكل (٤ - ٢١) العلاقة بين النقاوة النظرية والنقاوة العملية لمسحوق الخارصين

الفصل الخامس

الاستنتاجات والتوصيات

Conclusions and Recommendations

١-٥ الاستنتاجات

١. تؤدي زيادة قيمة الجهد الكهربائي المسلط وزيادة تركيز حامض الكبريتيك إلى زيادة الحجم الحبيبي لدقائق مسحوق النحاس ووزن المسحوق المترسب .
٢. تؤدي زيادة البعد بالمسافة بين القطبين إلى نقصان الحجم الحبيبي لدقائق مسحوق النحاس ووزن المسحوق المترسب .
٣. تؤدي زيادة قيمة الجهد الكهربائي وزيادة تركيز كبريتات الألمنيوم إلى نقصان الحجم الحبيبي لدقائق مسحوق الخارصين وزيادة وزن المسحوق المترسب .
٤. تؤدي زيادة اقتراب المسافة بين القطبين إلى نقصان الحجم الحبيبي لدقائق مسحوق الخارصين وزيادة وزن المسحوق المترسب .
٥. أظهرت الطريقة الكهروكيميائية كفاءة عالية في الحصول على دقائق ناعمة جداً وبشكل مباشر دون الحاجة إلى طحن المسحوق مع تحقيق نقاوة عالية .

٢-٥ التوصيات

١. دراسة تأثير زمن الترسيب على الخصائص الأساسية للمساحيق .
٢. دراسة تأثير الشكل الهندسي للأقطاب الكهربائية على عملية الترسيب الكهربائي .
٣. استخدام ترسيب كهربائي متناوب بدلاً من الترسيب الكهربائي المستمر ومعرفة تأثير التيار على عملية الترسيب الكهربائي .
٤. استخدام متغيرات أخرى لعملية الترسيب الكهربائي كدرجة الحرارة والمواد المضافة والذالة الحامضية (PH) .
٥. دراسة سلوك الشوائب في عملية الترسيب الكهربائي .

الملحق

Appendix

المصادر

References

References

١. American society for metals "**Metals Handbook**", Vol. ٧, ١٩٨٦, PP. (١١٠-٢٤٤).
٢. Kenneth G. Budinski, "**Engineering Materials Properties and Selection**", ٥th edition, ١٩٩٥, PP. (٥٦٧-٥٩٣).
٣. Landolt D, "**Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century**", Journal of the Electrochemical Society, ١٤٩ (٣), ٢٠٠٢ .
٤. Bernard M.O, Plapp M, Gouyet J.F, "**A Lattice Gas Model of Electrochemical Cells: Mean-field Kinetic Approach**", ٢٠٠٢, E-mail: Jean-François.gouyet@polytechnique.fr.
٥. Anil-Kumar Sinha, "**Powder Metallurgy**", ١٩٩٥.
٦. Pavlovic M.G, Pavlovic LJ. J, Ivanovic E.R, Radmilovic V and Popov K.I, "**The Effect of Particle Structure on Apparent Density of Electrolytic Copper Powder**", Serbian Chemical Society, ٢٠٠١ PP. (٩٢٣ – ٩٣٣).
٧. د . ابراهيم محمود منصور ، د. نوال عزت عبد اللطيف ، استخلاص المعادن اللاحديدية " ، الجامعة التكنولوجية ، ١٩٩٠ ، (٣٨٤ – ٣٤٢) .
٨. د . عادل كمال جميل ، جامعة بغداد ، د. علي فليح عجم ، جامعة البصرة ، " كيمياء المعادن والخامات " ، ١٩٨٠ ، (٢٣٦ – ١٤٨) .
٩. "**Copper**" on the web: www.nswmin.com.au, ١٩٩٩, PP. (١- ٤).
١٠. "**Zinc: Production, Import / Export, Use,**" on the web: atsdr1.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp٦٠-C٤, ١٩٩٤. PP. (١١١ – ١١٤).
١١. Groover M.P, "**Fundamentals of Modern Manufacturing**", Inc, ١٩٩٩, PP. (٧٣ – ٤٠٠).

١٢. Davis J.R and Associates, "**Metals Handbook**", ٢nd Ed., ASM International, ١٩٩٨, PP. (٥٥٧ – ١١٤٦).
١٣. Irving Granet, "**Modern Materials Science**", ١٩٨٠, PP. (٢٧٣ – ٤٧٥).
١٤. د. قحطان خلف الخزرجي, " **متيالورجيا المساحيق** ", جامعة بابل / قسم المواد، ١٩٩٧.
١٥. Gordon Dowson, "**Powder Metallurgy**", Adam Hilger, Bristol and New York, ١٩٩٠, PP. (٣١ – ٣٤).
١٦. Michael B. Bever, "**Encyclopedia of Materials Science and Engineering**", ١st edition, Vol. ٥, ١٩٨٦.
١٧. المعهد المتخصص للصناعات الهندسية، " دليل الطلاء الكهربائي للمعادن ". دائرة التعامل الكيميائي، بغداد، ١٩٨٩.
١٨. Antropov L.I, "**Theoretical Electrochemistry**", ١٩٧٧, PP. (٣٠٠ – ٥٢٢).
١٩. Stephen K. Lower, "**Electrochemistry: Chemical Reactions at an Electrode, Galvanic and Electrolytic Cells**", on the web: www.chme١.com/acad/webtext/virtualtextbook, ٢٠٠٤. PP. (١-٣٩).
٢٠. Donald R. Askel and Pradeep P. Phule, "**The Science and Engineering of Materials**", ٤th edition, ٢٠٠٣, PP. (١٧٣ – ٩٠٧).
٢١. Harry L. Swinng and John M. Huth, "**Buoyancy and Electrically Driven Convection Models in Thin-Layer Electrodeposition**", Vol. ٥٩, No ٢, American physical Society, ١٩٩٩, PP. (٢١٥٧ – ٢١٦٧).
٢٢. Roy H. Magnuson, "**Metal Deposition and Etching**", Endicott Inter Connect Technologies", March ٣٠, ٢٠٠٤: (E-mail: roy.magnuson@eitny.com).
٢٣. Kubasov V, Zaretsky S, "**Introduction to Electrochemistry**", MIR Publishers, Moscow, ١٩٨٧, PP. (١ – ١٦٥).

٢٤. Lowenheim F. A, "**Electroplating**", McGraw-Hill, New York, ١٩٧٨, PP. (١١٣ – ٣٦٣).
٢٥. Krishnan Rajeshwar, Jorge G. Ibanez, "**Environmental Electrochemistry**", Academic Press, ١٩٩٧, PP. (٥٧ – ١١٧).
٢٦. Lowenheim F.A, "**Guide to the Selection and Used of Electroplated and Related Finishes**", ASTM Special Technical Publication, ١٩٨٢, PP. (١١ – ١٧).
٢٧. Mars G. Fontana, "**Corrosion Engineering**", ٣rd edition, McGraw Hill, ١٩٨٨, PP. (١٤ – ٣٨).
٢٨. د. حسين باقر رحمة الله ، " هندسة التآكل وحماية سطوح المعادن " ، الجامعة التكنولوجية ، اللجنة الجامعية للشؤون العلمية ، ١٩٨٩ ، (٦٢ – ٧٢) .
٢٩. American Society of Metals, "**Metals Handbook**", Vol. ٥, Surface Cleaning, Finishing and Coating, ٩th edition, ١٩٨٢.
٣٠. Maissel L.I and Glang R, "**Handbook of Thin Film Technology**" McGraw Hill, New York, ١٩٧٠.
٣١. د. كاظم عباس الموسوي ، د. ساسي ارحومة الزنين ، د. عبد العزيز الكاسح ، " التآكل " ، منشورات ELGA ، ٢٠٠٠ .
٣٢. Aurelian Calus, ARV, "**Electrodeposition of Metals Powder**", Part ٣, ١٩٧٩.
٣٣. Penn State Group, J. Phys. Chem., "**Electrochemical Fabrication of Nanoelectronic Devises**", ٢٠٠٢. On the web: tfp.physic.uni-karlsruhe.de/summerchool/lectures/tao.
٣٤. Canning W, "**The Canning Handbook on Electroplating**" London, ٢٢nd Ed., ١٩٧٨, PP. (٦٥٩ – ٦٨٧).
٣٥. Popov K.I, Popovic L.J.J, Ivanovic E.R, Radmilovic V and Pavlovic M. G, "**The Effect of Reversing Current Deposition on the Apparent Density of Electrolytic Copper Powder**", J. Serb. Chem., Soc. ٦٧ (١) ٦١ – ٦٧ (٢٠٠٢).

٣٦. Scully J.C, "**The Fundamentals of Corrosion**," ٣rd Ed., Pergamon Press, ١٩٩٠.
٣٧. Gabe. D. R, "**Principle of Metal Surface Treatment and Protection**", ٢nd edition, Pergamon Press Ltd, ١٩٧٨.
٣٨. Leonard M. Sander, "**Diffusion-Limited Aggregation: A Kinetic Critical Phenomenon?**", Contemporary Physics, Vol. ٤١, No. ٤, PP. (٢٠٣ - ٢١٨), on the web: www.tandf.co.uk/Journals, ٢٠٠٠.
٣٩. ن. سيفريوكوف ، ب. كوزمين ، ي. تشيليشيف ، " الميتالورجيا العامة " ، دار مير للطباعة والنشر ، موسكو ، ١٩٧١ .
٤٠. Smirnov, Leiderman, "**Metals Abstracts**", March, ١٩٨٨.
٤١. Fil, Khimchenko, "**Powder Metallurgy and Metal Ceramics**", ١٩٨٩, PP. (٥٠٧ - ٥١٠).
٤٢. Garmanov, Sadovskii, Makarov, "**Electrochemistry**", Feb. ١٩٩١, PP. (٩٥٧ - ٩٦٣).
٤٣. Rajeswari C, Bakkialakshmi J, Mohan S, Renganathan N.G, "**Influence of Additives on the Electrodeposition of Copper**", Central Electrochemical Research Institute, Karaikkudi, India, on the web: www.doc.tms.org/servlet/productcatalog?container=JOM+٢٠٠٢+April.
٤٤. Matthias Schorter, Klaus Kassner, Ingo Rehberg, Josep Clarte and Francesc Saguej, "**Experimental Investigation of the Initial Regime in Fingering Electrodeposition**", ٢٠٠٢, E-mail: matthias.schroeter@physik.uni-magdeburg.de
٤٥. Cruz M. Sanchez, Alonso F, Palacios J.M, "**The Effect of the Concentration of TBACL on the Electrodeposition of Zinc from Chloride and Perchlorate Electrolytes**", Journal of Applied Electrochemistry, ٢٠ (١٩٩٠). PP. (٦١١ - ٦١٨).

٤٦. Mao Z, Srinivasan S, Appleby A.J, "**Effect of PbO on Zinc Electrodeposition from Zincate Solutions**", Journal of Applied Electrochemistry, ٢٢ (١٩٩٢). PP. (٦٩٣ – ٦٩٨).
٤٧. Kazuhiro Fukami, Shuji Nakanishi, Sho-ichiro Sakai and Yoshihiro Nakato, "**Mechanism of Oscillatory Electrodeposition of Zinc, Revealed by Microscopic Inspection Dendritic Deposits during the Oscillation**", Vol. ٣٢, No. ٦ (٢٠٠٣).
٤٨. Ailing Fan, Wenhui Tian and Kurosaki M, "**Evolution of Zinc Morphology during Continuous Electrodeposition**", Journal of University of Science and Technology Beijing, Vol. ١٠, No. ١, ٢٠٠٣.
٤٩. برماكوف فيازنيكوف ، " استعمال منتجات ميتالورجيا المساحيق في الصناعة " ، دار مير للطباعة والنشر ، موسكو ، ١٩٦٨ .
٥٠. Wark I.W, "**The Electrodeposition of zinc from acidified zinc sulphate solution**", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. ٩, No. ٦, ١٩٧٩, PP. (٧٢١ - ٧٣٠).