الباب الثالث

الامتـزاز والاندمـاج

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب الثالث

" الامتـــــزاز والاندمـــــاج "

مقدمـــــة :

تهدف دراسات الامتزاز إلى معرفـــة مـــدى التفاعـــل والارتبـــاط الـــذي يحدث بين مادة وســـطح معـــين . والدارســـات الحديثـــة تركـــز علـــى دراســـة امتزاز الغازات والأبخـــرة بـــصورة خاصـــة، أمـــا امتـــزاز الـــسوائل والمـــواد الصلبه على السطوح فإنـــه يلقـــي اهتمامًـــا أقـــل . والـــسطوح المـــستعملة فـــي قياسات الامتزاز لابد أن تكون نظيفة ونقية وخاليـــة مـــن طبقـــات الأوكـــسجين والمواد الأخرى .

كما إن أي سطح متعرض للجو يكون عادة مغطي بكمية قليلة أو كبيرة من الأوكسجين، بالإضافة إلـــى المـــواد الأخـــرى . ولابـــد مـــن تخلـــيص الـــسطح من الأوكسجين والمواد الغريبة الأخرى قبل البدء بقياســـات الامتـــزاز . ويمكـــن الحصول على السطوح النقية، وكذلك الاحتفاظ بها في أجهزة تفرغ إلـــى ضـــغوط منخفضة جدًا . وللتعرف على أهمية الفراغ الجزئي بالنسبة لدراســـات الامتـــزاز يستعان بالمعادلة التالية :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

وهي تعبر عن عدد جزيئات الغاز أو الهواء التي تصطدم بواحد ســـنتمتر مربع من سطح ما في الثانية الواحدة في درجة الحرارة المطلقة **(T)** . فإذا كـــان السطح معرضًا لضغط غاز الأوكسجين فـــي حـــدود $P = 10^{-6}$ **torr** فـــإن عـــدد جزيئات الغاز التي تصطدم بواحد سنتمتر مربع من السطح أي المقـــدار **dn / dt** يكون في حدود 10^{15} جزيئة .

ولما كانت احتمالية التزاق (S) الأوكسجين بالسطوح تكون عمومًا في حدود الواحد الصحيح، إذن فإن السطح المعنى سيغطي بطبقة واحدة من الأوكسجين خلال ثانية واحدة فقط . ولذا كان تقليل الضغط الذي يتعرض له السطح عاملاً مهمًا للحفاظ على نقاوته لفترة طويلة نسبيًا . ويصل الضغط في أجهزة الامتزاز المستعملة حالياً إلى حوالي 10^{-10} تور .

ووجد أن أجهزة التفريغ تصنع إما من الحديد المقاوم للصدأ **Stainless Steel** أو من الزجاج ، ولغرض تخليصها من الغازات والأبخرة الممتزة والذائبة فيها تسخن الأولى إلى حوالي 25^{o} مئوية والثانية إلى حوالي 400^{o} مئوية . والأجهزة الزجاجية أكثر شيوعًا واستعمالاً بالنظر لإمكان تخليصها من الغازات الذائبة فيه بسهولة وسرعة أكبر، إضافة إلى كون الزجاج أقل ميلاً للتفاعل مع المواد قياسًا بالفلزات والمعادن .

وتستعمل المضخات للحصول على الضغوط المنخفضة . وهناك أنوعا مختلفة من هذه المضخات منها الميكانيكية الدوارة **Rotary Mechanical Pump** ومضخات الانتشار **Diffusion Pumps** التي تعبأ أما بالزئبق أو بزيت مناسب لتقوم بمهامها عند التسخين، ومضخات الاقتناص **Getter Pumps** التي تستعمل موادًا لها القدرة العالية على الامتزاز لغرض تنظيف الجهاز مما يحتوي من الغازات والأبخرة .

وتستعمل حاليًا مضخات اقتناص أيونية **Ion Getter Pumps** التي تقوم بمهمتها من خلال تأين الجزيئات الغازية واصطياد الأيونات الناتجة . وهناك نوع أخر من المضخات جرى استعماله مؤخرًا ويسمى بمضخات التيتانيوم المتسامى **Titanium Suplimation Pumps** . ويفيد هذا النوع من المضخات في بلوغ الضغوط التي تصل إلى 4×10^{-11} تور .

ويقاس ضغط الغاز في جهاز الامتزاز والابتزاز أو الامتصاص بواسطة مقياس الضغط **Pressure Gauge** . وهناك أنواع مختلفة من مقاييس الضغط منها المانومترات ومقياس الفراغ الستاتيكي **Vacustat Gauge** ومقياس ماكلاود **Mcleod Gauge** . والمانومترات تقيس ضغوطاً تتراوح من الضغط الجوي واحد تور .

أما الضغوط التي تقل عن تور ولغاية 10^{-6} فيمكن قياسها بواسطة مقياس الفراغ الستاتيكي أو مقياس ماكلاود . وتعمل هذه الأنواع من المقاييس وفق قانون بويل . وهناك أنواع أخرى من مقاييس الضغط منها مقياس بيراني **(Pirani Gauge)** الذي يقيس الضغوط الغازية التي تتراوح بين 10^{-4} تور وعدة تورات .

وهذا المقياس السابق يعتبر مقياس غير مباشر إذ يعتمد في عمله على تغير مقاومة سلك ساخن نتيجة لاصطدام جزيئات الغازية، إذ يتوقف مقدار الحرارة المفقودة من السلك، وبالتالي مقدار التغير في مقاومة السلك، على عدد جزيئات الغاز، أو ضغط الغاز، في الجهاز، وعندما يراد قياس الضغوط المنخفضة جدًا فإنه يستعان بقياس التاين **Ionization Gauge** الذي تصل حدود قياساته إلى 10^{-11} تور .

ويعتمد هذا المقياس في عمله على تأين جزيئات الغاز الموجود في الجهاز بواسطة تيار من الالكترونات المنبعثة من سلك ساخن ومن ثم قياسه تيار الأيونات المتولدة . فالمقاييس الثلاثة الأولى تتأثر فقط بالغازات الحقيقية . أما المقياسين الأخيرين فإنهما يتأثران بالغازات الحقيقية وغير الحقيقية .

ويجري نقل الغاز أو البخار من موقع إلى آخر في جهاز التفريغ من خلال فتح وغلق الصنابير **Taps** التي يشتمل عليها الجهاز، أو من خلال رفع أو خفض مستوى الزئبق في الفواصل الزئبقية **Mercury Cut – Offs** الموجودة في جهاز

التفريغ . ويفضل عدم استعمال الصنابير التي تعمل بالشحم **Grease Taps** وذلك تفاديًا لأبخرة الشحم المستعمل في تدهين الصنابير والتي تتسرب إلى داخل جهاز التفريغ وتسبب تلوث سطح الامتزاز بالإضافة إلى تلوث الجهاز نفسه كما أن صنبور الشحم يسمح في كثير من الأحيان بتسرب الهواء من خلاله إلى داخل جهاز التفريغ .

ويصعب الحصول على الضغوط المنخفضة والاحتفاظ بها عند استعمال الصنابير المشحمة في أجهزة التفريغ . أما الفواصل الزئبقية فإنها أكثر شيوعًا من الصنابير، إلا أن هناك خطر وهو بخار الزئبق الذي يتسرب إلى سطح الامتزاز ويسبب أنواعًا من المشاكل أثناء القياسات ويمكن التقليل من التأثير الضار للزئبق من خلال استعمال المصايد **(Traps)** .

والمصيدة هنا تمثل جزءًا صغيرًا من الجهاز يمكن تبريده إلى درجة حرارة منخفضة بحيث يتسنى لنا تكثيف بخار الزئبق فيه ومنع وصول البخار إلى سطح الامتزاز . وتستعمل الصمامات المغناطيسية **Magnetic Valves** في أجهزة التفريغ التي يراد بها بلوغ الضغوط المنخفضة، ويمكن تسخين هذه الصمامات مع جهاز التفريغ قبل إجراء القياسات لغرض أبعاد الغازات الذائبة في الجهاز وفي الصمامات .

أنواع السطوح المستعملة في تجارب الامتزاز :

أولاً : المساحيق الصلبة :

وتمتاز المساحيق عادة بالمسامية وبالمساحة السطحية العالية بحيث يتسنى لها امتزازًا كميات كبيرة من المواد . والمشكلة الكبيرة مع المساحيق الصلبة تكمن في صعوبة تنقيتها وتنظيفها من الأكاسيد والشوائب قبل استعمالها في تجارب الامتزاز أو الامتصاص . حيث يوضع المسحوق عادة في إناء التفاعل ويجري تنظيفه بالتفريغ لساعات طويلة .

وقد يستعان بالتسخين إذا لم يكن التفريغ وحده كافيًا لإزالة الأكاسيد والشوائب . وقد تدعو الحاجة إلى إمرار تيار من غاز الهيدروجين في المسحوق أثناء عملية التفريغ وذلك لإزالة الأكاسيد على هيئة بخار الماء الذي يتم طرده بالتفريغ ويجري أحيانًا قصف السطوح الملوث بأيونات غاز خامل، وتساعد هذه العملية على إزالة الأكاسيد القوية من سطح المسحوق .

ثانيًا : الأشرطة أو الأسلاك الفلزية أو المعدنية :

وتكون المساحة السطحية لهذه المواد صغيرة، وإن ما يحدث من الامتزاز على مثل هذه السطوح تكون نسبيًا قليلة . وتمتاز الأشرطة والأسلاك بسهولة تنقيتها وتنظيفها من خلال تسخينها الكهربائي في جهاز التفريغ .

حيث يمكن رفع درجة حرارة الأشرطة والأسلاك الفلزية والمعدنية إلى درجات حرارية تقل قليلاً عن درجات انصهارها بحيث يتسنى تخليص الجزء الأكبر من الغازات الممتزة عليها إو الذائبة فيها . وقد يكون السلك على هيئة بلورة منفردة **Single Crystal** أو تلحم به البلورة المنفردة، وبذا يمكن دراسة ظاهرة الامتزاز على المستويات البلورية المحددة لمثل هذا البلورة .

ثالثًا : الرقوق الفلزية :

يحضر السطح الفلزي لأغراض الامتزاز بطريقة التبخير والتكثيف اللاحق للبخار الناتج . إذ يبخر سلك فلزي بإمرار تيار كهربائي مناسب فيه، ثم يكثف البخار الناتج على سطح إناء التفاعل وذلك بغمر الإناء في سائل النتروجين **(195.6 - ^{o}C)** أو سائل الأوكسجين **(183 - ^{o}C)** أو أي سائل أخر مناسب . فيتكون غشاء فلزي رقيق يبلغ سمكه حوالي **10^{-4}** سنتمتر .

وتتخذ الإجراءات اللازمة للإبقاء على ضغط منخفض أي **10^{-8}** تور أو أقل أثناء التبخير والتكثيف . ولابد من تخليص السلك المستعمل للتبخير من الغازات الذائبة فيه بالتفريغ والتسخين وذلك قبل البدء بالتبخير . وتمتاز هذه الطريقة بكونها

وسيلة مهمة لتحضير سطح فلزي بصورة نقية وتبلغ مساحته الفعلية مئات أو آلاف المرات بقدر مساحته الظاهرة .

والرق الفلزي أو المعدني المحضر كما سبق شرحه لا يكون مستقرًا بالنظر لاحتوائه على العيوب البلورية **Crystal Defects** بكميات كبيرة، ولذا تتغير مساحة الرق مع الزمن ودرجة الحرارة . ولما كان ثبات الرق مهمًا لتقدير كمية الامتزاز، فإنه يلزم تسخين الرق الفلزي عقب تحضيره إلى درجة حرارة أعلى من تلك التي يتم الوصول إليها في التجزئة . وتساعد الحرارة على استقرار الرق والإبقاء على مساحته السطحية، وتسمى هذه العملية اللازمة للانكماش والاستقرار بالتبلد **Sintering** .

وتتطلب دراسات الامتزاز معرفة المساحة السطحية للسطح المستعمل في الامتزاز ولذلك لمعرفة مقدار ما يتغطى من السطح في عملية الامتزاز أو الامتصاص . وهناك طرق مختلفة لإيجاد المساحة السطحية الفعلية للمواد الصلبة ولعل أسهلها وأكثرها عمليًا هي طريقة الامتزاز الطبيعي للغازات الخاملة .

حيث إن لذرة الغاز الخامل مساحة مقطع معلومة، وإن من معرفة عدد ذرات الغاز التي تعاني الامتزاز على سطح صلب يمكن تقدير مساحة السطح بدقة مناسبة . ويطرد الغاز الخامل بعد ذلك بالتفريغ تمهيدًا لاستعمال السطح في تجربة الامتزاز أو الامتصاص .

ويعامل السطح المراد قياس مساحته، عمليًا بغاز الكربتون في درجة غليان سائل النتروجين (**195 ^{o}C -**) ، حيث يعاني الغاز امتزازًا طبيعيًا على سطح المادة، ويمكن معرفة حجم الغاز الممتز ومنه تعرف مساحة السطح . ويستعمل غاز الزنون إذا كانت مساحة السطح صغيرة ويستعمل النتروجين والغازات الأخرى بالنسبة للمساحات الكبيرة .

ولابد أن تكون المواد المستعملة في الامتزاز غاية في النقاوة . ويتم في الغالب تحضير هذه المواد داخل أجهزة الامتزاز المفرغة وبطرق سريعة . فالنتروجين يتم تحضيره بنقاوة جيدة من تسخين أزيد الصوديوم في جزء من جهاز الامتزاز، ويتم تحضير الأوكسجين من بيروكسيد الباريوم أو من برمنجنات البوتاسيوم .

أما أول أوكسيد الكاربون فإنه يحضر من تسخين أوكزالات الكالسيوم . وتتم تنقية الهيدروجين وإدخاله إلى جهاز الامتزاز من خلال نفاذ الغاز خلال البلاديوم المسخن **Heated Palladium** حيث يسمح بنفاذ الهيدروجين النقي من خلاله بينما يمنع نفاذ الغازات الأخرى .

طرق قياس كمية الامتزاز :

١- الطريقة الحجمية :-

وتعتمد على قياس تناقص ضغط الغاز نتيجة للامتزاز، أو من تزايد ضغط الغاز عقب الابتزاز من السطح المغطي بالغاز الممتز، أو من تغير الضغط في أنظمة الانسياب **Flow Systems** .

٢- الطريقة الوزنية :-

ويجري فيها قياس التغير في وزن السطح عقب الابتزاز باستعمال أجهزة تفريغ تشتمل على موازين تتأثر بـ (10^{-8}) جم من المادة الممتزة .

٣- الطرق الفيزيائية :-

ويتم فيها قياس تغيرات الخواص الفيزيائية لسطح الامتزاز مع كمية الامتزاز الذي يتم عليه . ومن أهم الطرق الفيزيائية قياس التوصيلة الكهربائية وقياس القدرة الكهروحرارية أو قياس القدرة على التمغنط .

ويتم معرفة كمية الامتزاز بالسماح للغاز من خزان له حجم معلوم بالتمدد إلى الأجزاء الأخرى في الجهاز والوصول إلى سطح الامتزاز . ويتم التعرف على مقدار الامتزاز بدلالة تغير الضغط والحجوم التي يتمدد خلالها .

ويجب الإشارة إلي أنه لابد من التأكد أن الغاز لا يعاني امتزازًا أو امتصاصًا على جدران جهاز الامتزاز . وعندما تكون الأجزاء المختلفة للجهاز بدرجات حرارية متفاوتة فإنه لابد عندئذ معرفة تأثير الانسياب الجزيئي الحراري **Thermomolecukar Flow Effect** .

وعندما يكون سطح الامتزاز على شكل شريط أو سلك فلزي فإنه يستعان بطريقة الابتزاز لمعرفة كمية الامتزاز . إذ إنه وعقب حدوث الاتزان في الجهاز يسخن الشريط أو السلك بشكل مفاجئ إلى درجة حرارية عالية بحيث يتم ابتزاز جميع الجزيئات الغازية الممتزة عليه، ويقاس عندئذ التغير الذي يحدث في الضغط نتيجة التسخين المفاجئ في حجم معين من الجهاز .

ويمكن تقدير كمية الامتزاز بالطريقة الديناميكية، وذلك بالسماح للغاز بالانتشار من الخزان الذي يحفظ فيه إلى الجهاز من خلال أنبوبة شعرية دقيقة . ويكون قطر الأنبوب الشعري صغيرًا قياسًا بمعدل المسار الحر **Mean Free Path** لجزيئات الغاز بحيث تتناسب كمية الانتشار في وحدة الزمن مع فرق الضغط في نهايتي الأنبوب الشعري . ولما كان :

$$\frac{d(PV)}{dt} = f(P_1 - P_2) \qquad \text{... (43)}$$

حيث P_1 الضغط عند مدخل الأنبوب الشعري و P_2 عند خروج الغاز من الأنبوب . ويستحصل على كمية الامتزاز الكلية من تكامل هذه المعادلة . ولابد من الإيضاح أن المعلومات المتنوعة التي وردت

في إطار قياسات الامتزاز تنطبق إلى حد كبير على قياسات الابتزاز والامتصاص .

الامتـــزاز وعلاقتـــه بالاندمـــاج :

يعتبر الامتزاز الكيميائي المرحلة الأولية في التفاعل الكيميائي ، فالامتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح فلز النيكل يعتبر المرحلة الأولى في تفاعل أكسدة فلز النيكل، إذ أن عملية الأكسدة تتم عقب حدوث الامتزاز الكيميائي على سطح الفلز .

ويشتمل الامتزاز الكيميائي عمومًا على انتقال الالكترونات بين سطح الفلز والغاز الذي يعاني الامتزاز على السطح، ولو أن هذا الانتقال يكون جزيئًا في غالب الأحيان . أما اتجاه انتقال الالكترونات فإنه يتوقف على طبيعة كل من الفلز والغاز، رغم أن السائد هو انتقال الالكترونات من الفلز إلى جزيئات أو ذرات الغاز .

وينجم عن انتقال الالكترونات تكون دقائق ثنائية القطب **Dipoles** على سطح الفلز، وتكون شحنة الدقيقة سالبة في جهتها البعيدة عن الفلز . لتوضيح ذلك يفرض امتزاز غاز ثنائي الذرة مثل X_2 كيميائيًا على سطح الفلز **M** كما في :

$$X_2 + 2M \rightarrow \underset{(A)}{\begin{vmatrix} X & X \\ | & | \\ M & M \end{vmatrix}} \rightarrow \underset{(B)}{\begin{vmatrix} X^{\backslash} & X^{\backslash} \\ | & | \\ M^{+} & M^{+} \end{vmatrix}}$$

والجزيئة X_2 تعاني امتزازًا كيميائيًا على سطح الفلز **M** في الخطوة **(A)** ثم لا تلبث أن تتكون الدقائق ثنائية القطب كما في **(B)** نتيجة انتقال الالكترونات من الفلز إلى الذرات الممتزة . ويلاحظ أن **X** حاملة لشحنة سالبة نتيجة هذا الانتقال بينما تتركز الشحنة الموجبة على الذرة الفلزية القريبة منها .

ويمكن القول هنا بأن الجزيئة X_2 عانت امتزازًا كيميائيًا مصحوبًا بالتفكك على سطح الفلز **M** مع تكوين دقائق ثنائية القطب على السطح وقد تكون الجزيئة ثنائية الذرة غير متجانسة مثل **xy** وعندئذ يشتمل امتزازها الكيميائي على حالتين :

a) $xy + 2M \rightarrow \left| \begin{matrix} X^{\backslash} & & y^{\backslash} \\ | & & | \\ M^{+} & - & M^{+} \end{matrix} \right|$

b) $xy + 2M \rightarrow \begin{matrix} & y^{+} \\ & | \\ & X^{\backslash} \\ & | \\ M & \end{matrix}$

والواضح أن الجزيئة **xy** التي تعاني امتزازًا كيميائيًا كما في الحالة **(a)** تتفكك إلى نوعين من الدقائق ثنائية القطب . يشتمل النوع الأول على **x** والآخر على **y** . وقد يكون ارتباط أحد النوعين أقوي بالفلز من النوع الآخر عندما تكون حرارة امتزازه أكبر قياساً بحرارة امتزاز النوع الثاني .

وعندما يحدث مثل هذا الاختلاف في حرارة الامتزاز وبالتالي في قوة الارتباط بسطح الفلز ، فإن الدقيقة التي تمتاز بارتباط أقوى تعمل على إزاحة الدقائق الممتزة من النوع الذي يمتاز بارتباط أضعف وتحل محلها . ويمكن توضيح ذلك بامتزاز **HCl** على سطح الحديد، حيث تعاني جزيئات **HCl** امتزازًا كيميائيًا مصحوبًا بالتفكك وتتكون دقائق H^{+} و Cl^{-} على سطح الحديد .

ولما كانت حرارة امتزاز الكلور أكبر مما للهيدروجين فإن الكلور ميل أقوى للارتباط بالسطح وتعمل ذرات الكلور على إزاحة ذرات الهيدروجين الممتزة على السطح والإحلال بمحلها . فالعامل المهم في موضوع تفاعل الإزاحة هذا على السطح هو الاختلاف في حرارة الامتزاز .

وينشأ مجال كهربائي شدته **F** فولت على السنتمتر على سطح الفلز بسبب الدقائق ثنائية القطب، وتتوقف شدة هذا المجال على جهد السطح **V** بالفولت وسمك طبقة الامتزاز **x** بالسنتمتر، حيث أن :

$$F = V / x \quad \ldots (44)$$

ويلاحظ في هذه العلاقة أنه عند ثبوت قيمة **V** تزداد قيمة **F** كلما قلت قيمة **x** ، أي أن المجال الكهربائي يكون شديدًا عندما يكون سمك طبقة الامتزاز الكيميائي قليلاً . وقد درس دور مثل هذا المجال الكهربائي في أكسدة الفلزات . إذ أن مثل هذا المجال يعمل على تقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل، وإن التفاعل يسير بسرعة أكبر بوجود مثل هذا المجال .

ويقصد بالاندماج **Incorporation** أي التفاعل الذي يلي الامتزاز الكيميائي لغرض تكوين أكثر من طبقة من ناتج الامتزاز . أن اندماج الأوكسجين في الحديد يلي الامتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح الحديد وينتج عنه تكون أوكسيد الحديد الذي يزيد سمكه على سمك طبقة الامتزاز الكيميائي .

ويحدث الاندماج الكيميائي بسبب انتقال الكاتيونات الفلزية ومن خلال طبقة الامتزاز إلى السطح كي تتعرض إلى الغاز، وقد يحدث أيضًا وبنطاق أقل من خلال انتقال الغاز إلى داخل الفلز عبر طبقة الامتزاز والكاتيونات عمومًا أصغر من الأيونات، ولذا كان انتشار وانتقال الكاتيونات أسهل مما للأنيونات .

ويمكن توضيح هذه النقطة بالاستعانة بالامتزاز الكيميائي للأوكسجين على فلز النيكل . ونظرًا لميل الأوكسجين الكبير نحو الفلز فإن تفاعل هذا الغاز لا

يقتصر على الامتزاز الكيميائي وتكوين طبقة الأوكسجين الممتزة على سطح الفلز، بل أن التفاعل يستمر وبشدة لتكوين أوكسيد النيكل بسمك عدة طبقات .

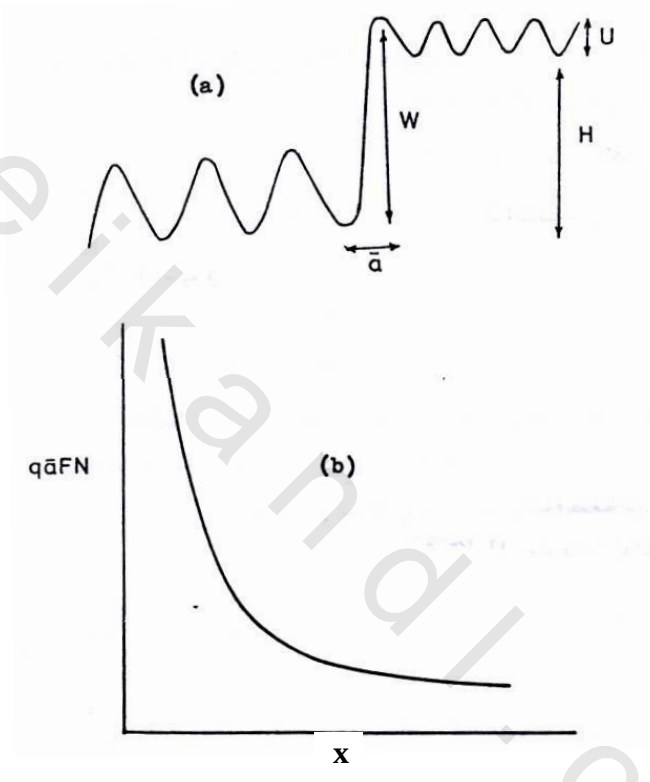
ولما كان نصف قطر أيون النيكل Ni^{2+} هو **0.7** انجستروم ونصف قطر الأوكسجين O^{-2} هو **1.4** انجستروم لذا كان انتشار كاتيونات النيكل ضمن الهيكل البلوري لأوكسيد النيكل أسهل من انتشار وانتقال أنيونات الأوكسيد .

وتتسرب أيونات النيكل من خلال طبقة الأوكسيد إلى سطح الأوكسيد المتعرض لغاز الأوكسجين حيث يعمل هذا الانتقال الأيوني على استمرارية التفاعل . فالعملية بالنسبة للأوكسجين هي اندماج رغم أنها تتم من خلال انتشار كاتيونات النيكل ، وإن أيونات الأوكسجين المتكونة تستقر في المواقع الطبيعية لهيكل اوكسيد النيكل البلوري .

وتتطلب عملية الاندماج الكترونات تصل هي الأخرى إلى المنطقة التي يجري فيها التفاعل . والواضح إذن أن الاندماج المشتمل على تكوين أوكسيد النيكل يتطلب نقل الكاتيونات والالكترونات من داخل الفلز والأوكسيد إلى السطح الذي يتم فيه التفاعل الذي يتمثل بسطح الأوكسيد المتعرض للأوكسجين . وتفيد دراسة حركية الامتزاز والاندماج في معرفة أي الخطوتين تكون هي المقررة لسرعة التفاعل .

إن الكاتيونات المنتقلة من خلال طبقة الأوكسيد تواجه حاجزًا من الطاقة، ولابد للكاتيونات اجتياز هذا الحاجز كي تصل إلى طبقة السطح . ويعمل المجال الكهربائي الناشئ من جراء تكوين الدقائق ثنائية

الشحنة على السطح على التقليل من مقدار حاجز الطاقة . وقد وجد أن حاجز الطاقة ينخفض بمقدار $\mathbf{q\,\bar{a}NV / x}$ كيلو جول للمول حيث **q** شحنة الكاتيون، **N** عدد أفوجادرو، $\bar{\mathbf{a}}$ البعد بين موقع الكاتيون في الأوكسيد وقمة حاجز الطاقة كما بالشكل التالي :



حاجز الطاقة (W) مستهل تفاعل الاندماج .

تناقص حاجز الطاقة (W) بتأثير المجال الكهربائي F عند سطح الفلز بمقدار $q\,\bar{a}FN$.

يلاحظ هنا تناقص المقدار $q\,\bar{a}\,FN$ مع تزايد

السمك x لناتج التفاعل

حركيات الاندماج : Kinetics of Incorporation :

لقد ثبت علميًا أن حاجز الطاقة **(W)** في مستهل عملية الاندماج يكون كبيرًا ، إلا أن هذا الحاجز يتأثر بفعل المجال الكهربائي الذي ينشأ عند السطح

والذي يعمل على التقليل من حدة حاجز الطاقة . كما وجد أن دخول الكاتيونات إلى طبقة ناتج التفاعل يكون بمثابة الخطوة المقررة للسرعة **Rate Determining Step** في تفاعل الاندماج الذي يؤدي إلى تكوين طبقات رقيقة من ناتج التفاعل كالأوكسيد أو الكبريتيد أو الهاليد أو النتريد أو غيره من هذه المركبات .

ويبين الشكل السابق ارتفاع حاجز الطاقة في مستهل تفاعل الاندماج . وهو يمثل تغيرات الطاقة الكامنة للكاتيونات المنتقلة عند مغادرة الفلز وعقب دخولها في طبقة ناتج التفاعل وعند الانتشار إلى سطح الطبقة للالتقاء بالغاز الذي يعاني الامتزاز والاندماج . ويعبر عن سرعة الاندماج بدلالة ازدياد سمك طبقة الناتج مع الزمن كما في :

$$\frac{dx}{dt} = N \cap^{\backslash} \nu \ \exp\left[\frac{q\bar{a}FN - W}{RT}\right] \qquad \ldots (45)$$

حيث :-

$N^{\backslash}$ عدد المواقع الخاصة في وحدة السطح (سنتمتر مربع) من الفلز التي تنتقل منها الكاتيونات إلى طبقة ناتج التفاعل .

W يساوي **U + H** حيث **H** يمثل حرارة المحلول الناتجة من ذوبان الكاتيون في طبقة الناتج، إما **H** فإنه يمثل طاقة التنشيط لعملية انتقال الكاتيونات خلال طبقة الناتج . ويعبر عن المقدارين **H** و **U** بالكيو جول للمول . ويكون **W** بمثابة حاجز الطاقة الذي لابد للكاتيونات اجتيازه عند الانتقال من مواقها الخاصة في الفلز إلى مواقع بينية **Interstitial Positions** في الهيكل البلوري لناتج تفاعل الاندماج .

q = يعبر عن شحنات الكاتيون المنتقل في طبقة الناتج بوحدات الشحنة الالكترونية .

$\bar{a}$ = المسافة التي يجب أن يقطعها الكاتيون عقب مغادرة موقعه في الفلز للوصول إلى قمة حاجز الطاقة (بالسنتمترات) .

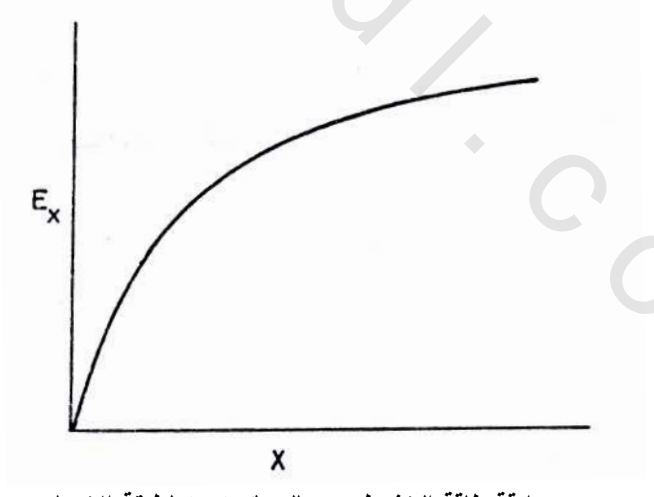
$\cap$ = يمثل حجم طبقة ناتج التفاعل بالنسبة لكل كاتيون (بالسنتمتر المكعب) .

ν = وهو تردد اهتزاز الكاتيون في درجة الحرارة **T** (المطلقة) .

ويكاد يكون المقدار ($N^{\backslash} \cap y$) ثابتًا في درجة حرارة معينة وعند ثبوت ضغط الغاز الذي يعاني الامتزاز . ويعبر عن طاقة التنشيط (E_X) لتفاعل الاندماج بالعلاقة :

$$E_X = W - q\ \bar{a}\ VN / x \qquad \ldots (46)$$

وتزداد قيم E_X مع ازدياد سمك طبقة ناتج التفاعل كما في الشكل التالي وذلك عند اعتبار المقدارين ($q\ \bar{a}\ V\ N$) و (**W**) ثابتين . وتصبح قيمة المقدار ($q\ \bar{a} V\ N$) صفرًا عندما يبلغ **x** المالانهاية ($x = \infty$) ، وعنده تتحقق العلاقة $E_X = W$.

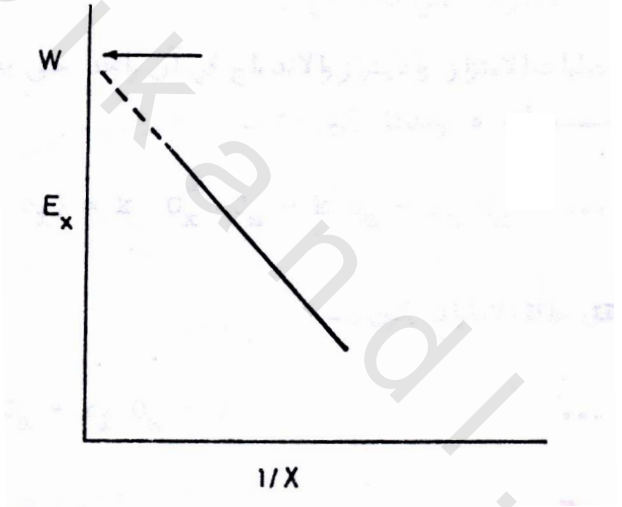


علاقة طاقة التنشيط E بالسمك (X) لطبقة الاندماج

obeikandl.com

ويتم الحصول عمليًا على القيمة القصوى لطاقة التنشيط E_X (أي **W**) من رسم علاقة بيانية بين قيم E_X مقابل **1 / x** وتمديد العلاقة الخطية الناتجة كي تلقي بالمحور الذي يعبر عن قيم E_X النقطة التي تكون فيها قيمة **1 / x** مساوية للصفر) .

ويكون ميل الخط الناتج مساويًا **N** $\bar{a}$**V q** (بالكيلو جول مول) ، وعند معرفة قيم **q ,** $\bar{a}$ يصبح بالإمكان التعرف على قيمة جهد السطح **V** كما بالشكل التالي :



علاقة طاقة التنشيط E بمقلوب سمك (1/X) طبقة الاندماج

والمعادلة **(45)** تعتبر تقريبية، إذ أنها في القيم العالية للمجال الكهربائي **F** تتحول إلى الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = N \cap \nu \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \sin\left(\frac{q\bar{a}F}{RT}\right) \qquad \text{... (47)}$$

أما بالنسبة للقيم العالية لسمك طبقة الناتج **(X)** وعندما يكون المجال الكهربائي **(F)** صفرًا، تصبح المعادلة كما في :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{constant}{xT} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \quad \text{... (48)}$$

ولا يحدث الاندماج عادة بمعزل عن الامتزاز والابتزاز، وإن العمليات الثلاث تحدث دائمًا معًا . وعندما تعتمد سرعة الامتزاز (r_a) على تركيز (c_x) أو ضغط الغاز فإنه يكون :

$$r_a = k\, c_x^{\alpha}\, c_S \quad \text{...(49)}$$

حيث α اعتمادية التركيز أو الضغط **Pressure Dependence** و c_S عدد المواقع الخالية في السنتمتر المربع الواحد من السطح، k ثابت السرعة النوعي للامتزاز، ويعبر عن سرعة الابتزاز (r_d) كما في:

$$r_d = k'\, c_a \quad \text{... (50)}$$

حيث k' ثابت السرعة النوعي للابتزاز c_a تركيز الدقائق الممتزة على وحدة السطح . أما سرعة الاندماج (r_i) فإنها تعطي بـ :

$$r_i = k_i\, c_a \quad \text{... (51)}$$

وتجري عمليات الامتزاز والابتزاز والاندماج في آن واحد حتى يصل التفاعل إلى حالة اطراد، وعندئذ يكون :

$$r_a - (r_d + r_i) = k\, c_x^{\alpha}\, c_S - k'\, c_a - k_i\, c_a \quad \text{... (51)}$$

أو إنه عند تحقق حالة الاطراد يكون :

$$k\, c_x^{\alpha} - k'\, c_a - k_i\, c_a = o \quad \text{...(52)}$$

$$C_S = \frac{C_a\,(k' + k_i)}{k\, c_x^{\alpha}} \quad \text{... (53)}$$ بحيث أن :

وبإضافة المقدار C_a إلى طرفي المعادلة **(53)** ينتج أن :

$$C_a + C_S = N = \frac{C_a\,(k' + k_i)}{k\, c_x^{\alpha}} + C_a \quad \text{... (54)}$$

$$N = \frac{C_a (k' + k_i + k C_x^{\alpha})}{k c_x^{\alpha}} \quad \ldots (55)$$

بحيث أن : $$C_a = \frac{N k C_x^{\alpha}}{k C_x^{\alpha} + k' + k_i} \quad \ldots (56)$$

وبالتعويض عن C_a في المعادلة **(53)** نحصل على :

$$C_S = \frac{N(k' + k_i)}{k c_x^{\alpha} + k' + k_i} \quad \ldots (57)$$

فإذا عبر عن السرعة العامة للتفاعل بـــ **r** فإن :

$$r = r_a - r_d = k C_x^{\alpha} C_S - k' C_a \quad \ldots (58)$$

وبالتعويض عن C_S و C_a من المعادلتين **(56)** و **(53)** وإعادة تنظيم المعادلات الناتجة نحصل على :

$$r = \frac{k k_i N C_x^{\alpha}}{k c_x^{\alpha} + k' + k_i} \quad \ldots (59)$$

وإذا كانت سرعة الاندماج أكبر من سرعتي الامتزاز والابتزاز فإن : $K_i > (k' + k c_x^{\alpha})$.

ويكون : $$r = N k C_x^{\alpha} \quad \ldots (60)$$

والمعادلة **(60)** تشير إلى أن الامتزاز يكون عندئذ الخطوة المقررة للتفاعل . وعندما يكون : $k C_x^{\alpha} > (k' + k_i)$

فإن: $$r = N k_i \quad \ldots (61)$$

ويكون الاندماج عندئذ الخطوة المقررة لسرعة التفاعل . وتتحقق الحالة الموضحة بالمعادلة **(60)** في التراكيز أو الضغوط المنخفضة للمادة التي تعاني الامتزاز، بينما تتحقق المعادلة **(61)** في التراكيز أو الضغوط العالية .

obeikandl.com

" الأسئلـــــة "

١- تكلم بالتفصيل عن كلا من الامتزاز والاندماج .

٢- اشرح شرحاً وافياً أنواع السطوح المستعملة في تجارب الامتزاز .

٣- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :

أ- المساحيق الصلبة .

ب- الأشرطة والاسلاك الفلزية أو المعدنية

ج- الرقوق الفلزية .

٤- اذكر مع الشرح الوافي طرق قياس الامتزاز .

٥- وضح العلاقة الوثيقة بين الامتزاز والاندماج . مبيناً ذلك الكترونياً .

obeikandl.com

٦- تكلم بالتفصيل عن حركيات الاندماج .

obeikandl.com