

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم كيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: دميحي اسمهان - كيوص فائزة

العنوان

دراسة القدرة التثبيطية والفعل التآزري لملاح فسفوري لتآكل الفولاذ (XC70) في وسط حامضي

أمام لجنة المكونة من:

2019/07/03

نوقشت علنا يوم:

رئيسة	أستاذ محاضر (أ)	رحماني زهور
مناقشا	أستاذ مساعد (أ)	شاوش خولة
مؤطرا	أستاذ محاضر (أ)	عطية سالم
مساعد مؤطر	طالب دكتورا	زيواني عبد القادر

الأهداء

أهدي عملي المتواضع هذا إلى نور دربي أمي و أبي

إلى نور حياتي جدي وجدتي

إلى إخوتي وأخواتي

إلى صديقاتي

إلى كل من ساعد في إنجاز هذا العمل

إلى كل من لقنني حرفا أساتذتي الكرام

إلى كل زميلاتي وزملائي الأعضاء طلبة الماستر 2019

إلى كل من سقط سهوا من قلبي

شكرو عرفان

نحمد الله عز وجل على ما هدانا ووفقنا إليه في هذا العمل المتواضع ولمن أعاننا على إنجاز هذه المذكرة، كما يسرنا أن نتقدم بالشكر الجزيل إلي كل من الأستاذ المؤطر عطية سالم والأستاذ المساعد زيواني عبد القادر علي قبولهم الإشراف على هذا العمل.

كما أتقدم بجزيل الشكر إلي الأستاذة رحمانى زهور لقبولها ترأس لجنة المناقشة والمشاركة في إثراء هذا العمل.

كما أتوجه بتحيةة احترام وتقدير إلى الاستاذة شاوش خولة علي على قبوله المشاركة في مناقشة وإثراء هذا العمل.

كما اخص بالشكر كل من الأساتذة رحيم أم الخير، دغموش مسعودة والطالبة بلاعور ابتسام والطالب مسعودي عبد الجبار، ربوح زكرياء علي المساعدة والنصائح القيمة.

و اخيرا نشكر جميع الأساتذة في جميع الأقطار فمن علمني حرفا صرت له عبدا وكل الطاقم الإداري لكلية الرياضيات وعلوم المادة و جزيل الشكر
لدفعة الكيمياء 2019.

قائمة الأشكال

6	عملية التآكل وعملية التعدين	الشكل (1-I)
7	أنواع التآكل	الشكل (2-I)
8	أشكال التآكل	الشكل (3-I)
14	رباعي فينيل فسفونيوم	الشكل (4-I)
17	طريقة قياس استجابة الجملة $S(t)$ لتغيير في كمون	الشكل (1-II)
19	التركيب التجريبي للطريقة الالكتروكيميائية	الشكل (2-II)
23	دراسة بسيطة مكافئة لخلية الكتروكيميائية "الكترود-وسط"	الشكل (3-II)

قائمة الجداول

20	الشروط التجريبية للطريقة الالكتروكيميائية	الجدول (1-II)
20	الادوات المستعملة في الطريقة الالكتروكيميائية	الجدول (2-II)
28	نتائج الفعالية التثبيطية بطريقة تافال للمركب TPP	الجدول (1-III)
30	نتائج الممانعة للمركب TPP	الجدول (2-III)
32	نتائج منحنيات تافال للمركب TPP+KI	الجدول (3-III)
33	نتائج الممانعة للمركب TPP+KI	الجدول (4-III)
34	ايزوتارم الامتزاز لانغمير، تمكين وفريمكين TPP	الجدول (5-III)
36	نتائج قيم المتحصل عليها لتحديد النموذج الملائم لازوتارم الامتزاز	الجدول (6-III)
36	نتائج ΔG_{ads} , K_{ads}	الجدول (7-III)

قائمة المنحنيات

18	منحنى الاستقطاب $i=f(E)$	المنحنى (1-II)
19	منحنى Tafel	المنحنى (2-II)
22	الإثارة الجيبية لكمون المسرى	المنحنى (3-II)
22	منحنى نيكويست	المنحنى (4-II)
27	منحنى الاستقطاب في غياب المثبط	المنحنى (1-III)
27	منحنى Tafel في غياب المثبط	المنحنى (2-III)
28	منحنيات تافال للمركب TPP	المنحنى (3- III)
30	منحنى نيكويست للمركب TPP	المنحنى (4-III)
32	منحنيات تافال للمركب TPP+KI	المنحنى (5-III)
33	منحنى نيكويست للمركب TPP+KI	المنحنى (6-III)
34	ايزوتارم الامتزاز للانغمير	المنحنى (7-III)
35	ايزوتارم الامتزاز لتيكنين	المنحنى (8-III)
35	ايزوتارم الامتزاز فريمكين	المنحنى (9-III)

قائمة الرموز والاختصارات

الكمون	E	رباعي فينول فسفونيوم	TPP
مردود التنشيط	R%	يوديد البوتاسيوم	KI
التغير جيبى في التيار	ΔI	الكترود كالومال مشبع (المرجع)	ECS
السعة الكمونية المتغيرة	ΔE	تواتر	F
الممانعة	Z	فوق الجهد	η
الجزء التخيلي للممانعة	Zim	درجة الحرارة المطلقة	T
الجزء الحقيقي للممانعة	ZRe	ثابت الغازات المثالية	R
مقاومة الانتقال	Rct	كثافة التيار التآكل في غياب المثبط	i_{corr}
ثابت لانغمير	α	كمون التآكل	E_{corr}
تغطية السطح	θ	كثافة التيار	i
معامل الارتباط	R^2	كثافة التيار الجزئي الأنودي	ia
ثابت الامتزاز	K_{ads}	كثافة التيار الجزئي الكاثودي	ic
انتالبية الحرة للامتزاز	ΔG_{ads}	شدة التيار	I

الفهرس

i.....	الإهداء
ii.....	الشكر والعرفان
iii.....	قائمة الأشكال
iii.....	قائمة الجداول
iv.....	قائمة المنحنيات
iv.....	قائمة الرموز و الاختصارات
1.....	المقدمة
2.....	المراجع
الفصل الاول: مفاهيم عامة	
3.....	I-1-1 عموميات حول الحديد
3.....	I-1-1 نبذة تاريخية
3.....	I-1-2 ماهية الحديد
4.....	I-1-3 تعريف الفولاذ
5.....	I-2-1 الدراسة النظرية حول تآكل المعدن
5.....	I-2-1 تعريف التآكل
7.....	I-2-2 انواع التآكل
7.....	I-2-3 العوامل المؤثرة على التآكل الإلكتروليتي
8.....	I-2-4 أشكال التآكل
9.....	I-2-5 أخطار التآكل
9.....	I-2-5-1 أخطار اقتصادية
9.....	I-2-5-2 أخطار امنية
9.....	I-2-5-3 أخطار صحية
10.....	I-2-6 الحماية من التآكل
10.....	I-2-6-1 الحماية بالتغطية
10.....	I-2-6-2 الحماية الكاثودية
11.....	I-2-6-3 الحماية الانودية
11.....	I-2-6-4 الحماية باستعمال المثبطات
13.....	I-2-7 دراسة نظرية حول رباعي فنيل فسفونيوم
15.....	المراجع
الفصل الثاني: الطرق المستعملة في الدراسة	
17.....	II - الطريق الالكتروكيميائية
17.....	II-1-1 المبدأ
17.....	II-1-1-1 طريقة منحنيات الاستقطاب
19.....	II-1-2 طريقة العمل

21	II-1-3- طريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية
23	II-2- الامتزاز
24	II-2-1 ايزوتارم الامتزاز
25	المراجع
الفصل الثالث: الجانب العملي	
27	III- تمهيد
27	III-1- نتائج طريقة منحنيات الاستقطاب
29	III-1-1- تحليل ومناقشة النتائج
30	III-2- نتائج طريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية
31	III-2-1- تحليل ومناقشة النتائج
32	III-3- تأثير KI على الفعالية التثييطية للمركب TPP
34	III-4- نتائج ايزوتارم الامتزاز
36	III-4-1- تحليل ومناقشة
38	المراجع
39	الخلاصة العامة
	الملخص

مفتمه علمه

مقدمة عامة

يعتبر التآكل آفة العصر الحديث حيث أنه يمس كل المجالات إلا أن المفهوم السائد عند الجميع عند السؤال عن التآكل هو صدأ الحديد لكن هذه الآفة تؤثر على جميع المعادن والمواد كالسيراميك والبوليمرات و الزجاج والإسمنت. [1] فنجد أن الذهب وهو أكثر المعادن مقاومة للظروف المحيطة به ينحل في وجود الزئبق. [2]

إن الخسائر التي تنجم عن التآكل كبيرة حيث انه يتسبب في إتلاف المنشآت وإيقاف خطوط الإنتاج ولذلك فهو يكلفنا جهودا كبير لمقاومته بالرغم من إن دراسة التآكل بدأت منذ أكثر من 150 عام إلا أنه لم يفلح العلماء في إيجاد طريقة للقضاء عليه تماما. [3] لكن توجد بعض الطرق للتقليل منه مثل الحماية باستعمال الدهان أو استخدام التغطية المعدنية أو الكيميائية أو استعمال المثبطات. [4]، المثبطات هي مواد كيميائية تستخدم بتركيز قليلة إلى الوسط من اجل التقليل من سرعة التآكل وهي نوعان عضوية أو معدنية. [1،4]

ونظرا لتعدد واختلاف أنواع التآكل والظروف المساعدة على حدوثه استوجب إيجاد أساليب حماية فعالة للحد منه، منها استعمال المثبطات الصناعية أو الطبيعية لمحاولة التقليل من التآكل. [5]

في دراستنا هذه نتطرق الى دراسة مدى تثبيط الفولاذ XC70 باستعمال مثبطات عضوي وذلك بإتباع المنهجية والخطوات التالية:

مقدمة عامة وثلاثة فصول حيث

الفصل الأول: مفاهيم عامة

الفصل الثاني: الطرق المستعملة في الدراسة

الفصل الثالث: الجانب العملي

ونختم عملنا هذا بخلاصة عامة.

المراجع باللغة العربية:

- [1] م. خليل، التآكل وتكنولوجيا المياه في أبار البترول والغاز، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع، القاهرة (2006).
- [2] س. منصور، هندسة التآكل، دار الراتب الجامعية بيروت 230-91
- [5] س. شبحي، دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافونيينات على تآكل الفولاذ في وسط الحمضي، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2009).

المراجع باللغة الأجنبية:

- [3] G. schmitt, (2009), The world corrosion organization.
- [4] C. Scully , (1995) , corrosion Pprotection , Ed. Masson.

الفصل الأول

مفاهيم عامة

I- عموميات حول الحديد:

I-1- نبذة تاريخية:

ترجع أهمية الحديد الصناعية إلى ما قبل التاريخ وقد دل على ذلك القرآن الكريم، حيث قال الله تعالى: ﴿لَقَدْ أَرْسَلْنَا رُسُلَنَا بِالْبَيِّنَاتِ وَأَنْزَلْنَا مَعَهُمُ الْكِتَابَ وَالْمِيزَانَ لِيَقُومَ النَّاسُ بِالْقِسْطِ وَأَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَأْسٌ شَدِيدٌ وَمَنَافِعُ لِلنَّاسِ وَلِيَعْلَمَ اللَّهُ مَن يَنْصُرُهُ وَرُسُلَهُ بِالْغَيْبِ إِنَّ اللَّهَ قَوِيٌّ عَزِيزٌ﴾ [الحديد: 25].

تشير هذه لأية الكريمة بأن الحديد منزل من السماء ولم يكن موجود من قبل على كوكب الأرض وتدل أيضا على مدى قوة الحديد وثباته ومنافعه لناس، أما العلم فإنه لم يتوصل إليها إلا في أوائل الستينات حيث وجد علماء الفضاء أن أصل الحديد من الفضاء الخارجي وأنه من مخلفات الشهب والنيازك، في واقع الأمر لم تعرف البشرية أهمية الحديد الصناعية إلا في القرن الثامن عشر أي بعد نزول القرآن باثني عشر قرنا، حيث اتجه العالم فجأة إلى صناعة الحديد واكتشفوا أيسر الوسائل لاستخراجه.

فهو يستخدم كأنسب معدن في صناعة الأسلحة وأساساً لجميع الصناعات الثقيلة والخفيفة.

حيث استعمل المصريين الحديد قبل (5000) عام واستعمل الصينيون الفولاذ حوالي عام(2550)قبل الميلاد والإيرانيون هم الذين نقلوا صناعة الحديد الى أوروبا. وفي عهد الامبراطورية الرومانية تطورت صناعة الحديد في اسبانيا وانتقل الى فرنسا وألمانيا وفي عام (1618) ادخل دودلي استعمال الكربون في صناعة الحديد. وبذلك نرى ان الحديد احتل مكانة كبيرة عبر التاريخ وشغل حيزا واسعا من الابحاث العلمية القديمة والحديثة. [1]

I-1-1- ماهية الحديد:

الحديد عنصر كيميائي وفلز و من أقدم المعادن المكتشفة، يرمز له بالرمز Fe وعدده الذري 26. يقع الحديد في الجدول الدوري في المجموعة الثامنة والدورة الرابعة وهو عنصر ضروري لحياة الإنسان والحيوان كونه يدخل في تركيب خضاب الدم وكذلك لحياة النباتات كونه أحد العناصر الضرورية لتكوين الكلوروفيل، يحتل الحديد المركز الرابع من حيث تواجد العناصر في القشرة الأرضية، هو فلز قابل للطرق والسحب وغالباً ما يتواجد في الطبيعة في صورة أكاسيد.

ويعتبر الحديد وسبائكه أكثر المواد المعدنية استخداماً على الإطلاق. كما يُعتبر الحديد أكثر العناصر الكيميائية استقراراً بسبب توازن القوة الكهرومغناطيسية والقوة النووية القوية داخل نواة الذرة، تحتوي النيازك الساقطة على الأرض على كميات من الحديد قد تصل إلى 90% من كتلة النيازك. الحديد في الأصل فضي اللون، إلا أنه يتأكسد في الهواء.

ويعد الحديد أقوى الفلزات على الإطلاق وأكثرها أهمية للأغراض الهندسية شرط حمايته من الصدأ. الحديد في حالته النقية أكثر ليونة من الألومنيوم، لكن يتم زيادة صلابته بإضافة بعض العناصر السبائكية كالكاربون بنسب معينة، فتتكون سبيكة الصلب وهي أقوى ألف مرة من الحديد النقي. يتراوح تكافؤ الحديد بين (+2) أو (+3). [1]

I-1-2- تعريف الفولاذ :

هو عبارة عن سبيكة تتكون من مجموعة من العناصر كالحديد والكاربون والنيكل والكبريت وغيرها و يحتل الحديد النسبة الأكبر كونه العنصر الأساسي للفولاذ، بينما تتراوح نسبة الكربون (0.2%-2%) ونسب مختلفة من العناصر الأخرى بحسب نوع الحديد والغاية التي يستخدم من أجلها.

1-أنواع الفولاذ واستخداماته:

- ✓ فولاذ بنائي: يستخدم في بناء الآلات، يمتاز بأنه سهل التشكيل، ولا يحتاج لجهد كبير في صهره.
- ✓ فولاذ آلي: يشبه في خصائصه الفولاذ البنائي، ويستخدم كذلك في بناء الآلات، لكنه يختلف في نسبة الكربون، فيحتوي على نسبة من الكربون كبيره .
- ✓ فولاذ الأدوات: يستخدم في إنتاج الأدوات الصغيرة والبسيطة التي تكون في الأجواء الرطبة.
- ✓ فولاذ التقوية: يستخدم مع خرسانة البناء، يمتاز بالقوة والقدرة العالية على تحمل الأثقال.
- ✓ فولاذ نتروجيني: يستخدم في صناعة الأدوات التي تتعرض أجزائها بحركة مستمرة ودائمة.
- ✓ فولاذ دمشقي: يستخدم في صناعة الخناجر والسيوف والسكاكين.
- ✓ الفولاذ المقاوم للأحماض: يستخدم في العبئات والزجاجيات الحديدية التي تحتوي على مواد تنظيف، المواد الكيميائية والتي تستخدم في الدهان والبناء.
- ✓ الفولاذ الغير قابل للصدأ: يستخدم في صناعة الأدوات المنزلية وعلب المشروبات وشفرات الحلاقة وغيرها.

2- ميزات الفولاذ:

- ✓ المتانة.
- ✓ القساوة أو الصلابة.
- ✓ مقاوم لصدأ.
- ✓ مقاومته العالية للتآكل.
- ✓ مقاوم للحرارة.

3- عيوب الفولاذ:

- ✓ ارتفاع تكاليف التلميع النهائي والتشطيب.

✓ التكاليف العالية خاصة عندما يتم التعامل مع المواد البديلة. [2]

I-2 الدراسة النظرية حول تآكل المعدن:

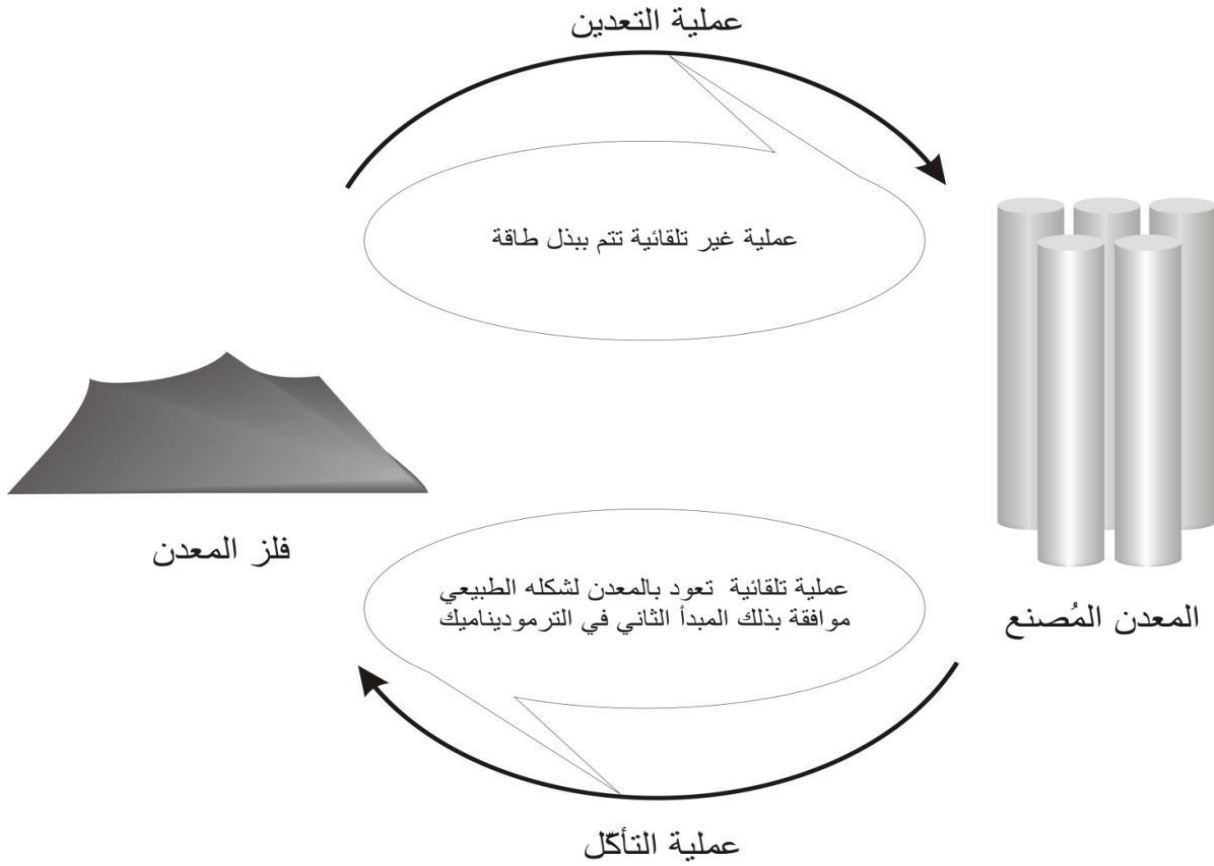
التآكل يعد من الظواهر التي عرفت منذ اكتشاف المعادن بحيث اهتم بها العلماء منذ أن ظهر الصداً على الأسلحة الرومانية عام 1800م، أما الدراسة العلمية فبدأت في القرن التاسع عشر مع اكتشاف التحليل الكهربائي للماء من قبل نيكلسون (NIEHOLSON) و كارليل (CARLVLE) وفي عام 1830م طور الكيميائي السويسري اوغست (AUGUSTE) النظرية الكهروكيميائية للتآكل و أكملت و طورت من طرف العالمان هارو (T.P.AOAR) وافنس (U.R.EVANS) في نهاية عام 1920م، ولم يعرف الحجم الصحيح لمدى كلفة التآكل المعدني إلا في الربع الأول من القرن العشرين. [3]

I-2-1 تعريف التآكل:

يعتبر التآكل ظاهرة طبيعية يتعرض لها أي معدن في ظروف معينة. كما عرفه العلماء بأنه ظاهرة معقدة درست علمياً عام (1830) في جميع المجالات سواء الفيزيائية أو الكيميائية أو الالكتروكيميائية أو الحركية أو الترموديناميكية واثبتت على أنها تعتمد اعتماداً كلياً على الخصائص الميكانيكية للمعدن إلا أن صورة التآكل عند معظم الناس تتمثل في الصداً الذي يخص الحديد، وكأنه الحديد الوحيد الذي يتأثر بهذه الظاهرة إلا أن التآكل يفسد ويتلف كل المعادن الطبيعية أو المصنعة وكما يتأثر الزجاج بفعل البكتيريا، الاسمنت يتفكك و يتبخر، البلاستيك يتحلل بفعل الشوائب الجوية.

تعتبر الأتربة والماء والأحماض بقدر كافي أوساط مساعدة على التآكل.

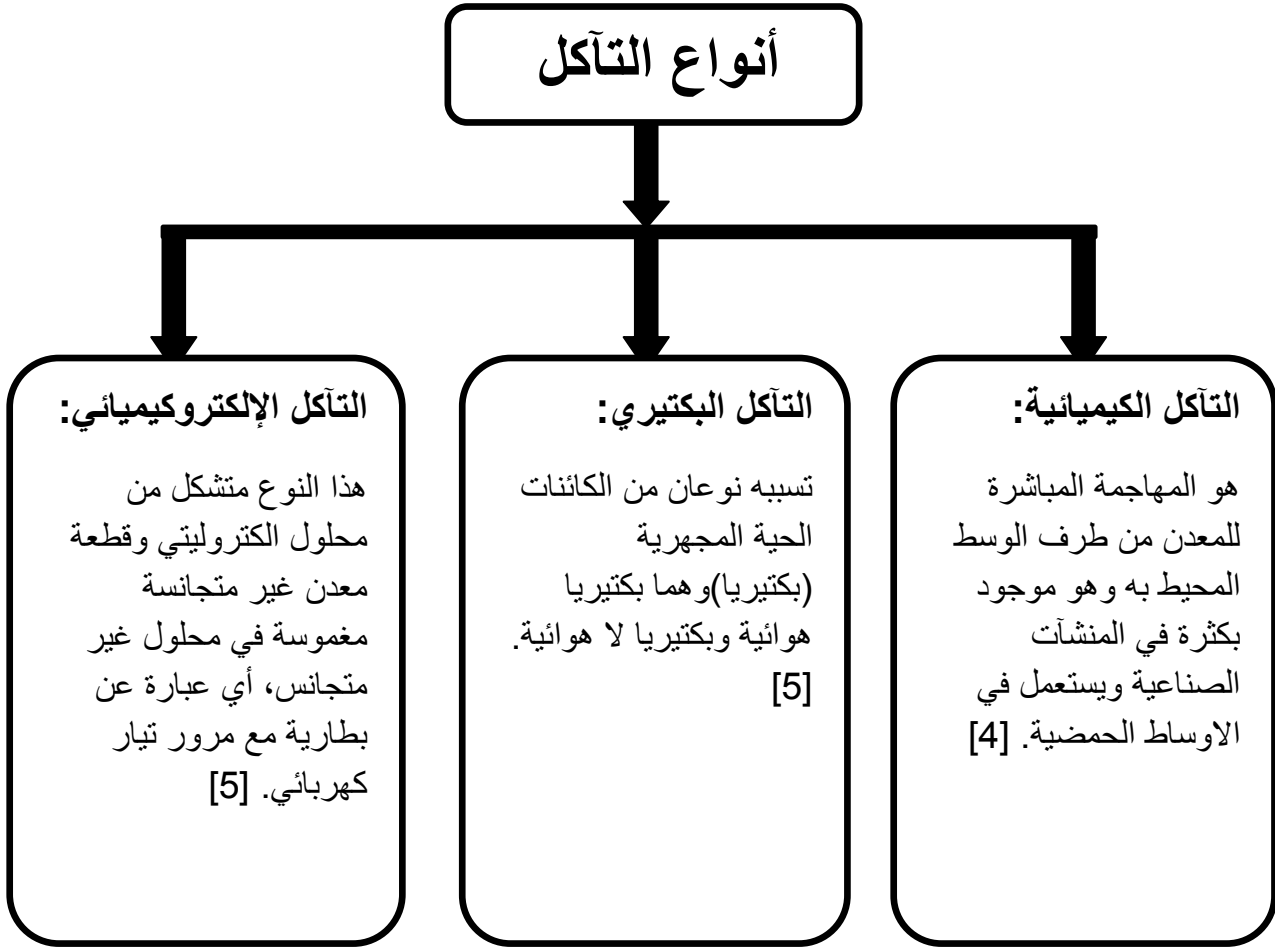
وعرف التآكل بأنه تفاعل سطحي غير عكوس لمادة مع محيطها و الذي يؤدي الى تلف المادة وخسارتها وذلك بتشردها داخل المحيط.



الشكل (1-I): عملية التآكل وعملية التعدين

كما يعرف التآكل على انه اضمحلال المادة (المعدن) أو تغير خواصه نتيجة تفاعل مع محيطه، إن القوة الدافعة التي تجعله يتآكل هي عبارة عن عملية طبيعية تعيد المعدن الى الحالة التي يوجد عليها في الطبيعة مثال على ذلك أن الحديد يوجد في الطبيعة كمادة خام هي أكسيد الحديد (Fe_2O_3) وان ناتج تآكل الحديد هو في معظم الأوقات هذا الأكسيد نفسه. [4]

2-2-I أنواع التآكل:



الشكل (2-I): يوضح أنواع التآكل

3-2-I العوامل المؤثرة على التآكل الإلكتروليتي:

*الوسط: يعتبر الوسط عنصر اساسيا لعملية التآكل فهو يتميز بخصائصه الهجومية للمعدن ويتعلق بالتراكيب الكيميائية للمعدن وحالة الوسط.

*تأثير الPH:

- ترتفع نسبة التآكل بانخفاض الPH



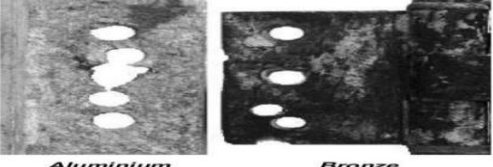
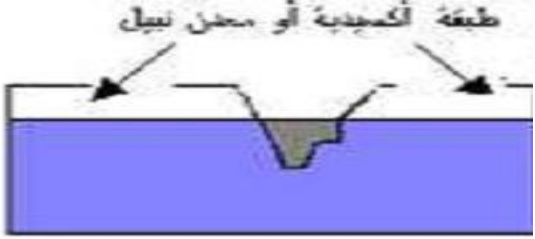
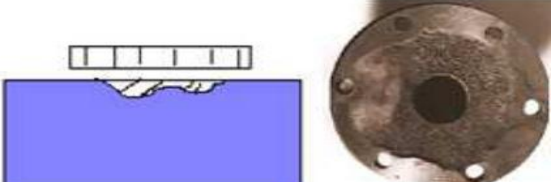


- الوسط الحامضي (PH<4) فان سرعة التآكل ترتفع نظرا لتحرير غاز الهيدروجين (H₂) الناتج من تحلل أكسيد الحديد (Fe(OH)₂).

- الوسط القاعدي (PH>10) فإن سرعة التآكل تنخفض لأن معدن الحديد يصبح أقل تأثرا بالأكسجين.

- اما في المجال ($10 < PH < 4$) فإن سرعة التآكل لا تتعلق بPH الوسط. [5]

*تأثير درجة الحرارة: أن الزيادة في درجة الحرارة يزيد في سرعة التآكل إلا في بعض الحالات مثل حالة حذف الاكسجين الذائب في المحلول في هذه الحالة والمتعلقة بالأكسدة في درجات الحرارة العالية.

I-2-4 أشكال التآكل:

	<p>التآكل المنتظم (corrosion Uniform): اكثر اشكال التآكل انتشار بحيث أن الهجوم يكون موحد على سطح المعدن ونجد هذا النوع من التآكل في المعادن التي تكون على تماس مع وسط حمضي. [6]</p>
	<p>التآكل الموضعي (corrosion localisé): هذا النوع من التآكل يمس مكان محدد من السطح المعدن وله عدة انواع نذكر منها:</p>
	<p>التآكل الغلفائي (la corrosion galvanique): ويسمي التآكل ثنائي المعدن ويرجع ذلك إلى تشكيل خلية الكتروليمائية بين اثنين من المعادن بحيث يزداد تدهور المعدن أقل مقاومة.</p>
	<p>التآكل بين الشقوق (la corrosion caverneuse): يرجع ذلك إلى الاختلاف في امكانية الحصول على الاكسجين بين الجزئين من بنية الخلية الالكتروليمائية. هناك انتقائية في الحفز على المعدن في فتحات و غيرها من المناطق التي يتعذر على الاكسجين الوصول اليه.</p>
	<p>التآكل بالنقر (la corrosion par piqures): هذا النوع من التآكل يحدث في مواضع معينة من المعدن وعادة ما يسبب تجاوزيف على سطح المعدن يكون قطرها من رتبة الميكرومتر. [6،7]</p>
	<p>التآكل بين الحبيبات (la corrosion intergranulaire): هذا النوع يحدث بين الحبيبات المشكلة للمعدن بحيث يحدث هجوم على الحواف الحبيبات بسبب وجود اختلاف في طبيعة الخواص المعدنية. [7]</p>
	<p>التآكل بالتعرية (la corrosion érosion): هو الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط التآكلي و سطح المعدن ومن الاوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية الغازات والمحاليل او المواد العضوية. [6]</p>

الشكل (I-3): يوضح أشكال التآكل

5-2-I أخطار التآكل:

يسبب التآكل خسائر كبيرة و متعددة في شت المجالات، فمنها ما هو مادي، اقتصادي وصحي تتعلق بصحة الانسان وتؤثر عليه مباشرة والبيئة المحيطة به: [8]

1-5-2-I أخطار اقتصادية:

يسبب التآكل خسائر اقتصادية كبيرة تفوق التصورات، وتتمثل في تآكل المنشآت خاصة الصناعية سواء في المباني أو في خطوط الانتاج حيث يسبب انخفاض في مستوي الانتاج و الجودة في المنتج وهذه الخسارة يسببها التآكل تكلف مبالغ باهظة في الصيانة او الاصلاح والترميم و تزيد من كلفة التشغيل، فقد بلغت كلفة التآكل في الولايات المتحدة الامريكية (2001) حوالي 276 مليار دولار، وفي كل من الصين واليابان والمملكة المتحدة وفرنزويلا ان كلفة التآكل بلغت 1 مليار دولار. [9]

وفي عالمنا العربي فقد قدرت تكلفة التآكل(2006) في الكويت ب 300 مليون دولار. [10]

2-5-2-I أخطار أمنية:

أن التآكل يسبب حوادث كثيرة قد تؤدي الي هلاك الأنسان نذكر منها:

- سقوط الطائرات مثل الطائر المشهور الذي حدث في "هاواي"
- غرق السفن
- اشهر حادثة هو انفجار المفاعل النووي في "ثري مايل أيلاند" وكذلك انفجار مصنع كيميائي في ولاية "بوبال" في التسعينيات الميلادية حيث ادى الحادث الي قتل المئات من الناس واصابة المئات بالعمى.
- انفجار سخانات المياه بسبب تراكم نواتج التآكل على الأنابيب.

3-5-2-I أخطار صحية:

ان تآكل أنابيب النفطية المدفونة في الأرض تؤدي الي تلوث البيئة وتسرب مواد سامة الي النباتات والمياه وبالتالي الى الإنسان مما يعرضه إلى مشاكل صحية خطيرة. [8]

6-2-I الحماية من التآكل:

1-6-2-I الحماية بالتغطية:

وهي الطريقة الأكثر استعمالاً للتصدي لعملية التآكل المعدني التي تقوم بعزل الفلز عن الوسط الاكالي وتصنف إلى ثلاث أنواع مختلفة وهي:

- ✓ التغطية الفلزية: وهي استعمال طبقة رقيقة من المعدن أقل ميل للتآكل على سطح معدن أكثر ميل للتآكل ومن المعادن المستعملة الكروم والزنك. [12،11]
- ✓ التغطية غير العضوية: تتميز هذه التغطية بمقاومة كبيرة للتآكل في درجة حرارة عالية، حيث يستخدم فيها المواد غير العضوية المكلفة مثل الزجاج أو السيراميك.
- ✓ التغطية العضوية: تنقسم إلى:
 - أ/ - تغطيات عضوية مؤقتة: يستخدم فيها الزيوت أو الشحوم بشكل مؤقت من أجل الحماية من التآكل، حيث تعتبر هذه الطريقة غير فعالة في درجات الحرارة العالية أو وجود أبخرة المذيبات حيث تؤدي إلى ذوبان هذه الطبقة من التغطية.
 - ب/ - تغطيات باستعمال الطلاء: تكون في أوساط عضوية عبارة عن زيوت قابلة للتجفيف مثل أكسيد التيتانيوم TiO_2 وكبريتيد الأنتيموان Sbs.

2-6-2-I الحماية الكاثودية:

هي عملية يتم فيها حماية الهياكل المعدنية الحديدية والأنابيب جراء تعرض سطوحها إلى تماس مع التربة أو الماء ويمكن منع حدوث التآكل أن جعلنا سطح المعدن بأكمله كاثوديا بالنسبة لمحيطه، هناك طريقتان للحماية الكاثودية:

- ✓ الحماية باستخدام تيار كهربائي خارجي مسلط: نربط القطب السالب بالمعدن المراد حمايته ونربط القطب الموجب بالمادة أو المعدن الذي سوف نضحي به (مثل: الغرافيت، الرصاص، النيكل...)، فيسري التيار من القطب الموجب إلى المعدن المحمي والذي يكون القطب السالب. [8]
- ✓ الحماية الغلفانية: في هذه الحالة نستبدل المصدر الخارجي للتيار بالخلية الغلفانية، نستخدم معدن أكثر نشاط من المعدن المراد حمايته للإمرار بتيار كهربائي اللازم لإيقاف عملية التآكل.

I-2-6-3 الحماية الانودية:

هي إحدى الطرق المستخدمة لحماية المعادن المقاومة للتآكل واقتُرحت عام (1954) وظلت 10 سنوات تحت الاختبارات المخبرية. [12]

I-2-6-4 الحماية باستعمال المثبطات:

✓ تعريف المثبط: هو عبارة عن مادة تضاف بنسب ضئيلة في الوسط الذي يسبب التآكل لتخفيض من سرعة التآكل، حيث تعمل على تكوين طبقة رقيقة على سطح المعدن أو تتفاعل مع السطح الملامس له. [13] كما تعطى علاقة مردود التثبيط كالتالي:

$$R \% = [(V_0 - V) / V_0] \times 100$$

حيث:

V_0 : سرعة التآكل في غياب المثبط . V : سرعة التآكل في وجود المثبط.

✓ تصنيف المثبطات: يتم تصنيفها كمايلي:

أ/ - حسب تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزيئية:

✓ الانودية: هي مركبات تعمل على التقليل من سرعة التفاعل الانودي (الأكسدة)، حيث يتم تخفيض كثافة التيار الانودي وتزيج كمون التآكل نحو اليمين وذلك بتغطية المساحات المصعدية في المعدن باتحادها مع ايونات Fe^{+2} لتشكيل راسب يؤدي الى سد المناطق المتآكلة. [12،14،15]

✓ الكاثودية: هي عبارة عن مركبات الكتروفيلية تميل الى اكتساب الالكترونات تعمل على التقليل من سرعة التفاعل الكاثودي (الارجاع)، حيث يتم تخفيض كثافة التيار الكاثودي وتزيج كمون التآكل نحو اليسار وذلك بتغطية المساحات المهبطية في المعدن بحيث يحدث لها عملية امتزاز، اما الجزء الهيدروكربوني يشكل الطبقة الواقية المهبطية. [12،14،18]

✓ المختلطة: هي مثبطات تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين المصعدي والمهبطي معا مع تغير طفيف في كمون التآكل. [3،13،15]

ب/ - حسب وسط استعمالها:

- ✓ مثبتات الوسط الحمضي: هي مركبات عضوية تحمل ذرات مغايرة كالأزوت والكبريت تضاف الى الوسط الحمضي للوقاية من التآكل. [19،14،13]
- ✓ مثبتات الوسط المعتدل: تضاف عادة الى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه. [14،13]

ج/ - حسب تركيبها:

- ✓ غير العضوية: هي مركبات معدنية تحتوي إما على أيونات موجبة أو على أيونات سالبة تعمل على مواد خاملة تقلل من سرعة التآكل مع ازاحة كمون التآكل تجاه القيم السالبة.
- ✓ العضوية: وهي مركبات كيميائية لها ازواج قطبية في تركيبها الجزيئي، وهي تتشكل من المواد المصنعة بتروليا وتملك على الأقل مركزا نشطا قابلا لتبادل الإلكترونات مع المعدن مثل الأزوت، الاكسجين، الفسفور و الكبريت وهذه المجموعات الوظيفية تسمح بالثبيت على المعدن وهي نوعان أنيونية او كاتيونية، ويفضل إستعمال المثبتات العضوية حاليا على المثبتات غير العضوية.
- ✓ العضو معدنية: وهي عبارة عن خليط من مركبات عضوية ومعدنية مثل كرومات الزنك مع الملح لحمض كربوكسيليك أو عبارة عن مركبات تحتوي على عنصر يختلف عن وتستعمل هذه المركبات بكثرة نظرا لنتائجها الجيدة. [8]

د/ - حسب آلية التفاعل: يمكن أن نميز التثبيط بمايلي:

- ✓ بالامتزاز: تكون المثبتات عبارة عن مركبات عضوية تضاف للوسط التآكلي، فتمتاز على سطح المعدن المعرض للتآكل فتمنعه من التفاعل مع الوسط.
- ✓ بالخمولية: هي مركبات تتفاعل مع سطح المعدن مكونة أكاسيد خاملة كيميائيا تجاه الوسط الأكال.
- ✓ بالترسيب: هي مركبات تشكل رواسب تترسب على سطح المعدن وتكون إما رواسب لمعدقات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الاكال أو الأملاح المعدنية.
- ✓ بإزالة العنصر الأكال: يعمل هذا النوع من المثبتات على إزالة العامل المساعد للتآكل في الوسط ومن أهمها الهيدرازين الصوديوم كبريتيد.
- ✓ التغطية بمادة مقاومة ضد التآكل: تتم حماية المعادن والسبائك بتغطيتها بمادة مقاومة لتآكل وتكون هذه المواد إما كيميائية أو معدنية أو لامعدنية. [5]

المبادئ العامة لاستخدام المثبت:

- ✓ تعين الطبيعة الكيميائية وخواص الإذابة للمثبتات.

- ✓ المثبط يجب أن يكون قادرا على الالتصاق بالمعدن المطلوب حمايته ليكون مؤثرا.
- ✓ التركيز يجب أن يكون صحيحا لظروف الاستخدام.
- ✓ المعالجة تبدأ بتركيز عالية لتغطي أسطح المعدن ثم التقليل من مستوى المعالجة المستمرة أو المعالجة المتقطع، كانت هذه المثبطات المذابة في الزيت أو الماء.
- ✓ غير سام وقليل التكلفة.

موانع استعمال المثبطات:

- ✓ لا تضاف المثبطات الى كل الأنظمة التآكلي، لأنها تؤدي الى تلوث البيئة.
- ✓ معظم أنواع المثبطات تكون سامة، لذا فهي لا تستخدم في الوسط الخاص بتحضير المواد الغذائية أو المنتجات التي لها علاقة بصحة الانسان.
- ✓ نستعمل المثبطات بصورة رئيسية في الأنظمة المغلقة وذلك بسبب تلوينها للوسط لفترات طويلة.
- ✓ تفقد المثبطات تأثيرها بسرعة عند زيادة تركيز الوسط المحيط وزيادة درجة الحرارة. [6]

I-2-9 دراسة نظرية حول رباعي فنيل فسفونيوم:

1-لمحة تاريخية عن الفسفور:

إن أول من اكتشف الفسفور هم العلماء العرب وذلك بتقطير البول مع تراب الخزف ودعوه بحجر الياقوت الصناعي، ثم توصل العالم الكيميائي هينج براند من هامبورغ بألمانيا إلى تحضيره أثناء تبخيره للبول في حيز بعيد عن الهواء وكان هدفه البحث عن حجر الفلاسفة والمعلوم أن البول ميتا فوسفات الصوديوم.

وقد سمي بهذا الاسم ومعناه باللاتينية (حجر النور) وكان العالم شيل أول من حضر الفسفور من الفوسفات الطبيعي.

حيث يعتبر الفسفور قرين للآزوت من حيث عدد تكافؤه الخارجية إلا أن الاختلاف بينهما هو أن الفسفور يحتوي على المدار 3d أي يستطيعاً يوسع من تركيبه الإلكتروني ويأخذ عدة درجات للأكسدة 3-

0، +1، +3، +5، وأهمها +5 حيث تنتهي الطبقة الإلكترونية $3s^2 3p^3 3d^0$

له العدد الذري 15.

للفسفور 3 تآصلاتاً وأحمر وأسود

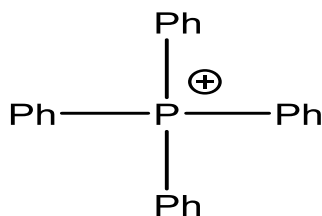
الفسفور الأبيض مادة صلبة بيضاء نشطة جداً يتفاعل مع أكسجين الهواء الجوي تلقائياً عند درجة حرارة 35 درجة، مادة سامة جداً.

بتسخينه عند درجة حرارة 250 درجة في وجود ضوء الشمس يتحول إلى تآصله الأحمر وهو مادة صلبة أقل نشاطاً من الفسفور الأبيض بحيث لا يشتعل إلا بعد تجاوز درجة حرارة 400 درجة ويحفظ تحت طبقة من الزيت.

وبتسخين الفسفور الأبيض إلى درجة حرارة عالية وتحت ضغط مرتفع يتحول إلى تآصله الأسود وهو التآصل الأكثر استقراراً للفسفور. [20]

2-رباعي فينيل الفسفونيوم:

هو مركب كيميائي اكتسب أهمية كبيرة بسبب تطبيقاته الناجحة في مجالات الكيمياء المختلفة، حيث يعتبر مثبت كيميائي لخفض معدل عملية التآكل في بيئة ما عند إضافته إليها بتركيز صغيرة. [21]



tetraphenylphosphonium

Chemical Formula: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}^+$

Exact Mass: 339,13

Molecular Weight: 339,40

m/z: 339.13 (100.0%), 340.13 (26.0%), 341.14 (2.7%)

Elemental Analysis: C, 84.93; H, 5.94; P, 9.13

الشكل (4-I): رباعي فينيل فسفونيوم

المراجع باللغة العربية:

- [1] ر. عبد الظاهر نويبا، عنصر الحديد وجوده مركباته استخداماته، جامعة البعث سوري.
- [2] كتاب أبرز استخدامات الفولاذ
- [3] أ. بلوم، دراسة فاعلية التثبيط لمستخلص نبات *Pistacia atlantic Desf* على تاكل الفولاذ XC₅₂ في وسط ماء الالبان عند 40 C°، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2014).
- [4] م. دغموش، مقدمة في دراسة التاكل، (2016/2015).
- [5] ن. التجاني يحي، دراسة فاعلية بعض النباتات الصحراوية كمثبط لتاكل في أوساط مائية، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2007.
- [7] س. منصور، هندسة التآكل، دار الراتب الجامعية بيروت 91-230
- [8] م. حبي، دراسة تأثير درجة الحرارة علي فاعلية تثبيط أملاح مركبات *Dithiolethianes* لتاكل الفولاذ XC₅₂ في وسط حمضي (1M) HCl، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2011).
- [10] جريدة النهار الكويتية العدد 114 سنة 2007.
- [12] س. كودية، دراسة الفاعلية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2012).
- [13] د. عمر بن عبد الله الهزازي، كيميائية الكهربائية، الفصل 18، التاكل والسيطر عليه.
- [14] ز. مزباني، دراسة الفلافونيدات الموجودة في الجزء التراي لبنبتة *Fumaria parviflora* وتطبيقاتها كمثبيط ضد التاكل، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2013).
- [15] آ. بوقرة، مساهمة في الدراسة الفيتو كيميائية وتقدم الفاعلية المضادة للتاكل والبكتيريا لمستخلص نبات *traganum nodatum*، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2013).
- [16] ع. بن منين، دراسة الفاعلية التثبيطية للتاكل لبعض مستخلصات الاعشاب الصحراوية، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2007).
- [17] م. علاوي، مساهمة في دراسة بعض المركبات العضوية الفعالة في نبات الرمث *Hatoxylon soparium*، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2003).

[19]ع. بودهان، درتسة الفلافونيدات الموجودة في الجزء الهوائي لنبنة fumaria parviflora وتطبيقاتها كمثبيط ضد التآكل،مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2011).

[20]أ. الصباغ، الفسفور، جامعة البعث سوري.

المراجع باللغة الأجنبية:

[6]D. Landolt , (1993) ,Traité des matériaux , Ed. presses polytechniques et universitaires romandes . 1-300 .

[9]G. schmitt (2009)The world corrosion organization.

[11].J.C.scully.corrosion protection,Ed.Masson ,paris,(1995).

[18] Dr.Habil. benediktqD. puodzinaite, Dr.Regina Janciene, Dr. Lidijaksychova, Dr. zita stumbereviciute.(200) .on the synth novel peri – qnnelqted imidazo[1.5] benozod iazepinoneas the nonnuc leoside rever setrqnscripse in hibitores .Aikivoc.

[21] kh.mansouri1,La.sekhri.o.rahim and A.tabchouche,Acomparative electrochemical study on corrosion inhibition of Iron bysynthesized tetraphenyl phosphonum iodide in acid media ,oriental journal of chemistry,2016.

الفصل الثاني

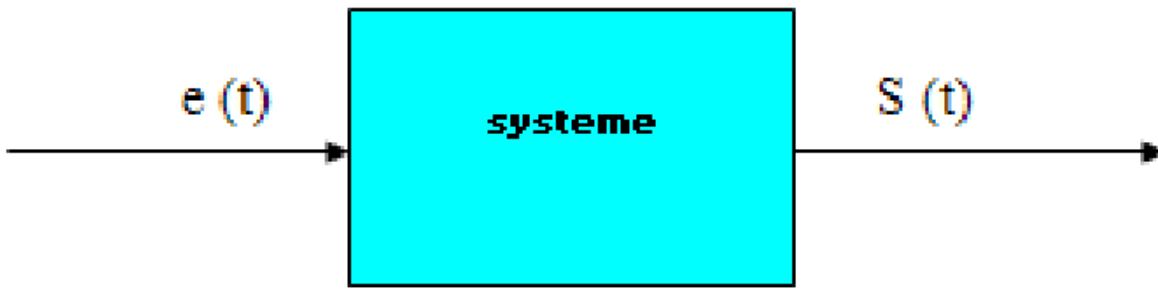
الطرق المستعملة في الدراسة

II - الطرق الالكتروكيميائية:

هي إحدى أهم اختبارات قياس معدل التآكل مخبريا وكذلك معرفة آلية عملية التآكل ودراسات تطوير السبائك وتعد طريقة الاستقطاب إحدى أهم الطرق لتحديد معدل التآكل وقد اكتشفت عام 1950. [1]

II -1-المبدأ:

تتأثر الجملة الإلكتروليتية بمؤثرات خارجية عبارة عن اشارات ذات طابع فيزيائي مثل: اشارة خارجية، ضوئية، حرارية كيميائية، مغناطيسية ثم نقوم بتسجيل استجابة الجملة $S(t)$ لهذا التأثير. [2,3,4]



الشكل (II-1): طريقة قياس استجابة الجملة $S(t)$ لتغيير في كمون

غالبا ما تكون إشارة الدخول الكهربائية، إما بإحداث تغيير $E(t)$ في الكمون أو تغيير في التيار $I(t)$ ثم تقاس الاستجابة الحاصلة والتي هي على الترتيب التغيير في التيار أو في الكمون.

وعلى حسب إشارة الدخول $e(t)$ في كونها ثابتة خلال الزمن او متغيرة، الطرق الإلكتروليتية تقسم الى نوعين هما. [2,3]

- طريقة مستقرة : منحنيات الاستقطاب.

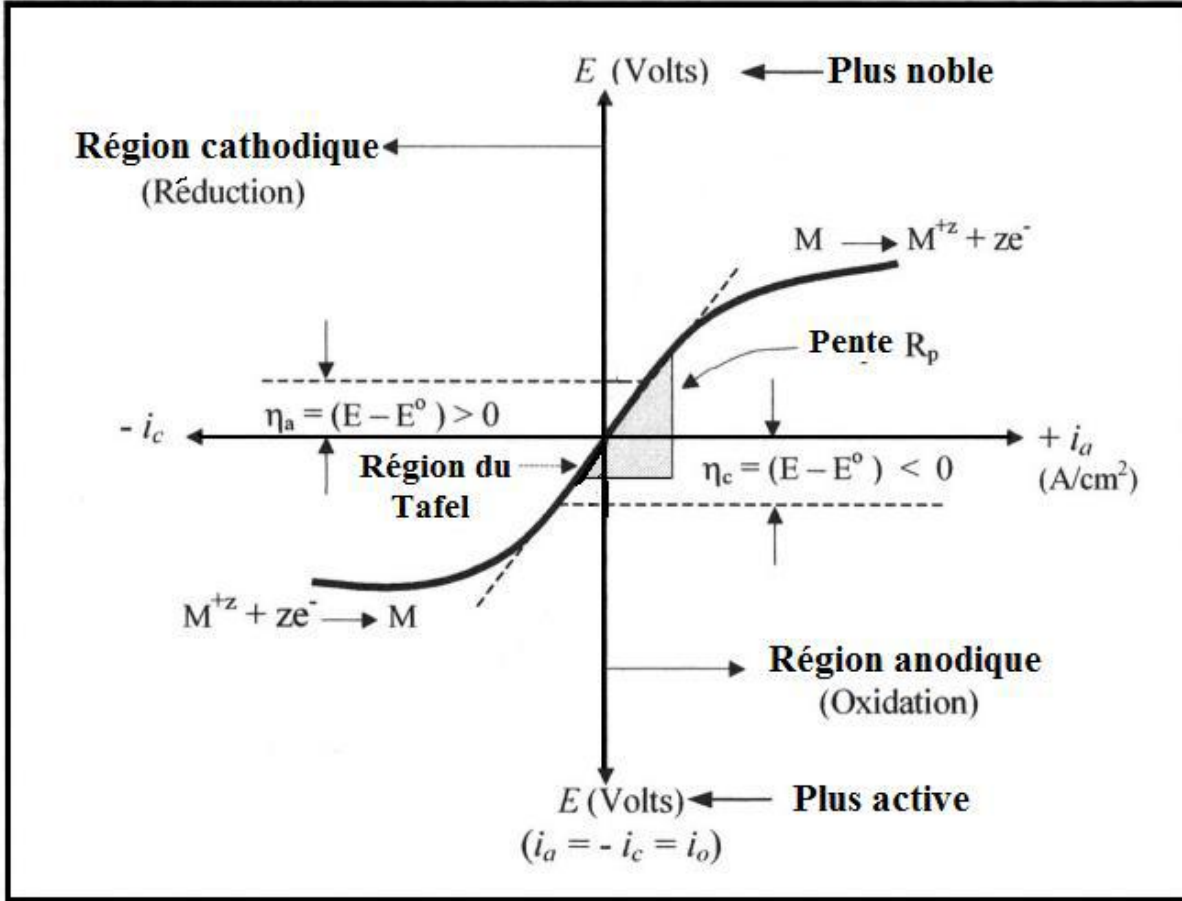
- طريقة متغيرة: مطيافية الممانعة الإلكتروليتية.

II -1-1- طريقة منحنيات الاستقطاب:

سرعة التفاعلات عند المسرى والمعبر عنها بكثافة التيار i تعتمد على الكمون المفروض عليه (أي على مدى الاستقطاب الذي تعرض له) ولأخذ فكرة مفصلة على حركية التفاعلات عند المسرى نرسم منحنى الاستقطاب المميز له وهو نوعان:

المنحنى $i=f(E)$:

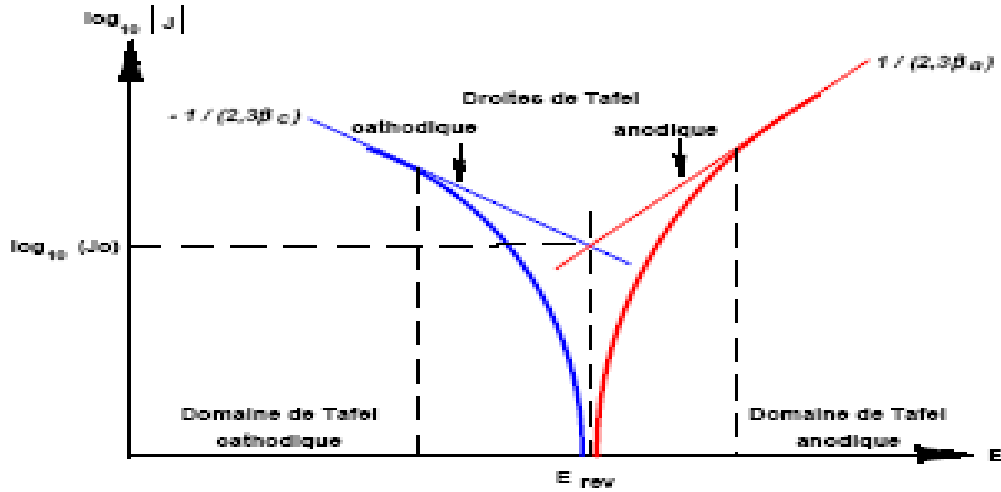
باستعمال جهاز Potentiostat نغير في قيمة الكمون (المفروض بين مسرى العمل و المسرى المرجعي) ونقيس في كل مرة كثافة التيار المار في الدارة.



منحنى (1-II): منحنى الاستقطاب $i=f(E)$

منحنى Tafel:

يعطى بالعلاقة بين لوغاريتم كثافة التيار و فوق الجهد $\eta = E - E_{corr}$



منحنى (2-II) : منحنى Tafel



الشكل (2-II): التركيب التجريبي للطريقة الالكتروكيميائية

كما هو موضح في الشكل فان هذا التركيب يتكون من جهاز-potentiostat galvanostat(PGZ301) من جهة متصل بجهاز كمبيوتر مزود ببرنامج voltmaster1 ومن جهة أخرى متصل بخلية زجاجية بها ثلاث فتحات لإدخال الكترود العمل والكترود المرجع والكترود الشاهد، هذه الخلية تسمح بتثبيت الحرارة وذلك من خلال وصلها بجهاز التسخين.

II-1-1-أ طريقة العمل:

بعد ضبط الشروط التجريبية وتحضير الكترود العمل نقوم بسكب المحلول في الخلية وتبدأ التجربة، فيبدأ الجهاز برسم منحنى $E = f(t)$ ثم يرسم منحنى $i = f(E)$ ، وللحصول على منحنى Tafel نرسم $\log(i) = f$.



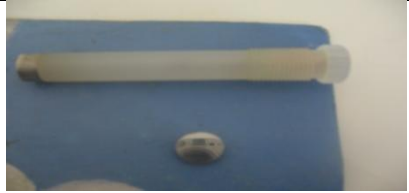
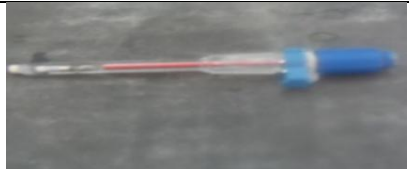

الشروط التجريبية:

الجدول (1-II): الشروط التجريبية لطريقة الالكتروكيميائية:

مجال المسح	سرعة المسح	سرعة الرج	زمن التجربة
-750mv،-200mv	30mv/min	ثابتة تسمح بمجانسة المحلول	30min

الأجهزة المستعملة: في الطريقة الالكتروكيميائية نستعمل الأجهزة التالية:

الجدول (2-II): الادوات المستعملة في الطريقة الالكتروكيميائية:

<p>جهاز (potentiostat-galvanostat) (PGz301): يمكننا من رسم عدت منحنيات وقد اخترنا رسم منحنى الاستقرار ثم منحنى الاستقطاب و منه نستطيع رسم منحنى Tafel</p>	
<p>الخلية الالكتروكيميائية: هي من نوع Pyrex تتحمل درجة حرارة أقصاها 60°C لها ثلاث فتحات تسمح بإدخال الالكتروودات سعة هذه الخلية هي 500ml</p>	
<p>الكتروود العمل: هو عبارة عن حامل يسمح بتثبيت قطعة اسطوانية من الفولاذ XC70 مساحتها 1cm² كما هو موضح في الشكل يتم صقله بأوراق زجاجية 400، 800، 1200، 1500.</p>	
<p>إلكتروود الكالومان المشبع ECS: هو إلكتروود الكالومان المشبع بملح KCl يتحمل درجة حرارة أقصاها 60°C</p>	
<p>إلكتروود المساعد (auxiliaire): من البلاطين مساحته 1cm² الهدف منه غلق الدارة</p>	

II-1-2- طريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

إن مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية تقنية مستعملة منذ زمن طويل وقد أصبحت هذه التقنية واسعة الانتشار والاستعمال في دراسة التفاعلات الالكتروكيميائية المعقدة على سطوح الأقطاب الصلبة في عدة مجالات مهمة خاصة في مجال التآكل [5] وتعتبر تقنية مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية من أكثر وأهم الطرق التي وضعت لدراسة خصائص الطبقة المشكلة على سطوح المعادن. [6،5]

مدة الغمس: قياسات الممانعة كانت معتمدة بعد 25 دقيقة من الغمس في وسط حامضي (HCL 1M).

المجال المعتمد: من خلال دراسات سابقة اجريت في هذا المجال وبعد القيام بعدة تجارب المجال المعتمد كان بتردد (40)mHz الى 100kHz عند السعة 10mV. [6]

تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كموه (وذلك بالتغيير في قيمة التواتر f) يعطى بالعلاقة [7،5]:

$$\Delta E = |\Delta E| \text{Sin}2\pi ft \dots\dots\dots(1)$$

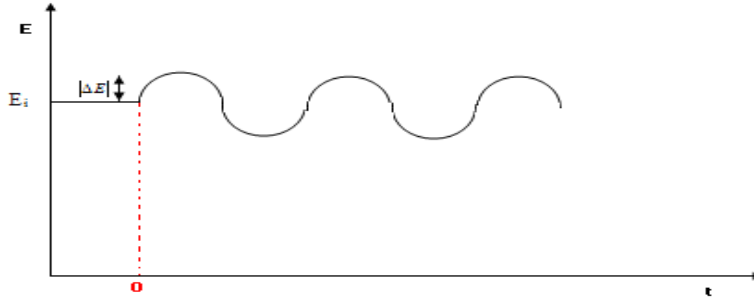
$|\Delta E|$: سعة التغيير و قيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10 mV.

هذا التغيير نحدثه على كموه المسرى الابتدائي E_i سواء أكان مصعدا أو مهبطا في خلية تحليل كهربائي أو في بيل كهربائي.

استجابة المسرى للتغيير في الكموه تكون على شكل تغير جيبي في التيار عبارته:

$$\Delta I = |\Delta I| \text{Sin}(2\pi ft - \phi) \dots\dots\dots(2)$$





منحنى (3-II): الإثارة الجيبية لكمون المسرى

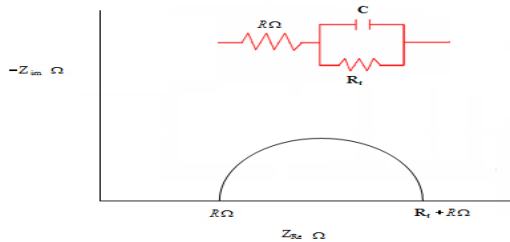
نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \dots\dots\dots(3)$$

بتغيير قيم التواتر f بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة للممانعة Z التي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im} :

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im} \dots\dots\dots(4)$$

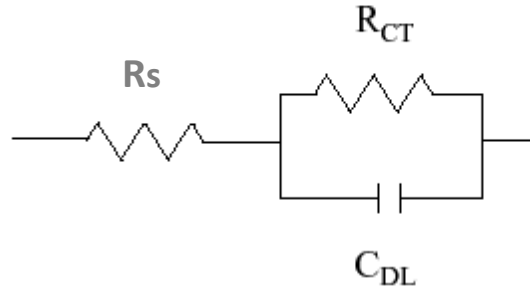
- مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب Plan complexe و ندعو المنحنى الناتج بمنحنى نيكويست (Diagramme de Nyquist)



منحنى (4-II): منحنى نيكويست

الدارة الالكتروكيميائية المكافئة:

لكي نفهم بصورة أفضل السلوك الكهربائي داخل الخلية الالكتروكيميائية فإننا نلجأ إلى رسم دارات كهربائية تكافئ تلك الموجودة بداخلها والمكونة من أجزائها المختلفة (طبقة مضاعفة، مقاومة انتقال الشاحنات، مقاومة الالكتروليت... إلخ). [8]



الشكل (II-3): دائرة بسيطة مكافئة لخلية الكتروليمية "الكترود-الكتروليت"

II -2- الإمتزاز:

الامتزاز هو الحالة التي يتم فيها التصاق جزيئات المادة على سطح الجسم الماز، فتتكون طبقة جزئية واحدة و عدة طبقات حيث أن كمية المادة الممتزة على السطح ترتبط بالبنية الكيميائية للجزيء و تركيزه ودرجة حرارة المحلول يمكن أن نميز نوعين من الامتزاز [10،9]:

أ/-الامتزاز الفيزيائي:

عندما تكون الطبقة الممتزة مرتبطة بسطح الماز بقوى معينة تشبه تلك المسؤولة عن إسالة الغازات و قوى التماسك في السائل فان هذه القوى تعرف بالقوى الفيزيائية أو قوى van der waals
*خصائصه:

- صغر حرارة الامتزاز حيث تصل إلى 50 kJ/mol

-الامتزاز الفيزيائي هو انعكاس يصل إلى الاتزان بسرعة عندما تتغير درجة الحرارة أو الضغط.

-الطبقات الممتزة فيزيائيا يمكن أن يكون سمكها أكثر من جزئ واحد و تكون الطبقة الأولى مثبتة بقوى أكثر من التي تليها

ب/-الامتزاز الكيميائي:

يشتمل الامتزاز الكيميائي على تكوين مركب كيميائي على سطح الصلب يسمى "مركب السطح"

و يشتمل على تبادل أو مشاركة الكترونية بين السطح الماز و الجزيء أو الذرة الممتزة.

*خصائصه:

-حرارة الامتزاز تكون كبيرة نسبيا حيث تصل ما بين (100-500KJ/mmol)

-الامتزاز الكيميائي غير انعكاسي بمعنى إن الطبقة الممتازة كيميائيا يصعب إزالتها بالطرق العادية و تحتاج إلى معالجة كيميائية.

-يتم الامتزاز الكيميائي عندما يتغذى سطح الصلب بطبقة واحدة من المادة الممتازة ولكن وجد انه يتم امتزاز فيزيائي فوق هذه الطبقة. [1]

II -1-2- ايزوتارم الإمتزاز:

ايزوتارم الامتزاز هو العلاقة بين كمية المادة الممتازة في المواقع النشطة وكمية المادة في الطور الغازي أو الطور السائل المتصل بالسطح، عند درجة حرارة معينة.

عموما تعطى كمية المادة الممتازة في المواقع i بتغطية السطح θ_i ، تمثل المواقع المشغولة في السطح.

أكثر أنواع ايزوتارم الامتزاز المطبقة عمليا هي: ايزوتارم لانغمير وتتمكين

أ/- ايزوتارم لانغمير Langmuir:

وضع لانغمير عام 1916، نموذجا لعملية الامتزاز وخاصة في عملية الامتزاز الكيميائي، والتي أدت إلى الاستنتاج النظري البسيط لايوتارم الامتزاز. [11]

معادلة ايزوتارم لانغمير تربط بين نسبة إمتزاز الجزيئات على السطح الصلب وضغط الغاز أو تركيز الوسط عند درجة حرارة ثابتة.

علاقة لانغمير تعطى بالشكل:

$$C/\theta = C_{te} + C \dots \dots \dots (5)$$

$$\theta = \frac{R\%}{100} \text{ حيث } \theta \text{ تغطية السطح عند مختلف تراكيز المثبط حيث}$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = k_{ads} C \dots \dots \dots (6)$$

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C \dots \dots \dots (7)$$

ب/- ايزوتارم تيمكين Timkin:

يعطى بالعلاقة الخطية بين انتالبية الامتزاز ΔH_{ads} والتغطية θ كما يلي: [1]

$$\log(\theta/C) = \log K_{ads} - \theta \dots \dots \dots (8)$$

ج/- ايزوتارم فرمكين Frumkin:

يعطى بالعلاقة التالية: [8]

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC \dots\dots(9)$$

مراجع باللغة العربية :

[1] س. منصور. هندسة التآكل. دار الراتب الجامعية بيروت 91-230

[2] أ. بلوم، دراسة فاعلية التثبيط لمستخلص نبات Pistacia atlantic Desf على تآكل الفولاذ XC₅₂ في وسط ماء الالبان عند 40 C°، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2014).

[3] اخلاص أحمد بشير، غيدا ابراهيم حسين السراج، تأثير المعاملات الحرارية على مقاومة تآكل صلب متوسط الكربون في مياه عين كبريت، مجلة تكريت للعلوم الهندسية، المجلد 19، العدد 3، (2012).

[4] م. حبي، دراسة تأثير درجة الحرارة على فاعلية تثبيط أملاح مركبات DITHIOLETHIONES لتآكل الفولاذ XC₅₂ في وسط حمضي (M)HCl، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2011).

[8] م. دغموش، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، مذكرة دكتوراه، جامعة ورقلة (2014).

[9] ن . حايك، مدخل إلى كيمياء السطوح، دار البعث قسنطينة.

[10] ح. أحمد شحاتة، كيمياء السطوح والحفز، دار الفجر للنشر والتوزيع (2004).

المراجع باللغة الأجنبية:

[5] C. Scully, corrosion protection, Ed. Masson (1995).

[6] D. Landolt, Traité des matériaux, Ed. presses polytechniques et universitaires romandes (1993).

[7] J. P. Diard, B. le Gorrec et C. Montella، cinétique (1996).

[11] N. Madora, Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiolethiones et sont sel dérive dan le milieu H₂SO₄. Thèse Magister, Université d'Ouargla. (2011).

الفصل الثالث

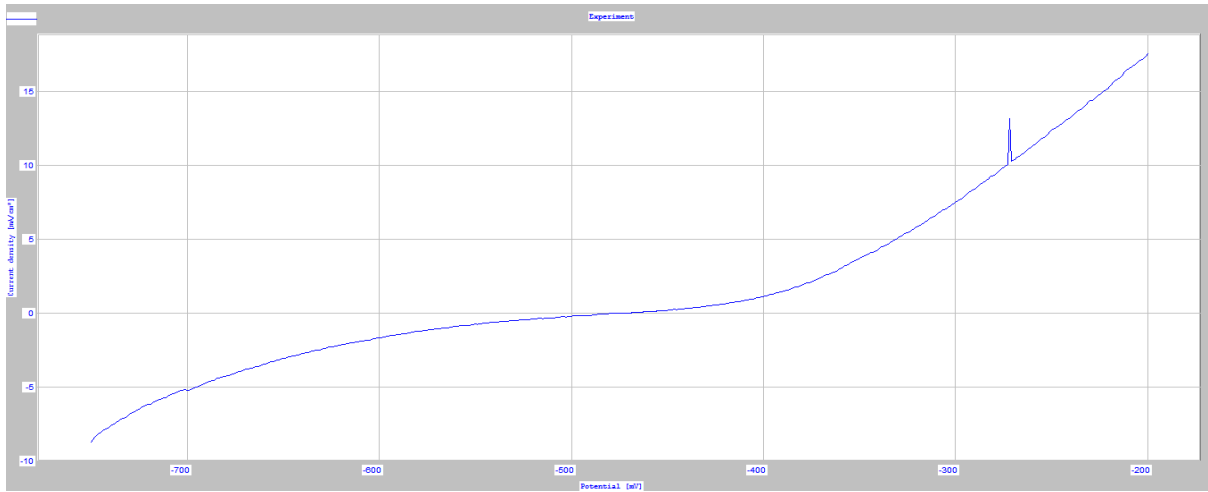
الجانب العملي

III - تمهيد:

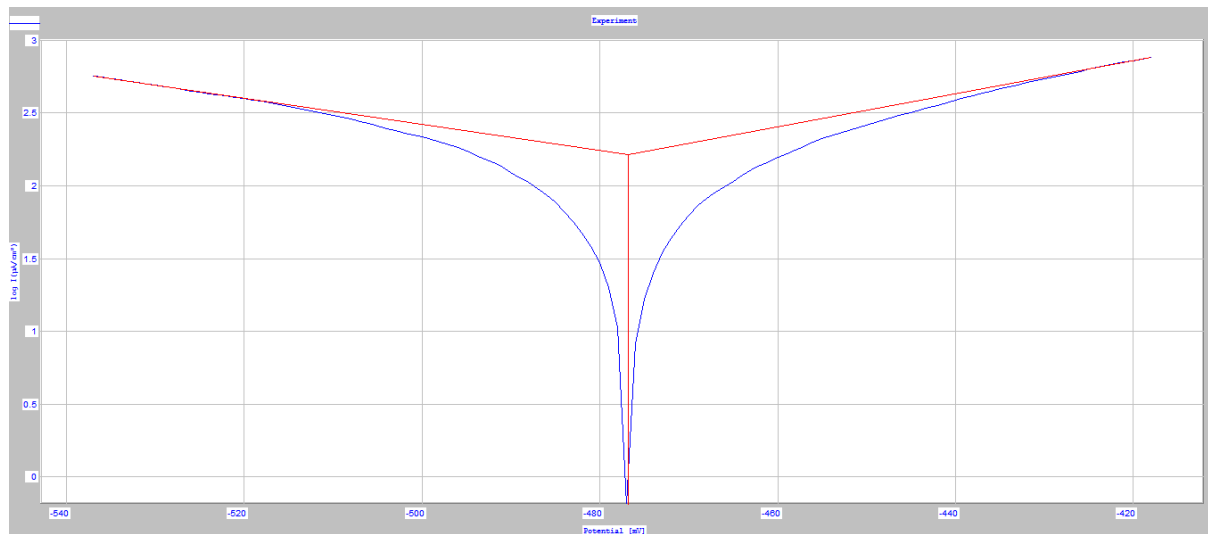
في هذا الفصل سنتطرق إلى الدراسة التجريبية لتأثير التراكيز على الفاعلية التثبيطية لمح titraphenylphosphonium على الفولاذ XC70 المأخوذ من مصنع في منطقة غرداية في وسط حامضي وهو HCl (1M) بتطبيق الطرق الالكتروكيميائية. تم هذا العمل في مخبر تثمين وتطوير الموارد الصحراوية .

III-1- نتائج طريقة منحنيات الاستقطاب:

دراسة سرعة التآكل باستعمال HCl(1M) التي يمكن توضيحها في الشكلي منحنيات الاستقطاب وتافال.



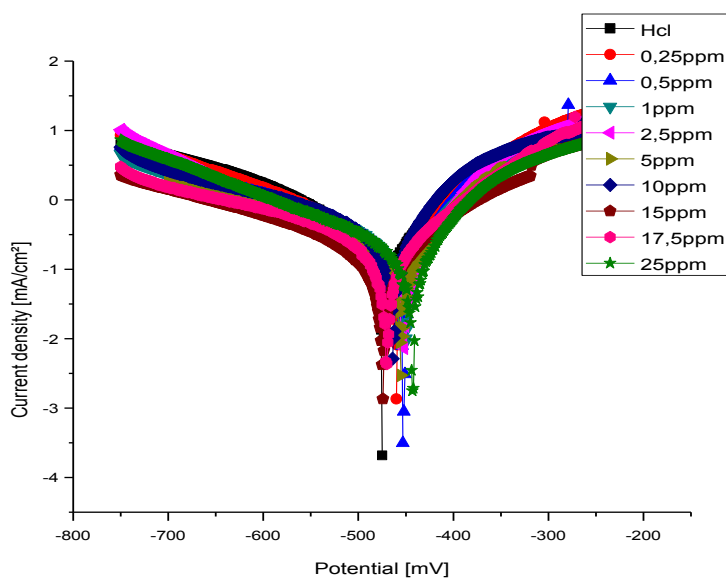
منحنى (III-1): منحنى الاستقطاب في غياب المثبط



منحنى (III-2): منحنى Tafel في غياب المثبط

الجدول (1-III): نتائج الفعالية التثبيطية بطريقة تافال للمركب TPP

C	R _p	(R _p)	E _{corr}	i _{corr}	(i _{corr})	V _{corr}	R	ba	bc
(ppm)	(ohm.cm ²)	%	(mV)	(mA/cm ²)	%	(mm/an)	%	(mV)	(mV)
HCl	108,39		-477	0,178		2,083		96,3	-110,6
0,25	118,58	8,59	-462	0,143	19,32	1,722	17,33	69,7	-121,6
0,5	111,18	2,50	-455	0,136	23,64	1,59	23,66	48,4	-81,6
1	110,58	1,98	-453	0,115	35,02	1,353	35,04	51,6	-79,4
2,5	134,61	19,47	-456	0,108	38,98	1,27	38,98	67,5	-153,2
5	128,76	15,82	-458	0,101	43,27	1,181	43,30	65,8	-103,7
10	163,06	33,52	-467	0,094	46,82	1,107	46,85	37,4	-51,7
15	197,36	45,08	-477	0,092	48,32	1,076	48,34	75,4	-95,3
17,5	142,26	23,80	-473	0,088	50,04	1,04	50,07	69,8	-88,6
25	131,36	17,48	-446	0,071	60,05	0,832	60,04	46,6	-70,6



المنحنى (3-III): منحنيات تافال للمركب TPP

II-1-1-تحليل ومناقشة النتائج:

من خلال المنحنى (III-3) نلاحظ:

- بالنسبة للمركب TPP حدثت له عملية ازاحة أنودية ومنه نستطيع القول ان هذا المثبط مختلط بخاصية أنودية.

من خلال الجدول (III-1) نستنتج ان:

- اضافة TPP بتركيز مختلفة أدى الى انخفاض سرعة التآكل من (1.722mm/an) عند التركيز 0.25ppm الى غاية (0.832mm/an) عند التركيز 25ppm اي انه كلما زاد تركيز المثبط قلت سرعة التآكل، كما نلاحظ زيادة في نسبة المردود حيث بلغت اعلى قيمة له 60.04% عند التركيز 25ppm.

- من خلال الجدول (III-1) و منحنى Tafel (III-3) نلاحظ ان اضافة الملح الفسفوري، أدى الى تناقص كثافة التيار الأنودي والكاثودي وتزايد في فعالية التثبيط للمثبط وهذا يعود لامتزاز المثبط على السطح وحجز أغلب المراكز الفعالة مما أدى الى تثبيط التفاعل الكاثودي (ارجاع الهيدروجين)، والآنودي (أكسدة الحديد الى الحديد الثنائي).

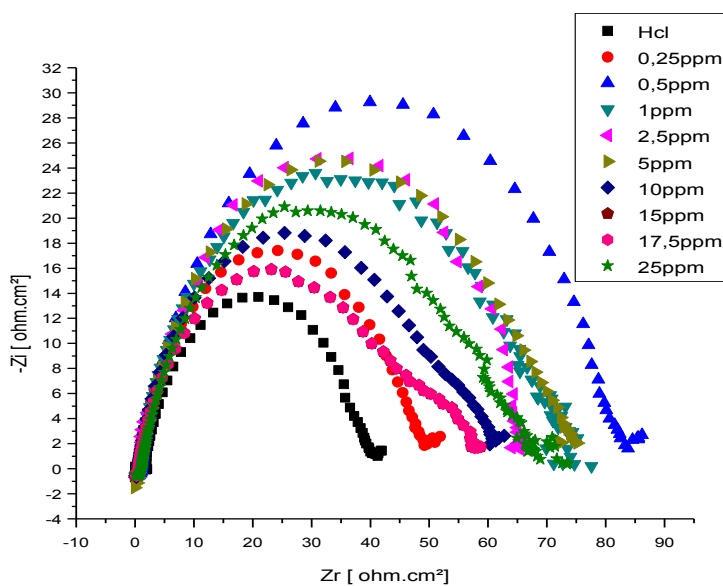
كما أنه بزيادة تركيز المثبط TPP نلاحظ حدوث إزاحة أنودية لكمون التآكل وتغير في المعاملات الأنودية (ba) والكاثودية (bc) مما يدل على تأثير تفاعل أكسدة الحديد وإرجاع الهيدروجين على التوالي، لكن تفاعل الأكسدة تأثر أكثر من تفاعل الإرجاع لأننا نلاحظ أن الجهة الكاثودية لمنحنى الاستقطاب متوازية. [1]

ومن جهة اخرى لاحظنا تغير معتبر في كمون التآكل أقل من (-40mv) مع تناقص في كثافة التيار الأنودية والكاثودية مع زيادة تركيز المثبط وهذا ما يدل على ان TPP هو مثبط مختلط بخاصية أنودية. [2]

III-2- نتائج طريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية :

الجدول (III-2): نتائج الممانعة للمركب TPP

C	R _s	R _{ct}	IE _{Rct}	C _{dl}	IE _{Cdl}
(ppm)	(ohm.cm ²)	(ohm.cm ²)	%	(μF/cm ²)	%
HCl	1,516	37,8		133	
0,25	2,991	46,24	18,25	108,7	18,27
0,5	4,176	80,45	53,01	79,1	40,53
1	2,585	84,06	55,03	75,73	43,06
2,5	1,009	65,46	42,25	76,82	42,24
5	2,623	69,59	45,68	70,53	46,96
10	2,864	58,21	35,06	68,34	48,61
15	2,722	48,52	22,09	65,59	50,68
17,5	5,187	51,97	27,26	61,28	53,92
25	4,218	61,25	38,28	51,96	60,93



المنحنى (III-4): منحنى نيكويست للمركب TPP

III-2-1- تحليل ومناقشة النتائج:

من خلال المنحنى (III-4) والنتائج المدونة في الجدول (III-2) نلاحظ ما يلي:

- المنحنيات عبارة عن أنصاف دوائر غير ميثالية لوجود توزع غير متساوي للتواتر الناتج عن عدم تجانس السطح، حيث ينتج غالبا هذا الأخير عن تشكل طبقة مضاعفة على السطح بشكل غير متجانس الناتجة عن امتزاز المثبط بالسطح.

- تنقص سعة المكثفة مع زيادة تركيز المثبط وهذا راجع إلى تزايد إمتزاز TPP على السطح الفاصل بين

المحلول و الإلكترود مما أدى إلى تضاعف سمك الطبقة المضاعفة

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot S}{d}$$

حيث ϵ_0 نفاذية المادة

ϵ ثابت العزل الكهربائي

S : مساحة الإلكترود

d : سمك الطبقة المضاعفة. [1]

بما أن المنحنيات في وجود وغياب المثبط لها شكل دائري وعبارة عن حلقة واحدة وأن سعة المكثفة تنقص بزيادة تركيز هذا الأخير فإن هذا يعني أن الدرة المكافئة هي دارة Randles الموضحة في الشكل (II-6) وأن ظاهرة الانتقال الإلكتروني هي المتحكممة في آلية تآكل الحديد في الوسط الحامضي HCl (1M). [2]

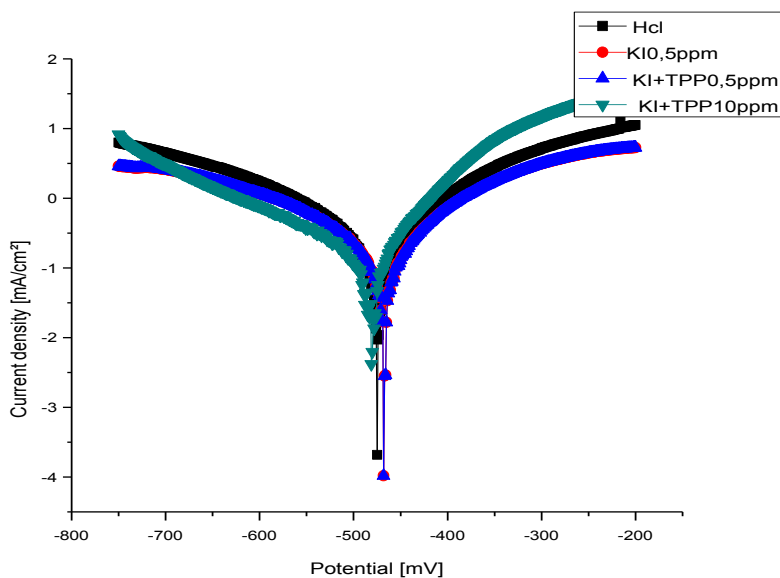
من خلال النتائج المدونة في الجدول (III-2) نستنتج مايلي:

للمثبط TPP سعة الطبقة المضاعفة تتناقص حيث بلغت ادنى قيمة لها $51.96 \mu F/cm^2$ عند التركيز 25ppm وهذا ما يؤكد أن امتزاز المثبط على سطح المعدن يزداد بزيادة التركيز.

3-III- تأثير KI على الفعالية التثبيطية للمركب TPP:

الجدول (3-III): نتائج منحنيات تافال للمركب KI+TPP

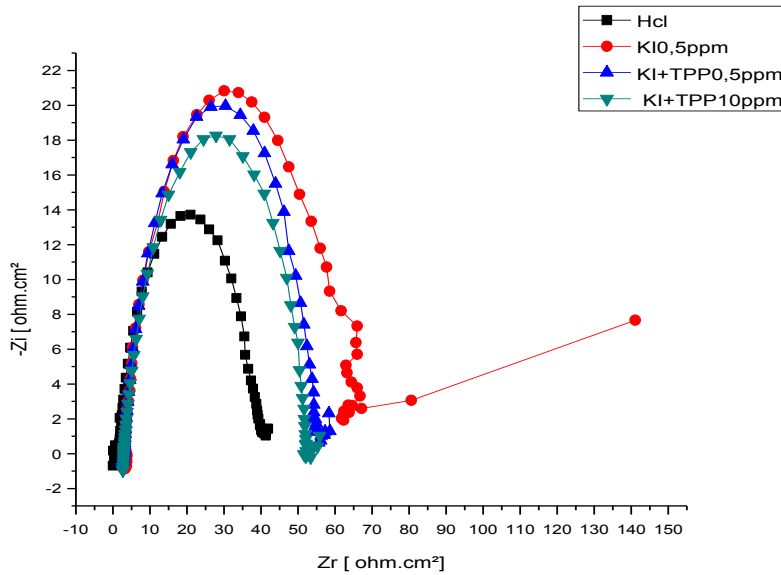
	Rp	Rp%	E _{corr}	i _{corr}	i _{corr} %	V _{corr}	R%	(mV)) ba	(mV) bc
C ppm	(ohm.c m ²)		(mV)	(mA/c m ²)	((mm/ an)			
HCl	108,39		-477,3	0,178		2,083		96,3	110,6
KI 0,5	137,22	21,01	-470,7	0,115	35,02	1,353	35,04	82,4	-103,4
TPP 0,5	111,18	2,50	-455	0,136	23,64	1,59	23,66	48,4	-81,6
TPP 10	163,06	33,52	-467	0,094	46,82	1,107	46,85	37,4	-51,7
KI+T PP 0,5	137,22	21,01	-470,7	0,131	26,43	1,532	26,45	89,5	-116
KI+T PP 10	146,34	25,93	-483,8	0,108	39,06	1,269	39,07	64,8	-120,7



المنحنى (5-III): منحنيات تافال للمركب TPP+KI

الجدول (4-III): نتائج الممانعة للمركب KI+TPP

C	R _s	R _{ct} (ohm.cm ²)	IE _{Rct} %	C _{dl}	IE _{Cdl} %
(ppm)	(ohm.cm ²)			(μF/cm ²)	
Hcl	1,516	37,8		133	
0,5 KI	10,45	58,73	35,637	85,63	35,616
0,5 TPP	4,176	80,45	53,01	79,1	40,53
10 TPP	2,864	58,21	35,06	68,34	48,61
0,5 KI+TPP	3,009	52,11	27,461	96,49	27,451
10 KI+TPP	2,963	49,98	24,369	79,59	40,157



المنحنى (III-6): منحنى نيكويست للمركب TPP+KI

تحليل وتفسير النتائج:

-بالنسبة للمزيج المثبط TPP+KI في تافال حدوث إزاحة انودية عند التركيز 0.5ppm وإزاحة كاتودية عند التركيز 10ppm ومنه نستطيع القول أن هذا المثبط مختلط.

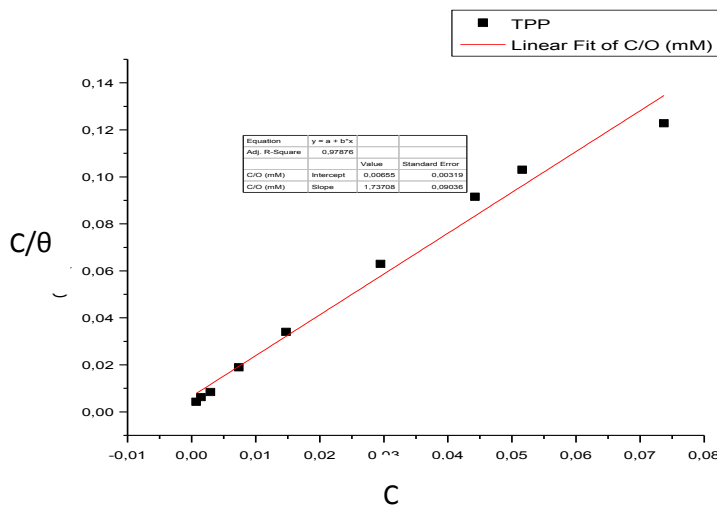
-أدت إضافة TPP+KI بتراكيز مختلفة إلى إنخفاض سرعة التآكل من (1.532mm/an) عند تركيز 0.5ppm إلى (1.269mm/an) عند تركيز 10ppm أي كلما زاد تركيز المثبط قلت سرعة التآكل، كما نلاحظ زيادة في نسبة المردود حيث بلغت % 39.07 عند تركيز 10ppm

- بالنسبة للمزيج المثبط TPP+KI في الممانعة بلغت مقاومة الانتقال الشحني أعلى قيمة لها 52.11ohm.cm^2 وهذا ما يؤكد ان المثبط يظهر كفاءة تثبيطية جيدة للتآكل.

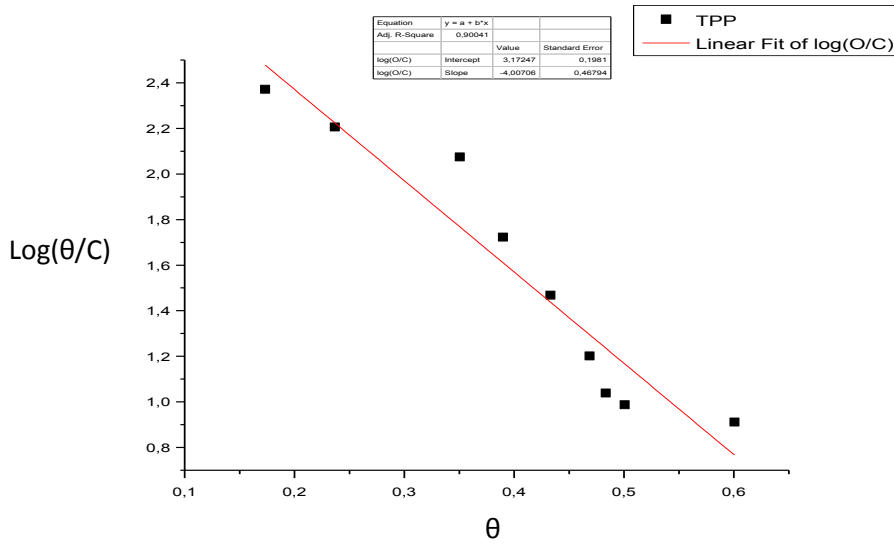
III-4- نتائج ايزوتارم الامتزاز:

الجدول (III-5): ايزوتارم الامتزاز لانغمير، تميكين وفريمكين للمركب TPP

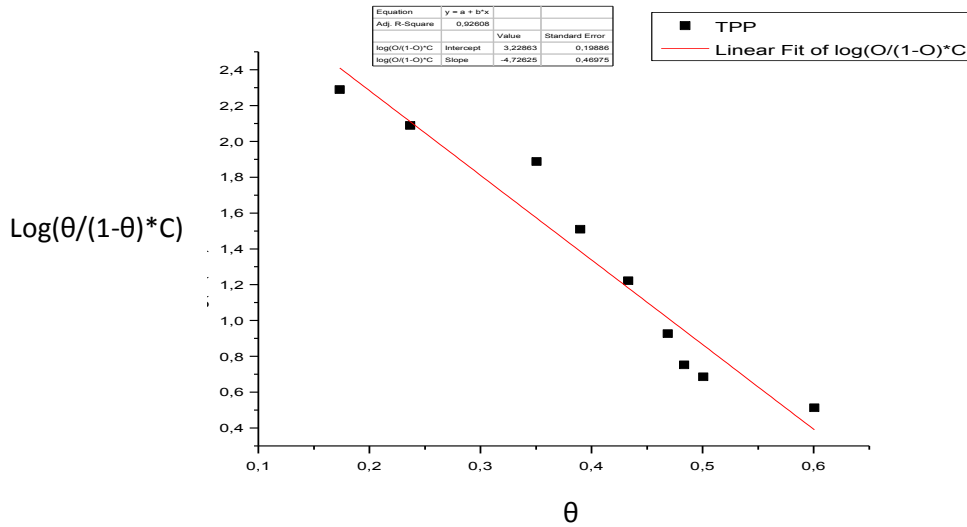
Langmuir				Timkin				Frumkin	
C (mmol/l)	θ	C/ θ	θ/C	$\log(\theta/C)$	1- θ	(1- θ)*C	$\theta/(1-\theta)*C$	$\log(\theta/(1-\theta)*C)$	$\ln(\theta/(1-\theta)*C)$
0,00073	0,173	0,0042	237,40	2,375	0,826	0,0060	287,17	2,458	5,660
0,00147	0,236	0,0062	161,00	2,206	0,763	0,0011	210,92	2,324	5,351
0,00294	0,350	0,0083	119,20	2,076	0,649	0,0019	183,51	2,263	5,212
0,00737	0,389	0,0189	52,89	1,723	0,610	0,0044	86,68	1,937	4,462
0,01474	0,433	0,0340	29,37	1,468	0,566	0,0083	51,81	1,714	3,947
0,02948	0,468	0,0629	15,89	1,201	0,531	0,0156	29,90	1,475	3,398
0,04423	0,483	0,0914	10,93	1,038	0,516	0,0228	21,15	1,325	3,052
0,0516	0,500	0,1030	9,70	0,986	0,499	0,0257	19,43	1,288	2,967
0,07371	0,600	0,1227	8,14	0,910	0,399	0,0294	20,39	1,309	3,015



المنحنى (III-7): منحنى ايزوتارم لانغمير



المنحنى (III-8): منحنى ايزوتارم تيمكين



المنحنى (III-9): منحنى ايزوتارم فريمكين

الجدول (6-III): نتائج المتحصل عليها لتحديد النموذج الملائم لازوتارم الامتزاز

طرق الامتزاز	R ²
/	TPP
لانغمير Langmuir	0.97876
تيمكين Temkin	0.90041
فريمكين Frumkin	0.92608

استعملنا المعامل R² لتحديد النموذج الملائم لازوتارم الامتزاز ولو حظ ان المعامل المقبول كان اكبر القيم ويقارب 1. وعند اختيار هذا النموذج تمكنا من حساب قيم ثابت الامتزاز K_{ads} الذي يستعمل في حساب علاقة ΔG_{ads} الطاقة الحرة لامتزاز. [1]

$$K_{ads} = 1/55.5 e^{(-\Delta G/RT)} \dots\dots\dots(1)$$

$$\Delta G_{ads} = -R T \ln(55.5 K_{ads}) \dots\dots\dots(2)$$

حيث: القيمة 55.5 هي عبارة عن التركيز المولاري لجزيئات الماء في المحلول.

الجدول (7-III): نتائج ΔG_{ads} و K_{ads}

TPP		طرق الامتزاز
ΔG_{ads} (kj/mol)	K _{ads} (l/mol)	/
-39,52	152671,756	لانغمير Langmuir
-45,16	1487544,61	تيمكين Temkin
-45,48	1692894,91	فريمكين Frumkin

III -1-4- تحليل ومناقشة النتائج:

- من خلال المنحنيات نلاحظ انه دالة خطية معناه ان امتزاز المثبط اتبع وحقق نموذج لانغمير وتيمكين و فريمكين.
- تبين قيم R² المتحصل عليها القريبة من 1 ان النموذج الملائم هو ايزوتارم لانغمير، تيمكين وفريمكين.

- يبين K_{ads} التجاذب بين الممتز والسطح فكلما كانت قيمته كبيرة تدل على التجاذب القوي وامتزاز كبير يؤدي الى نسبة تثبيط عالية. [3،4]
 - قيم ΔG_{ads} سالبة تدل على ان التفاعل تلقائي. [1]
 - من خلال الجدول (III-7) نلاحظ أن قيم ΔG_{ads} تعطي:
- ✓ تفاعل كيميائي لايزوتارم لانغمير، تيمكين وفريمكين.

المراجع باللغة العربية:

[1] م. دغموش، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، مذكرة دكتوراه، جامعة ورقلة (2014).

[3] ح. أحمد شحاتة، كيمياء السطوح والحفز، دار الفجر للنشر والتوزيع (2004).

[4] ع. بكوشة، دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية و الأزوتية، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة (2008).

المراجع باللغة الأجنبية:

[2]U " mit Ergun and Kaan C. Emregu " 1; published online October 25, 2013 .

الخلاصة العامة

من خلال هذا العمل تم دراسة الفعل التثبيطي لرباعي فنيل الفسفونيوم (TPP) لتأكل الفولاذ XC70 في وسط حامضي (HCl) بتركيز 1M وهذا بالاعتماد على الطرق الالكتروكيميائية والتي هي:

- طريقة منحنيات الاستقطاب.

- طريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية.

فتوصلنا الى النتائج التالية:

- من منحنيات الاستقطاب

✓ دراسة تركيز المثبط (TPP) اظهرت ازاحة انودية.

✓ زيادة تركيز المثبط (TPP) ادت الى نقصان كثافة التيار الانودي والكاتودي.

✓ هناك تناسب عكسي بين سرعة التآكل والتركيز حيث انخفضت السرعة من

القيمة (1.722mm/an) عند التركيز 0.25ppm الى غاية

(0.832mm/an) عند التركيز 25ppm.

✓ مردود التثبيط %60.04 عند تركيز 25ppm.

- من طريقة مطيافية الممانعة

✓ المنحنيات عبارة عن انصاف دوائر غير مثالية.

✓ تزايد سعة المكثفة مع زيادة تركيز المثبط (TPP).

✓ تضاعف سمك الطبقة المضاعفة.

✓ الانتقال الالكتروني هو المتحكم في آلية التآكل.

✓ مقاومة الانتقال Rct تتناسب عكسيا مع سعة الطبقة المضاعفة وطرديا مع

التركيز.

- ادت دراسة الفعل التآزوري لمثبط (TPP) بإضافة KI إلى:

في منحنيات الاستقطاب :

✓ ازاحة انودية عند التركيز 0.5ppm وكاتودية عند التركيز 10ppm.

✓ خفض سرعة التآكل من (1.532mm/an) عند التركيز 0.5ppm

إلى (1.269mm/an) عند التركيز 10ppm.

- ✓ زيادة مردود التثبيط من القيمة %26.45 الى %39.07.
- ✓ المثبط مختلط.

في طريقة مطيافية الممانعة:

- ✓ بلغت مقاومة الانتقال الشحني أعلى قيمة لها 52.11ohm.cm^2 وهذا يعني ان المثبط يظهر كفاءة جيدة للتآكل.

- بالنسبة لايزوتارم الامتزاز:

- ✓ ان امتزاز المثبط اتبع وحقق النماذج الثلاثة (لانغمير، تميكين وفريمكين).
- ✓ K_{ads} له قيم كبيرة.
- ✓ ΔG_{ads} سالبة تدل على ان التفاعل تلقائي.
- ✓ جميع تفاعلات الايزوتارم كيميائية.

الملخص

من خلال هذا العمل تمكنا من دراسة القدرة التثبيطية لملاح فسفوري والفعل التآزري ليوديد البوتاسيوم لتآكل الفولاذ XC70 في وسط حامضي (HCl) بتركيز 1M بطريقتي منحنيات الاستقطاب ومطيافية الممانعة فتحصلنا على النتائج التالية:

- مردود التثبيط بلغ 60,04% بطريقة منحنيات الاستقطاب عند التركيز 25ppm .
- مردود التثبيط بلغ 55,03% بطريقة مطيافية الممانعة عند التركيز 1ppm .
- إضافة يوديد البوتاسيوم للملاح الفسفوري تزيد في التثبيط.
- المثبط المدروس حقق النماذج الثلاثة (لانغمير، تمكين وفرمكين)
- التفاعل الحادث تفاعل كيميائي تلقائي.

الكلمات المفتاحية: التآكل، ملح فوسفوري، الفعل لتآزري، الطرق الكهروكيميائية، وسط حامضي.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié le pouvoir inhibiteur du XC 70 du sel phosphorique et l'effet synergique l'iodure de potassium au milieu acide (HCl 1M) avec les courbes de polarisation et l'impédance.

- Le rendement d'inhibition était de 60,04% avec les courbes de polarisation à concentration de 25 ppm.
- Le rendement d'inhibition était de 55,03% avec la spectroscopie d'impédance à concentration de 1 ppm.
- L'ajout d'iodure de potassium au sel phosphorique augmente l'inhibition.
- L'inhibiteur étudié confirme les trois modèles (Langmer, Tamkeen et Fermkin)
- la réaction est une réaction chimique spontanée.

Mots clés: corrosion, sel phosphorique, action synergique, méthodes électrochimiques, milieu acide.

Abstract

Through this work we were able to study inhibitory power of corrosion the carbon steel XC70 of phosphoric salt and the synergy effect of KI. The study was carried out in a medium: HCl 1M, the measurements were made by two electrochemical methods (electrochemical impedance spectroscopy and polarization). We obtained the following results:

- For the polarization curves method R = 60.04% at the concentration 25ppm.
- For Impedance Spectroscopy Method R = 55.03% at the concentration 1ppm.
- The addition of potassium iodide to the phosphoric salt increases in the inhibition.
- The studied inhibitor followed the three models (Langmir, Tamkeen and Fermkin).
- The reaction is an spontaneous chemical reaction.

Key words: Corrosion, phosphoric salt, synergistic effect, electrochemical methods, acid medium.