

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح-ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم لمادة

قسم الكيمياء



مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

الفرع: كيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: بباية نور الإيمان-أولاد أبو الخير مسعودة

الموضوع:

دراسة الفعل التثيبي لبعض المركبات العضوية في وسط أكال لنوع من الفولاذ (دراسة نظرية)

نوقشت يوم 2021/06/17

امام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ محاضر صنف " أ "	زبيدي عمار
مناقشا	أستاذ محاضر صنف " ب "	شاوش خولة
مؤطرا	أستاذ محاضر صنف " أ "	عطية سالم
مدعوا	دكتوراه	بن ساسي شيماء

السنة الجامعية 2021/2020

إهداء

إلى الطاهرة التي أزالنا من طريقنا أشواك الفشل إلى من ساندتني عنده ضعفي وهزالي و من سقتني الحب في ضعفي و التي ارتاح لها قلبي و رسمت لي المستقبل بخطوط من الثقة والحب إلى من انخي لها العطاء أمام قدميها وأعطتنا من دمها وروحها وعمرها وزهرة شبابها حبا ودافعا لمستقبل أجمل إلى الغالية التي لا نرى الحب والحنان إلا في عينيها" أمي الحبيبة والغالية" "مسعودة"

إلى من أضاء أول قنديل في حياتي إلى عقب طفولتي الرائع ودفء حياتي وإلى من تحمل كل لحظة ألم مررت بها ولم يتركني بل حولها إلي وروود إلى من حماني من عواصف الأقدار وإلى من بذل جهد السنين في كرم وصاغ من الأيام سلاما للعلی لأرتقي بها في درج الحياة"أبتي الغالي" "محمد الصادق"

إلى من بهم يشد ساعدي وتعلی هامتي هم سندي وركائز نجاحي ومن لهم الفضل الكبير في تشجيعي وتحفيزي ومن منهم تعلمت المثابرة والاجتهاد وبهم أكبر وعليهم أعتمد وإلى من بوجودهم أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها وإلى من عرفت معهم معنى الحياة"إخوتي" "أسماء، ریحانة، عبد المنعم، أيمن"

وإلى براعم العائلة" محمود ، وصال ، رائد"

إلى من تحلوا بالإخاء وتتميز بالوفاء والعطاء وإلى من برفقتها في دروب الحياة السعيدة والحزينة سرت وإلى من كانت معي على طريق النجاح والخير اهدي تخرجي لحبيبة القلب لمن كانت سندي بعد عائلي لمن كانت عوني بعد الله، لصديقتي الغالية "عائشة بن يونس و جعل سليمة" و إلى من سعدت روحها الطاهرة إلى السماء "ليلی" وإلى كل من لم يسعني ذكرهم

و إلى كل عائلة "بباية و بالهاني" و إلى كل أصدقائي و من ساندي من قريب او

بعيد و إلى من تقاسمت معها الحلوة و المرة "أولاد أبو الخير مسعودة"

"نور الإيمان"

إهداء:

إليك يا نبع النور و محط الحنان، يا من تعبتني لتوفير الأمان،
إليك يا من احتضنتني بجميل دعائك... أمي حبيبتي.

إليك يا من جفت يداك لتنعم يداي وفاضت قطرات عرق جبينك
لتبتسم شفطاي.. يا من كنت قدوتي في الشموخ والصمود و
الوقوف على الأقدام... أبي عزيزي

إليك يا من تعانقون أفراسي و أحزاني، و تحتضنون سعادتي
وشقائي، إليك يا من تجمعني بكم الطفولة بالذكريات و تلم شملنا
أجمل اللحظات... إخوتي الأعزاء" سهام ،
فاطمة ، عبد الوهاب ، وحبيبتي هدى "وإلى البراعمين
بنات أختي "رهف و شهد" وفقكم و رعاكم الله.

إلى أساتذتي الأفاضل الذين كرّسوا أوقاتهم في سبيل تثقيفنا و
تعليمنا... عسى الله أن يجازيهم.

إلى حبيباتي ورفيقات دربي "صبرينة، زهرة، نوال، سماح"
حفظهم الله.

إلى من تقاسمت معها حلو هذا العمل ومره "بباية نور الإيمان".

إلى كل أصدقائي و زملائي الذين يحتويهم القلب بالحب ... وفقهم
الله .

"مسعودة"

شُكْرٌ قَبْلَ رُبِّكَ

أولاً و قبل الكل نشكر و نحمد صاحب الفضل الأول و الأخير، الهادي

إلى سواء السبيل "الله عز وجل" لقوله تعالى: **"و لئن شكرتم**

لأزيدنكم"، نشكره على نعمة إنجاز و إتمام هذا العمل راجين منه أن

يكون عملنا هذا بذرة خير لفائدة كل من يسعى و يجتهد في طلب

العلم.

كما نتقدّم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف "عطية سالم" و إلى

الأستاذة المدعوة "بن الساسي شيماء" على كل التوجيهات و النصائح و

المجهودات المبذولة من طرفهم والتي ساعدتنا في إنجاز هذا العمل.

وتتسع دائرة شكرنا لتحوي لجنة المناقشة السيد "زبيدي عمار" رئيساً، و

السيدة "شاوش خولة" مناقشة على قبولهم القيام بمناقشتنا ، كما لا

ننسى كل أساتذة مشوارنا الدراسي، وكل من قدّم لنا يد المساعدة في هذا

المشوار صغيرة كانت أم كبيرة من قريب أو من بعيد .

قائمة المحتويات:

الصفحة	المحتوى
I	الإهداء
III	شكر وتقدير
IV	قائمة المحتويات
III	قائمة الجداول
III	قائمة الأشكال
III	قائمة الرموز
III	قائمة الاختصارات
1	المقدمة عامة
الفصل الأول الدراسة النظرية للتآكل والمثبطات العضوية	
04	مدخل
04	I- دراسة التآكل
04	I-1- تعريف التآكل
04	I-2- أهمية دراسة التآكل
05	I-3- تصنيف التآكل
05	I-4- أنواع التآكل
08	I-5- أشكال التآكل
11	I-6- العوامل المؤثرة على التآكل
12	I-7- تثبيط التآكل وطرق الحماية
16	II- المثبطات:
16	II-1- تعريف المثبطات
17	II-2- تصنيف المثبطات
20	II-3- طريقة عمل المثبطات [الآلية]
21	II-4- علاقات الامتزاز

22	II -5- البيئة الفراغية للجزيء المثبط
23	II -6- المثبطات الخاصة بالحديد وخواصه
24	III- الدراسات السابقة
33	المراجع بالعربية
34	المراجع باللاتينية
الفصل الثاني المواد والطرق التجريبية المستخدمة	
37	مدخل
37	I-المواد والأجهزة المستعملة
37	I-1- المواد
38	I-2- الأجهزة
39	II- الطرق المستعملة
39	II - 1- الطريقة الكلاسيكية (اليدوية)
40	II - 2- الطرق الإلكترونية والكيميائية
50	II -3- المسح بالمجهر الإلكتروني
50	II -4- حسابات الكم الكيميائية باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية
51	المراجع بالعربية
الفصل الثالث النتائج والمناقشة (حالة دراسة سابقة)	
54	مدخل
54	I-المواد وطرق العمل
54	I-1-المواد
54	I-2-المثبط
54	I-3-المحاليل
55	I-4-الطرق المستعملة في الدراسة
57	II -النتائج والمناقشة
57	II - 1- الدراسة الكهروكيميائية
64	II - 2- قياسات فقدان الوزن

73	II -3- فحص السطح
77	II -4- الدراسات الحسابية
83	المراجع باللاتينية
88	الخلاصة عامة

قائمة الجداول:

الرقم	العنوان	الصفحة
الفصل الأول الدراسة النظرية للتآكل والتمثبات العضوية		
01	يوضح مختلف أشكال التآكل	08
02	يوضح أنواع الإمتزاز والظواهر المؤثرة عليها	19
03	المركبات العضوية المثبطة لمعدن الحديد في الوسط القاعدي و المعتدل	23
الفصل الثالث النتائج والمناقشة(حالة دراسة سابقة)		
01	يوضح التركيبة الكيميائية للفولاذ الكربوني الصلب المستعمل	54
02	قيم EIS لتآكل الفولاذ للمركبات المدروسة عند 30°C	60
03	المقادير الكهروكيميائية لتآكل الفولاذ في محلول (HCl) من قياسات الاستقطاب عند 30°C	63
04	معدل التآكل، التغطية السطحية وكفاءة تثبيط للكربون الصلب في 1M من حمض الهيدروكلوريك لمشتقات البنزيدين المدروسة عند درجات حرارة مختلفة.	66
05	المقادير الترموديناميكية باستخدام امتزاز لانغموير للمركبات المدروسة	70
06	قيم معاملات التنشيط للكربون الصلب للمركبات المدروسة	71
07	التحليل الكمي لسطح الفولاذ بعد الغمر لمدة 24 ساعة المحصل عليها من EDX	76
08	الإمكانات الكيميائية الكمية لمشتقات البنزيدين المحايدة والبروتينية بواسطة -DFT GGA	81

قائمة الأشكال:

الرقم	العنوان	الصفحة
الفصل الأول الدراسة النظرية للتآكل والمثبطات العضوية		
01	يوضح مختلف أنواع التآكل	06
02	يوضح التآكل البكتيري	07
03	يوضح التآكل الإجهادي والتآكل بالنقر	10
04	يوضح التآكل المنتظم والتآكل التشقي	10
05	يوضح التآكل الغلفاني والتآكل بين الحبيبات	10
06	يوضح التآكل الاختياري	10
07	يوضح التآكل بالتعرية	10
08	يوضح مختلف العوامل المؤثرة على سرعة التآكل	11
09	يوضح مقترح عن طريقة التصميم للحماية من التآكل	14
10	حماية كاثودية باستخدام قوة دافعة كهربائية خارجية	15
11	يوضح مبدأ الحماية الكاثودية	15
12	مبدأ الحماية الأنودية	16
13	يوضح تمثيل تخطيطي لأنماط إمتزاز الجزيئات العضوية المثبطة على سطح المعدن	17
14	يوضح حاجز أنودي (A) وطبقات كاثودية (B) في وسط حمضي	18
15	مخطط ترتيب زيادة الكثافة الإلكترونية للأزوت في جزيء البريديين	22
16	يبين امتزاز جزيء عضوي مشحون	23
الفصل الثاني المواد والطرق التجريبية المستخدمة		
01	يوضح قواعد شيف المحضرة من مشتقات البنزيدين	37
02	يوضح التركيب التجريبي ل potonsiotate/galvanostate	38
03	يوضح خلية إلكتروكيميائية	39

41	طريقة قياس استجابة الجملة $s(t)$ لتغير في الكمون	04
42	استجابة الجملة للتغير في الكمون	05
42	استجابة الجملة للتغير في التيار	06
43	دائرة قياس الأقطاب	07
44	يوضح منحنى الاستقطاب $i = f(E)$	08
46	يوضح منحنى تافل	09
47	يوضح منحنى الإثارة الجيبية لكمون المسرى	10
48	يوضح منحنى نكويس	11
50	تركيب قياس الممانعة	12
الفصل الثالث النتائج والمناقشة (حالة دراسة سابقة)		
55	يوضح قواعد شيف المحضرة من مشتقات البنزيدين	01
59	منحنيات Nyquist للكربون الصلب عند 30°C ونموذج الدائرة المكافئ المستخدم لملائمة بيانات EIS	02
62	منحنيات الاستقطاب الديناميكي الفعال	03
65	العلاقة بين معدل التآكل (CR) وكفاءة التثبيط (η_w) مع تركيز المثبطات عند درجات حرارة مختلفة لقواعد شيف	04
68	متساوي الحرارة لانغموير $[C / \theta]$ مقابل $[C]$ للمثبطات عند 30°C	05
73	مخططات Arrhenius (a) ومخططات الحالة الانتقالية (b) لتفكك الفولاذ	06
74	صور مجهرية SEM لعينات الصلب بعد فترة غمر 24 ساعة (a) 1مولار حمض الهيدروكلوريك ، (b) CBB ، (c) MBB و (d) DBB	07
75	أنماط EDX للطبقة المتكونة على سطح الكربون الصلب بعد الغمر في المحلول	08
77	صورة مجهرية AFM لـ CS بدون ومع أعلى تركيزات من مشتقات البنزيدين عند 30°C	09
82	الهياكل المحسنة لمشتقات البنزيدين المحصل عليها بطريقة DFT	10
82	هياكل HOMO و LUMO لمشتقات البنزيدين المحصل عليها بطريقة DFT	11

قائمة الرموز

الرمز	التسمية	الرمز	التسمية
ω	الكتلة (الوزن)	R_w	المقاومة الاومية
$\Delta\omega$	متوسط فقدان الوزن	R_{ct}	مقاومة نقل الشحنة
C_{rw}	معدا التاكل	C_{dl}	سعة الطبقة المزدوجة
C	التركيز في غياب المثبط	CPE	حجم عنصر الطور الثابت
C°	التركيز في وجود المثبط	$HOMO$	مدار جزيئي اعلى مشغول
$\eta_w\%$	كفاءة التثبيت	$LUMO$	مدار جزيئي ادنى غير مشغول
n	الاستقطاب الكهروكيميائي	IP	طاقة التأين
E_i	كمون الانحلال في وجود التيار	EA	تقارب الإلكترون
E_d	كمون الانحلال في غياب التيار	μ	الجهد الكيميائي
β_α	معامل تافل الانودي	χ	الكهروسالبية
β_c	معامل تافل الكاثودي	η	الصلابة
i_a	كثافة التيار الانودي	δ	النعومة
i_c	كثافة التيار الكاثودي	ΔN	نقل الإلكترون
\mathcal{F}	التواتر	ω	مركب
$ \Delta E $	سعة التغيير	ε	مؤشر نوكليوفيليا

قائمة الاختصارات

التسمية	الاسم اللاتيني	الاختصار
الكربون الصلب	CARBON STEEL	CS
نظرية الكثافة الوظيفية	Functional Density Theory	DFT
المسح بالمجهر الالكتروني	Scanning Electron Microscope	SEM
المجهر الالكتروني لمسح الانبعاث الميداني	Field Emission Scanning Electron Microscope	FE-SEM
مجهر القوة الذرية	Atomic Force Microscope	AFM
الاشعة السينية المشتتة للطاقة	Energy-Dispersive X-rey	EDX

المقدمة

مقدمة عامة:

يعتبر الفولاذ الكربوني أكثر المواد استخدامًا في مجال البناء وفي العديد من التطبيقات الميكانيكية، ولكنه يعاني من مشاكل التآكل. من أشهر الطرق المستخدمة لحماية الفولاذ الكربوني من التآكل استخدام المثبطات. حمض الهيدروكلوريك (HCl) يستخدم بشكل أساسي كوسط في دراسة تآكل الكربون الصلب بسبب استخدامها على نطاق واسع في التنظيف، تحفيز آبار النفط وإزالة الرواسب الموضعية. لا يمكن تجنب التآكل، ولكن يمكن التحكم في معدله عن طريق إضافة مثبط. تشتمل معظم المثبطات التجارية، التي تمنع تآكل المعادن في الوسائط المختلفة، على الألديدات والأمينات في تركيبها الكيميائية. بالإضافة إلى ذلك، فإن المركبات العضوية التي تحتوي على ذرات مع أزواج حرة من الإلكترونات مثل N أو S أو O وفي هيكلها نظام مترافق هي أكثر المثبطات استعمالاً. من ناحية أخرى، فإن عددًا كبيرًا من المركبات الطبيعية تستعمل كمثبطات تآكل للفولاذ الصلب. الفعل التثبيطي للمركبات العضوية يكون بامتياز هذا الأخير على سطح المعدن. يعتمد تأثير الامتزاز والتثبيط على الخصائص الإلكترونية والقاعدية للمثبط، كذلك على طبيعة السطح والظروف المتعلقة بعملية التآكل ومكونات الوسط الأكال. بشكل عام، وجود ذرات غير متجانسة في المركبات العضوية الغير المتجانسة تزيد من معدل الحماية والتثبيط من التآكل بسبب القاعدية والكثافة العالية للإلكترونات على الذرات غير المتجانسة مثل N و O و S. حيث تعتبر هذه الذرات بمثابة المراكز النشطة لعملية الامتزاز على سطح المعدن. بالإضافة إلى ذلك، تعمل المركبات المضاعفة الروابط كمثبطات فعالة بسبب امتلاكها للروابط π التي تستطيع تشكيل روابط مع سطح المعدن. من بين أكثر العائلات استخدامًا في المركبات العضوية هي قواعد شيف. بشكل عام، يتم تحضيرها بسهولة عن طريق تفاعل تكثيف الأمينات الأولية مع مركبات الكربونيل. تم تحضير مثل هذه المركبات العالم شيف Schiff في عام 1860. في هذا الإطار تناولنا الدراسة المنشورة من طرف الباحث M.A. Bedair وزملائه حيث تناولوا في هذا المقال دراسة الأداء التثبيطي لثلاث قواعد شيف مختارة هي نتاج تفاعل البنزديهايد المستبدل في الوضعية بارا والمشار إليها بالترميز التالي: (CBB) et (MBB) على تآكل الفولاذ الكربوني الصلب في محلول IM(HCl) أجريت هذه الدراسة باستخدام عدة طرق اخترنا منها الطرق الأكثر استخداما وهي: طريقة فقدان الوزن، الطرق الكهروكيميائية (الممانعة وتافل)، تم استخدام المجهر الإلكتروني (SEM) وتحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة لدراسة التغيرات المورفولوجية وتكوين منتجات التآكل. تم الحصول على الخصائص الإلكترونية للمركبات التي تم اختبارها وتفاعلاتها مع سطح الحديد من الدراسات النظرية باستخدام حسابات الكم

مقدمة عامة

الكيميائية باعتماد طريقة نظرية الكثافة الوظيفية DFT. اشتملت مذكرتنا التي اعتمدنا فيها على دراسة سابقة بأخذ النتائج مباشرة من المقال المشار إليه على ثلاث فصول أساسية هي:

- الفصل الأول: الدراسة النظرية للتآكل و المثبطات العضوية.
- الفصل الثاني: المواد و الطرق التجريبية المستخدمة.
- الفصل الثالث: النتائج والمناقشة (دراسة حالة سابقة).
- بالإضافة إلى خلاصة عامة.

الفصل الأول

الدراسة النظرية للتأكل

والمثبطات العضوية

مدخل:

-التآكل كلمة لها مدلول كبير كونها تؤثر في كل المجالات، حيث أنها تؤثر في المعادن والمواد كالسيراميك والبوليمرات. يدخل الحديد في معظم الصناعات الخفيفة والثقيلة من صناعة الإبرة وحتى صناعة الطائرات، فهو يستخدم في صناعة الأدوات، الساعات ومختلف وسائل النقل، لكن هذا المعدن المهم كان وما زال معرضاً لخطر الصدأ والتآكل الذي هو عدو للحديد.

1-دراسة التآكل

1-1-تعريف التآكل:

-وهو عبارة عن تفاعل المعدن مع البيئة المحيطة به ينتج عنه مواد صلبة أو سائلة، خواصها الفيزيائية والكيميائية مهمة لأنها تؤثر على سرعة التفاعل.[1]

-التآكل هو التدهور المادي للمعدن أو خصائصه عن طريق تفاعل كيميائي مع البيئة المحيطة به.[2]

1-2-أهمية دراسة التآكل:

- جميع الوسائط تقريبا مسببة للتآكل كالتآكل عن طريق الماء، الأحماض، البكتريا، العفن...إلخ، لذلك الضرر الناجم عن التآكل حتمي وهو مرتفع نسبيا و ينقسم إلى ثلاثة أقسام: اقتصادي، أمني وبيئي.

1-2-1- اقتصاديا:

ضرورة استبدال الوحدات والمعدات المتآكلة بأخرى سليمة.

ضرورة تطبيق الصيانة الدورية، كالتلاء وهذا يتطلب تكاليف مستمرة.

تعرض الوحدات المجاورة للدمار نتيجة انهيار الوحدات المتآكلة.

في عالمنا العربي فقد بلغ تكلفة التآكل سنة 2006 في الكويت 300 مليون دولار.[3]

أما الجزائر فلا توجد إحصائيات رسمية لتقدير تكلفة التآكل.

1-2-2- أمنيا:

المخاطر المتعلقة بالحوادث التي تسببها الأجهزة المضغوطة والخزانات المعدنية، المنتجات المشعة وأنابيب الغاز وما إلى ذلك.

1-2-3- بيئيا:

التلوث البيئي، هدر المياه والطاقة اللازمة لتحويل مواد الخام إلى هياكل معدنية.

1-3- تصنيف التآكل:

1-3-1- درجة الحرارة:

-تآكل نتيجة درجة الحرارة المرتفعة: ينشأ ضمن مجال $^{\circ}\text{C}$ (100-1000).

-تآكل نتيجة درجة الحرارة المنخفضة: ينشأ ضمن مجال $^{\circ}\text{C}$ (25-80).

عند زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى ارتفاع معدل التفاعل بين المادة ووسط التآكل ما يسمى بتحفيز وسط التفاعل. [4]

1-3-2- درجة الرطوبة (البيئة المحيطة):

أ- تآكل جاف: هو التآكل الذي يحدث في غياب السائل أو عند درجة حرارة أعلى تُكثف البخار السائل، يعتبر الوسط الأكال في هذه الحالة عبارة عن الأبخرة، الغازات وهو مرتبط دائماً بدرجة الحرارة العالية وأقرب مثال على ذلك في هذا النوع من التآكل هو تآكل الحديد بواسطة غازات الأفران.
ب-تآكل رطب: وهو الذي يحدث في وسط سائل مثل تآكل الحديد في الماء أو الحمض.

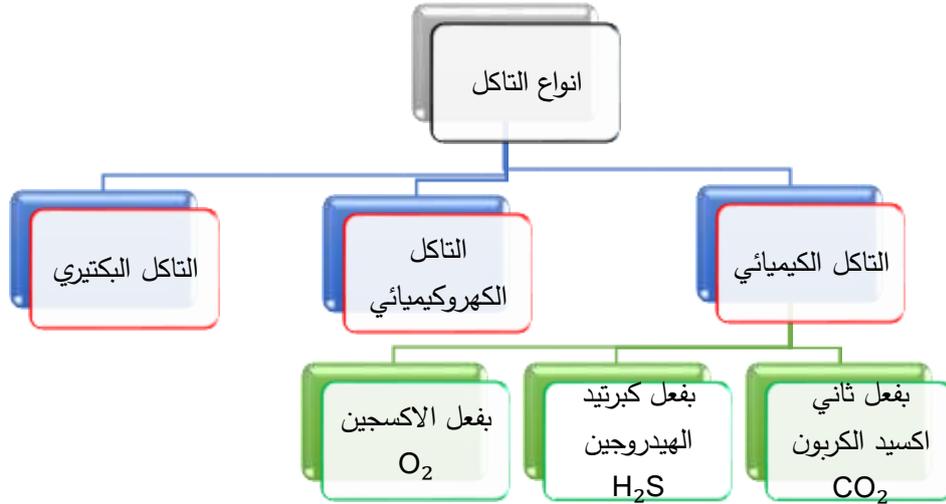
1-3-3- المنشأ:

1. تآكل كيميائي.

2. تآكل كهروكيميائي.

1-4- أنواع التآكل:

- يفرق بعض العلماء بين التآكل والصدأ ويميزون في التعريف بينهما على إعتبار الأول مجرد تفاعل أو تغير كيميائي ينشأ عن الكهرباء، يقوم على أساس تحرك ذرات المعدن من مهبط إلى آخر، في حين أن الثاني مجرد عملية كيميائية صرفه ترتكز على أساس إتحاد ذرات الأكسجين مع ذرات الحديد ليتكون عنهما أكسيد أو ما يسمى بالصدأ. لذلك صنف التآكل إلى ثلاثة أنواع نلخصها في الشكل التالي:



الشكل (01): يوضح مختلف أنواع التآكل

1-4-1- التآكل الكهروكيميائي:

- هو التآكل الذي ينشأ بسبب تيار كهربائي تعرض له الفلز أو السبيكة، تنشأ هذه التيارات بسبب تطبيق جهد خارجي أو وجود ازدواج غلفاني أو وجود خلايا غلفانية وهو أكثر الأنواع في الطبيعة، يحدث في الإلكتروليات (المحاليل الناقلة للتيار الكهربائي)، حيث تحدث فيه أكسدة للمعدن وإرجاع للإلكتروليت، يتبع هذا النوع من التآكل الطريقة الكهروكيميائية حيث يحدث التفاعل وفق المعادلتين يتم فيهما التبادل الإلكتروني على النحو التالي [5]:



يعد خطراً للمعادن إذ يشكل أكثر من 90% من مشاكل التآكل في صناعة النفط، حيث فيه يتم تلف سطح الفلز تحت تأثير التيارات الكهربائية التي تنشأ عن وجود إلكترودين يفصلا بين منطقتين في الفلز منطقة القطب الكهربائي الموجب ومنطقة القطب الكهربائي السالب. [6]

1-4-2- التآكل الكيميائي:

- هو التآكل الذي ينشأ بسبب التفاعل المباشر بين الفلز أو السبيكة والبيئة المتصلة به. ينتج عن الإصابة الكيميائية المباشرة ويشمل جميع الأنواع التي يلاحظ فيها انسياب للتيار خلال المعدن لمسافة محسوسة، إلا أن هذا التعريف لا ينفي اشتراك القوى الكهربائية ولو بجزء بسيط في الإصابات الكيميائية المباشرة كما هو الأمر في جميع التفاعلات الكيميائية فالشيء المميز لهذه الصورة من آلية التآكل هو مرور تيار غير ملحوظ بدرجة واضحة ويحدث بفعل ثلاث غازات. [5,7,8]

التآكل بفعل ثاني اكسيد الكربون CO_2 .

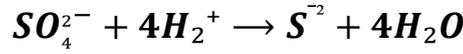
التآكل بفعل كبريتيد الهيدروجين H_2S .

التآكل بفعل الأكسجين O_2 .

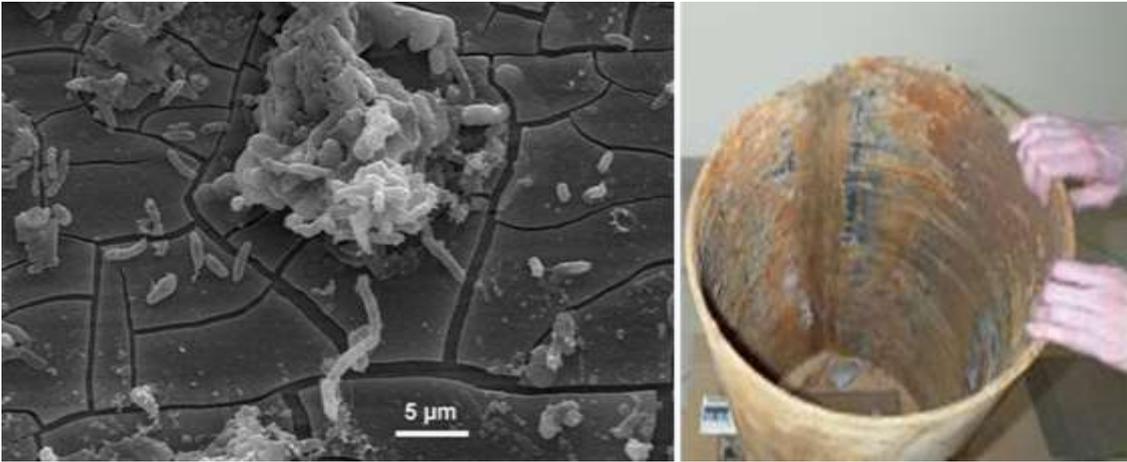
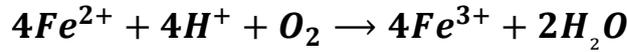
1-4-3- التآكل البكتيري (البيولوجي):

يساعد تراكم العفن البكتيري، الفطريات والخمائر على تآكل المعدن ويكون ناتج عن أداء حيوي لكائنات حية دقيقة. ومن أكثر الكائنات إنتاجا لهذا الكبريتيد هي سلالة *Desulfovibrio* وهي الكائنات المختزلة للكبريتات، وبطريقة غير مباشرة فإن تراكمت البكتيريا أو العفن بترسبات كبيرة يمكن أن ينشط التآكل وذلك بإيجاد اختلاف في تركيز الأكسجين كما هو موضح في الشكل (02). [10,9,7,2]

ولقد أثبتت الأبحاث الحديثة التي أجريت حول فعل البكتيريا اتجاه التآكل وجود نوعين من البكتيريا بعضها ينشط التفاعلات المهبطية و يرجع ذلك لاستخدامها الهيدروجين في معيشتها.



في حين أن البعض الآخر ينشط التفاعلات المصعدية كالبكتيريا المختزلة للكبريت، فأيونات الكبريت على صورة كبريتيد الحديدوز الذي يصبح فيما بعد كطبقة واقية تبطئ استمرار التفاعل والبكتيريا النشطة في الأكسجين والتي لديها أثر على تفاعل التآكل مثل بكتيريا الحديد التي ترجع أيونات الحديد Fe^{+2} إلى Fe^{+3} . [12,11,2]



الشكل (02): يوضح التآكل البكتيري

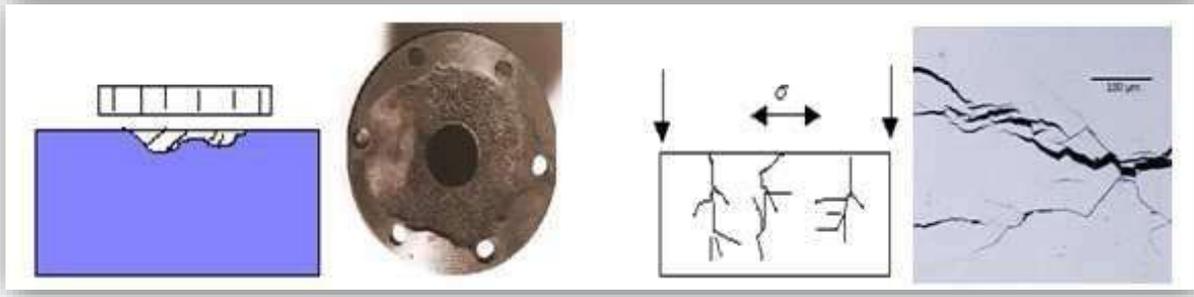
1-5- أشكال التآكل:

للتآكل عدة أشكال موضحة في الجدول التالي:

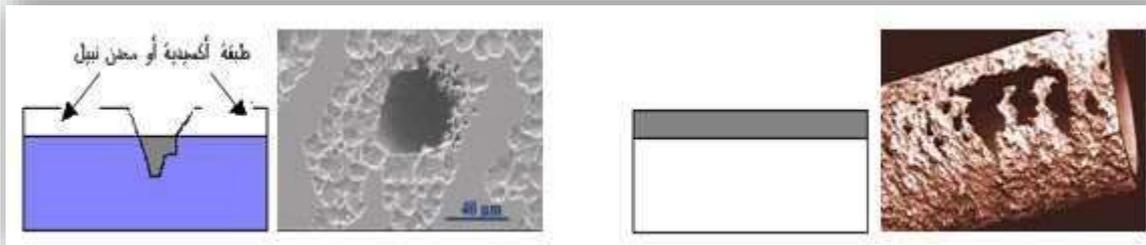
الجدول (01): يوضح مختلف أشكال التآكل

النوع	التعريف	المميزات
التآكل العام أو المنتظم	هذا النوع من التآكل يحدث بنفس السرعة على جميع نقاط السطح المتآكل للمعدن ويشمل جميع أجزاء سطح المعدن [13]	تآكل جميع أجزاء سطح المعدن بنفس المعدل تقريبا
التآكل الغلفاني أو التماس الثنائي	يحدث هذا التآكل بسبب وجود معدنين مختلفين في طبيعتهما في سبيكة واحد مما يولد فرق في الجهد	تآكل موضعي يحصل بسبب وجود المعدن.
التآكل ما بين الحبيبات	يعرف التآكل الحبيبي أو بين الحبيبات بأنه هجوم موضعي يحصل بسبب وجود تفاوت أو اختلاف في طبيعة الخواص المعدنية من منطقة إلى منطقة أخرى [14]	تآكل موضعي يحصل في مناطق الحبيبات نظرا لوجود اختلاف في الخواص المعدنية لهذه المنطقة عن المناطق الأخرى.
التآكل التصدعي ومن حالاته الخاصة: التآكل الشعيري	في هذا النوع من التآكل التلف الحاصل لهذا المعدن سببه تغلغل الهيدروجين الذري إلى داخل المعدن ويتسبب في حدوث تصدعات وشقوق في المعدن مما يفقده خصائصه الميكانيكية.	تآكل موضعي يحصل بسبب وجود تفاوت أو اختلاف في طبيعة الوسط في المنطقة المتأكلة عن بقية أجزاء سطح المعدن.

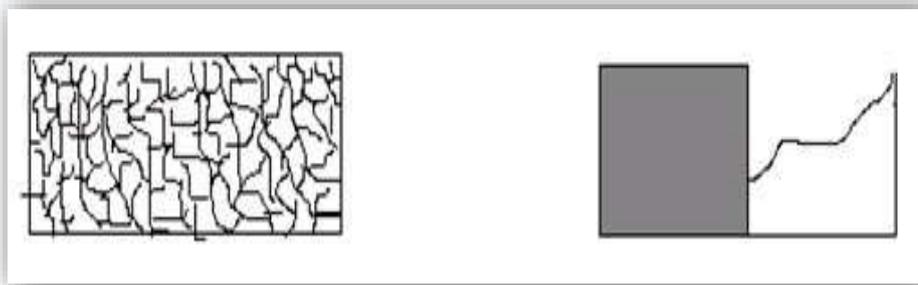
<p>انحلال أحد مكونات عناصر السبيكة على سطح المعدن و بقاء الآخر.</p>	<p>هو عملية أكسدة مركبات دون المركبات الأخرى المتواجدة والمكونة لمزيج على سطح معين ينشأ بذلك بنية معدنية مسامية [11]</p>	<p>التآكل بالنزح الإنتقائي</p>
<p>تآكل موضعي شديد يؤدي إلى الحصول على حفر أو ثقوب في سطح المعدن.</p>	<p>هذا النوع من التآكل يحدث في مواضع معينة من المعدن ويتسبب في نقص ضئيل في وزن المعدن ويمكنه إحداث ثقوب أو كسور في المعدن و هو الأكثر انتشارا سببه عدم التجانس في بنية المعدن أو في الوسط المحيط بالمعدن.</p>	<p>التآكل النقري</p>
<p>تآكل موضعي يسببه وسط التآكل مع وجود اجهادات شد خارجية أو داخلية تؤثر في المعدن تؤدي إلى حصول شقوق تبدأ عند سطح المعدن و تنتشر إلى داخله</p>	<p>هو عبارة عن ظاهرة تشقق المعادن لا يمكن رؤيتها بالعدسة ويمكن أن تصبح مرئية بالترشيح أو بجزئيات مغناطيسية وهذه ناتجة عن تحطم المعدن وذلك بسبب التأثير. [14]</p>	<p>التآكل الذي يسبب شقوقا: -التآكل الإجهادي. -الكلال التآكلي -التقصف الهيدروجيني</p>
<p>تآكل موضعي يسببه التأثير الميكانيكي لوسط التآكل.</p>	<p>يعرف التآكل بالتعرية بأنه الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط التآكلي و سطح المعدن ومن أهم الأوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية: الغازات المحاليل أو المواد العضوية أو المعادن المنصهرة.</p>	<p>التآكل بالتعرية: ومن حالاته الخاصة: -التلف الانفجاري</p>



الشكل(03): يوضح التآكل الإجهادي والتآكل بالنقر



الشكل(04): يوضح التآكل المنتظم والتآكل التشققي



الشكل(05): يوضح التآكل الغلفاني والتآكل بين الحبيبات



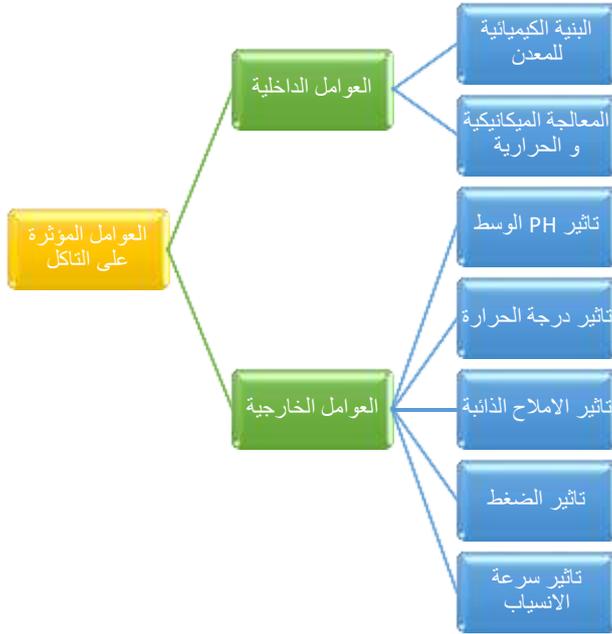
الشكل(07): يوضح التآكل بالتعرية



الشكل(06): يوضح التآكل الاختياري

1-6-العوامل المؤثرة على التآكل:

يتأثر التآكل بعدة عوامل منها ما يزيد من سرعته ومنها ما ينقص منها أهمها:



الشكل(08): يوضح مختلف العوامل المؤثرة على سرعة التآكل

1-6-1-العوامل الداخلية:

1-البنية الكيميائية للمعدن: عدم تجانس المعدن أو المزج بين معدنين مختلفين يشكل نقطة الابتداء لظاهرة التآكل وعدم التجانس يكون نتيجة: وجود شوائب، الفرق في درجة الحرارة أو شد ميكانيكي داخلي نتيجة المعالجة الحرارية (اللحام). [15]

2-المعالجة الميكانيكية والحرارية: تقسية الفولاذ، متانة المعدن ...

1-6-2-العوامل الخارجية:

1-تأثير PH الوسط الحامضي.

2-تأثير درجة الحرارة: لدرجة الحرارة تأثير بالغ الأهمية، لأن سرعة التآكل تزيد بزيادة درجة الحرارة.

3-تأثير الأملاح الذائبة: لها تأثير مباشر في الوسط حيث تزيد من سرعة التآكل في الوسط المائي مثل أملاح الكلوريد. [16]

4-تأثير الضغط: له تأثير كبير ومباشر نظرا لتأثيره على كمية الغازات الذائبة في الوسط. [15]

5-تأثير سرعة الانسياب: إن تأثير سرعة جريان الإلكتروليت على سرعة تآكل المعادن ذو طبيعة معقدة ويختلف باختلاف طبيعة المعدن ولكن عموما يزداد التآكل بزيادة سرعة جريان الإلكتروليت في الوسط الأكال. [2]

1-7-تثبيت التآكل وطرق الحماية:

- تعد ظاهرة التآكل من أخطر الظواهر التي تتعرض لها المعادن وإذا ما ترك لها العنان فإنها بالتأكيد ستؤدي إلى كوارث كبيرة في الاقتصاد الوطني نتيجة تآكل المعدات واستهلاك الطاقة وهدر الوقت رغم الإجراءات الكثيرة المتبعة في منع حدوث هذه الظاهرة الفتاكة أو الحد منها. فإن الخسائر الناجمة عنها هائلة وبشكل عام يقدر ما يتلف بسبب التآكل حوالي ثلث الإنتاج العالمي من الفولاذ والحديد كما أظهرت الدراسات التي أجريت عام 1986 أن الخسائر الحاصلة في الولايات المتحدة لوحدها عام 1982 هي 126 بليون دولار!..!

تعرفنا سابقا أنه كي يحدث تآكل في منشأة أو قطعة معدنية ما، يجب أن تتوفر الأسباب التي تدعو إلى ذلك التآكل وبالتالي تتلخص عملية الحماية من التآكل في إزالة هذه الأسباب أو إحدائها أو جعل تأثيرها طفيف جدا وهنا نميز إجراءات الحماية الأساسية من التآكل:

✓ الاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد.

✓ ظروف التعديل.

✓ التغطيات.

✓ التصميم.

✓ الحماية الأنودية و الكاتودية.

أولاً: الاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد:

-يمكن التحكم في عملية التآكل وذلك بانتقاء المواد التي تتأثر تأثيراً محدوداً بفعل الوسط الأكال المحيط بها، حيث يمكن استبدال المواد الفلزية بلا فلزية صحيح في بعض الأحيان لأنه لا يوجد سوى عدد محدود من هذه المواد التي لا تملك خواص المتانة، القابلة للسحب، الطرق، الثني، التشكيل مثلما تملك الفلزات و السبائك كالفولاذ مثلاً.

ثانياً: ظروف التعديل:

كتركيز أيونات القطب المتآكل و كذلك تركيز الأوكسجين لهما تأثير كبير ومباشر على معدل التآكل و لتعديله نقترح:

طررد الهواء.

إزالة ايونات الكلور.

خفض أو رفع درجة الحرارة.

إضافة المعوقات الكاثودية أو الأنودية أو معوقات الإمتزاز.

ثالثاً: التغطيات:

-هناك أنواع عديدة من التغطيات التي تستخدم لتغطية الفلز أي عزله عن الوسط الأكال وبهذه الطريقة يمكن التقليل من معدل التآكل، وهي ثلاثة أقسام رئيسية:

*التغطيات الفلزية: عبارة عن طبقة متمزة رقيقة من فلز أقل ميلا للتآكل يغطي بها سطح فلز آخر أكثر ميلا لعملية التآكل وبهذا تعمل كعازل بين الفلز الأصلي و الوسط الأكال، وتتغير كفاءتها حسب الطريقة المستخدمة لإتمام التغطية.

ب*التغطيات غير فلزية غير عضوية: تتصف هذه التغطيات بالنعومة والمظهر الجميل وتتميز بأنها مقاومة لفعل الأحماض والقلويات الكيميائية بصفة عامة.

ج*التغطيات العضوية: وهي أقسام:

1/ التغطيات العضوية المؤقتة: عن طريق تغطية الجسم بالشحوم ويزال في أي وقت باستخدام بمذيب مناسب.

2/ التغطيات بالبويات: غالبا الوسط العضوي عبارة عن:

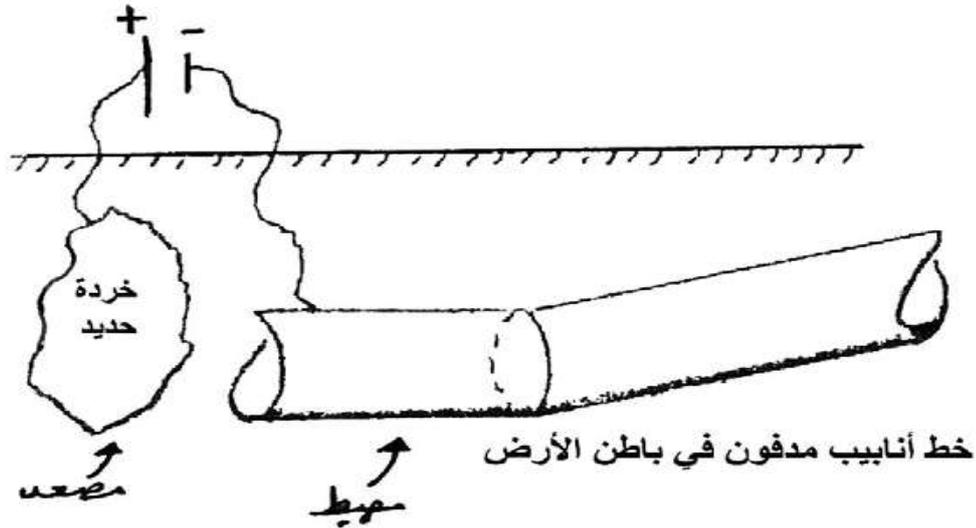
زيت قابل للجفاف.

راتنجات صناعية يعلق بها اللون مثل أكسيد التيتانيوم TiO_2

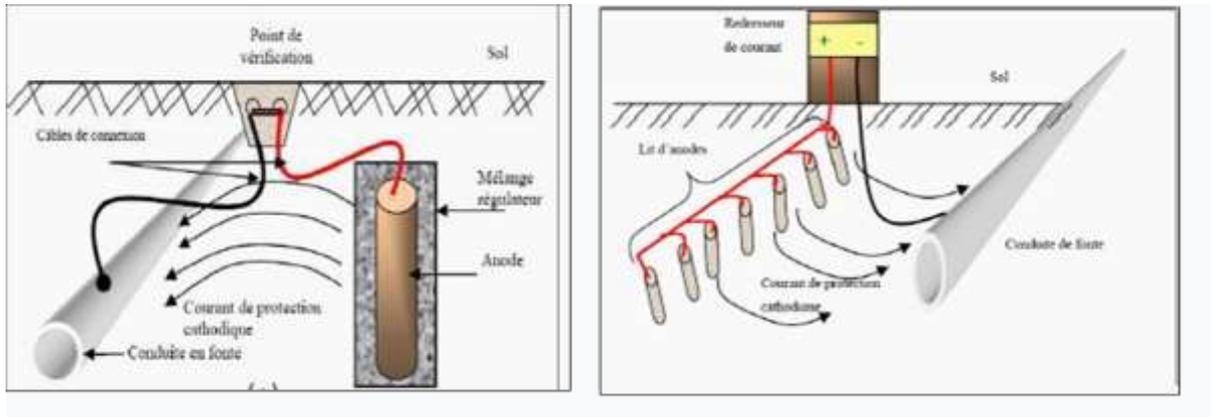
تخفيف الخليط بمذيب عضوي حتى يسهل استخدامها على السطح بصورة متجانسة.

خامساً: الحماية الأنودية (المصعدية) والكاثودية (المهبطية):

*الحماية القطبية الكاثودية (المهبطية): حيث يسלט الجزء الكاثودي على الجزء المراد حمايته ليحوّله إلى كاثود، وهذا ينفذ عن طريق استخدام قوة دافعة خارجية أو يعمل ازدواج مع فلز آخر تكون خواصه الأنودية أقوى من الفلز المراد حمايته.



الشكل (10): حماية كاثودية باستخدام قوة دافعة كهربائية خارجية

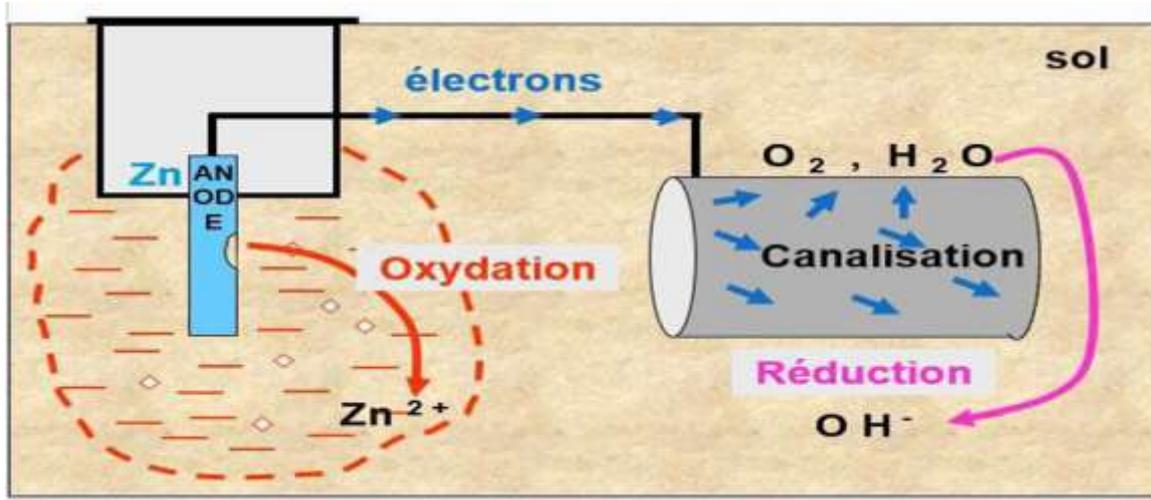


الشكل (11): يوضح مبدأ الحماية الكاثودية

ب*الحماية الأنودية (المصعدية): تستخدم إلى حد ما للحماية من عملية التآكل وهي مبنية على أساس تكون غشاء واق من أكسيد الفلز على سطح الفلز و ذلك عن طريق تسليط تيار كهربائي خارجي، تطبق على الفلزات التي تظهر فيها ظاهرة السلبية مثل الحديد Fe و النيكل Ni، الكروم Cr وسبائكها أكثرها تطبيقاً في مجال الصناعة.

والهدف الأصلي لتكوين الغشاء لتأثير الوسط الأكال و تجرى بالذات على فلز الألمنيوم وسبائكه لأن أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 عبارة عن طبقة صلبة متماسكة غير مسامية، فتمكن من منع الأكسجين وبخار

الماء من النفاذ إلى الفلز بالتالي توقف التآكل ومنه نستنتج أن طبقة الألومينا تعمل كطبقة واقية للفلز نفسه. [17]



الشكل (12): مبدأ الحماية الأنودية

II - المشبطات:

أكدت الصناعات أن المشبطات الكيماوية تمثل خط دفاع وهجوم الأول ضد التآكل حيث وجد أن المشبطات هي الكيماويات التي تغطي أو تكون طبقة بطريقة مباشرة أو غير مباشرة على سطح المعدن لحمايته من البيئة المحيطة.

II - 1 - تعريف المشبطات:

- وهي عبارة عن وسيلة أصلية لمكافحة تآكل المعادن. يأتي الأصل من حقيقة أن العلاج المضاد للتآكل لا يتم على المعدن نفسه ولكن من خلال وسط التآكل.

- أما وفق المعيار ISO 8044، فإن المانع هو مادة كيميائية تضاف إلى نظام التآكل بتركيز تم اختياره لفعاليتها، يؤدي هذا إلى انخفاض معدل تآكل المعدن دون تغيير كبير في تركيز أي عامل تآكل في وسط التآكل. [18]

- كما ذكرت الرابطة الوطنية لمهندسي NACE: "المانع هو مادة تؤخر التآكل عند إضافته إلى بيئة ذات تركيز منخفض". [19]

II-2- تصنيف المثبطات:

II-2-1- حسب طبيعة المانع:

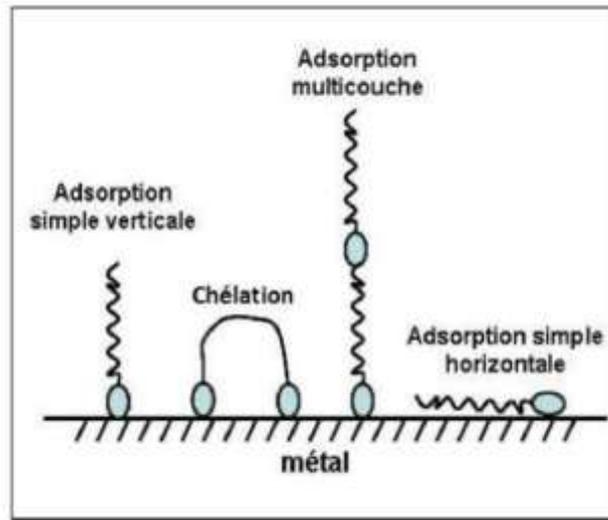
(أ)- مثبط عضوي: تم تصميم هذه الجزيئات العضوية نظرا لقلّة سميتها على البيئة، يرتبط عملها بالإمتزاز، لتكوين حاجزا أو طبقة واقية على سطح المعدن ولكن بسمك محددة مما يمنع وصول المحلول إلى السطح.

-يرتبط الجزيء بالسطح من خلال مجموعته الوظيفية بينما يحجب الجزء الأكبر غير القطبي السطح النشط جزئيا (شكل 13)، تشمل المعلمات الهيكلية الأخرى المؤثرة على فعالية المثبط: المنطقة الجزيئية للمثبط المسقطة على السطح المعدني يعتمد هذا الإسقاط على إمكانيات الترتيب المختلفة للأيونات العضوية أو الجزيئات في السطح البيئي للمعدن/المحلول. [20]

- تأثير الوزن الجزيئي. [21]

- أهمية التركيب الجزيئي، وطاقة HOMO، LUMO وعزم ثنائي قطب μ ، كثافة إلكترون A. [22]

- تأثير طبيعة المستبدل. [23]



الشكل (13): يوضح تمثيل تخطيطي لأنماط إمتزاز الجزيئات العضوية المثبطة على سطح المعدن

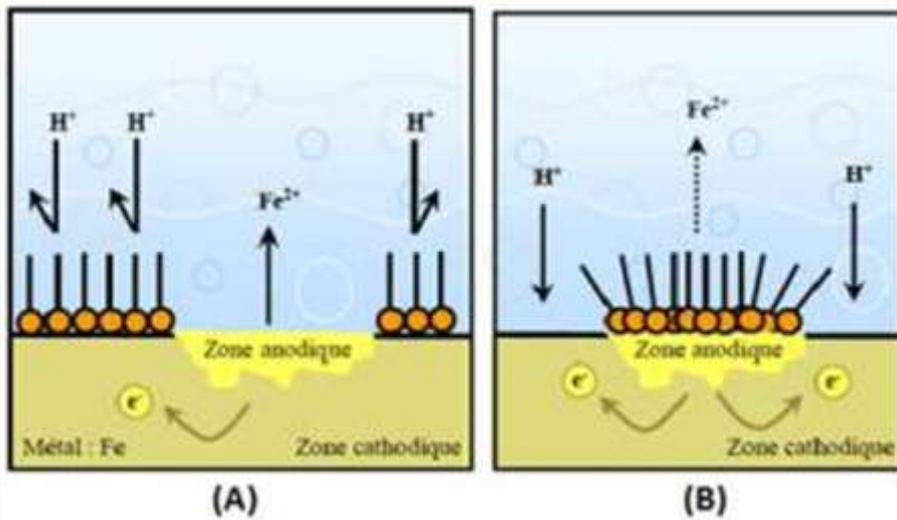
(ب)- مثبط معدني: تستخدم غالبا في وسط قريب من الحياد أو قلوي ونادرا في وسط حمضي، تتفكك في المحلول وناتج تفككها يضمن ظاهرة التثبيط، الكاتيونات المثبطة هي بشكل رئيسي Ca^{+2} و Zn^{+2} والأملاح غير القابلة للذوبان مع بعض الأنيونات مثلا لهيدروكسيد. الأنيونات المثبطة الرئيسية مثل الأكاسيد من نوع OX_4^{-n} : الكرومات CrO_4^{-2} . حيث يعتبر كلا المثبتين فعالين ضد التآكل وغير سامين [24،25].

II -2-2-2- حسب آلية العمل:

II -2-2-2-1- آلية العمل الكهروكيميائية: والتي على الأقل تتضمن تفاعلين:

-تفاعل انحلال فلز أنوديك (تفاعل أكسدة) و تفاعل اختزال المؤكسد في المحلول (تفاعل إرجاع)

*دور المثبط: يهدف إلى تقليل معدل أحد التفاعلين أو كلاهما إذا أدى إلى إبطاء الأكسدة فإنه يسمى مثبط أنودي أما إذا أدى إلى إبطاء الاختزال عن طريق سد المواقع الكاثودية (اختزال أكسجين المذاب في وسط هوائي أو اختزال H^+ في وسط حمضي) حينئذ يسمى مثبط كاثودي، أو مثبط مختلط كتقليل تفاعل أنوديك و كاثوديك معا.



شكل (14): يوضح حاجز أنودي (A) وطبقات كاثودية (B) في وسط حمضي. [26]

II -2-2-2-2- آلية العمل البيئية:

تصنف حسب طبيعة التعلق بسطح المعدن إما الامتزاز أو الإمتصاص.

II -2-2-3- نوع الامتزاز:

وهما نوعان يتأثران بطبيعة المعدن وشحنته والتركيب الكيميائي للمنتج العضوي ونوع الإلكتروليت

: [27]

الجدول(02): يوضح أنواع الإمتزاز والظواهر المؤثرة عليها

فيزيائي	كيميائي	
إلكتروستاتيكية و van Der Waals	روابط كيميائية وتناسقية	قوى
بين شحنة أيونية أو ثنائيات أقطاب مثبط/معدن مشحون كهربائياً [28]	نقل الكتروني بين مدارات المعدن وجزيئات المثبط (فعالية تثبيط عالية) [29]	
رجعي (عكوس)	لا رجعة فيه (غير عكوس)	ظاهرة عكسية محددة
بطيء	سريعة	سرعة
ضعيفة	عالية	طاقة التنشيط
منخفضة	مرتفعة	درجة الحرارة T

يزداد ميل الامتصاص في حال كون الالكترونات أقل ارتباطا بالذرة المانحة، كما تميل الذرات الوظيفية إلى التبرع بالإلكترون لتكوين رابطة مع المعدن لتزداد فعالية المثبطات. أما الجزيئات التي تختلف في الذرات الوظيفية يزداد إمتصاصها وبالتالي كفاءة التثبيط مع انخفاض القدرة الكهربائية لهذه الذرات. [31,30]

II-2-3- حسب مجال التطبيق:

-غالبا ما تصنف حسب مجال استخدامها فمثلا:

- ❖ في الوسط المائي تستخدم مثبطات الوسائط الحامضية.
- ❖ تستخدم مثبطات الوسائط المحايدة بشكل أساسي لحماية دوائر التبريد والدهانات القائمة على الماء.
- ❖ مثبطات عضوية تستخدم في زيوت تشحيم المحرك والبنزين لأنها غالبا ما تحتوي على آثار من الماء والأنواع الأيونية.
- ❖ -مثبطات غازية تستخدم عموما للحماية المؤقتة أثناء النقل والتخزين.

II-3- طريقة عمل المثبطات [الآلية]:

- ترجع هذه الآلية أساساً إلى الامتزاز يتأثر هذا الأخير: بطبيعة المعدن وشحنته السطحية والتركيب الكيميائي للمثبط، تعود الشحنة السطحية للمعدن إلى المجال الكهربائي الذي يظهر في الواجهة عند الإنغماس في الإلكتروليت. [33,32]

ينتج عادة عن واحدة أو أكثر من الآليات التالية:

II-3-1 - إمتزاز مثبطات التآكل على المعادن: يعتمد على جزء السطح المغطى θ مع المثبط.

II-3-2- وجود شحنة سطحية على المعدن: بسبب ثنائيات الأقطاب أو التجاذب بين معدن/محلول.

II-3-3- تأثير المجموعة و الهيكل الوظيفي: عادة ما يحتوي المعدن على مدارات إلكترونية شاغرة ذات طاقة منخفضة مثل المعادن الانتقالية فيرتبط بها المثبط عن طريق نقل إلكترون وتشكيل رابطة تناسقية معدن/مثبط.

II-3-4- تفاعل المانع و جزيئات الماء: يتم إزالة جزيء الماء من السطح بسبب تفاعل إزاحة جزيئات المثبط الممتز.

II-3-5- التفاعل بين أنواع المثبطات الممتزة: التفاعلات الجانبية تزيد من تغطية السطح والأنواع الممتزة.

II-3-6- تفاعل المثبطات المكثفة: يتفاعل عن طريق الإختزال الكيميائي أو الكهروكيميائي لتكوين منتج.

II-3-7- تشكيل حاجز الانتشار: تشكل جزيئات المثبط الممتصة طبقة سطحية تعمل كحاجز مادي لانتشار الأيونات أو الجزيئات وبالتالي تأخر معدل تفاعل التآكل.

II-3-8- حجب موقع التفاعل: يقلل عدد ذرات المعدن الممكن حدوث تآكل فيها. لا تتأثر آليات التفاعلات وتبقى منحنيات تافل لمنحنيات الإستقطاب غير متأثرة. [34]

II-3-9- تفاعلات الإلكترود: تتضمن تكوين جزيئات وسيطة ممتزة مع ذرات معدن سطحية و تتميز بزيادة منحني تافل للانحلال الأنودي للمعدن، قد تؤخر أيضا معدل تطور الهيدروجين على المعادن من خلال التأثير على آلية التفاعل. [35]

II-3-10- تعديل الطبقة المزدوجة الكهربائية: يؤدي إمتزاز الأيونات أو الأنواع التي تشكل أيونات على الأسطح إلى تغير الطبقة المزدوجة الكهربائية في واجهة المعدن/محلول يؤثر على معدلات التآكل الكهروكيميائية. [36]

II-4- علاقات الإمتزاز:

الطرق الإعتيادية لمعرفة آلية الإمتزاز هي من خلال علاقاته، هناك عدة عوامل يجب توفرها عند دراسة علاقات الإمتزاز نذكر منها: [38,37]

طبقة التداخل بين المادة الممتزة (المثبط) وبين السطح الماز (المعدن)، معدل الإمتزاز وشكله ومداه، أو تأثير العوامل المحيطة مثل: درجة الحرارة وتركيب المحلول.

-الإمتزاز الحاصل على السطح المعدني بواسطة المثبطات العضوية يتفق مع أحد هذه العلاقات.

II-4-1- علاقة لانغموير: يفترض أن أماكن الإمتزاز منتظمة وعليه فإن عدة حالات من الإمتزاز القوي لا تتطابق مع هذا النموذج. [39]

$$\frac{\theta}{1-\theta} = ACe^{\left(\frac{Q}{RT}\right)} \dots (1) \quad \text{رياضيا:}$$

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log A + \log C + \frac{Q}{2.303RT} \dots (2)$$

C: تركيز المثبط ، θ : تغطية السطح ، Q: حرارة الإمتزاز (Kcal/mol)،
A: ثابت خاص بالنظام.

ويرسم المنحنى $\left(\log \frac{\theta}{1-\theta}\right)$ مقابل $\log c$. [40]

إن الربط بين سطح التغطية وتركيز المثبط في الإلكتروليت C، يعبر عليه بعلاقة لانغموير كالتالي :

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \dots (3)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \dots (4)$$

حيث: K ثابت الإمتزاز يشير إلى درجة الإمتزاز والقيمة العالية للمقدار K تشير إلى أن الإمتزاز قوي وعالي. [40]

II-4-2- علاقة فريمكن: تعتبر مرحلة انتقائية لحالة خاصة لعلاقة لانغموير وعلاقة تمكين يعبر عنها رياضيا بـ: [41]

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{(f\theta)} = KC \quad \dots (5)$$

حيث: K : ثابت التوازن لتفاعل الامتزاز ، f : معامل الإتصال ويتغير مع الثابت K

-تعتبر هذه العلاقة قاعدة عامة لكلا نظريتي تمكين ولانغموير في حالات خاصة.

مبدئيا إذا كان: $(f = 0)$ فإن المعادلة (5) تصبح مشابهة للمعادلة (1) ،

أما إذا كان: $(f > 0)$ فإن المحصلة هي معادلة تمكين (4).

لو أخذنا المعادلة أعلاه بدلالة \log تصبح:

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + \frac{f\theta}{2.303} = \log K + \log C \quad \dots (06)$$

إذا كانت: $0.2 < \theta < 0.8$ فإن المقدار $\log\frac{\theta}{1-\theta}$ يهمل بالنسبة للتغطية السطحية المعتدلة فإن تغير θ مع

$\log C$ يكون بشكل خطي [42].

إن إعاقه التآكل بواسطة الامتزاز ربما يخضع لبعض علاقات الامتزاز.

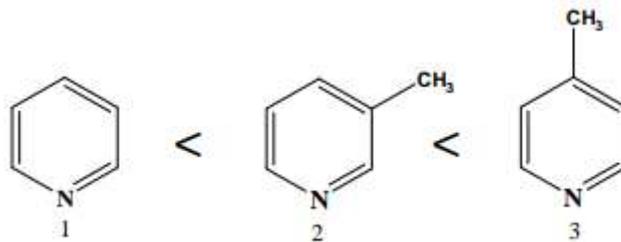
II-5- البيئة الفراغية للجزيء المثبط:

II-5-1- تأثير الكثافة الإلكترونية: مثبطات في الأوساط الحامضية تخضع إلى امتزاز كيميائي

خاصة الذرات الوظيفية التي تعطي إلكتروناتها للمعدن.

-بنية الجزيء غير القطبي تؤثر على سعة الكثافة الإلكترونية للذرة غير المتجانسة

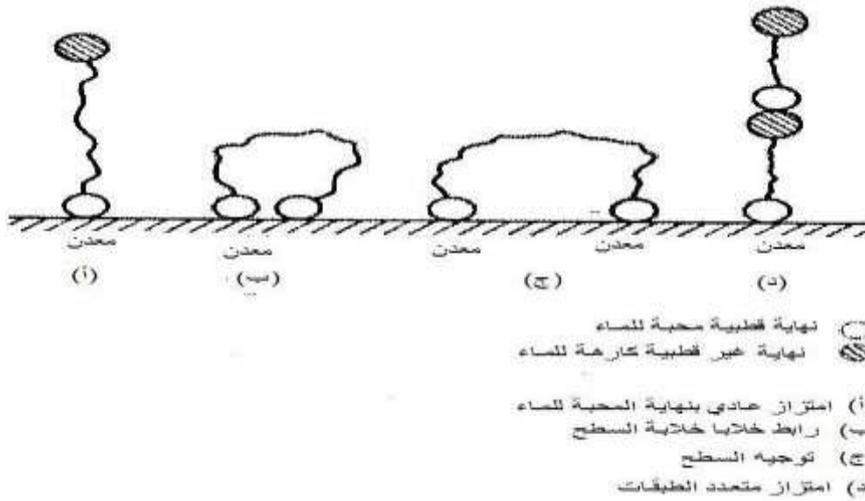
-فمثلا جزيء البريدين CH_3 مثل؛ فإن الكثافة الإلكترونية للأزوت تزيد بفعل منح وهذا ما يسهل الترابط مع المعدن .



الشكل (15): مخطط ترتيب زيادة الكثافة الإلكترونية للأزوت في جزيء البريدين

- غالبًا ما تتواجد عوامل أخرى تؤثر على البنية الفراغية وتأثيرها على زيادة التثبيط والإمتزاز على السطح، فهذا لا يعني أنّ هناك ترابطاً طردياً، ففي بعض الحالات تشكل طبقة مضاعفة من المثبط على السطح وهذا ما يسمى بالتثبيط الثنائي. [43]

II-5-2- تأثير الشحنة على السطح: على عكس ما قيل عن الجزيء العضوي المشحون فإن فعالية امتزاز الجزيء العضوي المتعادل تصل إلى أقصاها بجوار كمون الشحنة المعدومة وذلك لأن: -قابلية تفاعل الشحنة على السطح تكون في أدنى قيمة عند هذا الكمون.



الشكل (16): يبين امتزاز جزيء عضوي مشحون

II-6- المثبطات الخاصة بالحديد وخصائصه:

كل معدن لديه مجموعة من المركبات تعتبر كمثبطات خاصة به تعطيه حماية وفعالية جيدة، فمثلا بالنسبة لمعدن الحديد في الوسط القاعدي أو المتعادل فبعض مثبطاته دونت في الجدول التالي: [2]

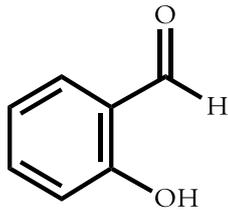
الجدول (03): بعض المركبات العضوية المثبطة لمعدن الحديد في الوسط القاعدي و المعتدل

المعدن	المركبات المثبطة
فولاذ XC35	أمين دسم متعدد الأمين
حديد 99.99%	ألكيل أمين
فولاذ 4340	أمين دسم / حمض الفوسفورنيك
فولاذ	كربو كسيالات

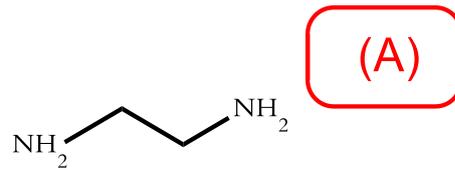
كل هذه المثبطات تعطي فعالية وحماية جيدة لمعدن الحديد في الأوساط القاعدية والمعتدلة. كما إحتوائها على ذرات مغايرة (غير متجانسة) مثل: O.P.S.N قابلة لإعطاء زوج إلكتروني للمعدن لحمايته. [2]

III- الدراسات السابقة:

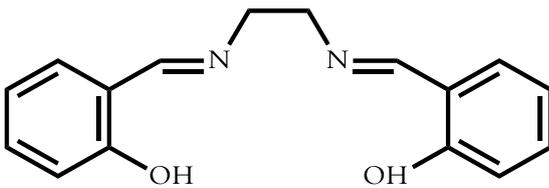
قامت A.Barbosa da Silva ومساعدتها. سنة 2010 بدراسة الفعل التثبيطي لقاعدة شيف ونتاج إرجاعه إلى مركب أميني ومركباتهما الأولية المحضر منهما هذا الأخير في شكل مزيج، بعد مرحلة التحضير، المركبات موضحة في الشكل (A) وذلك باستعمال الفولاذ الصلب في وسط حامضي باستعمال HCl 1M مستعملا، منحنيات الاستقطاب الديناميكي، مطيافية الممانعة الكهروكيميائية والقياسات الطيفية. أظهرت النتائج التجريبية أن المركب النهائي نتاج الإرجاع (المركب الأميني) المشار اليه بالرقم (4) في الشكل (A) أكثر فاعلية من المركبات المدروسة في حين أن قاعدة شيف المشار اليها بالرقم (3) في الشكل (A) أعطت نتائج مشابهة عند استعمال المزيج المكون من المركبات الأولية المشار اليهما بالرقمين (1) و(2) في الشكل (A)، يفسر هذا بتحلل قاعدة شيف في الوسط الحامضي مشكلا المركبات لأولية المكون منها. [44]



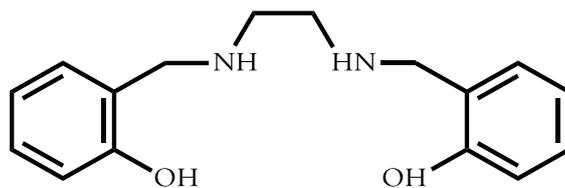
(1)



(2)



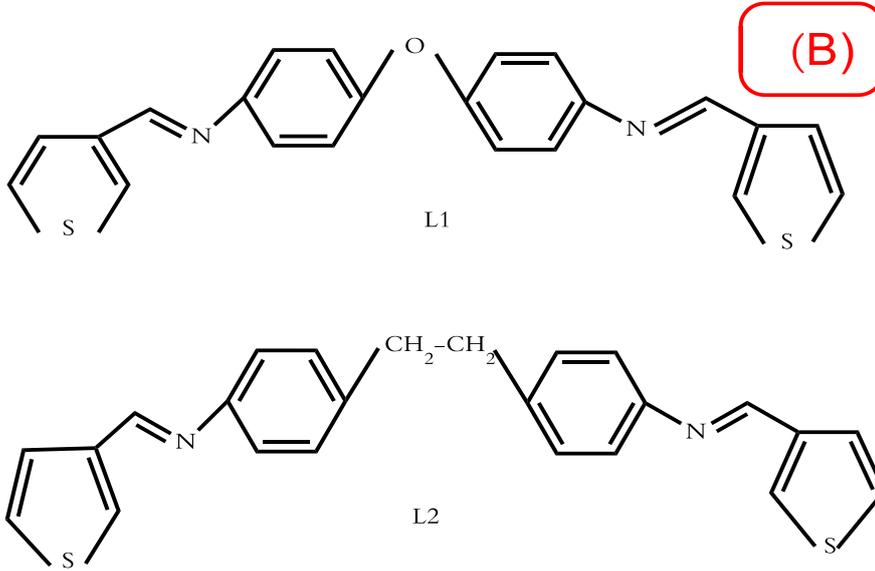
(3)



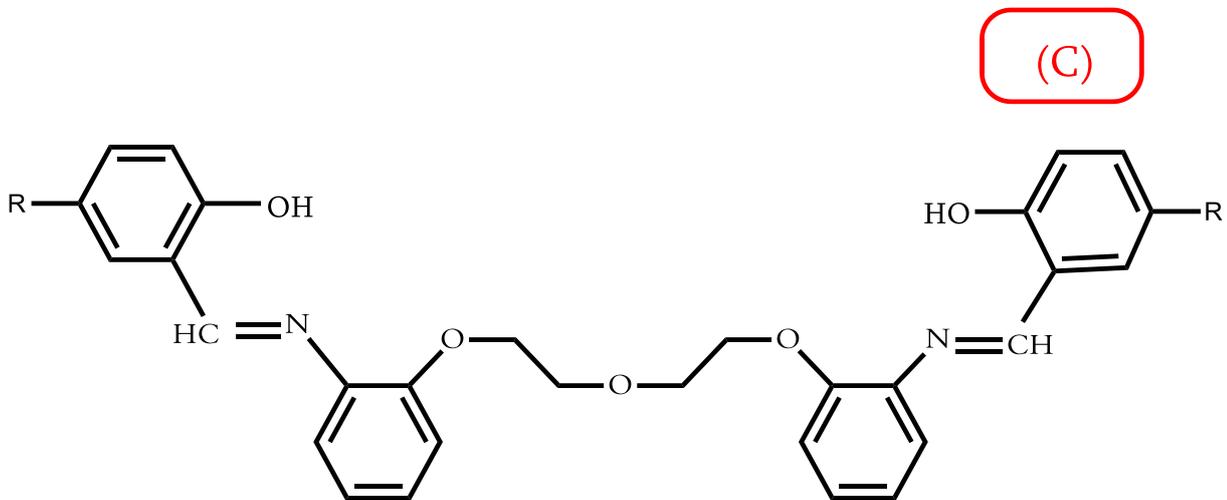
(4)

قام S. Issaadi ومساعدته. في سنة 2011 بدراسة الأثر التثبيطي لقاعدتي شيف L_1, L_2 الموضحتين في الشكل (B) على تآكل الكربون الصلب في تركيز 1M من حمض الهيدروكلوريك (HCl) بواسطة مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS) ومنحنيات تافل، بعد القيام بتحضيرهما من مركباتهما الأولية. كشفت نتائج منحنيات الاستقطاب أن كلا المركبين عبارة عن مثبطات من النوع المختلط (كاثودي / أنودي) وأن

كفاءة التثبيط (% IE) تزداد مع زيادة التركيز. يتم امتزاز المركبات على سطح الفولاذ الصلب بشكل تلقائي ويخضع لنموذج لانجمير. [45]



أما الدراسة التي تمت في سنة 2012 من طرف SafakS ومساعديه. لثلاث قواعد شيف المشار اليها بالترميز D_1, D_2 et D_2 في الشكل (C)، تم تصنيعها وفحص قدراتها التثبيطية على تآكل الألومنيوم في $1 M (HCl)$ عن طريق الممانعة الكهروكيميائية واستقطاب تاغل وتقنيات المسح بالمجهر الإلكتروني. أظهرت النتائج أن هذه المركبات لها خصائص مثبطة ووجد ان إمتزازها يتوافق مع نموذج Temkin. أشارت منحنيات الاستقطاب إلى أن قواعد شيف المدروسة كانت مثبطات كاثودية وكان ترتيب المثبطات بالشكل التالي $D_3 > D_2 > D_1$. تم إجراء الحسابات الكيميائية الكمية لتوفير مزيد من المعلومات عن كفاءات التثبيط التي تم تحديدها تجريبياً. [46]

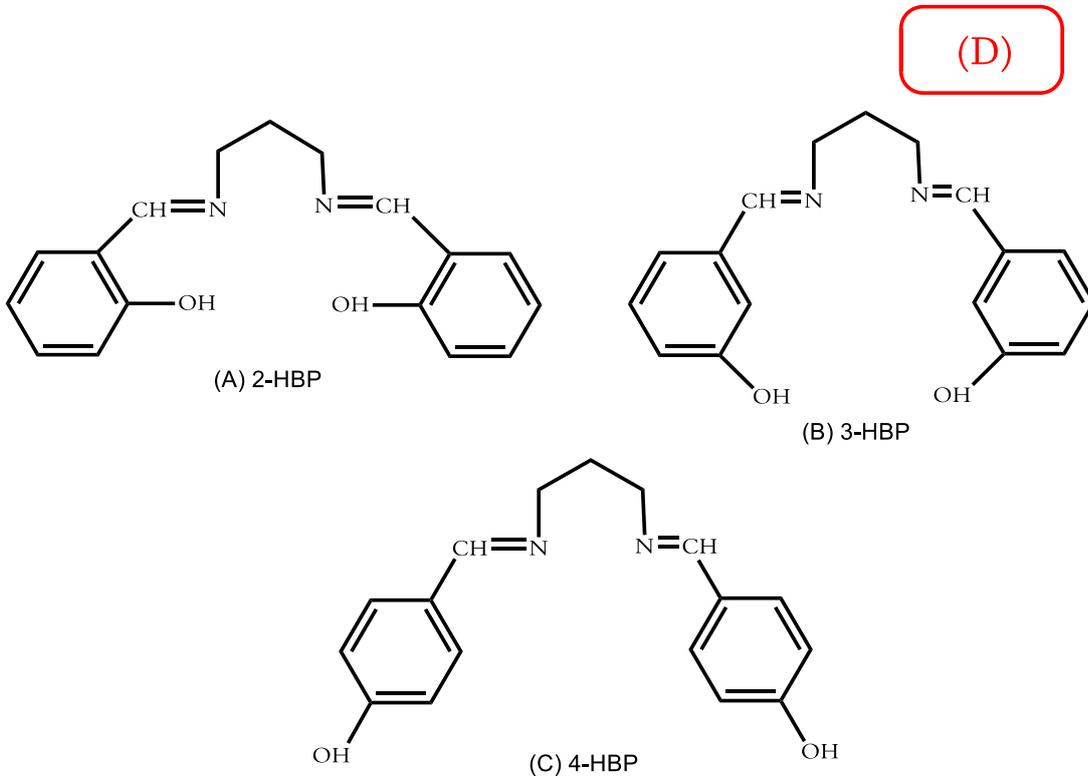


D1: R=H
D2: R=Cl
D3: R=Br
25

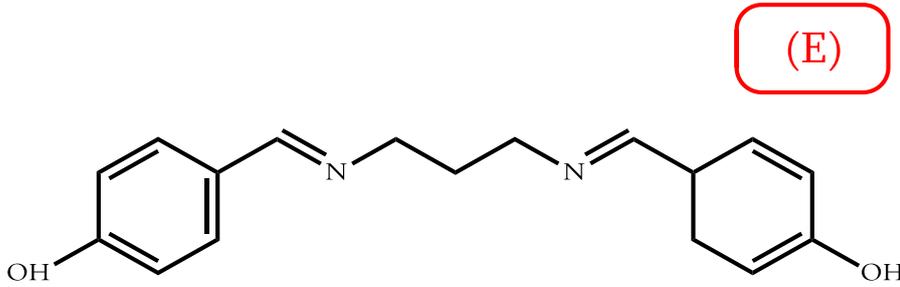
-ومن جهة أخرى إستطاع I. Danaee ومساعديه. سنة 2013 بدراسة تثبيط تآكل الفولاذ الصلب وإمتزاز قواعد شيف الموضحة في الشكل (D)، باستخدام التقنيات الكهروكيميائية في وسط حمضي $(HCl)1M$ ، أشارت النتائج التجريبية إلى الحصول على أعلى كفاءة تثبيط لـ 3-HBP، وأن التثبيط من النوع المختلط بالنسبة لجميع المثبطات المدروسة. أجريت الحسابات باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام الدوال B3LYP / 3-21G و B3LYP / 6-31G (d.p)، لتحديد المستويات الأساسية والحسابات الأولية باستخدام HF / 6-31G (d.p) و HF / 3-21G على ثلاث قواعد شيف. من أجل دراسة تأثير مجموعة الهيدروكسيل في المواضع -ortho و -meta و -par، تم التوصل إلى أن الوضع meta لـ OH في قاعدة شيف (3-HBP) أفضل كمثبط.

حيث كانت كفاءة التثبيط الذي تم الحصول عليه يتوافق مع ترتيب معظم طرق حسابات الكم الكيميائية. تم استخدام منهج العلاقة الكمية للتركيب النشط (QSAR) (Relation quantitative structure) (activité) لدراسة أداء التثبيط. أظهرت النتائج أن % IE لقواعد شيف كانت مرتبطة ارتباطاً وثيقاً ببعض حسابات الكم الكيميائية ولكن بدرجات ترتيب متفاوتة، لتكون قريبة من كفاءات تثبيط التآكل التجريبية.

[47]

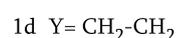
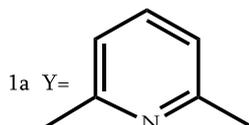
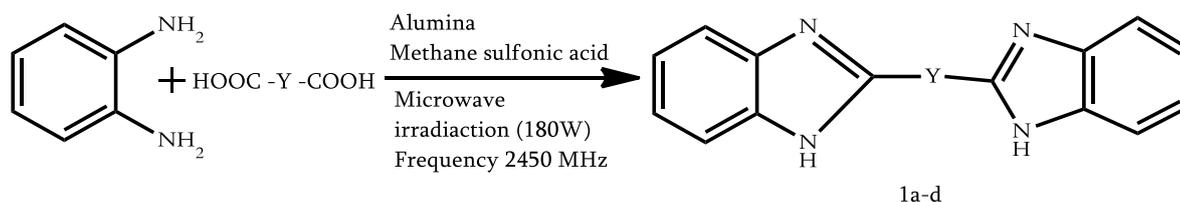


قام كل من H. Jafari ومساعديه. سنة 2014 بدراسة السلوك الكهروكيميائي للمثبط الموضح في الشكل E للفولاذ الصلب المنخفض الكربون ذو الترميز (API 5L grade B) في وسط حمضي $1M(HCl)$ بتركيزات مختلفة بواسطة التقنيات الكهروكيميائية ونظرية الكثافة الوظيفية. وجد أن كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المثبط وتخفض مع زيادة درجة الحرارة. تعود كفاءة التثبيط العالية إلى حجب المواقع النشطة عن طريق امتزاز جزيئات المثبط على سطح الفولاذ. تم تحديد المقادير الترموديناميكية لعمليات الامتزاز والتثبيط. أشارت الدراسة إلى أن قاعدة شيف تعمل كمثبط من النوع المختلط وأن درجة نوع الامتزاز يخضع لنموذج لانغموير. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من دراسات الكم الكيميائية ارتباطات ممتازة بين الإمكانيات الكيميائية الكمية وكفاءات التثبيط التجريبية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية في مستويات مجموعة الأساس B3LYP/6-31G(d,p) et HF/6-31G(d,p) وطرق HF/3-21G [48].



وفي سنة 2015 قام كل من A. Dutta ومساعديه. بدراسة أربعة مشتقات مختلفة الموضحة في الشكل (F) تم اختبارها كمثبطات للكربون الصلب في $HCl (1M)$ ، وجدت نتائج التثبيط تكون مهمة لما تعطى لها الوقت الكافي للتلامس. مقاومة نقل الشحنة في منطقة التلامس تخضع للنظام المختلط. تم استخدام حسابات DFT لتحسين الهندسة الجزيئية لمشتقات، وتوزيع الإلكترونات في مؤشرات HOMO و LUMO و Fukui لكل ذرة والتنبؤ بنمط التفاعل مع السطح، يتم تقييم طاقة التفاعل بين السطح/المثبط بتقنية المحاكاة الديناميكية الجزيئية. [49]

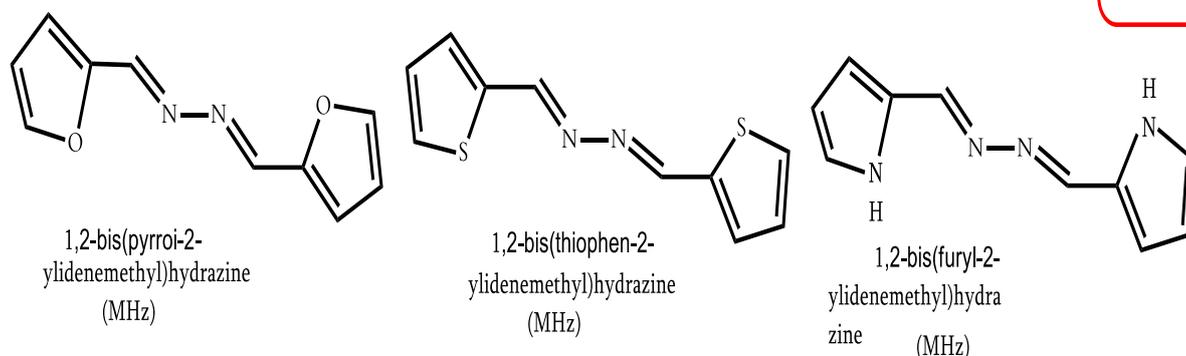
(F)



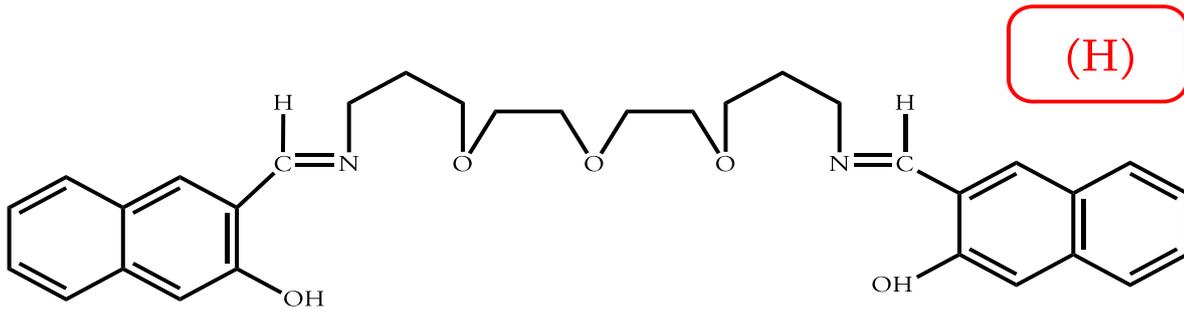
قام H.E.BELGHiti وزملاؤه سنة 2016 بدراسة ثلاثة مشتقات الهيدرازين الموضحة في الشكل (J) كمثبطات تآكل للكربون الصلب في حامض الفوسفوريك باستخدام الطرق التجريبية والنظرية. في هذا الجزء، تم إجراء حسابات الكم الكيميائية باستعمال طريقتي DFT و QSAR لتحديد العلاقة بين التركيب الجزيئي للهيدرازينات وكفاءة تثبيطها.

حسابات الكم الكيميائية مثل: حسابات طاقة المدارات الجزيئية الحدودية (E_{LUMO})(E_{HOMO})، الطاقة الكلية (ΔE)، عزم ثنائي القطب (μ)، الصلابة (η)، النعومة (S)، إنتقال الإلكترونات (ΔN)، الكهروسالبية (χ) وإجمالي شحنة الطاقة تم حسابهم واستخدامهم لشرح آلية نقل الإلكترون بين جزيئات المثبط و سطح الفولاذ. [50]

(J)

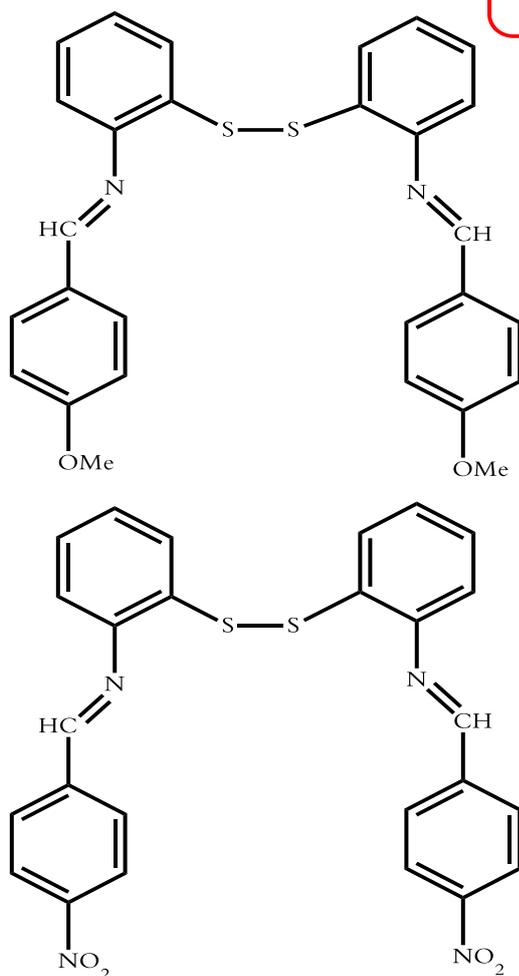


وفي سنة 2017 قامت كل من S.Benabid و زملاؤها بدراسات كهروكيميائية ونظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT لقاعدة شيف الجديدة كمثبط للتآكل في 1M من حمض الهيدروكلوريك، البنية العامة للمركب موضحة في الشكل (H)، دراسة سلوك التآكل في محلول حمض الهيدروكلوريك 1M على الكربون الصلب X48 (MS) باستخدام منحنيات تافل فقدان الوزن والاستقطاب والتحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية (EIS) وحسابات الكم الكيميائية DFT. أظهرت جميع القياسات أن كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المثبط وأنه من النوع المختلط. كما يتبع إمتزاز هذا الأخير نموذج Langmuir. [51]



-أما في سنة 2018 حيث قام كل من H.Heydari وزملائه بالمقارنة بين قاعدتي شيف الجديدتان الموضحتان في الشكل (I) كمثبطات للتآكل الكربون الصلب في محلول HCl (1M) باستخدام قياسات فقدان الوزن والاستقطاب الديناميكي الفعال وقياسات الممانعة الكهروكيميائية. أوضحت النتائج أن قواعد شيف تعمل كمثبطات تآكل فعالة وتزداد كفاءة التثبيط بزيادة تركيز المثبطات. يخضع امتزاز هذه المركبات لنموذج لانغموير. أظهر جزيء الذي يمتلك بديل O-methyl المتبرع بالإلكترون أداء تثبيط أفضل مقارنةً بالذي يمتلك النيترو، بسبب التأثير الإيجابي للمستبدل ذو الفعل التحريضي المانح للإلكترونات. أظهرت محاكاة الديناميكيات الجزيئية، بالاتفاق مع النتائج التجريبية وبيانات الكم الكيميائية، كفاءة تثبيط أعلى ل O-methyl على عكس النيترو. [52]

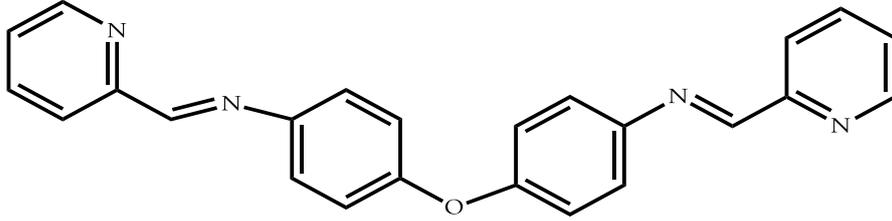
(I)



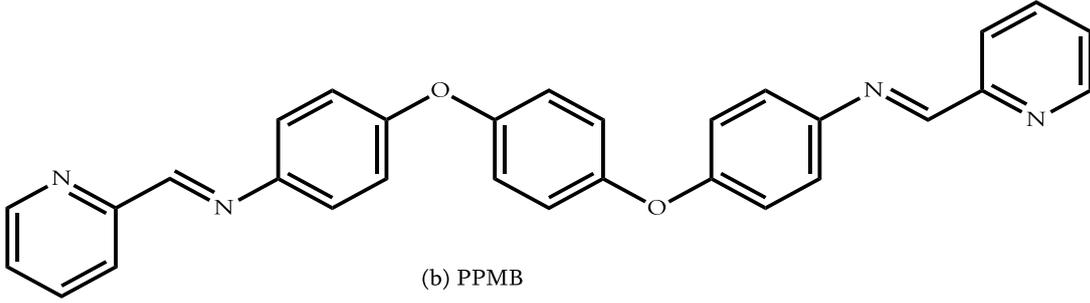
قام M.Murmu ومساعديه سنة 2019 بدراسة قاعدتي شيف الموضحتين في الشكل (G) تم تصنيعهما وفحص أدائهما المثبط لتآكل الكربون الصلب في وسط $HCl (1M)$ عن طريق قياسات فقدان الوزن والقياسات الكهروكيميائية. أكد SEM وEDX وAFM، تشكيل أغشية واقية على السطح. وتم اكتشاف تأثير التكوين الجزيئي في سلوك تثبيط التآكل للمثبطات بواسطة DFT وحساب DFTB ومحاكاة

[53].MD

(G)



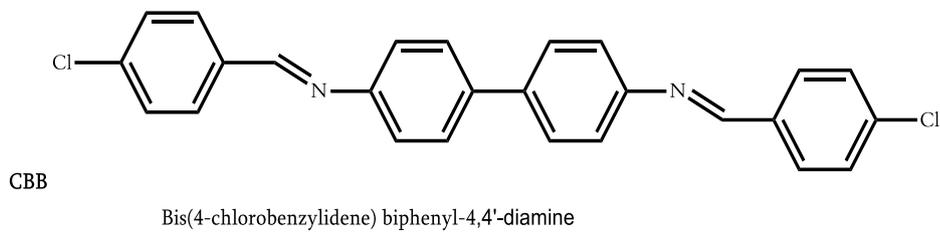
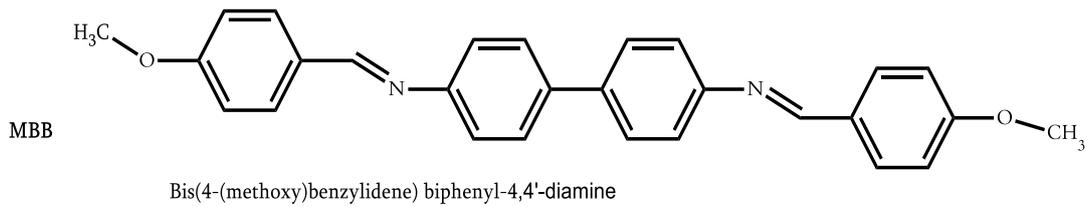
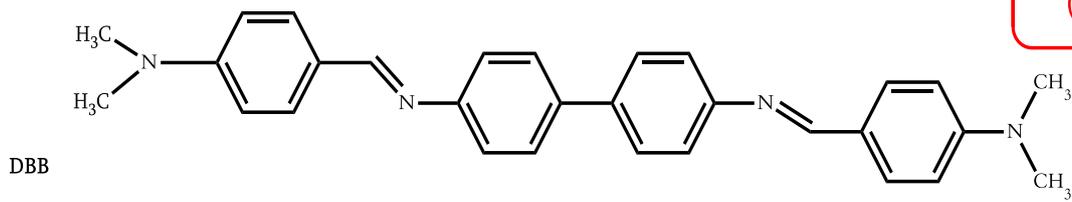
(a) PMB



(b) PPMB

أما في 2020 قام M.A.Dedair ومساعديه بدراسة تقييم الأداء التثبتي لثلاثة مشتقات بنزين المبينة في الشكل (K) تم الترميز لها اختصارا ب DBB, MBB et CBB تم تقييم تآكل الكربون الصلب (CS) في وسط (1M) HCl باستخدام تقنيات فقدان الوزن والتقنيات الكهروكيميائية. و تم فحص تقارب المركبات المختبرة تجاه سطح الفولاذ باستخدام محاكاة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ومحاكاة الديناميكيات الجزيئية (MD). أظهرت المركبات تأثير تثبیط جيد في الوسط الذي تم اختباره حتى عند التركيزات المنخفضة وزيادة كفاءة التثبیط مع زيادة تركيز المثبطات. وأن عملية الإمتزاز الخاصة بالمثبطات ذات النوع المختلط تخضع لنموذج امتزاز لانغموير. تم استخدام دراسات SEM و AFM و EDX لتأكيد وجود الفيليم الواقي من خلال مراقبة أشكال هجوم التآكل والتكوين الأولي لمنتجات التآكل على التوالي. تكمل نتائج DFT و MD الدراسات التجريبية وتوضح أن شقوق قاعدة شيف والمجموعات الوظيفية مسؤولة عن الأداء التثبتي للمركبات التي تم فحصها. [54]

(K)



المراجع بالعربية

- [2] د. ابراهيم سالم منصور، هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي لها دار الراتب الجامعية بيروت.
- [4] جريدة النهار الكويتية العدد 114 (7) (2007).
- [5] د. خالد عثمان شرف مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية المجلد الثامن والعشرون العدد الأول (2012)
- [7] جوردم. باروم، الكيمياء الفيزيائية، الدراسة الدولية للنشر والتوزيع القاهرة (1982)
- [9] محمد احمد خليل، التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع (2006)
- [10] س. كودية. مذكرة ماجستير، دراسة الفاعلية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي، جامعة ورقلة (2012)
- [11] غ. زينب. رسالة دكتورا "دراسة تحليلية وفينولات ومكونات أخرى لبعض أصناف نخيل التمر المحلية-جامعة ورقلة 2015.
- [12] ن. التجاني يحي، مذكرة ماجستير، دراسة فعالية النباتات الصحراوية كمثبطات للتآكل في أوساط المائية (2007)
- [13] ب. عز الدين، مذكرة ماستر، دراسة فعالية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والأزوتية جامعة ورقلة (2008).
- [14] خ. عامر، مذكرة ماستر-كيمياء جزيئية، جامعة الأغواط عمار الثلجي 2004.
- [15] ع. عبد الفتاح مذكرة ماجستير "المساهمة في اصطناع بعض المشتقات 1،2 ثنائي ثيول-3-ثيون ودراسة أثرها المثبط لتآكل الفولاذ الكربوني" جامعة ورقلة. 2001
- [17] د. عمر بن عبد العزيز الهزاري. الكيمياء الكهربائية-الفصل "18".
- [43] م. عمر حمدان "المنشآت النفطية"، مصطفى الدورة، العراق، 1030 ص 02

المراجع باللاتينية

- [1] J.C.Scully ,corrosion protection ,Ed Marson (1995)
- [3] D.Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Vol12, Press Polytechniques et Universitaire Ramandes, Lausanne (1993).
- [6] M. P. Couget, Corrosion et inhibiteur des puits et collectes, Edition Tecnnip ,France, 1981.
- [8] A.HABACHI ,thèse de master, Etude de l'effet de la temperature sur, lacorrosion de l'acier XC52en presence du sulfarlem et leur seul correspondant dansun milieu H2SO4 20%,(2013).
- [16]M, chergui et D, Ait Ahcen , Mémoire d'ingénieur d'état enchimie,Univ Oron 2000 (3).
- [18] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, 2002. *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13.Lavoisier, Paris,
- [19]NACE Glossary of corrosion Terms. (1965) Materials Protection, 4, 79.
- [20] R. Annand, R. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.
- [21] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe and corrosion,(1968) 407.
- [22] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, Electrochimica Metall orm, 3, 407 (1968)407
- [23] N. Hackerman, A.C. Makrides , J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [24]I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [25] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [26]E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [27]J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara,Italy, (1980) 453.
- [28]L. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London,(1962) 147.
- [29] N.Hackerman, A.C. Makrides , J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [30]E.Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press,Princeton, N.J., (1979) 279.
- [31] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York,(1987) 119.
- [32] AK.Singh, MA.Quraishi, Journal of Materials and Environmental Science.2010;1:101
- [33]S,Junedi. International Journal of Electroanalytical Chemistry.2012;7:3543
- [34] B.Suraj, NV.Ade, S.Shitole, M.Lonkar, International Journal of Chem Tech Research. 2014;6:974

- [35] SA.Umoren, IB, Obot .Obi-EgbediNO. Journal of Materials Science.2008;44:274
- [36] SA.Umoren, MM.Solomon, UM. Eduok, IB.Obot , AU.Israel, Journal of Environmental Chemical Engineering.2014;2:1048
- [37] M.Drew "surfactant science and Technology ",VCH Publishers Inc.(1988)
- [38]W.J.Moore."Physical Chemistry ",5th Ed . Longman .(1972)
- [39]C.C.Nathan."corrosion inhibitor ",NaCe .(1983)
- [40] S.Glusstoneand D.Lewis."Elements of Physical Chemistry "2nd Ed.,Macmillan &Co.LTd. (1960)
- [41] Z.SZK. Lask -Smialawsk ,and W.Wieczorek,"corrosion science",vol-11,(1991)
- [42] L.W.Jone,"corrosion and water Technology for petroleum producers",Okla.,Oil and gas consultants International,(1998)
- [44] B.Adriana, D.Eliane, C.P.Antonio, Corrosion Sci: 52 (2010) 788–793
- [45] S.Issaadi, T.Douadi, A.Zouaoui, S.Chafaa, M.A.Khan, G.Bouet , Corrosion Sci53 (2011) 1484–1488
- [46] S.Safak, B.Duran, A.Yurt, G.Turkoglu,Corrosion Sci 54 (2012) 251–259
- [47] I.Danaee, O. Ghasemi, G.R.Rashed, M.Rashvand Avei, M.H.Maddahy,Journal of Molecular Structure 1035 (2013) 247–259
- [48] H.Jafari, I.Danaee, H.Eskandari, M.RashvandAvei: Available online at Science Direct J. Mater. Sci.Technol,(2014), 30(3), 239e252
- [49] A.Duttaa, S.Sahab, P.Banerjeeb, D.Sukul: Corrosion Sci98 (2015) 541–550, journal homepage: www.elsevier.com/locate/corsci
- [50] M.E. Belghiti1, Y.Karzazi1, S.Tighadouini1, A.Dafali, C.Jama3, I.Warad4, B. Hammoutil, S.Radi1:J. Mater. Environ. Sci. 7 (3) (2016) 956-967
- [51] S.Benabid, T.Douadi, S.Issaadi, Ch.Penverne, S.Chafaa :S0263-2241(16)30721-7
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2016.12.022> (2017)
- [52] H.Heydari, M.Talebian, Z. Salarvand, K.Raeissi,M.Bagheri, M.Golozar: Journal of Molecular Liquids 254 (2018) 177–187 journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq
- [53] M.Murmua, S,Kr. Sahaa, N.Ch.Murmua, P.Banerjee:Corrosion Sci146 (2019) 134–151
- [54] M.A. Bedair, S.A.Soliman, Mostafa F. Bakr, E.S. Gad, H.Lgaz, Ill-Min. Chung,M.S, Faleh Z. Alqahtany: Journal of Molecular Liquids 317 (2020) 114015.

الفصل الثاني

المواد والطرق التجريبية

المستخدمة

مدخل:

- يعرض هذا الفصل الطرق والأدوات المستخدمة في هذه الدراسة.

-ظهرت هذه الطرق بالتوازي مع ظهور مشكل التآكل ومع مرور الزمن تم تطوير هذه الطرق وهذا للمساعدة على إيجاد الحلول والتخفيض من أضراره وأخطاره فاختلفت باختلاف الوسائل التي تستعمل في الدراسة، من بين هذه الطرق نذكر الطرق الكلاسيكية (اليدوية) والطرق الحديثة (الطرق الإلكترونية) وغيرها من الطرق الأخرى...

1-المواد والأجهزة المستعملة:

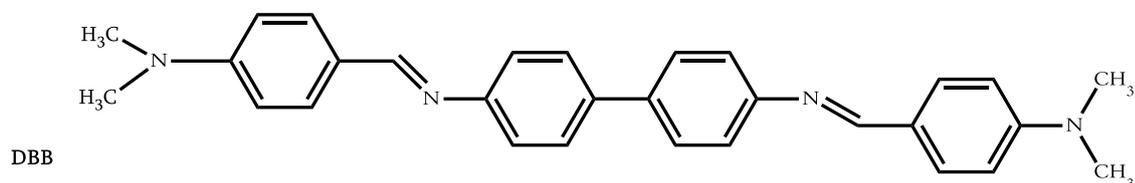
1-1-المواد:

صفائح من الفولاذ الكربوني الصلب

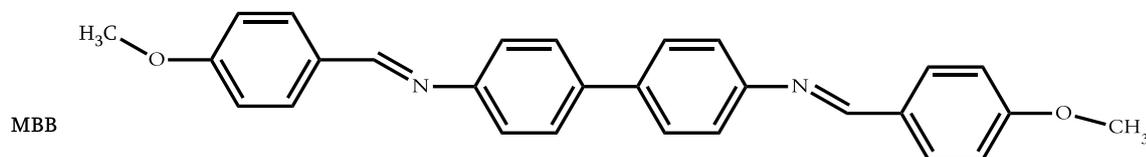
المحاليل: محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1M.

المثبطات: تم تصنيع ثلاث قواعد شيف أساسها البنزيدين في المختبر وفقاً للإجراء الذي اقترحه Zeyad

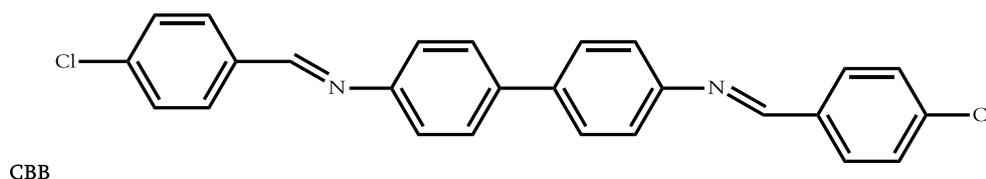
A.Saleh et al. يتم عرض الصيغة الهيكلية لقواعد شيف المحضرة في الشكل(01): [1]



Bis(4(dimethylamino)benzylidene) biphenyl-4,4'-diamine



Bis(4-(methoxy)benzylidene) biphenyl-4,4'-diamine



Bis(4-chlorobenzylidene) biphenyl-4,4'-diamine

الشكل:01 يوضح قواعد شيف المحضرة من مشتقات البنزيدين

1-2-الأجهزة:

Potonsiotate/Galvanostate: متصل بوحدة معالجة الكمبيوتر وتضم كمبيوتر صغير مزود ببرنامج Voltmaster4 يسمح بحساب الخصائص الكهروكيميائية ورسم المنحنيات بالإضافة إلى طباعة. يتكون من مولد ومؤشر داخلي يمكننا من قياس: فرق جهد التآكل.

تحديد تيار و جهد التآكل الشقي و التآكل بالنقر.

مقاومة الاستقطاب.[1]

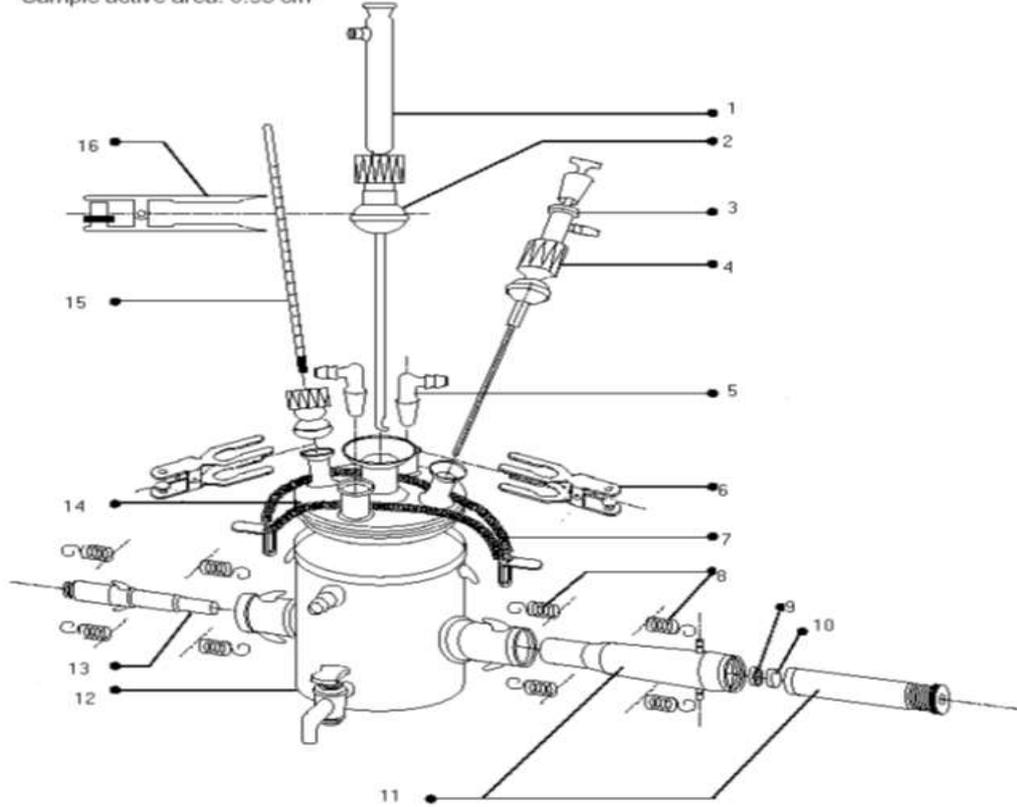


الشكل (02) يوضح التركيب التجريبي ل potonsiotate/galvanostate

خلية إلكتروكيميائية: وهي خلية زجاجية للتحليل الكهربائي تحتوي على غطاء به خمس فتحات لإلكترود العمل والمرجعي، المساعد، فتحة لإدخال اللوائح والمحرار.

01- إلكترود مرجع.	02- أنبوب شعري.
03- سدادة.	04- مدخل الأزوت
05- فتحات لإدخال محلول من أجل رفع درجة الحرارة.	06- ملاقط.
07- نابض لتثبيت غطاء الخلية.	08- نابض لتثبيت الإلكترود.
09- إلكترود العمل.	10- مثبت إلكترود العمل.
11- جسيم لتثبيت إلكترود العمل.	12- أسطوانة تحوي محلول.
13- إلكترود مساعد.	14- غطاء.
15- محرار.	16- ملقط لتثبيت الحرارة.

Thermostated
Effective volume: 300 ml to 450 ml
For disc sample ϕ : 1.4 cm
Sample active ϕ : 1.1 cm
Sample active area: 0.95 cm²



الشكل (03): يوضح خلية إلكتروكيميائية

II- الطرق المستعملة:

II - 1 - الطريقة الكلاسيكية (اليدوية):

II - 1 - 1 - طريقة فقدان الوزن: وتعتبر من الطرق الفعالة والأكثر شيوعا بسبب سهولتها وإعطاءها نتائج واقعية وعدم احتياجها لأجهزة معقدة. [02]

مبدأ العمل:

يتم إجراؤها وفقا للطرق القياسية و ذلك بأخذ عينات من الفولاذ بأبعاد محددة وتركيبية وزنية مختلفة، تم بدرجات مختلفة من أوراق السنفرة على التوالي وغسلها بالماء المقطر ثم تنظيفها بالأسيتون (للإزالة الشحوم) بعد وزنها بدقة، ثم غمرها في محلول التآكل مع وبدون تركيزات مختلفة من المثبطات العضوية المحضرة عند درجات حرارة عالية $(25-65)^{\circ}\text{C}$ بعد الغمر لمدة زمنية t تخرج العينات وتشطف جيدا وتجفف ثم توزن بدقة. تجرى التجربة ثلاث مرات ثم يؤخذ المتوسط.

القوانين المستخدمة:

فقدان الوزن: $\Delta W(\text{mg})$

$$\Delta W = W_1 - W_2 \dots (01)$$

حيث: w_1, w_2 على التوالي وزن العينات قبل و بعد الغمر .

معدل التآكل

$$C_{RW} = \frac{\Delta w}{S.t.d} \dots (02)$$

تغطية السطح

$$\theta = \frac{C_{RW}^{\circ} - C_{RW}}{C_{RW}^{\circ}} \dots (03)$$

كفاءة التثبيط

$$\eta_w \% = \frac{C_{RW}^{\circ} - C_{RW}}{C_{RW}^{\circ}} \times 100 \dots (04)$$

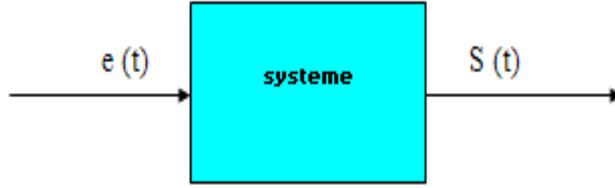
حيث: S:السطح أي مساحة العينة cm^2 ، t زمن الغمر (h) ، C_{RW}° معدل التآكل في غياب المثبط و C_{RW} في وجود المثبط .

إيزوتارم الإمتزاز: يعد تحديد متساوي درجة حرارة الإمتزاز للمثبطات على سطح الفولاذ مهما للغاية لمعرفة طبيعة تفاعل المحلول، يستعمل العديد من متساوي حرارة الإمتزاز لتمكين وفريمكن ولانغموير [3].

تأثير درجة الحرارة: وهو عامل يمكن من تعديل الكفاءة المثبطة للمثبط وتفاعل المثبط/معدن، حيث يوفر آلية عمل المانع (امتزاز فيزيائي أو كيميائي) و طاقات التثبيط E_a [4].

II - 2- الطرق الإلكترونية كيميائية:

يؤثر على الجملة الإلكترونية كيميائية بمؤثر خارجي و هو عبارة عن إشارة (signal) ذات طابع فيزيائي $e(t)$ مثل: إشارة كهربائية، ضوئية أو حرارية وكيميائية، مغناطيسية ثم نقوم بتسجيل إستجابة الجملة $S(t)$ لهذا التأثير الموضحة في الشكل (04).



الشكل (04): طريقة قياس استجابة الجملة $S(t)$ لتغير في الكمون

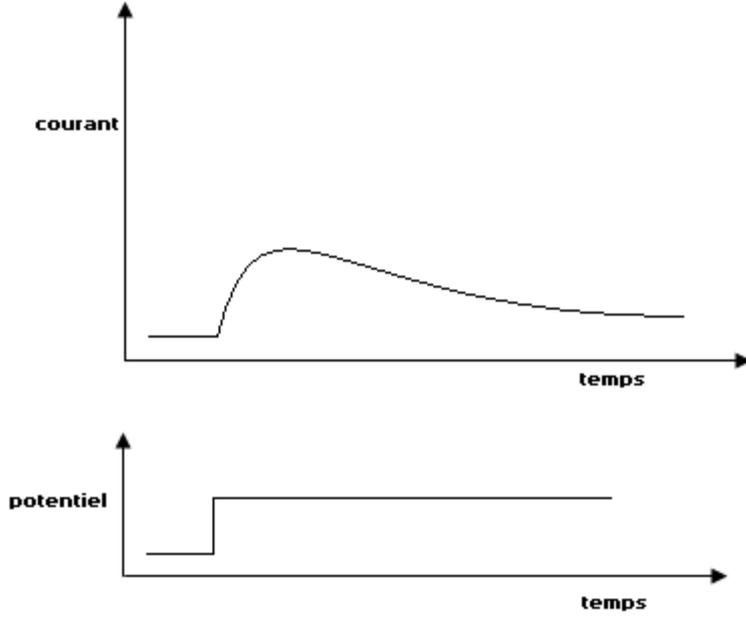
-غالبا ما تكون إشارة الدخول كهربائية إما بإحداث تغير في الكمون $E(t)$ أو تغير في التيار $I(t)$ ثم تقاس الاستجابة الحاصلة والتي هي على الترتيب تغير في التيار أو الكمون .

على حسب كون إشارة الدخول $e(t)$ ثابتة خلال الزمن $statique$ أو متغيرة $Evolutif$ فإن الطرق الإلكترونية كيميائية تنقسم إلى نوعان [5]:

II - 1-2 طرق إلكتروكيميائية متغيرة: يمكن توصيف امتزاز المركبات لمراقبة إمكانات الدارة المفتوحة بمرور الوقت، يوفر هذا القياس وصفا لتعديل الواجهة المعدنية/المتوسطة. أما الجانب الكمي (رسم منحنيات الاستقطاب و تحليل الممانعة)، يسمح من جانبه بالوصول إلى قيمة الإمكانيات الفيزيائية التي تصف حالة النظام (تيار التآكل و معدل التثبيط، سعة الطبقة المزدوجة، مقاومة نقل المحلول).

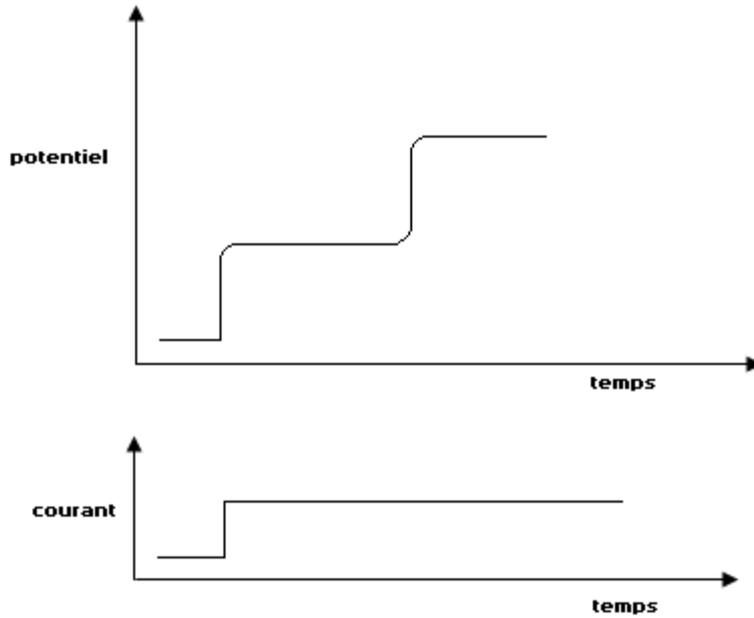
II - 2-2 طرق إلكتروكيميائية مستقرة: تسمح التقنيات الثابتة بدراسة النظام في حالة توازنها الديناميكي الحراري تقريبا. يأخذون في الاعتبار جميعا أزواج الأكسدة والإرجاع. [6,7].

الطريقة الأولى: يفرض على الجملة كمون ثابت، ثم نقوم بقياس تغيرات التيار الحاصلة خلال الزمن الموضحة في الشكل (05).



الشكل (05): استجابة الجملة للتغير في الكمون

الطريقة الثانية: يفرض على الجملة تيار ثابت، ثم نقوم بقياس تغيرات الكمون الحاصلة خلال الزمن كما يبينها الشكل (06). [8]



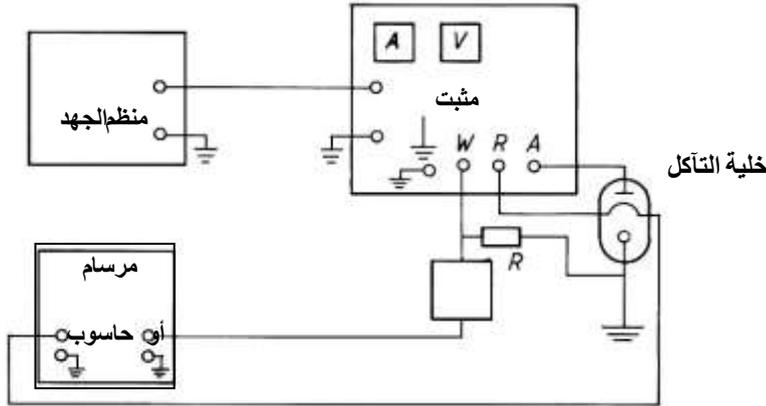
الشكل (06): استجابة الجملة للتغير في التيار

II - 2-2-1- منحنى الاستقطاب الكهروكيميائي:

$$i = F(E)$$

- يعرف الاستقطاب الكهروكيميائي η بأنه الفرق بين كمونات المسارين بوجود التيار Ei و بغياب التيار Ed (كمون الانحلال) أي: [9]

$$\eta = Ei - Ed \dots (1)$$

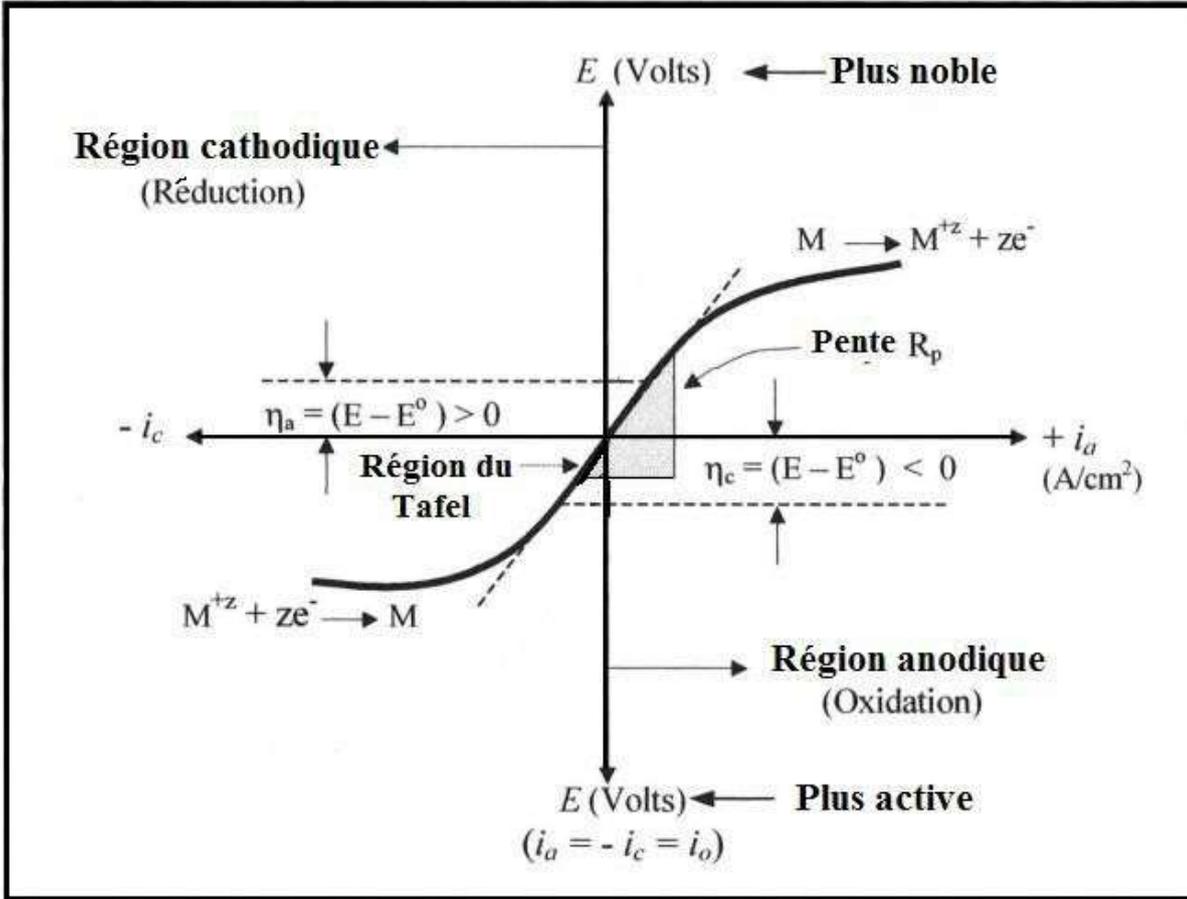


شكل (07) دائرة قياس الأقطاب

مبدأ العمل:

- يتم تمرير تيار كهربائي (عند كمون يتم تحديده حسب نوع المعدن وموقعه في السلسلة الكهروكيميائية) من قطب العمل إلى القطب المساعد عادة ما يكون من المعادن النبيلة و تتضمن الدائرة الخارجية مصدر تيار مستمر ومقاومة متغيرة وأمبيرمتر لقياس شدة التيار. كما أن جهد قطب العمل (المصعد) يتم قياسه باستعمال الفولط متر وبمساعدة قطب المرجعي القياسي غالبا ما يكون من الزئبق المشبع (الكالومال المشبع)، يتم التحكم في قطب العمل بجهاز مثبت الجهد .

ويتم تسجيل مقدار تغير الجهد والتيار بتغير المقاومة وبعد ذلك يمثل الجهد ولوغاريتم التيار بيانيا بواسطة (مولد إشارة + مرسوم بياني + حاسوب مبرمج) الشكل (07). [2]



الشكل (08): يوضح منحنى الاستقطاب $i = f(E)$

المنحنى: $E = f(i)$

في هذه المرة نجري عملية تغيير لقيمة التيار باستعمال جهاز Galvanostat ثم يقاس في كل مرة الكمون الموافق للمسرى.

عادة ما يكون الجهازان السابقان مضمومان في جهاز واحد يؤدي المهمتين معا.

II - 2-2-2- استقطاب تافل (Tafel):

- يستخدم لتعيين معدل التآكل و ذلك بتحقيق نظرية الجهد المختلط و هي طريقة تستخدم بيانات متحصل عليها من قياس الاستقطاب للمهبط أو المصعد. [2]

- تمكن العالم تافل من رسم العلاقة البيانية بين فرق الجهد و لوغاريتم التيار $\log(i) = E$ من علاقة بولتر-فولمر Bulter-Volmer.

$$i = i^{\circ} \left[\exp\left(\alpha \frac{nf\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta nf\eta}{RT}\right) \right] \dots (5)$$

حيث تحمل العلاقة شقين يمثل الأيمن كثافة التيار الأنودي (التيار الناتج عن تفاعل الأكسدة الجزئي)، أما الشق الأيسر يمثل كثافة التيار الكاثودي (التيار الناتج عن تفاعل الإرجاع الجزئي).

$$ia = i^{\circ} \exp \left[\alpha \frac{nf\eta}{RT} \right] , ic = -i^{\circ} \exp \left[-\frac{\beta nf\eta}{RT} \right] \dots \dots (6)$$

$$i = i^{\circ} \exp \left(\frac{\eta}{\beta\alpha} \right) - i^{\circ} \exp \left(\frac{\eta}{\beta c} \right) \dots (7)$$

مجال الأنودي لمنحنى تافل حيث:

$$i = ia = i^{\circ} \exp \left(\frac{\eta}{\beta\alpha} \right) \dots (8)$$

ندخل اللوغاريتم

$$\eta = -\beta\alpha \ln i^{\circ} + \beta\alpha \ln i \dots (9)$$

بإدخال اللوغاريتم العشري و بتعريف ثوابت تافل و معادلة تافل

$$\eta = a\alpha + b\alpha \log i \dots (10)$$

$$a\alpha = -2.303\beta\alpha \log i^{\circ} \dots (11)$$

$$b\alpha = 2.303\beta\alpha \dots (12)$$

مجال كاثودي لمنحنى تافل حيث $\frac{\eta}{\beta c} < -1$

$$i = ic = -i^{\circ} \exp \left(-\frac{\eta}{\beta c} \right) \dots (13)$$

ندخل اللوغاريتم

$$\eta = \beta c \ln i^{\circ} - \beta c \ln |i| \dots (14)$$

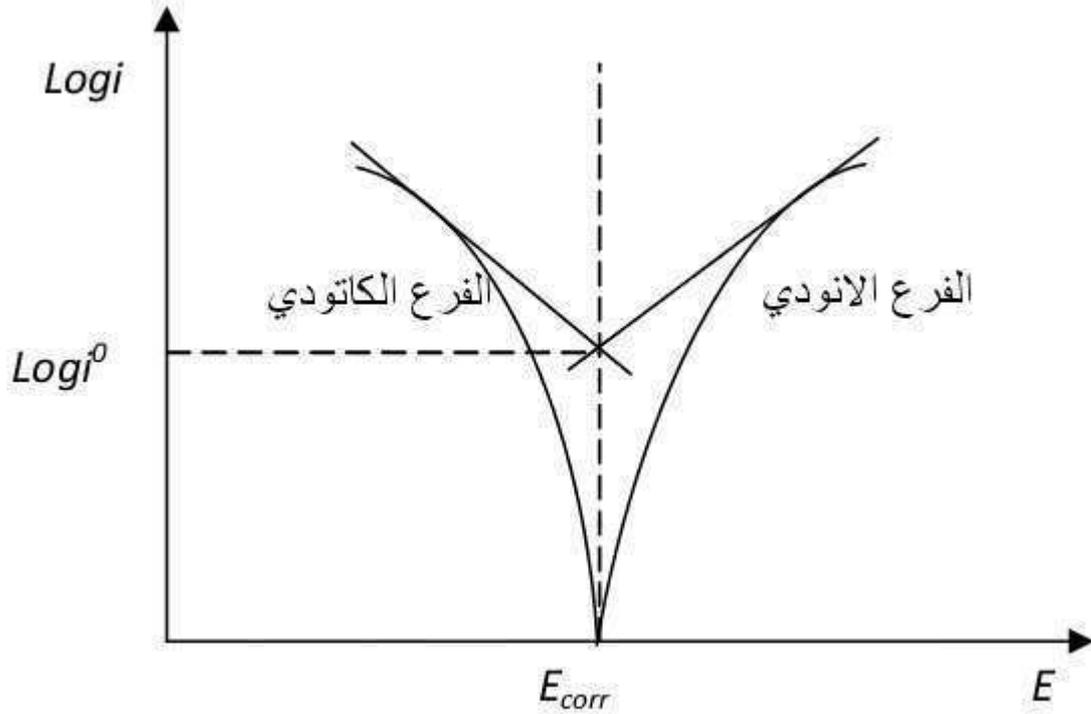
بإدخال لوغاريتم العشري نتحصل على ثوابت تافل ومعادلته:

$$\eta = a c + b c \log |i| \dots (15)$$

$$a c = 2.203\beta c \log i^{\circ} \dots (16)$$

$$b c = -2.203\beta c \dots (17)$$

تقاطع استقامة الفرعين الأنودي و الكاثودي لمعادلتى تافل يعطى $\log i$ الموافقة لكمون التآكل E_{corr} والتي تستعمل لحساب سرعة التآكل كما هو مبين في المنحنى (09).



الشكل (09): يوضح منحنى تافل

II - 2-2-1- مطيافية الممانعة الإلكترونية كيميائية:

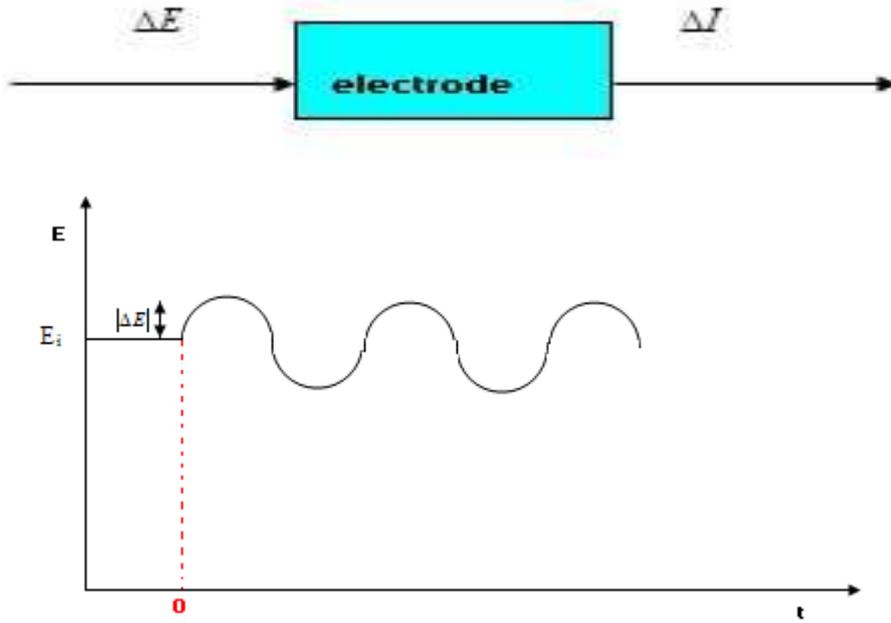
- وهي واحدة من أهم الطرق الإلكترونية الأكثر استعمال في دراسة التآكل، تتمثل في قياس المسرى لتغير الجيبي في كمونه وذلك بالتغيير في قيمة التواتر \mathcal{F} الموضح في الشكل (10) الذي يعطى بالعلاقة [9]:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi f t \dots (18)$$

$|\Delta E|$: سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10mv.

هذا الكمون تحدثه على كمون المسرى الابتدائي E_i سواء كان مصعد أو مهبط في خلية التحليل الكهربائي، استجابة المسرى للتغيير في كمون تكون على شكل تغير جيبي في التيار عبارته:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi f t - \varphi) \dots (19)$$



الشكل (10): يوضح منحنى الإثارة الجيبية لكمون المسرى

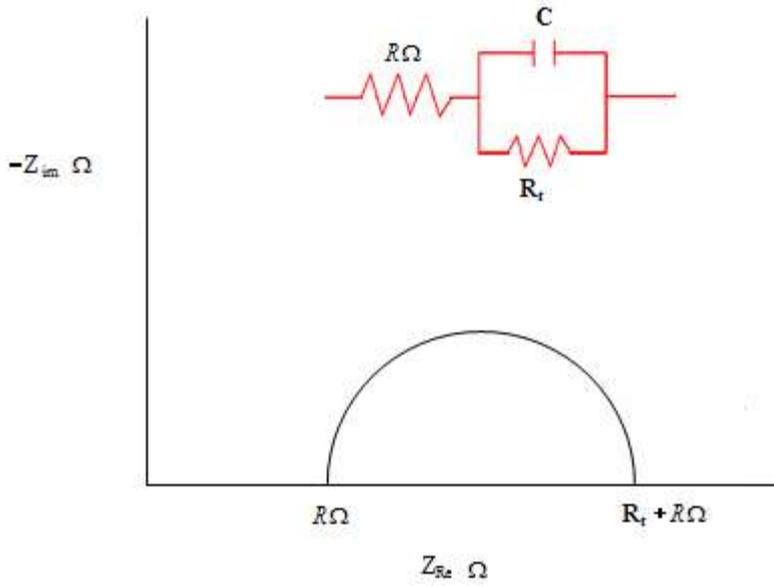
نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة الممانعة Z تعطى بالعلاقة التالية:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \dots \dots (20)$$

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

$$Z = Z_{re} - Z_{im} \dots (21)$$

مجموع قيم الممانعة المحصل عليها نرسم في المعلم المركب وندعو المنحنى الناتج بمنحنى نكويسن Diagramme de Nyquist الموضح في الشكل (11).



الشكل (11): يوضح منحى نكويس

حيث:

Z : المقاومة.

Z' , Z'' : إحداثيات الاستقطاب في الاتجاهين الأفقي و العمودي.

$$Z' = Z \cos \phi \quad Z'' = Z \sin \phi$$

$R\omega$ المقاومة الاومية.

R_{ct} مقاومة انتقال الشحنة.

C_{dl} سعة الطبقة المزدوجة.

مصطلحات لفهم الممانعة الإلكترونية:

مقاومة الانتقال R_t :

- أثناء تفاعلات الأكسدة و الإرجاع التي تحدث عند سطح التماس مسرى/إلكتروليت يحدث انتقال للشحنات (الالكترونات) من و إلى المسرى وهو انتقال مصحوب بنوع من الإعاقة و المقاومة ندعوها مقاومة الانتقال. يسببها تكون طبقة خموية، طبقة طلاء، طبقة المثبط... الخ. [10]

المقاومة الأومية $R\Omega$:

-هي مقاومة الجزء من الإلكتروليت المحصور بين مسرى العمل و المسرى المرجعي، يتم تقريبها قدر الإمكان بتقريب المسافة بين المسريين السابقين و ذلك باستعمال جسر ملحي.

الطبقة المضاعفة **Cdl**:

-عند سطح التماس مسرى/الكتروليت تتكون طبقة مضاعفة من الشحنات، إحدى الطبقتين موجبة نتيجة تجمع الشوارد الموجبة القادمة من المحلول بالانتشار، والطبقة الثانية مشحونة بشحنة سالبة نتيجة تجمع الإلكترونات المعطاة من طرف سطح المسرى تمثل الطبقة المضاعفة مكثفة مشحونة سعتها Cdl بلبوسيتها الموجب والسالب، سمكها لا يتجاوز $10\mu m$.

الدارة الإلكتروكيميائية المكافئة **Circuit électrochimique équivalent**:

-لكي نفهم بصورة أفضل السلوك الكهربائي داخل الخلية الإلكتروكيميائية فإننا نلجأ إلى رسم دارات كهربائية تكافئ تلك الموجودة بداخلها والمكونة من أجزائها المختلفة (طبقة مضاعفة، مقاومة انتقال الشحنات، مقاومة الإلكتروليتات...)
مبدأ العمل:

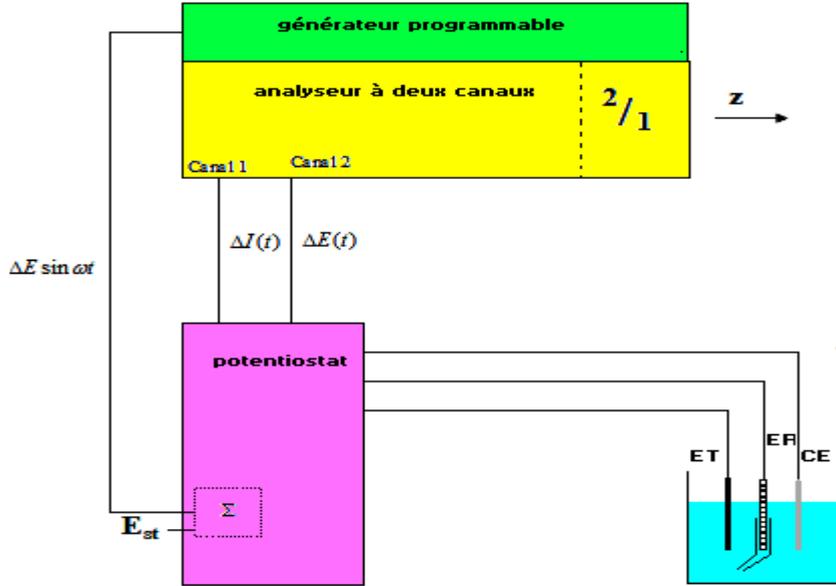
-نحدث اضطرابا جيبيا إضافيا ΔE عبارته من الشكل $\Delta E = |\Delta E| \sin \alpha x$ ذو سعة ضعيفة على كمون المسرى الابتدائي E_i $[\Delta E] \approx 10 mV$.

-استجابة المسرى تكون عبارة عن اضطراب جيبي إضافي في التيار عبارته من الشكل
 $\Delta I = |\Delta I| \sin(\alpha x - \phi)$ نرسل القيمتان الجيبيتان ΔE و ΔI إلى مجال الاشارات (TFA) عبر القناتين 1 و 2 على الترتيب، حيث يقوم هذا الأخير بحساب الممانعة Z و ذلك بقسمة القيمة 2/1 ثم تحويل قيمة الممانعة الناتجة إلى عدد مركب بشقيه الحقيقي و التخيلي.
-مجموع قيم الممانعات المقاسة ترسل إلى الحاسوب ليقوم برسم منحنى الممانعات و الذي يطلق على منحنى نكويست [9].

عملية المسح في التواتر (بواسطة مولد الإشارة) تتراوح ما بين $10^{-5} HZ - 10^5 HZ$.

مردود التثبيط

$$R\% = \frac{Rt - Rt^\circ}{Rt} \times 100 \dots (22)$$



الشكل (12): تركيب قياس الممانعة

II-3- المسح بالمجهر الإلكتروني SEM:

-وهو تقنية مجهرية إلكترونية تعتمد على مبدأ تفاعلات المادة الإلكترونية، وهي قادرة على إنتاج صورة عالية الدقة لسطح العينة، يتكون مبدأ SEM من شعاع إلكتروني يمسح سطح العينة المراد تحليلها استجابة لذلك، يعيد إصدار جزيئات معينة يتم تحليلها بواسطة أجهزة كشف مختلفة ، مما يجعل من الممكن إعادة بناء صورة افتراضية للكائن الذي تمت ملاحظته بواسطة SEM وإنتاجها في صورة ثلاثية الأبعاد. [10]

مجهر القوة الذرية (AFM): هي أداة قوية تستخدم لدراسة مورفولوجيا السطح باستخدام صور ثلاثية الأبعاد لعرض عمق واختراق المحاليل المسببة للتآكل داخل الفولاذ.

المجهر الإلكتروني لمسح الانبعاث الميداني (FE-SEM): هو تقنية متقدمة تستخدم لالتقاط صورة البنية المجهرية للمواد. عادةً ما يتم إجراء FE-SEM في فراغ كبير لأن جزيئات الغاز تميل إلى تشويش شعاع الإلكترون والإلكترونات الثانوية المنبعثة المستخدمة في التصوير. [11]

EDX: هي تقنية أشعة سينية تستخدم لتحديد التركيب الأولي للمواد. هذه الأنظمة عبارة عن ملحقات لأدوات الفحص المجهر الإلكتروني حيث تحدد قدرة التصوير بالمجهر العينية ذات الأهمية. [11]

مبدأ العمل SEM:

-بعد صقل العينات و غمرها في محلول التآكل بدون و مع المثبطات لمدة زمنية محددة، غسلها بالماء المقطر، الأسيتون و تجفيفها يتم تحليل الشكل السطحي لهذه العينات بواسطة FESEM و اكتشاف التضاريس السطحية بواسطة AFM لمعرفة تعديل السطح الذي حدث بسبب تكوين طبقة واقية. [10]

II -4- حسابات الكم الكيميائية باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية DFT:

حسابات كيمياء الكم (الكيمياء الحاسوبية أو الكيمياء النظرية) لها تطبيقات محتملة لتصميم وتطوير المثبطات العضوية في مجال التآكل [12-13]. إن استخدام طرق الحساب هذه مهم جدًا في دراسة الارتباط بين التركيب الجزيئي وتأثير تنشيط التآكل [14]. في الآونة الأخيرة ، تم تنفيذ نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) من أجل تحديد آلية الامتزاز من خلال العلاقة بين التركيب الجزيئي للمثبط والمعدن والوسط العدواني [15]. استخدام برنامج Gaussian-09 [16].

المراجع بالعربية:

- [01] ب.امينة."الدراسة الفيتو كيميائية و تقدير الفعالية التثبيطية لمستخلص نبات السدر Zizyphus lotus" مذكرة ماستر أكاديمي -ورقلة 2011.
- [02] د. عيسى مسعود يغني "اساسيات هندسة التآكل". دار الكتب الوطنية بغازي-ليبيا 2006.
- [05].بكوشة عز الدين مذكرة ماجستير"دراسة الفعالية التثبيطية لبعض المركبات العضوية و الكبريتية و الازوتية "ورقلة 2008.
- [08] ك.سمية "دراسة الفعالية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي «مذكرة ماجستير-ورقلة 2012.
- [09] د.دغوش مسعودة "تحضير و تحديد الخصائص الفيز و كيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيون واملحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن «أطروحة دكتورا-ورقلة 2014.

المراجع باللاتينية:

- [03]X. Li, S. Deng, H. Fu, Corros. Sci. 53 (2011) 302–309.
- [04]A.EL AATIAOUI , M.KOUDAD ,T.CHELFI , S.ERKAc , M.AZZOUZI , A.AOUNITI , Kaya SAVAS , M.KADDOURI , N.BENCHAT , A.OUSSAID , journale of molucalar structure-vol(1226)-2021.
- [06]S. Gastard, These de Doctorat. INSA, Lyon, France (2002).
- [07]W. Neil, C. Gauard, Corros. Sci. 36, 837 (1994).
- [10] D.j.SEKLI,Etude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier en milieu acide. Université Ferhat ABBAS, Sétif 1 (2018).
- [11] P.samui, D.kim, N.Rlyer, S.chaudhary, New Materials in Civil Engineering.493-527 (2020).
- [12] K.F. Khaled, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 1811–1818.
- [13] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira,B.Mernari, B.Hammouti, Corros. Sci. 80 (2014) 442–452.
- [14] Gaussian 09, Revision B.03, M.J. Frisch et all, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2009.
- [15] P. Geerlings, F.D. Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. 103 (2003) 1793-1873.
- [16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785–789.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة (حالة

دراسة سابقة)

مدخل:

يعرض في هذا الفصل دراسة سابقة قام بها M.A.Bedai وزملائه سنة 2020 تحت عنوان: مركبات قواعد شيف القائمة على البنزين واستخدمها كمثبطات لتآكل الكربون الصلب في وسط مائي 1M من حمض الهيدروكلوريك بالطرق الكيميائية، الكهروكيميائية والحسابية.

1-المواد وطرق العمل:

1-1-المواد:

صفائح الفولاذ الكربوني الصلب المستخدمة في هذه الدراسة تمتلك التركيب (نسبة كتلية %) الموضح في الجدول رقم (01):

الجدول (01):يوضح التركيبة الكيميائية للفولاذ الكربوني الصلب المستعمل

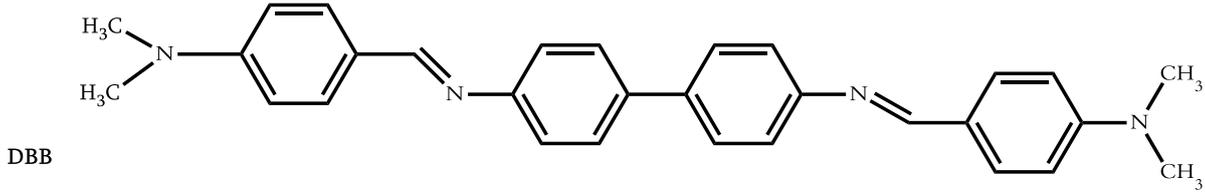
المعدن	C	Si	P	Mn	Fe
النسبة %	0.200	0.003	0.024	0.350	الباقي

1-2-المثبط:

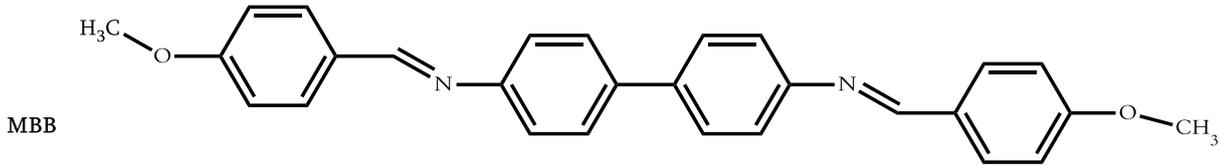
تم تصنيع ثلاث قواعد شيف أساسها البنزين في المختبر وفقاً للإجراء الذي اقترحه Zeyad A. Salehet al. يتم عرض الصيغة الهيكلية لقواعد شيف المحضرة في الشكل: (01). [1]

1-3-المحاليل:

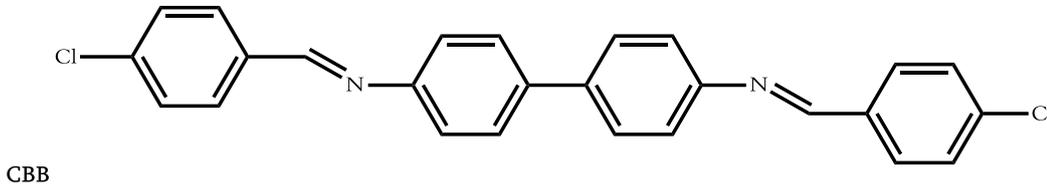
تم تحضير محلول $HCl(1M)$ بتخفيف $HCl(37\%)$ باستعمال الماء المقطر. يتراوح تركيز مركبات قواعد شيف المستخدمة من 0.5×10^{-4} إلى $5 \times 10^{-4} mol/l$ تم تحضير جميع المحاليل باستخدام الماء المقطر (ثنائي التقطير).



Bis(4(dimethylamino)benzylidene) biphenyl-4,4'-diamine



Bis(4-(methoxy)benzylidene) biphenyl-4,4'-diamine



Bis(4-chlorobenzylidene) biphenyl-4,4'-diamine

الشكل (01): يوضح قواعد شيف المحضرة من مشتقات البنزيدين

4-1- الطرق المستعملة في الدراسة:

4-1-1- طريقة فقدان الوزن:

تم إجراء تقديرات فقدان الوزن في درجات حرارة مختلفة تمتد من 303 إلى 333K. حيث تم كشط الكربون الصلب باستخدام درجات مختلفة من أوراق الكشط وغسلها بالماء المقطر والأسيتون ثم تجفيفها وغمرها في 100ml من محاليل الاختبار لمدة 24h. حساب تغطية السطح (θ) وكفاءة التثبيت (η_w %) تم باستعمال المعادلات التالية (1) و (2):

$$\theta = \frac{W^\circ - W_{inh}}{W^\circ} \dots (01)$$

$$\eta_w \% = \frac{W^\circ - W_{inh}}{W^\circ} \times 100 \dots (02)$$

حيث: W° و inh هي قيم فقدان الوزن في غياب وجود المثبط على التوالي، تم حساب معدل التآكل

باستخدام المعادلة (3) [2]: $C_R (mgcm^{-2}h^{-1})$

$$C_R = \frac{W}{S * t * d} \dots (03)$$

حيث: W هي خسارة الوزن (mg)، S هي المساحة السطحية للعينات (cm^2)، t هي وقت التعرض (h).

1-4-2- الطرق الكهروكيميائية:

خلية كهروكيميائية بها ثلاثة أقطاب كهربائية حيث CS بمساحة سطح $1cm^2$ يمثل قطب التشغيل، وقطب كالوميل مشبع (ECS) هو القطب المرجعي وسلك بلاتينيوم يستخدم كقطب مساعد الهدف منه غلق الدارة. تم القياس باستعمال تقنيات الممانعة الكهروكيميائية، منحنيات الاستقطاب بالتتابع في هذه الدراسة. بعد غمر القطب الكهربائي لمدة ساعة واحدة في الاختبار، تم تسجيل التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية (EIS) عند جهد الدائرة المفتوحة (OCV) معاضطرابصغير في جهد متناوب (10 mv) تم فرضه على الخلية على مجال تردد من $100kHz$ إلى $20mHz$ عند $30^\circ C$. أخيراً من أجل الاستقطاب الأنودي والكاثودي، تم قياس الاستقطاب الديناميكي الفعال بمعدل 0.5mv/s هذه التقنيات تمت باستخدام GamryPCI300 / 4 Potentiostat / Galvanostat / Zraanalyzer تم تحليل البيانات باستخدام محلل Echem 5.5.

1-4-3- فحص السطح بتقنيات AFM, SEM, EDX:

تم فحص سطح صفائح CS بعد غمرها لمدة 24h في الوسط المسبب للتآكل بدون مثبت، ثم باستعمال أعلى تركيز لمركبات DBB, MBB et CBB. تم المسح باستخدام المجهر الإلكتروني (SEM, JOEL, SEMEDX et JSM-T20, Japan) أما تحليل AFM تم باستخدام جهاز Pico SPM2100 AFM.

1-4-4- حسابات الكم الكيميائية:

في هذه الدراسة أعتمد طريقة DFT في جميع الحسابات باستخدام برنامج Dmol3 لعملية التحسين. تم استخدام GGA الوظيفية وفقاً لـ PerdewBurke Ernzerhof (PBE), مجموعة الأساس DNP. معبأة في وحدة Dmol3 من برنامج Materials Studio (MS). [05-03]

II - النتائج والمناقشة:

II - 1 - الدراسة الكهروكيميائية:

II - 1 - 1 - قياسات الممانعة الكهروكيميائية:

تم استخدام التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية لتقييم خصائص التآكل الكهروكيميائي وسلوك امتصاص الماء للعينات التي تم فحصها. تتراوح بيانات مقاومة الفولاذ الكربوني الصلب بعد وقت غمر قدره ساعة واحدة في محلول IM من حمض الهيدروكلوريك في غياب وجود تركيزات مختلفة من مشتقات البنزيدين (DBB, MBB et CBB) التي تم فحصها بتركيز تتراوح من 5×10^{-5} إلى $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ في درجة حرارة الغرفة والنتائج موضحة على شكل منحنيات Nyquist في الشكل 2.

يمكن ملاحظة أن استجابة الممانعة على شكل نصف دائرة واحدة، وهذا يتوافق مع ثابت الوقت. [6] إن إضافة مشتقات البنزيدين لا يغير شكل منحنى الممانعة لكن قطر نصف الدائرة يزيد في وجود مشتقات البنزيدين عنه في غيابه. يزداد القطر أيضًا مع زيادة تركيزات مشتقات البنزيدين وبترتيب CBB < DBB < MBB. يمكن الإشارة إلى زيادة فعالية هذه المركبات لتثبيط التآكل وجود حلقة سعوية واحدة يعزز من عملية فراداي التي تضمن مقاومة نقل الشحن الأيونية بالتوازي مع العنصر السعوي للطبقة المضاعفة. نذكر هنا أن نقل الشحنة يتم عند سطح التلامس بين القطب والمحلول، وأن طريقة النقل هي التي تنظم استجابة التآكل ووجود المثبط لا يغير آلية انحلال الفولاذ. الطبيعة غير المتجانسة لأنصاف الدوائر تعتبر سمة من سمات الأقطاب الصلبة؛ النتائج المحصل عليها مدرجة في الجدول 02 وتظهر أن قيم R_s صغيرة جدًا مقارنة بقيم R_{ct} (التي تُعرف على أنها مقياس لنقل الإلكترون عبر السطح).

[02,07,08]

أطياف الممانعة التي تم الحصول عليها عند جميع تركيزات للمركبات DBB et MBB ، CBB المترجمة والمشروحة بواسطة الدائرة الكهربائية المكافئة الواردة في الشكل (02). تتكون الدائرة المكافئة من سعة طبقة مزدوجة (Cdl) بالتوازي مع مقاومة نقل الشحنة (R_{ct})، والتي تم استخدامها نموذجًا سابقًا لواجهة الحديد/الحمض وقد وصفت الدراسات السابقة إمكانات الدائرة المماثلة لتثبيط التآكل الحمضي للفولاذ الصلب. يتضح من الشكل (02) والجدول 2 أن وجود DBB , CBB et MBB مع محلول الهيدروكلوريك يرفع قيم R_p و R_{ct} ويخفض قيم Y_0 التي تمثل حجم عنصر الطور الثابت (CPE) وسعة الطبقة المزدوجة (Cdl). يُنظر إلى هذا التأثير على أنه يتناسب طرديًا مع تركيز المثبط، مما يدل على أن

تكوين طبقة واقية على سطح القطب الكهربائي وإنشاء حاجز لنقل الكتلة والشحنة يمنع بشكل فعال ظاهرة التآكل. تنخفض CPE عند زيادة تركيز DBB et MBB ، CBB ، والذي من المتوقع أن يغطي السطح المشحون مما يقلل من التأثيرات السعوية. لقد لوحظ أن أنصاف الدوائر عالية التردد ترتبط عادةً بخفض السعات الكهربائية ذات الطبقة مزدوجة ويمكن اعتبار أقطارها بمثابة مقاومة لنقل الشحنة. يتم تقديم مقاومة عنصر السعة مزدوجة الطبقة بواسطة عنصر طور ثابت (CPE) بدلاً من السعة النقية على النحو التالي: [07,08,09]

$$Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)n]^{-1} \dots (04)$$

حيث:

Y_0 : هو حجم الطور الثابت CPE

n : تشير إلى مقدار إزاحة الطور الثابت CPE،

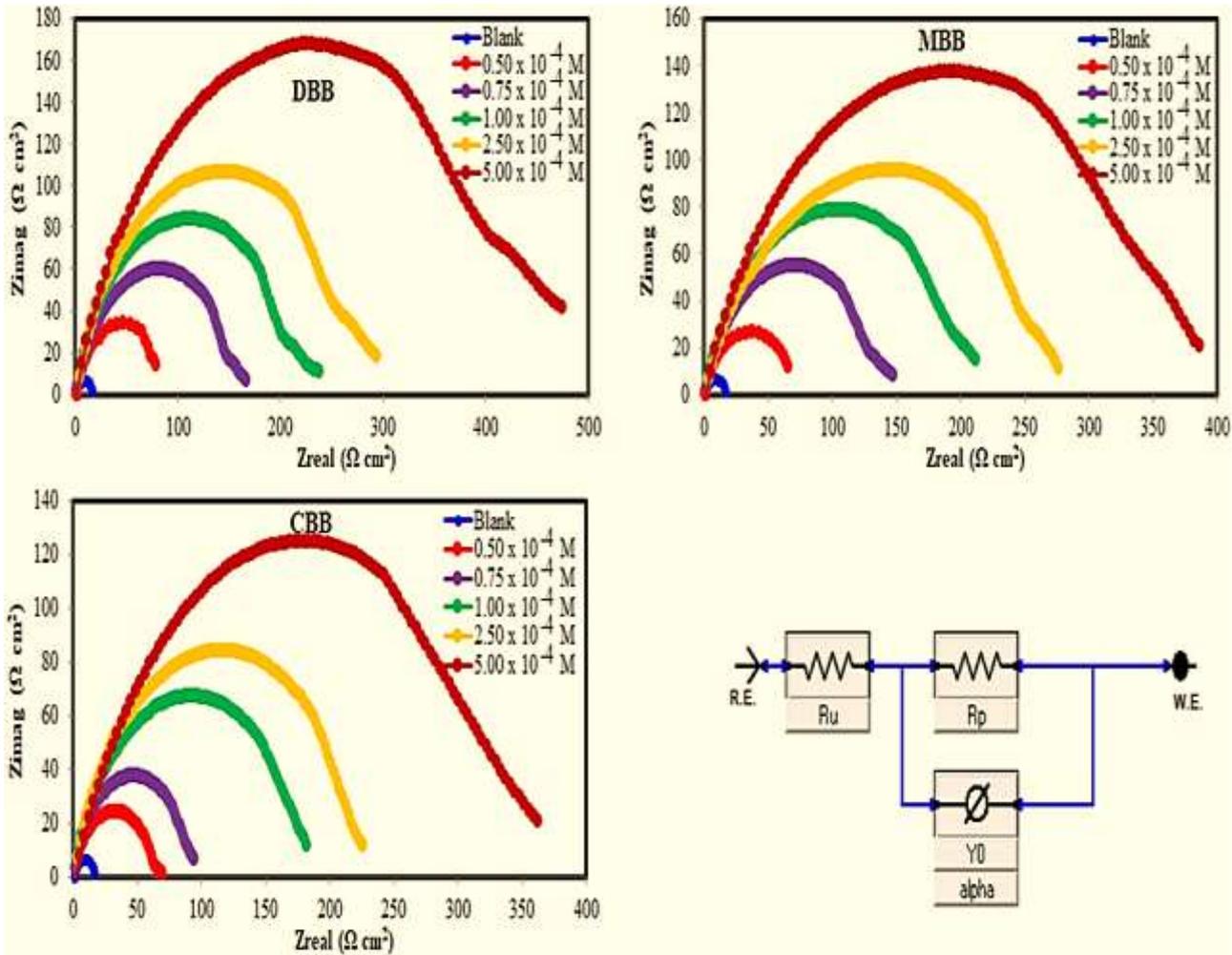
ω : هو التردد الزاوي ($\omega = 2\pi f$)، حيث f هو تردد التيار المتناوب،

j : هي الوحدة التخيلية.

تم حساب كفاءات التنشيط (η_{EIS} %) باستخدام العلاقة التالية من معلومات الممانعة:

$$\eta_{EIS} = \frac{(R_{CT} - R'_{CT})}{R_{CT}} \times 100 \dots (05)$$

حيث تمثل R_{CT} و R'_{CT} مقاومة نقل الشحنة في وجود وغياب المثبط على التوالي.



الشكل (02): منحنيات Nyquist للكربون الصلب عند $30^\circ C$ ونموذج الدائرة المكافئ المستخدم لملائمة بيانات EIS.

الجدول 02: قيم EIS لتآكل الفولاذ للمركبات المدروسة عند 30°C

Inhibitor name	Conc (M).	R _s (R _u) (Ω cm ²)	R _{ct} (R _p) (Ω cm ²)	Y _o (μΩ-1 sn cm-2)	n	C _{dl} (μF cm ⁻²)	chi squared	S	Ao (°)	θ	η _z %
Blank	0.00 × 10 ⁻⁴	1.448	15.38	393.70	0.8849	202.620	2.07 × 10 ⁻²	-0.398	-48.02	-	-
	0.50 × 10 ⁻⁴	1.876	84.6	187.10	0.833	81.497	10 ⁻²	-0.554	-58.38	0.818	81.83
	1.00 × 10 ⁻⁴	1.566	4	243.80	0.7857	102.071	1.08 × 10 ⁻²	-0.608	-61.20	0.909	90.87
	0.75 × 10 ⁻⁴	1.998	168.5	149.10	0.8491	80.760	10 ⁻²	-0.645	-65.62	0.928	92.78
DBB	1.00 × 10 ⁻⁴	2.114	212.9	168.50	0.8121	83.684	1.70 × 10 ⁻²	-0.692	-64.23	0.947	94.66
	1.00 × 10 ⁻⁴	1.766	288.2	107.40	0.8234	55.454	10 ⁻²	-0.694	-66.19	0.964	96.40
	2.50 × 10 ⁻⁴	1.64	427.1	222.70	0.8849	102.338	1.20 × 10 ⁻²	-0.550	-59.00	0.774	77.37
	1.00 × 10 ⁻⁴	1.699	67.9	385.50	0.8435	185.154	10 ⁻²	-0.585	-60.40	0.900	89.99
	5.00 × 10 ⁻⁴	1.102	6	181.50	0.794	94.792	1.00 × 10 ⁻²	-0.684	-64.94	0.922	92.18
	1.00 × 10 ⁻⁴	1.466	153.6	148.90	0.8369	58.300	10 ⁻²	-0.631	-61.33	0.943	94.25
	0.50 × 10 ⁻⁴	1.445	196.6	163.90	0.7746	77.910	1.30 × 10 ⁻²	-0.670	-63.83	0.959	95.92
	1.00 × 10 ⁻⁴	1.558	267.7	291.70	0.8506	143.912	10 ⁻²	-0.547	-59.20	0.749	74.95
	0.75 × 10 ⁻⁴	1.398	376.9	347.00	0.8576	196.033	1.33 × 10 ⁻²	-0.595	-62.64	0.834	83.37
	1.00 × 10 ⁻⁴	1.398	61.39	141.10	0.8577	75.674	10 ⁻²	-0.676	-66.79	0.834	83.37
MBB	1.00 × 10 ⁻⁴	1.218	92.4	117.10	0.8577	75.674	10 ⁻²	-0.676	-66.79	0.907	90.72
	1.00 × 10 ⁻⁴	1.663	9	192.80	0.8398	58.050	1.39 × 10 ⁻²	-0.658	-65.01	0.929	92.87
	2.50 × 10 ⁻⁴	1.74	165.8		0.7512	80.570	10 ⁻²	-0.630	-59.23	0.929	92.87
	5.00 × 10 ⁻⁴		215.7				3.21 × 10 ⁻²			0.959	95.87
	1.00 × 10 ⁻⁴		372.2				1.76 × 10 ⁻²				
	0.50 × 10 ⁻⁴						1.77 × 10 ⁻²				
CBB	1.00 × 10 ⁻⁴						1.55 × 10 ⁻²				
	2.50 × 10 ⁻⁴						2.28 × 10 ⁻²				
	5.00 × 10 ⁻⁴						2.56 × 10 ⁻²				
	1.00 × 10 ⁻⁴						1.88 × 10 ⁻²				
	1.00 × 10 ⁻⁴						1.15 × 10 ⁻²				

II-1-2- قياسات الاستقطاب الديناميكي الفعال:

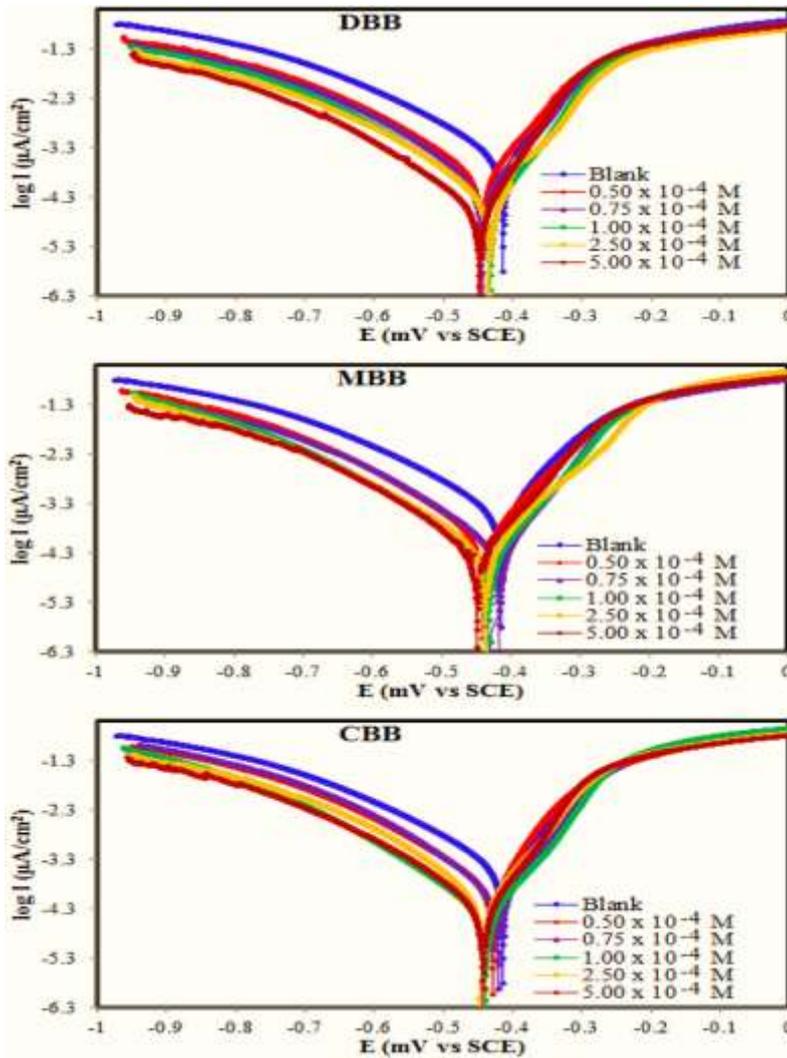
منحنيات الاستقطاب بالنسبة لإلكترود الكربون الصلب في محلول IM (HCl) في غياب ووجود تركيزات مختلفة من (DBB, MBB et CBB) موضحة في الشكل (03).

- يتضح أن جميع منحنيات الاستقطاب الأنودية متوازية، مما يشير إلى أن المثبطات لا تؤثر على آلية التفاعلات الأنودية.
- يمكن ملاحظة أيضا من الشكل (03) أن المنحنيات الأنودية تتزاح نحو الجهد الأكثر سلبية في جميع تركيزات المثبط.
- عادةً عندما يكون التغيير في الجهد أكبر من 85mV، يمكن تصنيف المثبطات على أنها مثبطات من النوع الكاثودي أو الأنودي، لذلك تتصرف (DBB, MBB et CBB) كمثبطات تأكل من النوع المختلط لأن الإزاحة الحادثة أقل من 85mV. [10].
- يتم حساب المقادير الكهروكيميائية من منحنيات Tafel والنتائج مدونة في الجدول (03). تتغير قيمة β_c مع زيادة تركيز المثبط، مما يشير إلى تأثير المثبط على حركية انطلاق الهيدروجين.
- يمكن أن نرجع الانزياح في ميل منحنى Tafel الأنودي β_a إلى أيون الكلوريد أو إلى جزيئات المثبط الممتزة على سطح المعدن.
- يتم حساب مردود التثبيط من العلاقة رقم: 07 [11]

$$\eta_{pol} = \theta \times 100 = \left(\frac{i_{cor}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \dots (07)$$

- ✓ بما أن i_{corr} و i_{cor}° هي كثافات تيار التآكل في وجود وعدم وجود المثبطات. يمكن ملاحظة المعطيات الواردة في الجدول (03) ما يلي:
- ✓ بالنسبة لـ (DBB, MBB et CBB) في الوسط الحمضي HCl بزيادة تركيز المثبط ينخفض معدل التآكل.
- ✓ الأكثر من ذلك، تتسبب المثبطات في حدوث تغيير طفيف في منحنيات Tafel الأنودية والكاثودية، مما يشير إلى أن المثبطات تمتز على سطح الفولاذ أولاً وتمنع بذلك التفاعل بمجرد حظر مواقع الاستجابة لسطح الفولاذ الكربوني دون التأثير على آلية تفاعل الأنودي والكاثودي. [12]
- ✓ التفاعل الكاثودي هو عملية إزالة الاستقطاب للهيدروجين ويتحكم في تآكل الفولاذ الكربوني عن طريقه.

- ✓ مركبات مشتقات البنزيدين تشكل غشاءً على السطح، مما يقلل من معدل انتشار الهيدروجين ويعمل على إيقاف التفاعل الكاثودي وهذا ما يفسر التأثير الجيد للتثبيط.
- ✓ ومع ذلك، يتضح جليا من البيانات المدرجة في الجدول (04) بالنسبة للوسط المدروس، تتخضع كثافة التيار بشكل كبير مع وجود المثبطات، مما يشير إلى أن المركبات تمتاز على السطح، وبالتالي تعمل على إيقاف التفاعل الكاثودي (إرجاع الهيدروجين) والتفاعل الانودي (انحلال المعدن).
- ✓ بلغت كفاءة التثبيط بالنسبة للمركبات (DBB, MBB et CBB) قيم قصوى 91.5, 89.5 et 89% على التوالي عند التركيز $5 \times 10^{-4} M$ في محلول من حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1M.



الشكل (03): منحنيات الاستقطاب الديناميكي الفعال

الجدول (03): المقادير الكهروكيميائية لتآكل الفولاذ في محلول (HCl) من قياسات الاستقطاب عند 30°C

Inhibitor name	Conc (M).	E _{corr vs.SCE} (mV)	I _{corr} (μA cm ⁻²)	β _a (mV dec ⁻¹)	β _c (mV dec ⁻¹)	K (mpy)	Θ	η _p %
Blank	0.00 × 10 ⁻⁴	-418.01	435.67	81.90	147.00	180.97	-	-
DBB	0.50 × 10 ⁻⁴	-439.79	120.45	83.10	123.90	50.03	0.724	72.35
	0.75 × 10 ⁻⁴	-416.50	86.16	67.30	125.40	35.79	0.802	80.22
	1.00 × 10 ⁻⁴	-433.50	59.86	65.20	121.30	24.87	0.863	86.26
	2.50 × 10 ⁻⁴	-424.22	43.53	59.10	117.30	18.08	0.900	90.01
	5.00 × 10 ⁻⁴	-449.30	37.22	59.00	121.50	15.46	0.915	91.46
MBB	0.50 × 10 ⁻⁴	-441.61	138.72	78.80	128.20	57.62	0.682	68.16
	0.75 × 10 ⁻⁴	-443.23	99.10	69.90	118.70	41.16	0.773	77.25
	1.00 × 10 ⁻⁴	-435.50	72.61	83.10	133.70	30.16	0.833	83.33
	2.50 × 10 ⁻⁴	-441.63	64.20	67.20	127.50	26.67	0.853	85.26
	5.00 × 10 ⁻⁴	-430.04	45.88	66.50	119.50	19.06	0.895	89.47
CBB	0.50 × 10 ⁻⁴	-428.08	169.52	58.60	132.10	70.42	0.611	61.09
	0.75 × 10 ⁻⁴	-418.69	134.23	65.80	123.60	55.76	0.692	69.19
	1.00 × 10 ⁻⁴	-438.82	117.61	70.40	129.70	48.85	0.730	73.01
	2.50 × 10 ⁻⁴	-444.85	84.86	65.90	132.80	35.25	0.805	80.52
	5.00 × 10 ⁻⁴	-436.42	48.05	65.10	118.50	19.96	0.890	88.97

II-2- قياسات فقدان الوزن:

II-2-1- تأثير التركيز:

معدل التآكل، قيم تغطية السطح وكفاءة التثبيط في وجود تراكيز مختلفة من مشتقات البينزدين في محلول مائي لحمض الهيدروكلوريك 1M في درجات حرارة من (303, 313, 323 et 333 K) موضحة في الجدول رقم (04).

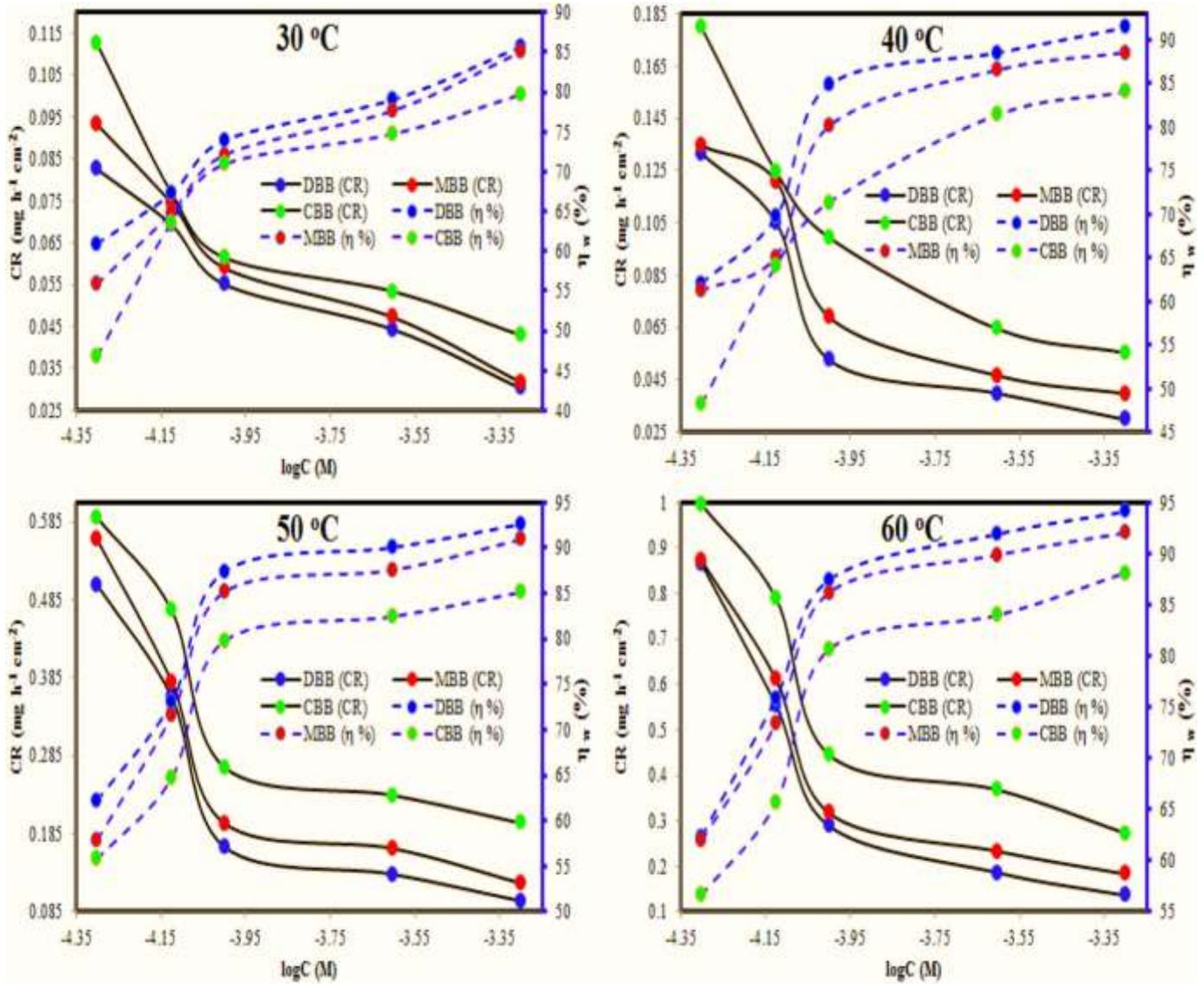
من خلال الشكل (04) يتضح ومن خلال المعطيات في الجدول (04) أن فقدان الكتلة يتناقص مع زيادة تراكيز المثبطات الثلاثة وتنخفض قيم معدل سرعة التآكل، بالتالي تزداد كفاءة التثبيط في جميع درجات الحرارة لوحظ الترتيب التالي لكفاءة التثبيط لثلاثة قواعد شيف للفولاذ الصلب في محلول حمض الهيدروكلوريك لطريقة فقدان الوزن والطرق الكهروكيميائية كما يلي: $CBB < MBB < DBB$

يمكن أن نرجع تثبيط تآكل الفولاذ الصلب إلى امتزاز المثبط على سطح التلامس الكربون الصلب/المحلول (الوسط الأكال)، يمكن أن نرجع هذه النتيجة إلى أن المثبطات التي تمت دراستها تحتوي على حلقات بنزين، نرات نيتروجين، أكسجين وروابط مضاعفة مترافقة بالإضافة إلى مجموعات أروميتين غير مشبعة [13].

كل هذه المعايير تعطي المركبات قدرة امتزاز عالية على سطح الفولاذ الكربوني الصلب، وبالتالي زيادة كفاءة التثبيط من خلال تقليل التفاعل بين السطح المعدني والأيونات المسببة للتآكل (Cl^-) مما يقلل بشكل كبير من تفاعل التآكل.

يمكن أيضًا ملاحظة من الجداول أن الزيادة في درجة الحرارة تؤثر على معدل التآكل وكفاءة التثبيط. هذا تأثير درجة الحرارة

كما يتضح من الجداول أن زيادة درجة الحرارة تؤثر على معدل التآكل وكفاءة التثبيط ويوضح تأثيرها هذا نوع الامتزاز، لذلك يجب دراسة تأثير درجة حرارة على نوع الامتزاز ومعايير الديناميكية الحرارية. [13]



الشكل 04: العلاقة بين معدل التآكل (CR) وكفاءة التثبيط (η_w) مع تركيز المثبطات عند درجات حرارة

مختلفة لقواعد شيف

الجدول (04): معدل التآكل، التغطية السطحية وكفاءة تثبيط للكربون الصلب في 1M من حمض الهيدروكلوريك لمشتقات البنزين المدروسة عند درجات حرارة مختلفة.

Inhibitor	Inhibitor conc. (M)	30 °C			40°C			50°C			60°C		
		CR ($mgcm^{-2}h^{-1}$)	θ	$\eta_{\omega}\%$	CR ($mgcm^{-2}h^{-1}$)	θ	$\eta_{\omega}\%$	CR ($mgcm^{-2}h^{-1}$)	θ	$\eta_{\omega}\%$	CR ($mgcm^{-2}h^{-1}$)	θ	$\eta_{\omega}\%$
Blank	0.00×10^{-4}	0.2115	–	–	0.3473	–	–	1.3355	–	–	2.2956	–	–
DBB	0.50×10^{-4}	0.0826	0.610	60.97	0.1316	0.621	62.12	0.5043	0.622	62.24	0.8646	0.623	62.34
	0.75×10^{-4}	0.0693	0.672	67.23	0.1053	0.697	69.70	0.3609	0.730	72.98	0.5534	0.759	75.89
	1.00×10^{-4}	0.0551	0.740	73.96	0.0527	0.848	84.83	0.1683	0.874	87.40	0.2887	0.874	87.42
	2.50×10^{-4}	0.0443	0.791	79.07	0.0399	0.885	88.52	0.1331	0.900	90.03	0.1859	0.919	91.90
	5.00×10^{-4}	0.0303	0.857	85.69	0.0299	0.914	91.40	0.0991	0.926	92.58	0.1360	0.941	94.08
MBB	0.50×10^{-4}	0.0933	0.559	55.88	0.1345	0.613	61.28	0.5626	0.579	57.88	0.8718	0.620	62.02
	0.75×10^{-4}	0.0745	0.648	64.80	0.1210	0.652	65.15	0.3803	0.715	71.52	0.6104	0.734	73.41
	1.00×10^{-4}	0.0590	0.721	72.11	0.0691	0.801	80.11	0.1984	0.851	85.14	0.3172	0.862	86.18
	2.50×10^{-4}	0.0472	0.777	77.67	0.0467	0.866	86.55	0.1661	0.876	87.56	0.2329	0.899	89.85
	5.00×10^{-4}	0.0317	0.850	85.02	0.0398	0.886	88.55	0.1219	0.909	90.88	0.1832	0.920	92.02
CBB	0.50×10^{-4}	0.1126	0.468	46.75	0.1797	0.483	48.26	0.5906	0.558	55.78	0.9953	0.566	56.64
	0.75×10^{-4}	0.0769	0.636	63.64	0.1245	0.642	64.15	0.4721	0.646	64.65	0.7883	0.657	65.66
	1.00×10^{-4}	0.0615	0.709	70.93	0.0995	0.714	71.36	0.2704	0.798	79.75	0.4448	0.806	80.62
	2.50×10^{-4}	0.0534	0.747	74.75	0.0645	0.814	81.42	0.2343	0.825	82.45	0.3680	0.840	83.97
	5.00×10^{-4}	0.0430	0.797	79.69	0.0554	0.840	84.04	0.1990	0.851	85.10	0.2731	0.881	88.10

II-2-2-دراسة الامتزاز:

من المعروف عادة أن ايزوتارم الامتزاز يميز نوع الارتباط بين جزيئات المثبط والمواقع النشطة على سطح المعدن.[14]

يوجد عدة أنواع إيزوتارم الامتزاز منها: Langmuir, Floy-Huggins et Freundlich, Temkin, Frumkin, هذه الأنواع من خلالها يتم تحديد مساحة السطح (θ).[15-16]

قياسات فقدان الوزن تستخدم لتقييم درجة تغطية السطح كدالة لتركيز المثبط (C_{inh}) الذي تمت دراسته بيانياً من خلال التغيير في درجات الحرارة لإيجاد أفضل حالة تتفق مع هذه الدراسة.

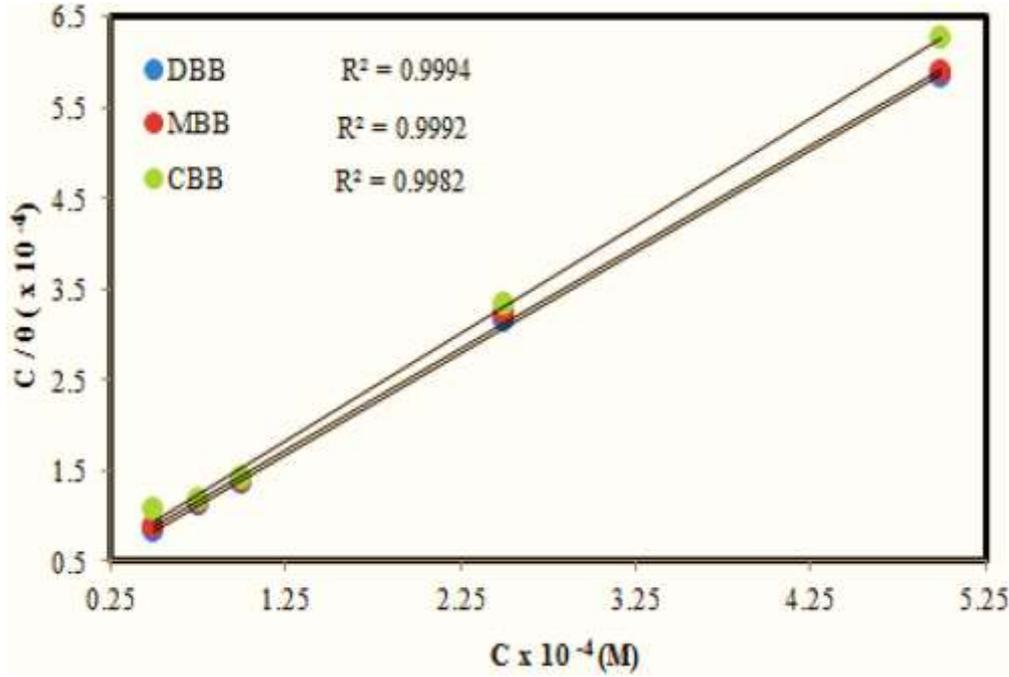
وجد أن ايزوتارم Langmuir أفضل وصف لامتصاص قواعد شيف على الفولاذ الصلب. يمكن تمثيله على النحو التالي في العادلة (08):[17]

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots (08)$$

حيث K_{ads} هو ثابت توازن الامتزاز الذي يرمز إلى العلاقة بين جزيئات الممتزة والسطح المعدني

θ هي درجة تغطية السطح و C_{inh} : هو التركيز المولاري للمثبطات في المحلول

يمثل الشكل 07 العلاقات الخطية بين $\frac{C_{inh}}{\theta}$ مقابل C ، يشير إلى أن امتزاز جزيئات قاعدة شيف الممتزة على الفولاذ الصلب في المحلول المدروس يخضع لإيزوتارم الامتزاز يفترض أن السطح الصلب يحتوي على عدد ثابت من مواقع الامتزاز وأن كل موقع يحتوي على نوع واحد ممتز.[18]



الشكل 05: متساوي الحرارة لانغموير [C / θ] مقابل [C] للمثبطات عند 30°C

- يرتبط K_{ads} الثابت بالطاقة الحرة القياسية (ΔG°_{ads}) بواسطة المعادلة (09):

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp \frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT} \dots (09)$$

حيث: R هو ثابت الغازات المثالية؛ $8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ،

T هي درجة الحرارة بـ K ، تركيز الماء في المحلول قيمته 55.5 معبراً عنه mol/l

تشير القيم العالية لـ K_{ads} والقيم السلبية لـ ΔG°_{ads} الموضحة في الجدول (06) إلى أن جزيئات المثبط يتم امتزازها تلقائياً وبقوة على سطح المعدن. من المعروف أن القيم السالبة لـ ΔG°_{ads} تشير إلى الامتزاز التلقائي للمثبطات على سطح المعدن.

إذا أعطت الحسابات الديناميكية الحرارية قيم ΔG°_{ads} تساوي $-20 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ أو أكثر، فإن عملية الامتزاز عبارة عن امتزاز فيزيائي، بينما في الامتزاز الكيميائي تكون القيم أقل من $-40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

[19,20]

في هذا العمل كانت القيم التي تم الحصول عليها من ΔG°_{ads} للمثبطات الثلاثة المدروسة عند درجات حرارة مختلفة ما بين $-37,21 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $-35,89 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ توضح هذه القيم أن نوع الامتزاز قد تتضمن تفاعلات معقدة بين المثبطات و سطح الفولاذ الصلب (الامتزاز الفيزيائي والكيميائي). أيضاً

يمكن الاستنتاج من الجدول 05 أن الامتزاز الكيميائي يكون أكثر احتمالية للمثبطات في محلول HCl 1M ويمكن أيضًا تأكيد هذا الاستنتاج من خلال مقارنة كفاءة التثبيط لكل مركب عند درجات حرارة مختلفة. تعتبر المقادير الترموديناميكية للامتزاز ضرورية في دراسة امتزاز المثبطات العضوية على سطح المعدن. علاقة Van't Hoff تمكننا من حساب حرارة الامتزاز من خلال المعادلة (10). [21]

$$\ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT} + constant \dots (10)$$

للحصول على حرارة الامتزاز، تم رسم المنحنى الخطي بين $\ln K_{ads}$ و $1/T$. يتم التعبير عن ميل الخطوط المستقيمة التي تم الحصول عليها ك $(\frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{R})$. يمكن اعتبار حرارة الامتزاز في ظل الظروف التجريبية تقريبًا مثل انتالبية الامتزاز القياسية ΔH°_{ads} . [22]

أخيرًا ، يمكن حساب إنتروبيا الامتزاز القياسية $\Delta S^{\circ}_{ads} (kJmol^{-1} K^{-1})$ بواسطة المعادلة الأساسية الديناميكية الحرارية: [23]

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \dots (11)$$

توفر قيمة ΔH°_{ads} معلومات إضافية حول آلية منع التآكل، تشير القيمة السلبية ل ΔH°_{ads} إلى أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة. قد تكون عملية الامتزاز الطاردة للحرارة عبارة عن امتزاز كيميائي أو فيزيائي أو خليط من كليهما، في حين أن العملية الماصة للحرارة إلى امتزاز كيميائي. [24]

يمكن التمييز بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي حسب قيم ΔH°_{ads} ، بالنسبة للإمتزاز الفيزيائي تكون قيمة ΔH°_{ads} في حدود $-40KJ.mol^{-1}$ أو أقل بينما الامتزاز الكيميائي $-100KJ.mol^{-1}$

أو أكثر. يتم سرد جميع المقادير الترموديناميكية التي تم الحصول عليها في الجدول (06)

الجدول (05): المقادير الترموديناميكية باستخدام امتزاز لانغموير للمركبات المدروسة

Inhibitor	Temp. (°k)	Slope	R2	K ads (M-1)	ΔG ads (KJ/mol)	ΔS ads (J/mol .°k)	ΔH ads (KJ/mol)
DBB	303	1.1191	0.9994	36,410.84	-36.58	144.41	7.18
	313	1.0434	0.9989	42,332.05	-36.96	141.00	
	323	1.0331	0.9988	46,277.54	-37.18	137.33	
	333	1.0157	0.9989	46,886.59	-37.21	133.31	
MBB	303	1.1177	0.9992	30,465.42	-36.13	156.61	11.33
	313	1.0719	0.9989	38,479.11	-36.71	153.48	
	323	1.0480	0.9985	40,772.37	-36.86	149.18	
	333	1.0395	0.9989	46,784.06	-37.21	145.74	
CBB	303	1.1866	0.9982	29,286.27	-36.03	142.45	7.14
	313	1.1102	0.9985	27,745.63	-35.89	137.47	
	323	1.1178	0.9985	37,887.40	-36.68	135.64	
	333	1.0760	0.9987	35,046.18	-36.48	130.98	

من خلال النتائج:

- امتزاز المثبط هو عملية ماصة للحرارة و أن %η تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة.
- أن قيم ΔS_{ads}° موجبة وتتنخفض مع زيادة تركيز المثبط.
- هذه النتائج متوقعة لأن في حالة الامتزاز يكون ماص للحرارة تشير إلى وجود اتصال بدلاً من الانفصال في خطوة تحديد سرعة التآكل. [25]

II-2-3- دراسة تأثير درجة الحرارة و حرارة التنشيط:

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة التنشيط من خلال إجراء قياسات فقدان الوزن عند 303K-333K باستعمال تراكيز مختلفة من مشتقات البنزيدين في وسط من حمضي HCl 1M خلال زمن غمر قدره 24 ساعة. تشير النتائج الواردة في الجدول رقم 06 إلى أن معدل التآكل (C_R) يتناقص مع زيادة درجة الحرارة في كل المحاليل المثبطة والغير المثبطة. ومن ثم فإن نسبة كفاءة التنشيط تزداد مع زيادة درجة

الحرارة وربما يرجع ذلك إلى زيادة معدل امتزاز مركبات قواعد شيف على سطح الفولاذ الصلب عند درجات حرارة أعلى. [26]

غالبًا ما يتم التعبير عن العلاقة بين معدل التآكل (C_R) للكربون الصلب في كل من الوسائط المدروسة ودرجة الحرارة بواسطة معادلة أرهينيوس. [27]

$$C_R = A \exp \frac{-E_a}{RT} \dots (12)$$

C_R هو معدل التآكل، E_a طاقة التنشيط الظاهرية، R هو ثابت الغاز المولي $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، T هي درجة الحرارة المطلقة، و A هو عامل التردد.

الجدول 06: قيم معاملات التنشيط للكربون الصلب للمركبات المدروسة

Inhibitor	Conc. of inhibitor (M)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^* (kJ mol ⁻¹)	ΔS^* (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Blank	0.00×10^{-4}	71.25	98.85	220.82
DBB	0.50×10^{-4}	70.29	101.00	216.64
	0.75×10^{-4}	62.58	91.56	183.59
	1.00×10^{-4}	51.08	77.51	132.77
	2.50×10^{-4}	45.94	71.62	110.93
	5.00×10^{-4}	47.64	75.17	118.49
MBB	0.50×10^{-4}	68.17	97.86	207.49
	0.75×10^{-4}	62.51	91.16	183.36
	1.00×10^{-4}	50.98	77.03	132.98
	2.50×10^{-4}	50.60	77.46	131.20
	5.00×10^{-4}	53.41	82.45	143.73
CBB	0.50×10^{-4}	64.76	92.62	192.89
	0.75×10^{-4}	69.70	100.48	214.19
	1.00×10^{-4}	58.14	86.10	164.49
	2.50×10^{-4}	59.23	88.21	168.56
	5.00×10^{-4}	57.18	86.31	160.21

يوضح الشكل 05: التمثيل البياني $\log C_R$ مقابل $\frac{1}{T}$ لتآكل الفولاذ الكربوني الصلب في 1M HCl في غياب وجود قاعدة شيف على التوالي. يمكن تحديد طاقة التنشيط الظاهرة والعوامل الأساسية السابقة من خلال المنحنى الخطي الناتج بين $\log C_R$ و $\frac{1}{T}$ يعطي ميل كل خط مستقيم طاقة التنشيط الظاهرية. والنتائج مدونة في الجدول رقم 06 يمكن ملاحظة أن طاقة التنشيط الظاهرية التي تم الحصول عليها لعملية التآكل كانت 47.64 (DBB)، 53.41 (MBB)، 57.18 (CBB)، في وسط حمضي $71.25 KJ mol^{-1}$ لـ HCl غير المثبط. هذه الزيادة في قيم E_a هي بسبب الامتزاز الكيميائي.

من أجل فهم أكثر لتغيير المحتوى الحراري و انتروپيا التنشيط لتشكيل معقد التنشيط في الحالة الانتقالية، تم استخدام شكل بديل لمعادلة أرهينيوس تسمى معادلة الحالة الانتقالية: [28]

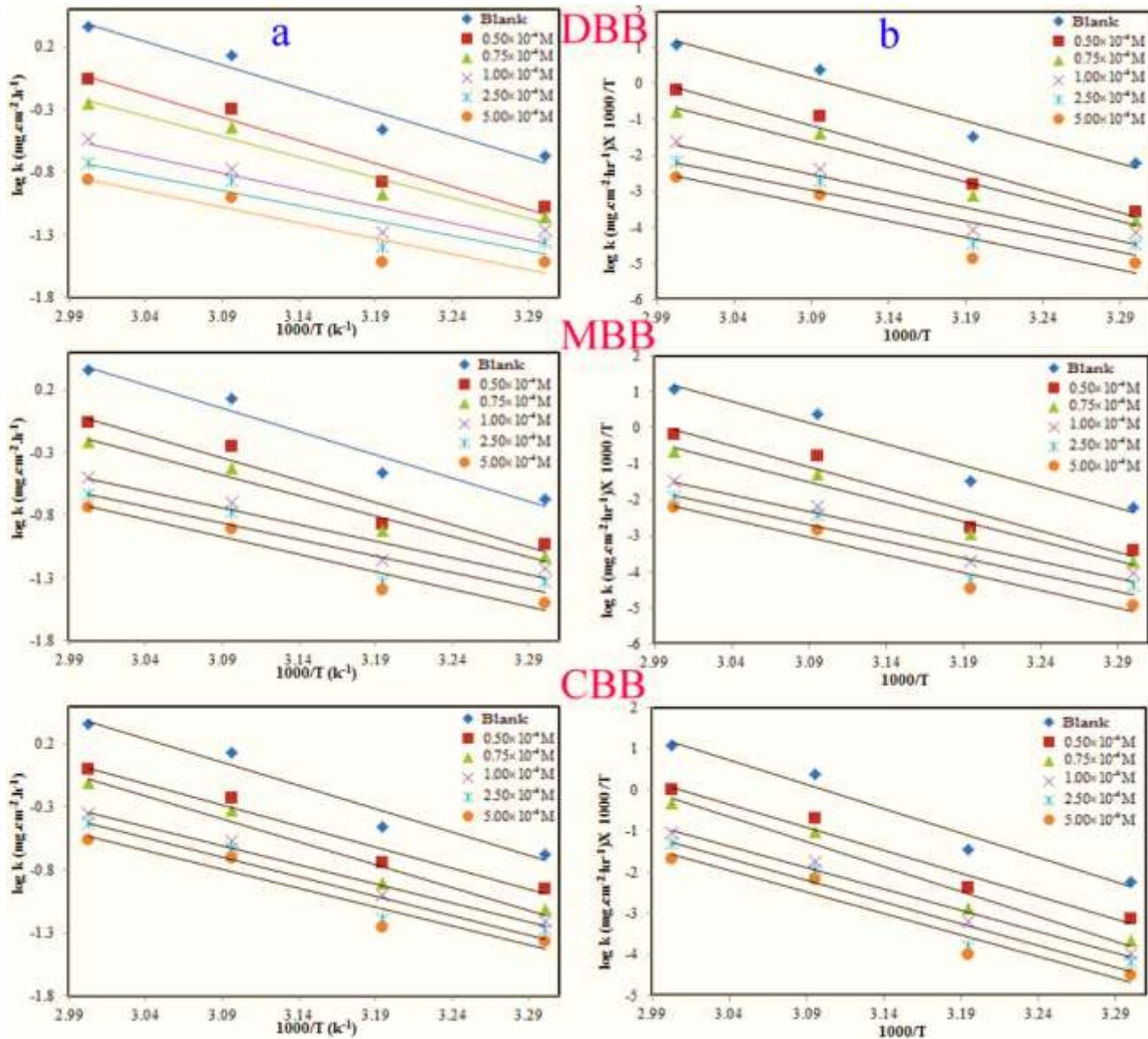
$$C_R = \frac{RT}{Nh} \exp \frac{\Delta S_a^*}{R} \exp \frac{-\Delta H_a^*}{RT} \dots\dots\dots(13)$$

حيث C_R معدل التآكل، h ثابت بلانك، R هو ثابت الغازات المثالية و T هو درجة الحرارة المطلقة.

في عدم وجود مركبات قواعد شيف، التمثيل البياني C_R/T بدلالة $1/T$ لتآكل الفولاذ الصلب الموضح في الشكل 06.

تم الحصول على خطوط مستقيمة بميل $(-2.0303\Delta H_a^*/R)$ وتقاطع $[2.303(\frac{R}{Nh}) + (\frac{\Delta S_a^*}{R})]$ ، تم حساب قيم ΔH_a^* و ΔS_a^* على التوالي والمدرجة أيضا في الجدول 07

كشفت المقادير أن وجود من المركب الأساسي لـ Schiff، تعد مقادير التنشيط x و y لاستجابة انحلال الكربون الصلب في الوسط الذي تم اختباره أكثر أهمية مما كانت عليه في عدم وجود مثبط تدل الإشارة الإيجابية للمحتوى الحراري بأن التفاعل ماص للحرارة لطريقة إذابة الفولاذ ، مما يجعل الفولاذ أكثر صعوبة في الإذابة. [29]



الشكل (06): مخططات Arrhenius (a) ومخططات الحالة الانتقالية (b) لتفكك الفولاذ

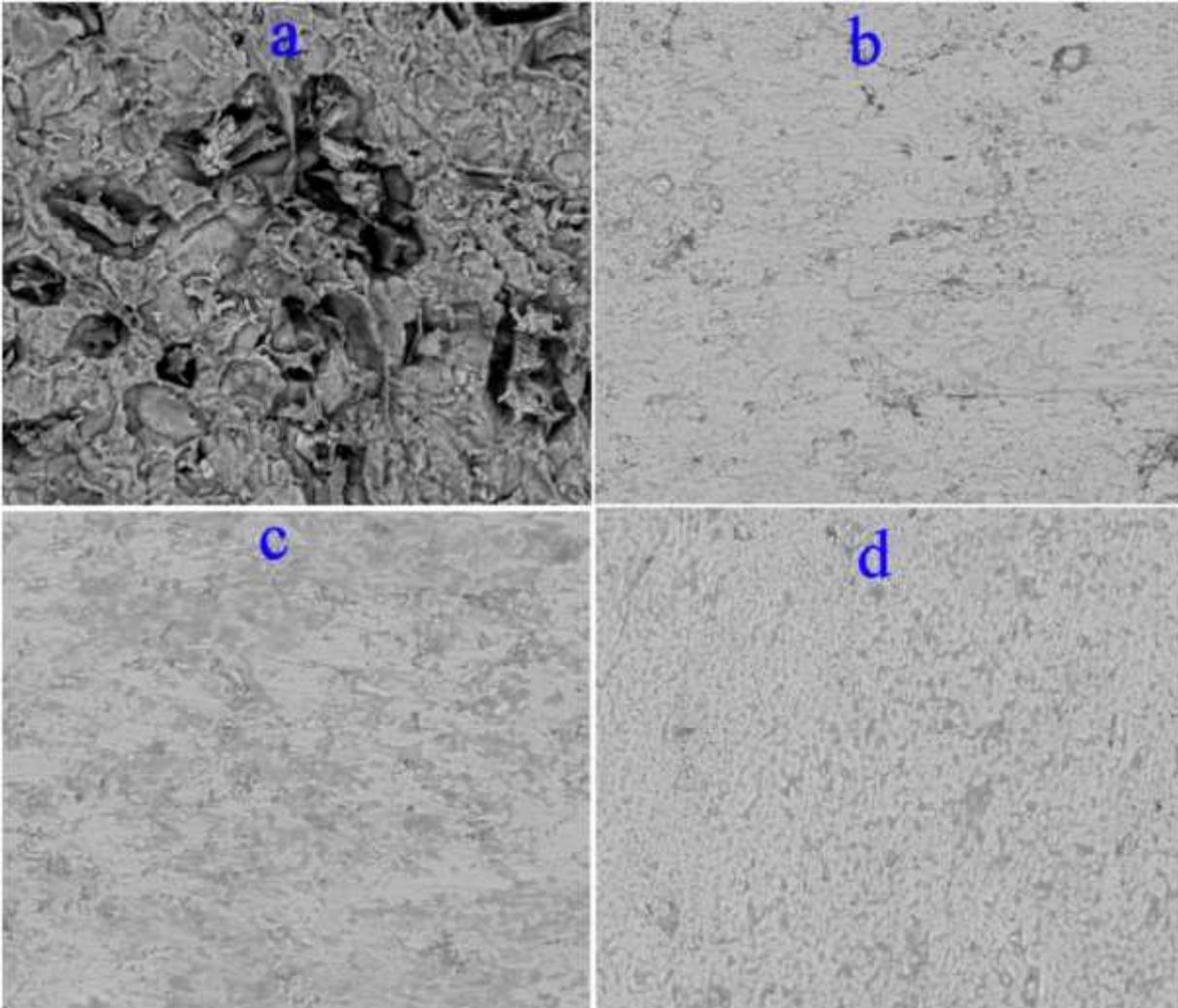
II-3- فحص السطح:

II-3-1- المسح بالمجهر الإلكتروني SEM:

من خلال ملاحظات SEM لسطح القطب تم التأكد من تشكيل طبقة واقية للمثبط على السطح. يوضح الشكل 07 مجموعة من صور SEM المسجلة لعينات الفولاذ الصلب المغموسة لمدة 24h في وسائط دراسة مختلفة. يوضح الشكل 7a الشكل المورفولوجي لسطح العينة المغمورة في محلول حمض HCl 1M يكشف المجهر أنه في حالة عدم وجود المثبط يتآكل السطح تآكل موضعي، أما في وجود مثبطات

DBB،CBB et MBB الشكل 7(d.c.b) على التوالي، يتم خفض معدل التآكل، كما يتضح انخفاض مناطق التآكل الموضعي والسطح سليم تقريبًا والمثبتات غطت معظم سطح السبائك.

لم يلاحظ أي علامات حفر على السطح في هذه المادة، والتي يمكن أن يفسر بتكوين طبقة واقية على السطح. اظهر التحليل عبر SEM أن سطح القطب في وجود مثبتات يكون خاليًا تقريبًا من التآكل بسبب تكوين طبقة كثيفة من المثبط على سطح القطب. تتعكس خصائص الطبقة الواقية في ارتفاع كفاءة التثبيط التي تم الحصول عليها من الطرق الكيميائية والكهروكيميائية.



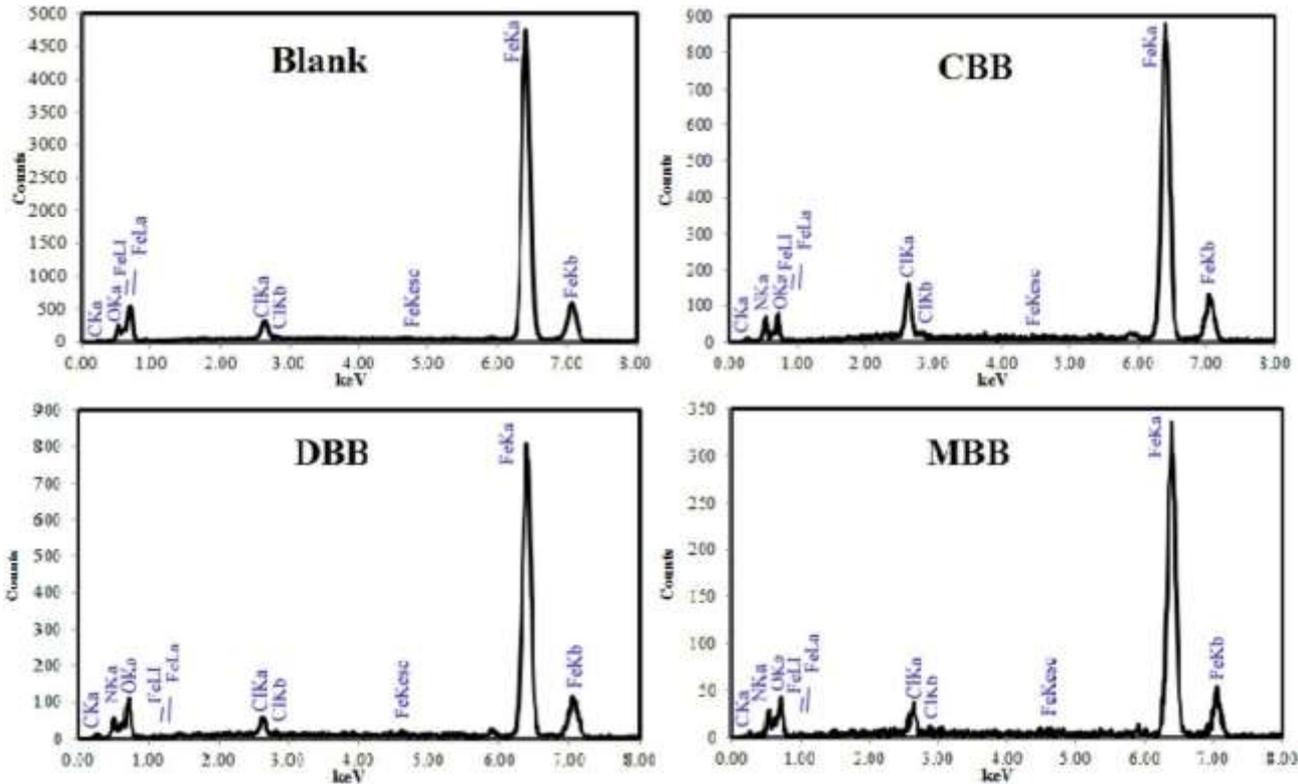
الشكل (07): صور مجهرية SEM لعينات الصلب بعد فترة غمر 24 ساعة (a) 1مولار حمض الهيدروكلوريك ، (b) CBB ، (c) MBB و (d) DBB.

II-3-2- الأشعة السينية X-ray المشتتة للطاقة:

تمت مراقبة الطبقة المتشكلة على سطح الكربون الصلب في وجود وغياب المثبط في محلول HCl 1M باستخدام EDX لتحديد العناصر المكونة للطبقة. أظهر تحليل أنماط الأشعة السينية المشتتة للطاقة في الطبقة بعد عملية الغمس في المحاليل المدروسة أن النمط المتحصل عليه لـ Fe يمكن أن يفسر جميع قمم EDX المتحصل عليها.

كثافة قمة Fe في حالة عدم وجود المثبطات أعلى بكثير من تلك المقابلة للطبقة المتكونة في وجود المثبطات DBB, CBB et MBB المتمر على السطح. تشير المقارنة بين أنماط EDX المتحصل عليها للسطح في وجود مثبط مع تلك التي لا يوجد بها مثبط إلى وجود اختلاف ملحوظ بين مكونات الطبقة في كل حالة. كما هو موضح في الشكل 10 والجدول (07)، تؤدي إضافة المثبطات إلى التحكم في تآكل سبائك الفولاذ الصلب كما هو موضح من قمم إشارات الحديد.

أيضاً، تكشف أنماط EDX عن وجود طبقة عضوية غير متبلورة على سطح السبيكة. من الملاحظات السابقة، يمكن القول أن نتائج EDX تدعم وجود DBB, CBB et MBB متمزة على سطح الفولاذ الصلب في محلول HCl 1M.



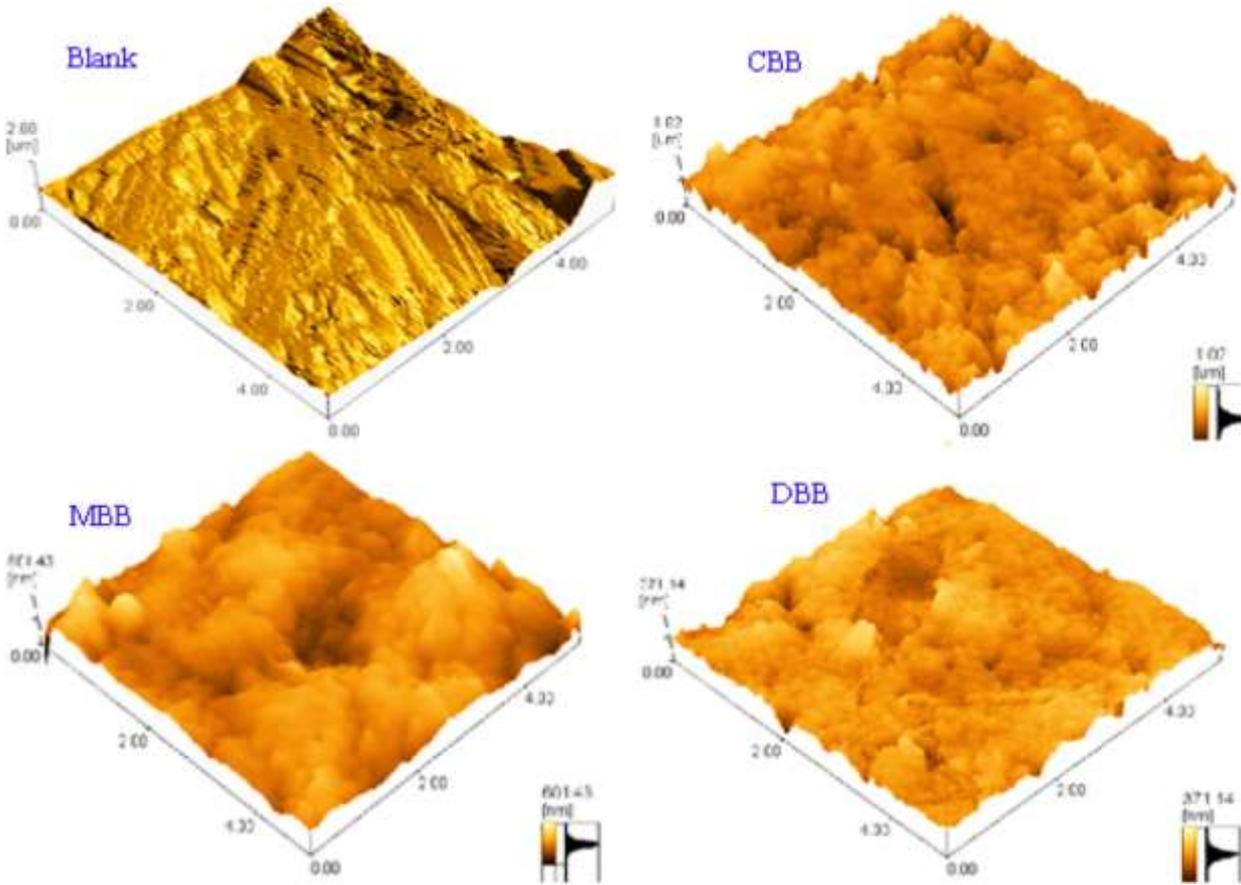
الشكل (08): أنماط EDX للطبقة المتكونة على سطح الكربون الصلب بعد الغمر في المحلول

الجدول (07): التحليل الكمي لسطح الفولاذ بعد الغمر لمدة 24 ساعة المحصل عليها من EDX

ELEMEN	Blanc(HCl-Fe)		DBB-Fe		MBB-Fe		CBB-Fe	
	MASS %	ATOM %	MASS %	ATOM %	MASS %	ATOM %	MASS %	ATOM %
NT								
Cl	2.38	3.69	3.79	4.48	2.4	2.9	6.57	7.81
C	–	–	3.51	12.23	3.62	12.95	2.88	10.12
N	–	–	0.84	2.5	0.78	2.38	0.71	2.14
O	–	–	6.38	16.69	5.25	14.1	6.42	16.92
Fe	97.62	96.31	85.49	64.11	87.96	67.67	83.42	63.01
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

II-3-3- اختبار مجهر القوة الذرية AFM:

AFM هي أداة قوية تستخدم لدراسة مورفولوجيا السطح باستخدام صور ثلاثية الأبعاد لعرض عمق واختراق المحلول المسبب للتآكل داخل الفولاذ. صور 3D- AFM لمكونات الفولاذ الصلب المغموسة في محلول حمض HCl 1M لمدة 24h بدون وبأعلى تركيزات من MBB , CBB et DBB يتم تقديمها في الشكل 10. من خلال التحقيق في الشكل 10 يمكننا أن نستنتج أن الصورة ثلاثية الأبعاد لعينة الكربون الصلب التي لم تضاف إليها المثبطات تعاني من تدهور شديد نتيجة هجوم وسط التآكل على السطح. متوسط قيمة خشونة للصلب في المحلول الخالي من المثبطات هو 2600 nm وقيمة الارتفاع القصوى 2.6µm على العكس من ذلك، سطح الكربون الصلب المغمور في محاليل تحتوي على أعلى تركيز لمشتقات البنزيدين التي تمت دراستها أدى إلى تقليل خشونة السطح. قد يكون هذا السلوك نتيجة امتزاز مشتقات البنزيدين على سطح الفولاذ حيث بلغت قيم الخشونة 1017.25nm لـ CBB ، 601.43nm لـ MBB و 371.14nm لـ DBB.



الشكل (09): صورة مجهرية AFM لـ CS بدون ومع أعلى تركيزات من مشتقات البنزدين عند 30°C

II-4- الدراسات الحسابية:

II-4-1- حسابات الكم الكيميائية:

من بين العوامل المساهمة في تحديد أداء مثبت التآكل، وصف التفاعلات الإجمالية الحادثة بين المثبط والمادة المدروسة، تلعب دراسة الخصائص الإلكترونية دوراً رئيسياً في تقدير طبيعة امتزاز المثبطات عند التفاعل مع سطح المادة التي نريد تثبيطها. نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) استخدمها الباحثون لدراسة التوزيع الإلكتروني والخصائص الكيميائية للمركبات المدروسة في مجال التثبيط في محاولة لإيجاد تفسير للعلاقة بين البنية الجزيئية للمركبات ومردود التثبيط التجريبي. [30]

قدرة المركب على منح أو اكتساب الإلكترونات له علاقة مباشرة بما يسمى المدارات الجزيئية الحدية (FMOs) وهي عبارة المدار الجزيئي الأعلى المشغول (HOMO) والمداري الجزيئي الأدنى غير المشغول (LUMO)، وعلى هذا الأساس يمكن محاولة شرح آلية الارتباط وتفاعل المركبات الكيميائية مع غيرها من العناصر. [31]

دراسة البنية المثلى للمركبات الثلاث المدروسة وتوزيع (HOMOs) و (LUMOs) موضحة في الشكلين 10 و 11

من خلال الشكل 11، يمكننا أن نلاحظ أن توزيع الكثافة الإلكترونية HOMO موزعة على جميع بنية الجزيء في المركب DBB ، بينما في حالة MBB et CBB ، فإن الكثافة الإلكترونية HOMO غائبة تقريبًا في حلقة الفينيل المستبدلة ومنتشرة جزئيًا على حلقات الفينيل و شظايا قاعدة شيف المرتبطة بها.

هذا يدل على أن مجموعات ثنائي ميثيل الإيمينية الموجودة في DBB تزيد بشكل كبير من قدرة المركب على منح الإلكترونات، وهذا ما يزيد من قدرة الارتباط.

كما يمكن لمثبطات التآكل القدرة أيضًا أن تستقبل الإلكترونات من العناصر الكيميائية للمادة المدروسة، على ضوء توزيع LUMO على البنية الجزيئية يمكن تفسير هذه القدرة بشكل جيد. [32]

تظهر نتائج الشكل 11 أنه يتم توزيع LUMO في جميع أنحاء البنية الجزيئية، باستثناء المركب CBB يتم توزيعه جزئيًا على مجموعة الكلوروفينيل وجزء على قاعدة شيف المرتبطة بها مما يدل على أن المركبين DBB و MBB لهما القدرة على اكتساب الإلكترونات أكبر مقارنة بالمركب CBB.

من خلال الملاحظة يمكن استنتاج أن HOMO و LUMO كلاهما يؤكد القدرة العالية للمركب DBB لمنح واستقبال الإلكترونات، وبالتالي هذا المركب يبدي قدرة كبيرة لمنع التآكل.

بالإضافة إلى تمثيل بالرسومات التوضيحية للمدرات الجزيئية الحدية FMOs، يمكن أيضًا حساب قيم الطاقة التي من خلالها نستطيع حساب كل من طاقة التأين (IP)، والتقارب الإلكتروني (EA) وذلك من خلال العلاقات التالية. [33]

$$EA = -E_{LUMO}$$

$$IP = -E_{HOMO}$$

الجهود الكيميائي (μ) ، الكهروسالبية (X) الصلابة (η) حيث يمكن حسابهم من خلال طاقة التأين وقيم تقارب الإلكترون باستخدام المعادلات التالية. [33]

$$X = -\mu = \frac{IP + EA}{2}$$

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

حيث: σ تمثل النعومة

دراسة ثلاث مركبات في شكلها المتعادل والبروتوني حيث تم تحديد بعض خواص كيمياء الكم في الجدول (08). كما هو مشار إليه سابقا، يرتبط HOMO بمدى قدرة الجزئي بالتبرع بالإلكترونات، وبالتالي فإن قيمة E_{HOMO} العالية هي مؤشر على ميل أعلى للتبرع بالإلكترونات.

أما E_{LUMO} يشير إلى مدى قدرة الجزيء على قبول الإلكترونات، إذ تشير قيمة E_{LUMO} الأقل إلى قدرة أعلى على قبول الإلكترونات النتائج مسجلة في الجدول (08). [34,35]

إذن يمكن استخلاص النتيجة أن DBB لديه إمكانية أكبر بكثير على منح الإلكترونات من MBB و CBB. يمكن القول أن هذه النتيجة موافقة للنتائج التجريبية.

يبدو واضحا أن قيم طاقة LUMO لا تتبع نفس الترتيب. هذا يعني أنه على الرغم من أن LUMO معيار مهم إلا أنها ليست حاسمة في تحديد فعالية تثبيط التآكل للمركبات التي تم فحصها. في حالة الأشكال البروتونية، من الواضح أن تم إتباع نفس الترتيب مع زيادة كبيرة في مدى قوة كسب الإلكترونات، والذي يبدو أنه يشير إلى أن الجزيئات المكتسبة للبروتونات لديها ميل أكبر لقبول الإلكترونات. من ناحية أخرى قيم HOMO et LUMO هما المحددان لقيمة (ΔE) ، حيث أن هذا الأخير مؤشر استقرار مهم، كلما كانت قيمة (ΔE) أعلى يدل على استقرار أعلى للمركب والعكس صحيح. [34,36]

من خلال النتائج المتحصل عليها، يبدو من الواضح أن قيم الفرق في الطاقة يدعم أكثر قدرة المركب DBB باعتباره أفضل مثبط من بين المركبات المدروسة. تؤكد نتائج الجزيئات المبرتنة (تحتوي على بروتونات) نفس الترتيب ويزيد هذا الشكل من فعالية التثبيط لهذه المركبات.

من وجهة نظر المعطيات والقوانين النظرية، الفرق في الطاقة هي معيار حاسم للحكم على كفاءة مثبطات التآكل، لذلك بناءً على النتائج التي تم الحصول عليها ومع مراعاة التشابه الواضح للمركبات المدروسة، يمكننا أن نستنتج أن وجود مجموعتين من ثنائي ميثيل أمين في مركب DBB له تأثير كبير على فعالية المثبط. وهذا ما يتفق مع الدراسات السابقة حيث توصلوا إلى نفس النتيجة مفسرين ذلك من خلال قوة المنح الإلكتروني لمجموعة ثنائي ميثيل أمين. [37]

تم حساب مؤشر الإلكتروفيليا وهي مدى حب العنصر أو المركب الكيميائي لانجذابه للإلكترونات (ω) ومؤشر النوكليوفيليا (ϵ) وهي العكس تماما باستخدام الصيغ التالية. [38,39]

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega}$$

يمكن أيضًا استخدام الإلكتروفيليا والجهد الكيميائي لتفسير قدرة قبول الجزئيات للإلكترونات، يُظهر الجزئي الذي يحتوي على درجة عالية من الإلكتروفيليا إمكانية أكبر لاستقبال الإلكترونات. [40]

القدرة الإلكتروفيليا للجزئيات التي تمت دراستها هي كما يلي $DBB < MBB < CBB$ ، وهي تتفق مع قيم طاقة LUMO الأبعد، بالإضافة إلى ذلك فإن القدرة على التبرع بالإلكترونات مرتبطة بالنوكليوفيليا، أي تشير القيمة الكبيرة لنوكليوفيليا إلى خاصية النوكليوفيليا القوية. [40]

على عكس نتائج الإلكتروفيليا، تشير نتائج دراسة القدرة النيوكليوفيليا إلى الترتيب الموضح $DBB > MBB > CBB$ ، والتي تتوافق أيضًا مع قيم LUMO بالنسبة للجزئيات المبرتة، تتبع النتائج أيضًا نفس الاتجاه كما هو الحال في قيم HOMO و LUMO، مما يعني زيادة في قدرة استقبال الإلكترونات وانخفاض في قدرة منح الإلكترونات بالنسبة للمركبات المدروسة.

في دراسات التآكل، يتم حساب التغير في عدد الإلكترونات المتبادلة (ΔN) حسب العلاقة التالية. [30،41]

$$\Delta N = \frac{[\phi - \chi_{inh}]}{[2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})]}$$

حيث ϕ , χ_{inh} , η_{inh} et η_{Fe} هي على التوالي: دالة الشغل (هي أقل طاقة يحتاجها الإلكترون لكي يُنتزع من سطح مادة صلبة).

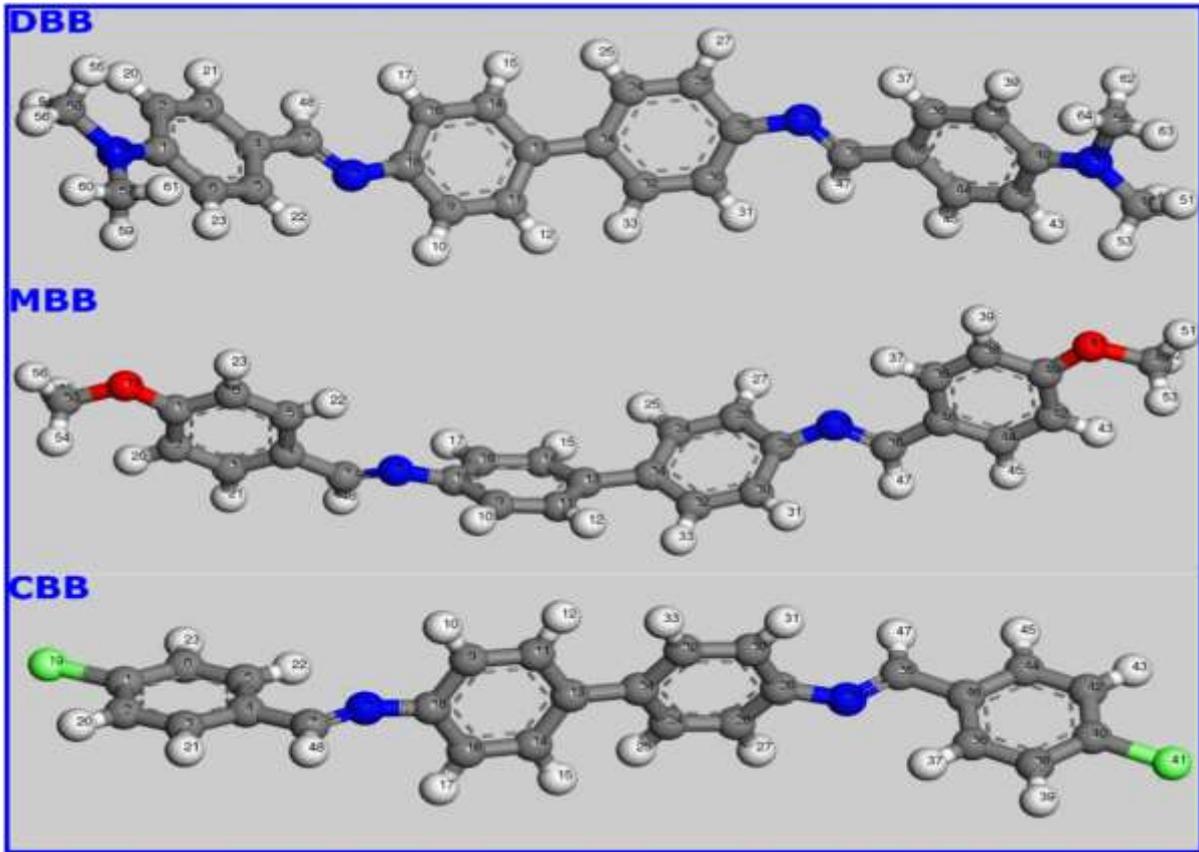
وتجدر الإشارة إلى أن دالة الشغل لسطح الحديد Fe(110) يُعطى على أنه 4.82V بينما يتم تقديم الصلابة المطلقة للحديد على أنها 0 حسب الدراسات السابقة. [42،43]

فيما يتعلق بالتغير في عدد الإلكترونات المتبادلة (ΔN)، فإنه يعطي معلومات مفيدة حول قدرة الجزئي على تحويل أو استقبال الإلكترونات من وإلى سطح المعدن. على أساس الدراسات النظرية السابقة، يمكن لجزئي المثبط أن يعطي إلكترونًا للمعدن إذا $\Delta N > 0$ والعكس إذا كان $\Delta N < 0$ ومن المثير للاهتمام أن النتائج في الجدول (08) تشير إلى أن DBB لديه ميل أكبر لمشاركة إلكتروناته مع سطح الحديد يليه MBB و CBB لديه أدنى قدرة. مرة أخرى تؤكد هذه النتائج أن قوة التبرع بالإلكترونات هي عامل حاسم في إحداث الاختلافات في أداء المثبط للتآكل. [44،45]

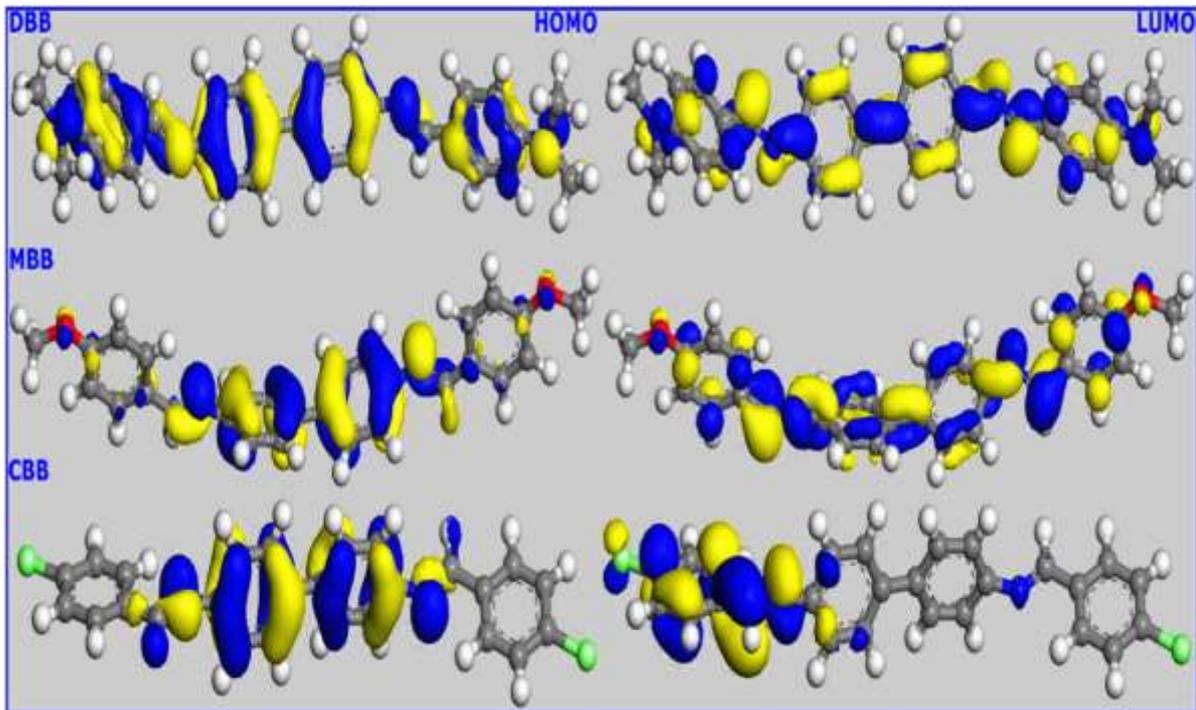
بالإضافة إلى ذلك، هذا الاختلاف يمكن أن يميز في أداء التثبيط وعلى وجه الخصوص، في قوة التبرع بالإلكترونات بوضوح عن قيم ΔN بالنسبة للجزيئات المبرتنة، والتي تشير إلى أنه حتى في الشكل البروتوني لـ DBB و MBB ، لا يزال من الممكن أن يحدث نقل الإلكترونات إلى سطح المعدن بينما يمكن لـ CBB قبول الإلكترونات في شكله المبرتن فقط.

الجدول(08): الإمكانيات الكيميائية الكمية لمشتقات البنزين المحايمة والبروتينية بواسطة DFT-GGA

Parameter	Value					
	DBB	DBBH ²⁺	MBB	MBBH ²⁺	CBB	CBBH ²⁺
E_{HOMO} , (eV)	-4.214	-5.057	-4.633	-5.486	-4.928	-5.856
E_{LUMO} , (eV)	-2.384	-3.316	-2.552	-3.593	-2.703	-4.000
ΔE , (eV)	1.830	1.741	2.081	1.893	2.225	1.856
η , (eV)	0.915	0.8705	1.041	0.946	1.112	0.928
χ , (eV)	3.299	4.1865	3.592	4.539	3.815	4.928
ω , (eV)	5.947	10.067	6.202	10.886	6.543	13.085
σ , (eV ⁻¹)	1.093	1.149	0.961	1.056	0.898	1.077
ε , (eV ⁻¹)	0.168	0.099	0.161	0.092	0.153	0.076
ΔN	0.831	0.363	0.589	0.148	0.451	-0.058



الشكل (10): الهياكل المحسنة لمشتقات البنزين المحصل عليها بطريقة DFT.



الشكل (11): هياكل HOMO و LUMO لمشتقات البنزين المحصل عليها بطريقة DFT.

المراجع باللاتينية:

- [01] A.Zeyad Saleh, Kh.Dhaidan Kafi, Synthesis and spectroscopic characterization for Bis (salysylaldehyde) Benzidine, Phys. Chem. 6 (2016) 49–56.
- [02] I.M. Nassar, Mohamed A. Abbas, A. hamdy, Olfat E. Elazabawy, Evaluating the inhibiting action of cds nano particles and cds/pmma hybrid for corrosion of carbon steel in acidic media, international journal of current research 5 (2013) 4327–4337.
- [03] A.D. Studio, 1.7, Accelrys Software Inc., San Diego, CA, USA, 2006 (n.d.).
- [04] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [05] D. Studio, Accelrys Inc, San Diego CA USA, 2013.
- [06] Metal corrosion, erosion and wear, Annual Book of ASTM Standards, 03-02, G1-72, American Society for Testing and Materials, 1987.
- [07] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, Corros. Sci. 48 (9) (2006) 2470–2479.
- [08] X. Li, S. Deng, H. Fu, Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H₃PO₄ solution, Corros. Sci. 55 (2012) 280–288.
- [09] K.F. Khaled, Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some in dole derivatives in molar hydrochloric acid, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 290–300.
- [10] H. Ashassi-Sorkhabi, M.R. Majidi, K. Seyyedi, Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution, Appl. Surf. Sci. 225(2004) 176-185.
- [11] S.S. Abd El Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khalid, The inhibition of 4-(2'-amino-5'-methylphenylazo) antipyrine on corrosion of mild steel in HCl solution, Mater. Chem. Phys. 70 (2001) 268–273.
- [12] S.S. Abd El Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khalid, The inhibition of 4-(2-amino-5 -methylphenylazo) antipyrine on corrosion of mild steel in HCl solution, Mater. Chem. Phys. 70 (2001) 268-273.
- [13] N.A. Negm, N.G. Kandile, I.A. Aiad, M.A. Mohammad, New eco-friendly cationic surface tants: synthesis, characterization and applicability as corrosion inhibitors for carbon steel in 1N HCl, Colloids Surf. A Physico chem. Eng. Asp. 391 (2011) 224–233.
- [14] Y.P. Khodyrev, E.S. Batyeva, E.K. Badeeva, E.V. Platova, L. Tiwari, O.G. Sinyashin, The inhibition action of ammonium salts of O, O0-dialkyldithiophosphoric acid on carbon dioxide corrosion of mild steel, Corros. Sci. 53 (2011) 976–983.

- [15] E.E. Oguzie, Y. Li, F.H.Wang, Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion, *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 90–98.
- [16] P.C. Okafor, C.B. Liu, X. Liu, Y.G. Zheng, F. Wang, C.Y. Liu, F. Wang, Corrosion inhibition and adsorption behavior of imidazoline salt on N80 carbon steel in CO₂-saturated solutions and its synergism with thiourea, *J. Solid State Electrochem.* 14(2010) 1367-1376.
- [17] V.V. Torres, R.S. Amado, C.F. de Sa, T.L. Fernandez, C.A. Da Silva Riehl, A.G. Torres, E.D'Elia, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2385–2392.
- [18] Sk.A. Ali, G.T. Saeed, U.S. Rahman, The iso xazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 45 (2003) 253–266.
- [19] S.A. Umoren, I.B. Obot, E.E. Ebenso, P.C. Okafor, O. Ogbobe, E.E.Oguzie, Gumarabicasa potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics, *Anti-Corros Method Mater* 53 (2006) 277–282.
- [20] T. Szauer, A. Brandt, Potential of the Pb, PbSO₄/H₂SO₄ electrode at temperatures upto 240 8C, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 245–253.
- [21] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and 3,4-dihydroxybenzaldehyde on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2639–2651.
- [22] S. Deng, X. Li, Inhibition by Jasminumnu diflorum Lindl. Leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.* 64 (2012) 253–262.
- [23] T. Zhao, G. Mu, The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminium surface in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1937–1944.
- [24] M.A. Hegazy, A.S. El-Tabei, A.H. Bedair, M.A. Sadeq, An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5M H₂SO₄, *Corros.Sci.* 54 (2012) 219–230.
- [25] X.H. Li, S.D. Deng, H. Fu, Adsorption and inhibition effect of vanillin on coldrolled steel in 3.0 M H₃PO₄, *Prog. Org. Coat.* 67 (2010) 420–426.
- [26] X. Li, S. Deng, H. Fu, G.Mu, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 620–634.
- [27] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 152–160.
- [28] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/

- hydrochloric acid systems, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 145–154.
- [29] G.N. Mu, X. Li, F. Li, Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 59–68.
- [30] M. Messali, M. Larouj, H. Lgaz, N. Rezki, F.F. Al-Blewi, M.R. Aouad, A. Chaouiki, R. Salghi, I.-M. Chung, A new schiff base derivative as an effective corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: experimental and computer simulations studies, *J. Mol. Struct.* 1168 (2018) 39–48.
- [31] A. Singh, K.R. Ansari, D. Singh Chauhan, M.A. Quraishi, H. Lgaz, I.-M. Chung, Comprehensive investigation of steel corrosion inhibition at macro/micro level by ecofriendly green corrosion inhibitor in 15% HCl medium, *J. Colloid Interface Sci.* 560 (2019) 225–236.
- [32] H. Lgaz, R. Salghi, K. Subrahmanya Bhat, A. Chaouiki, S. Jodeh Shubhalaxmi, Correlated experimental and theoretical study on inhibition behavior of novel quinoline derivatives for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *J. Mol. Liq.* 244 (2017) 154–168.
- [33] N. Islam, S. Kaya, *Conceptual Density Functional Theory and Its Application in the Chemical Domain*, CRC Press, 2018.
- [34] M.E. Mashuga, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, Experimental and theoretical investigation of the inhibitory effect of new pyridazine derivatives for the corrosion of mild steel in 1 M HCl, *J. Mol. Struct.* 1136 (2017) 127–139.
- [35] \$. Erdogan, Z.S. Safi, S. Kaya, D.O. İçin, L. Guo, C. Kaya, A computational study on corrosion inhibition performances of novel quinoline derivatives against the corrosion of iron, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 751–761.
- [36] H. Shokry, Molecular dynamics simulation and quantum chemical calculations for the adsorption of some Azo-azomethine derivatives on mild steel, *J. Mol. Struct.* 1060 (2014) 80–87.
- [37] A. Singh, K.R. Ansari, J. Haque, P. Dohare, H. Lgaz, R. Salghi, M.A. Quraishi, Effect of electron donating functional groups on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid: experimental and quantum chemical study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 82 (2018) 233–251.
- [38] S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCl medium: a combined experimental and theoretical approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(2015) 5679–5690.
- [39] A. Dutta, S.K. Saha, U. Adhikari, P. Banerjee, D. Sukul, Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in

1 M HCl solution: a combined experimental and theoretical approach, Corros. Sci. 123 (2017) 256-266.

[40] L.H. Madkour, S. Kaya, L. Guo, C. Kaya, Quantum chemical calculations, molecular dynamic (MD) simulations and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 2: Bis-azo dye derivatives, J. Mol. Struct. 1163(2018) 397-417.

[41] R.K. Gupta, M. Malviya, K.R. Ansari, H. Lgaz, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, Functional-ized graphene oxide as a new generation corrosion inhibitor for industrial pickling process: DFT and experimental approach, Mater. Chem. Phys. 236 (2019) 121727.

[42] Z. Cao, Y. Tang, H. Cang, J. Xu, G. Lu, W. Jing, Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: theoretical studies, Corros.Sci. 83 (2014) 292-298.

[43] A. Kokalj, On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces, Chem. Phys. 393 (2012) 1 -12.

[44] J.M. Roque, T. Pandiyan, J. Cruz, E. Garda-Ochoa, DFT and electrochemical studies of tris (benzimidazole-2-ylmethyl) amine as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel surface, Corros. Sci. 50 (2008) 614-624.

[45] H. Wang, X. Wang, H. Wang, L. Wang, A. Liu, DFT study of new bi pyrazole derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, J. Mol. Model. 13 (2007) 147-153.

الخلاصة

الخلاصة

تم خلال هذا العمل المنشور سنة 2020 من طرف M.A.Dedair ومساعديه دراسة الأداء التثبيطي

لتآكل الفولاذ الصلب (CS) في وسط حمضي $1M (HCl)$ لثلاثة مشتقات بنزين المسمات:

Bis (4(dimethylamino)benzylidene)biphenyl- 4,4'-diamine (DBB),

Bis(4-methoxy benzylidene)biphenyl-4,4'-diamine (MBB),

Bis(4-chlorobenzylidene)biphenyl-4,4'-diamine (CBB).

باستخدام مجموعة من الطرق نذكر منها:

✓ فقدان الوزن الذي كان أهم نتائجها:

- فقدان الكتلة يتناقص مع زيادة تركيزات المثبطات الثلاثة.
- تنخفض قيم معدل سرعة التآكل وبالتالي تزداد كفاءة التثبيط في جميع درجات الحرارة
- لوحظ الترتيب التالي لكفاءة التثبيط لثلاثة قواعد شيف للفولاذ الصلب في محلول حمض الهيدروكلوريك لطريقة فقدان الوزن كما يلي: $CBB < MBB < DBB$.
- تثبيط تآكل الفولاذ الصلب يرجع إلى امتزاز المثبط على سطح التلامس الكربون الصلب/المحلول (الوسط الأكال)، يرجع ذلك إلى أن المثبطات التي تمت دراستها تحتوي على حلقات بنزين، ذرات نيتروجين، أكسجين وروابط مضاعفة مترافقة بالإضافة إلى مجموعات أزوميثين غير مشبعة، كل هذه المعايير تعطي المركبات قدرة امتزاز عالية على سطح الفولاذ الكربوني الصلب، وبالتالي زيادة كفاءة التثبيط من خلال تقليل التفاعل بين السطح المعدني والأيونات المسببة للتآكل (Cl^-) مما يقلل بشكل كبير من تفاعل التآكل.
- يمكن أيضاً القول أن الزيادة في درجة الحرارة تؤثر على معدل التآكل وكفاءة التثبيط وكذا نوع الامتزاز ومعايير الديناميكية الحرارية.
- وجد أن ايزوتارم Langmuir أفضل وصف لامتصاص قواعد شيف على الفولاذ الصلب.
- في هذا العمل كانت القيم التي تم الحصول عليها من ΔG°_{ads} للمثبطات الثلاثة المدروسة عند درجات حرارة مختلفة ما بين $-37,21KJ.mol^{-1}$ et $-35,89KJ.mol^{-1}$ توضح هذه القيم أن نوع الامتزاز قد تتضمن تفاعلات معقدة بين المثبطات وسطح الفولاذ الصلب (الامتزاز فيزيوكيميائي).
- امتزاز المثبط هو عملية ماصة للحرارة و أن $\eta\%$ تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة.
- أن قيم ΔS°_{ads} موجبة وتنخفض مع زيادة تركيز المثبط.
- طاقة التثبيط الظاهرية التي تم الحصول عليها لعملية التآكلي وسط حمضي $1MHCl$

الخلاصة

- 47.64 et 53.41 , 57.18 , 71.25 في عدم وجود المثبط وفي وجود المثبطات CBB , MBB et DBB على التوالي. هذه الزيادة في قيم E_a هي بسبب الامتزاز الكيميائي.
- تدل الإشارة الإيجابية للمحتوى الحراري بان التفاعل ماص للحرارة لطريقة إذابة الفولاذ، مما يجعل الفولاذ أكثر صعوبة في الإذابة.
 - ✓ قياسات الممانعة الكهروكيميائية أهم نتائجها:
 - استجابة الممانعة على شكل نصف دائرة واحدة، وهذا يتوافق مع ثابت الوقت.
 - إضافة مشتقات البنزدين لا يغير شكل منحنى الممانعة لكن قطر نصف الدائرة يزيد في وجود مشتقات البنزدين عنه في غيابه. يزداد القطر أيضًا مع زيادة تركيزات مشتقات البنزدين وبترتيب $DBB < MBB < CBB$.
 - يمكن الإشارة إلى زيادة فعالية هذه المركبات لتثبيط التآكل وجود حلقة سعوية واحدة يعزز من عملية فراداي التي تضمن مقاومة نقل الشحن الأيونية بالتوازي مع العنصر السعوي للطبقة المضاعفة.
 - قيم R_s صغيرة جدًا مقارنة بقيم R_{ct} (التي تُعَرَّف على أنها مقياس لنقل الإلكترون عبر السطح)
 - وجود MBB et CBB , DBB مع محلول الهيدروكلوريك يرفع قيم R_p و R_{ct} ويخفض قيم Y_0 التي تمثل حجم عنصر الطور الثابت (CPE) وسعة الطبقة المزدوجة (Cdl)، هذا التأثير يتناسب طرديًا مع تركيز المثبط، مما يدل على أن تكوين طبقة واقية على سطح القطب الكهربائي وإنشاء حاجز لنقل الكتلة والشحنة يمنع بشكل فعال ظاهرة التآكل.
 - تتخفض CPE عند زيادة تركيز MBB DBB et CBB ، والذي من المتوقع أن يغطي السطح المشحون مما يقلل من التأثيرات السعوية.
 - أنصاف الدوائر عالية التردد ترتبط عادةً بخفض السعات الكهربائية ذات الطبقة المزدوجة ويمكن اعتبارها بمثابة مقاومة لنقل الشحنة.
 - ✓ قياسات الاستقطاب الديناميكي الفعال:
 - يتضح أن جميع منحنيات الاستقطاب الأنودية متوازية، مما يشير إلى أن المثبطات لا تؤثر على آلية التفاعلات الأنودية، كذلك المنحنيات الأنودية تتزاح نحو الجهد الأكثر سلبية في جميع تركيزات المثبط.

الخلاصة

- تتصرف (DBB, MBB et CBB) كمثبطات تأكل من النوع المختلط لأن الإزاحة الحادثة أقل من 85mV.
- تتغير قيمة β_c مع زيادة تركيز المثبط، مما يشير إلى تأثير المثبط على حركية انطلاق الهيدروجين.
- الانزياح في ميل منحنى Tafel الأنودي β_a يعود إلى أيون الكلوريد Cl^- أو إلى جزيئات المثبط الممتزة على سطح المعدن.
- تتسبب المثبطات في حدوث تغيير طفيف في منحنيات Tafel الأنودية والكاثودية، مما يشير إلى أن المثبطات تمتاز على سطح الفولاذ أولاً وتمنع بذلك التفاعل بمجرد حظر مواقع الاستجابة لسطح الفولاذ الكربوني دون التأثير على آلية تفاعل الأنودي والكاثودي.
- بلغت كفاءة التثبيط بالنسبة للمركبات (DBB, MBB et CBB) قيم قصوى 91.5, 89.5 et 89% على التوالي عند التركيز $5 \times 10^{-4} M$ في محلول من حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1M.
- ✓ استخدام دراسات SEM و AFM و EDX
- صور SEM المسجلة لعينات الفولاذ الصلب أنه في حالة عدم وجود المثبط يتآكل السطح تآكل موضعي، أما في وجود مثبطات DBB , CBB et MBB على التوالي، يتم خفض معدل التآكل، كما يتضح انخفاض مناطق التآكل الموضعي والسطح سليم تقريباً، والمثبطات غطت معظم سطح السبائك.
- استخدام EDX تدعم وجود DBB , CBB et MBB ممتزة على سطح الفولاذ الصلب في محلول 1M HCl.
- صور AFM- 3D لمكونات الفولاذ الصلب تبين متوسط قيمة خشونة للصلب في المحلول الخالي من المثبطات هو 2600 nm وقيمة الارتفاع القصوى $2.6 \mu m$ على العكس من ذلك ، سطح الكربون الصلب المغمور في محاليل تحتوي على أعلى تركيز لمشتقات البنزيدين التي تمت دراستها أدى إلى تقليل خشونة السطح. قد يكون هذا السلوك نتيجة امتزاز مشتقات البنزيدين على سطح الفولاذ حيث بلغت قيم الخشونة 1017.25nm لـ CBB ، 601.43nm لـ MBB و 371.14nm لـ DBB .
- ✓ نظرية الكثافة الوظيفية DFT
- مكملة للدراسات التجريبية وأثبتت أن بنية قاعدة شيف والمجموعات الوظيفية هي المسؤولة للأداء التثبيطي للمركبات التي تم فحصها.

العلماء

دراسة الأداء التثبيطي لتآكل الفولاذ الصلب (CS) في وسط حمضي $1M$ (HCl) لثلاثة مشتقات بنزيدين المسماة:

Bis (4(dimethylamino)benzylidene)biphenyl- 4,4'-diamine (DBB),

Bis(4-methoxy benzylidene)biphenyl-4,4'-diamine (MBB),

Bis(4-chlorobenzylidene)biphenyl-4,4'-diamine (CBB).

باستخدام فقدان الوزن والتقنيات الكهروكيميائية. تم فحص امتزاز المركبات المدروسة نحو سطح الفولاذ باستخدام محاكاة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). أبدت المركبات تأثير تثبيطي جيد في الوسط الذي تم اختباره حتى عند التركيزات المنخفضة وكفاءة التثبيط يزداد مع زيادة تركيز المثبطات. توضح منحنيات الاستقطاب أنها تعمل كمثبطات من النوع المختلط وعملية الامتزاز الخاصة بهم تخضع لنموذج لانجموير. تم استخدام دراسات SEM و AFM و EDX لتأكيد وجود الفيلم الواقي المتشكل على سطح الفولاذ الكربوني من خلال مراقبة هجوم التآكل والمركبات الناتجة عنه، نتائج DFT مكمله للدراسات التجريبية وأثبتت أن بنية قاعدة شيف والمجموعات الوظيفية هي المسؤولة للأداء التثبيطي للمركبات التي تم فحصها.

الكلمات المفتاحية:

مشتق بنزيدين، التآكل، التثبيط، الاستقطاب، مطيافية الممانعة الكهروكيميائية، نظرية دالة الكثافة.

Abstract :

The inhibiting performance of three benzidine derivatives named Bis (4(dimethylamino)benzylidene)biphenyl- 4,4'-diamine (DBB), Bis (4-methoxy benzylidene)biphenyl-4,4'-diamine (MBB) and Bis (4-chlorobenzylidene)biphenyl-4,4'-diamine (CBB) for carbon steel (CS) corrosion in 1.0 M HCl aqueous media was evaluated using weight loss and electrochemical techniques. The affinity of tested compounds towards the steel surface was investigated using Density Functional Theory (DFT) and Molecular Dynamics (MD) simulations. Compounds revealed a good inhibition action in tested medium even at low concentrations and the inhibition efficiency increases with increasing concentration of inhibitors. Polarization curves show that they act as mixed-type inhibitors and their adsorption process obeyed the Langmuir adsorption model. SEM, AFM and EDX studies were used to confirm the presence of the protective film formed on the carbon steel surface by observing the corrosion attack morphologies and elemental composition of the corrosion products, respectively. DFT results complement experimental studies and demonstrate that Schiff base moieties and functional groups are responsible for corrosion inhibitive performances of investigated compounds.

Keywords:

Benzidine derivative, Corrosion, Inhibition, Polarization, Electrochemical impedance spectroscopy, Density function theory

Résumé :

Les performances d'inhibition de trois dérivés de la benzidine nommés Bis (4(diméthylamino)benzylidène)biphényl- 4,4'-diamine (DBB), Bis(4-méthoxy benzylidène)biphényl-4,4'-diamine (MBB) et Bis(4-chlorobenzylidène)biphényl- La 4,4'-diamine (CBB) pour la corrosion de l'acier au carbone (CS) dans un milieu aqueux HCl 1,0 M a été évaluée en utilisant perte de poids et techniques électrochimiques. L'affinité des composés testés vis-à-vis de la surface de l'acier a été étudiée en utilisant des simulations de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et de la dynamique moléculaire (MD). Composés révélés une bonne action d'inhibition dans le milieu testé même à de faibles concentrations et l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Les courbes de polarisation montrent qu'ils agissent comme des inhibiteurs de type mixte et leur processus d'adsorption obéissait au modèle d'adsorption de Langmuir. Des études SEM, AFM et EDX ont été utilisées pour confirmer la présence du film protecteur formé sur la surface de l'acier au carbone en observant l'attaque de corrosion morphologies et composition élémentaire des produits de corrosion, respectivement. Complément des résultats DFT études expérimentales et démontrent que les fragments de base de Schiff et les groupes fonctionnels sont responsables pour les performances d'inhibition de la corrosion des composés étudiés.

Mots clés:

Dérivé de la benzidine, Corrosion, Inhibition, Polarisation, Spectroscopie d'impédance électrochimique, Théorie de la fonction de densité