

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة
كلية العلوم وعلوم المهندس
قسم هندسة الطرائق



مذكرة محاضرة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء
تخصص: كيمياء عضوية فيزيوكيميائية و جزيئية
من إعداد الطالب: بكوشه عز الدين

تحت عنوان:

دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية و الآزوتية

نوقشت يوم: 15 \ 10 \ 2008

امام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	استاذ تعليم عالي جامعة ورقلة	د.داده موسى بلخير
عضو مناقش	استاذ تعليم عالي المركز الجامعي بالوادي	د. التهامي العانز
عضو مناقش	استاذ محاضر جامعة الاغواط	د.يوسفي محمد
مقررا	استاذ تعليم عالي جامعة ورقلة	د.سعدي مختار
مساعد مقرر	استاذة مساعدة مكلفة بالدروس جامعة ورقلة	دقموش مسعودة

تشكرات

اتوجه بالشكر بداية الى الاستاذ الفاضل الدكتور سعيدي مختار الذي اطر هذا العمل وقدم لي كل الدعم سواء اكان ذلك بالتوجيهات او بتوفير المراجع او بتوفير المناخ الملائم للعمل في مخبر تثمين وترقية الموارد الصحراوية بجامعة ورقلة.

كما اتوجه بالشكر الى الاساتذة الفضلاء الدكتور دادة موسى بلخير والدكتور التهامي العانزوالدكتور يوسف محمد على قبولهم مناقشة هذه الرسالة.

كما اتوجه بالشكر الى المشرفة المساعدة الاستاذة مسعودة دقموش على المساعدة الجادة في العمل التجريبي ، وكذلك المراجعات المتكررة لاجزاء البحث.

كما لا انسى بالشكر الزميل بلفار محمد الاخضر ، الذي لم يبخل بالمساعدة ما استطاع الى ذلك سبيلا ، وكذلك الصديق عيساوي بلقاسم الذي ساعد في اخراج هذا البحث.

الى كل من ساهم من قريب او بعيد في انجاز هذا البحث ، لهم منا جميعا جزيل الشكر.

ب. عز الدين

الفهرس

الجزء النظري

الفصل الأول: التآكل

07 1-1 تعريف التآكل

08 2-1 أسباب التآكل

08 3-1 أنواع التآكل

10 4-1 طرق الوقاية من التآكل

10 1-4-1 الطرق الالكتروكيميائية

12 2-4-1 الوقاية بالتغليف

12 3-4-1 الوقاية بالتثبيط

الفصل الثاني: الدراسة الترموديناميكية و
الحركية للتآكل

19 1-2 الدراسة الترموديناميكية

21 2-2 الدراسة الحركية

21 1-2-2 المسرى البسيط والمسرى المختلط

22 2-2-2 منحنيات الاستقطاب

23 3-2-2 المرحلة المحددة لتفاعل

25 4-2-2: سرعة التآكل - معادلة بوتلر - فولمر

الفصل الثالث: الطرق الالكتروكيميائية لدراسة التآكل

35 1-3: الطرق الالكتروكيميائية المستقرة

37 2-3: الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة

37 1-2-3: الفولط مترية البسيطة

37 2-2-3: الفولط مترية الحلقية

38 3-2-3: مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية

الفصل الرابع: الدراسة النظرية للمركبات المدروسة

47 1-4: المركبات المدروسة

48 2-4: المركبات ثنائي ثيول 3 - ثيون

48 1-2-4: تعريفها

48 2-2-4: تحضيرها

48 3-2-4: خواصها الفيزيائية

49 4-2-4: استعمالاتها

50 3-4: المركبات الأزوتية (MBI)

- 501-3-4: بنيته الجزيئية
- 512-3-4: تكوين المعقدات
- 523-3-4: السلوك الالكتروكيميائي للمركب MBI
- 534-3-4: ادمصاص المركب MBI على المساري المعدنية
- 545-3-4: التغيير في سطوح المساري

الجزء التجريبي

الفصل الخامس: تحضير المركبين الكبريتيين

- 571-5: تمهيد
- 572-5: المواد المستعملة
- 58طريقة التحضير

الفصل السادس: دراسة الفعل التثبيطي للمركبات المدروسة

- 621-6: الشروط التجريبية للطريقتين المستعملتين
- 682-6: دراسة الفعل التثبيطي للإثانول
- 723-6: دراسة الفعل التثبيطي للمركبات المدروسة

73 1-3-6: دراسة المركب الآزوتي B_1
78 2-3-6: دراسة المركب الآزوتي B_2
83 3-3-6: دراسة المركب الكبريتي A_1
88 4-3-6: دراسة المركب الكبريتي A_2
95 خلاصة عامة
98 المراجع

قائمة الجداول

الصفحة	المحتوى	رقم الجدول
57	خصائص المركبات المستعملة في التحضير	1
62	النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ X52 المستعمل	2
68	نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال الايثانول كمثبط	3
70	القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للايثانول	4
73	نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال B_1 كمثبط	5
76	القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للمركب B_1	6
78	نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال B_2 كمثبط	7
80	القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للمركب B_2	8
83	نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال A_1 كمثبط	9
85	القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للمركب A_1	10
88	نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال A_2 كمثبط	11
90	القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للمركب A_2	12
92	مقارنة مردود التثبيط للمركبات المدروسة	13

قائمة الرموز والمختصرات

الرموز:

A_1 : رمز المركب (4 - طوليل 1، 2 ثنائي ثيول - 3 ثيون)

A_2 : رمز المركب (4 - فينيل 1، 2 ثنائي ثيول - 3 ثيون)

B_1 : رمز المركب (5 - ميثيل بنزوتريازول)

B_2 : رمز المركب (2 - مركبتوبنزيمايدازول)

b_1 : معامل الادمصاص

E_{prot} : كمون الحماية

i_{prot} : كثافة تيار الحماية

E_{piq} : كمون النقر

E_{corr} : كمون التآكل

E_a : طاقة تنشيط التفاعل

E_a^i : طاقة تنشيط التفاعل في وجود المثبط

E_i : الكمون الابتدائي للمسرى

E_{Δ} : التغيير في كمون المسرى

E_0 : الكمون النظامي للثنائية (مؤكسد / مرجع)

E : الكمون المطبق على المسرى (بالنسبة للمسرى المرجعي)

E_{rev} : الكمون العكوس للمسرى

C_{inh} : تركيز المثبط

C : سعة المكثفة (فاراد) (المكافئة للطبقة المضاعفة)

d_1, d_2 : كثافتي محلول حمض الكبريت

F : فاراداي

f : تواتر التيار المتناوب (هرتز)

G_{red}^* , G_{ox}^* : الطاقتين الحرتين لتنشيط تفاعلي الاكسدة والارجاع

G_{Δ} : الطاقة الحرة للتفاعل

h : ثابت بلانك

I_{prot} : تيار الحماية

i : كثافة التيار (المار في دارة مسرى العمل و المسرى المساعد)

i^0 : كثافة تيار الانتقال (تيار التآكل)

I : شدة التيار (المار في دارة مسرى العمل و المسرى المساعد)

I_{Δ} : التغيير الحاصل في شدة التيار

IE : مردود التنشيط

K : ثابت بولتزمان

K_{red} , K_{ox} : ثابتي السرعة لتفاعلي الاكسدة و الارجاع

L : الذاتية (هنري)

Δm : مقدار الضياع في الكتلة

N_0 : عدد المواقع الفعالة الكلية على سطح المعدن

N_{inh} : عدد المواقع الفعالة المشغولة من طرف المثبط

P_1 , P_2 : النسبة المئوية الكتلية لمحلول حمض الكبريت

q : كمية الكهرباء

R : ثابت الغازات المثالية

R_p : مقاومة الاستقطاب

R_t : مقاومة انتقال الشحنات

R_{Ω} : المقاومة الاومية

S : مساحة سطح عينة الفولاذ الكربوني المستعمل

T : درجة الحرارة (كلفن)

V : سرعة تفاعل التآكل (طريقة الضياع في الكتلة)

V_{corr} : سرعة تفاعل التآكل (طريقة منحنيات تافيل)

Z : الممانعة (Ω)

Z_{im} , Z_{Re} : المركبتين الحقيقية والتخيلية للممانعة

α , β : معاملي انتقال الشحنات الانودي و الكاتودي ($\alpha + \beta = 1$)

θ : مساحة السطح من المعدن التي تم عليها الادمصاص

ϕ : فرق الصفحة بين التيار و الكمون (راديان)

η : استقطاب المسرى البسيط (فولط)

ξ : استقطاب المسرى المختلط (فولط)

المختصرات:

DTT : المركبات العضوية (1، 2 ثنائي ثيول - 3 ثيون)

CCM : كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

ET : مسرى العمل

ER : المسرى المرجعي

ENH : المسرى النظامي الهيدروجيني

CE : المسرى المساعد

ECS : مسرى الكالوميل المشبع

SIE : مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية

XSP : مطيافية الفوتوالكترونات (X-ray photoelectron-spectroscopie)

BIA : المركب العضوي (5- ميثيل بنزوتريازول)

MBI : المركب العضوي (2- مركبتوبنزيمايدازول)

Analyseur des fonctions de transfert : **TFA**

ppm : جزء من المليون من الوحدة

التآكل ظاهرة خطيرة كانت ولا تزال السبب الرئيسي في إتلاف الكثير من الآلات والمنشآت المعدنية، وهو لا يقتصر على الفولاذ فقط بل يتوسع ليشمل كثيرا من المعادن وكذلك البوليميرات والسيراميك.

مقاومة التآكل تتطلب جهودا كبيرة، سواء أكان ذلك بتعويض الآلات والمنشآت التالفة، أو في الإنفاق على الحماية، زيادة على خطر تلوث البيئة.

لمقاومة التآكل استعملت طرقا عديدة منها أنواع الطلاء والوقاييتين المهبطية والمصعدية واستعمال المثبطات.

المثبطات مركبات كيميائية تضاف بكميات قليلة إلى الوسط السائل الاكال الملامس للمنشأة المعدنية فتؤدي إلى توقيف التآكل أو إلى إبطاء سرعته، وهي نوعان أما معدنية أو عضوية.

تستعمل طريقة التثبيط بكثرة لوقاية المنشآت المعدنية التي توجد على تماس مع محاليل مائية أكالة كالمياه الجوفية، ومياه دارات التبريد للسيارات، ومياه دارات التسخين... ويعود الفعل التثبيطي المعتبر للمركبات العضوية الكبريتية والآزوتية إلى وجود الأزواج الالكترونية الحرة على ذرات الازوت والكبريت والتي تعطي روابط تسانديه مع ذرات المعدن نتيجة عملية ادمصاص المثبط على سطحه.

توجد أبحاث عديدة تعرضت لدراسة الفعل التثبيطي للمركبات الكبريتية و الآزوتية وذلك مع أوساط اكاله مختلفة وباستعمال معادن مختلفة، من ذلك البحث الذي قام به الدكتور "سعيد مختار" وزملاؤه حول فعالية التثبيط لمجموعة مركبات من عائلة ثنائي ثيول ثيون ومنها المركبان (4- فينيل-1،2، ثنائي ثيول- 3 ثيون) و (4 -طوليل-1،2، ثنائي ثيول- 3 ثيون) وذلك لتآكل فولاذ كربوني، وباستعمال محلول حمض كلور الماء ذو $pH = 6,5$ كوسط اكال حيث أعطى المركبان نسبي تثبيط $93,36\%$ و $95,57\%$ على الترتيب وهذا باستعمال نفس التركيز $100mg/l$ [1].

لا تزال الأبحاث مستمرة في مجال التثبيط، والبحث على مركبات عضوية ومستخلصات نباتية تصلح لذلك، وذلك عن طريق دراسة مردودها التثبيطي، وفي هذا السياق ينصب هذا البحث والذي ينطلق من الإشكالية التالية:

ما مدى فعالية التثبيط للمركبات الكبريتية و الآزوتية التالية:

1- (4 - فينيل-1،2 ثنائي ثيول- 3 ثيون) (A₁)؛

2- (4 -طويل-1،2 ثنائي ثيول- 3 ثيون) (A₂)؛

3- (5- ميثيل بنزوترييازول) (B₁)،

4- (2- مركبتوبنزيמידازول) (B₂) لتآكل فولاذ كربوني XC52 في محلول لحمض الكبريت تركيزه 20%.

و يندرج تحت هذه الإشكالية الرئيسية الإشكاليات الجزئية التالية:

* ما مدى فاعلية التثبيط لكل من المركبات موضوع الدراسة، وما نوع التثبيط لكل منها؟

و اي المركبات لها فاعلية تثبيطية اكبر، الكبريتية ام الآزوتية؟

* هل لتغيير الوسط الاكال أو لتغيير المعدن تأثير على مردود التثبيط؟

* هل للإيثانول- المستعمل كمذيب للمركبات المدروسة- دور في التثبيط في الشروط المستعملة ؟ وهل هو دور مهمل ام معتبر يجب أخذه بعين الاعتبار؟

وتكمن أهمية دراستنا هذه في ضرورة تلبية الحاجات الاقتصادية الملحة في المحافظة على المنشآت المعدنية من التآكل وذلك بمحاولة العثور على مثبطات اقل كلفة وأكثر فاعلية.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الفعل التثبيطي للمركبات العضوية الكبريتية والآزوتية السابقة، وذلك لتآكل فولاذ كربوني X52، حيث الوسط الاكال محلول لحمض الكبريت بتركيز 20%.

في ضوء العرض السابق لإشكالية البحث ومن خلال أبحاث سابقة تناولت المركبات نفسها يمكن طرح الفرضية الأساسية التالية واختبار صحتها وهي أن:
- للمركبات المدروسة فاعلية تثبيطية جيدة.

وللتحقق من هذه الفرضية اتبعنا المنهج التجريبي التحليلي في هذه الدراسة، وذلك باستعمال طريقتي الضياع في الكتلة (طريقة كيميائية) و طريقة منحيات طافيل (طريقة الكتروكيميائية) لحساب سرعة التآكل ومن ثم إيجاد مردود التثبيط ثم تحليل النتائج المتحصل عليها.

يشتمل البحث على أربعة فصول نظرية تمهد له وهي كالتالي:

الفصل الأول: ويتناول التآكل وأنواعه وطرق الوقاية منه.

الفصل الثاني: ويتناول الدراسة الترموديناميكية والحركية للتآكل.

الفصل الثالث: الطرق الالكتروكيميائية المستعملة لدراسة التآكل.

الفصل الرابع: الدراسة النظرية للمركبات السابقة.

أما الجزء التجريبي فيتكون من فصلين:

الفصل الخامس: طريقة تحضير المركبان الكبريتيان (A_1 ، A_2).

الفصل السادس: دراسة الفعل التنبيطي للمركبات المدروسة.

1-1- تعريف التآكل:

التآكل هو تخریب للمعدن* أو لخواصه وذلك عن طريق التفاعل مع محيطه [4]. يسبب التآكل أجسام مؤكسدة سواء أكانت طبيعية مثل غاز الأكسجين أو صناعية مثل الأحماض، هذه الأجسام متواجدة في الوسط المحيط بالمعدن و الذي يطلق عليه اسم (الوسط الأكال) [2،3].

ترموديناميكيا** يمكن التنبؤ على أن أغلب المعادن غير مستقرة و هي عرضة للتآكل، إلا أن الدراسة الحركية للتفاعلات الحادثة تبين أنها تفاعلات بطيئة [7]. يتعرض سطح المعدن للوسط الأكال لمدة طويلة لذلك تكون آثار التآكل معتبرة رغم السرعة البطيئة [7].

إن المعرفة الجيدة للوسط الأكال و لطبيعة المعدن، وللمعالجات المختلفة التي تعرض لها ضرورية جدا، فهي تسمح باختيار طريقة الحماية المناسبة من بين مختلف الطرق المتاحة وتجدر الإشارة إلى أن مفهوم التآكل قد توسع أكثر ولم يعد مقتصرًا على المعادن فقط بل تعدها إلى مواد أخرى [4،7].

1-2- أسباب التآكل:

ينتج التآكل عن تفاعل أكسدة ارتجاعية غير عكوس بين المعدن وعامل مؤكسد يوجد في الوسط المحيط [4].

* في الوسط الحمضي يلعب البروتون (H^+) دور العامل المؤكسد والذي يرجع مع انطلاق غاز الهيدروجين؛

* في الوسط المتعادل أو القاعدي يشكل غاز الأكسجين العامل المؤكسد؛

* أجسام أخرى يمكن أن تكون مؤكسدة للمعادن منها:

انيونات: NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , ClO^-

كاتيونات معدنية: Sn^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}

* سواء كان المعدن نقيًا أو على شكل سبيكة.
** باستعمال منحنيات يوربي pourbaix

* في درجات الحرارة العالية بعض المركبات تصبح مؤكسدة مثل: بخار الماء و غاز ثاني أكسيد الفحم.

1-3-1- أنواع التآكل:

يظهر التآكل على سطوح المعادن بأشكال عديدة يمكن تقسيمها الى نوعين هما: التآكل المعمم (المنتظم) والتآكل الموضعي.

1-3-1-1- التآكل المعمم (المنتظم):

هذا النوع من التآكل هو الأكثر شيوعا حيث يتم على كل السطح من المعدن- الذي يوجد على تماس مع الوسط الاكال- وبشكل منتظم على كل نقطة من نقاطه.

1-3-1-2: التآكل الموضعي:

وهو بعكس المعمم حيث يصيب مناطق محددة من السطح وله عدة أنواع نذكر منها:

1-2-3-1: التآكل الغلفاني:

يحدث هذا النوع من التآكل عندما يكون هناك معدنان مختلفان على تماس في محلول مائي أو في وسط رطب.

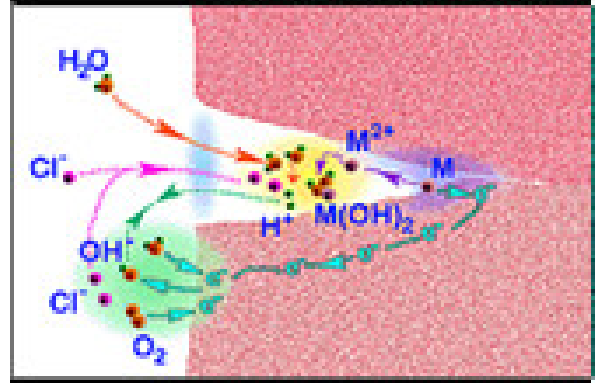
يؤكسد المعدن الأقل نبلا بينما يحدث إرجاع لغاز الأوكسجين المنحل أو للبروتونات على سطح المعدن النبيل.

تشكل المجموعة (المعدنان والوسط المحيط) بيلا كهربائيا يمثل فيه المعدن الأقل نبلا المصعد.

1-2-3-1-2- التآكل بالنقر:

يتمثل هذا النوع من التآكل في أحداث حفر على سطح المعدن يصل قطرها عشرات الميكرومترات تسببها بعض الانيونات و خاصة الكلور Cl^- .

- يحدث هذا النوع من التآكل على سطوح المعادن التي تغطي بطبقة من الأوكسيد (طبقة خمولية) مثل الالمنيوم والحديد.



الشكل (1-1): التآكل بالنقر

- يبدأ النقر (الحفر) بإزالة موضعية للطبقة الخمولية* ويستغرق ذلك مدة طويلة (شهوراً أو أعواماً) لكن بمجرد ظهور سطح المعدن ينتشر التآكل عندها بسرعة محدثاً حفراً عميقة (عدة أيام) [5].

1-3-2-3- التآكل الشقي:

يتمثل هذا النوع في تعرض شق (جزء) من سطح المعدن للتآكل دون الجزء الآخر، وسببه هو اختلاف توزيع العامل المؤكسد على سطح المعدن والذي تكون نتيجته تكون بيلا كهربائياً على سطح المعدن المصعد فيه هو الجزء الأقل وفرة من العامل المؤكسد [4]. من أمثلة التآكل الشقي: التهوية غير المنتظمة، حيث يتعرض الجزء الأقل وفرة من الهواء للتآكل، كما هو الحال مع عمود معدني طرفه مغموس في الأرض.

1-4-1 طرق الوقاية من التآكل

1-4-1- الطرق الالكتروكيميائية:

وتشمل الوقاية المهبطية والوقاية المصعدية.

1-1-4-1- الوقاية المهبطية:

تتمثل الوقاية المهبطية في احداث عملية استقطاب لكمون المنشأة المراد حمايتها بحيث يخفض كمونها إلى قيمة (E) اقل من كمون التآكل (E_{corr}) بشكل معتبر [4].

* سواء أكان ذلك بخدش ميكانيكي، أو باد مصاص الأنيونات الأكلية مثل: Cl^- ، Br^- مما يذيب الطبقة الخمولية نتيجة لتكون معقدات سهلة الذوبان.

تعتمد الوقاية المهبطية على عاملين مهمين هما:

* كمون الحماية (E_{prot}) يجب أن يخفض كمون المنشأة الى قيمة اقل من كمون الحماية

$$\leq E \quad (1-1) \quad \dots\dots\dots E_{prot}$$

* تيار الحماية (i_{prot}) وهو التيار اللازم للوصول الى كمون الحماية وقيمته تعتمد على المساحة المراد حمايتها.

تستخدم الوقاية المهبطية بشكل خاص لحماية المنشآت الحديدية الضخمة مثل المنشآت البترولية في البحر والبواخر والمنشآت الكيميائية وأنابيب النقل تحت الأرض.

عمليا: توجد طريقتان لإحداث الوقاية المهبطية:

*الوقاية باستعمال المصعد المنحل(المصعد الضحية) ، حيث تلتصق على جسم المنشأة المراد حمايتها قطع من معدن آخر أقل نبلا من معدن الآلة وبحيث يكون المعدنان على تماس مع الوسط الأكال، فيحدث عندها تآكل غلفاني للقطع المضافة التي تلعب دور المصعد.

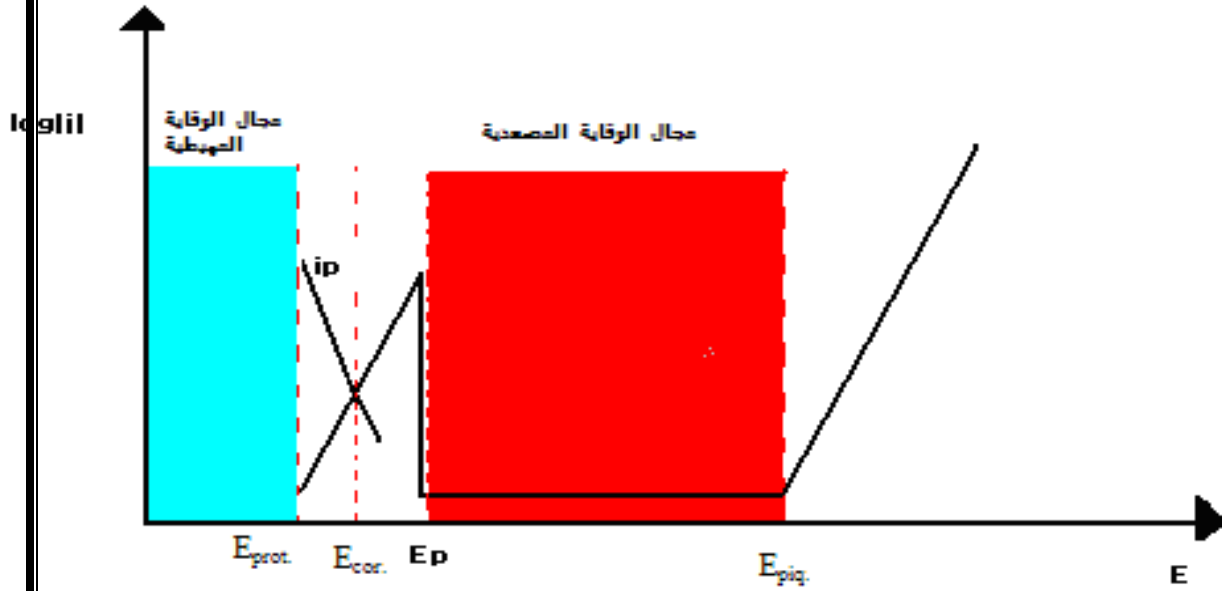
*الوقاية باستعمال تيار مفروض حيث نجعل المنشأة المراد حمايتها كمهبط في دارة للتيار المستمر أما المصعد فيكون عبارة عن بقايا حديدية صدئة غير مستعملة مثل قطع السكك الحديدية [2].

1-4-1-2- الوقاية المصعدية:

يكون الاستقطاب هذه المرة برفع كمون المنشأة المراد حمايتها إلى قيمة E تنتمي إلى مجال الخمولية، لذلك تستعمل هذه الطريقة فقط مع المعادن القابلة للخمولية.

شرط الحماية المصعدية:

$$E_p \leq E \leq E_{piq} \quad (2-1) \quad \dots\dots\dots$$



الشكل (1-2): مجالي الوقاية المهبطية والوقاية المصعدية [4]

E_{piq} : كمون النقر E_{prot} : كمون الحماية E_{cor} : كمون التآكل E_p :
 كمون الخمولية i_p : تيار الحماية

- يتم رفع كمون القطعة المعدنية الى مجال الخمولية بإحدى طريقتين:
*** طريقة كيميائية:**

وذلك بتكوين طبقة من الأكسيد على سطح المعدن عن طريق أكسدته بواسطة أيونات مؤكسدة تضاف الى الوسط المحيط.

*** طريقة الكتروكيميائية:**

وذلك باستعمال تيار مفروض بغرض إيصال كمون القطعة المراد حمايتها الى مجال الخمولية وتلعب القطعة عندها دور المصعد.

للوقاية المصعدية سلبياتها، فيكفي أن تخدش الطبقة الخمولية ويظهر سطح المعدن ليتعرض للتآكل الشديد (التآكل بالنقر) مما يستوجب تعويض الجزء المخدوش وإلا تعرضت كل الآلة للعطب [4].

1-4-2- الوقاية بالتغليف:

وهي تشمل التغليف بمعدن (الغلفنة) أو بمواد عضوية مثل الطلاء وأنواع البوليميرات.

1-4-3- الوقاية بالتنشيط

1-3-4-1- تعريف:

المنشط مركب كيميائي (عضوي أو معدني) يضاف بكميات قليلة الى الوسط الاكالي فيؤدي الى إعاقة تفاعلات التآكل وذلك اما بالتقليل من سرعتها ، أو بالتقليل من احتمال حدوثها او بالاثنتين معا [2].

يعبر عن مدى فاعلية المنشط بمردود التنشيط (IE) ويدعى أيضا بالقدرة الوقائية والذي يعطى بالعلاقة:

$$IE = \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right) \times 100 \dots\dots\dots(3-1)$$

حيث V_0, V : سرعتي التآكل في غياب المنشط وفي وجوده على الترتيب.

إن استعمال المنشطات مجال واسع ومعقد ولا يمكن تطبيقه إلا من طرف شخص يملك الخبرة الكافية وإلا كانت النتائج عكس المتوقع [2]، فمثلا شوارد النحاس (Cu^{2+}) يمكن أن تلعب دور منشط او منشط لتآكل سبائك الألمنيوم على حسب تركيزها المضاف الى الوسط الأكال [9].

1-4-3-2- أقسام المنشطات:

عدد المنشطات كبير جدا إلا انه يمكن تصنيفها الى أقسام وفق اعتبارات عدة:

أ: تقسيم المنشطات من حيث مجالات الاستعمال:

- منشطات الوسط الحامضي: حيث تضاف الى الوسط الحامضي لوقاية الفولاذ، وفي مجال البترول تضاف هذه المنشطات الى الموائع التي تضخ في البئر اثناء عملية التنقيب.
- منشطات الوسط الحامضي غالبا ما تكون مركبات عضوية تحمل الأزوت أو الكبريت ضمن مجموعة وظيفية قطبية.
- منشطات الوسط المعتدل:

وهي مثبطات تضاف عادة الى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تاثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه.

• مثبطات غازية:

وهي عبارة عن مركبات عضوية ذات ضغط بخار مرتفع (عادة أمينات) تستعمل لوقاية كثير من الآلات أثناء عمليتي الشحن و التخزين.

ب: التقسيم من حيث نوع التفاعل الجزئي المثبط:

• المثبط الأنودي:

عند إضافته إلى الوسط الأكال فإنه يخفض سرعة التفاعل الأنودي وذلك بتخفيضه لكثافة التيار الأنودي، وكذلك يسبب ازاحة لكمون التآكل E_{corr} إلى جهة الكمونات الاكبر (نحو اليمين) مثال ذلك الشاردة MoO_4^{2-} [14].

• المثبط الكاثودي:

اضافته الى الوسط الاكال تسبب تخفيض لسرعة التفاعل الكاثودي بتخفيض كثافة التيار الكاثودي وكذلك بإزاحة كمون التآكل إلى جهة الكمونات الأقل (نحو اليسار) مثال ذلك الشوارد التالية: Li^+ ، Mg^{2+} ، NO_2^- [14] ، CrO_4^{2-} [15]

• المثبط المختلط :

هذا النوع يثبط تفاعلي الأكسدة و الإرجاع في آن واحد حيث يتم تخفيض كل من كثافتي التيار الأنودي والكاثودي معا، مع تغيير طفيف لقيمة كمون التآكل مثل PO_4^{3-} [10]

1-3-3-4- آليات التثبيط :

أ- التثبيط بالادمصاص:

• تعريف: هذا النوع من المثبطات يكون غالبا مركب عضوي أروماتي او ماكروجزئي

نو سلسلة خطية او متفرعة حيث يدمص جزيئه على سطح المعدن مما يسبب انسدادا

للمواقع الفعالة [4].

يتكون جزئ المثبط من شقين احدهما لا قطبي وهو الجزء الأكبر، أما الشق الآخر فقطني وهو

عبارة عن مجموعة وظيفية مثل: $-NH_2$, $-SH$, $-OH$, $-COOH$, $-PO_3$

بعد نزوله إلى الوسط الأكال يستقر المثبط على سطح المعدن حيث تتكون رابطة بين الذرة الوظيفية S, N, O, P وبين ذرات السطح من المعدن، بينما يؤدي الجزء اللاقطبي من المثبط دور الحائل دون وصول العامل المؤكسد إلى سطح المعدن.

يكون المثبط المدمص طبقة ثلاثية الأبعاد على سطح المعدن تتوغل داخل الطبقات الأولى من الأكسيد والهيدروكسيد المتكونين، وهي طبقة ذات بنية متجانسة ومتراصة تعتمد خواصها الميكانيكية والبنائية والكيميائية بشكل واسع على شروط التفاعل (تركيز المثبط، درجة الحرارة، سرعة دوران مسرى العمل...) [23 ، 24 ، 25].

في إطار حماية البيئة فإنه تم تطوير استعمال الكرومات كمثبط فعال لحماية سبائك الألمنيوم [16].

• الأدمصاص الفيزيائي والأدمصاص الكيميائي:

الأدمصاص ظاهرة ناشرة للحرارة ، ندعو الحرارة المنطلقة بحرارة الأدمصاص Q_{ad} وهي ترتبط بانثالبية الأدمصاص بالعلاقة:

$$Q_{ad} = -\Delta H_{ad} \quad (4-1)$$

الانثالبية الحرة للجملة تنخفض جراء الأدمصاص بالمقدار ΔG_{ad} وندعوه بالانثالبية الحرة للأدمصاص.

من خلال مقدار حرارة الأدمصاص فإننا نميز بين نوعين منه :

- الأدمصاص الفيزيائي: حيث حرارة الأدمصاص لا تتعدى $50KJmol^{-1}$ ، وهو ناتج عن تكون روابط ضعيفة (من نوع روابط Van der Waals) بين الجزيئات المدمصة والسطح.

- الأدمصاص الكيميائي: حيث الروابط بين السطح والجزيئات المدمصة قوية (روابط تساندية) مما يسبب انتشار حرارة معتبرة $100 - 500KJmoi^{-1}$.

في الأدمصاص الكيميائي تتكون طبقة واحدة فقط من الجزيئات المدمصة ، بخلاف الأدمصاص الفيزيائي الذي تنتج عنه عدة طبقات [4].

• ايزوتارم الأدمصاص لانغمير Isotherme de Langmuir:

اقترح الباحثون عدة نماذج نظرية للربط بين كمية المثبط المدمصة وتركيزها في الوسط المحيط ، كان أكثرها استعمالا نموذج لانغمير والذي افترض أن عدد المواقع الفعالة على

السطح ثابت ، وان الواحد منها لا يدمص عليه إلا جزيء واحد ، وأن طاقة الادمصاص ثابتة [1] حيث يعطى ايزوتارم لانغمير وفق العلاقة التالية:

$$K_{ad}C = \frac{\theta}{1-\theta} \dots\dots\dots(5-1)$$

C : تركيز المثبط ، θ : مقدار تغطية السطح ، K_{ad} : ثابت توازن الادمصاص حيث

$$\theta = \frac{IE}{100} \dots\dots\dots (6-1)$$

IE : مردود التثبيط

K_{ad} تربطه بالطاقة الحرة النظامية للادمصاص العلاقة [48]:

$$\dots\dots\dots \Delta G_{ad}^0 = -RT \ln(K_{ad}) (7-1)$$

• تأثير درجة الحرارة على مردود التثبيط:

يمكن لدرجة الحرارة ان تلعب دورا في التأثير على مردود التثبيط فعند إجراء عمليتي: Décapage et détartrage في درجات حرارة عالية لإزالة المواد الناتجة عن التآكل من على المنشآت المعدنية فان مردود التثبيط يمكن ان يتناقص وهذا يرجع لطبيعة المثبط [26، 27، 28، 29].

وضع العالم (RADOVICI) [30] تصنيفا للمثبطات يعتمد على طاقة التنشيط (E_a) ووجد أن المقارنة مع طاقة التنشيط في وجود المثبط (E_a^i) يسمح بالتنبؤ على مدى تأثير مردود التثبيط بدرجة الحرارة، حيث توجد ثلاث حالات ممكنة:

* المثبطات ذات $E_a^i > E_a$ حيث الرابطة بين المثبط والمعدن هشة (الكتروستاتيكية) وهذا النوع يتناقص مردوده التثبيطي مع الحرارة.

* المثبطات ذات $E_a^i < E_a$ حيث تكون طاقة الترابط بين المثبط وسطح المعدن قوية وهذا النوع أكثر فاعلية حيث لا يتناقص مردوده بفعل رفع درجة الحرارة.

ولقد وجد في دراسات مختلفة [31] ان هذا النوع من المثبطات يغير من طبيعة ادمصاصه، حيث يتبع نموذج الادمصاص الفيزيائي في درجات الحرارة المنخفضة، بينما يتبع نموذج الادمصاص الكيميائي في درجات الحرارة المرتفعة.

* المثبطات ذات $E_a^i = E_a$ هذا النوع لا يتطور مردود تثبيطه مع درجة الحرارة وينتمي إليه عدد قليل جدا من المثبطات.

ولقد أمكن استخدام مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية لدراسة تأثير درجة الحرارة على طبقة المثبط المدمصاة وعملت في ذلك أبحاث كثيرة [28 ، 29 ، 32 ، 33].

ب- التثبيط بالترسيب:

حيث يتكون مركب صعب الانحلال (راسب) بين ايون المعدن المنحل وانيونات المثبط مما يقلل من سرعة التآكل، كمثال على ذلك نذكر استعمال فولاذ مرتبط بالسليسيوم (سبيكة) والذي يشجع تكون سيليكات الحديد على سطح المعدن، وان وجود هذا الأخير في الطبقة الخمولية يقوي من مردود التثبيط ضد التآكل [13].

ج- التثبيط بإزالة العامل الأكل:

هذا النوع من التثبيط يستعمل فقط في الدارات المغلقة حيث يضاف المثبط الى السائل فيزييل العامل المؤكسد سواء بالتفاعل معه او بامتصاصه.....الخ.

د- التثبيط بالخمولية:

حيث يلعب المثبط دور المؤكسد للمعدن فتتكون طبقة رقيقة من الأكسيد على سطحه (طبقة خمولية*) تؤدي - كما مر معنا في الوقاية المصعدية - إلى إزاحة كمون التآكل الى منطقة الخمولية، وقد أمكن التعرف على مدى تراص الطبقة الخمولية الواقية وذلك بقياس التيار المتبقي Courant résiduel [17،18].

1-4-3-4- الكلفة الاقتصادية للتثبيط:

* يمكن الاستعانة بالمطيافية XSP - التي تمكن من قياس طاقة الترابط - لمعرفة مكونات الطبقة الخمولية وفي حالة الحديد مثلا تظهر الطريقة ثلاثة انواع لترابط الأوكسجين O-Fe الموافقة للأوكسيد، HO-Fe الموافقة للهيدروكسيد ورابطة ثالثة H₂O-Fe الموافقة للماء المدمص على سطح المعدن [20، 21، 22].

إذا كان الجزء الأكبر من عمليات التثبيت موجه للاستعمال في دارات مغلقة مثل: دارات التبريد ودارات التسخين، مما يطيل من عمر استعمال المثبط وكذلك إمكانية تحديد التكلفة، فإنه في الجهة المقابلة تصبح التكلفة كبيرة.

ليست فعالية المثبط وحدها هي التي تحدد اختياره بل هناك أيضا التكلفة الناتجة عن هذا الاستعمال.

تقدر كلفة التآكل بحوالي (4%) من المنتج الوطني الخام للدول و يدخل تحتها [4]:

- الخسائر المباشرة الناجمة عن تعويض الآلات و المنشآت المتآكلة؛
- الخسائر الغير مباشرة و المتمثلة في الأنفاق على الصيانة؛
- احتياطات السلامة و التفقد المستمر للمنشآت لتقييم مدى تضررها؛
- تكاليف توقف الإنتاج بسبب العمليات السابقة.

1-2- الدراسة الترموديناميكية:

1-1-2. الكمون النظامي لمسرى:

يقصد بالمسرى كل ناقل معدني في تماس مع الكتروليت، والكتروكيميائيا المسرى هو تفاعل الأكسدة أو الإرجاع (انتقال الشحنات) حيث لا يمكن قياس كمون المسرى إلا بالنسبة لمسرى آخر نتخذه كمرجع للقياس.

كمثال على المسرى المرجعي نذكر مسرى الهيدروجين النظامي ENH، ومسرى الكالوميل المشبع ECS وهو المسرى المرجعي الأكثر استعمالا.

عند التوازن يطلق على كمون المسرى بالكمون العكوس E_{rev} وهو يمثل فرق الكمون بين المعدن والمحلول.

2-1-2. معادلة نرنست (Nernst):

تطبق العلاقة على مسرى في حالة توازن، حيث يعطى كمونه العكوس بالعلاقة:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

حيث E_0 الكمون النظامي للثنائية ox/red المكونة للمسرى.

3-1-2. كمون الحماية لمسرى:

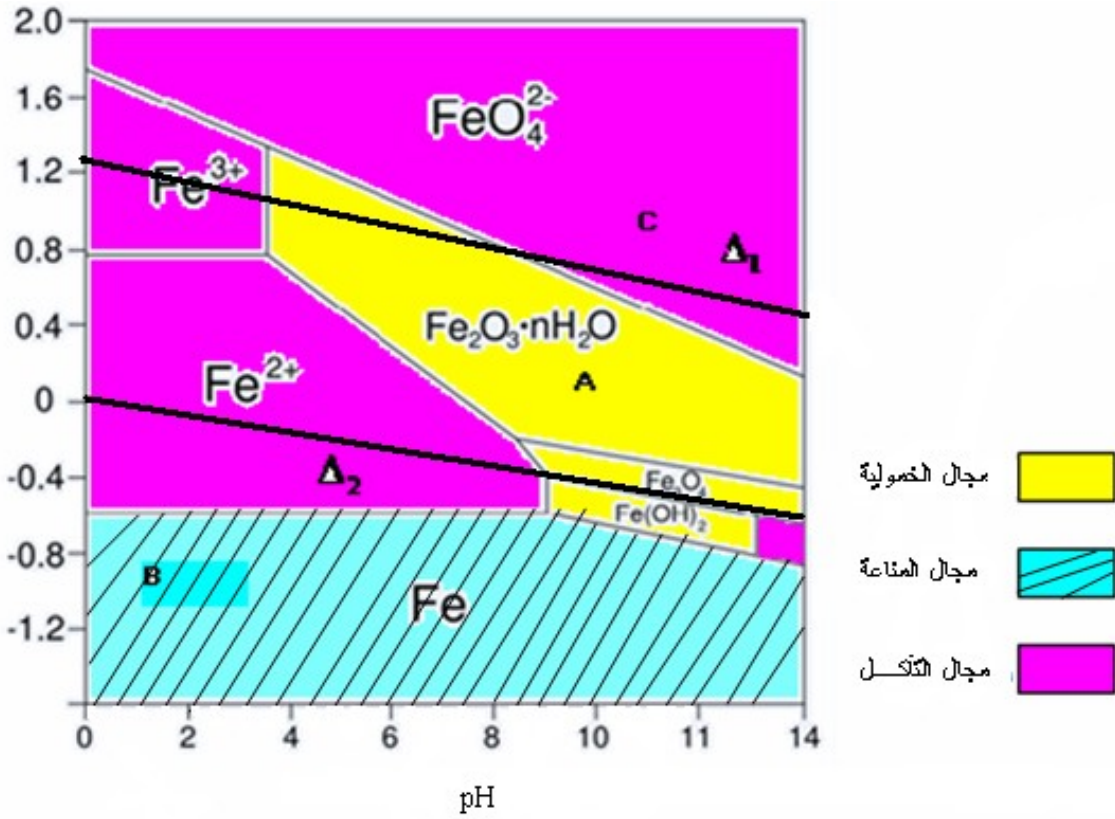
لكي يحدث تآكل للمسرى لابد ان يحقق كمونه E العلاقة ($E > E_{rev}$) نقول عندها انه حدث استقطاب للمسرى.

4-1-2. منحنيات بوربي Diagrammes de pourbaix:

كثير من تفاعلات الاكسدة والارجاع - خاصة تلك التي يتكون فيها أكسيد معدني - يعتمد كمونها على قيمة pH المحلول.

مجموع المنحنيات لعنصر ما والتي تمثل تغيرات الكمون بدلالة pH المحلول وترسم على نفس المعلم تدعى "منحنيات بوربي".

لرسم منحنيات بوربي لمعدن ما، نقوم بدراسة كل التوازنات التي يمكن ان توجد بين الأصناف الكيميائية المختلفة لهذا المعدن، وفي درجات أكسدة مختلفة، وبحيث يمثل كل توازن بمعادلة، ثم ترسم على المعلم (E-pH)، حيث المستقيمات الناتجة تقسم المعلم السابق الى مناطق مختلفة يمثل كل منها مجال غالبية صنف معين منحل او مجال استقرار صنف آخر.



الشكل (1-2): منحنى بوربي لمعدن الحديد [4]

تفسير أجزاء المنحنى:

* أعلى الخط (Δ_1) يمثل مجال أكسدة الماء، مع انطلاق غاز الأوكسجين.
 * أسفل الخط (Δ_2) يمثل مجال إرجاع الماء، مع انطلاق غاز الهيدروجين و المنطقة بين الخطين تمثل مجال ثبات الماء.

* المنطقة (B) تدعى مجال مناعة المعدن حيث لا يحدث أي تفاعل بين المعدن و الوسط المحيط، وفيها يكون تركيز شوارد الحديد أقل من 10^{-7} M [8]

* المنطقة (A) تدعى مجال خمولية المعدن حيث تتكون طبقة من الأكسيد والهيدروكسيد تحمي الحديد من التآكل.

* المنطقة (C) تمثل مجال تآكل المعدن حيث ينحل الحديد في الوسط الاكالي على شكل شوارد Fe^{3+} ، Fe^{2+} .

* نلاحظ من المنحنى كذلك ان الحديد يتفاعل مع البروتون H^+ في الوسطين الحامضي والمتعادل، بينما تقاوم اكاسيده الانحلال في الوسط القاعدي.

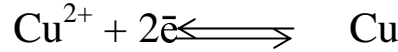
* الخطوط الفاصلة بين المناطق المختلفة تمثل التوازنات بين الأصناف المختلفة.

2-2- الدراسة الحركية لتفاعلات التآكل:

2-2-1- المسرى البسيط والمسرى المختلط:

2-2-1-1- المسرى البسيط:

عند حدوث تفاعل واحد في الجملة (معدن/الكتروليت) ندعو الجملة عندئذ بالمسرى البسيط
مثال ذلك سلك نحاس مغموس في محلول كبريتات النحاس:

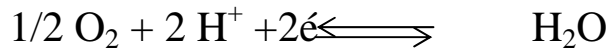
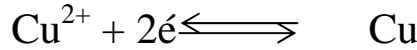


كمون هذا المسرى E_{rev} هو الكمون الذي يأخذه في غياب تيار خارجي (الكمون الحر)
يمكن إزاحة كمون المسرى السابق الى قيمة جديدة E بإحداث استقطاب للمسرى مقداره (η)
يعطى بالعلاقة:

$$\eta = E - E_{rev} \dots\dots\dots(1-2)$$

2-2-1-2- المسرى المختلط:

حيث يحدث في الجملة تفاعلي أكسدة ارجاعية أو أكثر، مثال ذلك وجود الهواء في حالة مسرى
النحاس السابق في هذه الحالة لدينا التفاعلات التاليان:



المسرى المختلط هو المسرى الأكثر شيوعا ولكي يمر فيه تيار I نحدث له استقطابا مقداره:

$$\xi = E - E_{corr} \dots\dots\dots(2-2)$$

حيث E_{corr} يمثل كمون بداية التآكل

التيار المار I هو مجموع تيارين جزئيين احدهما انودي I_a ناتج عن تفاعل الاكسدة ، والآخر
كاتودي I_c ناتج عن تفاعل الارجاع بحيث:

$$I = I_a + I_c \dots\dots\dots(3-2)$$

إذا كان التيار الكاتودي مهملا ازاء التيار الأنودي $I_a \gg I_c$ أعتبر التيار المار أنوديا والمسرى

يلعب عندها دور المصعد. $I \approx I_a$

وإذا كان التيار الأنودي مهماً ازاء التيار الكاثودي $I_c \gg I_a$ أعتبر التيار المار كاتودياً والمسرى

$$I \approx I_c$$

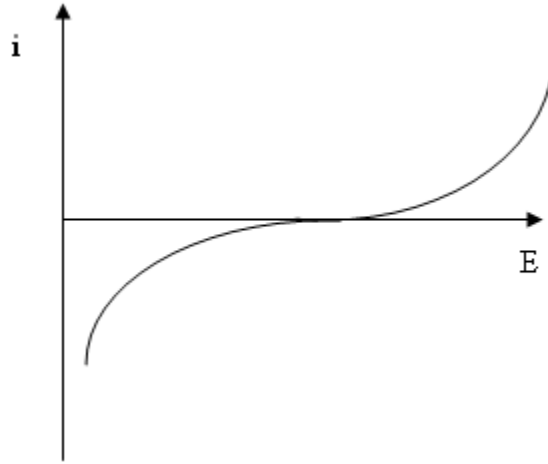
يلعب دور المهبط.

2-2-2- منحنيات الاستقطاب:

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

$$i = f(E) \text{ المنحنى}$$

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



الشكل (2-2): منحنى الاستقطاب $i = f(E)$

$$E = f(i) \text{ المنحنى}$$

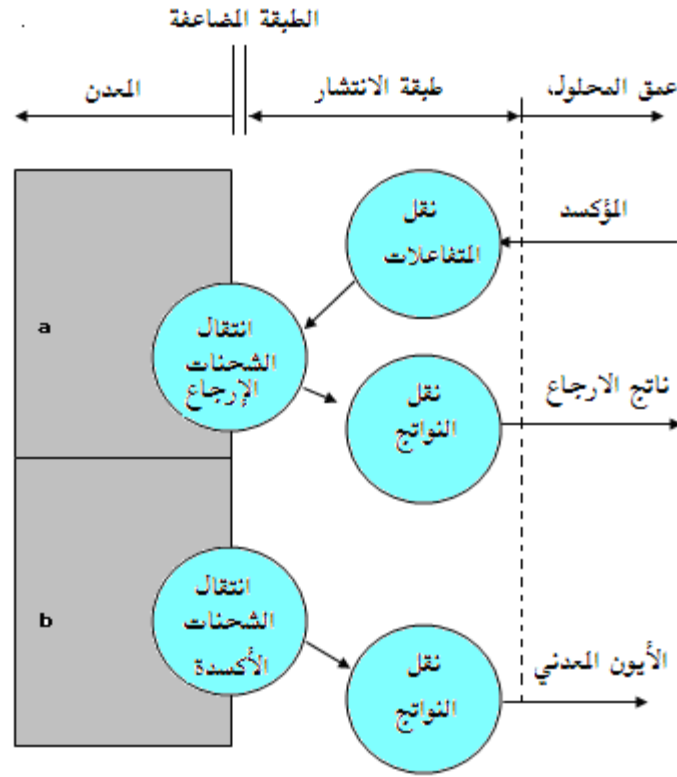
هذه المرة نجري عملية تغيير لقيمة التيار باستخدام جهاز Galvanostat ثم يقاس في كل مرة الكمون الموافق للمسرى.

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

2-2-3 المرحلة المحددة لتفاعل:

التفاعلات عند المسرى تشمل على الأقل تفاعلاً جزئياً أنودياً وآخر كاتودياً، وعلى حسب التفاعل المهيمن فإن المسرى يمثل مصعداً أو مهبطاً.

يمر التفاعل الكهروكيميائي عند المسرى (أكسدة أو إرجاعاً) بعدة أطوار كما يوضحها التمثيل التالي:



الشكل (3-2): مراحل التفاعل لتآكل معدن (a) التفاعل الجزئي الكاثودي (b) التفاعل الجزئي الأنودي [4].

سرعة التفاعل عند المسرى تعتمد على سرعات أطواره المختلفة، إلا أن الطور الأبطأ هو الذي يحدد السرعة الكلية بتباطئه ومن ثم يسبب استقطاباً للمسرى ندعوه بالطور المحدد Etape limitante، هذا الطور يحدد السرعة الكلية للتفاعل بحيث تهمل سرعات الأطوار الأخرى إزاءه. من أمثلة على الطور المحدد في تفاعلات التآكل للفولاذ [4]:

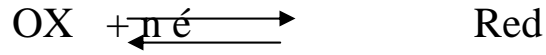
* تآكل مراقب بطور انتقال الشحنات: ومثال ذلك تآكل الفولاذ في الوسط الحامضي * تآكل مراقب بطور نقل المادة: مثال ذلك تآكل الفولاذ في الوسط المتعادل المهوى aéré * تآكل مراقب بخصائص تكون الطبقة الخمولية: مثل تآكل الفولاذ في الماء.

2-2-4- معادلة بوتلر فولمر Equation de Butler-Volmer

نحاول إيجاد علاقة بين كثافة التيار الذي يجتاز المسرى والاستقطاب الحادث لهذا المسرى وهذا في الحالة التي يكون فيها انتقال الشحنات هو الطور المحدد للسرعة الكلية للتفاعل.

2-2-4-1. حالة مسرى بسيط:

نعتبر مسرى بسيط يحدث على سطحه تفاعل الكتروكيميائي واحد للثنائية OX / Red.



بفرض تفاعلي الاكسدة والارجاع من الدرجة الاولى، اذن عبارتي سرعتيهما:

$$V_{OX} = K_{OX} [Red] \quad \dots\dots\dots(4-2) \quad \text{سرعة تفاعل الاكسدة:}$$

$$V_{Red} = K_{Red} [OX] \quad \dots\dots\dots(5-2) \quad \text{سرعة تفاعل الارجاع:}$$

حيث K_{OX} ، K_{Red} ثابتي سرعتي الاكسدة والارجاع على الترتيب.

ثابت السرعة بدلالة الطاقة الحرة لتنشيط التفاعل ΔG^* يعطى بالعلاقة:

$$K_{OX} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(6-2)$$

$$K_{Red} = \frac{KT}{h} \exp\left[\frac{-\Delta G_{Red}}{RT}\right] \quad \dots\dots\dots(7-2)$$

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J/S} \quad \text{ثابت بلانك}$$

$$K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad \text{ثابت بولتزمان}$$

$$R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \quad \text{ثابت الغازات المثالية}$$

بتعويض (6-2) و (7-2) في المعادلتين (4-2) و (5-2) يكون لدينا:

$$\dots\dots V_{OX} = \frac{KT}{h} [Red] \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(8-2)$$

$$V_{Red} = \frac{KT}{h} [OX] \exp\left(\frac{-\Delta G_{Red}^*}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(9-2)$$

باستخدام قانون فاراداي:

$$m = \frac{ItM}{nF} \quad \dots\dots(10-2) \quad \Rightarrow \quad I = \frac{nFm}{Mt} \quad \dots\dots(11-2)$$

بقسمة طرفي المعادلة (11-2) على مساحة مسرى العمل (الملامسة للالكتروليت) S وبوضع i

$$I/S = \text{والتى تمثل كثافة التيار، وبإدخال مقدار السرعة } V = \frac{m}{MtS} \text{ يصبح لدينا:}$$

$$i = nFV \dots\dots\dots(12-2)$$

$$i_{ox} = nFV_{ox} \dots\dots\dots(13-2) \text{ كثافة تيار الاكسدة:}$$

$$i_{ox} = -nFV_{Red} \dots\dots\dots(14-2) \text{ كثافة تيار الارجاع:}$$

اضيفت اصطلاحا اشارة (-) الى عبارة تيار الارجاع.

بتعويض (8-2) و(9-2) في العلاقتين (13-2) و (14-2) على الترتيب يصبح لدينا:

$$i_{ox} = \frac{nFKT}{h} [Red] \exp\left[\frac{-\Delta G_{ox}^*}{RT}\right] \dots\dots\dots (15-2)$$

$$i_{Red} = \frac{-nFKT}{h} [OX] \exp\left(\frac{-\Delta G_{Red}^*}{RT}\right) \dots\dots\dots(16-2)$$

كثافة التيار الكلي للمسرى هي مجموع الكثافتين:

$$i = i_{ox} + i_{Red} \dots\dots\dots(17-2)$$

* العلاقة بين كثافة التيار i وكمون المسرى e :

نعتبر ΔV فرق الكمون بين المسرى والالكتروليت عند سطح التماس بينهما.

بفرض $\Delta V > 0$ فان انتقال الالكترونات في حالة الاكسدة يتم نحو المصعد الموجب بسهولة (أي بدون اعاقه).

اما في حالة الارجاع فان الالكترونات تتحرك عكس جهتها التلقائية (أي بوجود اعاقه لحركتها).

$$q = nF \dots\dots\dots (18-2) \text{ عند انتقال كمية من الكهرباء مقدارها:}$$

$$\Delta E = nF\Delta V \dots\dots\dots (19-2) \text{ فان قيمة الطاقة الكهربائية المنقولة هي}$$

ينقص من الطاقة الحرة لتنشيط تفاعل الاكسدة مقدار $\alpha nF\Delta V$ لتصبح قيمتها

$$\Delta G_{ox}^* = (\Delta G_{ox}^*)_0 - \alpha nF\Delta V \dots\dots\dots (20-2)$$

- بينما تزداد الطاقة الحرة لتنشيط تفاعل الارجاع بالمقدار: $\beta nF\Delta V$ (أي ما تبقى من الطاقة

الكهربائية المنقولة) لتصبح قيمتها:

$$\Delta G_{Red}^* = (\Delta G_{Red}^*)_0 + \beta n F \Delta V \quad \dots\dots\dots (21-2)$$

α : معامل الانتقال لتفاعل الاكسدة و β : معامل الانتقال لتفاعل الارجاع بحيث:

$$\alpha + \beta = 1 \quad \dots\dots\dots (22-2)$$

$(G_{Red}^*)_0, (G_{OX}^*)_0$ الطاقتين الحرتين لتنشيط الاكسدة والارجاع عند $\Delta V = 0$.

$$e = \Delta V - \Delta V_{Ref} \quad \dots\dots\dots (23-2) \quad \text{لدينا العلاقة:}$$

e : كمون المسرى بالنسبة للمسرى المرجعي.

ΔV_{Ref} : الكمون المطلق للمسرى المرجعي (ثابت).

$$\Delta V = e + \Delta V_{Ref} \quad \dots\dots\dots (24-2) \quad \text{- من العلاقة (23-2) نستنتج:}$$

بتعويض العلاقة (24-2) في العلاقتين (20-2) و (21-2) يصبح لدينا:

$$\Delta G_{OX}^* = A_{OX}^0 - \alpha n F e \quad \dots\dots\dots (25-2)$$

$$A_{OX}^0 = (\Delta G_{OX}^*)_0 - \alpha n F \Delta V_{Ref} \quad \dots\dots\dots (26-2) \quad \text{حيث:}$$

$$\Delta G_{Red}^* = B_{Red}^0 + \beta n F e \quad \dots\dots\dots (27-2)$$

$$B_{Red}^0 = (G_{Red}^0)_0 + \beta n F \Delta V_{Ref} \quad \dots\dots\dots (28-2) \quad \text{حيث:}$$

بتعويض العلاقتين (25-2) و (27-2) في العلاقتين (15-2) و (16-2) نحصل على:

$$i_{OX} = \frac{nFKT}{h} [Red] \exp\left(\frac{-A_{OX}^0}{RT}\right) \exp\left[\frac{\alpha n F e}{RT}\right] \quad \dots\dots\dots (29-2)$$

$$i_{Red} = -\frac{nFKT}{h} [OX] \exp\left(\frac{-B_{Red}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\beta n F e}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (30-2)$$

$$K'_{ox} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-A_{ox}^0}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (31-2) \quad \text{بوضع:}$$

$$K'_{Red} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-B_{Red}^0}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (32-2)$$

في العلاقتين (29-2) و (30-2) نحصل على:

$$i_{ox} = nFK'_{ox} [Red] \exp\left(\frac{\alpha nFe}{RT}\right) \dots\dots\dots(33-2)$$

$$i_{Red} = -nFK'_{Red} [OX] \exp\left(\frac{-\beta nFe}{RT}\right) \dots\dots\dots(34-2)$$

بتعويض العلاقتين (33-2) و (34-2) في العلاقة (17-2) نحصل على عبارة كثافة التيار الكلي:

$$i = nF \left[K'_{ox} [Red] \exp\left(\frac{\alpha nFe}{RT}\right) - K'_{Red} [OX] \exp\left(\frac{-\beta nFe}{RT}\right) \right] \dots\dots\dots(35-2)$$

للوصول الى علاقة بوتلر-فولمر لابد من ادخال كثافة تيار الانتقال عند التوازن i^0 Courant d'echange وكذلك استقطاب المسرى η حيث: $\eta = e - e_{th}$

حيث: e_{th} : كمون المسرى في غياب التيار وهو نفسه الكمون العكوس.
كثافة تيار الانتقال i^0 :

هو قيمة كثافة التيار عند التوازن، أي عندما $e = e_{th} = e_{Rev}$ أي ان الاستقطاب معدوم $\eta = 0$ عند التوازن يكون التيار الكلي معدوم: $i = 0 \Rightarrow i_{ox} = i_{Red} = i^0$ نعوض عن ذلك في العلاقتين (33-2) و(34-2) فنحصل على:

$$i^0 = nFK'_{ox} [Red] \exp\left(\frac{\alpha nFe_{th}}{RT}\right) \dots\dots\dots(36-2)$$

$$i^0 = nFK'_{Red} [ox] \exp\left(\frac{-\beta nFe_{th}}{RT}\right) \dots\dots\dots(37-2)$$

بادخال العلاقتين (36-2) و(37-2) في العلاقة (35-2) وباستعمال العلاقة $\eta = e - e_{th}$ نصل الى علاقة بوتلر - فولمر وهي علاقة بين كثافة التيار i المار في المسرى وقيمة الاستقطاب η الحاصل للمسرى تعطى كالتالي:

$$i = i^0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta nF \eta}{RT}\right) \right] \dots\dots\dots(38-2)$$

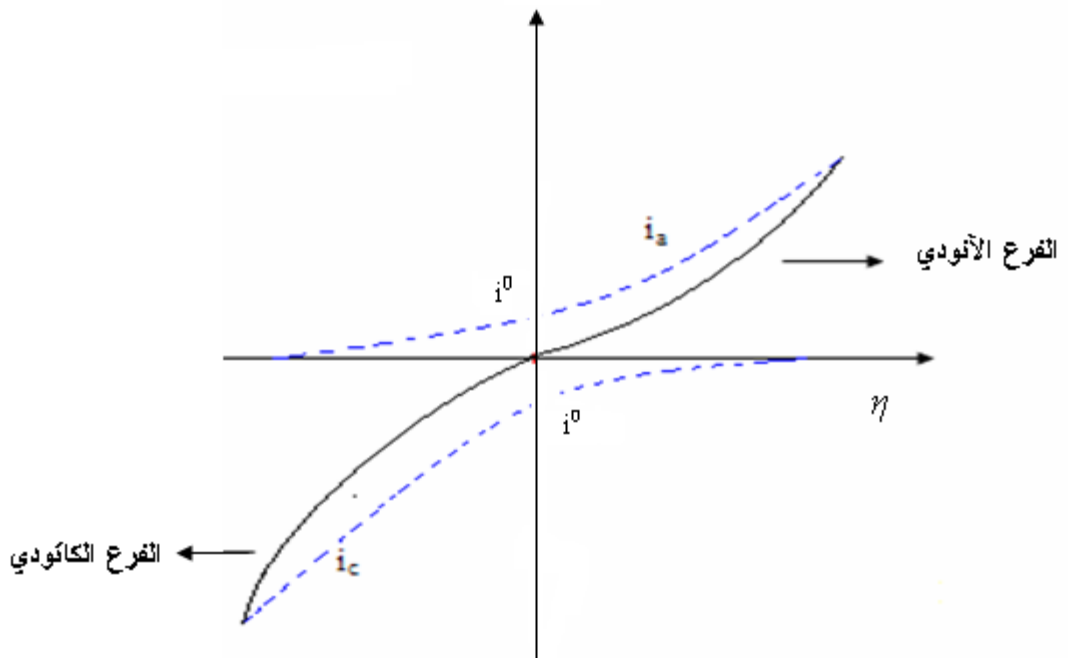
- العلاقة (38-2) تحمل شقين الايسر يمثل كثافة التيار الانودي (التيار الناتج عن تفاعل الاكسدة الجزئي)، والشق الايمن يمثل كثافة التيار الكاتودي (التيار الناتج عن تفاعل الارجاع الجزئي)، ياخذ التياران العبارتين:

$$i_a = i^0 \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] \dots\dots\dots(39-2)$$

$$i_c = -i^0 \exp\left[\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right] \dots\dots\dots(40-2)$$

منحنيات الاستقطاب: $i = f(\eta)$

وهي منحنيات تجسد علاقة بوتلر – فولمر لمسرى حيث تمثل تغيرات كثافة التيار المار في المسرى بدلالة الاستقطاب الذي تعرض له.



الشكل (4-2): منحنيي الاستقطاب الأنودي والكاثودي والمنحنى الاجمالي

- عند المبدأ $i = 0$ أي ان $i_a = -i_c = i^0$ فعند التوازن لا يمر تيار في المسرى وهذا الاخير لا يعاني أي استقطاب.

* مستقيمات تافيل **Droites de Tafel** :

من علاقة بوتلر – فولمر (38-2) السابقة يمكن اجراء التقريبات التالية:

*** حالة استقطاب ضعيف: $\eta < 0,01 V$

باستعمال التقريب الرياضي: $x \rightarrow 0 \Rightarrow \exp(x) = 1 + x$

وتطبيقه على العلاقة (38-2) نحصل على العلاقة:

$$i = \left(\frac{i^0 nF}{RT} \right) \eta \quad \dots\dots (41-2)$$

من العلاقة (41-2) نلاحظ ان كثافة التيار تتغير خطيا مع الاستقطاب في المجال الضيق المحيط

بكمون التوازن $e_{Rev} = e_{corr}$

بوضع $i = \frac{I}{S}$ في العلاقة (41-2) يكون لدينا:

$$R_p = \frac{RT}{nFi^0 S} = \frac{\eta}{I} \quad \dots\dots\dots (42-2)$$

R_p تدعى مقاومة الاستقطاب و لايجادها نقوم باحداث استقطاب ضعيف للمسرى $0.01V$

$\eta <$ ثم تستخرج شدة التيار الموافقة من المنحنى ومن ثم تحسب قيمة مقاومة الاستقطاب

من العلاقة (42-2).

**** حالة استقطاب مرتفع:**

من اجل قيم مرتفعة للاستقطاب سواء اكانت موجبة او سالبة، فان احد حدي علاقة فولمر يهمل
ازاء الحد الاخر.

* الاستقطاب مرتفع $\eta \gg 0$:

في هذه الحالة لدينا: $i_a \gg i_c$ التيار الانودي هو المهيمن، بالغاء الشق الكاثودي تاخذ علاقة
فلمر الشكل:

$$i = i^0 \exp\left(\frac{nF \alpha \eta}{RT}\right) \Rightarrow \frac{i}{i^0} = \exp\left(\frac{nF \alpha \eta}{RT}\right)$$

باخذ اللوغارتم النيبيري للطرفين، ثم التحويل الى اللوغارتم العشري، نحصل على العلاقة
الخطية التالية:

$$\eta = A + B \text{Log}(i) \quad \dots\dots\dots (43-2)$$

حيث A و B ثابتين:

$$A = \left(\frac{-2,3RT}{\alpha nF} \right) \text{Log}(i^0) \quad B = \left(\frac{-2,3RT}{\alpha nF} \right)$$

تمثل المعادلة (43-2) معادلة مستقيم تافيل الأنودي.

• الاستقطاب منخفض: $\eta \ll 0$

في هذه الحالة التيار الكاثودي هو المهيمن (يهمل الشق الأنودي من معادلة فولمر) المعادلة

$$(38-2) \text{ توول إلى } i = i^{\circ} \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right)$$

مثل ما فعلنا مع التيار الأنودي نحصل على العلاقة

$$\eta = A' + B' \text{Log}(i) \dots\dots\dots(44-2)$$

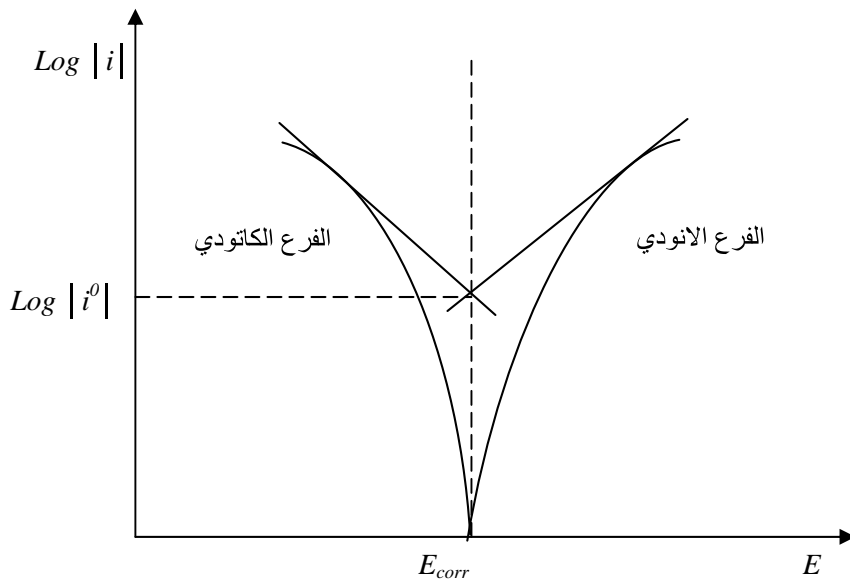
$$B' = \left(\frac{-2,3.RT}{\beta.n.F} \right) \quad \text{حيث:}$$

$$A' = \left(\frac{2,3RT}{\beta n F} \right) \text{Log}(i^{\circ})$$

تمثل المعادلة (44-2) معادلة مستقيم تافيل الكاثودي.

تقاطع استقامة الفرعين الأنودي والكاثودي لمعادلتي تافيل تعطينا $\text{Log } i^{\circ}$ و الموافقة

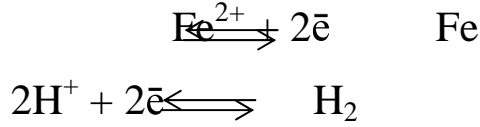
لكمون التآكل E_{corr} والتي تستعمل لحساب سرعة التآكل V_{corr} .



الشكل (5-2): منحنيات تافيل

2-4-2-2: معادلة بوتلر – فولمر لمسرى مختلط:

كمثال على ذلك: تآكل مسرى من الحديد في محلول لحمض كلور الماء.
يحدث تفاعلان في آن واحد وهما:



كثافة التيار i المار في المسرى المختلط هي مجموع كثافات التيارات الجزئية التالية:

$$i = (i_{c,Fe} + i_{a,Fe}) + (i_{c,H} + i_{a,H}) \dots\dots(45-2)$$

بجوار كمون التآكل E_{corr} فان التياران الجزئيان $i_{c,Fe}$ (الموافق لارجاع الحديد) والتيار $i_{a,H}$ الموافق لأكسدة الهيدروجين، يعتبران مهملان.

مما يبسط العلاقة (45-2) الى:

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} \dots\dots\dots(46-2)$$

عند كمون التآكل فان كثافة التيار تكون معدومة، وهذا يعني ان:

$$i_{a,Fe} = i_{c,H} = i^0 = i_{corr} \dots\dots\dots(47-2)$$

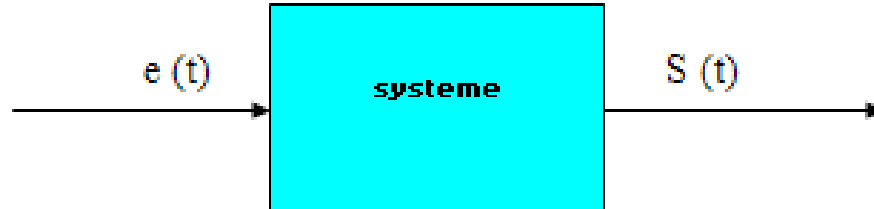
بفرض ان انتقال الشحنات في كلا التفاعلين يمثل الطور المحدد لسرعة التفاعل ومن جهة اخرى ان التفاعلان مستقلان في حركيتهما، وعليه فان كثافة التيار لكلا التفاعلين تخضع لقانون بوتلر – فولمر، وكثافة التيار الكلي للمسرى هي:

$$I = I_{corr} \exp\left(\frac{\xi}{B_{a,Fe}}\right) - I_{corr} \exp\left(\frac{-\xi}{B_{c,H}}\right) \dots\dots\dots(48-2)$$

$$\xi = E - E_{corr} \dots\dots\dots(49-2) \quad \xi: \text{استقطاب المسرى ويعطى بالعلاقة:}$$

تمهيد:

يؤثر على الجملة الالكتروكيميائية* بمؤثر خارجي وهو عبارة عن إشارة (Signal) ذات طابع فيزيائي $e(t)$ مثل: إشارة كهربائية، ضوئية، حرارية، كيميائية، مغناطيسية ثم نقوم بتسجيل استجابة الجملة $s(t)$ لهذا التأثير [6].



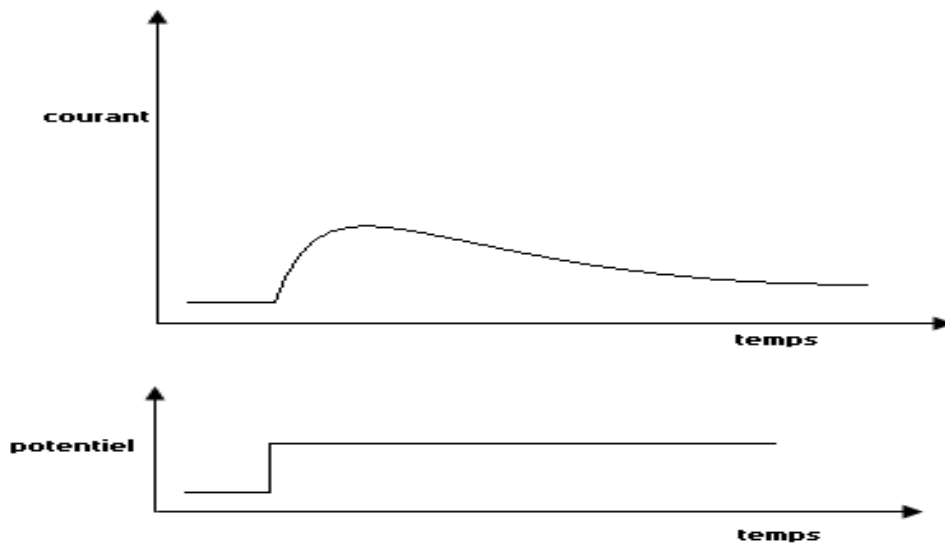
غالبا ما تكون إشارة الدخول كهربائية، إما بإحداث تغير في الكمون $E(t)$ أو تغير في التيار $I(t)$ ثم تقاس الاستجابة الحاصلة والتي هي على الترتيب تغير في التيار أو في الكمون. على حسب كون إشارة الدخول $e(t)$ ثابتة خلال الزمن Statique أو متغيرة Evolutif فان الطرق الالكتروكيميائية تقسم الى نوعين [6]:

1-3: الطرق الالكتروكيميائية المستقرة: Méthodes stationnaires

وهذه بدورها تشمل نوعان من الطرق:

3-1-1-Méthodes potentiostatiques:

حيث يفرض على الجملة كمون ثابت ثم نقوم بقياس تغيرات التيار الحاصلة خلال الزمن.



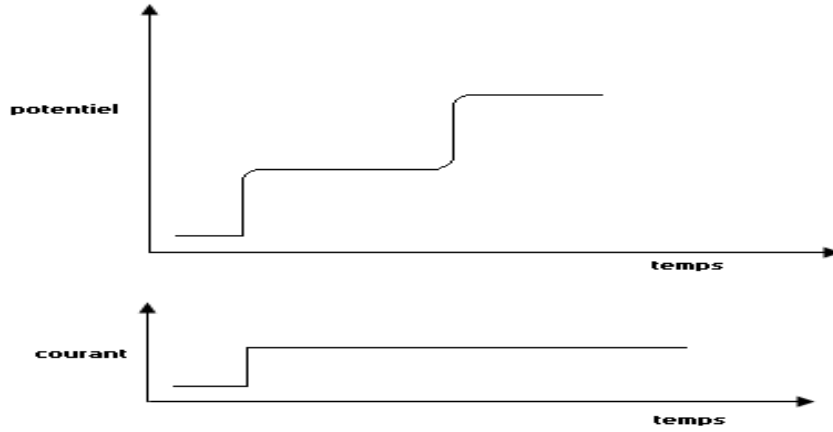
* الجملة الالكتروكيميائية هي عبارة عن مجموع الخلية التي تحوي الالكتروليت والمساري الثلاثة

الشكل (3-1): استجابة الجملة لتغير في الكمون

تفيد هذه الطريقة في دراسة طرق نقل المادة Transport de matière داخل المحلول، أو لدراسة تكون طبقة خمولية.

3-1-2-Méthodes intentiostatiques:

حيث يفرض على الجملة تيار ثابت ثم نقيس تغيرات الكمون خلال الزمن.

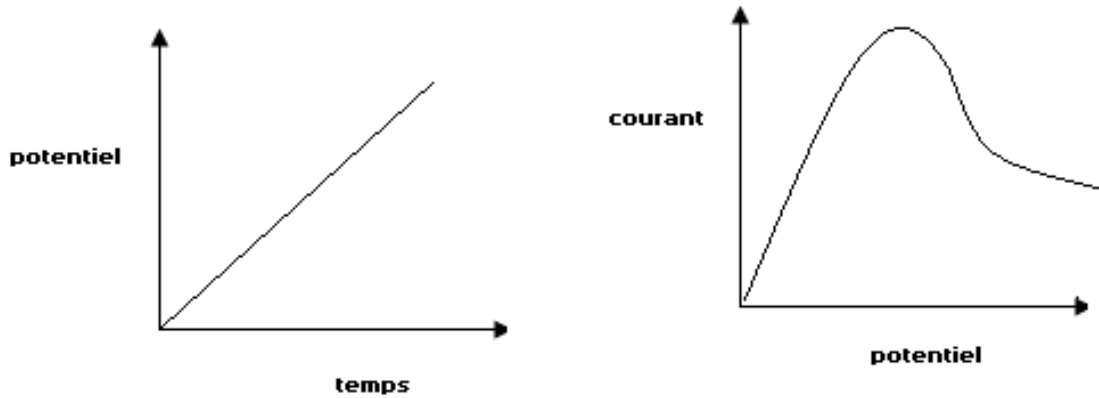


الشكل (3-2): استجابة الجملة لتغير في التيار

3-2- الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة Méthodes évolutif:

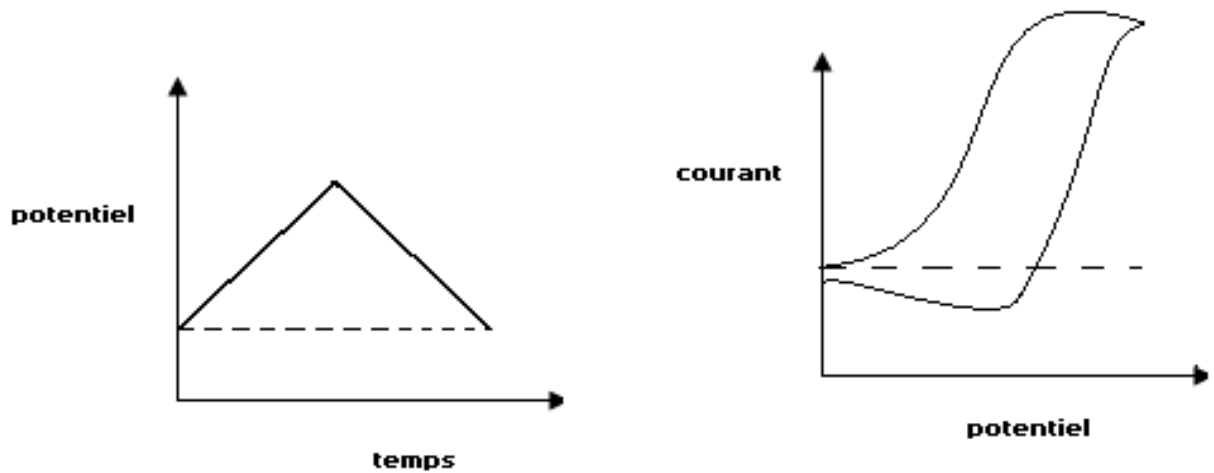
حيث الاشارة المعطاة للجملة (سواء اكانت تيارا او كمونا) غير ثابتة خلال الزمن، من بين هذه الطرق نذكر:

3-1-2-3-الفولطامترية البسيطة Voltamétrie simple:



الشكل (3-3): منحنى الاثارة (اليسار) والاستجابة (اليمين) في الفولطامترية البسيطة

3-1-2-3-الفولطامترية الحلقية Voltamétrie cyclique:



الشكل (4-III): منحنى الإثارة (اليسار) والاستجابة (اليمن) في الفولطامتريّة الحلقية

3-2-3- مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

3-2-3-1. تعريف بالطريقة:

مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية هي واحدة من الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة évolutive وهي الطريقة الأكثر استعمالا لدراسة التآكل، وآليات التفاعل، وتشكل الطبقات على المساري وقياس سرعة التفاعل المنتظم [4].

تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كموه (وذلك بالتغيير في قيمة التواتر f) يعطى بالعلاقة:

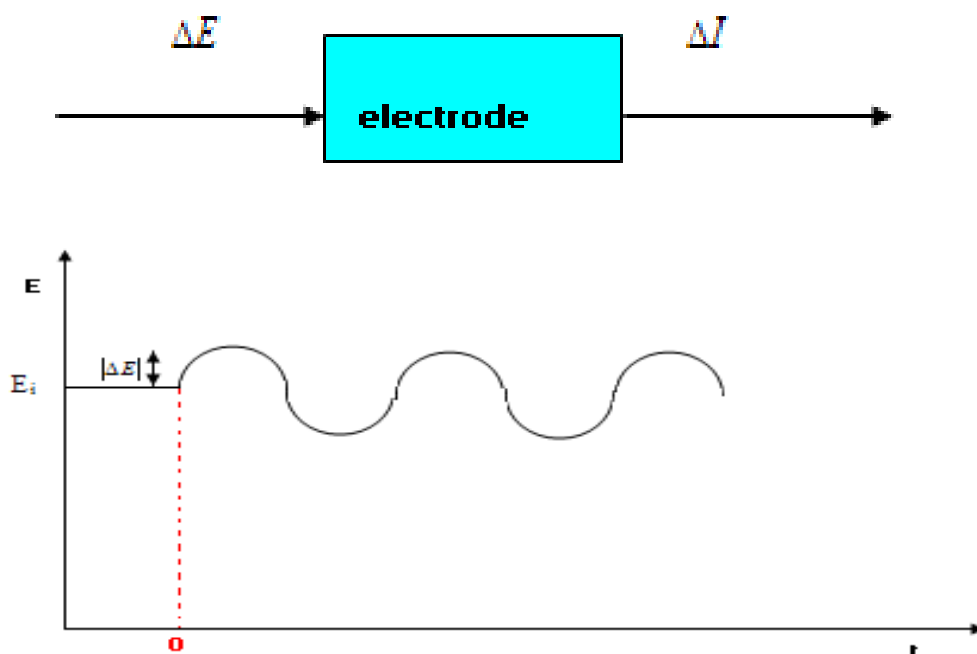
$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi f t \dots\dots (1-3)$$

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

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

استجابة المسرى للتغيير في الكمون تكون على شكل تغير جيبى في التيار عبارته:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi ft - \phi) \dots (2-3)$$



الشكل (3-5): الإثارة الجيبية لكمون المسرى [6]

نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

بتغيير قيم التواتر f بواسطة مولد الاشارات نحصل في كل مرة على قيمة للممانعة Z التي

تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im} :

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im} \dots (3-3)$$

- مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب Plan complexe وندعو

المنحنى الناتج بمنحنى نيكويست (Diagramme de Nyquist)

2-3-2-3: مصطلحات مفتاحيه لفهم طريقة الممانعة الالكتروكيميائية:

أ- مقاومة الانتقال R_t : Résistance de transfert

أثناء تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تحدث عند سطح التماس مسرى/الكتروليت، يحدث انتقال للشحنات (الالكترونات) من وإلى المسرى، وهو انتقال مصحوب بنوع من الإعاقة أو المقاومة ندعوها مقاومة الانتقال. يسببها تكون طبقة خمولية، طبقة طلاء، طبقة المثبط... الخ.

ب- المقاومة الأومية R_Ω : Résistance ohmique

هي مقاومة الجزء من الالكترونوليت المحصور بين مسرى العمل والمسرى المرجعي، ويتم تقليلها قدر الامكان بتقريب المسافة بين المسريين السابقين وذلك باستعمال جسر ملحي.

ج- سعة الطبقة المضاعفة C : Capacité de la double couche

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

د- الدارة الالكتروكيميائية المكافئة $Circuit \text{ électrochimique } \text{équivalent}$

لكي نفهم بصورة أفضل السلوك الكهربائي داخل الخلية الالكتروكيميائية فإننا نلجأ الى رسم دارات كهربائية تكافئ تلك الموجودة بداخلها والمكونة من أجزائها المختلفة (طبقة مضاعفة، مقاومة انتقال الشحنات، مقاومة الالكترونوليت... الخ).

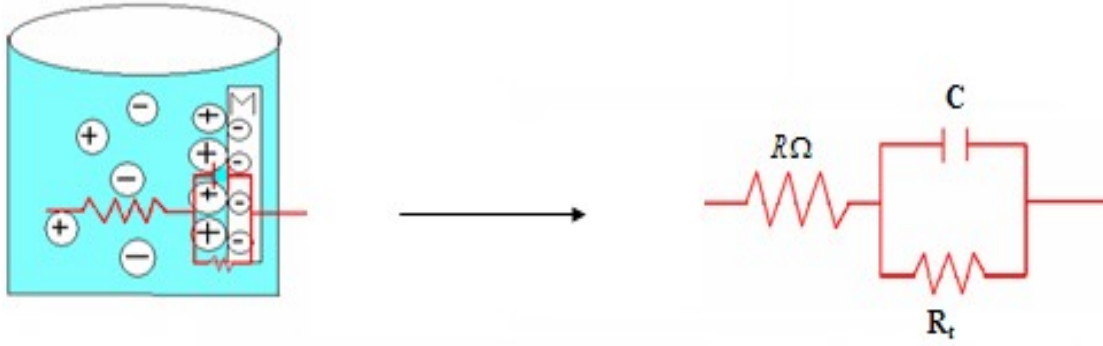
مثال على دارة مكافئة:

تآكل الفولاذ في وسط من حمض الكبريت حيث التفاعل محكوم فقط بانتقال الشحنات.

العناصر الكهربائية المكافئة هي:

- مكثفة C ممثلة للطبقة المضاعفة.
- مقاومة انتقال الشحنات R_t على التوازي مع المكثفة السابقة
- المقاومة الأومية R_Ω .

* سطح المسرى سالب والسطح الملامس من الالكترونوليت موجب في حالة المهبط، والعكس في حالة المصعد حيث شحنته موجبة والسطح الملامس تتجمع عليه الشوارد السالبة.



الشكل (6-3): الدارة الالكتروكيميائية المكافئة لتآكل الفولاذ في حمض الكبريت [4]

ملاحظة: في حالات أخرى تكون الدارة المكافئة أكثر تعقيدا حيث تتدخل حوادث أخرى مثل (انتقال المادة، الادمصاص، تكون طبقة خمولية... الخ).

3-3-2-3 الممانعة الكهربائية Z :impédance électrique

أ. تعريف:

الممانعة الكهربائية هي مقدار فيزيائي يعبر عن مدى الاعاقة أو المقاومة التي يبديها عنصر كهربائي في دارة كهربائية عند مرور تيار متناوب عليه، وحدتها الأوم (Ω).

ب- حساب الممانعة:

عند إحداث فرق كمون جيبي بين طرفي جزء من دارة كهربائية، عبارته من الشكل:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi ft \dots\dots\dots(4-3)$$

فانه يتولد في الدارة تيار جيبي عبارته من الشكل:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi ft - \phi) \dots\dots\dots(5-3)$$

ϕ : فرق الصفحة بين التيار وفرق الكمون

- الممانعة الناشئة داخل الدارة تعطى بالعلاقة:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \dots\dots\dots(6-3)$$

- باستعمال التحويل الرياضي:

$$\exp(i\alpha) = \cos \alpha + i \cdot \sin \alpha \dots\dots\dots(7-3)$$

بتطبيقه على العلاقتين (4-3) و (5-3) يكون لدينا:

$$\Delta E = |\Delta E| \exp 2\pi f i t \dots\dots\dots(8-3)$$

$$\Delta I = |\Delta I| \exp i(2\pi f t - \phi) \dots\dots\dots(9-3)$$

بقسمة (8-3) على (9-3) طرف لطرف نحصل على:

$$Z = |Z| \exp i\phi \dots\dots\dots(10-3)$$

$$|Z| = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \dots\dots\dots(11-3) \quad \text{حيث:}$$

وباستعمال التحويل الرياضي السابق يكون لدينا:

$$Z = |Z| \cos \phi + i|Z| \sin \phi \dots\dots\dots(12-3)$$

عبارة الممانعة تمثل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im} بحيث:

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im} \dots\dots\dots(13-3)$$

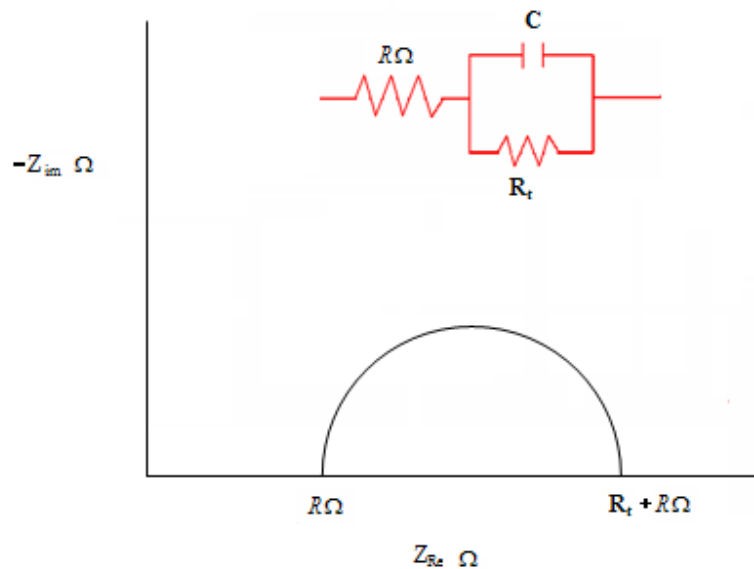
- ترسم الممانعة في معلم مركب Plan complexe حيث تمثل شعاع طويلته $|\Delta Z|$ وعمدته ϕ

$$\phi = 2\pi f \Delta t \dots\dots(14-3) \quad \text{والتي تتغير بتغير التواتر:}$$

- نغير في كل مرة قيم التواتر لنحصل في كل مرة على قيمة جديدة للممانعة، مجموع القيم

المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب معطية المنحنى المعروف باسم: منحنى نيكويست

.Diagramme de Nyquist



الشكل (7-3): منحني نيكويست لدارة مكافئة بسيطة Diagramme de Nyquist

ج. ممانعة عناصر الدارة الكهربائية:

* ممانعة المقاومة:

فرق الكمون المطبق والتيار الناتج يكونان على توافق.

$$\phi = 0 \Rightarrow Z = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} = R \dots\dots\dots(15-3)$$

* ممانعة المكثفة C:

التيار الناتج على ترابع متأخر بالنسبة لفرق الكمون المطبق بين طرفي مكثفة.

$$\phi = -\frac{\pi}{2} \Rightarrow |Z| = \frac{1}{2\pi fC} \dots\dots\dots(16-3)$$

بالتعويض في العلاقة (12-3) نحصل على:

$$Z = -\frac{i}{2\pi fC} \dots\dots\dots(17-3)$$

* ممانعة الذاتية L:

في الو شيعية يكون التيار الناتج على ترابع متقدم بالنسبة لفرق الكمون المطبق بين طرفيها.

$$\phi = \frac{\pi}{2} \Rightarrow |Z| = 2\pi fL \dots\dots\dots(18-3)$$

بالتعويض في العلاقة (12-3) نحصل على: $Z = 2\pi ifL \dots\dots\dots(19-3)$

د- ممانعة دارة كهربائية:

* العناصر مربوطة على التسلسل:

ممانعة الدارة هي مجموع ممانعات عناصرها المكونة $Z = \sum Z_i \dots\dots(20-3)$

حيث Z_i ممانعة العنصر الكهربائي (i)

*العناصر مربوطة على التوازي:

$$\frac{1}{Z} = \sum \frac{1}{Z_i} \dots\dots\dots(21-3)$$

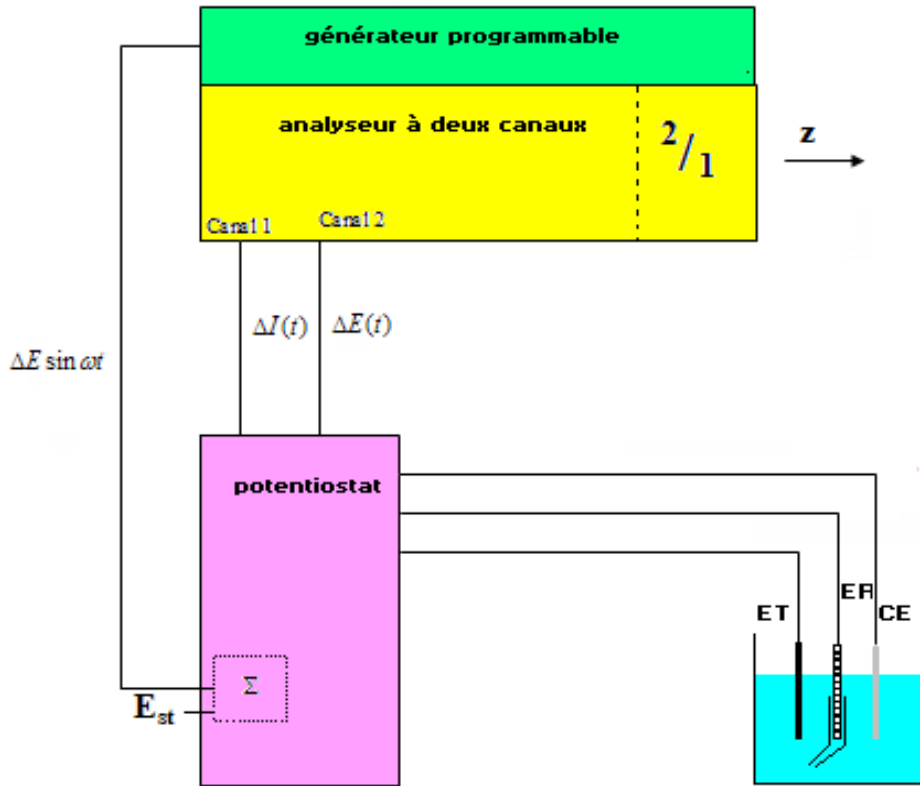
ج- القياس التجريبي للممانعة الالكتروكيميائية:

*الأجهزة المستعملة:

- خلية الكتروليمائية بثلاث مساري (ET,ER,CE)
- جهاز Potentionstat (P)
- مولد الاشارات (G)
- محلل دوال الانتقال (TFA)
- جهاز كمبيوتر

*التركيبية المستعملة:

تركب الأجهزة السابقة كما يبين الشكل التالي: [4]



الشكل (8-3): تركيبية قياس الممانعة

*طريقة العمل:

على كمون مسرى العمل الابتدائي E_i (المفروض من طرف P) نحدث اضطرابا جيبيا إضافيا

ΔE عبارته من الشكل: $\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t$ ذو سعة ضعيفة $|\Delta E| \approx 10mV$

استجابة المسرى تكون عبارة عن اضطراب جيبي إضافي في التيار عبارته:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \phi)$$

- ترسل القيمتان الجيبيتان $\Delta I, \Delta E$ إلى محلل الإشارات (TFA) عبر القناتين (2) و(1) على الترتيب، حيث يقوم هذا الأخير بحساب الممانعة Z وذلك بقسمة القيمة (2) على القيمة (1)، ثم تحويل قيمة الممانعة الناتجة إلى عدد مركب بشقيه الحقيقي والتخيلي.

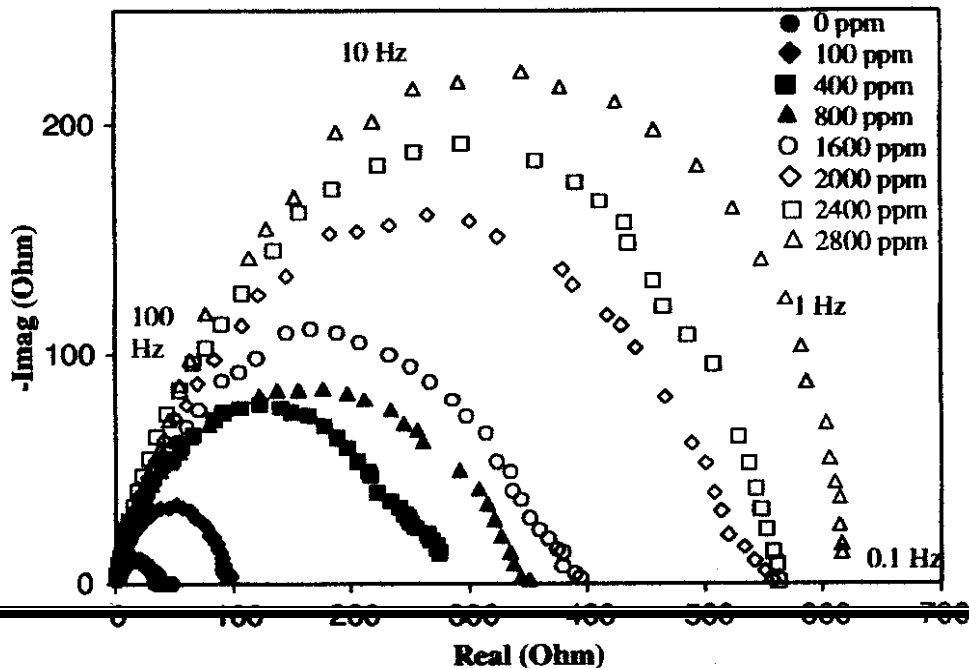
مجموع قيم الممانعات المقاسة ترسل إلى الحاسوب ليقيم برسم منحى الممانعات والذي يطلق عليه منحى نيكويست Diagramme de Nyquist.

عملية المسح في التواتر (بواسطة مولد الإشارات) تتراوح بين 10^{-5} Hz -- 10^5 Hz .

***تحليل الأطياف واستخلاص النتائج:**

نستفيد من أطياف الممانعة (Diagrammes de Nyquist) المحصل عليها في عدة معطيات منها:

- حساب سرعة تفاعل التآكل.
 - دراسة التآكل وتشكل الطبقة الخمولية على سطوح السبائك المعدنية
 - معرفة مدى مقاومة طبقة طلاء للتآكل
 - تقدير جدوى معالجة أجريت للسطح
 - المعرفة الدقيقة للمقاومة الاومية الناتجة عن الالكترووليت.
- مثال على منحى نيكويست تجريبي:



الشكل (2-9): منحني نيكويست لتثبيط الفولاذ الكربوني بواسطة مستخلص نباتي [11]
نلاحظ من المنحنى أنه كلما ازداد تركيز المثبط كبر حجم أنصاف الدوائر و التي يمثل قطرها
قيمة مقاومة الانتقال R_t ، و يفسر ذلك على أن المثبط لعب دور الحائل بين المعدن و الوسط
الأكال مما يعيق انتقال الشحنات أكثر فأكثر.

يعبر عن سرعة التفاعل بمردود التثبيط والذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$IE = \frac{(R_2 - R_1)}{R_2} \times 100 \dots\dots\dots(22-3)$$

حيث: R_1 و R_2 مقاومتي انتقال الشحنات في غياب المثبط وفي وجوده على الترتيب. يعطي
الحاسوب قيم مقاومة انتقال الشحنات ضمن النتائج.

تمثيل النتائج التجريبية: [3]

توجد طريقتان (وهما الأكثر استعمالاً) لتمثيل تغيرات الممانعة Z بدلالة التواتر f وهما:

**رسم منحنى بود Graphes de Bode؛

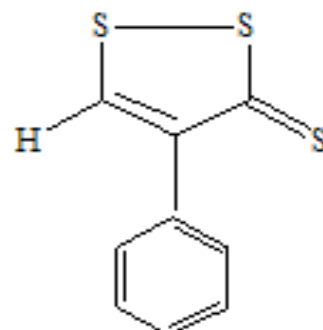
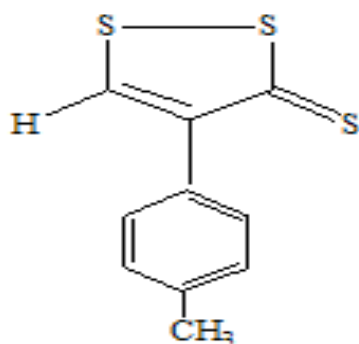
$$A) \text{Log } Z = f_1(\text{Log } f)$$

$$B) \phi = f_2(\text{Log } f)$$

**رسم منحنى نيكويست Diagrammes de Nyquist.

1-4- المركبات المدروسة:

تشمل أربعة مركبات عضوية، اثنان منها كبريتيان وهما من عائلة: 1، 2 ثنائي ثيول - 3 ثيون وهما:

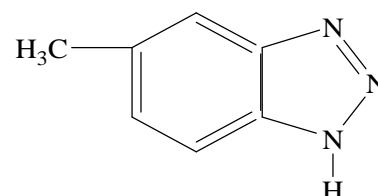
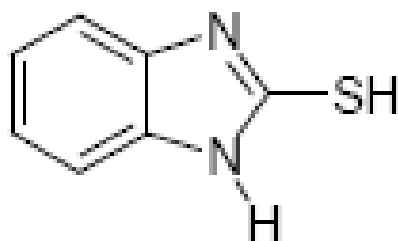


4- فينيل - 1، 2 ثنائي ثيول - 3 ثيون 4- طوليل 1، 2 ثنائي ثيول 3 - ثيون: - 4
4 - phenyl - 1,2- dithiol 3 - thione tolyl 1,2 dithiol 3 - thione

الرمز: **A₂**

الرمز: **A₁**

أما الاثنان الآخران فأزوتيان وهما:



2- مركبتوبنزيמידازول

5- ميثيل بنزوتريازول

2-mercaptobenzimidazole

5-methylbenzotriazole (BIA)

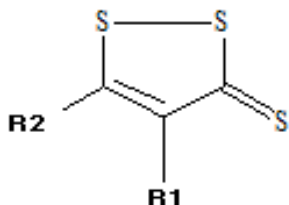
الرمز: **B₂**

الرمز: **B₁**

4- 2- المركبات ثنائي ثيول 3 - ثيون:

4-2-1- تعريف:

المركبات 1 - 2 ثنائي ثيول 3 - ثيون هي مركبات عضوية ذات حلقة خماسية تحوي ثلاث ذرات كبريت، صيغتها العامة:



حيث R_1 , R_2 مستبدلات في الوضعتين 4 و 5 على الترتيب ،
مثل جذور ألكيلية، نواة بنزينيةالخ.

توجد هذه المركبات في الطبيعة بكميات ضئيلة في بعض النباتات من فصيلة crucifères تستعمل المركبات ثنائي ثيول 3 - ثيون المتواجدة طبيعيا في تحضير العديد من المركبات الاخرى من نفس العائلة، ومركبات حلقة كبريتية أخرى تحمل ذرات آزوت [35].

4-2-2- تحضيرها:

يتم تحضير المركبات ثنائي ثيول 3 - ثيون عن طريق تفاعل كبرته للهيدروكربونات مثل الكيمان والسيمان، وذلك باستعمال الكبريت حسب طريقة Field [35].

4-2-3- خواصها الفيزيائية:

المركبات ثنائي ثيول 3- ثيون بلورية، ملونة حيث يتراوح لونها بين البرتقالي الى الأحمر للمركبات ذات المستبدلات الأروماتية، أما المركبات ذات المستبدلات الأليفاتية فهي صفراء اللون.

تمتاز المركبات ثنائي ثيول 3- ثيون بالخصائص التالية:

● ثبات حراري مما يمكن من تقطيرها دون تفكك.

● عديمة الرائحة ولا تتأكسد.

● شححة الذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء، وقليلة الذوبان في المذيبات الأليفاتية الا

أنها تنحل في المذيبات الأروماتية وفي حمض الكبريت المركز [35].

● غير سامة.

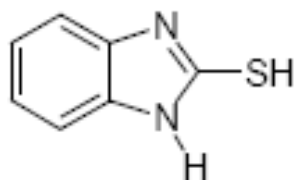
4-2-4- استعمالاتها:

- * بسبب ثباتها أمام الأكسدة بالهواء فهي تستعمل كمضادات للأكسدة، حيث تضاف الى الوقود، وزيوت التشحيم للمحركات.
- * مثبطات للبلمرية في تفاعلات الشقوق الحرة.
- * مثبطات لتآكل الأسطح المعدنية وبخاصة الفولاذية منها في المنشآت البترولية.
- * مبيدات للحشرات والفطريات النباتية.
- * في المجال الطبي لها استعمالات كثيرة منها:
 - معالجة جفاف الفم (النقص اللعابي).
 - معالجة بعض امراض الغدة الدرقية.
 - يستعمل السلفارلام (5 - 4 - ميثوكسي فينيل) - 1، 2 ثنائي ثيول -3- ثيون) في معالجة مرض الدودية.
 - كما أثبتت الأبحاث المتقدمة إلى أن الالتهبراز (4 - ميثيل - 2 - بيرازينيل) - 1، 2 ثنائي ثيول 3 - ثيون له دور مهم في تثبيط نشاط الفيروس المسبب لمرض فقدان المناعة (الإيدز) وكذلك لمعالجة مرض البلهارسيا [35].

4-3-3- المركبات الآزوتية (المركب 2- مركبتوبنزيمازول (MBI))

4-3-1- بنيته الجزيئية:

عبارة عن حلقة متغايرة أروماتية تحوي ذرتين من الأزوت وذرة من الكبريت كما يبينها الشكل التالي:



الوجود المتزامن لذرتي الكبريت والآزوت يعطي الجزيء إمكانية تكوين روابط مع الشوارد المعدنية، وهذا ما ساعد على تصنيع العديد من المعقدات انطلاقاً من المركب MBI وشوارد معدنية مثل شوارد الزئبق.

يمكن للجزيء أن يغير من بنيته وفق التوازنين التاليين:

التوازن الأول:

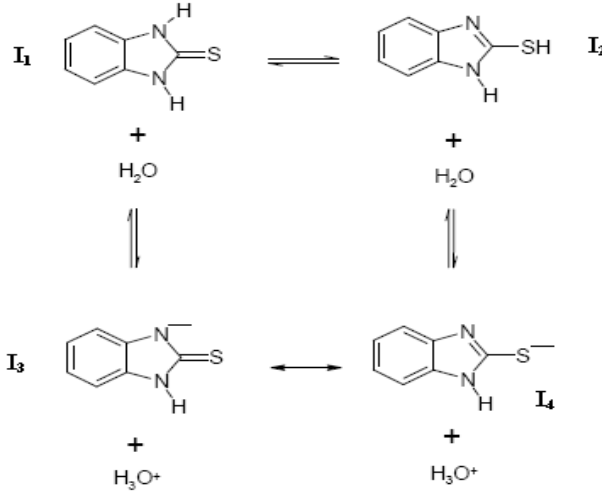
وهو توازن توتوميري لمجموعة الثيوأميد، $-NH-CS-$ بين الشكل الثيوكاربونيلي (الشكل I_1) و الشكل الثيولي (الشكل I_2):



ولقد أثبتت عدة دراسات في علم البلورات *crystallography*، والمطيافية *XPS* والمطيافيتان *IR* و *RMN* بان الشكل الثيوكاربونيلي (I_1) هو الشكل السائد عندما يكون المركب في الحالة الصلبة أو منحلاً في مختلف المذيبات [23-29]

التوازن الثاني:

و هو من نوع التوازن حمض/أساس، وهو مميز بثابت حمضية $pK_a = 10,4$ [31-33]



وجود شحنة سالبة على الأساس المرافق للمركب MBI يكسبه خاصية الانحلال أكثر في الوسط القاعدي عن الوسطين الحمضي والمتعادل، حيث بلغت الذوبانية $3 \cdot 10^{-3} M$ في الماء النقي، لتصل القيمة $9 \cdot 10^{-2} M$ في محلول من KOH (0,1 M.) المركب MBI يوجد على الحالة الصلبة وفق النظام البلوري Monoclinique حيث ينتمي للمجموعة البلورية $P2_1/m$. حركة الإلكترونات π (Délocalisation) في كلتا الحلقتين للمركب تعطي الجزيء صفة الأروماتية، وكذلك الشكل الهندسي المستوي [29].

4-3-2- تكوين المعقدات:

للمركب MBI ميل شديد لاعطاء معقدات مع العديد من الايونات المعدنية، وان ترابط الايون المعدني داخل المعقد يمكن ان يكون مع ذرة الكبريت او مع ذرة الأزوت. فعن دراسة للعالم Yoshida مكنت من تحضير معقدات للمركب مع الشوارد التالية: Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ وذرة الكبريت [33,28].

لقد استخدمت خاصية التعقيد للمركب MBI في عمليات الاستخلاص لكثير من الشوارد المعدنية، من ذلك تطوير العالمان Kaushal et Turel طريقة لاستخلاص شوارد الذهب Au^{3+} بواسطة المركب السابق في المذيب 1- بوتانول [48].

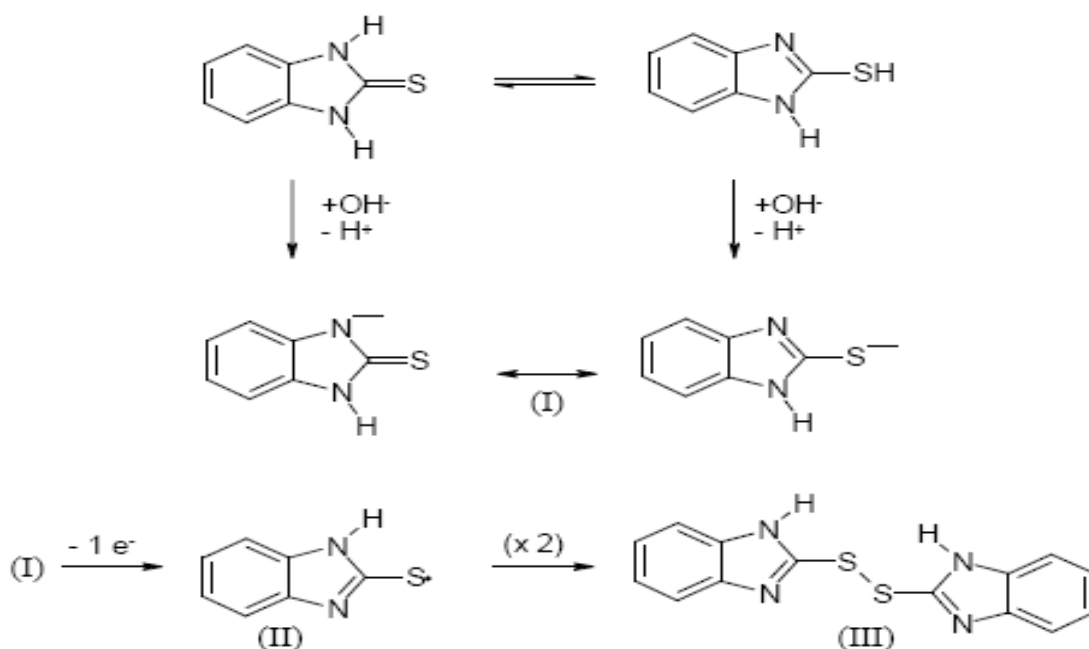
4-3-3- السلوك الالكتروكيميائي للمركب MBI:

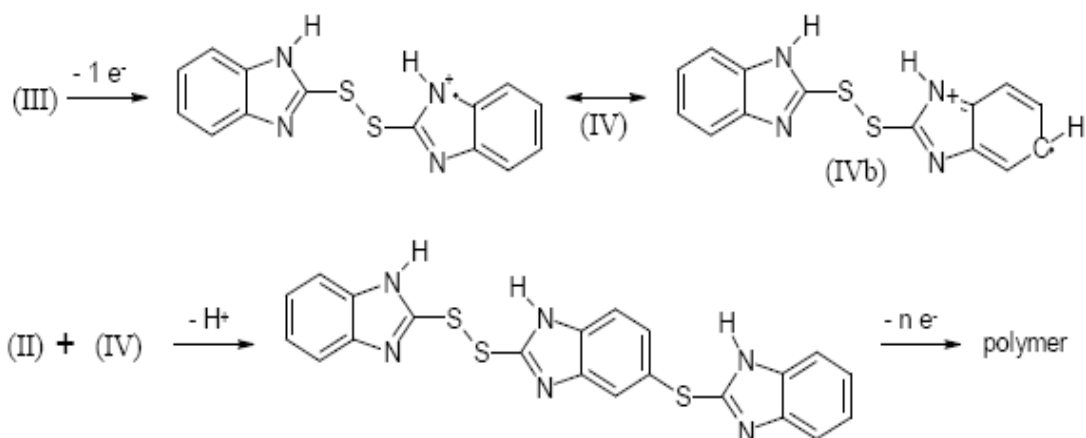
عدة دراسات اثبتت وجود نتوئين *deux pics* للاكسدة في منحنيات الاستقطاب للمركب، وهذا باستعمال عدة معادن كمسرى عمل وفي مذيبات مختلفة.

فمن دراسة للعالمين [50] Budnikov et al. وباستعمال مسرى من الفحم وفي وجود مذيبين مختلفين (DMF et acetonitrile) حيث وجد ان منحنيات الاستقطاب تحوي نتوئين (*deux pics*) للاكسدة، حيث يتعلق موضع الاول من حيث قيمة الكمون بطبيعة المذيب (+ 0,63V عند استعمال acetonitrile كمذيب، والقيمة 0,50V + عند استعمال DMF) حيث الكمونات مقاسه بالنسبة للمسرى المرجعي (0,1 M) Ag/Ag^+ .

كما انه امكن إجراء تفاعل بلمرة الكتروكيميائية مصعدية للمركب MBI وذلك باستعمال مسرى عمل من عدة معادن من بينها: النحاس، البلاتين، الذهب، الحديد

من ذلك العمل الذي قام به العالمان Perrin et Pagetti [32] حيث اجريا التفاعل على مسرى من النحاس، واقترحا آلية للتفاعل يوضحها الشكل التالي:





الشكل (1-4): مخطط لآلية البلمرة الالكتروكيميائية المصعدية للمركب MBI [32]

4-3-4- ادمصاص المركب MBI على المساري المعدنية:

إن خاصية ادمصاص المركب MBI على سطوح الكثير من المعادن كانت السبب في الكثير من الأبحاث ومن أهمها:

*تأثير ادمصاص على تآكل المعادن: إن تثبيط المركب MBI لتآكل المعادن قد تم التطرق إليه بشكل واسع، وبخاصة على تآكل النحاس وخلائطه، حيث أثبتت الدراسات مردودا تثبيطيا مهما [64-60].

4-2-4- التغيير في سطوح المساري Modification d'électrodes:

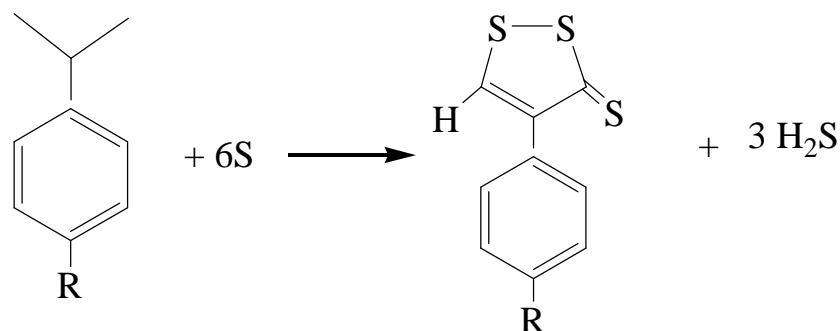
تم تحضير العديد من المساري المغيرة Electrodes modifiées وذلك عن طريق ادمصاص المركب MBI على سطوحها، حيث تم استخدامها في أغراض تحليلية دقيقة [66] - [68].

من ذلك أعمال العالمان (Raj et Ohsaka) [68] حيث وجدوا أن كل من حمض الاسكريك و حمض الاوريك Acide urique تتم أكسدتهما الكتروكيميائيا عند نفس الكمون، ووفق حركية بطيئة Cinétique lente وهذا باستخدام مصعد من الذهب.

وباستخدام مصعد ذهب مغير modifiées (مدمص على سطحه مركب MBI) وجد أن أكسدة الحمضين السابقين أصبحت عند كمونين منفصلين، حيث جرى التفاعل تحت وساطة الكتروكيميائية Electrocatalse.

1-5- تمهيد:

تحضر المركبات (1، 2 ثنائي ثيول - 3 - ثيون) احادية الاستبدال عن طريق تفاعلات الكبرته لبعض المركبات الهيدروكاربونية مثل الكيمان والسيمان و ذلك باستعمال الكبريت وفق المعادلة العامة للتفاعل التالية :



حيث (R) مستبدل يمثل بذرة هيدروجين (H) في حالة المركب A₁ وجذر ميثيل (CH₃) في حالة المركب A₂.

يتبع في هذا التحضير طريقة فيلد (E. K. Field procedure) [1]، و يتم التفاعل تحت الضغط الجوي العادي، وباستعمال محفز وعند درجات حرارة مرتفعة، ويستعمل الهيدروكاربون بزيادة للحصول على مركبات بلورية نقية .

2-5- المواد المستعملة:

المركب	النقاوة (%)	درجة الانصهار أو الغليان	الكثافة (g/ ml)	الوظيفة في التحضير	الشركة المصنعة
الكبريت	99	115,2	متفاعل	PROLABO
ثنائي أ. طوليل غوانيديين	99	176 - 178	محفز
طولون	99	110,6	0,86 – 0,87	طور متحرك (CCM)	BIOCHEM
كيمان	99	153	0,86	متفاعل	ALfaAeSar
سيمان	90	177,1	0.867	متفاعل	FluKa
هكسان	99.9	68	0.66	الغسل و التنقية	PROLABO

جدول رقم (1) : خصائص المركبات المستعملة في التحضير

3-5- طريقة التحضير:

ملاحظة: تم تحضير المركبين الثيوليين في مخبر تثمين وترقية الموارد الصحراوية (VPRS) بجامعة ورقلة.

1-3-5-1- تحضير المركب (4- فينيل 1، 2 ثنائي ثيول - 3 ثيون) (A₁) :

1-1-3-5-1- مرحلة التفاعل:

في دورق كروي ثلاثي العنق سعته 500 ml نمزج : 48 g من الكبريت مع 140 ml من الكيما، نضيف 0,4 g من المحفز ثنائي اورثو طوليل غوانيديين . يزود الدورق بمسخن وبمكثف عكوس. ثم يسخن المزيج تحت الدرجة 156° C ولمدة 174 ساعة متواصلة.

نراقب انطلاق غاز كبريت الهيدروجين أثناء التحضير باستعمال ورقة ترشيح مبللة بمحلول كلوريد الزئبق ، حيث يتحول لونها إلى الأسود.

يتابع تقدم التفاعل باستعمال طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) أين يستعمل الطولوين كطور متحرك، حيث تؤخذ عينات للكشف عليها خلال أزمنة مختلفة.

بعد انتهاء التفاعل، ويعرف ذلك بانتهاء انطلاق غاز كبريت الهيدروجين، توضع محتويات الدورق في كاس بيشر لتبرد لمدة ساعة ونصف، نقوم بعدها بعملية الترشيح تحت الفراغ ، ثم يترك المركب ليحفظ في الهواء.

1-3-5-2-1- مرحلة التنقية:

تجرى عملية تنقية الناتج باستعمال تقنية إعادة البلورة حيث يذاب المركب في مزيج ساخن من الهكسان والطولوين (بنسبة 3:1) نقوم بعدها بالترشيح على الساخن ثم تترك الرشاحة لتبرد فيتبلور عندها المركب (A₁).

يعاد الترشيح مرة ثانية على البارد لنحصل على المركب (A₁) متبلورا حيث يتم غسله فوق ورقة الترشيح بواسطة الهكسان ثم يترك ليحفظ في الهواء.

1-3-5-3-1- نتائج التحضير:

• الحصول على مركب بلوري احمر اللون

• قياس درجة الغليان أعطى 120 ° C

• مردود عملية التحضير 75,31%

1-3-5-2- تحضير المركب (4 - بارا طوليل 1، 2- ثنائي ثيول - 3 ثيون) (A₂):

5-3-2-1- مرحلة التفاعل:

في دورق كروي ثلاثي العنق سعته 500ml نمزج 50g من الكبريت مع 160ml من السيمان ثم نضيف 0,4g من المحفز ثنائي اورثو طوليل غوانيديين . يزود الدورق بمسخن وبمكثف عكوس ، ثم يسخن المزيج لمدة 21 ساعة متواصلة وتحت الدرجة $186^{\circ}C$. يتابع مدى التقدم في التفاعل باستعمال طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) ، حيث الطولوين يمثل الطور المتحرك. بعد نهاية التفاعل ينقل المزيج لكاس بيشر ليبرد ثم نجري عملية الترشيح تحت الفراغ ثم يجفف الناتج في الهواء.

5-3-2-2- مرحلة التنقية:

باستعمال تقنية إعادة البلورة تتم تنقية المركب الناتج بنفس الخطوات المتبعة في تنقية المركب (A₁).

5-3-2-3- نتائج التحضير:

- الحصول على مركب بلوري بني اللون
- قياس درجة الغليان أعطى $115^{\circ}C$
- مردود عملية التحضير 51,8%

مقدمة:

لحساب سرعة التآكل ومن ثم إيجاد مردود التثبيط نستعمل طريقتان:

• طريقة الضياع في الكتلة عن طريق الغمر

• طريقة منحنيات تافيل

المركبات المدروسة شحيحة الذوبان في حمض الكبريت 20% ، وللتغلب على هذه الصعوبة يتم تذويبها في كميات محددة من الايثانول ، وكانت أدنى نسبة لازمة هي 4% مع المركبين الأزوتيين B_1 , B_2 ونسبة 6% مع المركبين الثيوليين A_1 , A_2 .

اضطرارنا لاستعمال الايثانول كمذيب يطرح فرضية ان يكون له دور في التثبيط ، ولذلك كان لا بد من البدء بدراسة هذا الدور ، وهل هو معتبر أم يمكن إهماله.

في هذه الدراسة التجريبية سوف نتبع المخطط التالي:

• عرض للشروط التجريبية للطريقتين المستعملتين

• دراسة الفعل التثبيطي للايثانول وذلك باستعمال الطريقتين السالفتي الذكر

• دراسة الفعل التثبيطي للمركبات الأربعة (موضوع الدراسة) كل على حدا متتبعين

الخطوات التالية:

1- طريقة الضياع في الكتلة ورسم منحنى تغير مردود التثبيط بدلالة تركيز المثبط

2- الطريقة الالكتروكيميائية حيث يتم رسم منحنيات الاستقطاب، ثم منحنيات تافيل، ثم

منحنيات تافيل مكبرة (zoomée) قصد إظهار كمونات التآكل بوضوح.

3- رسم منحنى تغير مقاومة الاستقطاب بدلالة تركيز المثبط

4- رسم منحنى ايزوتارم الادمصاص

5- مناقشة النتائج السابقة والخروج بنتيجة حول فاعلية التثبيط للمركب المدروس

• مقارنة المركبات المدروسة مع بعضها البعض

• خلاصة عامة

6-1- الشروط التجريبية للطريقتين المستعملتين

6-1-1- الشروط التجريبية لطريقة الضياع في الكتلة:

6-1-1-1- الوسط الأكال :

وهو عبارة عن محلول لحمض الكبريت بتركيز 20% تم تحضيره انطلاقا من الحمض المركز ذو الكثافة والتركيز التاليين:

$$P_1 = 98\% \quad d_1 = 1,84$$

تؤخذ الكمية اللازمة من الحمض المركز باستعمال العلاقة :

$$P_1 d_1 V_1 = P_2 d_2 V_2 \quad \dots\dots\dots(1-6)$$

$$V_2 = 1L \quad d_2 = 1,394 \quad P_2 = 20\%$$

تحذير:

كمية الحمض المركز اللازمة معتبرة ($V_1=126,64ml$) وأثناء تحويلها إلى الحوجلة ذات العنق - التي تحوي مسبقا كمية من الماء المقطر - تنتشر كمية كبيرة من الحرارة يتم التغلب عليها باستعمال حمام مائي.

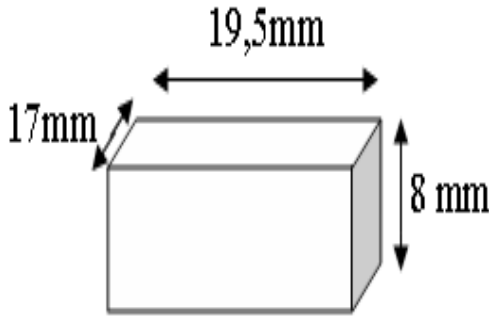
6-1-1-2-الفولاذ الكربوني المستعمل :

وهو من النوع X52 تم الكشف عن تركيبته في مخبر مصنع الأنابيب في غرداية فكانت النتائج التالية:

C	Si	Mn	p	S	Cr	Mo	Ni	Al
0,1038	0,1261	0,971	<0,0021	0,0021	<0,0100	<0,005	<0,0050	0,0320
Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Sn	Fe	
<0,0500	<0,0100	0,0419	0,0025	<0,005	<0,0500	<0,0050	<98,7	

الجدول (2): النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ X52 المستعمل

انطلاقا من قوالب من الفولاذ السابق تم تحضير خمس قطع على شكل متوازي مستطيلات كما يوضحها الشكل التالي:



تم تحضير القطع السابقة في إحدى ورش الخراطة ، ثم صقلها باستعمال آلة الصقل.

6-1-1-3- الأدوات المستعملة :

1- ميزان حساس بدقة مقدارها 0,1 mg

2- خمسة كؤوس ببيشر بسعة 50 ml

3- قدم قنوية الكترونية ذات دقة 0,01mm

4- قطع الفولاذ الكربوني المذكورة سابقا

5- أوراق كاشطة تحمل الأرقام التالية:

1500 1200 1000 600 300

6- خيط بلاستيكي رفيع جدا لتعليق قطع الفولاذ

6-1-1-4- طريقة العمل:

- تصقل عينات الفولاذ بواسطة الأوراق الكاشطة السابقة بالتدرج من الرقم الأدنى إلى الأعلى حتى الحصول على سطح لامع كالمرآة .

أثناء عملية الصقل يصب ماء الحنفية على الورقة وبوفرة للتخلص من الحرارة المنطلقة.

- تغسل العينة بالماء المقطر ثم تجفف ثم تمسح بعد ذلك بالقطن المبلل بالأسستون لإزالة المواد العضوية .

- توزن العينة بعد ذلك لتؤخذ كتلتها قبل التآكل m_1

- تقاس أبعاد العينة وهي الطول L ، والعرض D ، والسمك H ليتم بواسطتها حساب مساحة سطح العينة S من العلاقة التالية:

$$S = 2(LD + LH + DH) \dots\dots\dots(2-6)$$

- تغمس العينة في الوسط الأكال داخل الكأس وهي معلقة بالخيط البلاستيكي وذلك لمدة ساعة واحدة (في كل المحاولات) ثم يتم نزعها وغسلها بلطف بالماء المقطر ثم تجفف وأخيرا توزن

ويسجل وزنها بعد التآكل m_2

- توضع النتائج المتحصل عليها في جدول يحمل المعلومات التالية:

• مقدار الضياع في الكتلة $\Delta m = m_1 - m_2$ (3 - 6)

• نسبة الضياع في الكتلة $P = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100$ (4 - 6)

• سرعة التآكل $v = \frac{\Delta m}{St}$ (5 - 6)

حيث S مساحة سطح العينة، t زمن الغمر

• سرعة التآكل بوحدة $\frac{mm}{an}$ $V = Kv$ (6 - 6)

حيث $K = 1123076,92$

• مردود التثبيط ويحسب من العلاقة (1 - 3)

حيث V, V_0 سرعتي التآكل في غياب المثبط وفي وجوده على الترتيب.

تنبيه:

تم اختيار ساعة واحدة كزمن للغمس وذلك من بين أزمنة مختلفة وخلال محاولات عديدة، وهو زمن قصير ويحدث فيه ضياع معتبر للكتلة.

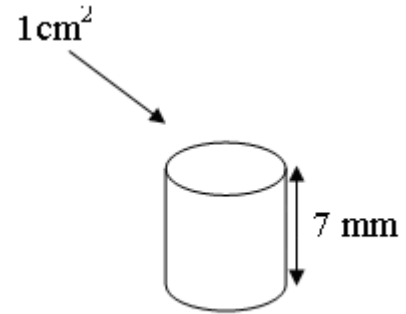
6-1-1-5- الملاحظات:

- انطلاق غاز الهيدروجين على سطح العينة وذلك في غياب المثبط ، يبدأ بالتناقص شيئا فشيئا كلما زاد تركيز المثبط ، وهذا يعطينا مؤشر على فاعلية التثبيط
- انطلاق رائحة مميزة تعود لفحم العينة الفولاذية الذي يتحرر بعد تآكل الحديد.

6-1-2- الشروط التجريبية لطريقة منحنيات تافيل:

6-1-2-1-1- الوسيط الاكالم والفولاذ الكربوني المستعمل:

نفس الوسيط الاكالم وكذلك نفس الفولاذ الكربوني المستعملين في طريقة الضياع في الكتلة فقط شكل القطعة (والتي تمثل مسرى العمل) يكون اسطوانيا كما يوضح الشكل التالي:



6-2-2-1-2- الأدوات المستعملة:

1- جهاز potentiostat من نوع PGP 201 متصل بجهاز كمبيوتر مزود ببرنامج من نوع Voltmaster 1 الذي يمكننا من رسم المنحنيات التالية :

• منحنى الاستقرار $E = f(t)$

• منحنى الاستقطاب $i = f(E)$

$Log i = f(E)$

• منحنى تافيل

2- خلية الكترولوكيميائية: وهي من الزجاج وذات حجم 500 ml، مزودة بثقوب تسمح بإدخال المساري، كما وأنها مزدوجة الجدار مما يسمح بتثبيت درجة حرارة المحلول الذي تحويه (يوصل بها انبويان مطاطيان موصولان بحمام مائي عبر مضخة مائية)

3- المساري وعددها ثلاثة وهي:

• مسرى العمل (ET) وتمثله اسطوانة الفولاذ المذكورة سابقا ، حيث تدخل في غمد

بلاستيكي ولا يظهر منها الا احد السطحين الدائريين

• المسرى المساعد (CE) وهو من معدن البلاتين ، مساحة سطحه 1 cm².

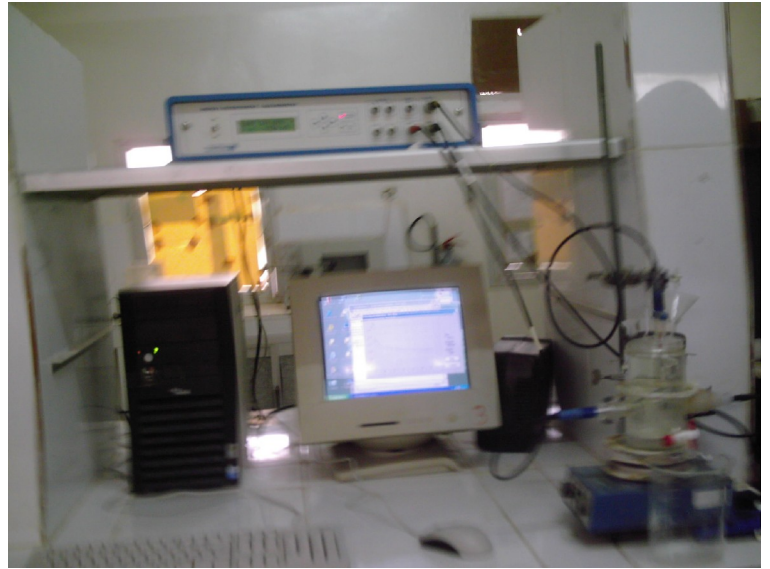
- المسرى المرجعي (ER) وهو يمتاز بكمون ثابت ، وقد استعملنا الاكثر شيوعا وهو مسرى الكالوميل المشبع ويرمز له بالرمز (ECS)

4 - مسخن ومحرك مغناطيسي

5- مخبار مدرج بحجم 500ml

6-1-2-3- طريقة العمل :

- 1- بعد صقل مسرى العمل بالأوراق الكاشطة كما مر في طريقة الضياع في الكتلة تركيب الأجهزة السابقة كما يبين الشكل التالي:



الشكل (6-1): التركيب التجريبي المستعمل في رسم منحنيات تافيل

باستخدام البرنامج Voltmaster1 ندخل المعطيات الخاصة بالطريقتين المطبقتين (من بين الإحدى عشرة طريقة التي يقوم بها الجهاز) وهما:

- la chronopotentiometrie : وهي تمكن من رسم منحنى الاستقرار $E = f(t)$

حيث يتم قياس كمون مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي خلال مدة زمنية وحيث التيار معدوم (دائرة مسرى العمل والمسرى المساعد مفتوحة) ، وهذا المنحنى يعطينا فكرة عن مدى ثبات الفولاذ الكربوني المستعمل في الوسط الاكال في غياب التيار.

- la voltametrie : والتي تمكن من رسم منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ ومن بين

معطياتها مجال المسح : $-350mV \rightarrow -550mV$

سرعة المسح : $30mV/min$

تتم عملية المسح نحو الكمونات المتزايدة.

1- تملأ الخلية بالمحلول الاكسال ثم تعطى إشارة الانطلاق .

2- تنتهي التجربة برسم المنحنيين السابقين مع حفظهما من طرف الكمبيوتر.

4-2-1-6- الملاحظات:

اثناء رسم الفرع الكاتودي من منحنى الاستقطاب نلاحظ انطلاق فقاعات غازية على كل من سطح مسرى العمل (غاز الهيدروجين) والمسرى المساعد (غاز الأوكسجين)، أما عند رسم الفرع الانودي فنلاحظ انطلاق فقاعات غازية فقط على المسرى المساعد (غاز الهيدروجين) في حين يحدث انحلال (تآكل) لمسرى العمل الذي يلعب حينها دور المصعد.

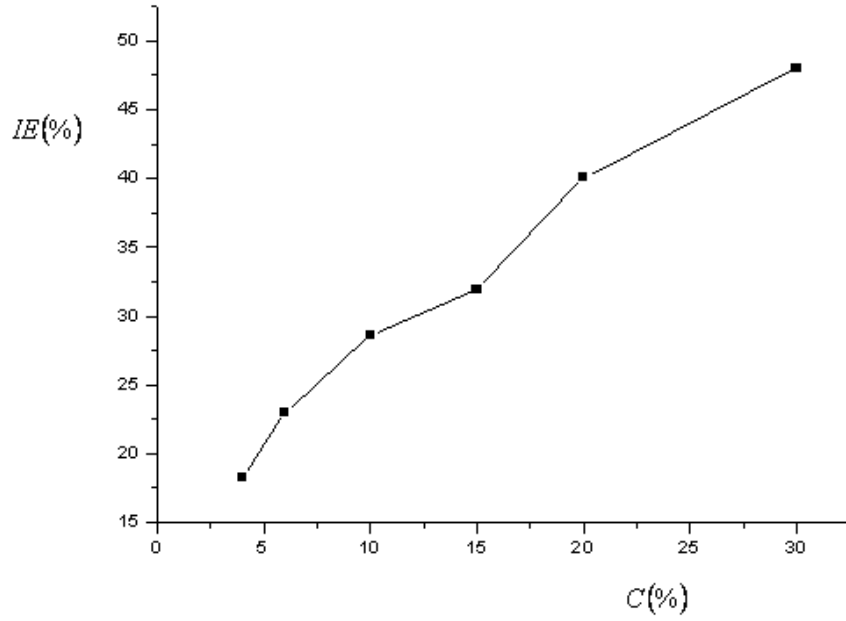
2-6- دراسة الفعل التثبيطي للايثانول

1-2-6- طريقة الضياع في الكتلة:

Ethanol %	m_1 mg	m_2 mg	$\Delta m 10^3$	P %	S (mm) ²	$V \times 10^6$ mg/(mm) ² h	V mm/an	R %
0	39,5051	39,4331	72	0,182	2032,48	35,425	39,785	---
4	20,4662	20,4298	36,4	0,178	1256,73	28,964	32,529	18,24
6	20,3164	20,2824	34	0,167	1245,98	27,288	30,647	22,97
10	20,2246	20,1931	31,5	0,156	1245,73	25,286	28,398	28,62
15	20,1462	20,1162	30	0,149	1245,05	24,095	27,061	31,98
20	20,0563	20,0300	26,3	0,131	1237,57	21,252	23,838	40,08
30	19,7656	19,7430	22,6	0,114	1227,57	18,410	20,676	48,03

الجدول(3): نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال الايثانول كمثبط

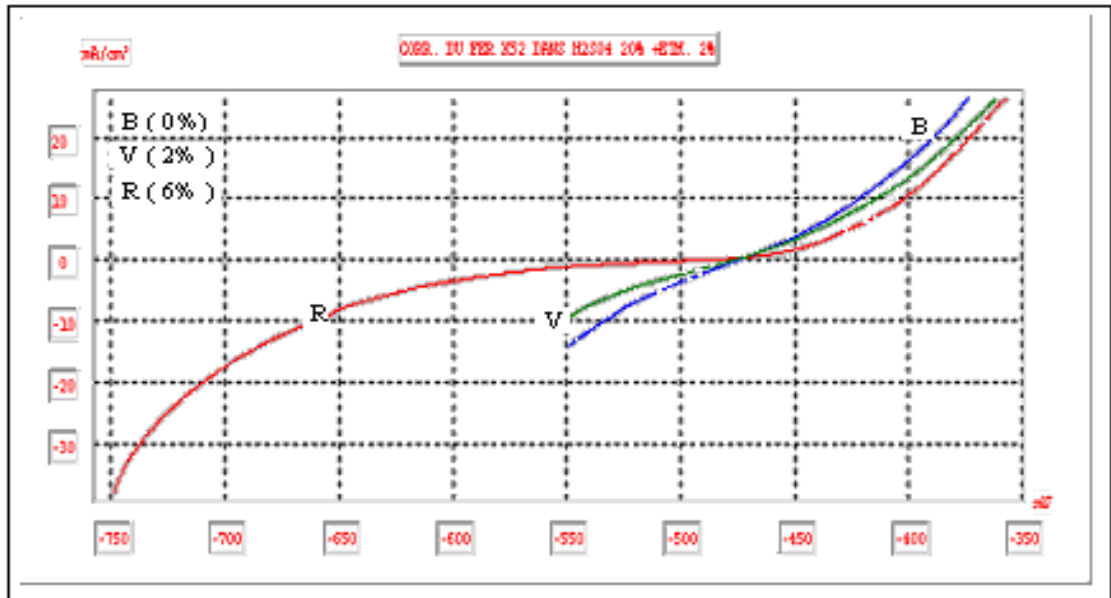
- القيمة $V_0 = 39,785$ تمثل سرعة التآكل في محلول حمض الكبريت 20% وفي غياب الايثانول.



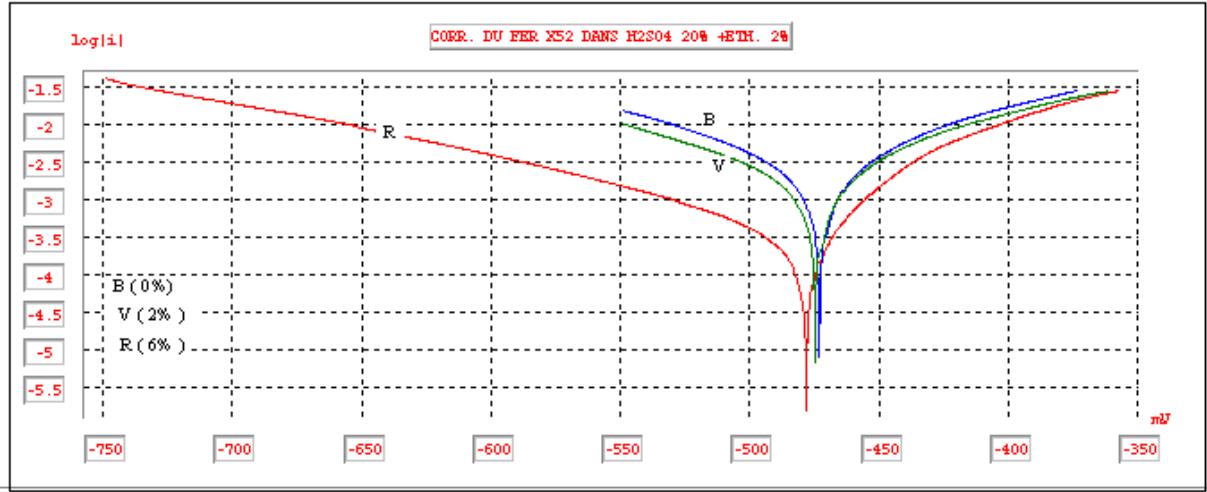
الشكل (2-6): منحنى تغيرات مردود التثبيت للايثانول

2-2-6- طريقة منحنيات تافيل :

قمنا برسم منحنيات الاستقطاب وتافيل للحالات التالية: في غياب الايثانول ، وفي وجوده بتركيزي 2% ، 6% فكانت النتائج التالية:



الشكل (3-6): منحنيات الاستقطاب للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20 % وبوجود الايثانول



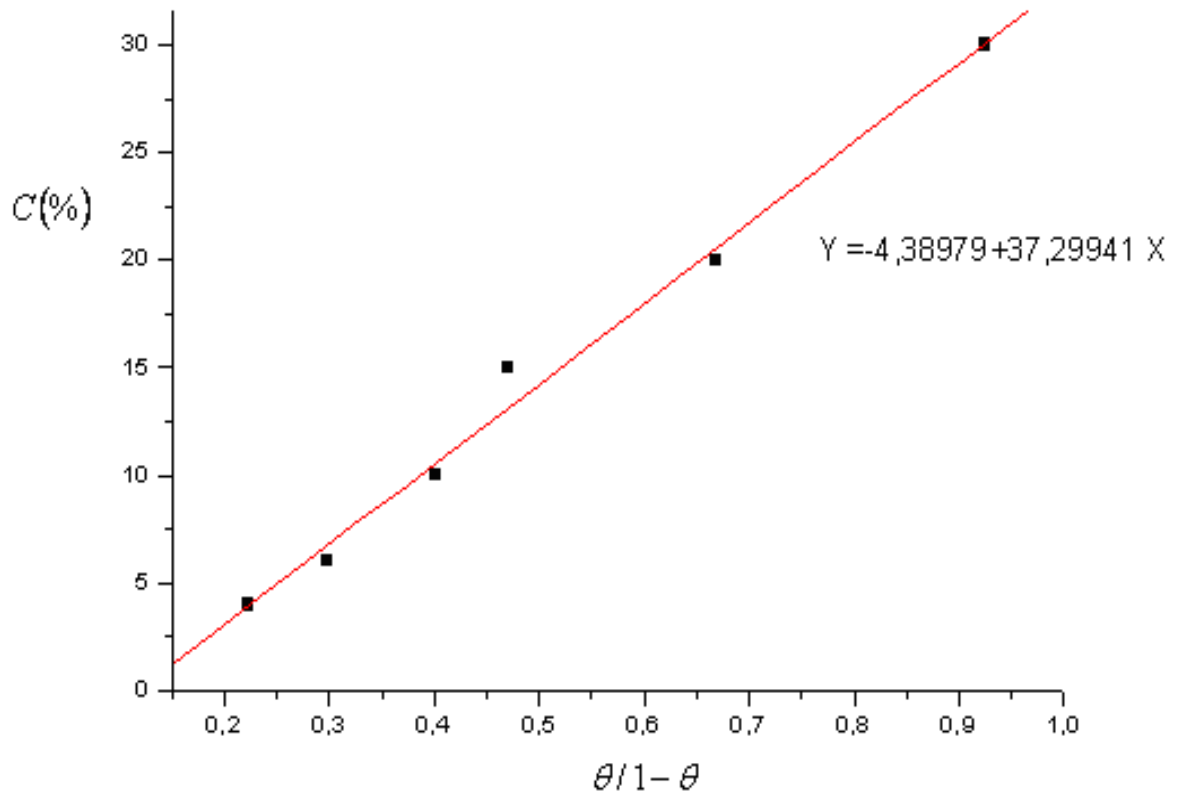
الشكل (4-6): منحنيات تافيل للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20 % وبوجود الايثانول

R %	R_p ohm.cm ²	V_{corr} mm/an	i_{corr} μAcm^{-2}	B_a mV	B_c mV	E_{corr} mV	التركيز ppm
-----	7,34	34,45	2,9615	98,6	- 111,0	- 473,6	0
11,84	41,59	30,37	2,5896	119,4	- 341,9	- 478,8	2
14,19	9,71	29,56	2,5412	104,3	- 109,8	- 475,1	6

جدول رقم (4): القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للايثانول

ملاحظة : تم الاكتفاء بتركيزين فقط من الكحول ، وهذا لتفادي الإسراف في استعمال هذا الأخير ، إذا علمنا ان غمس المساري كفاية يتطلب استعمال أكثر من 100مل منه .

3-2-6- ايزوتارم الادمصاص:



الشكل (5-6): منحني ايزوتارم الادمصاص للايثانول على الفولاذ X52 بوجود حمض الكبريت 20%
4-2-6- مناقشة النتائج :

- للايثانول دور تثبيطي معتبر ولكن مع نسب منه كبيرة نوعا ما ، فمثلا يصل المردود 28،62% من اجل نسبة قدرها 10% ، ليبلغ 48،03% مع نسبة كحولية قدرها 30% (أي حوالي ثلث حجم المحلول الاكالم).

- اما مع نسب ضئيلة من الكحول فان المردود ينخفض حيث يصل 17% مع نسبة كحول مقدارها 4% ، و 21% مع نسبة كحول مقدارها 6% ، وهما النسبتان المستعملتان في إذابة المركبات المدروسة .

- من خلال منحنيات الاستقطاب و تافيل نلاحظ انزياح للفروع الكاثودية نحو محور الفواصل مع تزايد تركيز المثبط (دون الفروع الأنودية) مما يفسر على انه انخفاض في شدة التيار الكاثودي وبالتالي انخفاض في سرعة التآكل بسبب وجود الايثانول.

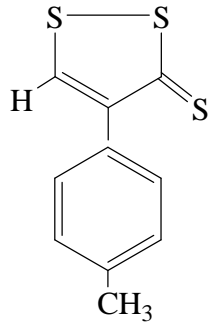
يمكن التأكد ان التثبيط ليس معتبرا من اجل نسب ضعيفة من الكحول ، حيث ان انزياح كمون التآكل ضعيف جدا، وهو انزياح يتم نحو اليسار ، اي جهة الكمونات الاقل مما يستنتج منه ان الايثانول سلك سلوك مثبط كاثودي .

- اعتبارا لما سبق فان استعمال الايثانول بنسب ضئيلة من اجل تذويب المركبات المدروسة لا يؤثر كثيرا على مردود تثبيطها، ولكن رغم ذلك و لكي تكون نتائج الدراسة أكثر دقة فإننا سوف نعمل على أن تكون نسبة الايثانول متساوية في غياب المثبط وفي وجوده ، وهي 4 % مع المركبين الأزوتيين B_1 , B_2 ونسبة 6 % مع المركبين الثيوليين A_1 , A_2 .

- ميكانزم الادمصاص للايثانول على سطح الفولاذ المستعمل يتبع بشكل جيد النموذج المقترح من طرف لانغمير.

3-6- دراسة الفعل التثبيطي للمركبات المدروسة:

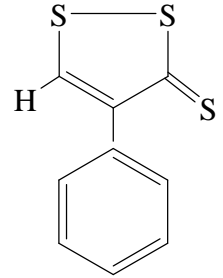
المركبات العضوية الأربعة المدروسة هي:



4- توليل -1، 2 ثنائي ثيول - 3 - ثيون - tolyl 4 -

1,2 dithiol 3 - thione

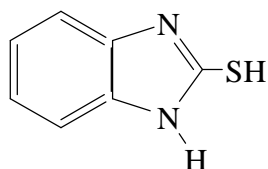
(A_2)



4- فينيل - 1، 2 ثنائي ثيول - 3 - ثيون - phenyl 4 -

4 - phenyl - 1,2- dithiol - 3 - thione

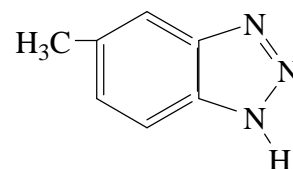
(A_1)



2- مركبتوبنزيמידازول

2-mercaptobenzimidazole (MBI)

(B₂)



5- ميثيل بنزوتريازول

5-methyl benzotriazole (BIA)

(B₁)

1-3-6 - دراسة المركب الآزوتي B₁

1-1-3-6 - طريقة الضياع في الكتلة:

انطلاقاً من محلول أم من المركب B₁ حضرنا مجموعة محاليل بتراكيز مختلفة وتحتوي

جميعها على نفس النسبة من الكحول (4%) ، وأعطت مع طريقة

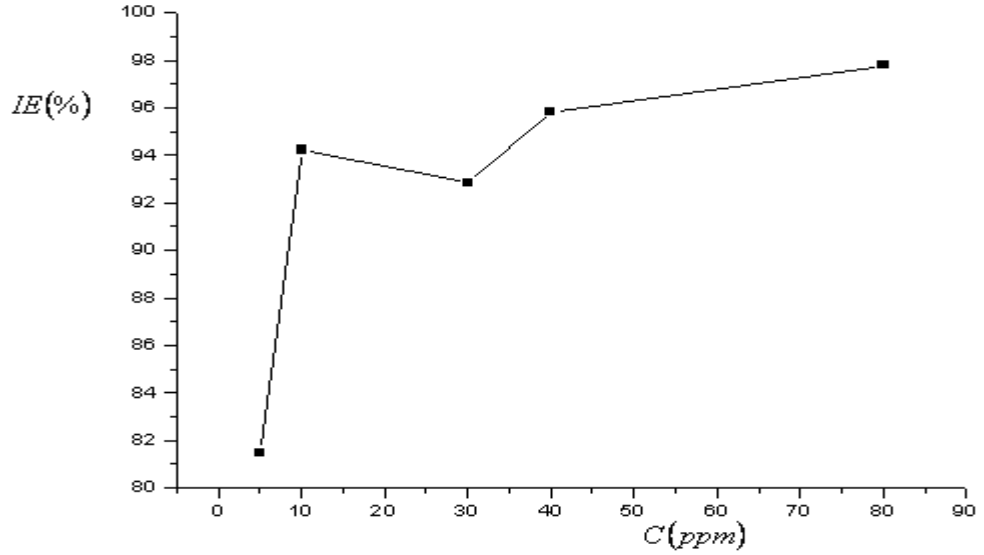
الضياع في الكتلة النتائج التالية :

B ₁ (ppm)	m ₁ mg	m ₂ mg	$\Delta m \cdot 10^3$	P %	S (mm) ²	Vx10 ⁶	V mm/an	R %
0	---	---	---	---	---	---	32,529	---
5	35,3740	35,3637	10,3	0,029	1921,1892	5,361	6,021	81,49
10	35,8274	35,2542	03,2	0,009	1921,2718	1,670	1,876	94,23
30	35,8237	35,8197	04,0	0,011	1930,7836	02,072	2,327	92,85
40	37,2396	37,2372	02,4	0,006	1988,3674	1,21	1,359	95,82
80	39,1607	39,1594	01,3	0,003	2034,5598	0,64	0,719	97,79

ملاحظة :

الجدول(5): نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال B_1 كمثبط

السرعة $V_0 = 32,529$ في غياب B_1 وفي نسبة كحول مقدارها 4% أخذت من جدول الضياع في الكتلة للايثانول

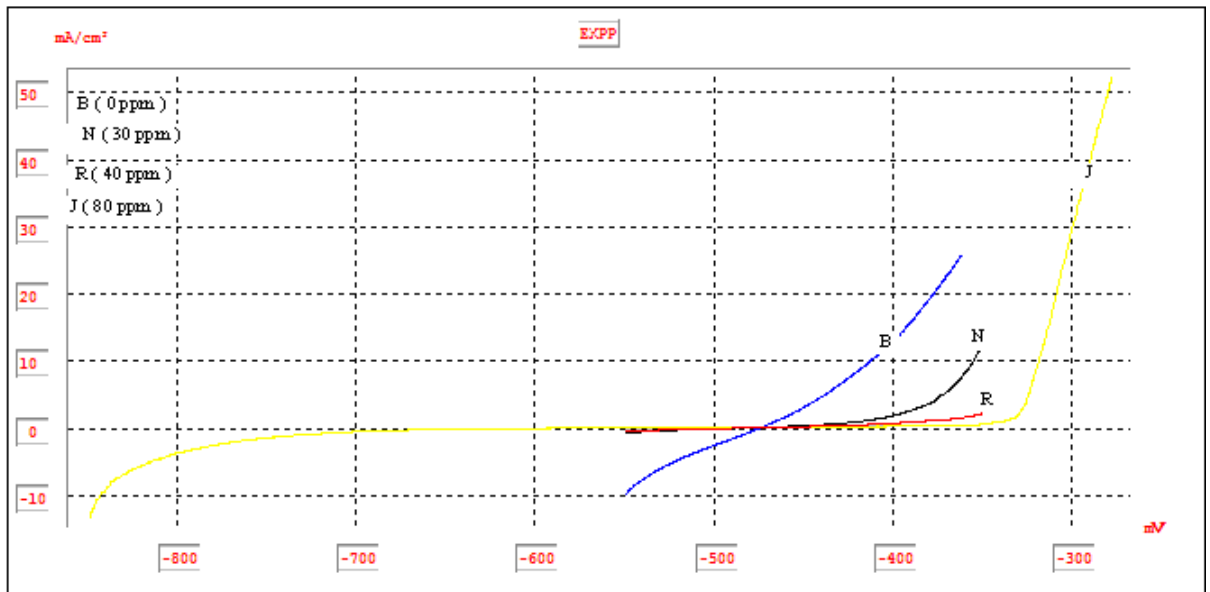


الشكل(6-6): منحنى تغيرات مردود التثبيط للمركب B_1

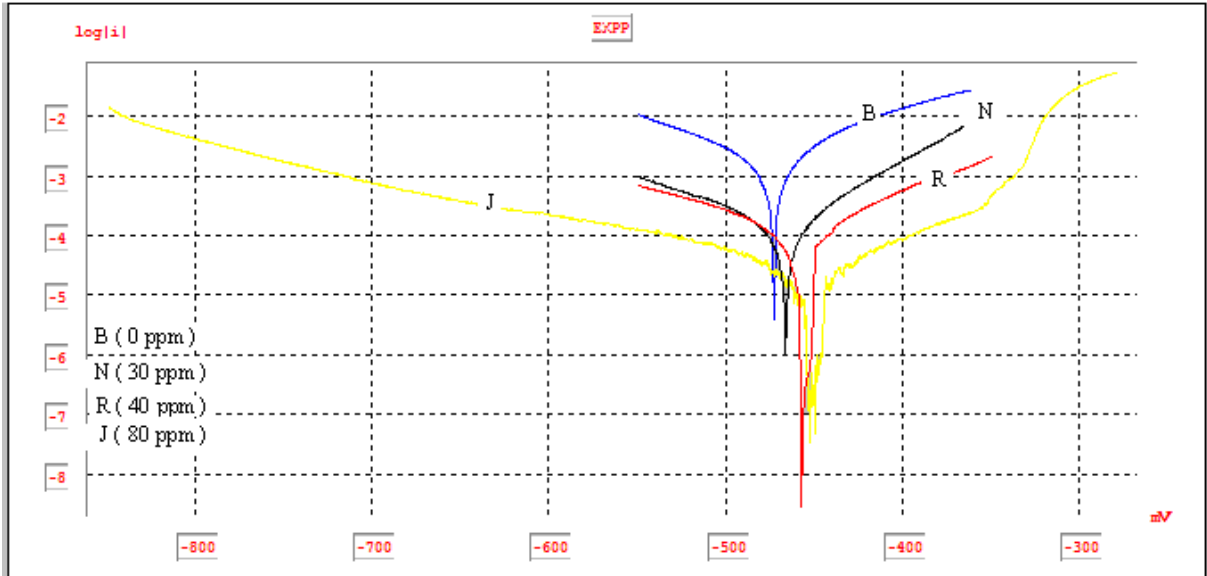
2-1-3-6- طريقة منحنيات تافيل:

تم رسم منحنيات الاستقطاب و تافيل من اجل تراكيز :

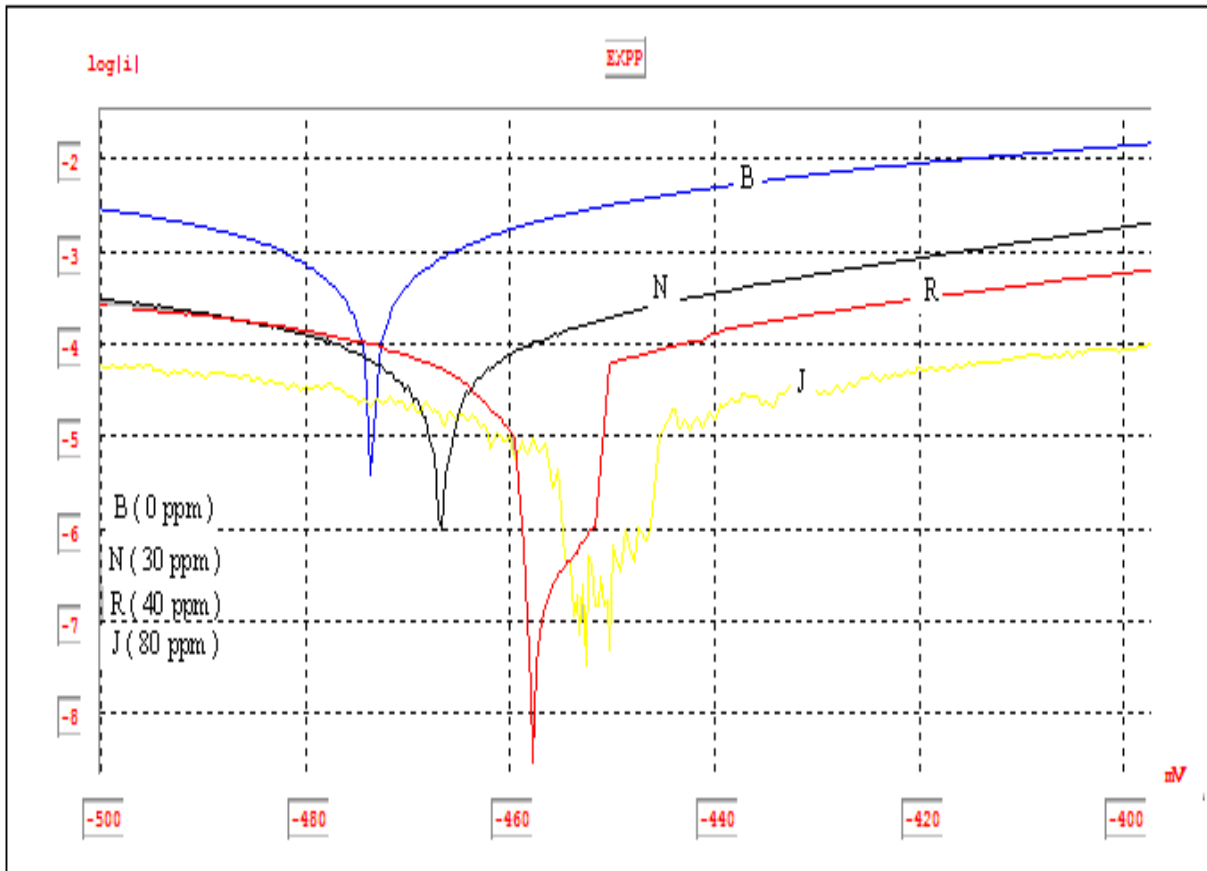
0ppm 30 ppm 40ppm 80 ppm



الشكل(7-6): منحنيات الاستقطاب للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20%+ المثبط B_1



الشكل(8-6): منحنيات تافيل للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20% + المثبط B_1

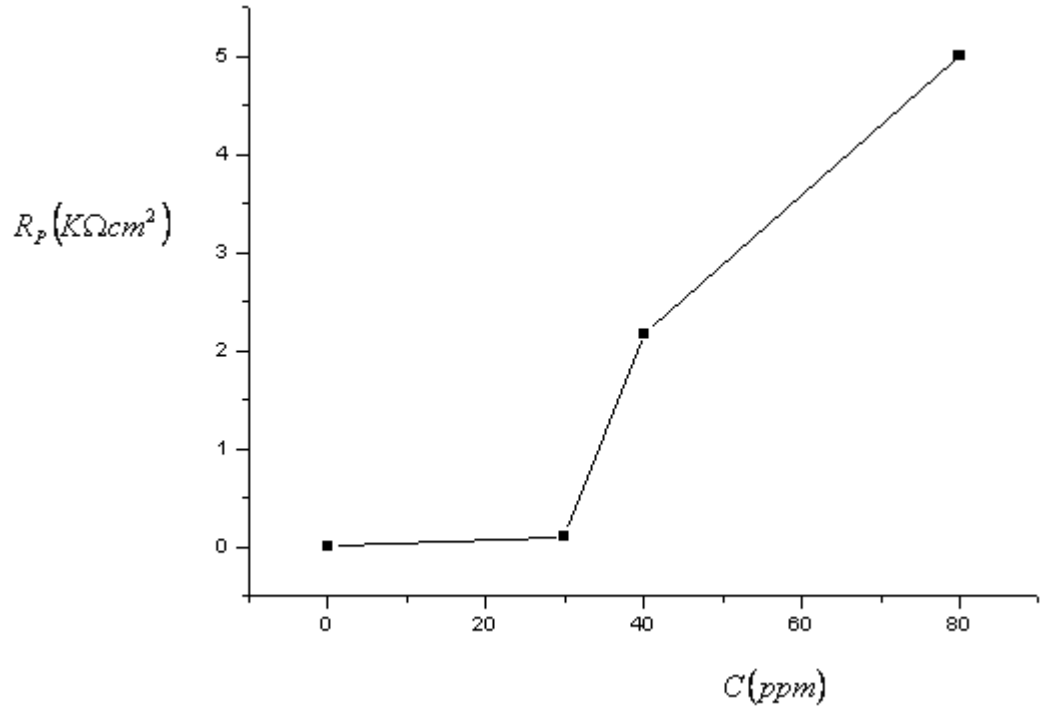


الشكل(9-6): منحنيات تافيل (مكبرة) للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20% + المثبط B_1

R %	R_p Kohm.cm²	V_{corr} mm/an	i_{corr} μAcm⁻²	B_a mV	B_c mV	E_{corr} mV	التركيز ppm
-----	0,00734	34,45	2,9615	98,6	- 111,0	- 473,6	0
67,52	0,106	11,19	0,1336	60,9	- 103,8	- 468,4	30
96,73	2,17	1,127	0,0961	73,4	-117,9	- 456,2	40
97,83	5,01	0,747	0,0255	93,3	- 146,0	- 452,2	80

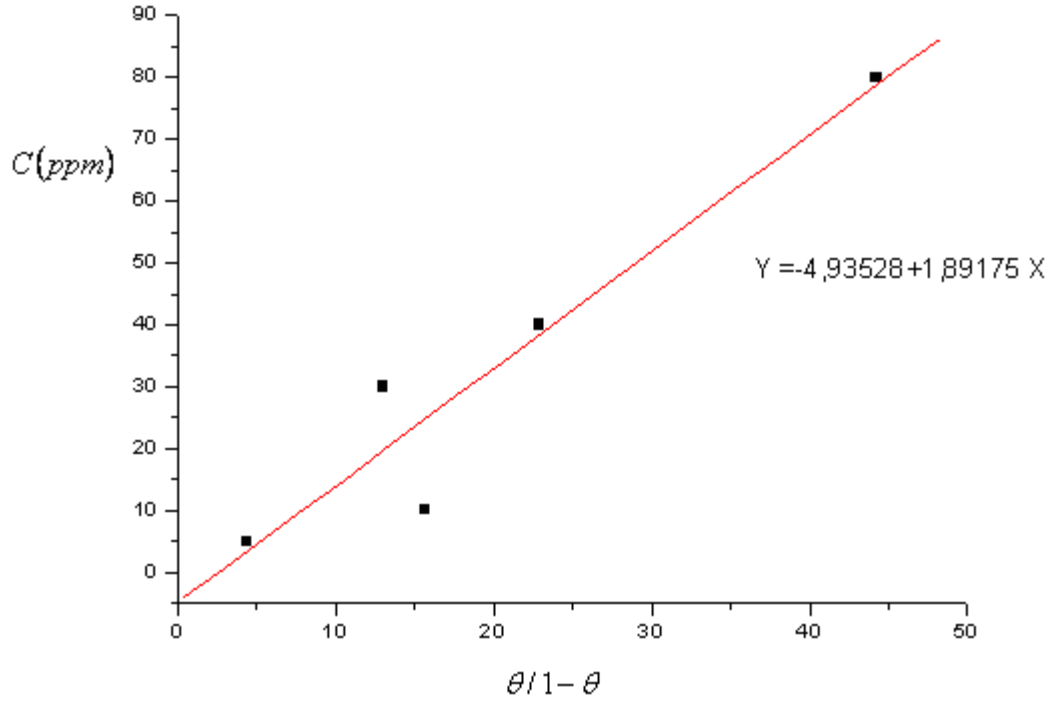
جدول رقم (6) : القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للمركب B₁

-5 -3 -1 -3 المنحنى $R_p = f(C)$:



الشكل (6 - 10): تغيرات مقاومة الاستقطاب للفلواذ الكربوني X52 في حمض الكبريت 20 % بدلالة تركيز المثبط B_1

6-3-1-4- ايزوتارم الادمصاص:



الشكل (11-6): منحنى ايزوتارم الادمصاص للمثبط B_1 على الفولاذ X52 بوجود حمض الكبريت (20%)

6-3-1-5-

مناقشة النتائج :

- المركب B_1 أبدى فعالية جيدة في التثبيط ، فتكفي 5mg/l منه ليصل المردود 80% ، ثم يستمر في التزايد بزيادة التركيز ليصل إلى 94% مع تركيز 10mg/l ثم ليصل إلى 97% مع تركيز 80mg/l.
- من منحنيات تافيل نلاحظ استقطابا واضحا للكمون حيث ينزاح كمون التآكل نحو اليمين (أي نحو الكمونات الاكبر) وذلك بتغير تركيز المثبط مما يبين أن المركب B_1 سلك سلوك مثبط أنودي.
- من خلال منحنى الادمصاص نستنتج أن المركب B_1 يتبع في ادمصاصه نموذج لانغمير.

6-3-2- دراسة المركب الأزوتي B_2

6-3-2-1- طريقة الضياع في الكتلة:

حضر محلول أم من المركب B_2 وانطلاقا منه حضرت محاليل مخففة تحتوي جميعها على نفس النسبة من الكحول (4 %) واعطت معها النتائج التالية:

B ₂ (ppm)	m ₁ mg	m ₂ mg	$\Delta m 10^3$	P %	S (mm) ²	Vx10 ⁶	V mm/an	R %
0	---	---	---	---	---	---	32,529	---
40	37,6367	37,5542	82,5	0,219	1990,0926	41,46	46,563	---
80	39,1010	39,0342	66,8	0,171	2038,1632	32,77	36,803	---
120	36,9606	36,9006	60,0	0,162	2000,7968	30,00	33,692	---
140	37,2076	37,1554	52,2	0,140	1984,915	26,30	29,537	09,20
160	38,3256	38,2783	47,3	0,123	2007,8436	23,56	26,460	18,66

الجدول(7): نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال B₂ كمثبط

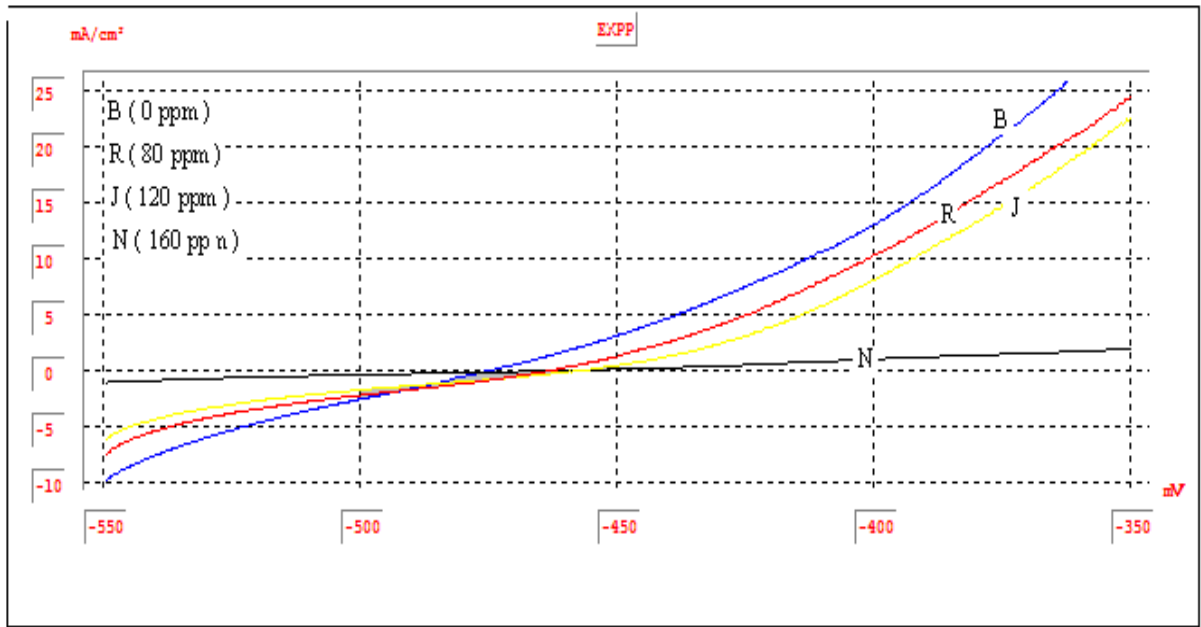
2-2-3-6- طريقة منحنيات تافيل :

تم رسم منحنيات الاستقطاب وتافيل من اجل التراكيز التالية من المثبط B₂ :

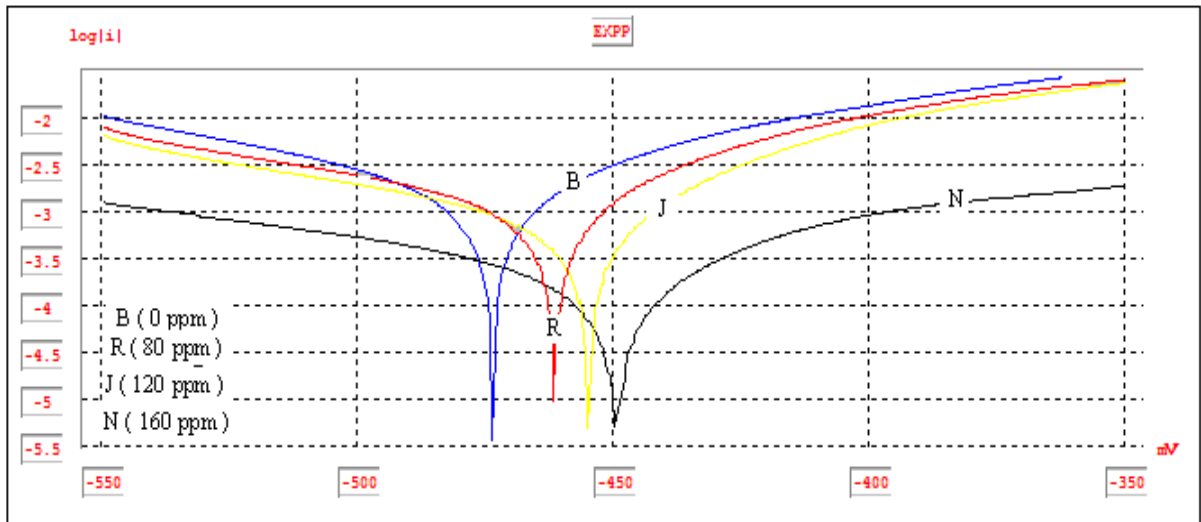
80 ppm

120ppm

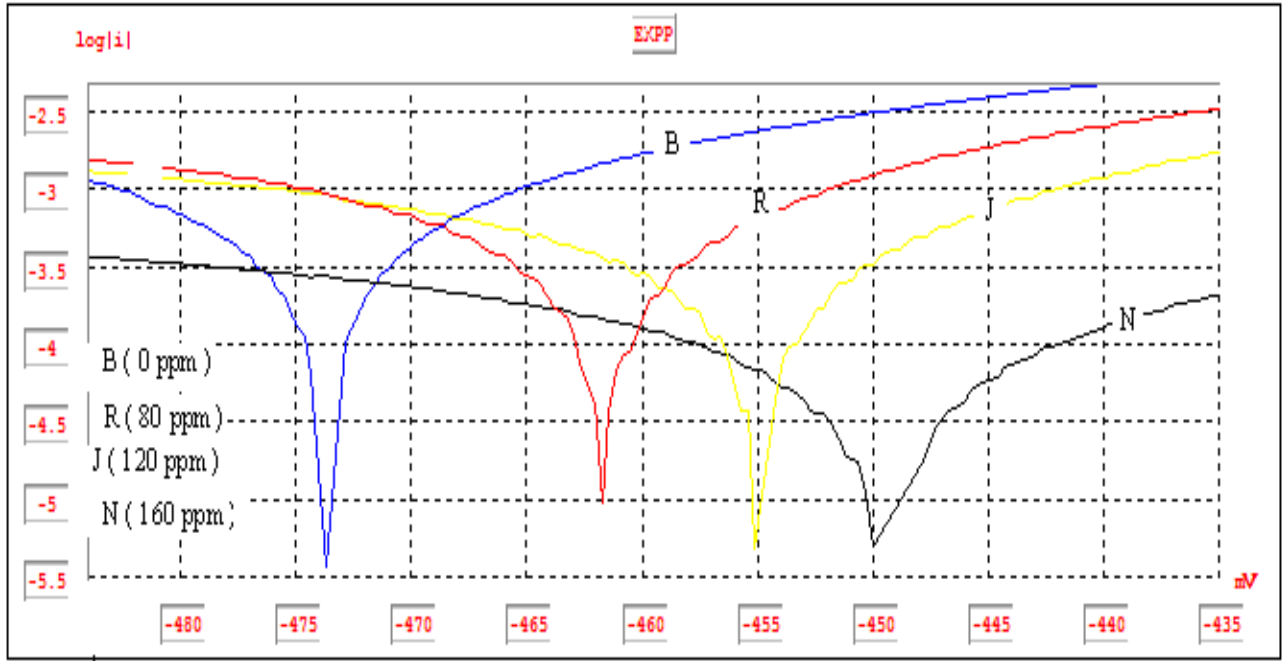
160ppm



الشكل (6-12): منحنيات الاستقطاب للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20% + المثبط B₂



الشكل (6-13): منحنيات تافيل للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20% + المثبط B₂

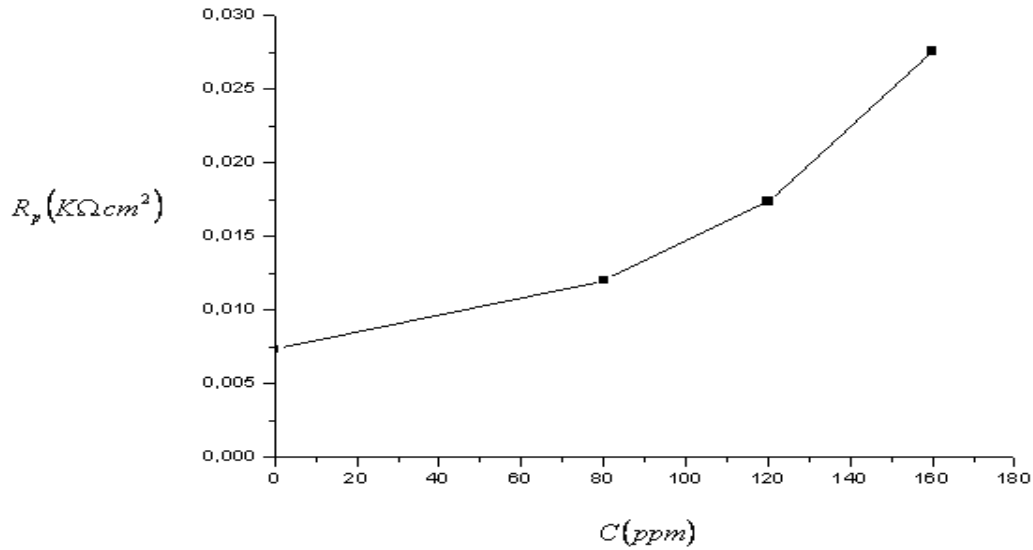


الشكل (6-14): منحنيات تافيل (مكبرة) للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20% + المثبط B₂

R %	R _p Kohm.cm ²	V _{corr} mm/an	i _{corr} μAcm ⁻²	B _a mV	B _c mV	E _{corr} mV	التركيز ppm
-----	0,00734	34,45	2,9615	98,6	- 111,0	- 473,6	0
1,19	0,012	34,04	2,9022	113,3	- 112,5	- 462,9	80
7,85	0,01737	31,74	2,7067	111,9	- 105,4	- 456,4	120
19,94	0,02758	27,58	0,5267	187,3	- 146,6	- 450,9	160

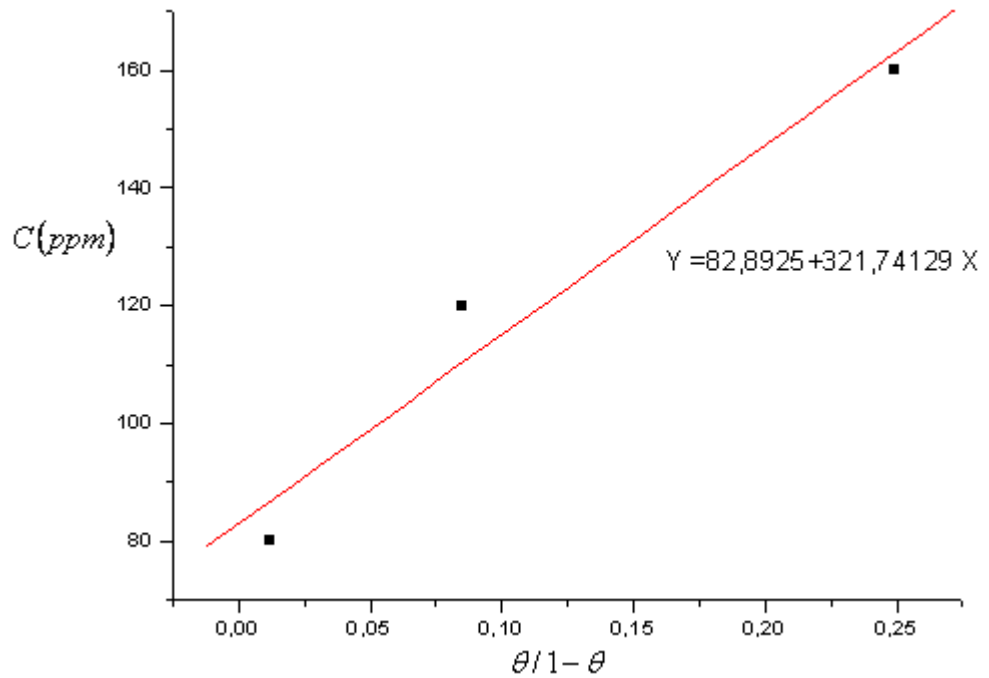
جدول رقم (8) : القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للمركب B₂

3-2-3-6 المنحنى (C) : $R_p = f(C)$



الشكل (6-15): تغيرات مقاومة الاستقطاب للفولاذ الكربوني X52 في حمض الكبريت 20 % بدلالة تركيز المثبط B₂

4-2-3-6- ايزوتارم الادمصاص:



الشكل (6-16): منحنى ايزوتارم الادمصاص للمثبط B₂ على الفولاذ X52 بوجود حمض الكبريت (20%)

5-2-3-6- مناقشة النتائج:

- المركب B₂ يمثل في الشروط المستعملة مثبط رديء جدا ، حيث لا يتجاوز مردود تثبيطه 9,20 % وهذا من اجل تركيز عال مقداره (160mg/l) أي (160g/M³) ، اما من اجل

تراكيز اقل فان له دور معاكس حيث يقوم بتنشيط التفاعل لتصل سرعته (36,803 mm / an) من اجل تركيز (80mg/l)، في حين كانت 32,529 mm/ an في غياب المثبط.

- أعلى مردود تم الوصول إليه هو 18,66% وهذا بتركيز عال (160mg/l) وهو مردود ضعيف جدا إذا ما قورن بمثبطات ذات فعالية معتبرة .

- مقاومة الاستقطاب لا تتزايد بشكل معتبر رغم التزايد الواضح في تركيز المثبط مما يعني ان الطبقة المدمصة من المثبط لم تق السطح بشكل جيد من الوسط المحيط، وهذا ما يفسر المردود الرديء للتثبيط.

- من حيث نوع التثبيط يعتبر المركب B₂ مثبط أنودي ، وذلك لانزياح كمونات التآكل نحو اليمين ، كما تبين ذلك منحنيات تافيل.
- يتبع المثبط B₂ في ادمصاصه نموذج لانغمير.
- من خلال أبحاث أخرى أجريت على المركب B₂ يتبين أن المركب يغير من سلوكه التثبيطي بتغير الوسط المحيط والمعدن المستعمل.
- ففي بحث "لموراليس جيل" ومجموعة معه تعرض لدراسة فاعلية التثبيط للمركب السابق وذلك في وسط من حمض الكبريت 1M، على فولاذ كربوني فكانت نسبة التثبيط جيدة وصلت 99% وذلك مع تركيز 25mg/l منه [48].
- وفي بحث آخر تم تحت اشراف الدكتور " دارشن " وذلك باستعمال حمض الأزوت بتركيز 1M على معدن النحاس لم يتجاوز مردود التثبيط 23% وهذا مع تركيز من المركب مقداره 10⁻⁴M.

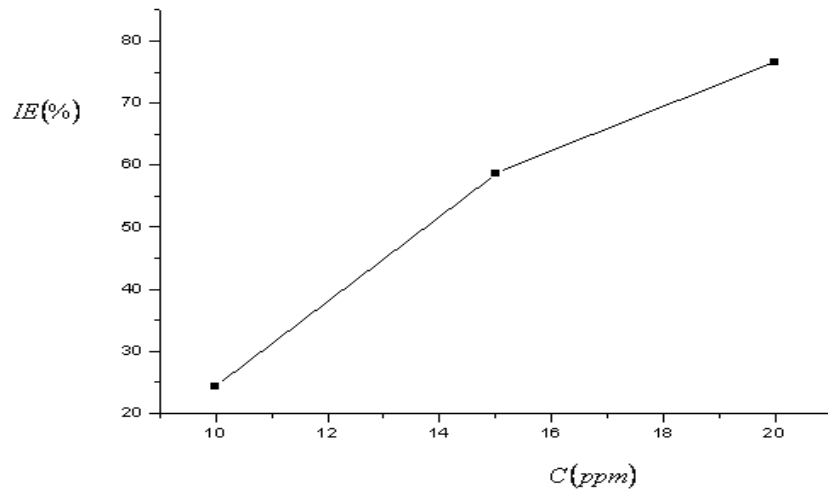
3-3-6- دراسة المركب الكبريتي A₁

1-3-3-6- طريقة الضياع في الكتلة:

تم تحضير محلول أم من المركب A₁ وانطلاقا منه حضرت محاليل نسبة الايثانول في كل منها 6 % فأعطت النتائج التالية:

A ₁ (ppm)	m ₁ mg	m ₂ mg	$\Delta m 10^3$	P %	S (mm) ²	Vx10 ⁶	V mm/an	R %
0	---	---	---	---	---	---	30,647	---
5	20,8664	20,8312	35,2	0,169	1272,7010	27,658	31,062	---
10	20,9669	20,9405	26,4	0,126	1279,3178	20,636	23,176	24,38
15	21,0695	21,0550	14,5	0,069	1284,6718	11,2870	12,677	58,64
20	21,0890	21,0808	8,20	0,039	1285,2928	6,380	7,1650	76,62

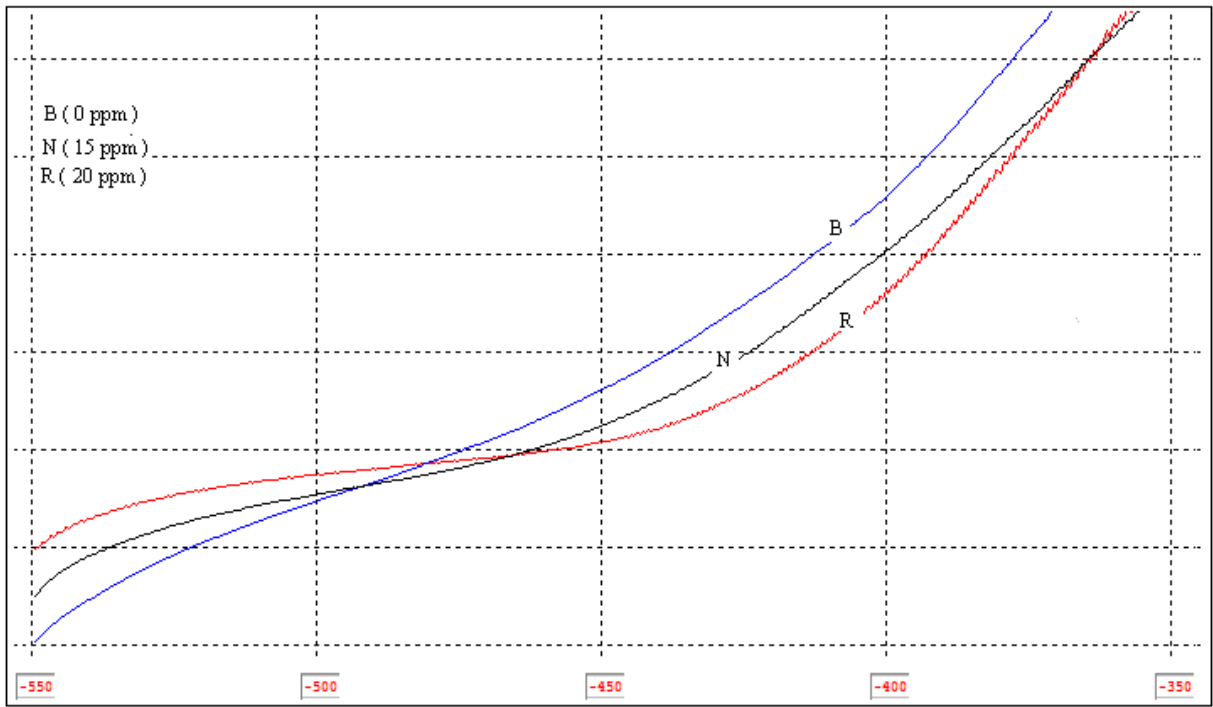
الجدول (9): نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال A₁ كمثبط



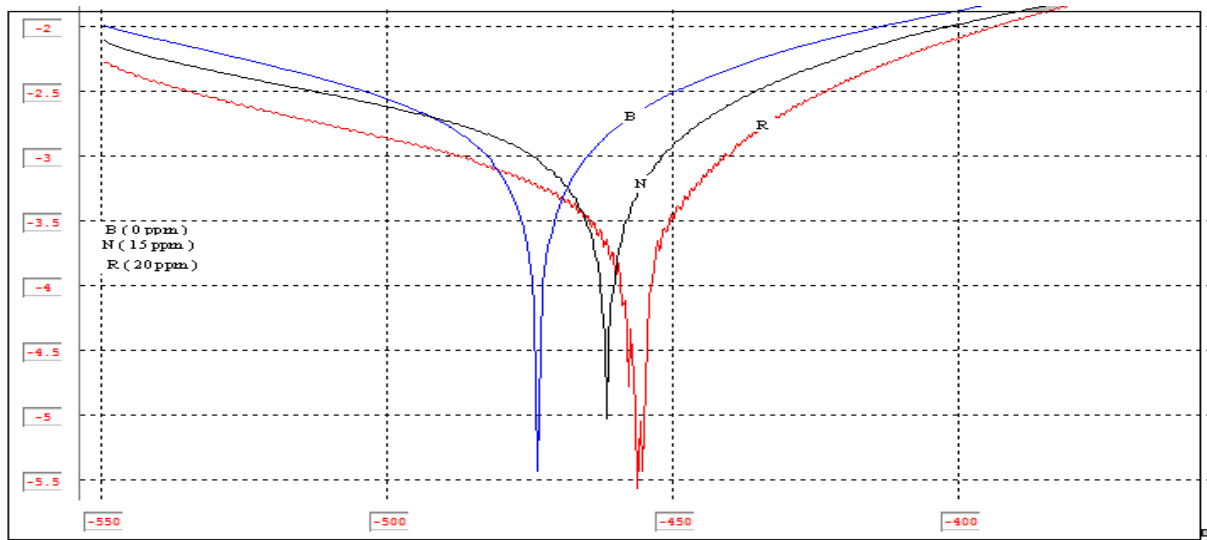
الشكل (6-17): منحنى تغيرات مردود التثبيط للمركب A₁

2-3-3-6- طريقة منحنيات تافيل :

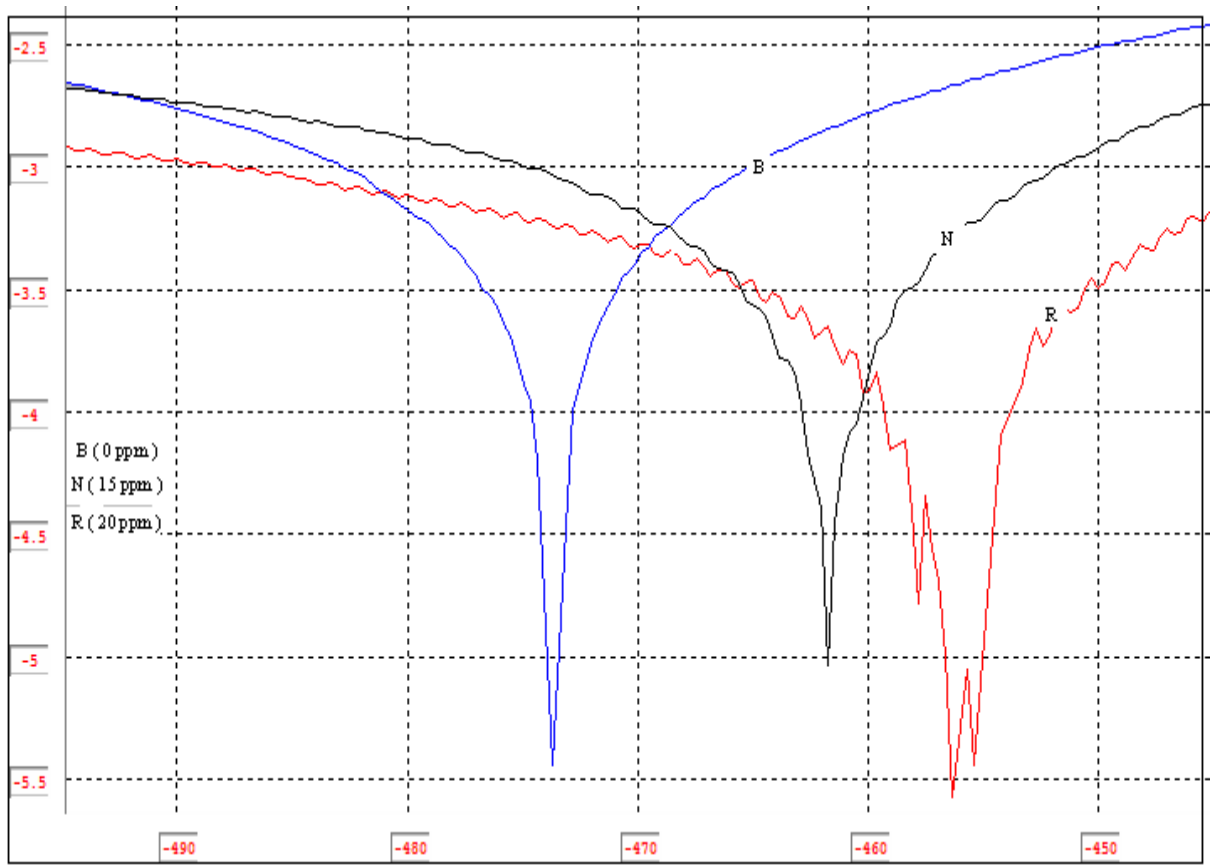
تم رسم منحنيات الاستقطاب وتافيل من اجل تركيزين : 20 ppm 15 ppm



الشكل(6-18): منحنيات الاستقطاب للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20% + المثبط A₁



الشكل(6-19): منحنيات تافيل للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20% + المثبط A₁

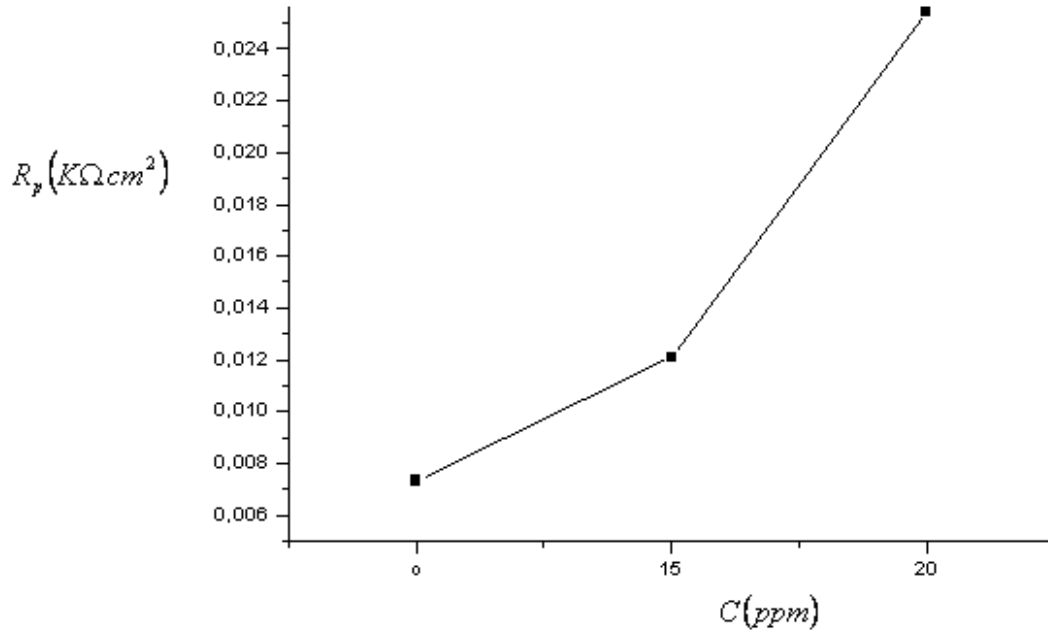


الشكل (6-20): منحنيات تافيل (مكبرة) للفولاذ X52 في حمض الكبريت 20% + المثبط A₁

R %	R _p Kohm.cm ²	V _{corr} mm/an	i _{corr} μAcm ⁻²	B _a mV	B _c mV	E _{corr} mV	التركيز ppm
-----	0,00734	34,45	2,9615	98,6	- 111,0	- 473,6	0
60,55	0,0121	13,59	1,1585	59,8	- 118,6	- 462,9	15
82,88	0,0254	5,899	0,5030	42,7	- 101,3	- 458,1	20

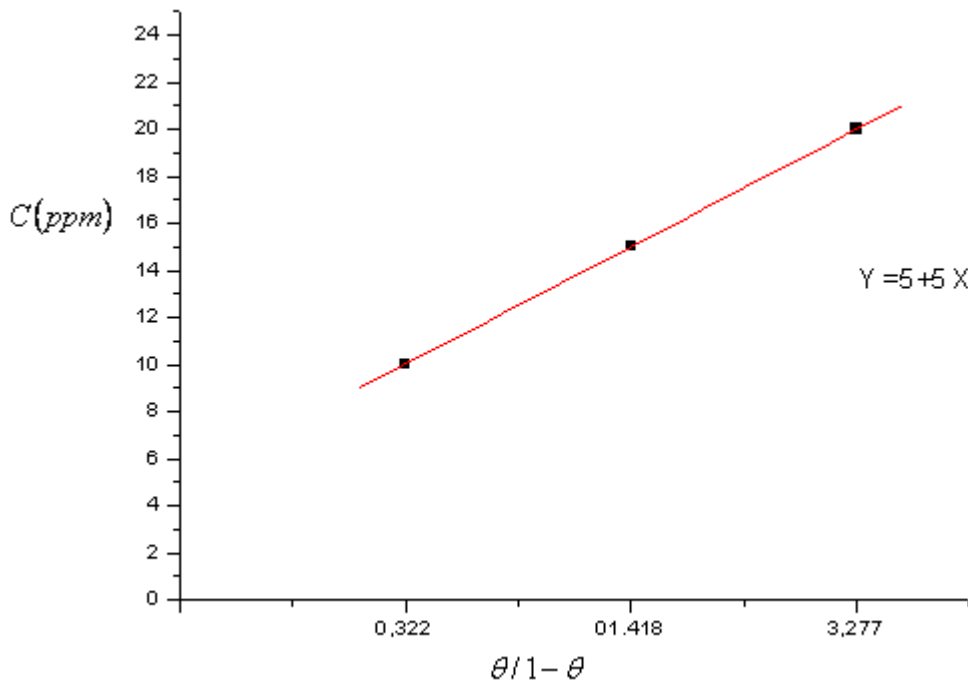
جدول رقم (10) : القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للمركب A₁

3-3-3-6 المنحنى $R_p = f(C)$:



الشكل (21-6) : تغيرات مقاومة الاستقطاب للفولاذ الكربوني X52 في حمض الكبريت 20 % بدلالة تركيز المثبط A₁

4-3-3-6- ايزوترم الادمصاص:



الشكل(22-6) ايزوترم الادمصاص للمثبط A₁ على الفولاذ X52 بوجود حمض الكبريت (20%)

5-3-3-6- مناقشة النتائج :

- من اجل تركيز (20mg/l) تصل نسبة التثبيط الى قيمة معتبرة 76,62% ، والتي لا يمكن تجاوزها بسبب ترسب المركب من اجل تراكيز أعلى .

- تبقى السلبية في المركب A_1 كونه لا ينحل إلا في كمية معتبرة من الايثانول ، مما يجعل منه مثبطا مكافئا .

- المركب A_1 يسلك سلوك مثبط كاتودي حيث ان انزياح كمونات التآكل يتم نحو الكمونات المتناقصة بشكل معتبر ، وهو ما أكدته أبحاث سابقة [7 ، 35]

- التزايد المعتبر لمقاومة الاستقطاب في مقابل تزايد طفيف لتركيز المثبط يؤكد بشكل جيد الحماية المعتبرة التي توفرها الطبقة المدمصة للمعدن.

- يتبع المركب A_1 وبشكل جيد نموذج الادمصاص للانغمير، حيث نلاحظ تطابقا بين المنحنيين التجريبي و النظري.

- أبحاث كثيرة أجريت على المركب A_1 وباستعمال نفس الوسط ألا وهو حمض الكبريت ولكن بتراكيز مختلفة [35] أو أوساط أخرى مثل حمض كلور الماء حيث $pH = 6.5$ [7] جميعها أعطت مردودا جيدا للتثبيط ، وهذا يدعم ما تم التوصل اليه

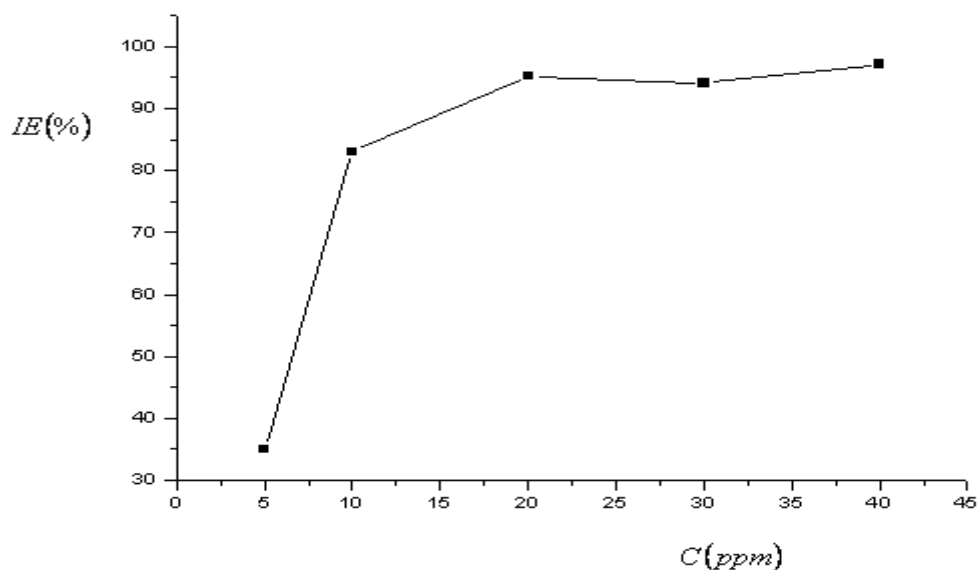
6-3-4- دراسة المركب الكبريتي A_2

6-3-4-1- طريقة الضياع في الكتلة :

يحضر محلول مركز من المركب A_2 في الايثانول ، ثم تحضر منه محاليل مخففة تحوي جميعها نفس النسبة من الكحول 6 % ، فكانت النتائج التالية :

A_2 (PPM)	m_1 mg	m_2 mg	$\Delta m 10^3$	P %	S (mm) ²	$V \times 10^6$	V mm/an	R %
0	---	---	---	---	---	---	30,647	---
5	37,3837	37,3485	30,20	0,081	1986,2770	17,720	19,901	35,06
10	38,7740	38,7647	9,30	0,024	2013,6894	4,620	5,189	83,07
20	36,7180	36,7154	2,60	0,007	1978,2208	1,314	1,476	95,18
30	37,9893	37,9861	3,20	0,008	2005,0092	1,596	1,792	94,15
40	36,6742	36,6727	1,50	0,004	1976,9754	0,759	0,852	97,22

الجدول(11): نتائج طريقة الضياع في الكتلة باستعمال A_2 كمثبط

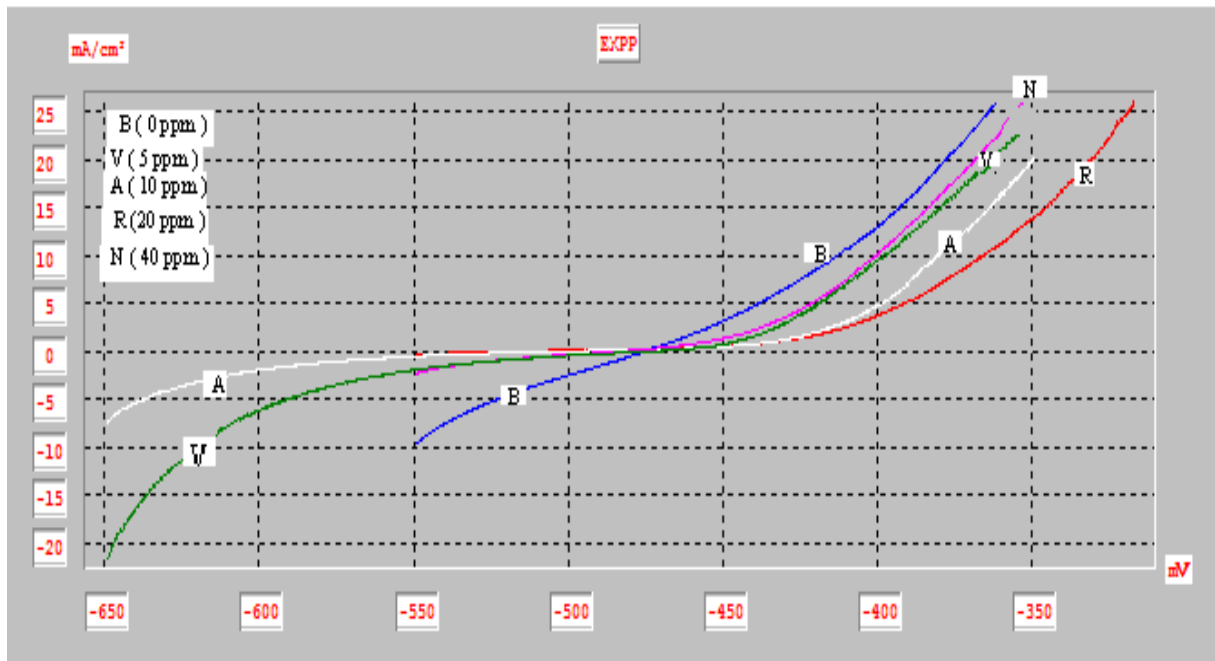


الشكل(6-23): منحنى تغيرات مردود التنشيط للمركب A_2

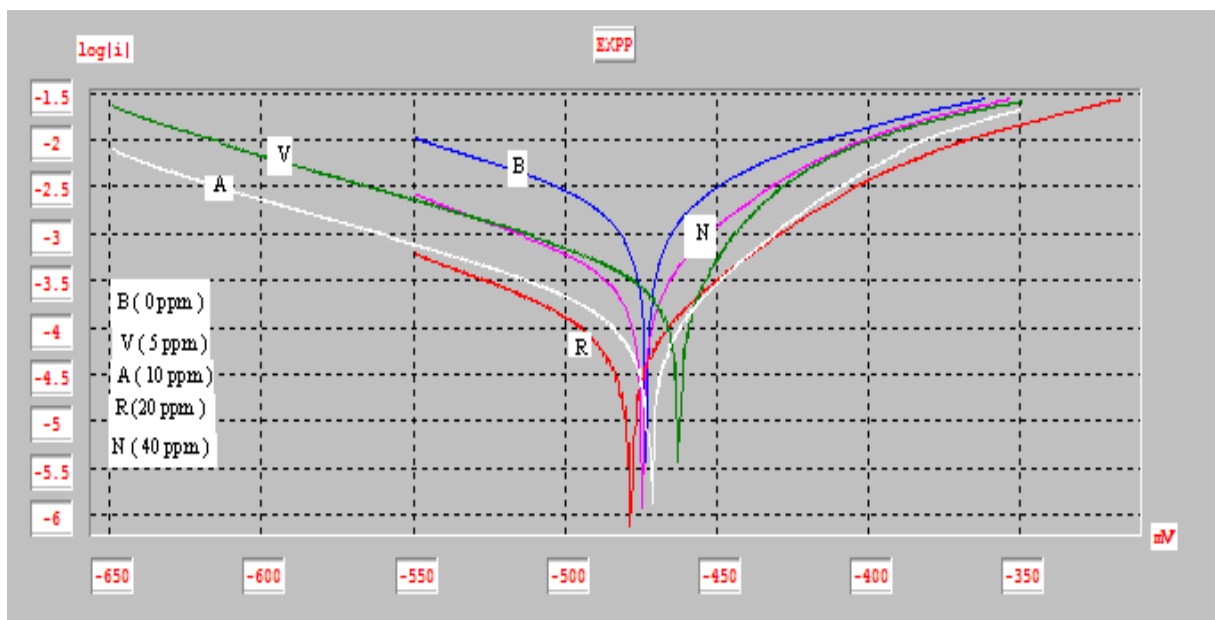
2-4-3-6 - طريقة منحنيات تافيل :

تم رسم منحنيات الاستقطاب و تافيل من اجل التراكيز التالية:

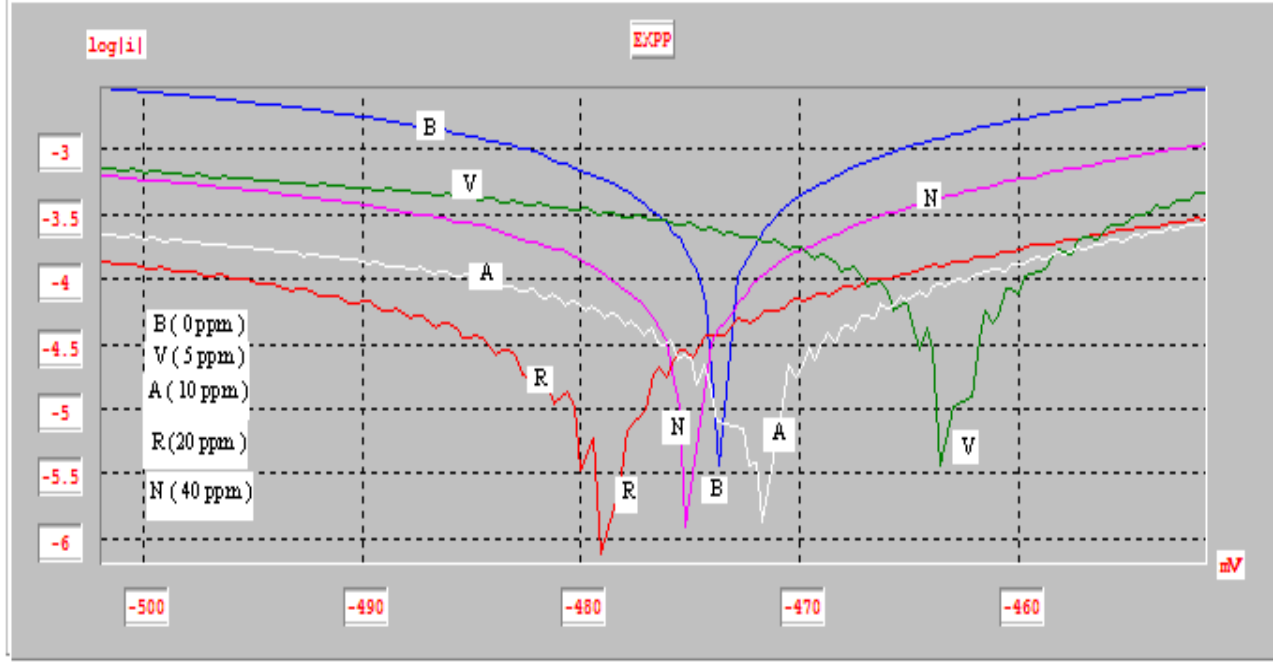
5 ppm 10 ppm 20 ppm 40 ppm



الشكل(6-24): منحنيات الاستقطاب للفولاذ XC52 في حمض الكبريت 20% + المثبط A₂



الشكل(6-25): منحنيات تافيل للفولاذ XC52 في حمض الكبريت 20% + المثبط A₂

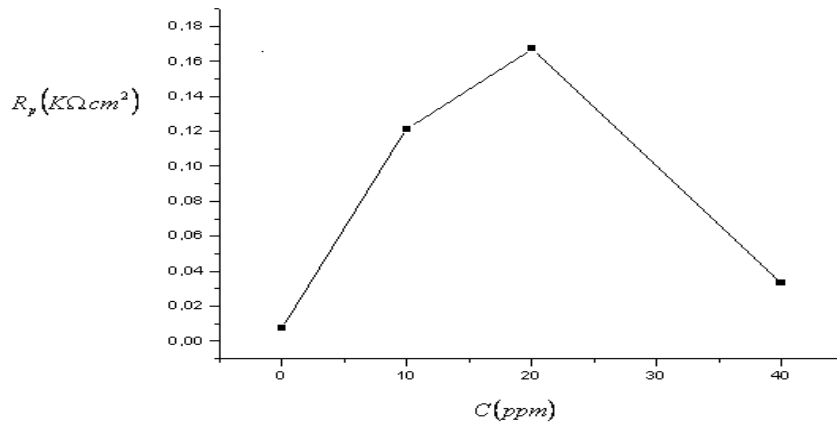


الشكل (6-26): منحنيات تافيل (مكبرة) للفولاذ XC52 في حمض الكبريت 20% + المثبط A₂

R %	R _p Kohm.cm ²	V _{corr} mm/an	i _{corr} μAcm ⁻²	B _a mV	B _c mV	E _{corr} mV	التركيز ppm
-----	0,00734	34,45	2,9615	98,6	- 111,0	- 473,6	0
82,63	0,1212	5,983	0,1905	52,7	- 114,4	- 473,8	10
95,63	0,16725	1,504	0,1026	51,1	- 84,1	- 480,4	20
97,67	0,03349	0,803	0,6391	61,8	- 86,5	- 476,3	40

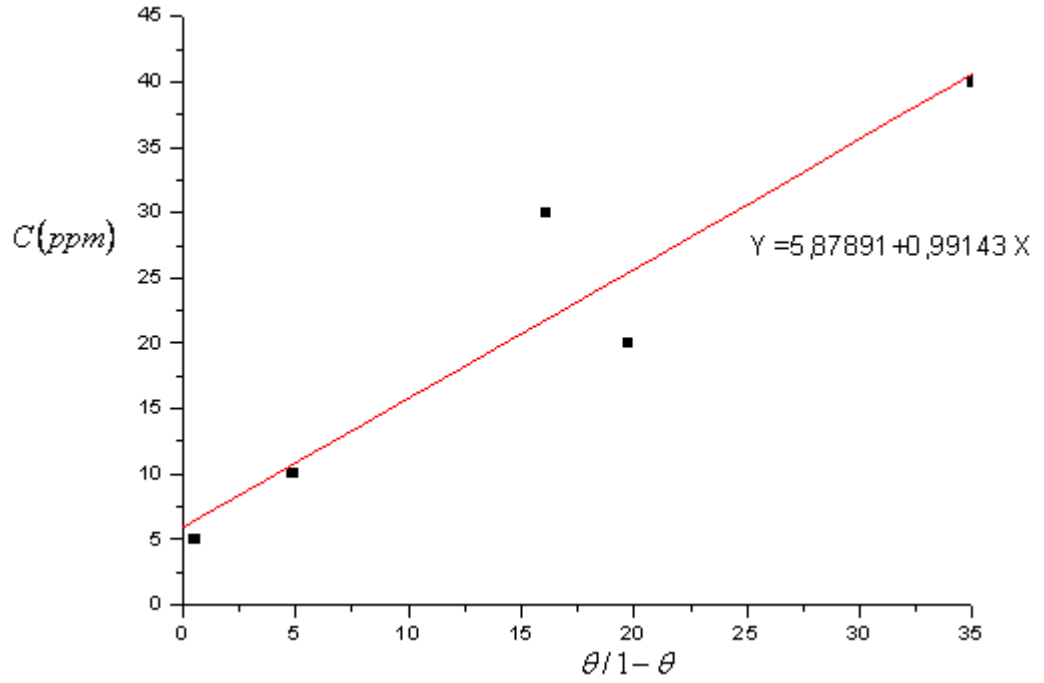
جدول رقم (12) : القيم الالكتروكيميائية المستخرجة من منحنيات تافيل للمركب A₂

$$R_p = f(C) \text{ المنحنى 3-4-3-6}$$



الشكل (6-27) : تغيرات مقاومة الاستقطاب للفولاذ XC52 في حمض الكبريت 20 % بدلالة تركيز المثبط A₂

$$3-4-3-6 \text{ ايزوتارم الادمصاص:}$$



الشكل (28-6): ايزوتارم الادمصاص للمثبط A₂ على الفولاذ X52 بوجود حمض الكبريت (20%)

6-3-4-5- مناقشة النتائج :

- من خلال منحنيات تافيل نلاحظ ان المركب A₂ سلك سلوك مثبط مختلط .
 - الفعالية التثبيطية جيدة، فمن اجل تركيز ضئيل (10mg/l) يصل مردود التثبيط إلى 83,07%،
 اما احسن مردود تم التوصل اليه فكان من اجل تركيز قدره (40mg/l) حيث وصل نسبة 97 % .

- مقارنة مع المركب A₁ فان القدرة التثبيطية للمركب A₂ اكبر بكثير ، فمن اجل تركيز مشترك (10mg/l) يصل مردود التثبيط % 85,5 مع المركب A₂ ، بينما لا يتجاوز 60% مع المركب A₁ .

- يتبع المركب A₂ نموذج لانغمير للادمصاص.

- مثل المركب A₁ فان أبحاثا كثيرة أجريت على المركب A₂ وأثبتت فعالية جيدة [7،35].

6-4- مقارنة نتائج المركبات المدروسة

- باستثناء المركب B₂ الرديء التثبيط ، فان المركبات الثلاثة الباقية لها فعالية تثبيط جيدة ، وكان أحسنهم المركب B₁ الذي وصل مردوده التثبيطي % 97,79 مع تركيز مقداره 80mg/l و مع سهولة معتبرة في الانحلال في الايثانول، يليه المركب الكبريتي A₂ الذي

أعطى نسبة تثبيط مقدارها 97,22% وهذا مع كمية اقل من السابق 40mg/l التي لا يمكن تجاوزها، لكونها تمثل أقصى كمية يمكن انحلالها في الايثانول.
 اما المركب A₁ فقد بلغ نسبة تثبيط مقدارها 76,62% وهذا من اجل كمية منه بلغت 20mg/l والتي تمثل اقصى كمية منحلّة في الايثانول.
 للمركبين الكبريتيين A₁ , A₂ فعالية جيدة في التثبيط وبكميات قليلة و كذلك سهولة في التحضير، إلا أن العائق في استعمالهما هو نسبة الانحلال الضعيفة في الايثانول مما يستوجب استعمال كميات كبيرة منه.

التركيز (PPM)	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
10	24,38	83,07	94,23	---
15	58,64	*	*	---
20	76,62	95,18	*	---
30	*	94,15	92,85	---
40	*	97,22	95,82	---
80	*	*	97,79	---
140	*	*	*	9,20
160	*	*	*	18,66

---- : المركب لعب دور المنشط * : لم تجر التجربة عند هذا التركيز

الجدول (13): مقارنة مردود التثبيط (%) R للمركبات المدروسة

- المركبات الأربعة تتبع في ادمصاصها نموذج لانغمير .
 - قياس مقاومة الاستقطاب يدعم بشكل واضح نتائج الطريقتين المستعملتين، حيث يظهر التناسب بين فاعلية التثبيط ومقاومة الاستقطاب، هذه الأخيرة التي تعبر عن مدى إعاقه طبقة المثبط المدمصة على مسرى العمل لانتقال الشحنات مما يسبب انخفاضا في شدة التيار وبالتالي انخفاضا في سرعة التآكل.
- المركب B₁ الأحسن تثبيطا أبدى اكبر القيم لمقاومة الاستقطاب يليه المركب A₂ ثم المركب A₁ ثم المركب B₂ الذي اخذ أدنى قيم للمقاومة المذكورة مما يعني أن طبقته المدمصة على سطح المعدن لا تحمي هذا الأخير من الوسط الأكال.

هذا العمل يتمثل في دراسة فعالية التثبيط لأربع مركبات عضوية كبريتية وأزوتية ، على تآكل فولاذ كربوني (X52) وذلك في وسط أكال يتكون من حمض الكبريت بتركيز 20% حيث تم استعمال كل من طريقتي الضياع في الكتلة بالغمز ورسم منحنيات تافيل لقياس سرعة التآكل ومن ثم حساب مردود التثبيط .

في البداية قمنا بدراسة مدى الفعل التثبيطي للايثانول في الوسط الأكال المستعمل لكوننا اضطررنا لإذابة المركبات المدروسة فيه و كانت أدنى كمية مستعملة منه هي 6% لإذابة المركبين الثيولييين A_1 , A_2 ونسبة 4% لإذابة المركبين الأزوتيين B_1 , B_2 وحسب الدراسة فان نسبتي التثبيط للايثانول عند هذين التركيزين هما 18,22 % و 22,97% وهما نسبتان ضئيلتان ولاتسببان تضاربا مع فاعلية التثبيط للمركبات المدروسة ، خاصة وان المحاليل المدروسة في غياب المثبط وفي وجوده كانت تحتوي نفس الكمية من الايثانول .

نتائج الدراسة بينت ان للمركبات الثلاثة A_1 , A_2 , B_1 ابدت حماية جيدة ، بخلاف المركب الأزوتي B_2 (2- مركبتوبنزيמידازول) الذي كان فعله التثبيطي رديء جدا حيث لم يتجاوز 14% وهذا من اجل تركيز عال وصل 160mg/1 ، اما مع تركيز منه 120mg/1 واقل من ذلك فان المركب ابدى فعلا معاكسا حيث تسبب إضافته زيادة في سرعة التآكل.

أحسن المركبات الأربعة حماية من التآكل هو المركب الأزوتي B_1 (5 - ميثيل بنزوترييازول) حيث تؤمن 10mg/1 منه حماية قدرها 94,23 % في حين يعطي كل من المركبين الثيولييين A_1 , A_2 نسبتي حماية مقدارهما 24,38% و 83,07 % على الترتيب وذلك باستعمال نفس الكمية.

زيادة على الحماية الجيدة فان المركب B_1 سهل الذوبان في الايثانول بخلاف المركبين الثيولييين اللذين تم تذويبهما بصعوبة في النسبة المستعملة من الايثانول. بمقارنة المركبين الثيولييين

A_1 , A_2 فان المركب A_2 (4 - طوليل 1،2 ثنائي ثيول -3 ثيون) هو الأفضل، حيث تؤمن 20mg/1 منه حماية قدرها 95,18 % في حين كانت اقصى نسبة حماية تم التوصل إليها مع المركب A_1 (4- فينيل 1،2 ثنائي ثيول - 3 ثيون) هي 76,62 % ، وذلك باستعمال نفس الكمية.

المركب A_2 أكثر ذوبانا في الوسط المستعمل من المركب A_1 حيث امكن التوصل الى تذويب كمية منه مقدارها 40mg/l وأعطت نسبة حماية قدرها % 97,22 ، في حين كانت أقصى كمية أمكن إذابتها من المركب A_1 هي 20mg/l يترسب المركب من جديد إذا حاولنا تجاوزها .

المركبات A_1, B_1, A_2 لها فعالية تثبيطية جيدة في الأوساط الحامضية، إلا أن العائق في استعمالها هو ضعف انحلالها في الايثانول وقد تطلب استعمالها نسبة معتبرة منه بلغت / 60 m l 1 وهذه العملية مكلفة اقتصاديا، وللتغلب على هذه الصعوبة تم استعمال أملاح المركبات السابقة في أبحاث أخرى كثيرة، وذلك بسبب ذوبا نيتها الجيدة في الأوساط الحامضية وقد أعطت نتائج حماية جيدة.

و نحن نقترح البحث على مذيبيات أخرى أكثر نجاعة و اقل كلفة تستبدل الايثانول حتى يمكن استعمال المركبات السابقة بدل أملاحها.

* كنا نأمل استعمال طريقة قياس الممانعة الالكتروكيميائية كواحدة من الطرق في هذه الدراسة، ولكن لم نتمكن من ذلك ، لذلك نتمنى استعمالها في أبحاث مستقبلية لدراسة التآكل، فهي الأكثر استعمالا في أبحاث التآكل المتأخرة، ونتائجها أكثر دقة، زيادة على أنها تعطي فكرة مفصلة عن آليات التفاعلات الحادثة بجوار الالكترود.

- [1] C. kadiri , S. Mokhtar , D. Benbortal and K. Ameer , J. Saudi chem. Soc. , 2006 , 549-568
- [2] J. C. Scully , corrosion protection , Ed. Masson , 1995 ,
- [3] B. Trémillon , électrochimie analytique et réactions en solution , Ed. Masson , 1993 ,
- [4] D. Landolt , Traité des matériaux , Ed. presses polytechniques et universitaires romandes , 1993 ,
- [5] D. Nadir , R . Rabah , introduction a la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion , Ed. OPU , 2002 ,
- [6] J. P. Diard , B. le Gorrec , et , C. Montella , cinétique électrochimique , Ed. Hermann , 1996 ,
- [7] C. Rochaix , électrochimie thermodynamique cinétique , Ed. Nathan , 1996 ,
- [8] F. zucchini , I.. Hashi Omar , Surfase technologie , 1985 , 391-396
- [9] R. Salghi , L. Bazzi , M. Zaafrani , Acta chim. Slov. , 2003 , 491-495
- [10] A. Amirudin , C. Barreau , R. Hellouin , D. Thierry , progress in organic coatings , 1995 , 339-350
- [11] L. R. Chauhan , G. Gunasekaran , corrosion science , 2007 , 1143-1155
- [12] A. Y. El –Etre , corrosion science , 2003 , 2485-2490
- [13] thèse de Doctorat , université paris 5 , 2002
- [14] L. Bazzi , R. Salghi , E. Zine , S. Elissami , S. Kertit et B. Hammouti Can J. chem 80 , 2002 , 106-110
- [15] Gerald S. Frankel and Richard L. McCreery , the electrochemical society interface winter , 2001
- [16] Ann Arbor , National center for manufacturing sciences , 1995
- [17] Brett Ma , Gomez A.R. I. , Martins J.P.S. , corrosion science , 1994 , 915-923
- [18] Rosset R. , Sok P. , G. Poindessous , Ben Amor M. , electrochemistry and photochemistry , 1998 , 751-755
- [19] M. Duprat , F. Dabosif , F. Moran , S. Rocher , corrosion - nace , 1981 ,262-266
- [20] F. Bentiss , M. Traisnel , L. Gengembre , applied surface science , 1999 , 237-245

- [21] I. Felhosi , Keresztes Zs. , F.H. Karman , Kalman E. , journal of electrochemical society , 1999 ,961-964
- [22] F. H. Karman , Felhosi I. , Kalman E. , Cserny , Kover L. , electrochemical acta , 1998 , 69-73
- [23] P. Loober , W. J. Lorentz , electrochemical acta , 1998 , 375-378
- [24] W. J. Lorentz , F. Mansfeld , the international conference on corrosion inhibition , 1983, p 7-9
- [25] F. Mansfeld , M. W. Kendig , W. J. Lorentz , journal of electrochemical society , 1985 , p 290 – 294
- [26] G. K; Gomma , materials chemistry and physics , 1998 , vol. 52 , p 200-204
- [27] G. K. Gomma , materials chemistry and physics , 1998 , vol. 55 ,p 131- 132
- [28] Chetouani A. , Hammouti B. , Aouniti A. , Benchat N. , Benhadda T. , progress in organic coatings , 2002 , vol. 45 , p 373-376
- [29] Chetouani A. , Medjahed K. , Sid-lakhdar K. E. , corrosion science , 2004 , vol. 46 , p 2421-2427
- [30] O. Radovici , proceedings of the 2nd european symposium of corrosion inhibitors , Ann. Univ. ferrara , 1985 , p 831
- [31] Putilova L; N. , Balezin S. A. , Barranik V. P. , metallic corrosion inhibitors , new-york , pergamon press , 1960 , p 196
- [32] Chetouani A. , Hammouti B. , Benhadda T. , Daoudi M. , applied surface science , 2005 ,
- [33] Popova A. , Socolova E. , Raicheva S. , Christov M. , corrosion science , 2003 , vol. 45 , p 33-42
- [34] Hammer Norman. E. , scope and importance of inhibitor technology , Ed. Nathan , 1973 , p28-35
- [35] دقموش مسعودة ، مذكرة ماجستير ، جامعة قاصدي مرباح بورقلة ، 2003
- [36] Bojarska-Olejniak, E., Stefaniak, L., Webb, G.A., Sadler, I.H., Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Chemistry, 35 (1987) 81
- [37] Yoshida, T., Yamasaki, K., Sawada, S., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 52(1979) 2908

- [38] Form, G.R., Raper, E.S., Downie, T.C., *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B32 (1976) 345
- [39] Foye, W.O., Lo, J.-R., *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 61 (1972) 1209.
- [40] Perrin, F.X., Pagetti, J., *Corrosion Science*, 40 (1998) 1647.
- [41] Yoshida, T., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53 (1980) 144948. Kaushal, M.A., Turel, Z.R., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241(1999) 663
- [42] Kaushal, M.A., Turel, Z.R., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241(1999) 663.
- [43] Budnikov, G.K., Gimatova, E.S., Ulakhovich, N.A., *Zhurnal Obshchei Khimii*, 58 (1988) 648
- [44] Xue, G., Huang, X.-Y., Dong, J., Zhang, J., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 310 (1991) 139.
- [45] Subramanian, R., Lakshminarayanan, V., *Corrosion Science*, 44 (2002) 535.
- [46] Berchmans, S., Arivukkodi, S., Yegnaraman, V., *Electrochemistry Communications*, 2 (2000) 226
- [47] Retna Raj, C., Ohsaka, T., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540 (2003) 69.
- [48] P;Morales-Gil , G; Negron-Silva , M;Romero-Romo , C;Angeles-Chavez , M; Palomar-Pardavé , *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4740

ملخص:

يتلخص هذا العمل في دراسة فعالية التثبيط لأربعة مركبات عضوية – كبريتية وأزوتية – لتآكل فولاذ كربوني X52 ، حيث الوسط الأكال عبارة عن محلول لحمض الكبريت بتركيز 20%، هذه المركبات هي : (1) 5-ميثيل بنزوترييازول (B_1) ، (2) 2-مركبتوبنزيماذول (B_2) ، (3) 4-فينيل -1،2-ثنائي ثيول - 3 ثيون (A_1) ، (4) 4-باراطوليل -1،2-ثنائي ثيول - 3 ثيون (A_2) . اذبنا المركبات في الايثانول (4% للمركبين B_1, B_2 ، و 6% للمركبين A_1, A_2)، في غياب المثبط وفي وجوده. لحساب سرعة التآكل – ومن ثم إيجاد مردود التثبيط – استعملنا طريقتين: أحدهما كيميائية وتتمثل في طريقة الضياع في الكتلة عن طريق الغمر، أما الثانية فالكروكيميائية وتتمثل في رسم منحنيات طافيل، وذلك حتى تؤكد كل منهما نتائج الطريقة الأخرى. مجموع النتائج المتحصل عليها تبين ان للمركبات المدروسة نسب تثبيطية متفاوتة، وظهر المركب الأزوتي (B_1) كأحسن مثبط حيث امن حماية قدرها 94,23% وهذا باستعمال كمية منه مقدارها 10 mg/l، بينما أعطى المركب (A_2) نفس النسبة تقريبا 94,15% ولكن باستعمال كمية اكبر 30 mg/l، أما مع المركب (A_1) فلم تتجاوز نسبة التثبيط % 76,62 وهذا مع تركيز قدره 20 mg/l. أما المركب الرابع (B_2) فكان مردوده التثبيطي رديء جدا في الشروط المعمول بها حيث لم يتجاوز % 19 باستعمال كمية معتبرة منه وصلت 160 mg/l.

إن استعمال المركبات المدروسة كمثبطات ، وحسب بحثنا هذا ، تواجهه صعوبة ليست بالهينة، وتتمثل في الكميات المعتبرة من الايثانول اللازمة لإذابتها بلغت 40 ml/l للمركبين الأزوتيين، و 60 ml/l للمركبين الكبريتيين، وهذا يجعل من استعمالها مكلف اقتصاديا.

الكلمات المفتاحية: تآكل، تثبيط، فولاذ كربوني، ايثانول

Abstract:

The present work deals with a study of inhibitor activity of four organonitrogen and sulfuric compounds against CX52 steel corrosion in a 20% concentrated acidic solution. These compounds are :

(1) 5-methylbenzotriazol (B_1), (2) 2-mercaptobenzimidazol (B_2), (3) 4-phenyl-1,2-dithiol-3-thione (A_1), (4) 4-p.tolyl-1,2-dithiol-3-thione (A_2).

The procedure has been carried out by dissolving compounds B_1 and B_2 in a 4% ethanol solution and compounds A_1 and A_2 in a 6% one without and then with the presence of inhibitor. Two methods have been adopted: the first is chemical and consists of the weight loss by immersing the steel sample in the solution where as the second is electrochemical and deals with plotting Tafel curves.

The obtained results revealed that the studied compounds exhibit different inhibition behaviours. Compound B₁ displayed the best efficiency (94.23%) corresponding to a 10 mg/l. compound A₂, however, showed about the same protection 94,15% with 30 mg/l.

Although, compound A₁ has not exceeded 76,62% with 20mg/l, compound B₂ was the least inhibitive with no more than 19% with 160mg/l .

The use of these compounds as inhibitors was confronted with a set of difficulties amongst which the considerable amounts of ethanol used

: 40 l/m³ for nitrogen compounds, and 60 l/m³ for sulfuric compounds, and hence , make them highly expensive for use.

Key words: corrosion, inhibition, carbon steel, ethanol.