

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية العلوم والتكنولوجيا وعلوم المادة

قسم علوم المادة

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماجستير

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء عضوية و فيزيوكيمياء الجزيئية

من إعداد: صياد عائشة

الموضوع :

تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات
البطمة و ثنائبي ثيول الحلقبي

نوقشت يوم: 2012 / 60 / 07

لجنة المناقشة مكونة من :

د.
د.
د.

مؤطرا
مساعد مؤطر

أستاذ تعليم عالي جامعة ورقلة
أستاذ مساعد (أ) جامعة ورقلة

د. سعيدي مختار
أ. دقموش مسعودة

2012 - 2011

أهداف المشروع

- المقارنة بين المثبطات المصنعة و الطبيعية في الحماية من التآكل .
- استخدام المثبطات العضوية خاصة الطبيعية منها (البوليفينولية) في عملية الحماية من التآكل وهي طريقة ذات أهمية من ناحية التكلفة والنتيجة العالية في تخفيض معدل التآكل ونتائج التجارب العملية التي تم إجرائها تبرهن على ذلك وتقدم مثالا تطبيقيا على إمكانية الوقاية من التآكل .
- دراسة كفاءة المثبط في وجود درجة الحرارة .

1. مقدمة:

التآكل علم من العلوم التكنولوجية الذي يهتم بدراسة المادة ومحيطها الخارجي (المحيط الأكال) و العلاقة المتبادلة بينهما من تأثيرات فيزيائية والتي تسبب التغيرات الحاصلة للمعدن أو التركيب و تؤدي لتلفه وتغيير مواصفاته من حيث مقاومته الكيميائية و الميكانيكية . [1] و يتسبب في خسائر مادية عالية وقد يؤدي لحوادث غير متوقعة و قد توسعت دراسات علم التآكل لتشمل : [1]

✓ تآكل المعادن النقية

✓ تآكل السبائك الفلزية و اللافلزية

✓ تآكل السيراميك و الخرسانات

وقد غطت دراسات هذا العلم جميع الأوساط الهوائية و المائية - تحت الأرض و حتى في الهواء الخارجي .

ويتم التقليل من هذه الظاهرة باستعمال المثبطات وهي من أهم الطرق الوقائية من التآكل خاصة في الأوساط الحمضية (حمض هيدروكلوريك و حمض الكبريتيك) ومن بين هذه المثبطات المستعملة نجد حلقات ثنائي ثيول والتي تمتاز بالخاصية المضادة للتأكسد ، ولأن معظم النباتات تحتوي على مضادات الأكسدة فقد جاءت فكرة المقارنة بين مركبات محضرة وأخرى مستخلصة من نباتات محلية في تثبيط تآكل الفولاذ . ويحتوي هذا المشروع على عدة فصول موزعة كما يلي :

هذا المشروع

يتضمن جانبين:

1 -الجانب النظري :ويحتوي على ثلاث فصول موزعة كما يلي:

الفصل الأول :

عبارة عن مقدمة عن التآكل تتضمن تعريفه ، مشاكله ، العوامل المؤثرة عليه - الداخلية منها و الخارجية - وتصنيفاته حسب آلية حدوثه وطبيعته ، ومظاهره كما يتعرض هذا الفصل إلى بعض قوانين الدراسة الحركية .

الفصل الثاني :

و يتحدث عن طرق الحماية من التآكل و المثبطات من حيث تعريفها و خصائصها وأيضا تطبيقاتها وتكلفتها و تصنيفاتها ، كما يتضمن دراسة الفعل الكهروكيميائي و بعض أنواع الإمتزاز .

الفصل الثالث:

عرض سريع للمركبات ثنائي ثيول و البوليفينولات وفعاليتها المضادة للأكسدة

الفصل الرابع :

يتناول موضوع الطرق المختلفة لقياس كفاءة المثبط بداية من طريقة فقدان الوزن (الطريقة الكلاسيكية) إلى الطريقة الحديثة وهي الطريقة الإلكتروليتية .

2 -الجانب العملي :ويتناول فصلين هما:

الفصل الأول :ويتضمن القسم العملي الأول للمشروع وهو عبارة عن مجموعة من التجارب المتعلقة باستخدام المثبط في عملية الحماية من التآكل ويعرض المثبطات المستخدمة والأجهزة المستعملة وخطوات التحضير ، وتتم هذه التجارب بطريقة فقدان الوزن وطريقة منحنيات الاستقطاب وكذا طريقة الممانعة الإلكتروليتية ، بالإضافة إلى دراسة الإمتزاز عن طريق إيزوتارم "لانغمير" وإيزوتارم "تمكين" وكل ذلك في الوسطين الحمضيين HCl1M ثم H₂SO₄ كما تم التعرض إلى علاقة Stern-Gear التي تربط بين منحنيات تفال و منحنيات الممانعة الإلكتروليتية ثم تقديم النتائج في شكل جداول ومنحنيات بيانية مع تحليل النتائج ثم مناقشتها وتفسيرها.

الفصل الثاني :

ويتعرض هذا القسم العملي في المشروع إلى دراسة تأثير درجة الحرارة على فعالية المثبط A في الوسط HCl 1 M بواسطة طريقة منحنيات الاستقطاب كما تم حساب المقادير الترموديناميكية من خلال إيزوتارم امتزاز "لانغمير" وحساب طاقة التنشيط بواسطة علاقة "أرهينيوس".

الجانب النظري

الفصل الأول

عموميات حول التأكل

1.1. تعريف التآكل :

هو التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي الحاصل بين المعدن و الوسط المحيط (سائل أو رطب) أو بين معدنيين مختلفين مما يسبب تدهور حالة المعدن و أصل كلمة تآكل في اللغة اللاتينية corrodre وتعني " يقرض أو يقضم إلى قطع " وهذا يصف ما يحدث للمعدن المتآكل بالضبط. [2]

2.1. أساس حادثة التآكل :

السبب الرئيسي في التآكل هو عدم ثبات أو استقرار المعادن في حالتها النقية و بسبب تأثير الطاقة الحرة فان المعادن تميل للعودة إلى حالتها الأصلية من خلال عمليات التآكل فالحديد النقي يصدا بفعل الأمطار و عندما نحلل طبقة الصدأ هذه نجد أنها تتكون من أكسيد الحديد ، وعندما نحلل الخامة الأصلية للحديد نجد أنها أيضا أكسيد الحديد ، أي انه في عملية التآكل يعود الحديد النقي إلى حلتته الأصلية الموجودة في طبيعة . [1]

3.1. مشاكل التآكل :

يلعب التآكل دوراً هاماً في كثير من مجالات الحياة ، و هناك العديد من الأسباب التي تدفعنا لدراسة التآكل ومحاولة التحكم فيه والحد من آثاره الضارة ومن هذه الأسباب :

✚ أسباب اقتصادية

✚ أسباب أمنية

✚ أسباب صحية

✚ المحافظة على الموارد الطبيعية

1.3.1. أسباب اقتصادية:

إن التآكل مكلف جدا ففي عام 1980م قدرت تكاليف التآكل في الولايات المتحدة الأمريكية بحوالي 70 بليون دولار ، حاليا تقدر بـ 276 بليون دولار سنويا . أما في بريطانيا فقد قدرت تكاليف التآكل بحوالي 1.4 بليون جنيه إسترليني عام 1971م أي حوالي 3% من الناتج الوطني [3] [4] وبسبب التآكل فان هناك دائما الحاجة إلى الدهان وإعادة الدهان للحديد الصلب بالإضافة إلى مئات الآلاف من الدولارات التي تتفقها الشركات لتصنيع مواد جديدة أكثر مقاومة للتآكل و قد قدرت كمية الحديد التي أتلفها التآكل بربع أو ثلث الإنتاج السنوي في بلجيكا [3][5] . كما أن هناك تكاليف إغلاق المصانع للصيانة الدورية للأجهزة إضافة إلى تكاليف الأجهزة التي تتعطل بسبب التآكل.

2.3.1. أسباب أمنية:

إن التآكل يسبب مضايقات عديدة للناس وقد يفقدون الحياة فهناك العديد من الحوادث التي تسبب فيها التآكل من سقوط طائرات إلى غرق سفن ولعل أشهر حادث هو انفجار المفاعل النووي في "ثري مايل أيلاند" الذي كان سببه الرئيسي التآكل ولا ننسى حادث الطائرة المشهور الذي حدث في "هاواي" بسبب التأثير المزدوج للإجهاد الميكانيكي والتآكل الجوي في بيئة مدارية . وفي حرب "فوكلان" عانت بعض طائرات السلاح الجوي البريطاني من فشل أجهزتها عام 1982م بسبب التآكل

** وكذلك انفجار مصنع كيميائي في ولاية "بوبال" في التسعينات الميلادية حيث أدى الحادث إلى قتل المئات من الناس وإصابة المئات بالعمى

** انفجار سخانات المياه بسبب تراكم نواتج التآكل على الأنابيب. [3]

3.3.1. أسباب صحية:

عند تآكل الأنابيب النفطية المدفونة في الأرض فإن هذا يؤدي إلى تلويث للبيئة وتسرب مواد سامة إلى النباتات والمياه وبالتالي إلى الإنسان مما يعرضه لمشاكل صحية خطيرة . [6]

4.3.1. المحافظة على الموارد الطبيعية:

إن التآكل يسبب فقدا للموارد الطبيعية فمثلا في بريطانيا يتحول طن من الحديد الصلب تماما إلى صدا كل تسعين ثانية وبالإضافة لفقدانه فقد حصل فقدان للطاقة التي استهلكت في إنتاجه ، و يسبب التآكل تدهور الخارصين وأسطح الرصاص كما يؤدي تآكل أنابيب المياه وتشققها إلى فقد للمياه الطبيعية. [6]

و تعاني صناعة البترول أيضا من مشاكل التآكل حيث تحتوي بعض الآبار على غاز H_2S الذي يساهم في انخفاض الأس الهيدروجيني كما توجد أيونات S^{-2} وكلاهما يسرع عملية التآكل للأنابيب في ظروف الحرارة العالية للآبار بالإضافة إلى أن تشققات أنابيب نقل البترول يؤدي إلى فقد هذه الثروة بالإضافة لتلويثها للبيئة. [7]

إن ما سبق ذكره يعتبر أمثلة بسيطة على التكاليف المباشرة للتآكل ولكن التكاليف غير المباشرة الناتجة عن التآكل الفعلي أو الممكن حدوثه قد يصعب تقديرها ومنها :

إضاعة الوقت في المصانع نتيجة التوقف لإصلاح الأجزاء المتآكلة للأجهزة وهو جزء بسيط من التكلفة الفعلية فهناك تكاليف الصيانة الدورية المرتفعة فقد يكلف إيقاف مفاعل نووي ملايين الدولارات كل يوم

تكاليف الدعاوى القضائية التي يرفعها المستهلكون بسبب تلف الأجهزة بسبب التآكل

انخفاض كفاءة الأجهزة بسبب تراكم نواتج التآكل

وبالإضافة لكل ما سبق فإنه يجب الانتباه إلى اختيار العمر الافتراضي الصحيح للأجهزة والالتزام به . إن اختيار المواد ونظام الحماية الذي يحسن من مقاومة التآكل لجهاز ما في عمره الافتراضي يقلل من تكلفة الصيانة وبالرغم من أن التكاليف الابتدائية قد تكون أعلى فإن التكلفة الكلية على المدى البعيد تكون أقل.

4.1. العوامل المؤثرة على عملية التآكل:

1.4.1. العوامل الداخلية :

1.1.4.1. البنية الكيميائية و الفيزيائية للمعادن :

تتصف المعادن ذات النقاوة العالية بمقاومة عالية للتآكل . إن وجود شوائب في المعادن يؤدي إلى تسريع عملية التآكل سواء أكانت هذه الشوائب معدنية أم لا معدنية و لكن هذا ليس دائما فالتطعيم بالكروم والسيليسيوم وعناصر أخرى يرفع من مقاومة المعدن للتآكل . إلا أن الحصول على معدن نقي مكلف بالإضافة إلى أنه غير مناسب من ناحية الاستخدام فالحديد النقي مثلا طري جداً لذلك لا يستخدم لتصنيع الهياكل والمعدات . الخلائط المعدنية نوعان : وحيدة الطور و ثنائية الطور .

الأولى هي الأفضل لأن الثانية تكون غير متجانسة في البنية الكيميائية و الفيزيائية و هذا يؤدي إلى تسريع التآكل . [3]

2.1.4.1. المعالجة الميكانيكية و الحرارية :

تتبع هذه المعالجة لإكساب المعدن خواص و صفات محددة فمثلاً تقسية الفولاذ (تسخين + تبريد سريع) لزيادة متانته و قساوته .

تحصل عند المعالجة الحرارية تغيرات غير مرغوب فيها في بنية المعدن الأمر الذي يؤدي إلى تطوير أو تسريع التآكل البنيوي (بين بلورات المعدن) .

المعالجة بالقطع لا تسبب إجهادات داخلية كبيرة ، لكنها تحدد نقاوة و درجة صقل المعدن المعالج و كلما كان سطح المعدن مصقولاً بشكل جيد كلما زادت مقاومة المعدن للتآكل . يعود السبب في حصول التآكل الناتج عن الإجهادات الداخلية إلى تشكل مناطق بلورية غير منتظمة نتيجة للإجهادات تفصل بين مناطق بلورية منتظمة حيث تشكل المناطق البلورية غير المنتظمة المصعد الذي يتآكل . [3]

2.4.1. العوامل الخارجية :

1.2.4.1. تأثير الأوساط الحمضية :

إن الشوارد الهيدروجينية في الوسط الأكال ذات تأثير كبير على تآكل المعادن وهذا الأمر وثيق الصلة بتغير آلية العملية . فعندما يكون الوسط حمضياً ($PH < 4$) فإن سرعة التآكل ترتفع نظراً

لتحرر غاز الهيدروجين (H_2) نتيجة تحلل أكسيد الحديد $Fe(OH)_2$ أما الأوساط القاعدية ($PH < 10$)
(فان سرعة التآكل تتخفض لان الحديد يصبح اقل تأثر بالأكسجين وفي المجال ($4 < PH < 10$)
سرعة التآكل ليس لها أي ارتباط ب PH . [3] [8]

2.2.4.1. تأثير سرعة جريان الالكتروليت :

إن تأثير سرعة جريان الالكتروليت على سرعة تآكل المعادن ذو طبيعة معقدة و يختلف باختلاف
طبيعة المعدن و لكن عموماً يزداد التآكل بازدياد السرعة . [3] [8]

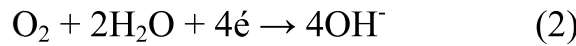
3.2.4.1. تأثير الأملاح المنحلة :

يؤثر تركيز الأملاح المنحلة في الماء و بشكل مختلف على سرعة تآكل المعادن حسب طبيعة هذه
الأملاح الكيميائية Cl^- ; F^- ; Br^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^{2-} و لكن بشكل عام زيادة تركيز الأملاح تؤدي إلى
زيادة الناقلية الكهربائية و بالتالي زيادة التآكل . [3] [9]

4.2.4.1. تأثير الأوكسجين :

الأوكسجين هو العنصر الأساسي و المحرك للتآكل في الأوساط الأيونية وهو مؤكسد منتشر ووجوده
يمكن أن يؤثر بطريقتين على ظاهرة التآكل

أولاً : إرجاعه يحرض على تآكل عدد من المعادن ، في الأوساط المائية ويمكن ان يقدم بالمعادلة



ثانياً: تواجده يمكن أن يعطي مكان تشكيل الأكاسيد المعدنية المتصلة على السطح و تؤدي إلى حماية
ضد التآكل للمعدن . [3] [9]

5.2.4.1. تأثير درجة الحرارة :

تزداد سرعة تآكل المعادن بزيادة درجة الحرارة بشكل مبدئي . مثلا سرعة تآكل الفولاذ في حمض
كلور الماء تتضاعف عند زيادة درجة الحرارة . [3]

5.1. تصنيف التآكل:

يوجد ثلاث عوامل أساسية تبنى عليها عملية تصنيف التآكل [2], وهي :

1.5.1. آلية حدوث التآكل : هذا يتضمن إما تفاعل كهروكيميائي أو تفاعل كيميائي مباشر

2.5.1. طبيعة التآكل : يمكن أن يوصف التآكل بأنه "رطب" أو "جاف" الرطوبة أو السوائل ضرورية

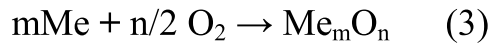
في الحالة الأولى ، أما التآكل الجاف فيحدث بالتفاعل مع الغازات ذات درجات الحرارة العالية . [10]

3.5.1. مظهر التآكل : إما يكون التآكل متجانس بحيث أن يحدث على سطح المعدن بنفس الدرجة ، أو أن يكون موضعيا في حال كان التآكل حاصل فقط في مناطق صغيرة من السطح . [2]

1.5.1. حسب آلية حدوث التآكل :

1.1.5.1. التآكل الكيميائي :

يحدث التآكل الكيميائي للمعادن فقط في الأوساط الغير ناقلة أو ضعيفة الناقلية الكهربائية ويميز هذا النوع من التآكل بان تفاعلي الأكسدة و الإرجاع يحصلان في نفس المكان وبمأن أهم المعادن المستخدمة في الصناعة (Al - Zn - Fe) تملك ميلا كبيرا للارتباط مع الأكسجين (O₂) فهي تتفاعل مع أكسجين الهواء و في وسط جاف مباشرة عند تلامس معه , وذلك حسب المعادلة : [2]



مشكلة أكسيد المعدن (Me_mO_n) التي تغطي الطبقة السطحية منه .

2.1.5.1. التآكل الكهركيميائي :

لحدوث التآكل الكهركيميائي (خلية التآكل) يجب توفر أربعة إطراف أساسية وهي:

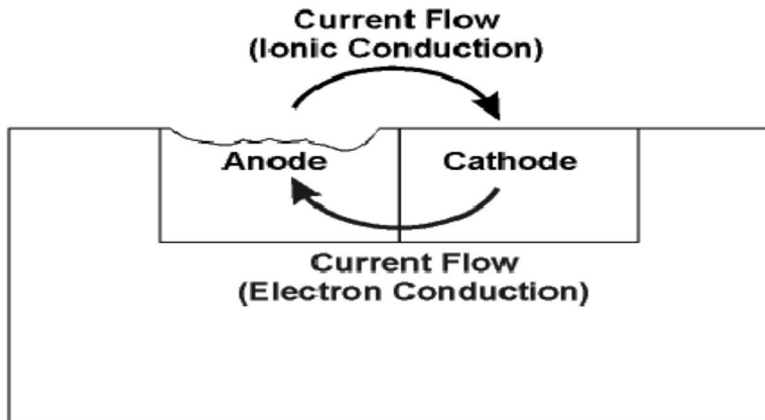
1 -المصعد وشحنته سالبة

2 -المهبط وشحنته موجبة

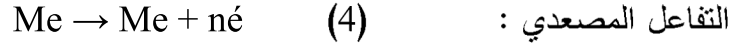
3 -الالكتروليت وسط محيط قادر على نقل الشوارد

4 -اتصال بين المصعد والمهبط لسريان التيار الالكتروني

وهذا النوع من التآكل يشتمل على تفاعلين لنصفي خلية التآكل ، تفاعل أكسدة على المصعد وتفاعل إرجاع على المهبط وهذه الظاهرة تشبه ما يحدث في البطارية الجافة (خلية كربون / زنك). [2] الصورة (1.1) توضح تفاعل أكسدة إرجاع في البطارية الجافة



الصورة (1.1) تفاعل أكسدة إرجاع في البطارية الجافة



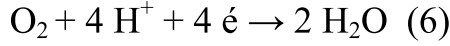
التفاعل المهبطي :

✓ في حال كان الوسط ذو صفة حمضية ($\text{pH} < 5$) و خالي من الأوكسجين كحمض الكبريت

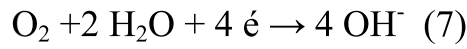


حيث يدعى التآكل في هذه الحالة بالتآكل الهيدروجيني

✓ وفي حال كان الوسط ذي صفة حمضية خفيفة و حاوي على الأوكسجين



✓ أما إذا كان الوسط قلوي أو معتدل ($8.5 > \text{PH} > 6.5$) و حاوي على الأوكسجين



في الحالتين السابقتين يدعى التآكل بالتآكل الأوكسجيني .

2.5.1. حسب طبيعة التآكل : [2]

التآكل في درجات الحرارة المرتفعة :

التآكل في درجات الحرارة المرتفعة هو أحد أنواع التآكل التي لا تحتاج إلى وجود الكتروليت سائل

أحيانا، هذا النوع من التآكل يدعى التآكل "الجاف" أو "التقشير".

و بعبارة أدق ، التآكل في درجات الحرارة المرتفعة هو الأكسدة في درجات الحرارة المرتفعة ذلك

إن مصطلح "الأكسدة" ذو مفهومين فيمكن أن يشير إما لعملية تشكل الأكاسيد أو لعملية تأكسد

المعدن ، مثل : تغيره إلى تكافؤ أعلى من الحالة المعدنية. الصورة (2.1) توضح التآكل في

درجات الحرارة العالية



الصورة (2.1) مقطعان لفوهة بندقية واحدة:القطعة العلوية كانت أسفل الفوهة ومعرضة أكثر بكثير

للتآكل في درجات الحرارة المرتفعة بسبب غازات الاحتراق

3.5.1. حسب مظهر المعدن المتآكل :

1.3.5.1. التآكل المنتظم أو العام :

هو الشكل الأكثر انتشاراً وينتج عادة من تفاعل الكتروليمياء أو كيميائي حيث يكون متجانس السطح [1] ويمكن مشاهدته على سطح صقيل أو لا كبهتان وإذا سمح باستمراره يصبح السطح خشن. [2]



التآكل المنتظم أو العام



لا يوجد تآكل

الصورة (3.1) التآكل المنتظم أو المعمم

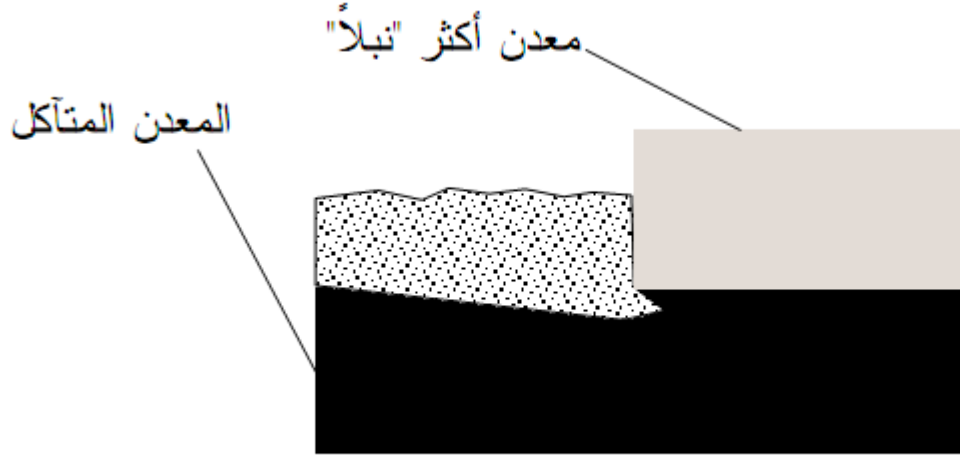
- الحماية من هذا النوع من التآكل تتم باستخدام طبقات الحماية المقاومة أو مواد أكثر مقاومة



الصورة (4.1) توضح الحالة المتدهورة لمنشأ بسبب التآكل

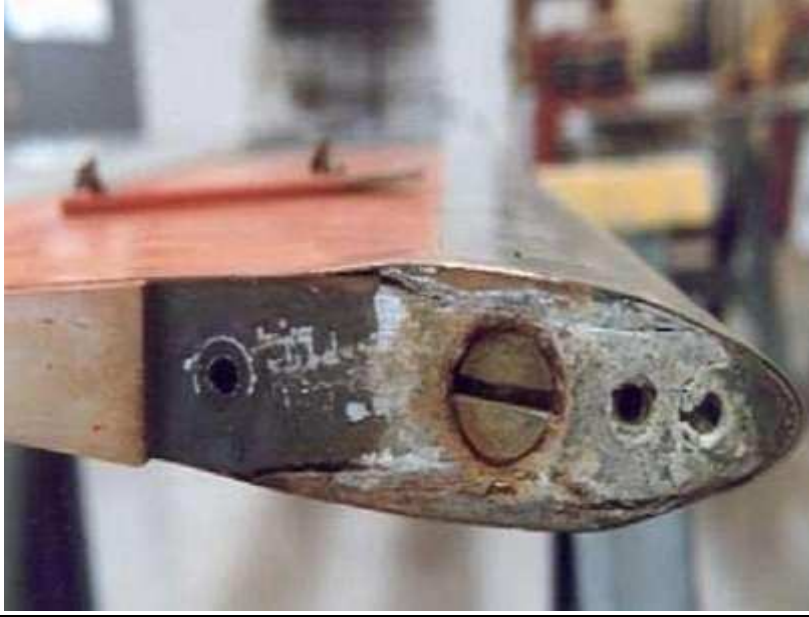
2.3.5.1. التآكل الغلفاني أو بوجود معدنيين مختلفتين :

هذا النوع من التآكل هو عبارة عن عملية تآكل مسرعة لأحد المعادن الموجودة مع تماس معدن أكثر "نبلا" (أقل تآكل)، حيث تعد هذه العملية عادة مشكلة موضعية و إذا كانت مساحة المعدن المتآكل صغيرة مقارنة مع المعدن الآخر و يمكن أن تحدث بسرعة أكبر .



الصورة (5.1) التآكل الغلفاني بوجود معدنيين

* ممكن أن يكون التآكل الغلفاني مفيدا و له تطبيقات مرغوب فيها ، فالخلايا الجافة والبطاريات تعطي قدرتها بالفعل الغلفاني [1]



الصورة (6.1) حدوث التآكل في شفرة الهيلوكبتر المصنوعة من الالمنيوم مكان اتصالها بالموازن

الفولاذي

يتم منع حدوث هذا النوع من التآكل بإتباع مايلي :

- ✓ عزل المعادن كهربائيا باستخدام العوازل
- ✓ عزل المعادن عن الوسط المحيط باستخدام الطلي
- ✓ اختيار المعادن بحيث تكون قريبة من بعضها ضمن الجدول أو طلي احدهما لتحقيق ذلك
- ✓ يمكن استخدام الحماية المهبطية في حال التآكل الغلفاني

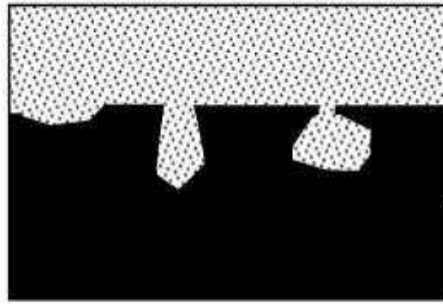
3.3.5.1. تآكل خلية التركيز :

يحدث تآكل خلية التركيز عند تماس منطقتين أو أكثر من سطح المعدن مع تراكيز مختلفة لنفس المحلول [2]. وهناك ثلاث أنواع :

- 1 - خلايا بتركيز أيون المعدن
- 2 - خلايا تركيز الأكسجين
- 3 - خلايا الفعالية - التنشيط

4.3.5.1. التآكل بالانحرا :

يحدث في مكان متموقع أين قطعة صغيرة من السطح المعرض تتآكل بنسبة عالية مما يؤدي إلى حفر صغيرة وعميقة على سطح المعدن مع الحفاظ على بقية السطح سليما ويكون هذا النوع خطير لأن فقدان المعدن يمكن أن تكون بنسبة عالية جدا، ويحدث عندما تكون نسبة التآكل العام منخفضة [11]، وفي الغالب يتعلق هذا النوع من التآكل بتركيز الكلوريد [12]، لأن أيونات الكلور تتميز بسهولة اختراقها للطبقة التي تحمي سطح المعدن [13] وتشكيل معقدات منحلّة تزيد في التآكل [14]، ويعتبر الألومينيوم من أكثر المعادن تعرضا لهذا النوع من التآكل [15] [16] [17].



المعدن المتآكل بالانحرا

الصورة (7.1) التآكل بالانحرا

الطرق المتبعة للحماية من النقر تتضمن إبقاء السطوح نظيفة ، استعمال طلاءات واقية و استخدام المثبطات

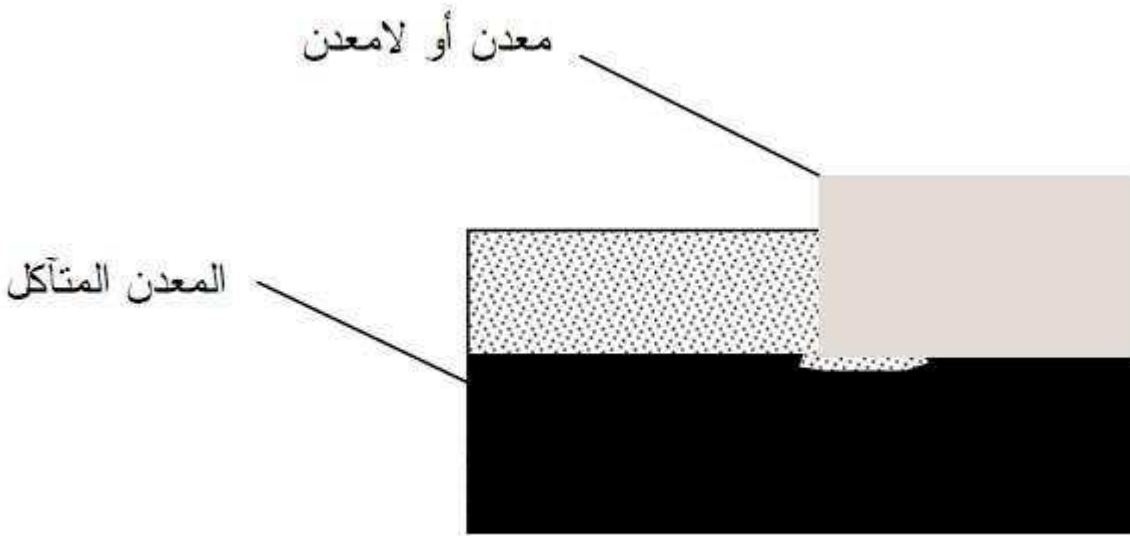


الصورة (8.1) توضح فقاعات الصدأ أو العلامات الأنبوية على حديد الصب تدل على حدوث

النخر

5.3.5.1. التآكل التصدعي :

يحدث هذا النوع من التآكل في منطقة تماس معدن مع معدن أو معدن مع لا معدن . وبشكل خاص في القطب السالب على سطح المعدن بوجود الكلور مثلا . [18]



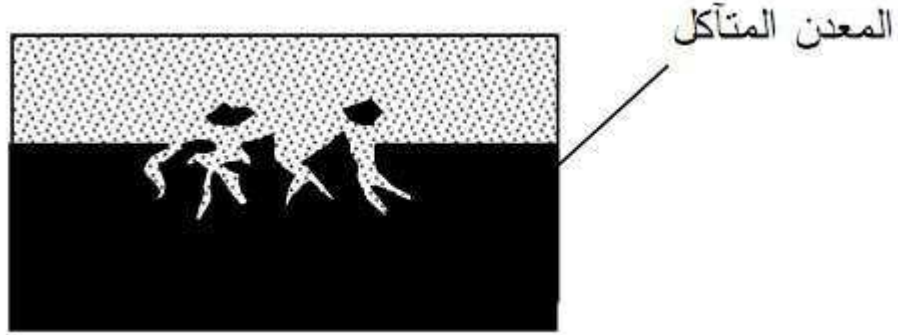
الصورة (9.1) رسم توضيحي لتآكل التصدعي

✓ الطلاءات الواقية هي أساليب فعالة في السيطرة على هذه المشكلة . [2]

6.3.5.1. التآكل داخل الحبيبات :

التآكل داخل الحبيبات هو عبارة عن هجوم على أو قريب من حدود حبيبات المعدن أو الخليطة.

[1]



صورة (10.1) رسم توضيحي لتآكل داخل الحبيبات

هذه البنية تتألف من كميات من الحبيبات المفردة , وكل من هذه الحبيبات البالغة الصغر تمتلك حدود

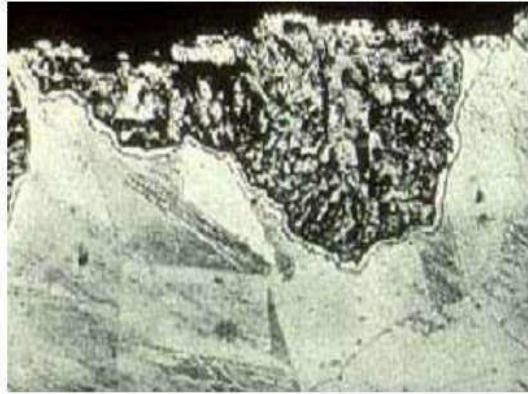
واضحة بشكل جلي و التي تختلف كيميائيا عن المعدن ضمن مركز الحبيبة . [2]

7.3.5.1. التآكل الانتقائي أو نازع السبيكة :

هي عملية إزالة أحد العناصر من السبيكة الجامدة بعمليات التآكل و الحالة الأكثر شيوعا هي إزالة

الزنك من النحاس الأصفر حيث يزال الزنك من السبيكة تاركا خلفه النحاس نقيًا تقريبا , على

الرغم من أن سبيكة زنك - نحاس من أكثر السبائك مقاومة للتآكل . [1], [10]



الصورة (11.1) خليطة نحاس اصفر تم نزع الزنك منها خلفا سداة نحاس مسامية على السطح

✓ الحماية تكون باستعمال خلائط أكثر مقاومة . [2]

8.3.5.1. التآكل الخيطي الشكل :

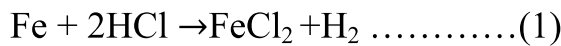
يحدث هذا النوع من التآكل تحت الأسطح المدهونة أو المصفحة عندما تخترق الرطوبة الطلاء , ويبدأ عادة بعيوب صغيرة , وتكون أحيانا ميكروسكوبية - يجب أن تؤخذ الطلاءات الغنية بالزنك بعين الاعتبار لظلي الفولاذ الكربوني وذلك لحماية المعدن مهبطيا . [2]



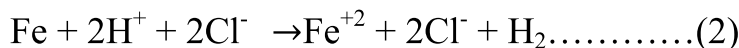
الصورة(12.1) أنفاق التآكل الخيطي الشكل "مثل الدودة" متشكلة أسفل طلاء في موقع الاختبار الجوي

6.1. ميكانيكية التآكل الكهروكيميائي : [19]

يهجم الوسط الأكال المعادن عند السطح الفاصل بينها حيث تتولد العديد من الخلايا الغلفانية الموضوعية أما معدل التآكل فهو يعتمد على طبيعة كل من المعدن والوسط الأكال ومقدار الجهد الكعربائي المتواجد، ولتوضيح ذلك نأخذ تصرف الحديد في حمض الهيدروكلوريك حسب المعادلة التالية :

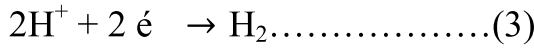


ويمكن لنا أن نرى بالعين المجردة أن الحديد الصلب يختفي تدريجيا وان هناك غاز يتصاعد . فمحلول حمض الهيدروكلوريك يكون متأينا إلى أيونات الهيدروجين الموجبة (H^+) و أيونات الكلوريد السلبية (Cl^-) كذلك فإن كلوريد الحديدوز المتكون يتأين في المحلول إلى أيونات الحديدوز موجبة الشحنة والأيون السالب للكلوريد ويمكن كتابة المعادلة (1) على النحو التالي :

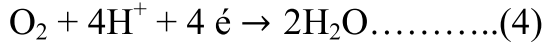


ويمكن تصنيف تفاعلات الإرجاع إلى خمسة أنواع

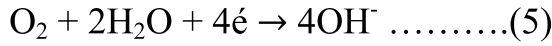
1- تصاعد غاز الهيدروجين في الأوساط الحمضية حسب المعادلة التالية :



2- امتصاص الأوكسجين وإرجاعه في المحاليل الحمضية ويمكن تمثيله بالمعادلة التالية:



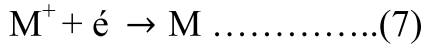
3- إرجاع الأوكسجين في الأوساط المتعادلة أو المحاليل القلوية فيمكن تمثيله بالمعادلة التالية :



4- ويحدث إرجاع لبعض أيونات المعدن حسب المعادلة :



5- ترسيب أيونات المعدن حسب المعادلة :



7.1. قوانين الديناميكية الحرارية للتآكل :

1.7.1. الطاقة الحرة :

من المعروف من قوانين الديناميكية الحرارية أن التفاعل يمكن له الحدوث إذا ما صاحبه تناقص في قيمة الطاقة الحرة أو أن يكون مقدار التغير في الطاقة الحرة المصاحب في التفاعل سالبا , وللتفاعلات الكهروكيميائية فإنه يمكن التعبير عن مقدار التغير في الطاقة الحرة بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = - n F E \quad (1)$$

حيث n : عدد الالكترونات المتبادلة

F : ثابت فراداي , E : جهد الخلية ويكون موجبا [19]

2.7.1. جهد الخلية : هو الفرق بين جهدي أنصاف الخلية أي الانود والكاتود , فعند ذوبان الحديد في محلول حمض الهيدروكلوريك فإن جهد الخلية يساوي مجموع جهدي إرجاع الهيدروجين وأكسدة الحديد أي :

$$E = E (H^+ / H_2) - E (Fe / Fe^{+2}) \quad (2) \quad [19]$$

8.1. منحني بورباي:

هو ذلك المخطط الذي يربط إمكانية حدوث التآكل بالرقم الهيدروجيني للوسط الأكال مع الفرق في الجهد بين المعدن النقي و أيوناته الموجودة في الوسط . [19]

1.8.1. أهميته :

يمكننا هذا المخطط من معرفة عما إذا كان التآكل ممكن الحدوث عند رقم هيدروجيني معين أم لا، ويهتم هذا المخطط بالإتزان الترموديناميكية وليس بما حدث بالفعل ، وعلى الرغم من ذلك فإن مخطط بوربييه يمكن أن يعطينا تصورا معقولا لما يمكن أن يحدث بين المعدن والوسط الأكال وهي تعطينا فكرة عن كيفية حدوث التآكل وكيف يمكن الحد منه أو تجنبه ، ومثل هذا المخطط يكون مفيدا للتعرف على طرق السيطرة على التآكل [19]

2.8.1. مخطط بوربييه للحديد في الماء :

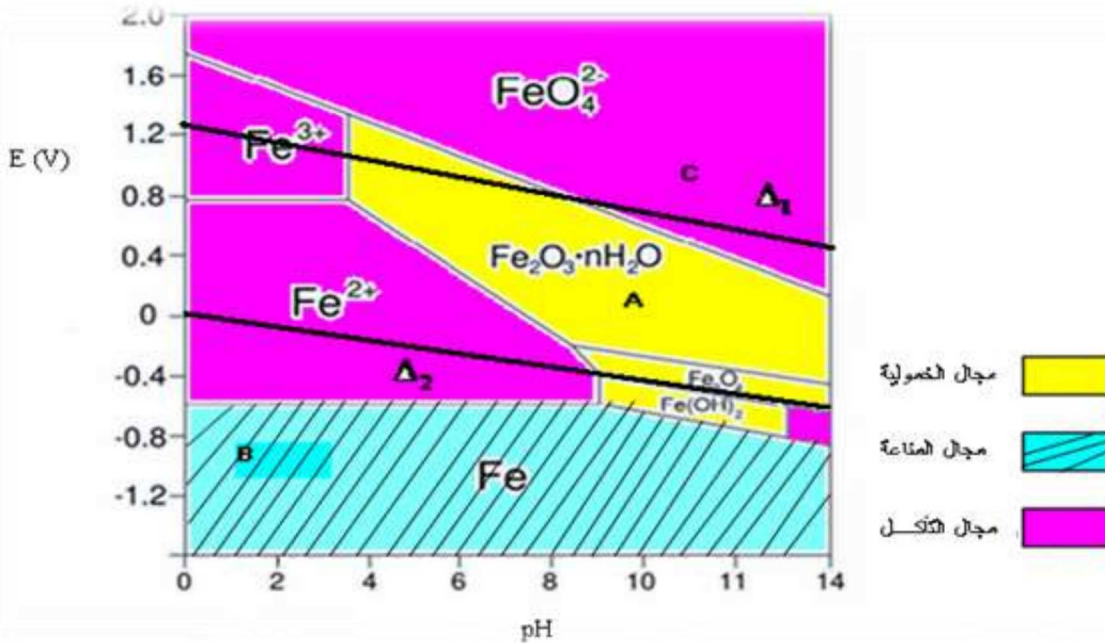
كما هو موضح في الشكل (1) يمكن ملاحظة وجود ثلاث مناطق على هذا المخطط: منطقة للتآكل وأخرى لخمول المعدن ومنطقة ثالثة لمناعة المعدن . [19] وهذا المخطط يكون مفيدا للسيطرة على التآكل . [19]

✓ منطقة مناعة المعدن لا يحدث أي تفاعل بين المعدن والوسط المحيط وفيها يكون تركيز شوارد الحديد أقل من $10^{-7} M$ [20]

✓ منطقة خمولية المعدن تتكون طبقة من الأكاسيد والهيدروكسيد تحمي المعدن من التآكل

✓ منطقة التآكل وهي منطقة تآكل المعدن حيث ينحل الحديد في الوسط الأكال على شكل شوارد

Fe^{+2} و Fe^{+3} . [20]



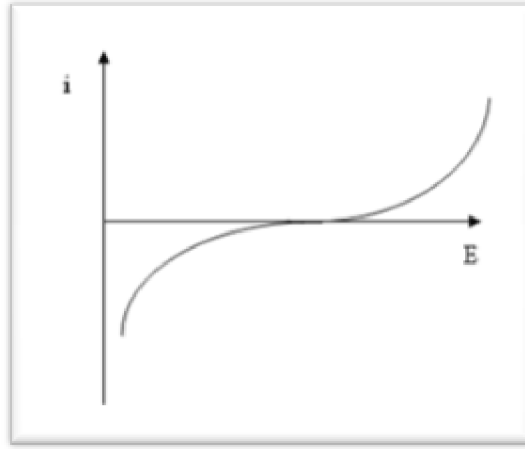
الشكل (1.1) منحنى بوربييه للحديد في الماء

9.1. 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 [21]

1.9.1. المنحنى $i = f(E)$:

باستعمال جهاز Potentiostat نغير في قيمة الكمون (المفروض بين مسرى العمل والمسرى المرجعي) ونقيس في كل مرة كثافة التيار المار في الدارة [21]

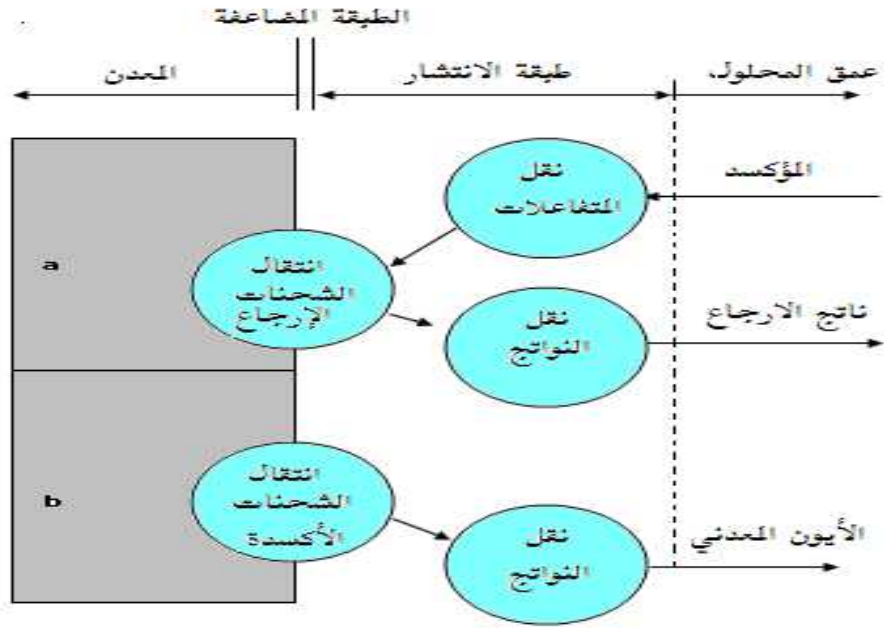
الشكل(2.1): منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ 2.9.1. المنحنى $E = f(i)$:

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

3.9.1. مرحلة التفاعل :

التفاعلات عند المسرى تشمل على الأقل تفاعلا جزئيا أنوديا واخر كاتوديا، وعلى حسب التفاعل المسيطر فان المسرى يمثل مصعدا او مهبطا.

يمر التفاعل الالكتروكيميائي عند المسرى (اكسدة ام ارجاعا) بعدة اطوار كما يوضحها التمثيل التالي [21] [22]:



(a) التفاعل الجزئي الكاثودي

(b) التفاعل الجزئي الأنودي

الشكل (3.1) مراحل التفاعل لتآكل المعدن

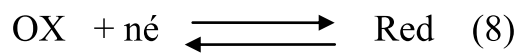
- سرعة التفاعل عند المسرى تعتمد على سرعات اطواره المختلفة، الا ان الطور الأبطء هو الذي يحدد السرعة الكلية بتباطئه ومن ثم يسبب استقطابا للمسرى ندعوه بالطور المحدد هذا الطور يحدد السرعة الكلية للتفاعل بحيث تهمل سرعات الأطوار الأخرى اتجاهه.

10.1. معادلة بوتلر فولمر :

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]. وندرس حالتين :

1.10.1. حالة مسرى بسيط:

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



بفرض تفاعلي الأكسدة والارجاع من الدرجة الأولى، اذن عبارتي سرعتيهم

$$V_{OX} = K_{OX} [Red] \quad (3) \quad \text{سرعة تفاعل الأكسدة :}$$

$$V_{Red} = K_{Red} [OX] \quad (4) \quad \text{سرعة تفاعل الارجاع:}$$

حيث K_{Red} , K_{OX} ثابتي سرعتي الأكسدة والارجاع على الترتيب.

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

$$K_{OX} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*}{RT}\right) \dots\dots(5)$$

$$K_{Red} = \frac{KT}{h} \exp\left[\frac{-\Delta G_{Red}^*}{RT}\right] \dots\dots\dots(6)$$

حيث : h ثابت بلانك , و k ثابت بولتزمان , و R ثابت الغازات المثالية
و بتعويض (5) (6) في المعادلتين (3) و (4) يكون :

$$V_{OX} = \frac{KT}{h} [Red] \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*}{RT}\right) \dots\dots (7)$$

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

باستخدام قانون فاراداي:

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

وبقسمة طرفي المعادلة (11) على مساحة مسرى العمل الملامسة للالكتروليت (S) وبوضع $i = I/S$

والتي تمثل كثافة التيار، وبادخال مقدار السرعة $V = \frac{m}{MtS}$ يصبح لدينا:

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

$$i_{OX} = nFV_{OX} \dots\dots(13) \quad \text{كثافة تيار الاكسدة:}$$

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

اضيفت اصطلاحا اشارة (-) الى عبارة تيار الارجاع.

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

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

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

كثافة التيار الكلي للمسرى هي مجموع الكثافتين:

$$i = i_{OX} + i_{Red} \dots\dots\dots(17)$$

• 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 اعاقاة).

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

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

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

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

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

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

$$\Delta G_{Red}^* = (\Delta G_{Red}^*)_0 + \beta nF\Delta V \dots\dots\dots(21)$$

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

$$\alpha + \beta = 1 \dots\dots\dots(22)$$

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

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

e : كمون المسرى بالنسبة للمسرى المرجعي.

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

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

بتعويض العلاقة (24) في العلاقتين (20) و(22) يصبح لدينا:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

في العلاقتين (29) و(30) نحصل على:

$$i_{OX} = nFK'_{OX} [Red] \exp\left(\frac{\alpha n F e}{RT}\right) \dots\dots\dots(33)$$

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

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

$$i = nF \left[K'_{OX} [Red] \exp\left(\frac{\alpha n F e}{RT}\right) - K'_{Red} [OX] \exp\left(\frac{-\beta n F e}{RT}\right) \right]$$

للوصول الى علاقة بوتلر- فولمر لابد من ادخال كثافة تيار الانتقال عند التوازن i^0 Courant

$$\eta = e - e_{th} \quad \text{حيث: } \eta = e - e_{th}$$

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)

و(34) فنحصل على [9]:

$$i^0 = nFK_{ox}' [Red] \exp\left(\frac{\alpha n F e_{th}}{RT}\right) \dots\dots\dots (36)$$

$$i^0 = nFK_{Red}' [ox] \exp\left(\frac{-\beta n F e_{th}}{RT}\right) \dots\dots\dots (37)$$

بادخال العلاقتين (36) و(37) في العلاقة (35) 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:

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

- العلاقة (38) تحمل شقين الأيسر يمثل كثافة التيار الانودي (التيار الناتج عن تفاعل الاكسدة

الجزئي)، والشق الايمن يمثل كثافة التيار الكاتودي (التيار الناتج عن تفاعل الارجاع الجزئي)، ياخذ

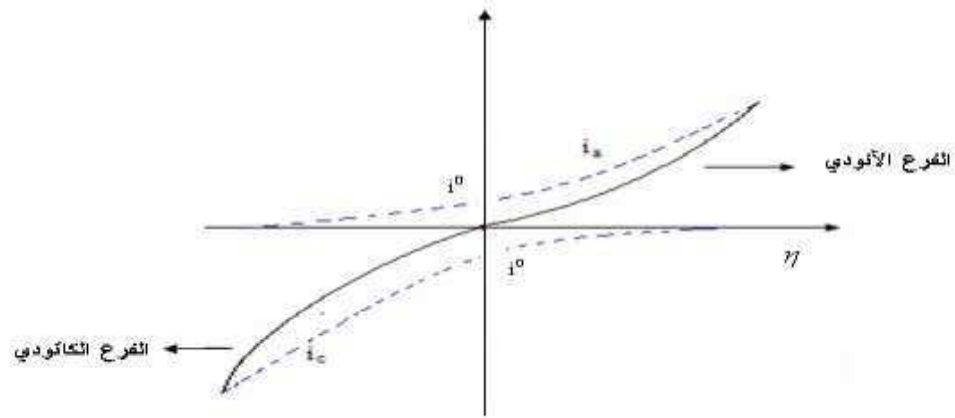
التياران العبارتين:

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

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

- 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 [23].



الشكل (4.1): منحني 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 تفلل **Droites de Tafel** :

من علاقة بوتلر - فولمر (38) 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) نحصل على العلاقة:

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

من العلاقة (41) نلاحظ أن كثافة التيار تتغير خطيا مع الاستقطاب في المجال الضيق المحيط بكمون

$$e_{Rev} = e_{corr} \text{ التوازن}$$

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

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

R_p تدعى مقاومة الاستقطاب و لايجادها نقوم باحداث استقطاب ضعيف للمسرى $\eta < 0.01V$ ثم تستخرج شدة التيار الموافقة من المنحنى ومن ثم تحسب قيمة مقاومة الاستقطاب من العلاقة (42).

• 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 الكاتودي تاخذ علاقة بوتلر- فولمر 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:

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

حيث A و B ثابتين:

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

تمثل المعادلة (43) معادلة مستقيم تافيل الانودي.

• الاستقطاب منخفض: $\eta \ll 0$

في هذه الحالة التيار الكاتودي هو المهيمن (يهمل الشق الانودي من معادلة فولمر) المعادلة (38)

$$i = i^0 \exp\left(\frac{-\beta nF\eta}{RT}\right) \quad \text{تؤول إلى:}$$

مثل ما فعلنا مع التيار الانودي نحصل على العلاقة

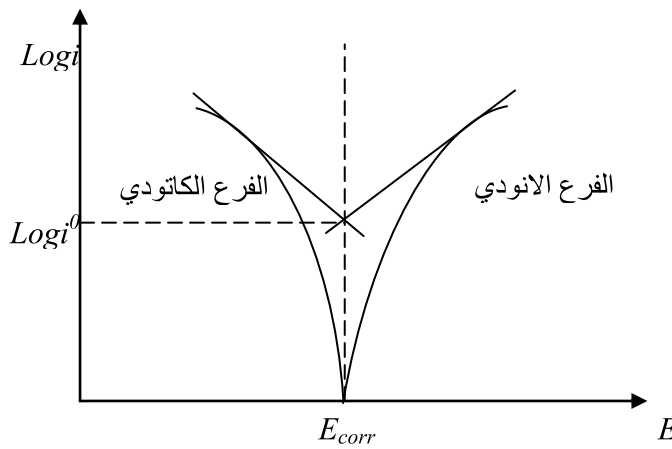
$$\eta = A' + B' \text{Log}(i) \quad \dots\dots\dots (44)$$

$$B' = \left(\frac{-2,3.R.T}{\beta.n.F} \right) \quad \text{حيث:}$$

$$A' = \left(\frac{2,3RT}{\beta nF} \right) \text{Log}(i^0)$$

- تمثل المعادلة (44) معادلة مستقيم تفلل الكاتودي.

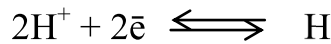
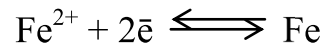
تقاطع استقامة الفرعين الأنودي والكاتودي لمعادلتي تفلل تعطينا $\text{Log } i^0$ والموافقة لكمون التآكل E_{corr} والتي تستعمل لحساب سرعة التآكل V_{corr} .



الشكل (5.1): يوضح منحنى تفلل

2.12.1. حالة مسرى مختلط:

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



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

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

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) الى:

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

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

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

بفرض ان انتقال الشحنات في كلا القطبين يمثل الطور المحدد لسرعة التفاعل ومن جهة اخرى ان التفاعل مستقلان في حركيتهما، وعليه فان كثافة التيار لكلا التفاعلين تخضع لقانون بوتلر - فولمر، وكثافة التيار الكلي للمسرى هي [15]:

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

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

الفصل الثاني

طرق الحماية من التآكل

2. الحماية من التآكل :

كل طرق مكافحة التآكل تركز على منع تسرب التيار الكهربائي من المنشآت إلى ما يحيط بها من تربة أو ماء و للحد أو الحماية من التآكل يتم استعمال عدة طرق سواء على مستوى تغيير المعدن أو على مستوى تغيير الوسط الأكال أو بإضافة مركبات تسمى المثبطات وفيما يلي الأساليب المتبعة لتحقيق الحماية .

1.2. استخدام التغليف الجيد :

وتشمل الصبغ وهو عبارة عن عازل كهربائي يفصل بين المعدن و البيئة من حوله ، من الخصائص الأساسية التي يجب أن تتوفر في التغليف الجيد هو أن يكون متوصلا وذو مقاومة عالية وجيدة الالتصاق بالمعدن ولا يتأثر بالحرارة وأن تبلغ نفاذيته إلى الدرجة التي لا تسمح بعبور الرطوبة من خلاله . وقد يكون على شكل أشرطة لاصقة أو بي في سي ملبس في المصنع وتتميز بفاعلية عالية .

2.2. استخدام مانع للتفاعل الكيميائي :

وهي مادة كيميائية تضاف إلى السوائل فتمنع التآكل على جدار الوعاء الذي يحتويها لأنها تحول دون حدوث التفاعلات الكيميائية عند الأنود أو الكاتود أو كليهما و توقف بالتالي مفعول خلاي التآكل كما أنها تترك طبقة خفيفة عازلة على جدار الوعاء.

يضاف مانع التفاعل الكيميائي إلى السوائل بتركيز معين دوريا ويمكن استعمال هذا الأسلوب في آبار الحفر و المراجل ومنظومات المياه .

3.2. استخدام مواد مقاومة للتآكل :

يعني ذلك اختيار المادة التي تقاوم التآكل في بيئة معينة على أن تكون ملائمة للظروف التشغيلية ومن المواد التي تستعمل لهذا الغرض هي الكروم و النيكل و الرصاص و القصدير و البلاستيك و المطاط و السيراميك و الألياف الزجاجية .

4.2. معالجة المحيط :

يقصد بهذا إحداث تغييرات في تركيب المحيط الملاصق للمعادن تمنع أو تقلل من التآكل . إن التمييز بين مانع التفاعل و معالجة المحيط غير واضح فوجود بيكاربونات الكالسيوم في الماء يرسب على جدران الوعاء الذي يحتويه طبقة من كربونات الكالسيوم تفصل بين الوعاء و الماء فتحمي من التآكل

ولكن بيكاربونات الكالسيوم لا تصنف في عداد مانعات التآكل . من الوسائل التي تستخدم في معالجة المحيط هو التخلص من الأوكسجين والرطوبة و الأملاح المذابة و التحكم في درجة تركيز أيونات الهيدروجين .

5.2. اعتماد التصميم الجيد :

وهو ما يتحاشى أو يقلل من احتمال حدوث خلايا تآكل ويسهل تطبيق وسائل مكافحة التآكل على المنشآت أو الكشف عليها ، من الأمور التي يجب الحرص عليها تجنب الاتصال المباشر بين معدنين مختلفين وعدم وجود مصائد لتجمع الماء أو الغازات أو الهواء والتقليل ما أمكن من وجود الأجزاء المضغوطة . [23]

6.2. الحماية الكاثودية :

هي إجراء يتم إتباعه لحماية الهياكل المعدنية الحديدية والأنابيب جراء تعرض سطوحها إلى تماس مع التربة أو مع الماء .

ويمكن منع حدوث التآكل إن جعلنا سطح المعدن بكامله كاتودا بالنسبة لمحيطه ومن هنا جاءت تسمية الحماية الكاثودية . [23]

تتآكل السطوح الحديدية للهياكل المعدنية و الأنابيب و المعدات الحديدية عموما عند تماس سطوحها بالتربة أو الماء نتيجة لحدوث تفاعلات كيميائية مصحوبة بتيار الكاثودية (أي سريان للتيار الكهربائي) لذا يمكن القول بأن عملية التآكل هي عملية كهروكيميائية تؤدي بالنتيجة إلى فقدان أجزاء من معدن الحديد وبالتالي تآكل السطح المعرض للتربة أو الماء أو حتى المعرض للجو الرطب حيث تتكون خلية غلفانية . [23]

1.6.2. الخلية الغلفانية :

لو قمنا بغمس قطبين من معدنيين مختلفين مثل الزنك و النحاس مثلا في محلول موصل للكهرباء وربطنا بينهما بسلك فإنه يتولد عن ذلك تيار كهربائي يسري من الزنك إلى النحاس داخل المحلول ويكمل دورته خلال السلك الواصل بينهما ، تعرف هذه الخلية الكهربائية باسم خلية غلفانية نسبة إلى مكتشفها العالم الإيطالي غلفاني . يسمى القطب الذي يخرج منه التيار إلى المحلول " أنودا " ، ويسمى القطب الذي يستقبل التيار " كاتودا "

ويترتب على سريان التيار في الخلية حدوث تآكل على الأنود بينما يبقى الكاتود سليماً و يترسب على سطحه طبقة خفيفة من الهيدروجين لو بقيت على سطحه لأحدثت استقطاباً في الخلية تتلاشى معه شدة التيار في الخلية ومن ثم تتوقف عملية التآكل ولكن تحدث عند الكاتود تفاعلات كيميائية تمنع مثل هذا الاستقطاب فيستمر سريان التيار في الخلية وتستمر عملية التآكل ، تتوقف عملية التآكل على الأنود على ثلاثة عوامل :

- نوع مادة الأنود .
- شدة التيار .
- المدة التي يستمر فيها سريان التيار.

مثلاً : يتآكل الحديد بمعدل 9kg إذا سرى منه أمبير واحد لمدة عام . [1]

استخدام الحماية الكاثودية حيث أن التآكل في المعدن يقع في المنطقة الأنودية نتيجة تفرغ التيار الكهربائي منها إلى البيئة من حولها مع بقاء المنطقة الكاثودية سليمة و خالية من التآكل ، من الواضح إذن أن عملية التآكل تتوقف إذا أصبحت جميع أجزاء المعدن كاثودية و يمكن تحقيق ذلك باستخدام تيار كهربائي من مصدر خارجي يسري باتجاه مضاد لتيار خلايا التآكل وبكثافة كافية لتجعل من سطح المعدن بأكمله كاتوداً يستقبل التيار الكهربائي من البيئة التي حوله بدل أن يفرغه إليها ومن هنا جاء اصطلاح الحماية الكاثودية . [23]

2.6.2. منظومات الحماية الكاثودية :

يمكن تصنيف منظومات الحماية الكاثودية من حيث أسلوب عملها إلى نوعين رئيسيين

أ - منظومات الحماية باستخدام أقطاب التضحية : يعتمد هذا الأسلوب على الفعالية الغلفانية بين المعدن المراد حمايته و أقطاب التضحية المستخدمة ، حيث تستخدم أقطاب تضحية من معادن تأتي في مقدمة السلسلة الكهربائية مقارنة بالمعدن المراد حمايته أي أنها ذات جهد طبيعي أكثر سلباً مقارنة بجهد المعدن المراد حمايته ، فعلى سبيل المثال يمكن حماية الحديد باستخدام أي من المغنيسيوم Mg أو الألمنيوم Al أو الزنك Zn، تجدر الإشارة هنا إلى أن الحديد Fe و استناداً إلى نفس المبدأ سوف يتعرض إلى التآكل في حالة ربطه إلى النحاس بدون استخدام منظومة حماية كاثودية كما هو الحال عند استخدام شبكات الاتصال الأرضي من النحاس ، يستخدم هذا النوع من المنظومات في حالة الحاجة لحماية جيدة لأنابيب ذات مساحة سطحية محددة أو لغرض الحماية من تأثيرات التداخل عند وجود هياكل معدنية قريبة من السطوح المراد حمايتها ، أو في حالة توفر مصدر للطاقة الكهربائية ، أو في حالة الحماية الوقائية خلال مرحلة التشييد ، وكذلك في بعض حالات حماية الأسطح الداخلية

للخزانات و الأوعية ، إلا أن من سلبيات هذا الأسلوب من الحماية هو محدودية عمرها التشغيلي مما يتطلب استبدال الأقطاب في فترات متقاربة إضافة إلى صعوبة السيطرة على مستوى الحماية . [23]

أنودات التضحية

مادة الأنود	فرق الجهد القياسي عند درجة 25°م
المغنسيوم (Mg)	-2.37
الألمنيوم (Al)	-1.66
الزنك (Zn)	-0.763
الحديد (Fe)	-0.44
النحاس (Cu)	+0.34

ب- منظومات الحماية باستخدام التيار القسري : تأتي التسمية من كون تيار الحماية مسلط من مصدر خارجي وتتكون المنظومة عادة من الأجزاء التالية :- مصدر تيار مستمر- أقطاب تضحية (أنودات) - كابلات وأسلاك توصيل للربط مع ملحقاتها.

يستخدم عادة مصدر تيار مستمر من نوع محولة /معدلة عند توفر مصدر قريب للتغذية بالطاقة الكهربائية وهو المفضل لهذا الأسلوب من الحماية لأسباب تشغيلية واقتصادية وفي حالة عدم توفر ذلك يمكن استخدام مولدات كهرباء حرارية عند توفر غاز كوقود لتشغيلها أو استخدام منظومات تعمل بالطاقة الشمسية كما يمكن استخدام مولدات تعمل بطاقة الرياح أو استخدام مولدات كهربائية (ديزل)، أما أقطاب التضحية فهي عادة تكون من حديد- سليكون FeSi أو الكرافيت .يتطلب استخدام الحماية الكاثودية من النوع القسري في حالة الحاجة لحماية خطوط الأنابيب وقواعد الخزانات ذات الأسطح الكبيرة والتي تتطلب تيار حماية عالي ولفترات طويلة تمتد على مدى عمر المنشآت التي تعود إليها (20 سنة فأكثر)، تتوفر في هذه المنظومات إمكانية السيطرة على الحماية ومراقبتها المستمرة . [23]

3.6.2. اعتبارات تصميمية لمنظومة حماية :

عند تصميم منظومة حماية كاثودية يتطلب الأخذ بنظر الاعتبار النقاط الرئيسية التالية :

نوع المنشأ والمعدن المطلوب حمايته ؛ المساحة السطحية للمنشأ المطلوب حمايته من التآكل ؛ نوع التغليف المستخدم في تغطية السطح المطلوب حمايته ؛ المقاومة النوعية للتربة أو المحيط الذي

يشكل وسط التآكل ؛ العوامل أعلاه مجتمعة سوف تؤدي للتوصل إلى نتائج أولية لتقديرات كثافة تيار الحماية المطلوب (A/m^2) وبالتالي إلى تقديرات التيار الكلية .

4.6.2. الحوض الأرضي لمنظومة الحماية من نوع ذات التيار القسري :

تحتوي الأحواض الأرضية على الأنودات ومن الأنودات الشائعة الاستخدام هي انودات حديد/سليكون FeSi والذي يبلغ معدل استهلاكه من 0.1 إلى 0.5kg/A/an بعد تحديد كثافة التيار المطلوب لتوفير الحماية وبمعرفة المساحة السطحية للمعدن المراد حمايته وعمر المنظومة المفترض بالسنوات يمكن حساب الوزن الكلي للأنودات التي يتطلب استخدامها وبالتالي احتساب أعدادها حسب وزن الأنود الواحد . تدفن الأنودات عادة في مسحوق من الفحم الحجري لتقليل مقاومة التماس بين الأنودات والترربة وبالتالي تقليل جهد الدائرة الكهربائية لدفع تيار الحماية وتقليل استهلاك الأنودات ، طريقة دفن الأنودات تعتمد على طبيعة المنطقة والمقاومة النوعية للترربة، فإن كانت المقاومة النوعية واطئة ومستوى المياه عالي يمكن استخدام أحواض أرضية سطحية وتدفن الأنودات أفقياً على أعماق قليلة 2-3 متر بينما يتطلب دفن الأنودات عمودياً على أعماق أكبر بهدف الوصول إلى طبقات التربة واطئة المقاومة ، أما في المناطق ذات المقاومة النوعية المرتفعة جداً والتي تكون أكثر من 50 اوم .متر ولغرض الوصول إلى الطبقات السفلى ذات المقاومة النوعية الواطئة يتطلب الأمر حفر أحواض أرضية عميقة حيث يمكن أن يكون العمق 30 متر فأكثر ، توصل الأنودات بسلك كهربائي إلى مصدر الطاقة الكهربائية (مصدر التيار) ، بينما توصل كافة الأنودات فيما بينها على التوازي . [23]

7.2. مثبطات التآكل:

• تاريخياً:

التبط كلمة لاتينية تدل على الحجز أو الوقف ، وفكرة التثبيط تعود إلى العصور الوسطى حيث كان صانعي الأسلحة يستعملون مادة لتجنب هشاشة السلاح ، خلال تنظيف الأسلحة بالأحماض وقد استعمل التثبيط في الكيمياء و التآكل منذ 1907 ، واستعملت سيليكات الصوديوم كمثبطات للألمنيوم سنة 1929 ، وبعدها انتشر استعمال مثبطات التآكل غير العضوية لتستبدل هذه الأخيرة بمركبات عضوية . [24] والتي أظهرت فعالية كبيرة في مجال التثبيط . [24]

1.7.2. تعريف المثبط :

المثبطات هي مواد كيميائية تتفاعل مع سطح المعدن أو الوسط الذي يتعرض له هذا السطح معطية السطح مستو معيناً من الحماية .

وتعمل المثبطات غالباً بامتزاز نفسها على سطح المعدن ، حامية السطح المعدني بتشكيل فيلم ، وتكون المثبطات عادة موزعة في المحلول . [2]

2.7.2. خصائص المثبطات :

يتميز المثبط بعدة خصائص منها :

- أن يعمل على تخفيض سرعة التآكل للمعدن دون التأثير على ميزاته الفيزيوكيميائية ومقاومته الكيميائية.

- زيادة سلوك الاستقطاب المصعدي و المهبطي .

- إنقاص حركة أو انتشار الأيونات إلى السطح المعدني .

- زيادة المقاومة الكهربائية للسطح المعدني . [2]

- أن يكون مستقراً في وجود مختلف مكونات الوسط الأكال خاصة بالنسبة للمؤكسدات.

- أن يكون مستقراً في درجة حرارة الوسط .

- أن يكون فعالاً عند تركيز ضعيف .

- يمكن إضافته أو تغييره مباشرة دون تعطيل العملية .

- أن يكون غير سام .

- أن لا يكون غالي الثمن. [25]

3.7.2. تكلفة المثبطات و تطبيقاتها :

تستخدم المثبطات في مجالات واسعة منها خطوط أنابيب النفط ، أنظمة التسخين المركزية المنزلية ، أنظمة التبريد للمياه الصناعية ومصانع استخلاص المعادن والصناعات الأهم التي تستخدم مثبطات التآكل هي صناعة استكشاف وإنتاج الغاز والنفط ، صناعة تكرير البترول ، صناعة الكيماويات ، وعلى الرغم من التطورات في الخلائط المقاومة للتآكل على مر العقود القليلة الماضية مازال الفولاذ الكربوني يؤلف 99 % تقريباً من المواد المستخدمة في النفط ، حيث أن الفولاذ أرخص من ثلاث إلى

خمس مرات من الفولاذ غير القابل للصدأ، وقد تضاعف الاستهلاك الكلي لمثبطات التآكل في الولايات المتحدة من 600 مليون دولار سنة 1982 م إلى ما يقارب 1.1 مليار دولار سنة 1998 م . [26]

4.7.2. فعالية المثبط :

يعبر عن مدى كفاءة المثبط بالعلاقة التالية :

$$IE(\%) = [(V_0 - V) / V_0] \times 100 \dots \dots \dots (50)$$

حيث : V_0 سرعة التآكل في غياب المثبط

V سرعة التآكل في وجود المثبط

5.7.2. تصنيف المثبطات :

توجد الكثير من الاحتمالات لتصنيف المثبطات ويمكن التفريق بينها من خلال عدة أشكال

- بنية المواد (المثبطات المعدنية)
- آلية الفعل الالكتروكيميائي (مثبطات كاثودية ، أنودية أو مختلطة)
- الآليات الداخلية والفعل الأساسي (الادمصاص و/ أو تشكيل فيلم) . [27]

1.5.7.2. المثبطات العضوية :

المثبطات العضوية عموما تتشكل من المواد المصنعة بتروليا وتملك على الأقل مركزا نشطا قابلا لتبادل الالكترونات مع المعدن مثل الأزوت ، الأوكسجين ، الفسفور ، الكبريت و الفسفور وهذه المجموعات الوظيفية تسمح بالتثبيت على المعدن.

- الجذر الاميني ($-NH_2$)
- الجذر mercapto ($-SH$)
- الجذر الهيدروكسيلي ($-OH$)
- الجذر الكربوكسيلي ($-COOH$)

ويفضل استعمال المثبطات العضوية حاليا على المثبطات غير العضوية. [27]

2.5.7.2. المثبطات المعدنية :

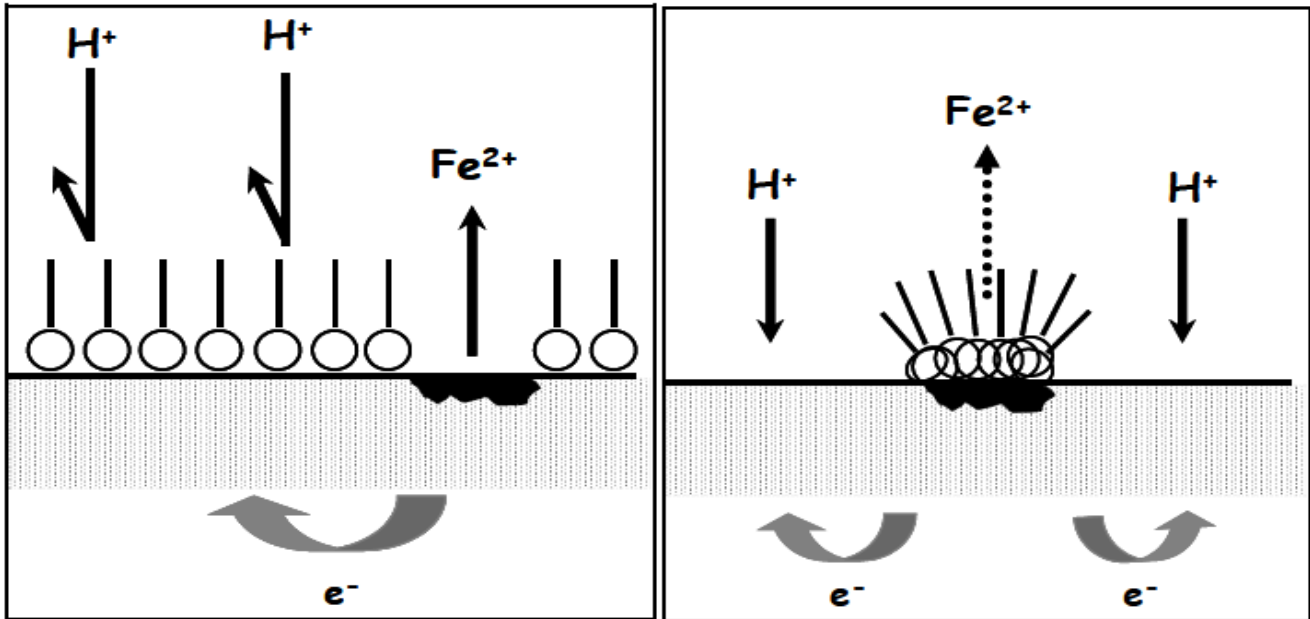
هي مركبات لا عضوية تحتوي إما على الأيونات الموجبة مثل : Ca^{+2} ; Zn^{+2} ; Ni^{+2} أو على الأيونات السالبة مثل : CrO_4^{-2} ; $Cr_2O_7^{-2}$; NO_2^- ; SiO_3^{-2} ; Po_4^{-3} تعمل كمواد خاملة تقلل من سرعة التآكل مع إزاحة كمون التآكل اتجاه القيم السالبة. [28]

3.5.7.2. المثبطات العضوية المعدنية : وهي عبارة عن خليط بين المركبات العضوية والمعدنية مثل

كرومات الزنك مع ملح لحمض كربوكسيليك أو عبارة عن مركبات تحتوي على عنصر يختلف عن C ، H ، O ، N ، وتستعمل هذه المركبات بكثرة نظرا لنتائجها الجيدة

6.7.2. آلية الفعل الكهروكيميائي:

في التصنيف المرتبط بالفعل الكهروكيميائي نستطيع تمييز المثبطات الكاثودية و الأنودية و المختلطة. مثبطات التآكل تشكل طبقة مانعة على سطح المعدن الذي يغير التفاعلات الكهروكيميائية بإعاقة المواقع الأنودية (تأكسد المعدن) أو المواقع الكاثودية (إرجاع الأوكسجين في وسط متعادل مهوى أو إرجاع بروتون H^+ في وسط حمضي) انظر الشكل (1.2).



إعاقة المواقع الكاثودية

إعاقة المواقع الانودية

الشكل (1.2) تشكل طبقات حاجزة كاثودية و أنودية مع التفاعلات الالكتروكيميائية في حالة دراسة

وسط حمضي .

- المثبتات الأنودية يجب أن تستعمل بحذر لأن الشريط الواقي يتلف بالإشعاع أو بالذوبان أو إذا

كانت كمية المثبت غير كافية لاسترجاع الشريط . [27]

7.2. 7. آلية الفعل الداخلي :

ادمصاص جزئيات المثبت على سطح المعدن :

الادمصاص ظاهرة تحدث على السطح العام لان كل سطح مكون من ذرات ليس لها روابط كيميائية كافية ، هذا السطح له قابلية تعويض هذا النقص باستمالة الذرات الجزئيات الموجودة بجانبها، ونستطيع تمييز نوعان من الادمصاص. [27]

أ - امتزاز فيزيائي : (تكون روابط ضعيفة) ويسمى أيضا ادمصاص فيزيائي ويحفظ هوية الجزئيات المدمصة. [27]

ونميز ثلاث له أنواع من القوى:

- قوي الانتشار (Van der Waals) دائما موجودة . [29]

- القوى القطبية وتكون حصيلة وجود حقل كهربائي

- الروابط الهيدروجينية الناتجة من مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين.

ب - الإمتزاز الكيميائي : على عكس الإمتزاز الفيزيائي فان الإمتزاز الكيميائي يحدث باشتراك

الالكترونات بين الجزء القطبي للجزئي والسطح المعدني [27] [29] حيث تنشأ روابط كيميائية جد

مستقرة على أساس طاقات الروابط وأغلبية الالكترونات آتية من الأزواج غير الظاهرة في الجزئيات

المثبتة P ; S ; N ; O (هذه الذرات تتميز بكهروسالبيتها العالية عن بقية الذرات) ويتميز الإمتزاز

الكيميائي دائما بالية عكوسة [27].

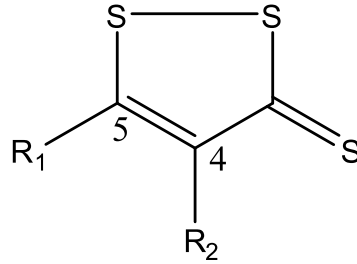
الفصل الثالث

المركبات الثيولية والبوليفينولات

1.3. المركبات ثنائي ثيول-3-ثيون :

مقدمة :

المركبات 1,2-ثنائي ثيول-3-ثيون هي مركبات عضوية ذات حلقة خماسية تحوي ثلاث ذرات كبريت، صيغتها العامة موضحة في الشكل (1.3)



الشكل (1.3)

وتعتبر 1,2-ثنائي ثيول-3-ثيون كمركبات أولية مفيدة لاصطناع مركبات أخرى.

1.1.3. مصادرها :

توجد مركبات ثنائي ثيول بكميات قليلة في بعض النباتات [24]، لكن يمكن تحضيرها مخبرياً عن طريق تفاعل كبريتة الهيدروكربونات مثل السمان و الكيمان حسب طريقة Field التي كان أولها في سنة 1954، أو الكبريتة مع P_4S_{10} أو مع الكبريت بوجود محفز في ظروف معينة حسب التفاعلات التالية : [8]

R= Alkyl ; H

الشكل (2.3)

الشكل (3.3)

2.1.3. خصائصها :

تمتاز مركبات ثنائي ثيول ثيون بثبات حراري مما يمكن من تقطيرها دون أن يحدث لها تفكك [22] ، وبدرجات انصهار عالية و تكون على شكل بلورات ملونة بين البرتقالي إلى الأحمر بالنسبة للمركبات المستبدلة اروماتيا وتكون صفراء للمركبات ذات الاستبدال الاليفاتي ، كما إن هذه المركبات عديمة الرائحة ولا تتأكسد في الهواء. [8]

ومن أهم الخصائص لهذه المركبات ذوبانيتها الجيدة في الهيدروكربونات الذوبانية في المذيبات الاليفاتية و تنعدم في اغلب المذيبات القطبية [8]

3.1.3. استعمالها :

بعد سنة 1980 تزايد الاهتمام بهذه المركبات (ثنائي ثيول ثيون) حيث استعملت كعقاقير طبية ومركبات صناعية ومبيدات للجراثيم [8]

وبسبب عدم تأكسدها في الهواء فقد استخدمت كمضادات للتأكسد في الوقود وفي زيوت التشحيم للمحركات [8] ، كما أنها استخدمت لحماية سطح الحديد من التآكل بفعل حمض هيدروكلوريك وفي المطاط و البلاستيك لمنع نفوذ الأشعة فوق البنفسجية [8]

ولأهمية خصائصها العلاجية المختلفة فقد تم استخدام المركب 5- بارا ميثوكسي فنيل 2,1- ثنائي ثيول -3- ثيون (سلفلام) لعلاج جفاف الفم [24] ومعالجة مرض الدودية ، [22] و المركب 4- مثيل - (2- بيرازينيل) 2,1- ثنائي ثيول - 3- ثيون المعروف باسم (أولتبيراز) الذي له دور فعال في تثبيط نشاط الفيروس المسبب لمرض فقدان المناعة وكذا معالجة مرض البلهارسيا [8]

سلفرام

أولتيراز

الشكل (4.3)

2.3 . الجذور الحرة :

3. 2. 1 . مفهوم الجذور الحرة : الجذور الحرة هي أصناف كيميائية ذرية أو جزيئية متعادلة أو مشحونة بشحنة سالبة أو موجبة تحتوي في تركيبها الإلكتروني على إلكترون منفرد واحد أو أكثر ويكون معظمها شديد الفعالية إذ تقترب قيمة طاقة تنشيط تفاعلاتها من الصفر في اغلب الأحيان [30]

2.2.3 . أنواع الجذور الحرة : الجذور الحرة أنواع منها :

- التي تحتوي على إلكترون ومنفرد و متعادل الشحنة مثل ذرات الهيدروجين و النتروجين والفلور والكلور و البروم و اليود وجذور الميثيل ($\cdot\text{CH}_3$), والاثيل ($\cdot\text{C}_2\text{H}_5$) والفنيل ($\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) والأمينو ($\cdot\text{NH}_2$) والهيدروكسيل ($\cdot\text{OH}$) والثايوسيانات ($\cdot\text{SCN}$) والبيروكسيل ($\text{HO}\cdot_2$)
- ومنها التي تحتوي على إلكترونين منفردة أو أكثر (غير مزدوجة) ومتعادلة الشحنة مثل ذرة الأوكسجين ($:\text{O}\cdot$) وجذور ($\cdot\text{N}\cdot\text{H}$) وجذور الميثيلين ($\cdot\text{CH}_2$), حيث تدعى هذه الجذور بالجذور الثنائية وتكون أشد فعالية وأقل عمرا من جذور النوع الأول.
- أما الجذور الحرة موجبة وسالبة الشحنة مثل ($\text{H}_2\text{O}\cdot^+$) و ($\text{CH}_4\cdot^+$) و ($\text{NH}_3\cdot^+$) و ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot^+$) و ($\text{C}_6\text{H}_6\cdot^-$) و ($\text{I}_2\cdot^-$) و ($\text{SCN}\cdot^-$) فهي جذور شديدة الفعالية وذات أعمار قليلة جدا . [30]

3.2.3 . فعالية الجذور الحرة :

معظم الجذور الحرة على درجة عالية من الفعالية وعادة لا يمكن فصلها وفي بعض الأحيان لا بد من استخدام طرق غير مباشرة للكشف عن احد الجذور، وطاقات التنشيط بين جذرين حرين ضئيلة للغاية،

تقترب من الصفر غالبا وعلى ذلك فالمعدل الحقيقي للتفاعل يعتمد على سرعة تقابل الوحدتين مع بعضهما البعض، ومثل هذه التفاعلات توصف بأنها محكومة بالانتشار وتنطوي خطوة الإيقاف في كثير من التفاعلات المتسلسلة على هذا الطراز من الاتحاد بين الجذور السريعة . [31]

4.2.3. إعاقَة فعالية الجذور الحرة:

يعاق نشاط الجذور الحرة شديدة الفعالية (الجذور التي أعمار حياتها قصيرة جدا) حال تولدها في مواقعها خلال تعرض المادة المراد تحضير الجذر الحر منها للأشعة المؤينة وذلك بتجميد إناء أو ورق أو خلية التفاعل بإحدى الحمامات الباردة جدا والمناسبة للجذر الحر ، وذلك لغرض السيطرة عليها ثم متابعة تشخيصها وتفاعلاتها بالطرق النظامية لان هذه الطرق تأخذ زمنا طويلا أكثر بكثير من عمر حياة الجذر الحر شديد الفعالية . [30]

3.3. الفينولات:

1.3.3. تعريف الفينولات:

تعرف الفينولات بالمفهوم البسيط أنها مركبات ذات زمرة هيدروكسيلية مثبتة على ذرة كربون في حلقة بنزينية [32] وتعتبر المركبات الفينولية من أهم منتجات الأيض الثانوي [33] [34] وزيادة على ذلك فان المركبات الفينولية النباتية تعرف على أنها مشتق غير ازوتي ، ويتأتى تكوين الحلقة أو الحلقات العطرية من ايض الشيكيمات (حمض الشيكيميك) أو متعدد الاسيتات [35]

وتوجد في الطبيعة في عطور الزهور وقطران الفحم الحجري وقطران الخشب [32]

2.3.3. تصنيف المركبات الفينولية :

تصنف المركبات الفينولية حسب الهيكل الكربوني إلى :

1.2.3.3. المركبات الكربونية ذات الهيكل C_6 (الفينولات البسيطة): وهي التي تحتوي حلقة بنزين

مرتبطة بمجموعة هيدروكسيل أو أكثر وهي قليلة الانتشار في الطبيعة باستثناء " هيدروكينون" الذي يوجد في العديد من النباتات [35] وهذه بعض المركبات الفينولية البسيطة موضحة في الشكل (5.3)

فلوروغليسينول	هيدروكينون	كاتشول	فينول
Phloroglucinol	Hydroquinone	catéchol	Phénol

الشكل (5.3)

2.2.3.3. المركبات الفينولية ذات الهيكل C_6-C_1 (الأحماض الفينولية المشتقة من حم البنزويك):

تكون زمرة الهيدروكسيل في هذا النوع مرتبطة باستر أو سكر أو حرة [35] [36] ، كما في

الشكل (6.3)

$R_1; R_2 : H, OH, OCH_3$

الشكل (6.3)

3.2.3.3. المركبات الفينولية ذات الهيكل C_6-C_2 :المركبات الفينولية في هذا النوع تعد الأقل تواجد

ويوجد منها Aco-hydroxyphémylacétique كما هو موضح في الشكل (7.3) [35]

الشكل (7.3)

4.2.3.3. المركبات الفينولية ذات الهيكل C₆-C₃ (الأحماض الفينولية المشتقة من حمض السيناميك): يشتمل هذا النوع على حلقة بنزينية مرتبطة بسلسلة كربونية من ثلاث ذرات كربون ويعد النوع الأكثر أهمية إذ لا يكاد يخلو عضو نباتي منه وله الصيغة العامة الموضحة في الشكل (8.3) [35]

الشكل (8.3) R₁; R₂: H, OH, OCH₃

4.3. مضادة التأكسد :

1.4.3. مقدمة:

كانت تستخدم مضادات الأكسدة في الأصل للإشارة إلى المادة الكيميائية التي تمنع استهلاك الأوكسجين وفي وقت متأخر من القرن التاسع عشر و أوائل القرن العشرين كرسى دراسة واسعة لاستخدام المواد المضادة للأكسدة في العمليات الصناعية مثل الوقاية من تآكل المعادن وبلمررة الوقود في الترسيب في محرك الاحتراق الداخلي [19]

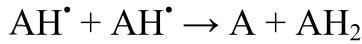
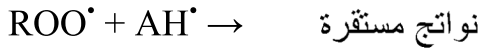
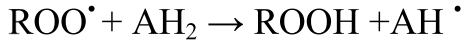
2.4.3. تعريف مضادات التأكسد:

هي مجموعة من العناصر والمركبات الموجودة بصورة طبيعية في معظم الخضر والفواكه والأعشاب الطبية [37]

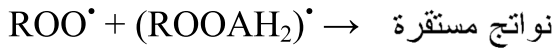
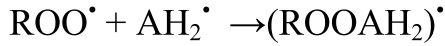
وتعمل مضادات الأكسدة على منح ذرة الهيدروجين أو استقبال الجذور الحرة وعليه فإن الدور الأساسي لمضادات التأكسد هو كسر تفاعل السلسلة للأكسدة الذاتية وذلك بالتفاعل مع جذور الهيدروبيروكسيدات [38] [39]

والآليات التالية تفسر عمل المواد المضادة للتأكسد [40]

- إعطاء ذرة الهيدروجين أو مستقبلة للجذور :



- تكوين معقد :



3.4.3. دور و أهمية مضادات التأكسد :

من المعروف إن جميع الأغذية النباتية من خضر و فواكه و أعشاب طبية تحتوي على مضادات التأكسد ، فقد ركزت الأبحاث المبكرة على دور المواد المضادة للتأكسد في البيولوجيا خاصة في استخدامها في منع أكسدة الدهون المشبعة التي هي السبب في

النتانة [41] ، وقد استخدم الإنسان منذ القدم الأغذية التي تتميز بقدرتها على تقوية الجسم وحفظ الشباب ومعالجة الأمراض مثل زيت الزيتون الذي استعمل لمعالجة التسمم الناتج عن تناول الأغذية الفاسدة ، و يعمل الرمان و الزبيب على منح الجسم القوة والحيوية وإكساب الوجه نظارة وجمالا [42] وعلاوة على ذلك فإن الأشخاص الذين يتناولون الخضروات والفواكه يمتلكون مصادر جيدة لمضادات الأكسدة وتخفض عندهم مخاطر الإصابة بأمراض القلب وبعض أمراض الجهاز العصبي [43]

4.4.3. أصناف مضادات التأكسد :

تصنف مضادات التأكسد إلى :

1.4.4.3. مضادات الأكسدة الطبيعية :

ونجد منها الفيتامينات مثل الفيتامين C والفيتامين E والمعادن مثل الزنك (Zn) ولسيلينيوم (Se) [31]

2.4.4.3. مضادات الأكسدة الاصطناعية :

ونجد منها BHA الشكل (9.3)، BHT الشكل (10.3)، حمض الغاليك و الغالات الشكل (11.3) ويتميز كل منها بصيغة كيميائية وخصائص هامة . [39] [44]

الشكل (9.3)حمض الغاليكالشكل (11.3)الشكل (10.3)

الفصل الرابع

الطرق المختلفة لقياس فعالية المثبط

4. الطرق المختلفة لقياس كفاءة المثبط

تمهيد :

تتنوع حماية المعادن من التآكل باختلاف العوامل الأكلة المعرضة لها وقد ظهرت عدة طرق لقياس سرعة التآكل ومن ثمة قياس كفاءة المثبط منذ ظهور مشكل التآكل واختلفت باختلاف الوسائل المستعمل وفي هذه الدراسة تم استعمال طريقتين، الأولى طريقة ضياع الكتلة (الطريقة الكلاسيكية) والثانية طريقة حديثة وهي الطريقة الالكتروكيميائية .

1.4. طريقة ضياع الكتلة :

1.1.4. المبدأ :

تعتمد هذه الطريقة على تغير الوزن ، حيث يتم وزن العينة قبل وبعد غمسها في المحلول المراد دراسته .[45]

2.1.4. تحضير العينة :

انطلاقاً من المعدن المراد دراسته يتم تحضير العينة حيث يمرر على جهاز الصقل المزود بمصدر مائي للتخلص من الحرارة المنطلقة أثناء الصقل وباستعمال أوراق زجاجية كاشطة مثبتة مباشرة على الجهاز يتم صقلها .

3.1.4. طريقة العمل :

بعد تحضير العينة، تتم طريقة العمل بإتباع الخطوات التالية :

- يتم أخذ مساحة العينة ووزنها
- تغمس في المحلول المراد دراسته
- وزن العينة بعد الغمس
- استعمال القياسات في حساب السرعة بواسطة العلاقة التالية :

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / s t \dots\dots\dots(51)$$

حيث V_{corr} سرعة التآكل

Δm التغير في الوزن

S مساحة العينة

t زمن الغمس

2.4. الطريقة الالكتروكيميائية :

1.2.4. المبدأ : يؤثر على الخلية الالكتروكيميائية بمؤثر خارجي وهو عبارة عن إشارة ذات

طابع فيزيائي ثم نقوم بتسجيل استجابة الجملة لهذا التأثير [22]



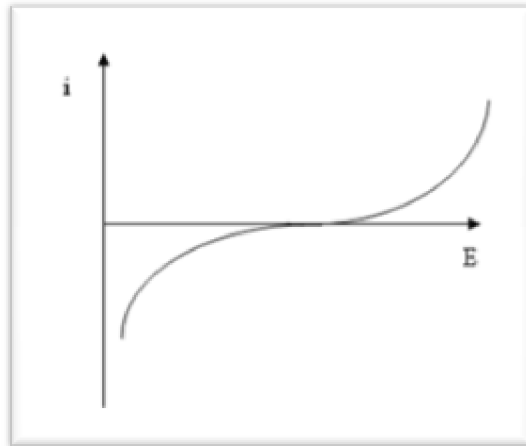
وغالبا ما تكون إشارة الدخول كهربائية إما بإحداثيات تغير في الكمون $E(t)$ أو تغير في التيار $I(t)$ ثم تقاس الاستجابة الحاصلة والتي هي تغير في التيار أو الكمون وعلى حسب إشارة الدخول كونها ثابتة خلال الزمن أو متغيرة فان الطرق الالكتروكيميائية تنقسم إلى نوعين. [22]

1.3.4. الطرق الالكتروكيميائية المستقرة :

في هذه الطريقة يفرض على الجملة كمون أو تيار ثابت ثم نقوم بقياس تغير التيار أو الكمون خلال الزمن . [22]

• المنحنى $i = f(E)$

باستعمال جهاز Potentiostat نغير في قيمة الكمون (المفروض بين مسرى العمل والمسرى المرجعي) ونقيس في كل مرة كثافة التيار المار في الدارة [22]

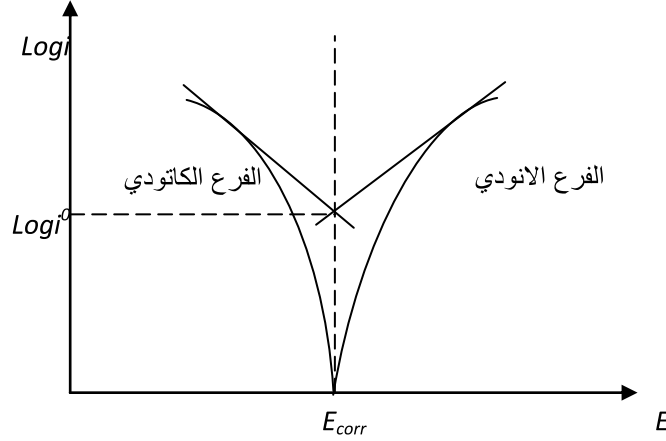


منحنى الاستقطاب $i = f(E)$

• المنحنى $E = f(i)$:

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

• مستقيمات تفلل



منحنى تفلل

2.3.4. الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة :

تكون الإشارة المعطاة للجملة (تيار أو كمون) غير ثابتة خلال الزمن ومن هذه الطرق الفولطمترية البسيطة ، الفولطامترية الحلقية ، ومطيافية الممانعة الالكتروكيميائية وهذه الأخيرة هي الطريقة الأكثر استعمالا لدراسة التآكل وآلياته وشكل الطبقات على المسارى وقياس سرعة التفاعل المنتظم . [22]

5.4. مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية :

إن طريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية تقنية مستعملة منذ زمن بعيد [46] وقد أصبحت هذه التقنية واسعة الانتشار في دراسة التفاعلات الالكتروكيميائية المعقدة على سطوح الأقطاب الصلبة في عدة مجالات مهمة، خاصة مجال التآكل [24] ، وتتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كمونه (وذلك بالتغيير في قيمة التواتر f) يعطى بالعلاقة:

$$\Delta E = |\Delta E| \text{Sin} 2\pi f t \dots\dots(52)$$

$|\Delta E|$: 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 جيبي في التيار عبارته:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi ft - \phi) \dots (53)$$

نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة:

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

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

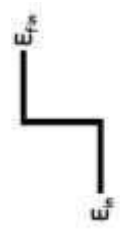


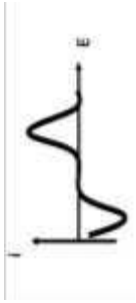

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im} \dots (54)$$

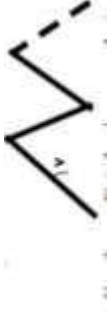


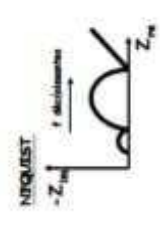
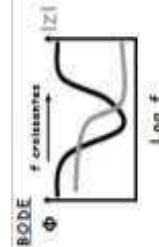
- مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب وندعو المنحنى الناتج بمنحنى

نيكويس (Diagramme de Nyquist) . [22]

والجدول الآتي يلخص مختلف الطرق (التقنيات) الالكتروكيميائية.

الجدول - 1.4 - ملخص لمختلف الطرق الالكتروكيميائية . [27]

اسم التقنية	E=f(temps) شكل الإشارة	الاستجابة		الطريقة
		المنحنى	الدالة المحددة	
ChronoAmpérométrie			$I=f(t)$	ذبذبات سريعة
الفولطمترية الخطية			$I=f(E, dE/dt)$	المسح
				

<p>الفولطية</p>	<p>الحلقية</p>	<p>أعداد مثلي</p>  <p>سعة كبيرة لـ E (العديد من volts) تردد ضعيف (> 100Hz)</p>		<p>$I=f(E, dE/dt)$</p>	<p>المسح</p>
<p>الممانعة</p>	 <p>أشارة جيبيية سعة ضعيفة لـ E (بعض mvolts) تردد عال جداً (حتى 100KHz)</p>			<p>$Z=f(t)$</p>	<p>النمذجة</p>

الخلاصة العامة:

بعد النتائج المتحصل عليها بالطريقة الكلاسيكية (فقدان الوزن) ومنحنيات الاستقطاب وطيف الممانعة الالكتروكيميائية ، نستنتج أنه بالنسبة للمثبطات A ، A1 و B أنها أكثر فعالية تثبيطية في الوسط HCl1M من الوسط H₂SO₄20% وهذا راجع من المحتمل إلى الامتزاز المعتبر لايون SO₄⁻² مقارنة بأيون Cl⁻ ، وحجم ايون السلفات أكبر من Cl⁻ إذن فهو يحتل أكثر المواقع الفعالة على سطح الفولاذ على حساب الجزئيات العضوية. [58]

ونستنتج أيضا بالنسبة للمثبط A1 أنه مثبط التآكل الأكثر فعالية من A و B في الوسطين (HCl1M و H₂SO₄20%).

ونلاحظ اختلاف في فعالية المثبتين A و A1 مع أن كلاهما يحتوي على المجموعة القطبية المتمثلة في الحلقة الخماسية ومجموعة الألكيل في الوضعية 5 إلا أن المركب A يمتاز بذوبانية ضعيفة على عكس المركب الملحي A1 الذي له القدرة على الذوبان في كلا الوسطين وعليه فإنه يمكن القول بأن الفاعلية التثبيطية للأملاح الثيولية أفضل بكثير من المركبات الأصلية لها في هذه الحالة . أما المستخلص الفينولي B فقد أبدى سلوكا مختلفا في الوسطين حيث كانت له فاعلية معتبرة في الوسط HCl 1M والتي تجاوزت 89 % في حين أنها لم تتجاوز 37% في H₂SO₄ 20%.

إن كفاءة المثبط A ازدادت بازدياد درجة الحرارة فعند التركيز 5 ppm كان مردود التثبيط 9.08 % عند الدرجة 298 K ويرتفع إلى 76.15% عند درجة حرارة قدرها 323 K وفي جميع التراكيز فاق مردود التثبيط 85% عند درجة حرارة 323K في حين انه لم يتجاوز 43% عند درجة حرارة 298 K .

- كما أن دراسة الإمتزاز باستعمال ايزوتارم لانغمير و تمكين أظهرت أن المركب A لا يتبع نموذج لانغمير للإمتزاز وهذا يبين عدم تشكل طبقة حامية على سطح المعدن إلا أنه يحقق نموذج تمكين للإمتزاز وهذا يدل على مدى الترابط الحاصل بين الجزئيات في المركب. أما المركب A1 يتبع كليهما أين تتشكل طبقة تحمي سطح المعدن من التآكل ، و يعتبر نموذج لانغمير أكثر النماذج ملائمة لإمتزاز المثبط B على سطح المعدن .

- و عند تطبيق علاقة Stern-Gear التي تربط بين منحنيات تفال و منحنيات الممانعة الالكتروكيميائية فليق المركب الملحي A1 هو الوحيد الذي أعطى نسب تثبيط جد متقاربة بين هذه العلاقة وتلك النتائج المتحصل عليها بواسطة منحنيات الاستقطاب .

- أما من خلال الفصل الثاني التجريبي و من خلال منحنيات لانغمير يتبين لنا أنه كلما زادت درجة الحرارة يزداد معامل الارتباط حيث كان 0.17 عند درجة حرارة قدرها 298K أي 25 °c ليصل إلى 0.98 عند الدرجة 323K أي 50°c وعليه يعتبر نموذج لانغمير أكثر النماذج ملائمة لإمتزاز المركب A على سطح المعدن في الأوساط الممزوجة من الحمض والكحول ، كما أن القيم السالبة لـ ΔG_{ads} تعبر عن تلقائية تفاعلات الامتزاز واستقرار الطبقة المضاعفة الممتزة على السطح المعدني .

- قيم ΔG_{ads} المحسوبة هي أعلى من -40Kj/mol في حالة المثبط A دليل أن هذا الأخير له امتزاز كيميائي على سطح الفولاذ ، وقد بينت قيم (ΔH_{ads}) السالبة أن التفاعل ناشر للحرارة ، وقيم ΔS_{ads} الموجبة تترجم تزايد الاضطراب .

- وفي هذا الفصل من هذه الدراسة نلاحظ انخفاض في قيم طاقة التنشيط مع تزايد التركيز فقد كانت طاقة التنشيط في بدون مثبط 18.07 kj/mol ثم تتناقص مع زيادة التركيز لتصل إلى kJ/mol -4.09 عند التركيز 20ppm من المثبط A .

المراجع العربية

- [1].د.قحطان خلف محمد الخزرجي، عبد الجواد محمد أحمد ،التآكل أسبابه أنواعه طرق الحماية منه ، جامعة بغداد ، 1987، 31، 694.
- [2].مقال باللغة العربية : www.mecharchive.com
- [3].مقال الكتروني لرشيد الخولي، 3 \ 1 \ 2010،
http://www.gordonengland.couk/x_corrosion.htm
- [7].محمد أحمد خليل ،التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع، القاهرة ،2006.
- [8].مسعودة دقموش،مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ،2003، 2،3،8،13،32.
- [19].د.إبراهيم سالم منصور،هندسة التآكل ،دار الراتب الجامعية ،203،108 .
- [21].بكوشة عز الدين،مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة،2008، 22،32،48،49.
- [24].رقية شربي،مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ،2005، 22،32،46.
- [25].خيرة عامر،مذكرة ماجستير ،جامعة الأغواط،2004، 55.
- [29].د.حسن أحمد شحاتة،كيمياء السطوح والحفز،دار الفجر للنشر والتوزيع،2004، 59.
- [30].د.على عبد الحسين سعيد،كيمياء الجذور الحرة ،جامعة بغداد،2001، 15،19.
- [31].مصطفى بوقوادة،مذكرة ماجستير،جامعة ورقلة،2008، 34، 35 .
- [32].د.صلاح يحياوي،الكيمياء العضوية،ديوان المطبوعات الجامعية الجزائر،1983،
217.

- [37]. بشري البشير، التغذية و الصحة، وزارة الصحة السعودية، 2003.
- [38]. ال دبليو. اوراند، أي أي وودز، د. عادل جورج ساجدي، كيمياء الاغذية، جامعة البصرة، الطبعة الاولى، 1986.
- [39]. د. باسل كامل دلالي، د. كامل الركابي، كيمياء الأغذية، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 1981.
- [40]. د. رضوان صدقي فرج، كيمياء اليبيدات، مركز النشر، جامعة القاهرة، 1991.
- [42]. مجلة الثقافة، أبريل 2000.
- [52]. د. حلومي عبد القادر، مجموعة النباتات الطبية، جامعة هواري بومدين، 1997، 213-211.
- [53]. خضرة مقدم، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2005، 50.

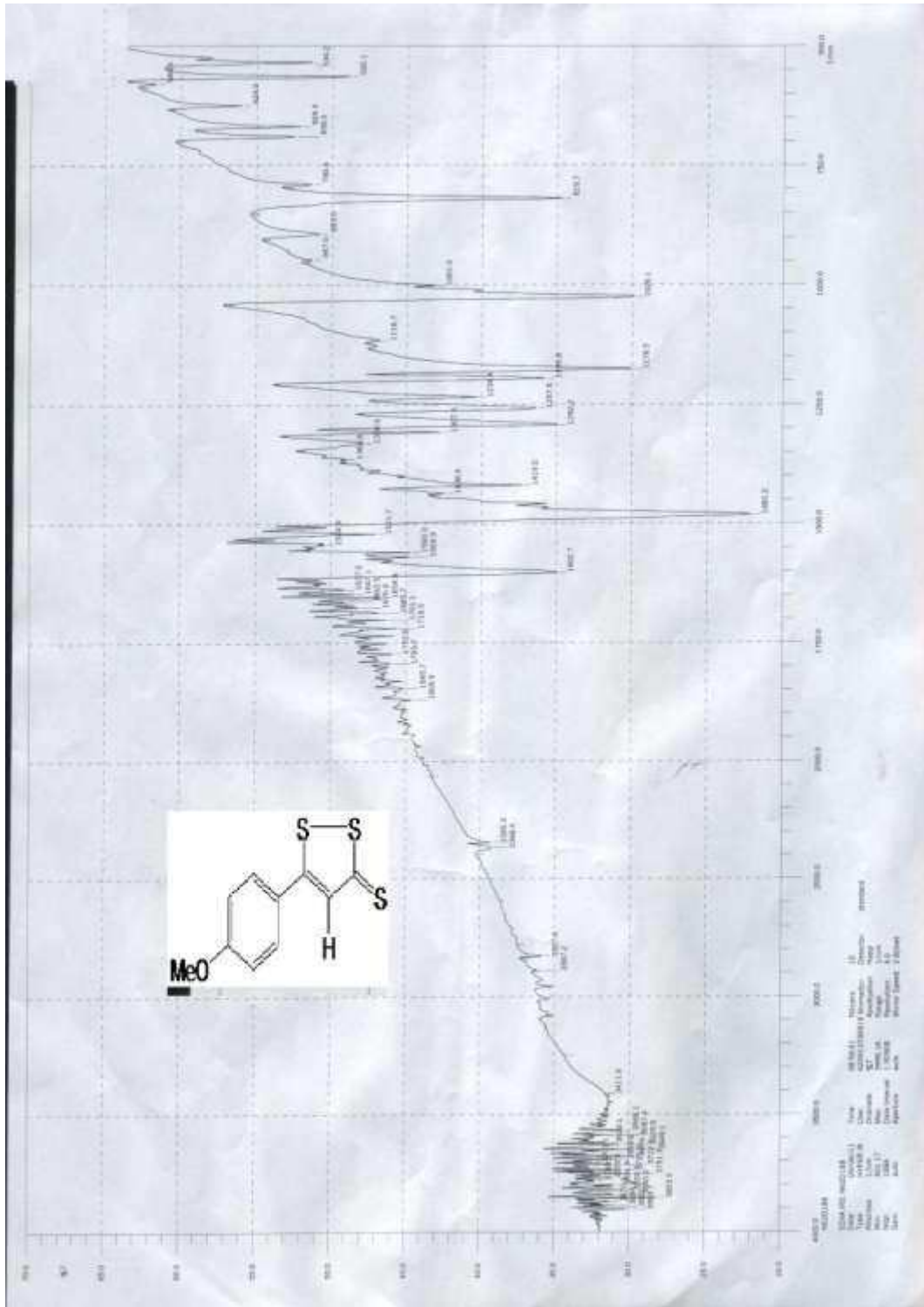
المراجع اللاتينية

- [4].G.Schmitt, the world corrosion organization,2009.
- [5].www.corrosioncost.com,neus.2003,image,corrosion costlarge,jps.
- [6].http:// www.corrosioncost.com/news/2003/corrosion,cost.htm
- [9] .L.Bou chikhi, universite d'oran,1997,40-41.
- [10].J.F.Bosich, Prèvention de la corrosion ,Entrprise Moderne d'Edition technique et Documentation,1972,Paris.
- [11].M.G.Fontana ,corrosion engineeving,Megraw-Hill,3rd edition,new york,1986.
- [12].L.Hamadou,M.Qulladj et A.Kadri, Matériaux ,universite Tizi Ouzou,2002.
- [13]. R.Salghi,Actachin.slov,2003, 50,491,504.
- [14].L.Bazzi,R.Salghi,E.Zine,S.Elissami,S.Kertit et B.Hammouti ,*can.j.chem*,2002,80,106-112.
- [15].PH.Bucaille,R.Oltral et T.Wav.ner,Material science forum,1997,207-212.
- [16].S.Payan,thèse de doctorat,université de Bordeaux1,N°2420,2001.
- [17].H.S.Isaacs,corros,sci,1989,29,313.
- [18].M.P.Couget,corrosion et inhibiteur des puits et collectes,edition tecnip,France,1981.

- [20] .F.Zucchi,I.Hashi Omar, surface technologie,1985,391-396.
- [22].D.Landoll,traité des matriaux ,corrosion et chimie de surface de matériaux Universitaires Ramandes,1993.
- [23].<http://ar.wikipedia.org/wiki>.
- [26]. Techniques de l'ingénieur, Etude des alliage, Paris,1991;2-15.
- [27].P.Bommersbach, thèse de doctorat ,Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux-Géni des matériaux, Lyon,2005,16-19,39.
- [28].N.Deghfel,R.Rehamnia,I.ntroduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion ,OPU,2002,34-48.
- [33].K.Mi-Yeon ;I. Kunihisa.;M.Hajime,Phenolic compositions of Viburnum dilatatum Thund.Fruits and their antiradical properties,*Journal of Food Composition and Analysis*,18 pp, 2005,789-802.
- [34].J.Harbone;B,biochemistry of phenolic compound, *Academic press*, London and Newyork,1964.
- [35].J.Bruneton,Pharmacognosie phytochimie plantes médicinales,3^{eme} edition, Technique et Documentation,Paris,1999.
- [36].W.Brand-Williams;M.E.Cuvelier and C.Berset,Use of a free Radical Method to evaluate Antioxidant Activity ,*Lebensm-Wiss.u.-Technol.*,**28**, 1995,25-30.
- [41] .J.German,food processing and lipid oxidation,*Adv Exp Biol*,**459**, 1996,23-50.

- [43] .A.Cherubini,G.Vigna,G.Zuliani,C.Ruggiero,U.Senin,R.Fellin,Role of antioxidants in atherosclerosis:epidemiological and chimical update,2005.
- [44].A.Djerdane; M.Yousfi; B.Nadjemi;
N.Vidal;JF.Lesgards;P.Stocker,Screening of some Algerian medicinal plants for the phenolic compounds and their antioxidant activity,Eur Food Res Technol ,**224**,2006,801-809.
- [45] .K.Benzahi, mémoire de magister, université de Ouargla, 2001,15.
- [46]. E.M.Andrade,F.V.Molina,encyclopedia of surface and colloid science,2003,1-16.
- [47].S.Guetouch, thèse de magister, ,université de Ouargla,2003,22-26.
- [48].F.S de souza,A.Spinelli,caffic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel,*Corrosion Science*,51,2009,642-649.
- [49].P.Bothi Raja,M.Gopakrishnan Sethuraman,inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel,*Materials Letters*,**62**,2008,2977-2979.
- [50].M.Saidi,thèse de doctorat,universite de Rennes1,1988,66,67.
- [51].B.Bottcher,et A.Luttrighaus,*Ann chem*,**557**,1947.89.
- [54]. M.Lebrini,thèse de doctorat, université de lille1,2005,90,93,96,102,114,115,128,
133.
- [55].F.Bentiss,M.Traisnel,H.Vezin et
M.Lagrenée,*Ind.Engng.Chem.Res*,39(10),2000, 3732.

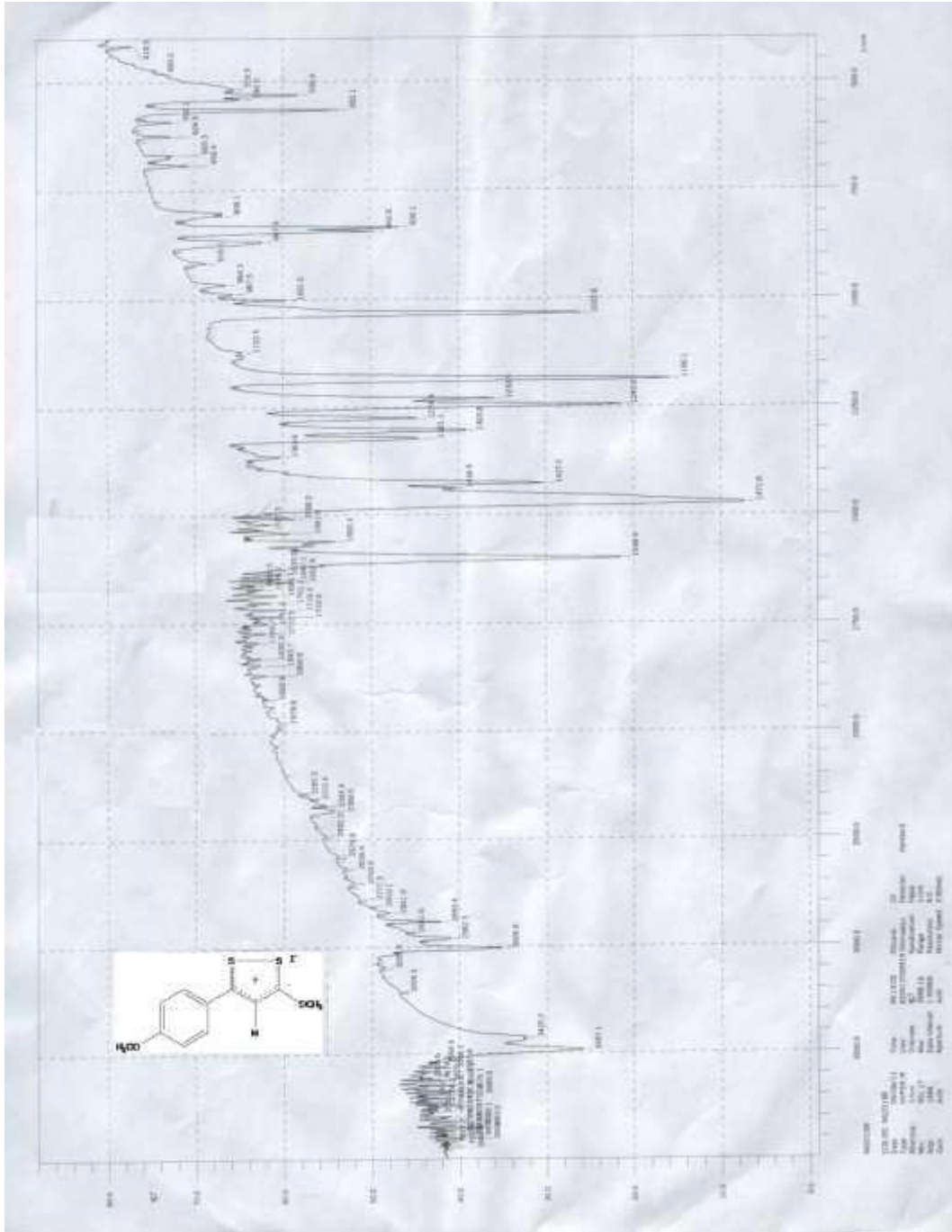
- [56].L.Elkadi,B.Mernari,M.Traisnel,F.Bentiss et M.Lagrenée,*Corros. Sci.***42**,2000,703.
- [57].T.Tsuru,S.Haryama et Boshoku Giyustu,*J.Jap.Soc.Corros.Engng*,**27**,1978,573.
- [58].E.Khamis,corrosion,**61**,1990,46.
- [59].B.Assouli,thèse de doctorat,université de Maroc,2002,54.
- [60].L.Larabi;O.Benali;Y.Harek,Corrosion inhibition of cold rolled in 1M HClO₄ solution by N-naphtyl N'-phenylthiourea,Materials Letters,**61**,2007,3287-3291.
- [61].D.D.N.Singh,R.S.Chadhary,B.Prakash et C.V.Agrawal,Br.corros.j.,**14**,1979,235.
- [62].E.Khamis,F.Bellucci,R.M.Latanision et E.S.H.EL.Ashory,*corrosion*,**47**,1991,677.



طيف تحت الحمراء للمركب A (السفرلم).

5-p-méthoxyphényl -1,2-dithiole - 3- thione

5- بارا- ميثوكسي فنيلى -2.1- ثنائى ثيول -3- ثيون



طيف تحت الحمراء للمركب A1 ملح السلفورام اليودي.

3-مethylthio-5-ميثوكسي فنييل-1,2-ثنائي ثيوليوم

(Cation) 3-méthylthio-5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiolylium I⁻(anion)



صورة للمجهر الضوئي متصل بجهاز حاسوب