

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح - ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

الفرع: كيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: مشري رزيقة - غطاس بدرية

الموضوع:

دراسة القدرة التثييطية والفعل التآزري لملح آزوتي لتآكل الفولاذ XC70 في وسط حامضى

أمام لجنة المناقشة:

2019/07 / 02

نوقشت يوم:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	قواميد مسعود
مناقشة	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	رحماني زهور
مؤطرا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	عطية سالم
مؤطرا مساعدا	جامعة ورقلة	طالب دكتوراه	زيواني ع القادر

السنة الجامعية: 2019/2018

الإهداء

أهدي هذا العمل المتواضع:

إلى من علمني العطاء ومعاني كثيرة في الحياة إلى من أحمل اسمه بكل

افتخار، أبي الحبيب رحمه الله وطيب ثراه.

إلى القلب الكبير النابض بالحب والحنان إلى أمي الغالية حفصا الله

وبارك في عمرها.

إلى من هم يشتد ساعدي وتعلو هامتي، سدي وركائز نجاحي إخوتي

وأسرتي.

إلى كل من ساندني ووقف بجانبني.

إلى كل من كان النجاح طريقه والتفوق هدفه والتميز سبيله.

إليكم جميعا جزيل الشكر والتقدير والاحترام.

شكر و عرفان

قم للمعلم وفه تبجيلا... كاد المعلم أن يكون رسولا

منك تعلمنا أن للنجاح قيمة ومعنى... ومنك تعلمنا كيف يكون التفاني والإخلاص في العمل... ومعك آمنة أن لا مستحيل في سبيل الإبداع والرقى... فلك منا جزيل الشكر والتقدير والعرفان -الأستاذ المؤطر عطية سالم-

كما يطيب لنا أن نتقدم بجزيل الشكر إلى من أخلصت النية في التعليم فنورت عقولا وهذبت نفوسا وربت أجيالا إلى الشمعة التي تحرق نفسها لتتير الدرب لغيرها - الأستاذة رحيم أم الخير-

كما نتقدم بأسمى عبارات الشكر إلى الطالب الذي رافقنا طيلة المشوار (مساعد المؤطر-زيواني عبد القادر) وإلى جميع الطلبة الذين مدو لنا يد العون ولم ييخلوا علينا بنصائحهم وتوجيهاتهم (مسعودي عبد الجبار - خضراوي عباس -الأعور ابتسام...).

كما نتقدم بالشكر إلى لجنة المناقشة على قبول الدعوة وإثراء العمل -قواميد مسعود(رئيسا)- و رحمانى زهور(مناقشة).

وإلى كل من ساهم في هذا العمل المتواضع من أساتذة وطلبة وعمال جزاكم الله عنا خير الجزاء.

الفهرس

الصفحة	العنوان	الرقم
1	مقدمة عامة	
الفصل الأول: الجزء النظري		
	التآكل و المثبطات	I
2	التآكل	1-I
2	تعريف التآكل	1-1-I
2	أنواع التآكل	2-1-I
3	طرق الحماية من التآكل	3-1-I
4	تآكل الحديد في وسط حامضي	4-1-I
5	العوامل المؤثرة على سرعة التآكل	5-1-I
6	المثبطات	2-I
6	تعريف مثبطات التآكل	1-2-I
6	تصنيف المثبطات	2-2-I
7	آليات العمل البيئي	3-I
8	تأثير كثافة الإلكترونات على فعالية التثبيط	4-I
10	إيزوتارم الإدمصاص	5-I
11	الطرق و الوسائل المستخدمة في دراسة سرعة التآكل	6-I
الفصل الثاني : الجزء العملي		
17	مقدمة	
17	المواد المستعملة	1-II

17	الوسائل المستعملة	2-II
18	طريقة العمل	3-II
20	النتائج المتحصل عليها	4-II
32	مناقشة وتفسير النتائج	5-II
37	الخلاصة العامة	

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1-I	مخطط عمليات الأكسدة و الإرجاع في وسط حامضي (خلية تآكل الحديد)	5
2-I	تمثيل تخطيطي لامتزاز الجزيئات العضوية المثبطة على سطح معدني (توماس 1980)	8
3-I	منحنى يمثل سرعة تآكل الحديد بدلالة مشتقات البنزونيتريل	9
4-I	منحنى الإستقطاب الأنودي و الكاثودي و المنحنى الإجمالي	12
5-I	منحنيات تافيل	15
6-I	منحنى يمثل الإثارة الجيبية لكمون المسرى	16
1-II	يوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي أمونيوم	17
2-II	التركيب التجريبي للإستقطاب و الممانعة	19
3-II	منحنى يوضح تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط	21
4-II	منحنيي التغير في السرعة و الكتلة بدلالة الزمن	21
5-II	منحنى يوضح تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط	22
6-II	منحنى يوضح تغير مردود التثبيط بدلالة التركيز	23
7-II	منحنى يوضح تأثير درجة الحرارة على سرعة تثبيط الفولاذ XC70	24
8-II	منحنى يوضح تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة في غياب المثبط	24
9-II	منحنى يوضح تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة في وجود المثبط	25
10-II	منحنيات إيزوتارم الادمصاص بطريقة ضياع الكتلة	27
11-II	منحنى Nyquist للفولاذ الكاربوني XC70 في الوسط الحامضي	28
12-II	منحنى إيزوتارم الادمصاص بطريقة الممانعة	30
13-II	منحنى يوضح منحنيات الاستقطاب للفولاذ XC70 في الوسط الحامضي لمختلف تراكيز المثبط	31

قائمة الاختصارات

مقاومة الاستقطاب	R_p
مطافية الممانعة الالكتروكيميائية	EIS
الكثافة	D
طاقة التنشيط	E_a
الأنتالي	ΔH
الأنتروبي	ΔS
مساحة السطح من المعدن التي تم عليها الإدمصاص	Θ
مقاومة انتقال الشحنات	R_{ct}
مقاومة المحلول	R_s
فعالية التثييط	EI
كمون الحماية	E_{prot}
تيار الحماية	i_{prot}
التغير الحاصل في الكمون	ΔE
التغير الحاصل في شدة التيار	ΔI
كمون التآكل	e_{corr}
الكمون العكوس للمسرى	e_{rev}
تركيز المثبط	C_{inh}
ثابت بلانك	h
الممانعة	Z
المركبة التخيلية للممانعة	Z_{im}
المركبة الحقيقية للممانعة	Z_{Re}
معامل إنتقال الشحنات الأنودي	α
معامل إنتقال الشحنات الكاثودي	β
ثابت الغازات المثالية	R
كثافة التيار	i
كثافة تيار الإنتقال	i₀
إستقطاب المسرى(الفولط)	η

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
1-II	يوضح تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط (لتحديد زمن الاستقرار)	20
2-II	يوضح تغيرات سرعة التآكل في وجود المثبط	22
3-II	يوضح سرعة التآكل في غياب ووجود المثبط باستخدام درجة الحرارة	23
4-II	يوضح النتائج المستخدمة لدراسة نماذج الادمصاص بطريقة فقدان الوزن	26
5-II	يوضح معامل الارتباط لامتناز المثبط لتآكل الفولاذ في الوسط الحامضي (طريقة فقدان الوزن)	26
6-II	يوضح R_t لمختلف تراكيز المثبط مستنتجة من منحنيات مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية وفعالية التثبيط	28
7-II	يوضح النتائج المستخدمة لدراسة نماذج الادمصاص بطريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية	29
8-II	يوضح معامل الارتباط لامتناز المثبط لتآكل الفولاذ في الوسط الحامضي (مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية)	29
9-II	يوضح المقادير الالكتروكيميائية وفعالية التثبيط لمختلف تراكيز المثبط مستنتجة من منحنيات الاستقطاب	31
10-II	جدول يوضح المقادير الالكتروكيميائية وفعالية التثبيط لمختلف تراكيز KI في وجود المثبط (مستنتجة من منحنيات الاستقطاب)	32

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

التآكل يتسبب في خسائر سنوية تقدر بملايين الدولارات، حيث يعتبر ظاهرة خطيرة كانت ولا تزال السبب الرئيسي في إتلاف الكثير من الآلات و المنشآت الصناعية وهو لا يقتصر على الفولاذ فقط بل يتوسع ليشمل كثيرا من المعادن وكذا البوليميرات والسيراميك.

مقاومة التآكل تتطلب جهودا كبيرة سواء أكان ذلك بتعويض الآلات والمنشآت التالفة أو في الإنفاق على الحماية حيث استعملت طرق عديدة منها أنواع الطلاء والوقاية المهبطية والمصعدية واستعمال المثبطات التي هي عبارة عن مركبات كيميائية تضاف بكميات قليلة إلى الوسط السائل الأكال الملامس للمنشأة المعدنية فتؤدي إلى توقيف التآكل أو الحد من سرعته. يتم اختيار المثبط اعتمادا على نوع الحمض، تركيزه، درجة الحرارة، سرعة الجريان، ذوبان المواد العضوية أو غير العضوية الموجودة بكميات مناسبة وكذلك على نوع المعدن.[1]

لا تزال الأبحاث مستمرة في البحث عن مركبات عضوية و مستخلصات نباتية للتثبيط والحد من ظاهرة التآكل بشتى أنواعه، في هذا الصياغ قمنا بطرح الإشكالية التالية: ما مدى القدرة التثبيطية والفعل التآزري للملح الآزوتي يوديد فيروسنيل ميشيل ثلاثي أمونيوم ؟. وفي إطار الإجابة على الإشكالية السابقة قمنا بدراسة القدرة التثبيطية والفعل التآزري للملح الآزوتي المشار إليه سابقا للفولاذ من النوع XC70 في وسط أكال متمثل في محلول HCl بتركيز 1M وذلك باستعمال طريقة كلاسيكية المتمثلة في الضياع في الكتلة وطريقتان حديتتان المتمثلتان في طريقة الاستقطاب ومطيافية الممانعة الالكتروكيميائية. يشتمل عملنا على مقدمة عامة وثلاث فصول أساسية وهي:

-الفصل الأول: عموميات حول التآكل والمثبطات.

-الفصل الثاني: الطرق و الوسائل المستعملة في دراسة سرعة التآكل.

-الفصل الثالث: النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

وفي الأخير نختتم عملنا هذا بخلاصة عامة تحتوي أهم النتائج المتحصل عليها.

الفصل الأول
الجزء النظري

I- التآكل و المثبطات

في هذا الجزء نحاول سرد مجموعة من المفاهيم الأساسية والتعريف بالمصطلحات ذات الصيلة و التأصيل الرياضي للموضوع قيد الدراسة.

I-1- التآكل :I-1-1- تعريف التآكل :

التآكل هو التلف الذي يحصل المعدن بسبب تفاعل كيميائي بينه و بين الوسط المحيط به و للتآكل أشكال و مستويات مختلفة تتراوح بين التغير البسيط على سطح المعدن إلى الفقدان الكلي للخواص الميكانيكية للمعدن . [2]

I-1-2- أنواع التآكل :I-1-2-1- التآكل العام (التآكل المنتظم) :

هذا النوع من التآكل هو الأكثر شيوعا حيث يتم على سطح المعدن و بشكل منتظم على كل نقطة من نقاطه.

I-1-2-2- التآكل بالتنقيير :

يتمثل هذا النوع من التآكل في أحداث حفر على سطح المعدن يصل قطرها عشرات الميكرومترات تسببها بعض الأيونات خاصة الكلور، يحدث هذا النوع من التفاعل على سطوح المعادن التي تغطي بطبقة من الأكاسيد (طبقة خمولية) مثل الألمنيوم و الحديد حيث يبدأ النقر (الحفر) بإزالة موضعية للطبقة الخمولية و يستغرق هذا مدة طويلة (شهورا أو أعواما) لكن بمجرد ظهور سطح المعدن ينتشر التآكل عندها بسرعة محدثا حفرا عميقة (عدة أعوام) . [1، 3]

I-1-2-3-التآكل بالفجوات :

هو تآكل موضعي يحدث عند وجود فجوات بالمعدن أو بينه وبين لواصلته مثل البرشمة وأطواق منع التسرب بين الأنابيب وغيرها من المواد المعدنية وغير المعدنية في وجود وسط أكال وركود جزئي داخل الفجوة. [4]

I-1-2-4-التآكل بالحث :

هو عملية تعجيل انهيار المعدن بفعل الحركة النسبية بين المائع الأكال و سطح المعدن، يتطلب الأمر أن تكون سرعة الحركة غالباً قوية بحيث تنحت المعدن على شكل أيونات ذائبة يتم كشطها ميكانيكياً بفعل التدفق. [4]

I-1-2-5-التآكل الغلفاني :

يحدث هذا النوع من التآكل عندما يكون هناك معدنان مختلفان على تماس في محلول مائي أو في وسط رطب حيث يؤكسد المعدن الأقل نبلا بينما يحدث إرجاع لغاز الأكسجين المنحل أو للبروتونات على سطح المعدن النبيل . [1، 3]

I-1-2-6-التآكل الشقي :

يتمثل هذا النوع في تعرض شق (جزء) من سطح المعدن للتآكل دون الجزء الآخر بسبب اختلاف توزع العامل المؤكسد على سطح المعدن. [1، 3]

I-1-2-7-التآكل عند درجات الحرارة العالية :

هو عبارة عن تفاعل كيميائي مباشر بين المعدن والوسط المحيط الذي تمثله الغازات المختلفة مثل الأكسجين وثاني أكسيد الكربون وغيرها من الغازات عند درجات الحرارة العالية. [4]

I-1-3-طرق الحماية من التآكل:1/- اختيار التصميم المناسب كالاتي:

● البساطة في التصميم.

- تجنب الرطوبة.

2- تعديل نوعية المعدن كالاتي:

- إزالة العناصر المضادة المسببة للتآكل.
- إضافة العناصر المحسنة لمقاومة التآكل.
- إتمام أعمال المعالجة لإزالة الإجهاد التي تنتج عن أعمال اللحام.

3- تعديل و تغيير وسط التآكل كالاتي:

- إزالة الأملاح عن طريق أعمال التآين.
- إزالة الأحماض بإضافة الجير و المواد القلوية.
- تقليل نسبة تواجد الأكسجين بإضافة موانع التآكل.

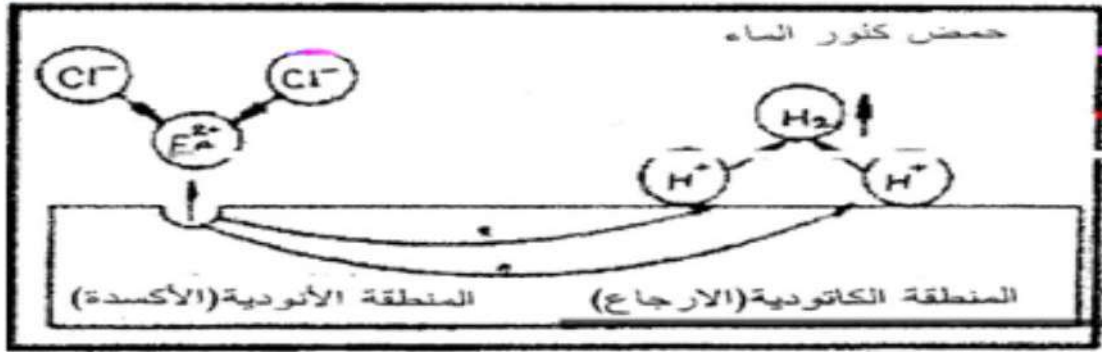
4- التغطية:

هي وسيلة الغرض منها تكوين غشاء متصل من مادة عازلة للكهرباء على سطح المعدن المراد حمايته عن الوسط الالكتروليتي الملامس له و المحيط به و كذلك اعتراض الدائرة (الأنودية-الكاثودية) عن طريق غشاء ذو مقاومة كهربية عالية و بالتالي يضمحل بل و يكاد يتلاشى تيار التآكل.[5]

I-1-4- تآكل الحديد في وسط حامضي (HCl):

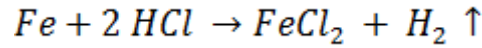
1/ تتأكسد ذرات المعدن لتشكل أيونات موجبة.

2/ تتناقص المركبات الكيميائية الأخرى مثل O_2 ، H_2O وأيونات أخرى.



الشكل رقم I.1: مخطط عمليات الأكسدة والإرجاع في وسط حامضي (خلية تآكل الحديد).

التفاعل السابق يمكن التعبير عنه بالمعادلة:



من الشكل نلاحظ تحرر أيونات الحديد إلى الإلكتروليت (HCl) بوجود اثنان من الإلكترونات. [6]

I-1-5- العوامل المؤثرة على سرعة التآكل:

- Ph الوسط.
- درجة الحرارة.
- الضغط.
- سرعة الإنسياب.
- الأملاح الذائبة في الوسط.
- المعدن (عدم تجانس المعدن أو المزج بين معدنيين مختلفين). [7]

I-2-المشبطات :I-2-1-تعريف مشبطات التآكل :

وفقا للرابطة الوطنية لهندسة التآكل (NACE)، مشبطات التآكل هي مواد عند إضافتها بتركيز منخفضة في أوساط أكالة تقلل من تفاعل أكسدة المعدن في بيئتها. [8]

يجب أن تكون المشبطات ذات فعالية عالية ليتسنى استخدامها بكميات ضئيلة و يجب أيضا أن تكون حاملة تجاه الوسط حتى لا تؤدي إلى تغير ملحوظ في خصائصه الفيزيائية و الكيميائية . [9]

I-2-2-تصنيف المشبطات

عدد المشبطات كبير جدا إلا أنه يمكن تصنيفها إلى أقسام وفق عدة اعتبارات:

-2-2-1-تصنيف المشبطات حسب مجال الإستعمال :● مشبطات الوسط الحامضي:

تضاف إلى الوسط الحامضي لوقاية الفولاذ، في مجال البترول تضاف هذه المشبطات إلى الموائع التي تضخ في البئر أثناء عملية التنقيب و غالبا ما تكون مركبات عضوية تحمل الآزوت أو الكبريت ضمن مجموعة وظيفية قطبية.

● مشبطات الوسط المعتدل:

و هي مشبطات تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء و بعض الشوارد المنحلة فيه.

● مشبطات غازية:

و هي عبارة عن مركبات عضوية ذات ضغط بخار مرتفع تستعمل لوقاية الكثير من الآلات أثناء عمليتي الشحن و

التخزين. [1]

I-2-2-2-التصنيف حسب نوع التفاعل الجزئي للمشط :●المشط الأنودي:

عند إضافته للوسط الأكال يخفض من سرعة التفاعل الأنودي و ذلك بتخفيضه لكثافة التيار الأنودي مما يؤدي إلى إزاحة كمون التآكل نحوى القيم الأكبر . [1، 10]

●المشط الكاثودي:

عند إضافته للوسط الأكال يخفض سرعة التفاعل الكاثودي بتخفيض كثافة تياره مما يتسبب في إزاحة كمون التآكل نحوى القيم الأقل. [1، 11]

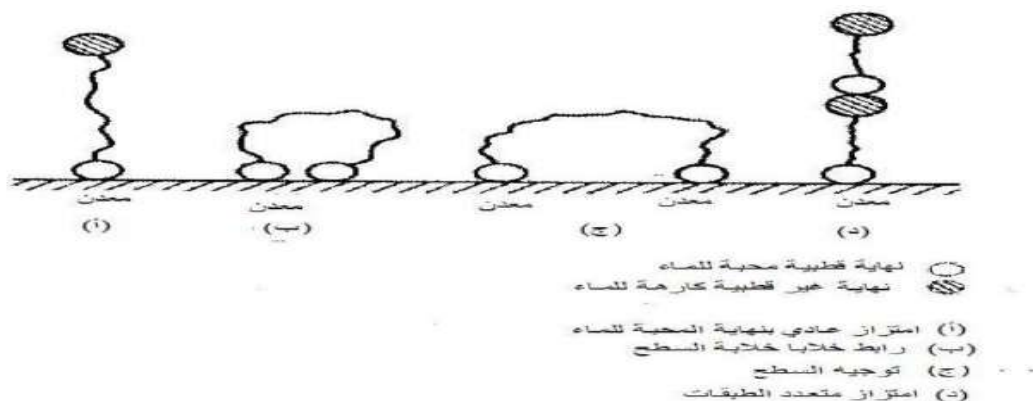
●المشط المختلط:

هذا النوع يشبط كلا من تفاعلي الأكسدة و الإرجاع في آن واحد حيث يتم تخفيض كثافة التيار الأنودي و الكاثودي مع تغيير طفيف في قيمة كمون التآكل. [1، 12]

I-3-آليات العمل البيئي :

هذه طريقة أخرى لتصنيف المثبطات بنمط التعلق على السطح المعدني، مثبطات الامتزاز(مثبطات الطور البيئي) تمت ملاحظتها في الوسط الحمضي من خلال تشكيل أفلام أحادية أو ثنائية الأبعاد للجزيئات عن طريق الادمصاص على سطح المعدن، تؤدي الجزيئات التي تثبط الطور البيئي إلى تشكيل شبكات متجانسة وكثيفة على السطح بتشكيل نوعان من الروابط (الإلكتروستاتيكية أو الكيميائية).

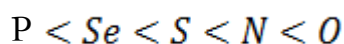
التحليل الكيميائي يظهر أسلوب تنظيم الجزيئات المثبطة على السطح كما يوضحه الشكل:



الشكل رقم 2.I: تمثيل تخطيطي لامتناز الجزيئات العضوية المثبطة على سطح معدني (توماس 1980).

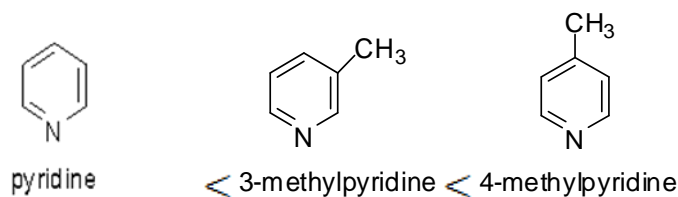
4-I- تأثير كثافة الإلكترونات على فعالية التثبيت :

- التثبيت في وسط حامضي يعني عموما ادمصاص الكيميائي للمبسط حيث تميل الذرات الأكثر فعالية إلى تكوين روابط مع المعدن عن طريق إعطاء الإلكترونات.
- تتناسب فعالية المثبطات لسلسلة من الجزيئات العضوية التي تختلف فقط في ذراتها الوظيفية طرديا مع الكهروسالبية لهذه الذرات الوظيفية حيث تزداد الفعالية حسب الترتيب التالي:



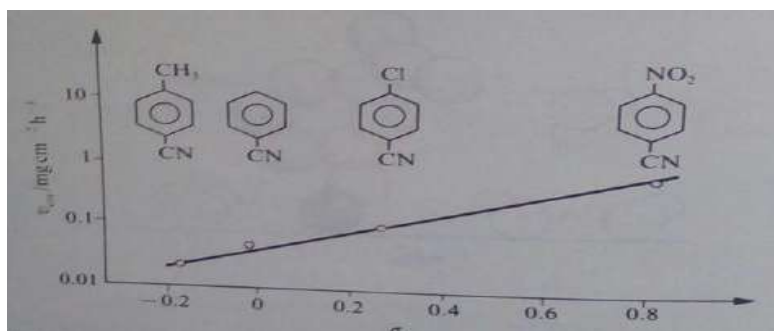
- كما يمكن للهيكال الجزيئي للجزء الغير القطبي أن يؤثر أيضا على قدرة الذرات الوظيفية على التبرع بالإلكترونات.
- تثبت مثلا على الموقع 3 أو 4 من جزيئة البريديين مجموعات المثيل التي تؤدي إلى زيادة كثافة الإلكترونات على الآزوت وبالتالي تسهيل وجود علاقة مع المعدن حيث تقوم مجموعة المثيل بصد الإلكترونات.

● مردود الشبيط لمشتقات البريديين يزداد وفقا للترتيب التالي:



من ناحية أخرى استبدال الجزيئات الموجودة فوق مجموعة المثيل بواسطة مستبدل إلكترو فيلي يؤدي إلى نقصان المردود.

● المنحنى يوضح سرعة تآكل الحديد في وسط $H_2SO_4(0.5M)$ في وجود $0.01M$ من مشتقات البنزونيتريل.



الشكل رقم 3.1: منحنى يمثل سرعة تآكل الحديد بدلالة مشتقات البنزونيتريل

- المعامل "Constant de Hammet" δ يمثل على محور الفواصل والذي يعبر على تغير سرعة تآكل الحديد في

$H_2SO_4(1M)$ بدلالة المعاملات التي يصف كثافة الإلكترونات لمثبط مشتق البنزونيتريل.

- قيمة موجبة مرتفعة ل δ تدل على كثافة منخفضة للإلكترونات و التي تتغير بدلالة المجموعات المستبدلة.

- تشير النتائج إلى وجود علاقة شبه لوغاريتمية بين سرعة التآكل والمعامل δ .

- في كثير من الأحيان العوامل والتأثيرات الأكثر خصوصية تؤثر على إدمصاص الجزيئات العضوية ومنه لا يوجد ارتباط

عادي بين كثافة الإلكترونات على الذرات الوظيفية وفعالية الشبيط.

ونفس الشيء عندما يكون سمك الفيلم مكون من طبقة أحادية ذرية. [13]

I-5- إيزوتارم الإدمصاصI-5-1- إيزوتارم لانجمير :

هذا النموذج يفترض وجود عدد ثابت من المواقع قادرة على إدمصاص جزيئة واحدة فقط، طاقة الإدمصاص ثابتة وسرعة الإدمصاص تمثل جزء المواقع المحتلة والتي تتناسب مع تركيز المثبط C_{inh} .

$$0 < \theta < 1$$

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta) C_{inh}$$

$$V_{ads} = K_{des} \theta$$

عند التوازن تتساوى سرعتين:

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta$$

جزء المواقع المشغولة (θ) أيضا تسمى مردود تغطية السطح يعطى بالعلاقة التالية:

$$\theta = bC_{inh}/1+C_{inh}$$

ومنه نحصل على معادلة إيزوتارم لانجمير التالية:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = bC_{inh}$$

I-5-2- إيزوتارم تمكين :

في هذا النموذج طاقة الإدمصاص الحرة للممتز تتناسب خطيا مع مردود التغطية θ ، كما أنه توجد قوى تجاذب أو

تنافر بين الجزيئات الممتزة على السطح معادلته من الشكل :

$$bC_{inh} = \frac{e^{(a\theta)-1}}{1 - e^{-a(1-\theta)}}$$

3-5-I-إيزوتارم فرامكا:

هذا النموذج يمثل بعد إعادة ترتيب العبارة التالية:

$$\ln\left[\frac{\theta}{C}(\theta - 1)\right] = \ln K + 2a\theta$$

$a < 0$: يوجد تنافر بين الأنواع على السطح، $a > 0$: يوجد تجاذب بين الأنواع على السطح. [14]

6-I- الطرق والوسائل المستعملة في دراسة سرعة التآكل:

1-6-I طريقة ضياع الكتلة (تعيين الوزن المفقود):

رغم طول المدة التي تستغرقها طريقة ضياع الكتلة لإيجاد معدل التآكل لمعدن في وسط ما فإنها من الطرق الفعالة وذلك بسبب سهولتها وإعطائها نتائج واقعية، يمكن الاعتماد عليها وعدم الاحتياج إلى أجهزة معقدة يكون من الصعب تشغيلها وصيانتها. بهذه الطريقة يمكن تعيين كمية الوزن المفقود أو المكتسب وذلك تبعاً لمكونات الوسط المائع ودرجة حرارته فمثلاً في المياه التي يوجد بها أملاح ذائبة كثيراً ما تترسب هذه الأملاح بازدياد درجة الحرارة على السطوح الداخلية للخزانات وخطوط الأنابيب وبذلك يتم تعيين الوزن المكتسب، يكون المعدن أقل عرضة للتآكل العام في حين تزداد فرصة نشوء الأنواع الأخرى من التآكل مثل التآكل بالإجهاد والتنقر. أما في الأوساط الحامضية فيحدث التآكل في جزء من المعدن فقط مع ذوبانه ويتم حساب الوزن المفقود.

تعيين سرعة التآكل :

يتم حساب سرعة التآكل بحساب مقدار الوزن المفقود خلال فترة زمنية محددة وتطبيق قانون فرادي كما يأتي: [15]

$$v = \frac{365 \times W}{tFA \times 0,00254}$$

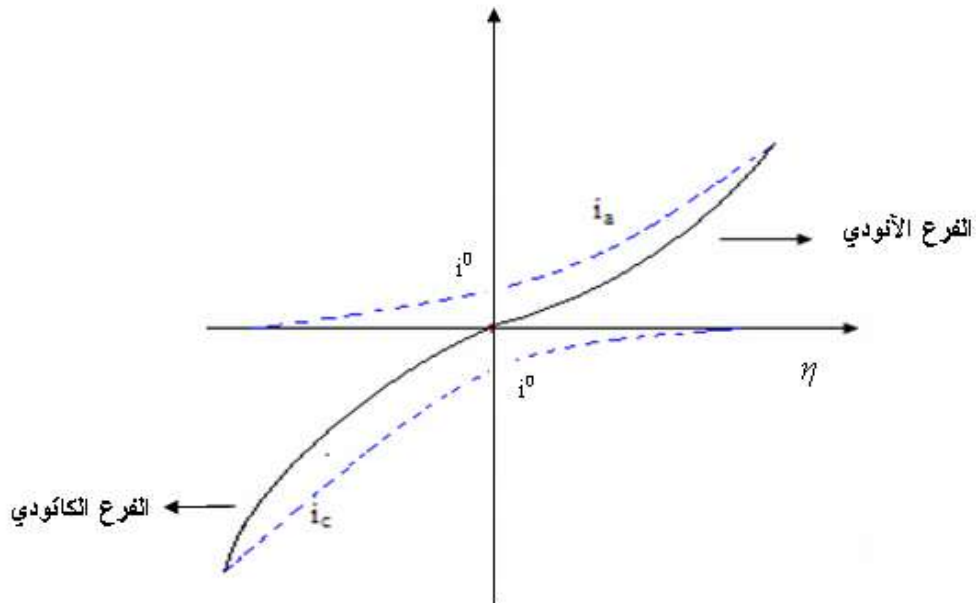
2-6-I منحنيات الاستقطاب: $i = f(\eta)$

و هي منحنيات تجسد علاقة بوتلر-فولمر لمسرى حيث تمثل تغيرات كثافة التيار المار في المسرى بدلالة الإستقطاب الذي تعرض له.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \right]$$

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

$$i_a = i_0 \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right], \quad i_c = -i_0 \exp\left[\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right]$$



الشكل-4-I: منحنى الإستقطاب الأنودي و الكاثودي و المنحنى الإجمالي.

حيث عند المبدأ $i = 0$ أي أن $i_a = -i_c = i_0$ فعند التوازن لا يمر تيار في المسرى و هذا الأخير لا يعاني أي استقطاب.

مستقيمات **Droites de Tafel** :

تافيل

من علاقة بوتلر-فولمر السابقة يمكن إجراء التقريبات التالية:

حالة استقطاب ضعيف: $\eta < 0.01V$

$$X \rightarrow 0, \exp(X) = X + 1$$

بتطبيقه على علاقة بوتلر-فولمر نحصل على العلاقة التالية:

$$i = \left[\frac{i_0 n F}{RT} \right] \eta$$

من هذه العلاقة نلاحظ أن كثافة التيار تتغير خطياً مع الإستقطاب في المجال الضيق المحيط بكمون التوازن

$$e_{Rev} = e_{corr}$$

بوضع $i = \frac{I}{S}$ في العلاقة السابقة نجد:

$$R_p = \frac{RT}{nFi_0 S} = \frac{\eta}{I}$$

: تدعى مقاومة الاستقطاب و لإيجادها نقوم بإحداث استقطاب ضعيف للمسرى ثم نستخرج شدة التيار الموافقة من

المنحنى و من ثم نحسب قيمة مقاومة الاستقطاب R_p .

حالة الاستقطاب مرتفع $\eta \gg 0$

من أجل قيم مرتفعة للاستقطاب سواء كانت موجبة أو سالبة فإن أحد حدي علاقة فولمر يهمل إزاء الحد الآخر.

التيار الأنودي هو المهيمن، بإلغاء الشق الكاثودي تأخذ علاقة فولمر الشكل: $i_a \gg i_c$ في هذه الحالة لدينا:

$$i = i_0 \exp \left[\frac{nF\alpha\eta}{RT} \right] \quad \Longrightarrow \quad \frac{i}{i_0} = \exp \left[\frac{nF\alpha\eta}{RT} \right]$$

بأخذ اللوغاريتم النيبيري للطرفين ثم التحويل إلى اللوغاريتم العشري نحصل على العلاقة الخطية التالية:

$$\eta = A + B \log(i) \quad (\text{معادلة مستقيم تافيل الأنودي})$$

حيث A و B ثابتين:

$$A = \left[\frac{-2.3RT}{\alpha nF} \right] \log(i_0) \quad ; \quad B = \left[\frac{-2.3RT}{\alpha nF} \right]$$

حالة الاستقطاب المنخفض $\eta \ll 0$:

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

$$i = i_0 \exp \left[\frac{-\beta nF\eta}{RT} \right]$$

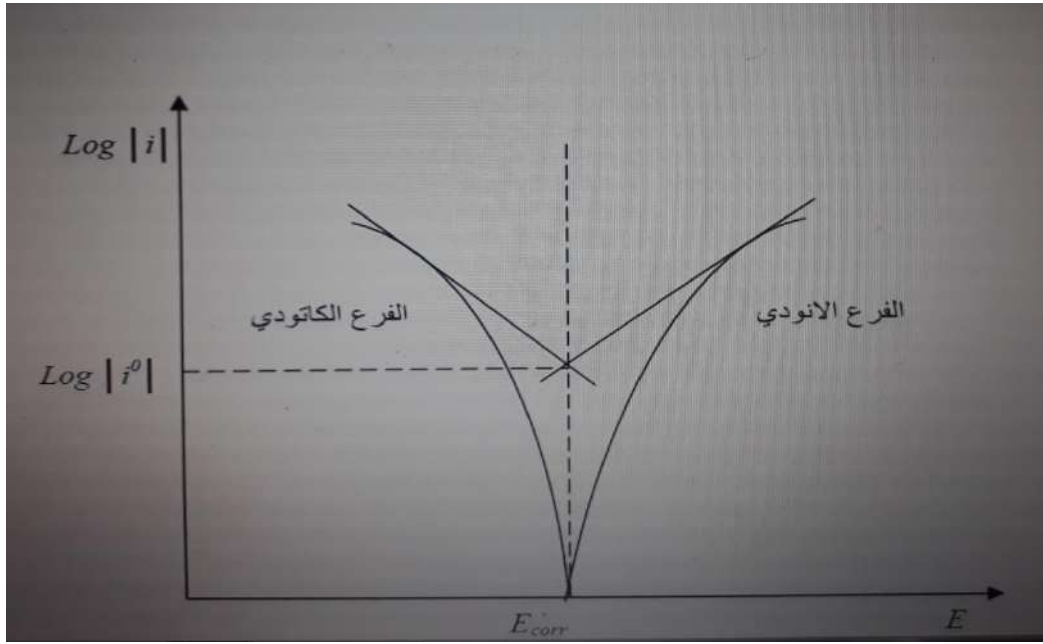
مثل ما فعلنا مع التيار الأنودي نحصل على العلاقة التالية:

$$\eta = A' + B' \log(i) \quad (\text{معادلة مستقيم تافيل الكاثودي})$$

$$B' = \left[\frac{-2.3RT}{\beta nF} \right] ; \quad A' = \left[\frac{2.3RT}{\beta nF} \right] \log(i_0) \quad \text{حيث:}$$

التي تستعمل لحساب سرعة التآكل $\log(i_0)$ و الموافقة لكمون التآكل تقاطع استقامة الفرعين الأنودي و

الكاثودي (V_{corr}) . [16، 1]



الشكل I-5: منحنيات تافيل.

I-6-3- مطيافية الممانعة الإلكتروليتية:

تعريف: مطيافية الممانعة الإلكتروليتية هي واحدة من الطرق الإلكتروليتية المتغيرة و هي الطريقة الأكثر استعمالا

لدراسة التآكل و آليات التفاعل حيث تشكل الطبقات على المساري و تقيس سرعة التفاعل المنتظم. [16]

يعطى بالعلاقة: (f) تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغير جيبى في كموته (و ذلك بالتغير في قيمة التواتر

$$|\Delta E| \sin 2\pi ft$$

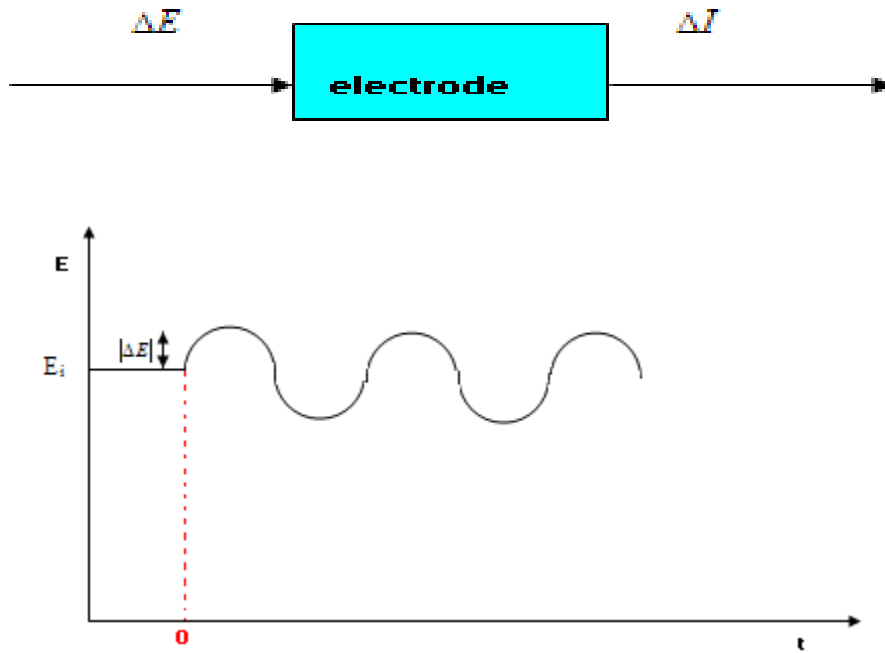
$|\Delta E|$: سعة التغير و قيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10mv.

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

الابتدائي

استجابة المسرى للتغير في الكموه تكون على شكل تغير جيبى في التيار عبارته:

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



الشكل I-6: الإثارة الجيبية لكمون المسرى.

نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة:

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

بتغيير قيم التواتر بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة للممانعة التي تكتب على شكل عدد مركب

بشقيه الحقيقي و التخيلي:

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im}$$

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب و ندعو المنحنى الناتج بمنحنى نيكويست. [17]

الفصل الثاني

الجزء العملي

مقدمة: من اجل حساب بسرعة التآكل ودراسة مدى قدرة يوديد فير وسينيل ميثيل ثلاثي أمونيوم في تثبيط التآكل استعملنا ثلاث طرق منها الكلاسيكي (طريقة فقدان الوزن) والحديث (طريقة الاستقطاب والممانعة) ولتحقيق ذلك استعملنا مجموعة من المواد، المذيبات والوسائل وطرق عمل نذكر أهمها:

II-1 المواد المستعملة:

-محلول حمض الهيدروكليك (HCl) (P= 37%, d=1.19g/cm³, M=36.46g/mole).

- يوديد فير وسينيل ميثيل ثلاثي أمونيوم C₁₄H₂₁FeIN يمكن توضيحه في الشكل رقم **II-1**.

- يوديد البوتاسيوم KI.

-الأسيتون C₃H₆O (M=58.08g/mol; d = 0.79g/cm³).

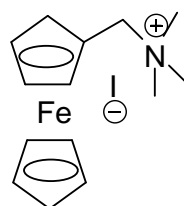
-الإيثانول C₂H₆O (96%, M=46.07g/mole; d=0.789g/ml).

II-2 الوسائل المستعملة:

- قطعة حديدية (XC70).

- ميزان (FA2004B 10⁻⁴).

- قدم قنوية (INGCO HDCD01150).



Chemical Formula: C₁₄H₂₁FeIN

Exact Mass: 386,01

Molecular Weight: 386,07

m/z: 386,01 (100,0%), 387,01 (17,7%), 384,01 (6,4%), 388,01 (1,8%)

Elemental Analysis: C, 43.55; H, 5.48; Fe, 14.46; I, 32.87; N, 3.63

شكل رقم **II-1**: يوديد فير وسينيل ميثيل ثلاثي أمونيوم. [18]

II-3- طريقة العمل:**أولا تحضير الوسط الأكال (محلول 1M HCl):**

تم تحضير الوسط الأكال من محلول HCl(1M)، كثافته 1.19Kg/l، درجة النقاوة 37%، $M = 36.46\text{g/mol}$ في 1l من الماء المقطر.

ثانيا تحضير التراكيز المختلفة للمشط:

نزن 70 ppm من المشط ثم نذيبه في 1l من محلول HCl (محلول الأم) انطلاقا من المحلول الأم نحضر التراكيز الأخرى (25, 20, 17.5, 15, 10, 7.5, 5, 2.5, 1, 0.5 ppm)

ثالثا البروتكول التجريبي:**أ/طريقة فقدان الوزن:**

✓ طريقة فقدان الوزن عند درجة حرارة الغرفة:

- قمنا بقياس درجة الحرارة، صقل القطعة الفولاذية بآلة الصقل ثم بالصقل اليدوي باستعمال أوراق زجاجية ، ترش القطعة بالأسيتون ثم تغسل بالماء المقطر ونجفف لنحصل في الأخير على سطح أملس مصقول، وضع 100ml من محلول HCl (1M) في بيشر، ربط القطعة الحديدية بخيط موصول بحامل ثم غمسها في المحلول دون ملامسة أسفل البيشر (ليحيط المحلول بكل جوانب القطعة الحديدية) مع الحفاظ على مسافة الغمس في كل التجارب، بعد مرور زمن الغمس (الغمر) نخرج القطعة الحديدية ونجففها بالورق الصحي ثم ننزها، تنظيف القطعة الحديدية بالأوراق الزجاجية من الخشن إلى الأملس على الترتيب وترش بالأسيتون ثم نغسلها بالماء المقطر ثم ننزها قبل غمسها مجددا في محلول آخر.
- كررنا نفس الخطوات السابق ذكرها مع تغيير في زمن الغمس (90-80-70-60-50-40-30-20-10 min).

✓ طريقة فقدان الوزن بتغيير درجة الحرارة:

- نثبت درجة حرارة الحوض عند قيمة معينة (25°C ، 35، 45، 55، 65)، نضع المحلول داخل الحوض حتى تتساوى درجة حرارته مع درجة حرارة الحوض ثم نزن القطعة الحديدية ونقيس أبعادها، نقوم بغمسها داخل المحلول الموجود في الحوض لمدة 50min، نزن القطعة الحديدية بعد الغمس.
- نكرر نفس الخطوات السابقة مع باقي درجات الحرارة.

ب/ الطرق الالكتروكيميائية (الاستقطاب والممانعة):

- في هذه الطريقة نقوم بتنظيف الالكترود بأوراق زجاجية ونرشه بالأسيتون ثم نغسله بالماء المقطر، نضع المحلول المحضر داخل الخلية ذات الحجم 300ml ثم نختار الطريقة الالكتروكيميائية (الاستقطاب أو الممانعة) ونقوم بضبط الشروط التجريبية المناسبة يمكن توضيح هذه الطريقة في الصورة رقم 1.II.



الصورة رقم 1.II: تمثل التركيب التجريبي للاستقطاب والممانعة.

4-II- النتائج المتحصل عليها:

من اجل الحصول على النتائج استعملنا القوانين التالية:

$$V = \frac{\Delta m}{s.t} \text{ (g/cm}^2\text{.min)} \quad \checkmark \text{ السرعة:}$$

$$S = (I \cdot L \cdot 2) + (h \cdot L \cdot 2) + (I \cdot h \cdot 2) \quad \checkmark \text{ المساحة:}$$

$$R\% = \frac{1 - V_{corr}(blanc)}{V_{corr}(inh)} * 100 \quad \checkmark \text{ حساب المردود:}$$

II-4-1- دراسة الفعالية الشيطانية لملاح آزوتي بطريقة فقدان الوزن:

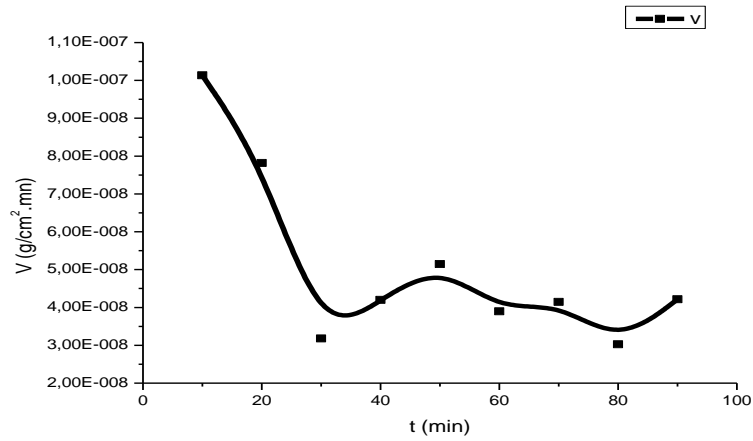
II-4-1-1- دراسة تأثير التركيز على سرعة تآكل الفولاذ XC70 في الوسط الحمضي HCl (1M) عند

درجة الحرارة العادية 25°C:

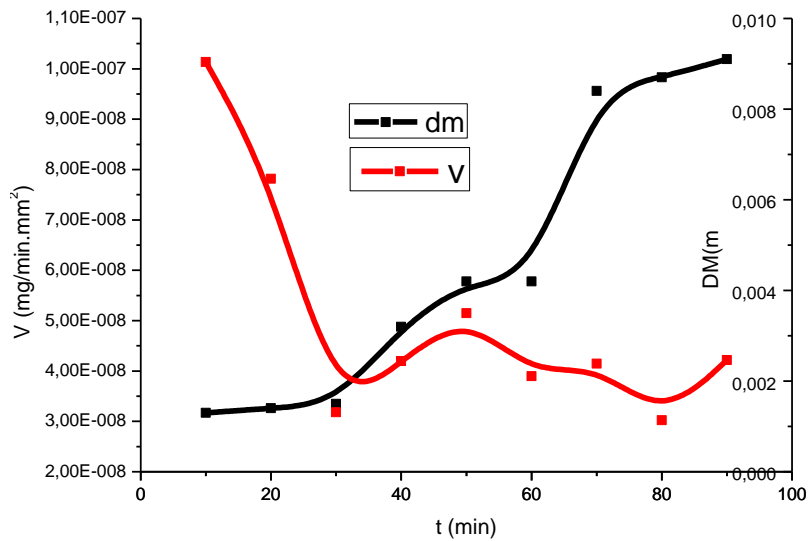
يمكن تلخيص النتائج في الجداول والأشكال التالية:

الجدول رقم II-1: تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المشيط (لتحديد زمن الاستقرار).

t(min)	Dm	S (mm ²)	v (g/Cm ² .min)
10	0,0013	1677,3472	1,01351E-7
20	0,0014	1663,0502	7,81696E-8
30	0,0015	1676,75	3,18076E-8
40	0,0032	1667,0168	4,19912E-8
50	0,0042	1655,0322	5,1461E-8
60	0,0042	1668,1984	3,89642E-8
70	0,0084	1654,3576	4,1449E-8
80	0,0087	1653,5798	3,02374E-8



المنحنى II. 1: يوضح تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط.



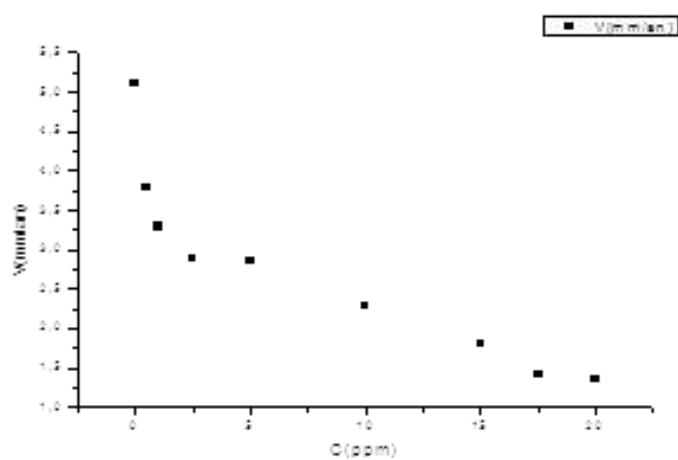
المنحنى II - 2: يوضح منحنىي السرعة و Δm بدلالة الزمن t

من خلال المنحنى نلاحظ أن سرعة التآكل تنخفض بمرور الزمن إلى غاية 30 دقيقة ثم تزداد ازدياد طفيف لتثبت تقريبا عند حوالي 50min.

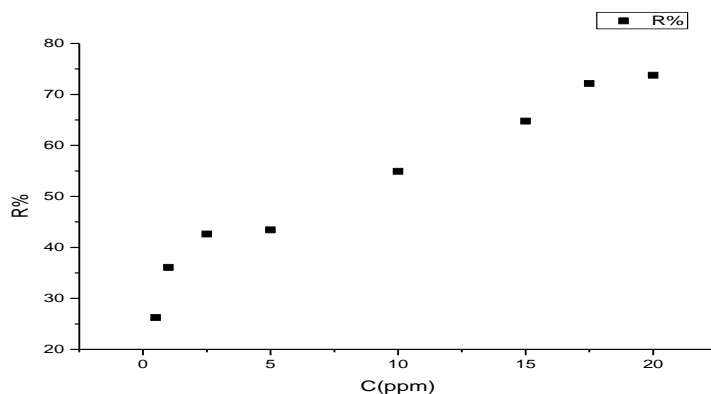
بعد تحضير تراكيز مختلفة من المثبط، قمنا بنفس الخطوات العملية المذكورة سابقا مع الحفاظ على زمن الغمس المحدد بحوالي (50min) فتحصلنا على النتائج التالية:

الجدول رقم II - 2: يوضح تغيرات سرعة التآكل في وجود المثبط:

θ	R%	$V(g/cm^2 \cdot min)/10^{-6}$	$S(cm^2)$	$\Delta m(g)$	C(ppm)
/	/	7.6644	15.9177	0.0061	0
0.2623	26.23	5.6719	15.8677	0.0045	0.5
0.3607	36.07	4.9246	15.8388	0.0039	1
0.4262	42.62	4.3394	16.1312	0.0035	2.5
0.4344	43.44	4.2774	16.1312	0.0034	5
0.5492	54.92	3.4178	16.0923	0.0027	10
0.6475	64.75	2.6861	16.0081	0.0021	15
0.7213	72.13	2.115	16.0754	0.0017	17.5
0.7377	73.77	2.0099	15.9208	0.0016	20



المنحنى II-3: يوضح تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط.



المنحنى II -4: يوضح تغير مردود التثييط بدلالة التركيز.

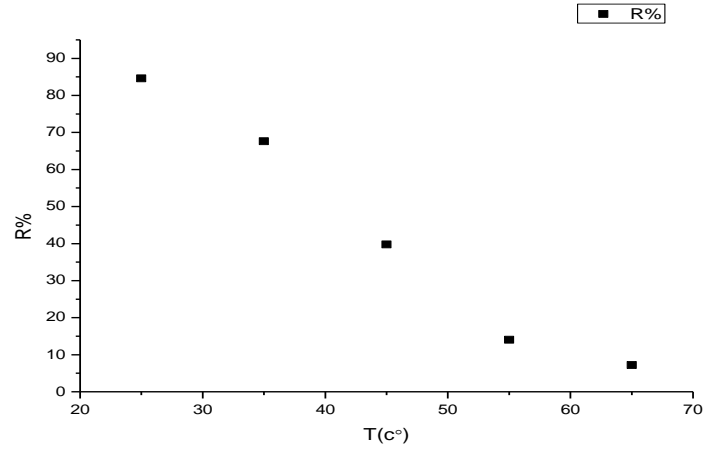
II-1-4-2- دراسة تأثير درجة الحرارة على تآكل الفولاذ XC70 في الوسط الحمضي HCl (1M):

من خلال دراسة تأثير تركيز المثبط على سرعة تآكل الفولاذ، استخرجنا التركيز الاقتصادي (تركيز صغير يعطي مردود

جيد) حيث تم اختياره لدراسة تأثير درجة الحرارة على تثبيط تآكل الفولاذ

الجدول رقم II-3: يوضح سرعة التآكل في غياب ووجود المثبط باستخدام درجة الحرارة

/	T(°C)	Δm(g)	V (g/Cm ² .min)	R%
HCl	25	0.0061	2.50E-04	/
	35	0.0094	3.01E-04	/
	45	0.021	6.77E-04	/
	55	0.0471	1.53E-03	/
	65	0.0737	2.43E-03	/
Inh(17.5ppm)	25	0.0017	2.12E-04	84.6
	35	0.0096	3.13E-04	67.597233
	45	0.0162	5.32E-04	39.764585
	55	0.0452	1.51E-03	14.0468174
	65	0.0876	2.94E-03	7.2023138

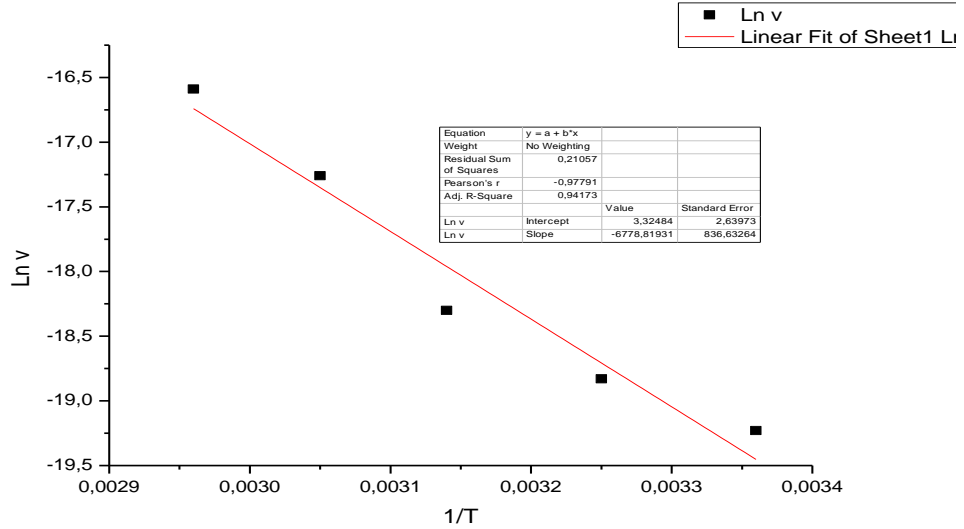


المنحنى II-5: يوضح تأثير درجة الحرارة على سرعة تشييط الفولاذ XC70.

II-4-1-2-1- طاقة تنشيط حمض الهيدروكلوريك:

لحساب طاقة التنشيط استعملنا العلاقة التالية:

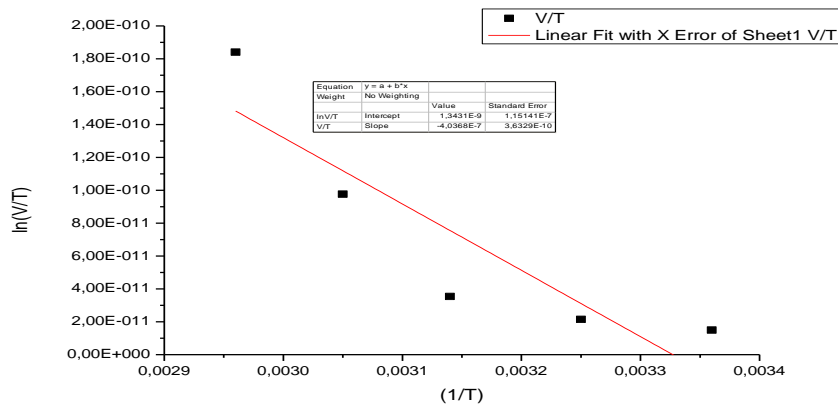
$$\ln V = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$



المنحنى II-6: يوضح تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة في غياب المثبط.

II-4-1-2-2-1- طاقة التنشيط في غياب المثبط:

$$E_a = 56.331 \text{ KJ/mol}$$



المنحنى II-7: يوضح تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة في وجود المثبط.

4-II-1-2-3- طاقة التنشيط في وجود المثبط:

$$E_a = 50.928 \text{ KJ/mol}$$

استنتاج الأنتالبي والأنثروبي:

$$\ln \left(\frac{V}{T} \right) = \ln \left(\frac{R}{Nh} \right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT}$$

الأنثروبي:

$$\Delta S = -197.449 \text{ J.k}^{-1}$$

الأنتالبي:

$$\Delta H = 3.35 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol}$$

4-II-1-2-4- إيزوتارم الإد مصاص:

لتحديد النموذج الملائم لامتناز المثبط نقوم بحساب المعامل R^2 والمعامل المقبول هو أكبر القيم ويقارب 1 .

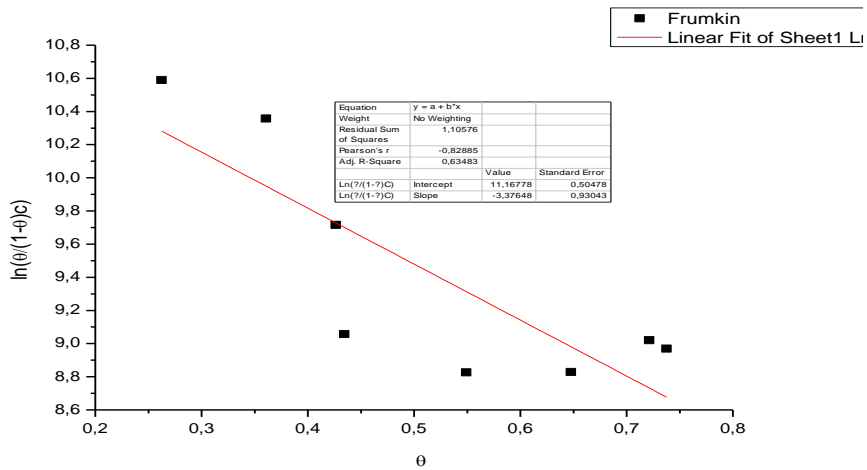
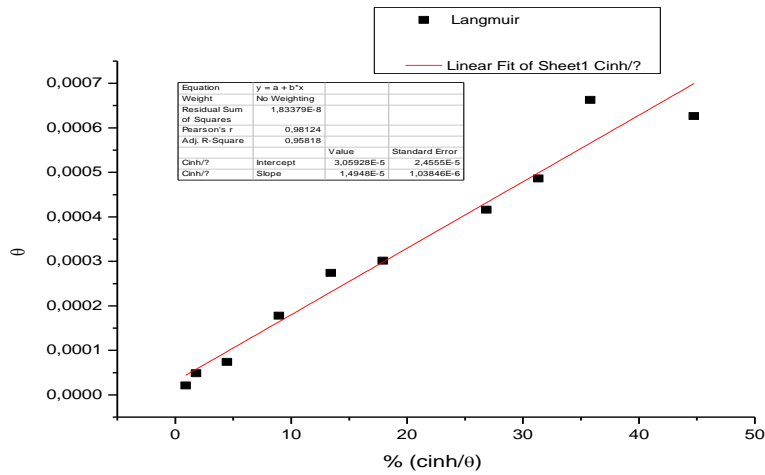
والنتائج موضحة في الجدولين رقم II-2 -II 5، والشكل رقم II-8

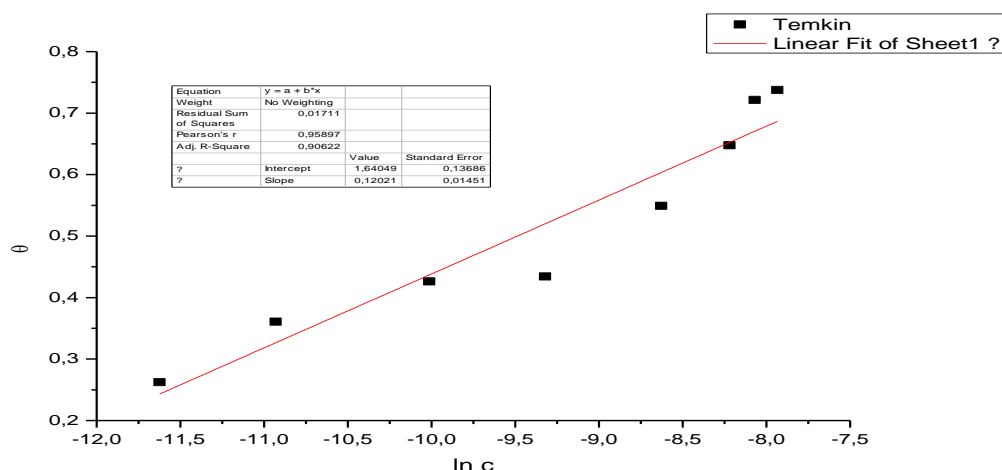
الجدول رقم II-3: يوضح النتائج المستخدمة لدراسة نماذج الادمصاص بطريقة فقدان الوزن:

C(M)	Θ	(10 ⁻⁵) Cinh / Θ	ln c	Ln(Θ/(1-Θ) C)
8.95E-06	0.2623	3.412	-11.6239	10.59
1.79E-05	0.3607	4.963	-10.9307	10.358
4.48E-05	0.4262	10.51	-10.0133	9.716
8.95E-05	0.4344	20.6	-9.3213	9.057
1.79E-04	0.5492	32.59	-8.6281	8.826
2.69E-04	0.6475	41.54	-8.2208	8.829
3.13E-04	0.7213	43.39	-8.0693	9.02
3.58E-04	0.7377	48.53	-7.9350	8.97

الجدول رقم II-4: يوضح معامل الارتباط لامتماز المنبسط لتآكل الفولاذ في الوسط الحامضي (طريقة فقدان الوزن):

إيزوتارم الامتماز	R ²
Langmuir	0.95818
Temkin	0.90622
Frumkin	0.63483





الشكل II-8: يمثل منحنيات إيزوتارم الادمصاص بطريقة ضياع الكتلة.

II-4-2-دراسة الفعالية التثييطية للملح الأزوتي باستعمال الطرق الحديثة :

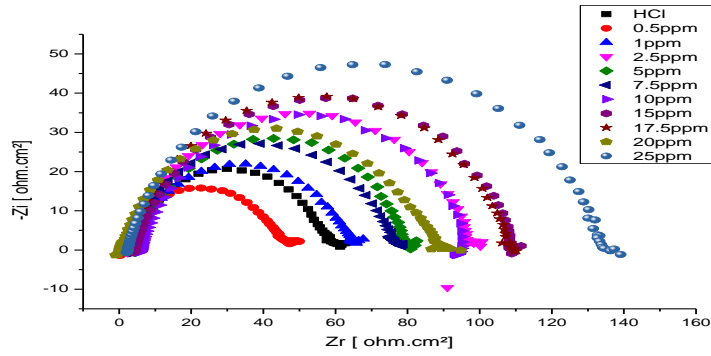
II-4-2-1-نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

النتائج موضحة في الجداول والأشكال رقم II-6، II-7، II-8 والشكل رقم II-9، II-10

الجدول رقم II-5: يوضح Rt لمختلف تراكيز المثبط مستنتجة من منحنيات مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية و فعالية التثييط:

C (ppm)	Rct (ohm.cm ²)	IE Rct%	Cdl (μF/cm ²)
0	37.83		132.9
0.5	66.24	42.8894928	114.6
1	59.87	36.813095	106.3
2.5	95.37	60.3334382	83.43
5	76.18	50.3412969	83.55
7,5	74.13	48.9680291	85.87
10	93.06	59.3488072	68.4
15	106.7	64.5454545	74.53
17,5	106.3	64.4120414	74.82
20	82.28	54.0228488	77.37
25	132.4	71.4274924	60.08

من خلال النتائج المدونة في الجدول يمكن رسم منحنيات نيكويست:



الشكل II-9: منحني Nyquist للفولاذ الكاربوني XC70 في الوسط الحامضي.

إيزوتارم الإد مصاص:

الجدول رقم II-6: يوضح النتائج المستخدمة لدراسة نماذج الادمصاص بطريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

$C_i(M)$	θR_{ct}	C_{inh}/θ	$\ln C_{inh}$	$\ln(\theta/(1-\theta)C_i)$
8.95E-06	0.4289	0.00002087	-11.624	11.338
1.79E-05	0.3681	0.0000486	-10.93	10.39
4.48E-05	0.6033	0.0000743	-10.013	10.433
8.95E-05	0.5034	0.0001778	-9.321	9.33
1.34E-04	0.4897	0.000274	-8.918	8.876
1.79E-04	0.5935	0.000302	-8.628	9.007
2.69E-04	0.6455	0.000417	-8.22	8.82
3.13E-04	0.6441	0.000486	-8.069	8.66
3.58E-04	0.5402	0.000663	-7.935	8.097
4.48E-04	0.7143	0.000627	-7.71	8.627

الجدول رقم II-7: يوضح معامل الارتباط لامتناز المشبط لتآكل الفولاذ في الوسط الحامضي

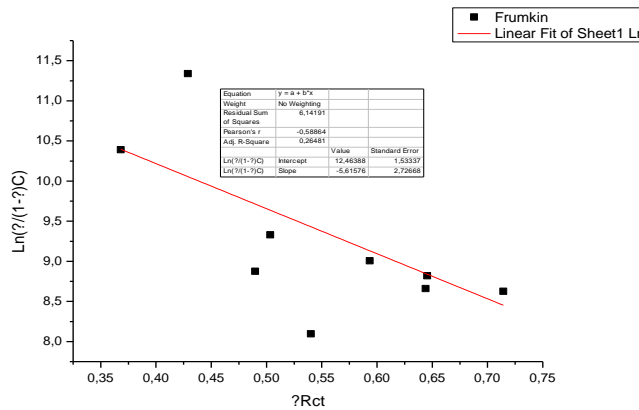
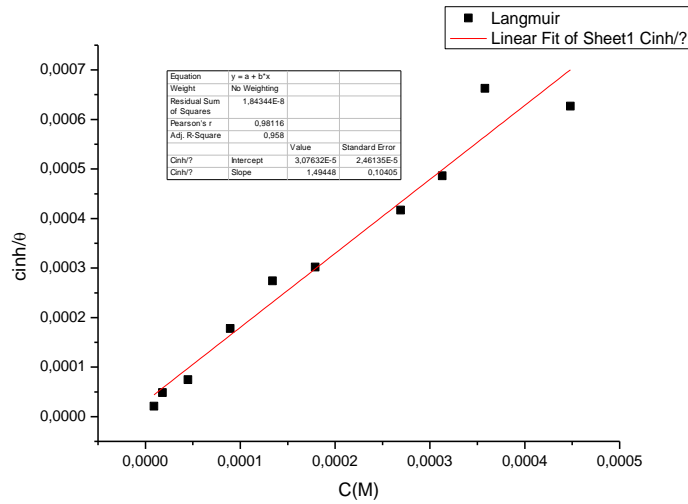
(مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية):

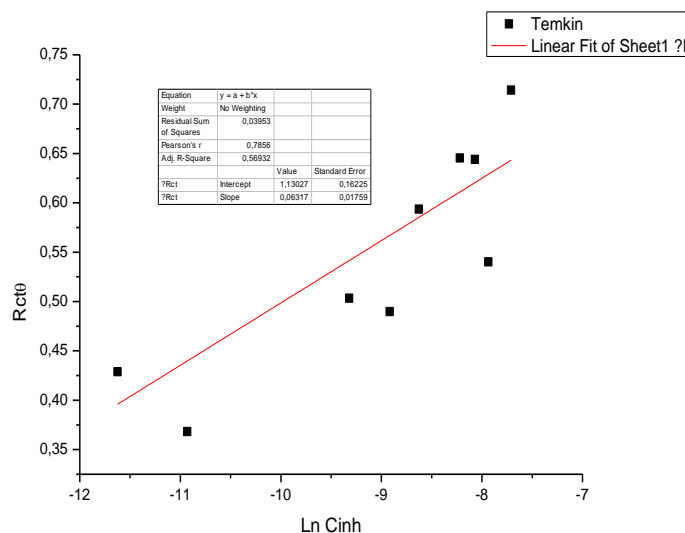
ايزتارم الإمتزاز	R ²
Langmuir	0.958
Temkin	0.56932
Frumkin	0.26481

حساب ثابت الامتزاز والطاقة الحرة للامتزاز*

$$K_{ads} = \frac{1}{intercept} = \frac{\theta}{C(1-\theta)} = 19570.31418 \text{ L/mol.}$$

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55.5 K_{ads}) = -40,87 \text{ KJ/mol.}$$





المنحنى II-10: إيزوتارم الامصاص بطريقة الممانعة.

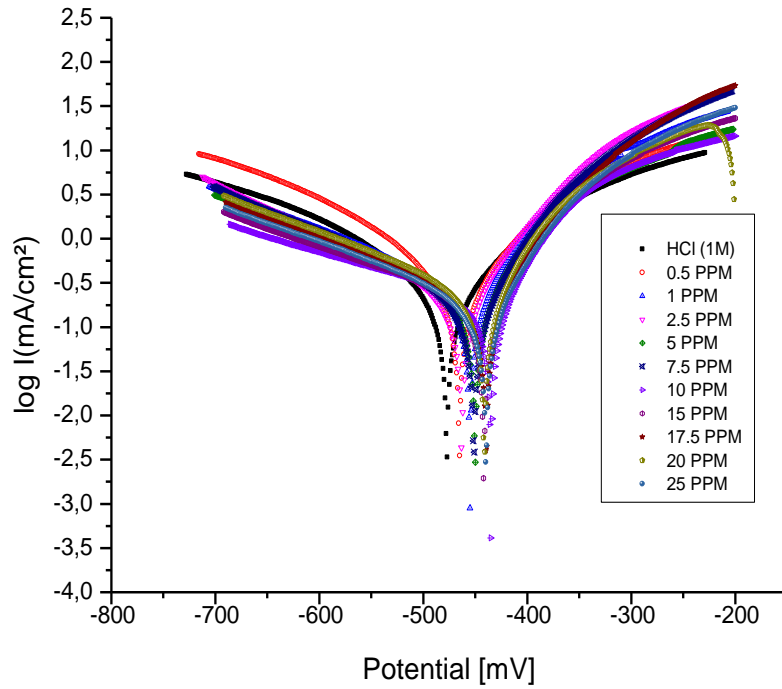
II-4-2-2- نتائج الاستقطاب:

النتائج موضحة في الجدولين رقم II-9 و II-10، والشكل رقم II-11

الجدول رقم II-8: يوضح المقادير الالكتروكيميائية وفعالية التثييط لمختلف تراكيز المشيط مستنتجة

من منحنيات الاستقطاب:

/	Rp(ohm.cm ²)	IE%(Rp)	Ecorr(mV)	icorr(mA/cm ²)	IE%(icorr)	Vcorr(mm/an)	R%
Blanc	108.39		-477.3	0.1781		2.083	
0.5ppm	87.82	18.97776548	-465.4	0.1048	41.1567	1.225	41.1906
1ppm	94.02	13.2576806	-455.1	0.114	35.99101628	1.333	36.00576092
2.5ppm	108.14	0.230648584	-462.9	0.09115	48.82088714	1.066	48.82381181
5ppm	110.75	2.177322631	-450.5	0.0974	45.31162268	1.138	45.36725876
7.5ppm	123.21	13.67284805	-451.3	0.0687	61.42616508	0.804	61.40182429
10ppm	121.04	11.67081834	-435.1	0.0748	58.00112296	0.875	57.99327892
15ppm	123.18	13.64517022	-441.8	0.0722	59.46097698	0.8447	59.44791167
17.5ppm	120.12	10.82203155	-439.5	0.06047	66.04716451	0.7072	66.04896783
20ppm	103.38	4.62219762	-441.4	0.07144	59.88770354	0.8356	59.88478157
25ppm	133.45	23.12021404	-439.6	0.04668	73.79000561	0.546	73.78780605



المنحنى 11-II: يوضح منحنيات الاستقطاب للفولاذ XC70 في الوسط الحامضي لمختلف تراكيز المثبط .

1-2-2-4-II الفحل التآزري لل KI مع تراكيز مختلفة من الملح الأزوتي (منحنيات الاستقطاب):

الجدول رقم 10-II-: جدول يوضح المقادير الالكتروكيميائية وفعالية التثبيط لمختلف تراكيز KI في وجود

المثبط (مستنتجة من منحنيات الاستقطاب):

تراكيز المثبط KI	$E_{corr}(mV)$	$i_{corr}(mA/cm^2)$	IE%(i_{corr})	$V_{corr}(mm/an)$	Θ_{icorr}	β_a	β_c
Blanc	-477.3	0.1781		2.083	0.02083	53.6	-60.4
0,5ppm	-470.7	0.06679	62.4986	0.7811	0.00781	53.6	-60.4
7,5 ppm	-477.5	0.149669	15.9635	1.7507	0.017507	72.7	-87.2
25ppm	-477.5	0.042399	76.1936	0.04959	0.0004959	49.3	-87.8

II-3- مناقشة و تفسير النتائج:**II-3-1- طريقة فقدان الوزن:**

أولا في غياب المثبط:

من خلال نتائج الجدول رقم (II-1) نلاحظ انخفاض سرعة تآكل الفولاذ بمرور الزمن إلى غاية 30 دقيقة ثم تزداد ازدياد طفيف لتثبت عند حوالي 50 دقيقة (زمن الغمس)، يرجع هذا التناقص في السرعة إلى تشكل طبقات رقيقة من الأكاسيد التي تكسو سطح المعدن) نواتج التآكل والتي تتكون بشكل طبيعي عند تعرض المعدن إلى الوسط الأكال بالإضافة إلى تغيير التكوين الكيميائي للوسط.

ثانيا في وجود المثبط:

من خلال نتائج الجدول رقم (II-2) نلاحظ أن سرعة التآكل تقل بزيادة تركيز الملح الأزوتي، حيث انخفضت من 3.786mm/an عند التركيز 0.5ppm إلى 1.14220 mm/an عند 20ppm هذا التناقص الملحوظ في سرعة التآكل يمكن أن يفسر بتشكيل طبقة على سطح المعدن تعزله عن الوسط الأكال (يزداد سمك الطبقة بازدياد تركيز المثبط)، ويرجع هذا إلى وجود الحلقات البنزينية، مما يؤدي إلى تبادل الإلكترونات مع سطح المعدن (تشكل روابط تساهمية أي أنه حدث امتزاز قوي للملح الأزوتي (المركز النشطN) على سطح المعدن. [19، 20]

و يمكن ملاحظة هذا الانخفاض بشكل أوضح من خلال منحنى السرعة (منحنى رقم II.2).

هذا يعتبر انخفاض في السرعة يعتبر جيد ويوافق مردود التثبيط المقدر ب 73.77%.

تأثير درجة الحرارة:

من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول رقم (II-3) اتضح لنا مدى تأثير درجة الحرارة على مردود التثبيط حيث تبين لنا أنه بارتفاع درجة الحرارة يقل مردود التثبيط (منحنى 5)، عند 25°C.

كما سجلنا انخفاض نسبة التثبيط عند درجات الحرارة المرتفعة لتصل إلى أدنى قيمتها عند 65°C .

حيث بلغت نسبة التثبيط أقصى قيمة لها والمقدرة ب 84.6% عند 25°C أي أن سرعة التآكل تزداد في درجات الحرارة المرتفعة كما هو موضح في الشكل رقم (II-4).

طاقة التنشيط Ea :

تم حسابها انطلاقاً من علاقة Arrhenius حيث لاحظنا أن قيمتها تزايدت في وجود المثبط عن قيمتها للشاهد (ارتفعت من 50.928 إلى 56.331KJ/mol). هذا يدل على أنه حدث امتزاز فيزيائي أيضاً للملح الأزوتي على سطح الفولاذ. [21]

الأنثالي والانتروبي:

بما أن الأنثالي موجبة فإن التفاعل ماص للحرارة أي أن طاقة الروابط الجديدة أقل من طاقة الروابط التي انكسرت ويمكن أن نستخلص أيضاً أنه حدث امتزاز كيميائي للمثبط على سطح المعدن [22]

$$\Delta H = 3.35 * 10^{-4} \text{J/mol} \quad \Delta S = -197.449 \text{ J.k}^{-1}$$

بما أن قيمة الأنتروبي سالبة معناه أن الطبقة المتمزة أكثر اتحاداً (المواد الناتجة أقل فوضى) والتفاعل تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة وهذا يزداد بزيادة تركيز المثبط أي أن مردود التثبيط يزداد. [22، 23]

الامتزاز بالنماذج الثلاث: Langmuir; Temkin ;Frumkin:

من خلال نتائج الجدول رقم (II-5) نلاحظ أن معامل الارتباط ل Langmuir (طريقة فقدان الوزن) يأخذ أكبر القيم $R^2 = 0.95818$.

II-3-2- الطرق الحديثة (مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية والاستقطاب):

نفس الملاحظة معامل الارتباط لـ Langmuir أكبر من معامل الارتباط لكل من Temkin و Frumkin (R²=0.958)، منه نستنتج أن نموذج Langmuir هو المتبع.

قيمة ثابت الامتزاز K_{ads} كبيرة دلالة على وجود تجاذب قوي (إمتزاز المثبطات بقوة على السطح) مما يؤدي إلى نسبة تثبيط عالية.

الطاقة الحرة للامتزاز سالبة تدل على أن التفاعل تلقائي وأن المثبط تم امتزازه كيميائياً على سطح المعدن بفعل الانتقال الشحني بين سطح المعدن والملح الأزوتي. [24، 25]

من خلال منحنيات تافيل ونتائج الجدول رقم (II-9) لاحظنا أنه بزيادة تركيز المثبط إلى انزياح قيم الكمون نحو القيم الموجبة أي حدوث تفاعلات أكسدة ومنه يمكن أن نستنتج أن المثبط آنودي.

أدت إضافة المثبط بتركيز مختلفة إلى خفض سرعة التآكل من 2.083mm/an إلى غاية 0.546mm/an حيث بلغت نسبة التثبيط أقصى قيمة لها والمقدرة ب 73.79% .

لاحظنا من خلال منحنيات الممانعة (المنحنى II-9) والنتائج المدونة في الجدول (II-6) أن مقاومة الانتقال الشحني تزداد بزيادة تركيز المثبط حيث بلغت أقصى قيمة لها 132.4ohm.cm الموافقة لأدنى قيمة لسعة الطبقة المضاعفة عند التركيز 25ppm أي أنه تم إمتزاز للمثبط على سطح المعدن مما أدى إلى زيادة فعالية التثبيط حيث بلغت أعلى قيمة لها 71.42%

من خلال النتائج السابقة نستنتج أنه حدث إمتزاز فيزيوكيميائي للمثبط (مثبط آنودي) على سطح المعدن وفقاً لنموذج لانجمير وأن التفاعل الحادث تلقائي ماص للحرارة.

الفعل التآزري للKI:

من خلال مقارنة الجدول (II-10) بالجدول (II-9) نلاحظ أن فعالية التثبيط عند التركيز 0.5ppm ارتفعت بشكل كبير من 41.16% إلى 62.50% كذلك نفس الملاحظة عند التركيز 25ppm .

يمكن أن يفسر هذا الارتفاع في فعالية التثبيط عند إضافة يود البوتاسيوم بأن I^- يتنافس مع المثبط على المواقع الفارغة المتواجدة على سطح المعدن أو أنه يشكل طبقة خارجية تحمي المعدن من الوسط الخارجي.

انخفاض في كثافة التيار من 0.1048 mA/cm^2 إلى 0.06679 mA/cm^2 عند مقارنة الجدول (9-II) و (10-II) عند التركيز 0.5 ppm نلاحظ نقصان شدة كثافة التيار تعني أن التيار إنزاح للجهة الأنودية مما أدى إلى زيادة التثبيط ومنه يمكن أن نستنتج أن المثبط آنودي. [26]

خلاصة عامة

خلاصة عامة:

في عملنا هذا قمنا بدراسة الفعالية التثبيطية والفعل التآزري للملح الآزوتي باستعمال عدة طرق منها الكلاسيكية (الضياء في الكتلة) والحديثة (الاستقطاب ومطيافية الممانعة الإلكترونية كيميائية) حيث أعطت هذه الطرق المختلفة نتائج متقاربة وأظهرت أنه للملح الآزوتي فعالية تثبيط جيدة بلغت % 73 عند 20ppm، كما بينت النتائج أن درجات الحرارة المرتفعة (35, 45, 55, 65 °C) تؤثر سلبا على مردود التثبيط وأنه عند 25°C يكون مردود التثبيط ممتاز مقارنة بدرجة الحرارة العادية (مردود التثبيط انخفض من 84.6% عند درجة الحرارة العادية إلى غاية 7.2% عند 65 °C).

كما قمنا بحساب طاقة التنشيط انطلاقا من علاقة Arrhenius حيث لاحظنا أن قيمتها تزايدت في وجود المثبط عن قيمتها للشاهد و منه تبين لنا أنه حدث إمتزاز فيزيائي للمثبط على سطح المعدن .

- بحساب قيمة الأنتالبي استنتجنا أنه حدث إمتزاز كيميائي أيضا للمثبط على سطح المعدن (قيمة الأنتالبي موجبة)، إنطلاقا من النتائج السابق ذكرها يمكن القول أنه حدث إمتزاز فيزيوكيميائي للملح الآزوتي بتشكيل طبقة أحادية على سطح المعدن وفقا لنموذج لانجمير (نموذج لانجمير هو المتبع لأن معامل الإرتباط ل لانجمير R^2 يأخذ أكبر القيم مقارنة بكل من فرامكا و تمكين) و أن الطبقة الممتزة أكثر إتحادا لأن قيمة الأنتروبي سالبة .

كما وجدنا أن قيمة ثابت الإمتزاز Kads كبيرة و هذا دلالة على وجود تجاذب قوي بين المثبط و سطح المعدن، قمنا بدراسة الفعل التآزري ليوديد البوتاسيوم و وجدنا أن لإضافته تأثير جيد خاصة في التراكيز الضعيفة ، مما سبق نستنتج أن الملح الآزوتي مثبط آنودي (نقصان شدة كثافة التيار و إنزراح التيار للجهة الأنودية) حيث تم التثبيط فيزيوكيميائيا وفقا لتفاعل تلقائي و هذه النتائج المتحصل عليها تتوافق مع أعمال سابقة و منطقية إلى حد ما كما نقترح استخدام الملح الآزوتي بتراكيز ضعيفة مع إضافة يوديد البوتاسيوم لما له من تأثير جيد على مردود التثبيط، نأمل مستقبلا إلى دراسة آلية الامتزاز والتفاعلات الحادثة على السطح للعمل على تحسين مردود التثبيط قدر المستطاع.

المراجع

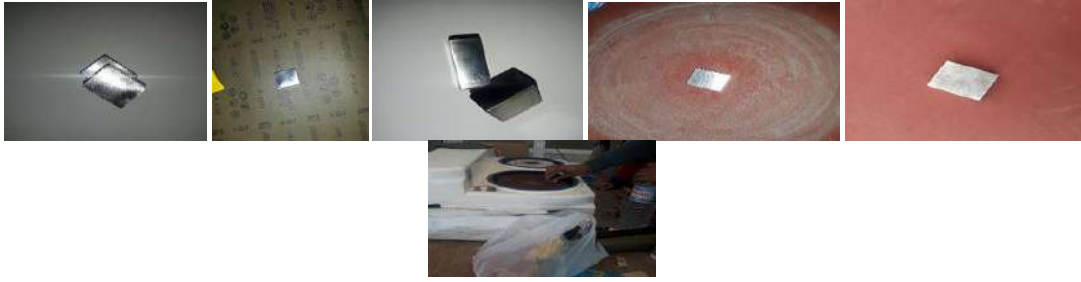
المراجع بالعربية:

- [1] بكوشه عزالدين، دراسة فاعلية التثبيت لبعض المركبات العضوية الكبريتية و الآزوتية، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2008).
- [2] عيسى مسعود بغي، أساسيات هندسة التآكل، الطبعة الأولى، دار الكتب الوطنية بنغازي، 212 صفحة، (2017).
- [4] د.عمر بن عبد الله الهزاري، الكيمياء الكهربائية؛ الفصل (18)، التآكل والسيطرة عليه، 622 صفحة، (2017).
- [5] د.أحمد زكي حلمي، مواد التصنيع (المواد و المعادن الحديدية و غير الحديدية و غير المعدنية، دار العلوم للنشر و التوزيع 204 صفحة، (2017).
- [6] أحلام الجوجه، التثبيت الكيميائي لتآكل الحديد في الوسط الحمضي، المجلد 20، 38، 20 صفحة، (2016).
- [14] علي فاضل منديل، كيمياء التآكل، جامعة القادسية، كلية العلوم، 29 صفحة، (2018).
- [18] رحيم أم الخير، التصنيع والدراسة الالكتروكيميائية والبنوية لبعض مستبدلات N -فير وسينيل ميشيل الأنيلين وتطبيقها في تثبيت التآكل المائي، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2014).

- [2] K. E, D.Landot and 'Pure and Appl.Chem' Ed.Masson' (1989).
- [3] D. Nadir, R. Rabah' introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion' Ed. OPU'(2002).
- [7] Bin Xu, Wenzhong Yang, Ying Liu, Xiaoshuang Yin, Weinan Gong, Yizhong Chen' Journal of corrosion science'p 260-268; (2014).
- [8] SA Umoren, UM Eduok'Carbohydrate Polymers' P 314-341; (2016).
- [9] Y Qiang, S Zhang, L Guo, X Zheng Xiang Chen; Journal of corrosion science; P68-78; (2017).
- [10] L. Bazzi, R. Salghi, E. Zine, S. Elissami, S. Kertit et B. Hammouti Can 'J. chem 8 ' p106-110'(2002).
- [11]Gerald ' Frankel and ' L. McCreery ' the electrochemical society Interface winter ' (2001).
- [12] A. Amirudin, C. Barreau, R. Hellouin, D. Thierry, progress in organic coatings, p339-350, (1995).
- [13]HAMANI Hanane; Synthèse Caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules Bases de schiff ; Thèse de doctorat ; Université Ferhat Abbas Setifs; (2015).
- [15] Debye Huckl 'Corrosion et chimie de surface des métaux' presses poly chimiques et universitaires romandes' p552 ;(2003).
- [16] D. Landolt' Traité des matériaux ' Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993).

- [17] J. P. Diard, B. le Gorrec et C. Montella ؛ cinétique électrochimique, Ed. Hermann ؛ (1996).
- [19] Fang Y، Chen Sh،Guo W،Zhang Y et Liu G؛ Journal of Electro-analytical Chemistry؛p 115-122؛ (2007).
- [20] Satpati A.K et Ravindron P.V؛ Material Chemistry and Physics؛ 109؛p 352-359 ؛(2008).
- [21]E kop A.S et Eddy N.O؛ Australian Journal of basic and Appliied Sciences؛ p 1258-1263؛ (2008).
- [22]LebriniM، Robert F،Blandinieres P.AN ؛ Int.J.ElectrochemSci ؛ p2445-2451؛ (2011) .
- [23]Ahamad I،Prazad R et Quruishi M.A ؛J.Corroion science؛ p 1472-1481؛ (2010).
- [24]Olusola J.O،Oluseyi A.K،Olayink A.O et Oluwatosin ؛Portugaliae Electrochimica Acta؛ P 593-595؛ (2009).
- [25]Saratha R،Priya S.V et Thillagavathy P؛CodenEcjhao E-journal of Chemistry؛p 790-792؛ (2009).
- [26] Ebenso E.E،Ahlemu H،Umeren S.A et Obot I.B؛Int.J.Electrochem. Sci ؛p 1335-1336 ؛(2008).

ملحق



صور توضح مراحل تنظيف الالكترود



حوض تسخين



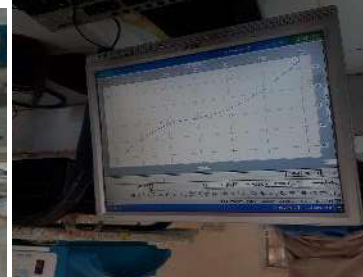
صور توضح القدم القنوية وطريقة قياس الابعاد بها



الميزان التحليلي



صور توضح طريقة فقدان الوزن



الملخص:

يهدف عملنا هذا إلى دراسة القدرة التثبيطية والفعل التآزري لملح آزوتي لتآكل الفولاذ في الوسط الحامضي (HCl(1M حيث قمنا بدراسة سرعة التآكل باستعمال عدة طرق منها الكلاسيكية (الضياع في الكتلة) والحديثة (مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية والاستقطاب)، أظهرت النتائج أن للملح الأزوتي فعالية جيدة في التثبيط حيث بلغت 73%، كما بينت أن إضافة يود البوتاسيوم KI عند التراكيز الضعيفة للملح الأزوتي يؤثر بشكل ممتاز على مردود التثبيط (حدوث إمتزاز فيزيوكيميائي) كما أظهرت النتائج أيضا أن درجة الحرارة تؤثر سلبا على مردود التثبيط، بالنسبة لدراسة آلية الامتزاز تبين أن النموذج المتبع هو لانجمير (تشكل طبقة أحادية على سطح المعدن).

الكلمات الدالة: التآكل، الملح الأزوتي، الفولاذ xc70، HCl، الفعل التآزري.

Abstract

This work aims to study the inhibitory and synergistic power of azote salt for corrosion of steel in the acid medium (HCl 1M) Where we studied the speed of corrosion using several methods including classic (loss in mass) and modern (spectroscopy of electrochemical and polarization)• the results showed that the nitrogen salts had a good effect on inhibition 73 %

and showed that the addition of potassium iodide KI at the low concentration of nitrogen salts had an excellent effect on the inhibition results (physical and chemical adsorption). The results also showed that the temperature negatively affects the inhibition results.

As for the study of the adsorption, mechanism it was found that the model used is Langmuir (forming a monolayer on the metal surface).

Key words: corrosion- nitrogen salt- xc70- HCl- synergetic action.