

رقم الترتيب : .....

رقم التسلسل : .....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح — ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

المجال: علوم المادة

الفرع: كيمياء

التخصص: كيمياء مطبقة

من إعداد: نعيمة عباسي و خضرة بن سليمان

الموضوع:

دراسة الفاعلية التثبيطية للأملاح المرافقة لمركبات 2.1- ثنائي ثيول  
ثيون على تآكل الألمنيوم في وسط حمضي 1M HCl

نوقشت يوم 25 ماي 2015

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	علي لونس
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	محمد حجاج
مؤطرا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عالي	مختار سعدي
مساعد مؤطر	جامعة ورقلة	أستاذة محاضرة (ب)	مسعودة دقموش

السنة الجامعية : 2014 – 2015

# إهداء إهداء

إلى من كلله الله بالهبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل اسمه بكل افتخار ..  
أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم أهدي  
.. بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد

والذي العزيز

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني.. إلى بسمه الحياة وسر الوجود  
إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب  
أمي الحبيبة

.. إلى من بهم أكبر و عليهم أعتد ..

.. إلى من بوجودهم أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها

إلى من عرفت معهم معنى الحياة

اخواني واخواتي ،

إلى الأخوات اللواتي لم تدهن أمي .. إلى من تحلوا بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى ينابيع الصدق  
الصافي إلى من معهم سعدنا ، وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرنا إلى من كانوا معنا على  
طريق النجاح والخير

إلى من عرفنا كيف نجدهم و علمونا أن لا نضيعهم

صديقاتنا

إلى كل من عائلة عباسي و بن سليمان من قريب أو من بعيد

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

{ قُلْ اجْعَلُوا فِيسِي اللَّهِ عَمَلَكُمْ وَرَسُولَهُ وَالْمُؤْمِنِينَ }

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

قال النبي صلى الله عليه وسلم { إنما الأعمال بالنية وإنما لعل أمرىء ما نوى }

كما قال : { من لا يشكر الناس لا يشكر الله عز وجل }

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب العظام إلا

بشكرك .. ولا تطيب الآخرة إلا بحقوقك .. ولا تطيب الجنة إلا برويتك

.. إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووفقنا في

إنجاز هذا العمل

أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إنجاز

هذا العمل وفي تذليل ما واجهناه من صعوبات، وحرص بالذكر الأستاذ الدكتور

المهرفه مختار سعيدي على تقبله الإشراف على هذا العمل والأستاذة المساعدة

د. قموش مسعودة و الأستاذة مدورة نورة اللتان لم تخطأ علينا بالنصائح القيمة و

الإرشادات

كما لا يغوتنا أن نشكر الأستاذ ذواحي علي على المجهود الجبار الذي يقوم به

ونصائحه القيمة التي ألم بها علينا وفي الأخير نشكر السادة الأساتذة أعضاء لجنة

الأستاذ لونس علي و الأستاذ حجاج محمد علي قبولهم مناقشة هذا العمل . المناقشة

## قائمة الصور

الصفحة	الصورة
03	الصورة (1): التآكل بالنقر
03	الصورة (2): التآكل الغلفاني
04	الصورة (3): التآكل بين البلورات
04	الصورة (4): التآكل الخيطي
18	الصورة (5): موضحة للطريقة الكلاسيكية (فقدان الوزن)
20	الصورة (6) قطعة الألمنيوم قبل الغمس
20	الصورة (7): قطعة الألمنيوم بعد الغمس
23	الصورة (8): صورة موضحة للطريقة الالكتروكيميائية
23	الصورة (9): إلكتروود العمل بعد الغمس

## قائمة الاختصارات والرموز

سرعة تآكل العينة	V
شدة التيار	I
كثافة التيار	I
كثافة التيار التآكل في غياب المثبط	$i_{cor}$
السعة الكمونية المتغيرة	$\Delta E$
ثابت Faraday (965000)	F
ثابت الغازات المثالية	R
درجة الحرارة المطلقة	T
نسبة تغطية المثبط	$\Theta$
عدد الالكترونات المتبادلة	N
الكتلة الجزيئية	A
كمون التآكل	$E_{corr}$
الممانعة	Z
الجزء التخيلي للممانعة	$Z_{im}$

الجزء الحقيقي للممانعة	$Z_{Re}$
مقاومة الانتقال الشحني في غياب المثبط	$R_t$
مقاومة الانتقال الشحني في وجود المثبط	$R_{inh}$
مقاومة المحلول	$R_{\Omega}$
تركيز المثبط	$C_{inh}$
التواتر الأعظمي	$f_{max}$
سعة الطبقة المضاعفة في غياب المثبط	$C_{dl}$
سعة الطبقة المضاعفة في وجود المثبط	$C_{dl\ inh}$
ثابت الإمتزاز	$K_{ads}$
مساحة العينة المدروسة	$S$
زمن الغمس	$T$
الفرق في الوزن لمفقود	$\Delta m$
وزن العينة في غياب المثبط	$M$
وزن العينة في وجود المثبط	$m_{inh}$
انتالبية الحرة	$\Delta G_{ads}$
شدة كثافة تيار تآكل في وجود المثبط	$i_{inh}$
مردود التثبيط	$R\%$
الكتروود الكالومال المشبع	$ECS$
معامل الارتباط	$R^2$

## قائمة الجداول

ص	العنوان	الرقم
<b>الفصل الاول</b>		
02	بعض الخصائص الميكانيكية للألمنيوم النقي	1
<b>الفصل الرابع</b>		
16	البنية الجزيئية للأملاح 1, 2- ثنائي ثيو ليليوم المستبدلة	2
19	يوضح اختيار زمن الغمس	3
20	يوضح نتائج الطريقة الكلاسيكية (الطريقة الوزنية)	4
28	يوضح المقادير الإلكترونية وكيميائية والفاعلية التثبيطية من أجل مختلف تراكيز المثبطات المحصلة من <u>A1</u> ، <u>A2</u> ، <u>B1</u> لأجل تآكل معدن الألمنيوم في الحمض HCl (1M) منحنيات الاستقطاب عند درجة حرارة المخبر.	5
31	يوضح المقادير الإلكترونية وكيميائية والفاعلية التثبيطية من أجل مختلف تراكيز المثبطات <u>A1</u> ، <u>A2</u> ، <u>B1</u> لأجل تآكل معدن الألمنيوم في الحمض HCl (1M) المحصلة من منحنيات <b>Nyquist</b> عند درجة حرارة المخبر	6
35	يوضح المقدار الترموديناميكي $\Delta G$ من أجل مختلف تراكيز المثبطات <u>A1</u> ، <u>A2</u> ، <u>B1</u> لأجل تآكل الألمنيوم في حمض HCl 1M المحصلة من منحنيات إيزوتارم لانغمير عند درجة حرارة المخبر	7

## قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	ص
	<b>الفصل الثاني</b>	
1	يوضح منحني بوربي للألمنيوم في وسط مائي عند $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	06
2	الإثارة الجيبية لكمون المسرى	11
3	نموذج يبين حالة معدن متآكل	13
4	منحني Nyquist لدارة بسيطة مكافئة لخلية الكتروليمائية	13
<b>الفصل الرابع</b>		
5	منحني قيم سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط	19
6	منحني تغيير السرعة بدلالة التركيز	21
7	منحني تغيير فاعلية التثبيط بدلالة التركيز	21
8	منحني الاستقطاب لمعدن الألمنيوم في الوسط الحمضي HCl (1M) في غياب المثبطات	24
9	منحنيات الاستقطاب لمعدن الألمنيوم في الوسط الحامضي HCl (1M) لمختلف تراكيز المثبط (A1)	24
10	منحنيات الاستقطاب لمعدن الألمنيوم في الوسط الحامضي HCl (1M) لمختلف تراكيز المثبط (A2)	25
11	منحنيات الاستقطاب لمعدن الألمنيوم في الوسط الحامضي HCl (1M) لمختلف تراكيز المثبط (B1)	25
12	منحني Tafel لمعدن الألمنيوم في الوسط الحمضي HCl (1M) في غياب المثبط	26
13	منحني Tafel في الوسط الحمضي HCl(1M) للمثبط (A1)	26
14	منحني Tafel في الوسط الحمضي HCl(1M) للمثبط (A2)	27
15	منحني Tafel في الوسط الحمضي HCl(1M) للمثبط (B1)	27
16	منحني Nyquist في الوسط الحمضي HCl (1M) للمثبط (A1)	30
17	منحني Nyquist في الوسط الحمضي HCl (1M) للمثبط (A2)	30

31	منحنى Nyquist في الوسط الحمضي (1M) HCl للمثبط (B1)	18
34	منحنى إيزوتارم لانغمير لمعدن الألمنيوم في حمض 1HCl M في وجود المثبطات (الطريقة الوزنية)	19
34	منحنى إيزوتارم لانغمير لمعدن الألمنيوم في حمض 1HCl M في وجود المثبطات (الطريقة الثابتة)	20
35	منحنى إيزوتارم لانغمير لمعدن الألمنيوم في حمض 1HCl M في وجود المثبطات (الطريقة المتغيرة)	21



السبب الاساسي لتآكل المعادن يعود إلى منشأه هذه المعادن أو أصولها ،معظم المعادن وخاصة المعادن غير الثمينة لا تتواجد في الطبيعة كمعدن نقي ولكن على شكل مركبات كيميائية مثل الأكاسيد والكربونات والكبريتات والتي تسمى عادة بالخامات ،لدى استخلاص هذه المعادن النقية من هذه الخامات لابد من بذل مقدار من الطاقة ،وبذلك فإن المعدن النقي يكون مجبرا على التواجد في حالة تختلف عن الحالة التي كان عليها في الطبيعة ،لذا فإنه ينزع إلى ترك هذه الحالة الجديدة والمفروضة عليه و العودة إلى الأصل أي إلى الخام ،هذه العملية تسمى بالتآكل.

فقد سعى الباحثون إلى التخلص من هذا المشكل ومازالوا لحد الآن لكن القضاء عليه أمر مستحيل في حين أنه بالإمكان الحد من استفحال خطره والتقليل من أخطاره لأبعد الحدود. وللحد من مخاطره وأضراره توصل العلماء إلى استعمال مثبتات التآكل بالرغم من عيوب معينة مثل الأثر السمي وتلوث الوسط وبالتالي تلوث البيئة ولقد شهد استخدام المثبتات تطورا سريعا في غضون السنوات الأخيرة ، وفي مختلف المجالات وعلى وجه الخصوص في تحديد العلاقة بين نشاط وهيكل الجزيئات العضوية .

ومن بين المركبات العضوية نجد المركبات الكبريتية، والتي تعطي سعة تثبيط وفعالية كبيرة نظرا لثباتها حراريا ، بالإضافة إلى وجود ذرة الكبريت التي تحتوي على زوجين من الالكترونات ، حيث تشكل مع المعدن روابط تساندية ، ومنه طبقة حماية له .

و على إثر هذا قمنا في بحثنا بدراسة :

✓ مدى فعالية تثبيط بعض المركبات العضوية الكبريتية (أملاح ثنائي ثيول ثيون) التي تحوي ثلاث ذرات كبريت على تآكل معدن الألمنيوم في وسط حامضي لحمض الكلور 1M HCl.

✓ تأثير تغير التركيز على فاعلية التثبيط

و قد قسمنا هذا البحث إلى:

الفصل الأول :

و يتضمن دراسة عامة للتآكل و طرق الحماية منه

الفصل الثاني :

يتضمن الدراسة الحركية و الترموديناميكية للتآكل

الفصل الثالث :

يتضمن هذا الجزء دراسة تجريبية للمركبات الكبريتية (أملاح ثنائي ثيول ثيون) كمثبطات لتآكل معدن

الالمنيوم في وسط حامضي  $HCl$  1M.

و قد تطرقنا فيه إلى دراسة تأثير تغيير التركيز المثبطات على فاعلية التثبيط و تقييم ظاهرة الإمتزاز

ترموديناميكيًا .

و يحتوي على مناقشة النتائج المتحصل عليها و على تفسير لها في كل مرحلة من مراحل التجارب .

# الفصل الأول

عموميات حول التآكل

## I) عموميات حول تآكل معدن الألمنيوم :

### 1-I) تعريف التآكل :

التآكل هو عبارة عن تلف المادة بواسطة التفاعل الكيميائي أو الكهرو كيميائي مع الوسط المحيط بها الذي يكون في حالة تلامس مباشر معها سواء كان هذا الوسط المحيط هو الهواء الجوي العادي أو محيط كيميائي آخر ، وفي أي درجة حرارة كانت [1] .

### 2-I) أصل (منشأ) التآكل:

أسباب التآكل متعددة ومعقدة، والسبب الرئيسي هو عدم ثبات أو استقرار المعادن في حالتها النقية حالة الاستقرار هي أقل طاقة حرة فإن المعادن تميل للعودة إلى حالتها الأصلية من خلال عمليات التآكل [1] ، وأنها هي نتيجة للتفاعلات الكيميائية و / أو الفيزيائية بين المادة وبينتها. مختلف المعايير التي تسبب التآكل للمادة هي:

- \* التركيب الكيميائي والمجهري للمعدن.
- \* التركيب الكيميائي للبيئة أو المحيط .
- \* (المعاملات الفيزيائية) درجة الحرارة، والحمل الحراري والإشعاع وغيرها.
- \* (الإجهاد الميكانيكي) الإجهاد ، والصدمة ، والاحتكاك ، وما إلى ذلك.

### 3-I) تآكل معدن الألمنيوم:

#### تمهيد:

تعتبر سبائك الألمنيوم من السبائك المهمة لما لها من استعمالات واسعة في العديد من حقول التكنولوجيا كالصناعات الفضائية و صناعة السيارات والسفن، إذ تعد الثانية بعد الصلب إستهلاكاً في العالم و ذلك لإمتلاكها العديد من المميزات التي تؤهلها لهذه الاستعمالات لكثافتها الواطئة و مقاومتها الجيدة للتآكل وتوصيلاتها الحرارية العالية و مقاومتها العالية و لمقاومتها النوعية [2].

### 4-I) خواص الألمنيوم النقي:

#### 1-4-I) الخواص الكيميائية و الفيزيائية للألمنيوم:

الألمنيوم النقي هو عبارة عن بنية بلورية مكعبة ذات أوجه ممرزة (CCF) تتميز بمايلي [4] :

\*الكتلة الحجمية عند  $25^{\circ}C$ :  $2698.7 \text{ Kg/m}^3$

\* نقطة الانصهار :  $660^{\circ}\text{C}$

\* معامل التمدد المتوسط بين  $20^{\circ}\text{C}$  و  $300^{\circ}\text{C}$  :  $2.55 * 10^{-5} \text{C}^{\circ}$

\* السعة الحرارية الكتلية عند  $20^{\circ}\text{C}$  :  $c = 950 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

I (2-4) بعض الخصائص الميكانيكية للألمنيوم النقي:

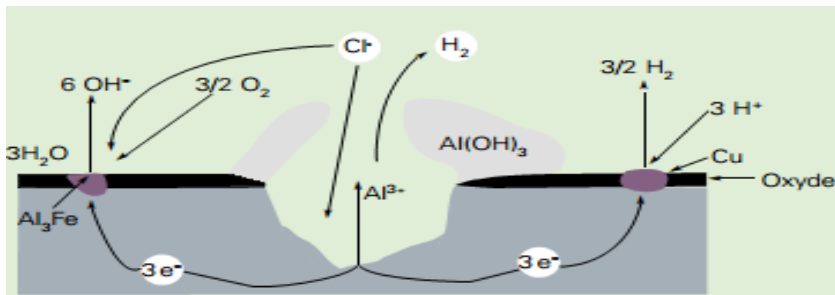
قياس المرونة E (MPa)	مقاومة الإنكسار (MPa)	محدودية الإمتطاط $\sigma_{0,2}$ (MPa)	الإستطالة A (%)
68000	80 إلى 100	30 إلى 40	25 إلى 30

الجدول (1): الخواص الميكانيكية للألمنيوم النقي في درجة حرارة المخبر [4]

I (5-1) أشكال تآكل الألمنيوم:

I (5-1) التآكل الموضعي (بالنقر) :

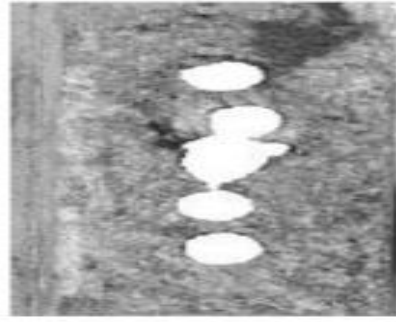
هذا النوع من التآكل يحدث على موضع معين من السطح الفلزي بشدة أكبر ويؤدي استمراره إلى حدوث نقرة وقد يؤدي إلى إحداث ثقب في الفلز وهو أشد تأثيرا [5]



الصورة (1): التآكل بالنقر

I (5-2) التآكل الغلفاني:

يحدث هذا النوع عند تلامس فلزين مختلفين في نشاطهما الكهروكيميائي مع بعضها البعض وينشأ فرق في الجهد بين الفلزين [5].

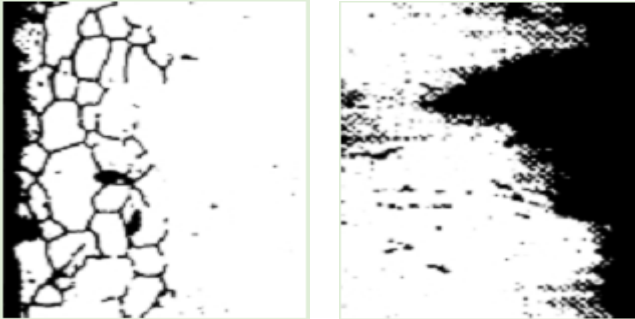


Aluminium

الصورة (2): التآكل الغلفاني

### I-5-3) تآكل بين البلورات:

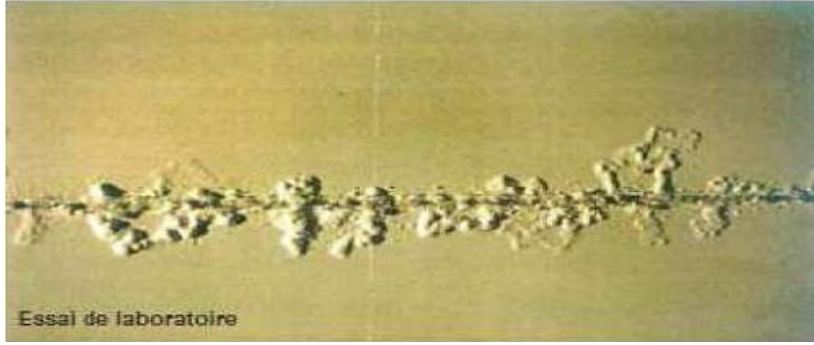
التآكل داخل المعدن عبر الحبيبات يمكن أن تنتشر بطريقتين: في كل الاتجاهات هو تآكل يؤثر بشكل عشوائي على كل المكونات المعدنية، وليس هناك تآكل انتقائي. والنوع الثاني هو التآكل عبر البلورة لأنه يحدث داخل الحبيبات ، وهذا شكل من أشكال تآكل المعادن يستهلك القليل جدا [5]



الصورة (3): التآكل بين البلورات

### I-5-4) تآكل خيطي الشكل:

يعود إلى وجود شوائب أو عيوب في الطلاء (هيئة عرضية ، جانبي الشكل) يحدث عند الحد المشترك بين المعدن والطلاء وتكون على شكل خيوط جد دقيقة. وهذه الظاهرة تنتج من الجو البحري كثير الرطوبة [5].



الصورة (3): التآكل الخيطي

### I-6-6) حماية الألمنيوم من التآكل:

رغم أن الألمنيوم يعتبر من المعادن غير النبيلة، إلا أنه يقاوم التآكل من قبل أوساط كيميائية مختلفة بالدرجة الأساس حامض الهيدروكلوريك. السبب في ذلك يعود إلى تكون طبقة أوكسيدية ( $Al_2O_3$ ) حامية على سطحه الخارجي تمنع استمرار أو تقدم التآكل إلى داخل المعدن كما أنه بالإمكان زيادة سمك هذه الطبقة الحامية بواسطة الأكسدة أو الحماية الأنودية [1].

### I-6-6) الحماية الكاثودية والحماية الأنودية :

تعتبر من أساليب الحماية من التآكل ذات الأهمية البالغة، ويمكن اعتبار الحماية الكاثودية طريقة كهروكيميائية للحماية من التآكل حيث تتضمن تغيير جهد القطب المعدني وبالتالي تأكله يمنع أو يقل إلى أدنى حد ممكن [1].

### I-6-6-1) الحماية الكاثودية:

و هي حماية إلكتروكيميائية تعتمد على إزاحة الجهد إلى القطب في الاتجاه السالب وهي تستعمل في الأوساط الالكتروليتيية و يحدث ذلك إما بمصدر قدرة خارجية أو بمزدوج غلفاني ، وفي كلا الحالتين يتم ربط المعدن المعرض للتآكل كقطب سالب في الخلية إلكتروكيميائية مع إزاحة الجهد إلى قطب المعدن في الاتجاه السالب إلى قيمة أقل و بذلك حماية المعدن كلياً [1].

### I-6-6-2) الحماية الأنودية :

## الفصل الأول عموميات حول تآكل معدن الألمنيوم

الحماية الأنودية تناسب المعادن و السبائك التي لديها الإستعداد للسلبية عندما تستقطب أنوديا ،ويمكن تطبيقها للألمنيوم المعرض لماء ساخن بدرجة حرارة عالية[1].

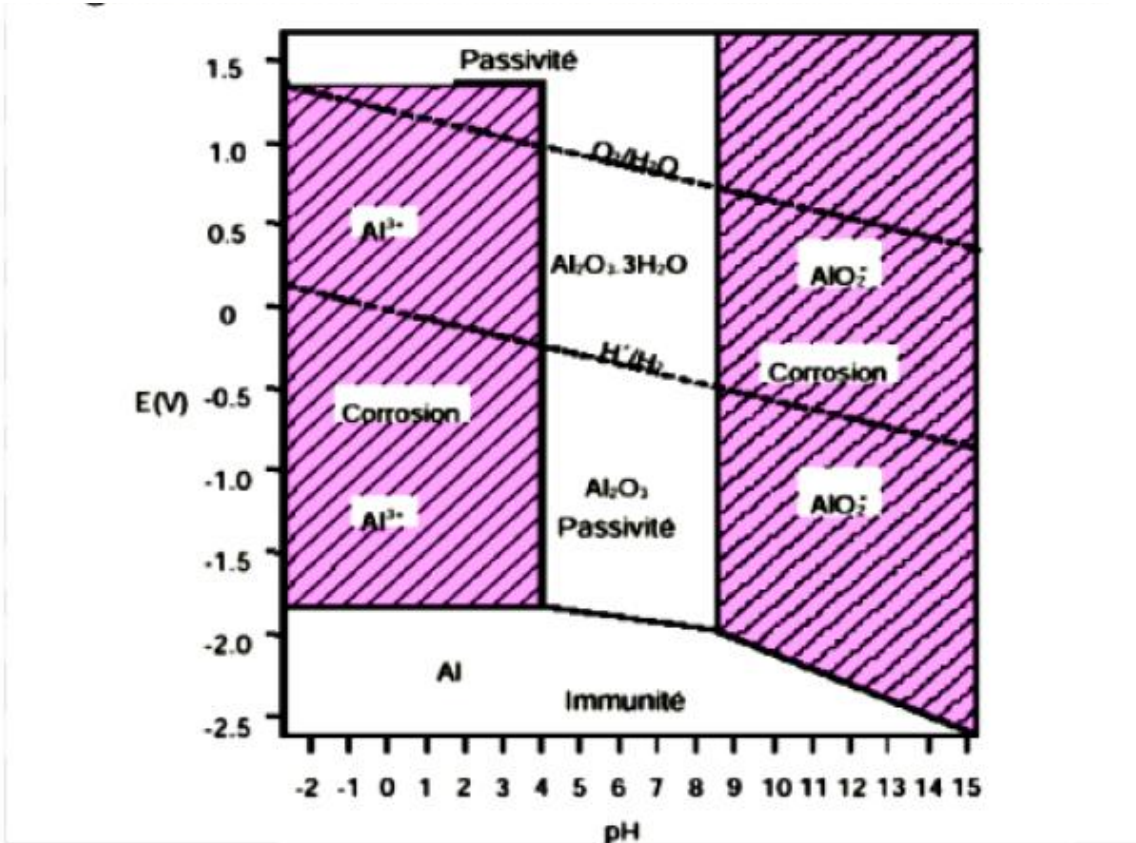


## الفصل الثاني

الدراسة الترموديناميكية والحركية

(II) منحنى بوربي E- pH:

يعتمد منحنى بوربي على دراسة التفاعلات الكيميائية و الكهروكيميائية التي يمكن أن تحدث بين المعدن و الماء وكذلك تحديد مجالات الاستقرار لكل الأنواع الكيميائية و سرعة المتوقعة بدلالة pH التآكل.



الشكل (1) : يوضح منحنى بوربي للالمنيوم في وسط مائي عند 25°C

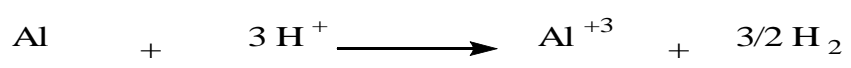
(II-1) تفسير أجزاء المنحنى:

يتكون منحنى بوربي من أربعة مجالات متناظرة منها ثلاث حالات مميزة هي [6] :

1- مجال التآكل : يعتمد على قيم pH الوسط إذا كانت ضعيفة أو قوية و كذلك

تركيز OH<sup>-</sup> أو H<sup>+</sup> على التوالي الذي يسمح بتبسيط التفاعلات الالكترود كيميائية التالية :

إذا كان pH < 4:



إذا كان  $pH > 9$ :



2- مجال الحمولية: يكون  $pH$  المعدن محصور بين 4 و 9 بحيث تتكون طبقة

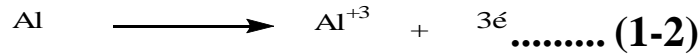
من الاكسيد أو الهيدروكسيد غير قابلة للانحلال.

3- مجال المناعة: و يدعى بمجال استقرار الالمنيوم و تكون درجة التأكسد صفر و توصيل المحلول المائي

يكون غير ممكن أي لا يحدث أي تفاعل في هذه المنطقة (تركيز  $M^{+n}$  يكون  $C < 10^{-6} M$ ).

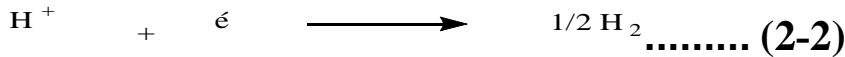
## II (2- التفاعلات الكهروكيميائية لتآكل الألمنيوم:

التفاعلات الكهروكيميائية للألمنيوم في الوسط المائي تكون على مستوى الأنود وتفسر بالتفاعل التالي [5]

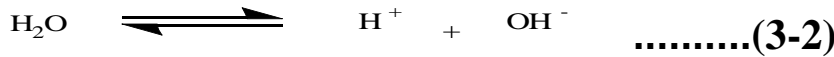


فيما على مستوى الإلكترود هناك تفاعلين ممكنين ، و بالفعل في الأوساط المائية التي يكون فيها

$pH$  حيادي مثل ( الماء العذب ، ماء البحر ، رطوبة الجو ) يثير تبادل البروتونات حسب التفاعل التالي:

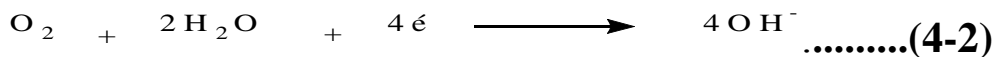


حيث تنتج أيونات  $H^+$  من تفكك الإتزان للماء حسب التفاعل التالي :

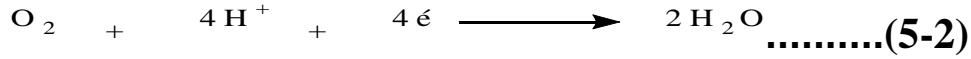


و تفاعل إرجاع الأكسجين:

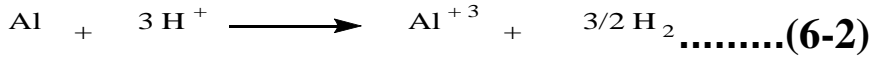
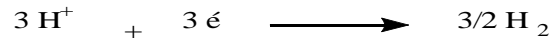
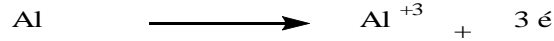
في وسط قلوي أو متعادل وفق المعادلة التالية :



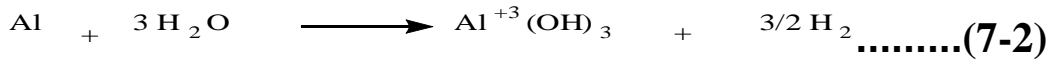
في وسط حمضي :



عموما التفاعل الالكتروكيميائي لتآكل الالمنيوم في وسط مائي يكون عبارة عن مجموع تفاعل الاكسدة و الإرجاع حسب التفاعل التالي :



أو كذلك :

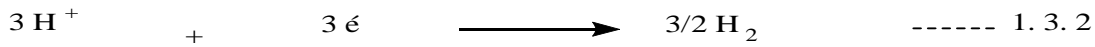


### 3- II الدراسة الحركية للالمنيوم :

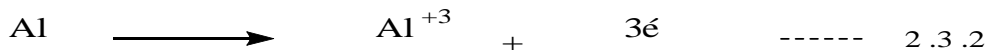
#### منحنى الاستقطاب :

منحنى الاستقطاب في الوسط المائي عبارة عن مجموع تفاعلين الكتروكيميائيين

على مستوى الكاتود يكون عبارة عن ارجاع ايون  $H^+$  وفق التفاعل التالي:



على مستوى الانود يكون عبارة عن اكسدة الالمنيوم وفق التفاعل التالي:



## II -3) طرق دراسة سرعة التآكل:

مهما كانت الطريقة المتبعة لدراسة سرعة التآكل وفعالية تثبيط المركب العضوي سواء أكانت كلاسيكية أو حديثة (الكتروكيميائية) فإنّ الهدف هو معرفة وشرح ظاهرة التآكل وآلية التثبيط وقياس سرعة التآكل ونسبة التثبيط وعدد الإلكترونات المتبادلة خلال الظاهرة [7].

## II -3-1) الطريقة الوزنية :

الإيجابي في هذه الطريقة أنّها بسيطة وسهلة ولا تستدعي وجود أجهزة أو تركيب معين لدراسة سرعة التآكل وفعالية التثبيط . مبدؤها يعتمد أساساً على قياس الفرق في الوزن  $\Delta m$  المفقود من طرف العينة ذات المساحة  $S$  خلال زمن معين  $t$  لغمس العينة في محلول التآكل تحت درجة حرارة  $T$ . سرعة التآكل تحسب :

$$V = \frac{\Delta m}{St} \text{ (g. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) \text{ .....(8-2)}$$

نسبة التثبيط  $R\%$  :

$$R\% = \frac{\Delta m - \Delta m_{inh}}{\Delta m} \times 100 \text{ .....(9-2)}$$

حيث  $\Delta m$  و  $\Delta m_{inh}$  هي كتل الفرق في الوزن في وجود وغياب المثبط على الترتيب [7].

## II -3-2) الطرق الالكتروكيميائية:

الطرق الالكتروكيميائية لدراسة سرعة التآكل وفعالية المثبط تنقسم إلى نوعين كما يلي: الطرق المستقرة والطرق غير المستقرة.

• الطرق المستقرة:

قياس كمون التآكل:

في هذه الطريقة نحدد طبيعة المثبط انطلاقاً من تغير كمون التآكل في جهة الأنود أو الكاتود بالنسبة إلى

كمون التآكل في غياب المثبط

منحنى الاستقطاب الكهروكيميائي  $i = f(E)$

يعرف الاستقطاب الكهروكيميائي  $\eta$  بأنه الفرق بين كمونات المساري بوجود التيار  $E_i$  وبغياب التيار  $E_d$  (كمون الانحلال) أي:

$$\eta = E_i - E_d \dots\dots\dots(10-2)$$

### • الطرق غير المستقرة:

#### مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية هي واحدة من الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة وهي الطريقة الأكثر استعمالا لدراسة التآكل، وآليات التفاعل، وتشكل الطبقات على المساري وقياس سرعة التفاعل المنتظم، تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كموه ( وذلك بالتغيير في قيمة التواتر (f))

يعطى بالعلاقة:

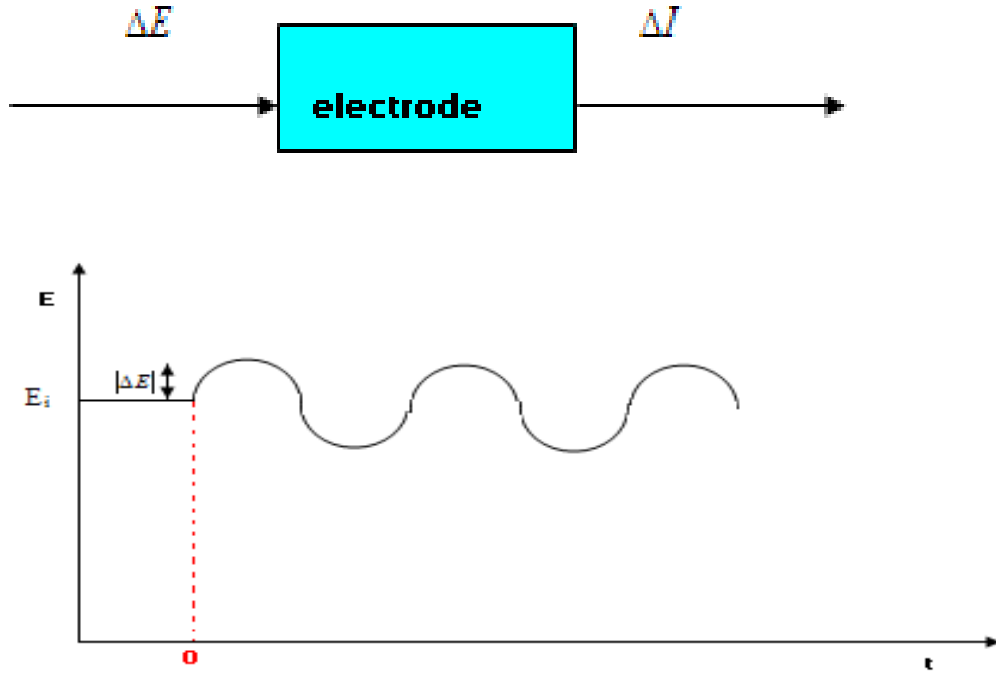
$$\Delta E = |\Delta E| \text{Sin} 2\pi ft \dots\dots\dots(11-2)$$

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

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

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

$$\Delta I = |\Delta I| \text{Sin}(2\pi ft - \phi) \dots\dots\dots(12-2)$$



الشكل (2): الإثارة الجيبية لكمون المسرى

نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة  $Z$  تعطى بالعلاقة:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \dots\dots\dots(13-2)$$

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

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im} \dots\dots\dots(14-2)$$

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب  $\text{plan complexe}$  وندعو المنحنى الناتج

بمنحنى نكويست (Diagramme de Nyquist)

➤ مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الإلكتروليتية:

أ- مقاومة الانتقال  $R_t$ :

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

### ب- المقاومة الأومية $R_{\Omega}$ :

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

### ج- سعة الطبقة المضاعفة $C_{dl}$ :

عند سطح التماس مسرى/الكتروليت تتكون طبقة مضاعفة من الشحنات، إحدى الطبقتين موجبة الشحنة نتيجة تجمع الشوارد الموجبة القادمة من المحلول بالانتشار.

والطبقة الثانية مشحونة بشحنة سالبة نتيجة تجمع الالكترونات المعطاة من طرف المسرى تمثل الطبقة المضاعفة مكثفة مشحونة سعتها  $C_{dl}$  بلبوسيتها الموجب والسالب، سمكها لا يتجاوز  $10\mu m$ .

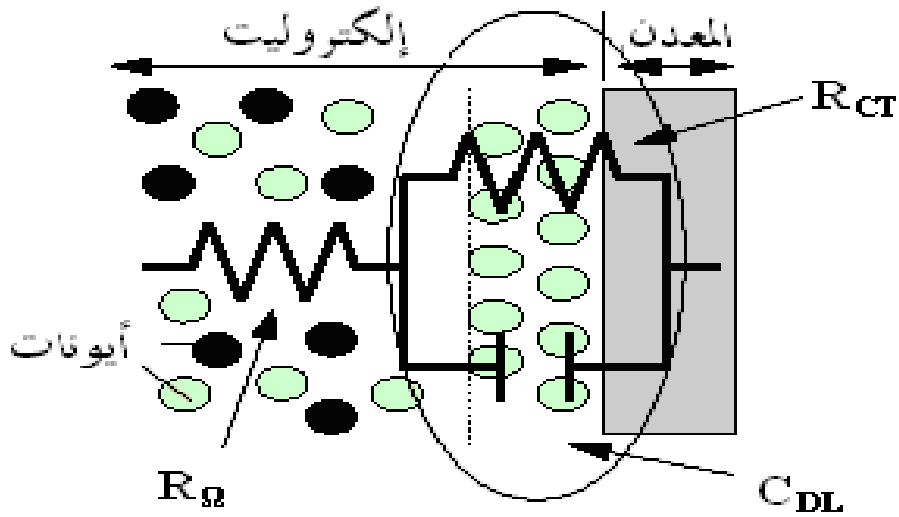
### د- الدارة الالكتروكيميائية المكافئة:

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

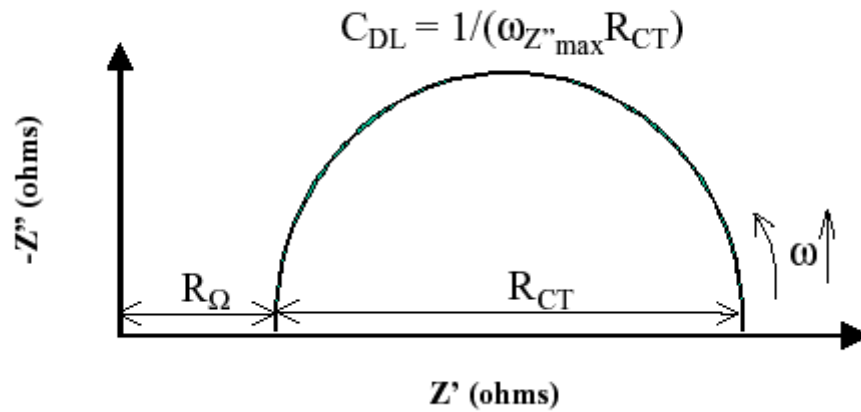
### ➤ تحليل معطيات مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية (EIS):

إن تمثيل نموذج فيزيائي لأي نظام إلكتروكيميائي معقدًا جدًا، وهناك العديد من النماذج تعطى لتفسير الظواهر التي تحدث على سطح الإلكترود وأهمها الموضحة في الشكل (3).





الشكل(3): نموذج يبين حالة معدن متآكل



الشكل(4): منحنى Nyquist لدارة بسيطة مكافئة لخلية الكتروليمائية

# الفصل الثالث

## دراسة الأثر الشيطاني

### III ( دراسة الأملاح المرافقة للمركبات 1،2- ثنائي ثيول -3- ثيون:

#### III-1-1 تمهيد:

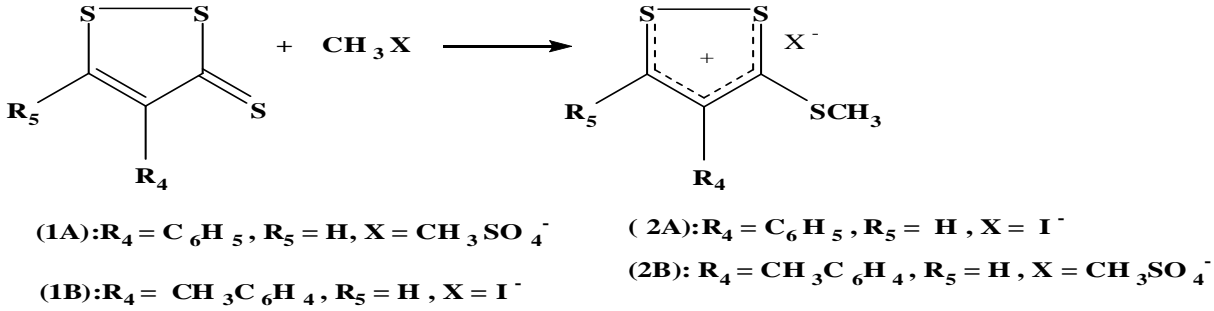
من بين مثبطات الوسط الحامضي نذكر على سبيل المثال لا للحصر مركبات 2,1 - ثنائي ثيول -3- ثيون. ولتحضير هذه المركبات يستلزم بصفة عامة تفاعل الكبريتة لمختلف أنواع المركبات باستعمال

الكبريت أو خامس كبريتيد الفوسفور  $P_4 S_{10}$ . [1]

المركبات 2,1-ثنائي ثيول -3- ثيون هي مركبات عضوية ذات حلقة خماسية متغايرة تحوي ثلاث

ذرات كبريت حضرت في مخبر تميمين وترقية الموارد الصحراوية بورقلة حسب طريقة **Bottcher**

وفق التفاعل التالي [7]:



#### III-2-1 الخواص الفيزيائية:

إن عددا كبيرا من مركبات 2،1- ثنائي ثيول-3- ثيون تكون على شكل بلورات ملونة . والتي تحتوى على مستبدلات أروماتية بعضها يمتاز بدرجات انصهار عالية نسبيا ، ولونها من البرتقالي إلى الأحمر . بخلاف المشتقات ذات المستبدلات الأليفاتية بحيث تكون صفراء اللون . تكون المشتقات ذات المستبدلات الألكيلية التي لها وزن جزيئي عالي عبارة عن زيوت ، كما تمتاز هذه المركبات بثباتها الحراري مما يساعد على تقطيرها دون أن يحدث لها أي تفكك تحت الضغط الجوي العادي . كما أن هذه المركبات عديمة الرائحة ولا تتأكسد بالهواء الجوي . عموما تكون المركبات 2،1- ثنائي ثيول-3- ثيون عديمة الذوبان في المذيبات القطبية ، وقليلة الذوبان في المذيبات الأليفاتية ، وشديدة الذوبان في الهيدروكربونات الأروماتية ، كما أنها تذوب في حمض الكبريتيك المركز. [3]

تحليل النتائج المتحصل عليها ، وجدوا أن مجموعة الفينيل المستبدلة في الموضع 5 متواجدة في نفس المستوى مع نواة ثنائي ثيول وأن نواة 1،2- ثنائي ثيول مجموعة إلكتروفيلية . [3]

أما في دراستنا لتآكل الألمنيوم فإننا نستعمل الأملاح المرافقة لهذه المركبات و المتمثلة في أملاح 1،2- ثنائي ثيوليليوم التالية : (1A) ; (2A) ; (1B) ; (2B).

### III-1-3 الاستعمالات :

بعد سنة 1980 زاد الإهتمام بهذه المركبات (ثنائي ثيول ثيون ) حيث استعملت كعقاقير طبية و كمركبات صناعة و مبيدات للجراثيم . وبسبب عدم تأكسدها في الهواء فقد استخدمت كمضادات للتأكسد في الوقود و في زيوت التشحيم للمحركات ، كما أنها استخدمت لحماية سطح الحديد من التآكل بفعل حمض هيدروكلوريك و في المطاط و البلاستيك لمنع نفوذ الأشعة فوق البنفسجية .

و لأهمية خصائصها العلاجية المختلفة فقد تم استخدام المركب 5-بارا ميثوكسي فنيل 1،2-ثنائي ثيول 3-ثيون (سلفلام)لعلاج جفاف الفم . ومعالجة مرض الدودية ، و المركب 4-مثيل -2-بيرازينيل 1،2-ثنائي ثيول 3-ثيون المعروف باسم (اولنتيبيراز ) الذي له دور فعال في تثبيط نشاط الفيروس المسبب لمرض فقدان المناعة و كذا معالجة البهاراسيا.[3]

### III-2) دراسة الفاعلية التثبيطية لأملاح اليود والسلفات المرافقة لمركبات 1،2- ثنائي

ثيول ثيون على تآكل قطعة ألمنيوم في الوسط الحمضي (1M)HCl:

في هذه الدراسة تم تحديد الفاعلية التثبيطية للمثبطات **A1**، **A2**، **B1** على تآكل قطعة ألمنيوم في وسط حمضي من خلال مختلف الطرق التجريبية .

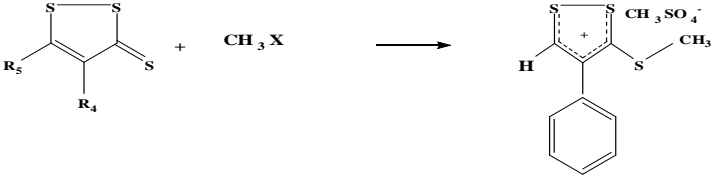
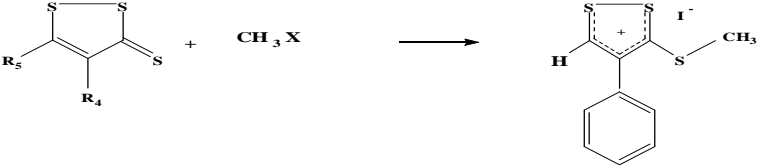
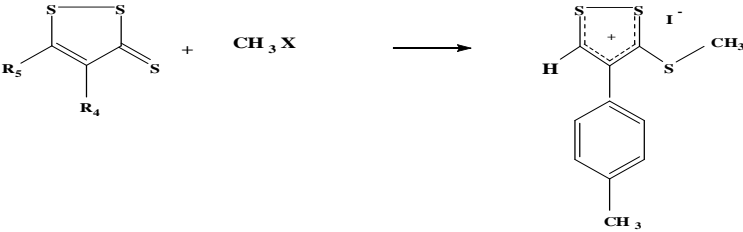
المثبطات المستعملة هي :

**A1**: 3- مثيل ثيو-4- فنيل-1،2- ثنائي ثيو ليليوم الأيون المرافق ( $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ )

**A2**: 3- مثيل ثيو-4- فنيل-1،2- ثنائي ثيو ليليوم الأيون المرافق (I)

**B1**: 3- مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-1،2- ثنائي ثيوليليوم الأيون المرافق (I)

## الجدول (2): البنية الجزيئية للأملاح 2,1- ثنائي ثيو ليليوم المستبدلة

الكتلة المولية	البنية الجزيئية للأملاح 2,1- ثنائي ثيو ليليوم المستبدلة	المركب الملحي
336.47414 g/mol		A1
352.27873 g/mol		A2
366.30617 g/mol		B1

## III-2-1) الشروط التجريبية:

## • تحضير العينة :

العينة المستعملة تصك وتكشط قبل كل قياس على أوراق كاشطة زجاجية (350،400،800،600،

1000،1200،2000،1500) وتغسل بالماء المقطر وتجفف قبل كل استعمال.

تقاس أبعاد القطعة بواسطة القنوية ، وهذه الأبعاد هي الطول (L)، العرض (D)، السمك (H)،

ليتم بواسطتها حساب مساحة سطح القطعة (S). يحسب وزن كل قطعة قبل عملية الغمس ( m1 ).

تغمس القطعة في الوسط الأكال (حمض HCl (1 M) ومختلف التراكيز المثبط) داخل بيشر ،

وهي معلقة بخيط بلاستيكي. يتم غسل القطعة بتيار مائي وتكشط بالفرشاة بعد كل عملية غمس ثم

تجفف،بعدها يقاس وزنها (m2) .

- **المحلول :** الوسط المستعمل لدراسة تآكل قطعة ألومنيوم هو محلول مائي لحمض الكلور (1M) HCl المحضر انطلاقاً من حمض كلور الماء بنسبة (37%) المحلول الاصيلي (الأم) ونستعمل الماء المقطر للتخفيف ،ويحوي تراكيز مختلفة من المثبطات هي 5ppm ، 10ppm ، 15ppm ، 20ppm ، 25ppm هذه القيم للتراكيز حددت انطلاقاً من دراسة ذوبانية المثبط في الوسط الأكال.

### III -2-2) الطرق المستعملة في هذه الدراسة:

### III -2-2-1) الطريقة الكلاسيكية (الطريقة الوزنية) :

تعتمد هذه الطريقة على تغير الوزن حيث يتم وزن العينة قبل وبعد غمسها في المحاليل المحضرة لمدة معينة ، أما الفرق في الوزن فهو عبارة عن حساب مقدار المادة المتآكلة عبر المساحة السطحية للعينة وخلال الفترة الزمنية المحددة للغمس .

**الأدوات المستعملة:** بيشر سعته 75ml ، ميزان إلكتروني، قدم قنوية ، أوراق زجاجية بمختلف أرقامها. الطريقة موضحة في الصورة (01):



### صورة (01): موضحة للطريقة الكلاسيكية (فقدان الوزن)

وضعت النتائج المتحصل عليها في جدول يحمل المعلومات التالية :

$\Delta m$ : مقدار الضياع في الكتلة (g).

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots \dots (01)$$

S : مساحة سطح القطعة ( $cm^2$ ) .

$$S = 2. ((L.D) + (L.H) + (D.H)) \dots\dots(02)$$

V : سرعة التآكل (g/cm<sup>2</sup>.min).

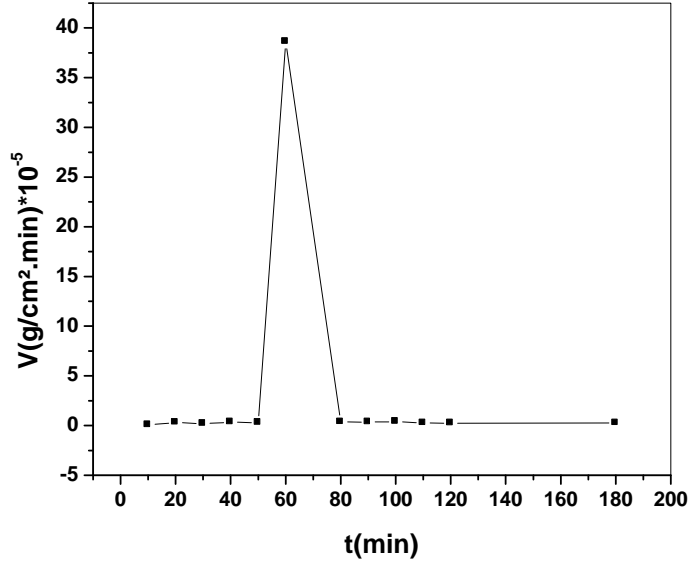
$$V = \Delta m / (S.t)\dots\dots(03)$$

t : زمن الغمس (min)

بعد عدة تجارب تم اختيار 1h مدة للغمس في محلول حمض الهيدروكلوريك 1M، وهذا لأنه حدث تآكل كبير للعينة في هذا الزمن ، كما أن كتلة الألمنيوم المتآكلة معتبرة وهذا ما يوضحه الجدول أدناه.

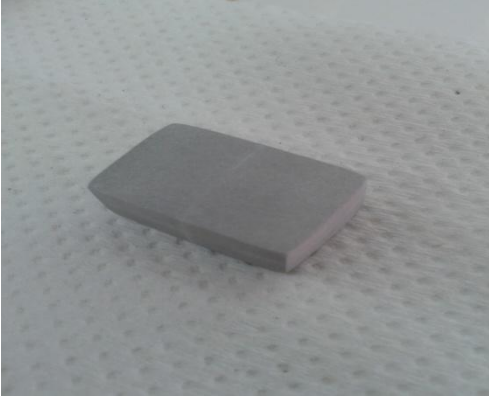
V(g/cm <sup>2</sup> min) *10 <sup>-5</sup>	S(cm <sup>2</sup> )	Δ m (g)	m 2(g)	m 1 (g)	t(min)	
0.0611	16.365	0.0001	10.7265	10.7266	10	الشاهد
0.3117	16.041	0.001	10.7036	10.7046	20	
0.1884	15.919	0.0009	10.6845	10.6854	30	
0.3469	15.851	0.0022	10.6443	10.6465	40	
0.2901	15.851	0.0023	10.6160	10.6183	50	
38.601	14.114	0.3269	8.6721	8.9990	60	
0.3563	15.784	0.0045	10.5342	10.5387	80	
0.3308	15.784	0.0047	10.5013	10.5060	90	
0.3801	15.784	0.006	10.4688	10.4748	100	
0.2581	15.784	0.0045	10.4452	10.4497	110	
0.2323	15.784	0.0044	10.3772	10.3816	120	
0.2745	15.784	0.0078	10.3278	10.3365	180	

الجدول (3): يوضح اختيار زمن الغمس



الشكل (5): منحنى قيم سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط

من خلال الجدول الموضح أعلاه والمنحنى نلاحظ أن قيم السرعة متذبذبة إلى أن تصل إلى أعلى قيمة قدرت ب  $38.601 \cdot 10^{-5}$  (g/cm².min) لتعود إلى النقصان أي عند 1h تآكل العينة يكون معتبر، لذا تم تحديده لهذه الدراسة.



صورة (6) : قطعة الألمنيوم بعد الغمس



صورة (5) : قطعة الألمنيوم قبل الغمس



دراسة الأثر التثبيطي للأملاح المرافقة لمركبات 1، 2- ثنائي ثيول ثيون بطريقة فقدان الوزن

في الوسط الحمضي (1M)HCl :

بعد القيام بالتجارب حسب سرعة التآكل والفاعلية التثبيطية لمختلف تراكيز المثبطات **A1**، **A2**، **B1** بطريقة فقدان الوزن من أجل تآكل قطعة الألمنيوم في الوسط الحمضي، في درجة حرارة المخبر  $20^{\circ}\text{C}$ .  
الموضحة في الجدول التالي:

**الجدول (4): يوضح نتائج الطريقة الكلاسيكية (الطريقة الوزنية)**

R%	V (g/cm <sup>2</sup> min)*10 <sup>-5</sup>	S (cm <sup>2</sup> )	Δ m (g)	m2 (g)	m1 (g)	C <sub>inh</sub> (M)* 10 <sup>-5</sup>	C <sub>inh</sub> (ppm)	الشاهد
-----	0.38601	14.1142	0.3269	8.6721	8.9990	0	0	
99.75	0.0978	13.6236	0.0008	7.8902	7.8910	1.4859	5	<b>A1</b>
92.41	3.13	13.212	0.0248	7.6385	7.6633	2.9719	10	
93.30	2.8166	12.9586	0.0219	7.3026	7.3245	4.4579	15	
97.58	1.0259	12.8338	0.0079	7.0995	7.1074	5.9439	20	
97.09	1.2831	12.339	0.0095	6.9004	6.9102	7.4299	25	
85.28	7.0445	11.38	0.0481	6.0739	6.1220	1.4193	5	
76.04	11.332	11.516	0.0783	6.1724	6.2507	2.8386	10	
87.79	5.6128	11.8478	0.0399	6.4428	6.4827	4.2579	15	
98.43	0.7237	11.7436	0.0051	6.3554	6.3605	5.6773	20	
95.41	2.1539	11.6068	0.015	6.3059	6.3209	7.0966	25	
81.03	10.4919	9.8488	0.062	5.0012	5.0632	1.3649	5	<b>B1</b>
80.63	10.8983	9.6804	0.0633	4.5847	4.6480	2.7299	10	
80.60	11.7126	9.0216	0.0634	4.2198	4.2832	4.0949	15	
88.28	7.4052	8.62	0.0383	3.9848	4.0231	5.4599	20	
83.87	10.7446	8.1746	0.0527	3.5585	3.6112	6.8248	25	

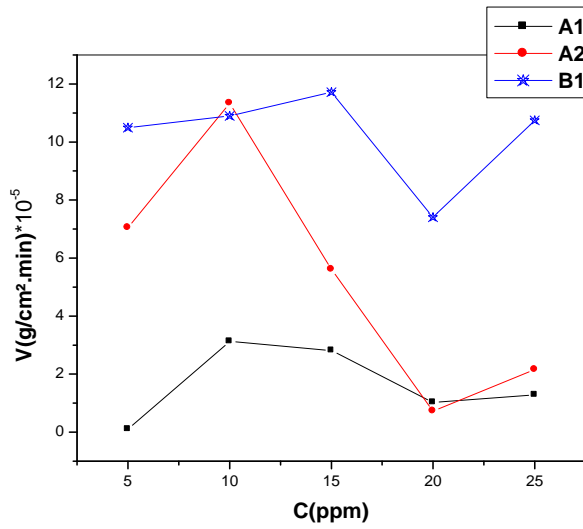
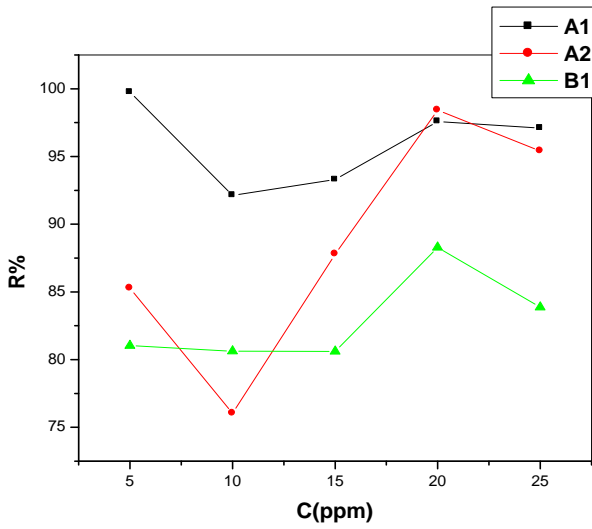
القانون المستخدم في حساب مردود التثبيط  $R\%$ :

$$R\% = ((\Delta m_0 - \Delta m_{inh}) / \Delta m_0) * 100 \dots (04)$$

$\Delta m_0$ : تغير الكتلة في غياب المثبط (الشاهد).

$\Delta m_{inh}$ : تغير الكتلة في وجود المثبط.

ويمكن التوضيح أكثر من خلال المنحنيات  $V=f(C)$  ,  $R\%=f(C)$  التالية:



الشكل (6): منحنى تغير السرعة بدلالة التركيز الشكل (7): منحنى تغير فاعلية التثبيط بدلالة التركيز

### مناقشة النتائج :

من الجدول والشكلين الموضحين أعلاه :

نلاحظ أن هناك تذبذب في النتائج رغم المردود الجيد المتحصل عليه للمركبات الثلاث فمثلا المثبط **A1**

عند تركيز  $1.4859 * 10^{-5} M$  أعطت نسبة تثبيط 99.75% وبلغت سرعة التآكل

$0.0978 * 10^{-5} (g/cm^2.min)$  أما عند  $5.9435 * 10^{-5} M$  فكانت نسبة التثبيط 97.58 %

وقيمة السرعة  $1.0295 * 10^{-5} (g/cm^2.min)$  . والمثبط **A2** وصلت نسبة التثبيط 98.43%

عند تركيز  $5.6773 * 10^{-5} M$  وتناقصت السرعة إلى  $0.7237 * 10^{-5} (g/cm^2.min)$  ،

ونفس الملاحظة بالنسبة للمركب **B1** كانت نسبة التثبيط 88.28% عند تركيز  $5.4599 * 10^{-5} M$

وسرعة تآكل  $7.4052 \times 10^{-5} \text{ (g/cm}^2 \cdot \text{mn)}$  .

من خلال هذه النتائج وجدنا انه عند تركيز 20ppm تكون نسبة التثبيط جيدة وسرعة التآكل صغيرة للمثبطات الثلاث ويرجع ذلك إلى أن هذه المركبات تحمل زوجين إلكترونين حرين على ذرة الكبريت مما يسمح لها بالامتزاز على سطح المعدن و إلى سلوك معدن الألمنيوم الذي يشكل طبقة أوكسيدية ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) حامية، لتعود نسبة التثبيط إلى التراجع عند زيادة التركيز إلى 25ppm وهذا يمكن أن يكون راجع إلى ضخامة أيون اليود أو إلى الذوبانية غير الجيدة لبعض المركبات ، مما جعل فاعلية التثبيط متذبذبة عكس ما كان متوقع لتأثير هذه المثبطات مع معدن الحديد.

### III-2-2- الطريقة الإلكتروكيميائية :

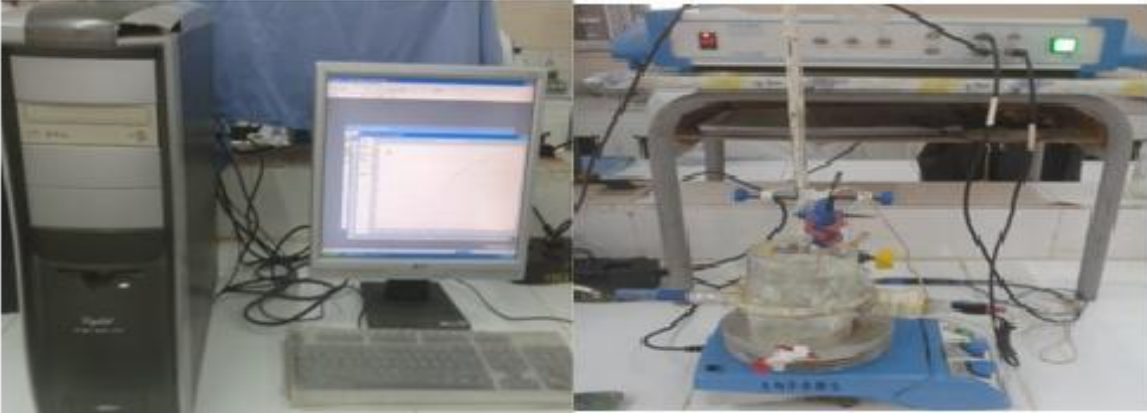
التقييم الأول لفاعلية تثبيط المركبات كان عن طريق فقدان الوزن إلا أنها لا تؤدي إلى المعرفة الحقيقية لآلية تفاعل التآكل، لهذا نلجأ إلى طريقة أكثر دقة للتعرف على هذه الظواهر المتمثلة في الانتقال الإلكتروني وتبادل الأيونات بين المعدن والوسط الإلكتروليتي، فتم تحديد الفعالية التثبيطية بواسطة الطريقة الثابتة التي تركز على رسم منحنيات الاستقطاب ( $i=f(E)$ ) ومنحنيات Tafel ( $\log|i|=f(E)$ ) وباستعمال الطريقة المتغيرة التي تعتمد على رسم منحنيات Nyquist [20]. التي تتم من خلال تركيب تجريبي يتكون من:

**جهاز القياس :** استعملنا جهاز قياس فرق الجهد (Potentiostat-Galvanostat) من نوع PGZ301، مزود ببرنامج Voltmaster 04 لتحديد فوق جهد التآكل، قياس تيار سرعة التآكل، قياس مقاومة الاستقطاب، دراسة سمك الطبقة المضاعفة، دراسة آلية التفاعل [20].

**خلية القياس:** أجريت التجارب الإلكتروكيميائية في خلية زجاجية من نوع pyrex، لها شكل إسطواني ذات حجم 500ml يوجد على جانبيها فتحتان واحدة لإدخال إلكترود العمل الحامل للقطعة المعدنية المدروسة (قطعة إسطوانية من الألمنيوم مساحة  $1\text{cm}^2$ ) و الثانية لإدخال إلكترود الشاهد وهو قطب من البلاتين مساحة سطحه  $1\text{cm}^2$  . في غطاء زجاجي لفصله عن إلكترود العمل ولمنع ترسب الأوكسجين عليه لضمان مرور التيار في الخلية الإلكتروكيميائية، ويثبت الإلكترود المرجعي calomel موجود في محلول مشبع من KCl ويرمز له:

(ECS: كموه يساوي  $+0.244\text{ V}$  عند درجة حرارة  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) وهو إلكترود من الزئبق مغطى بخليط من

Hg<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> يلامس محلول مشبع من KCl [20].



صورة (7) : صورة موضحة للطريقة الالكتروكيميائية



صورة (8) : إلكترود العمل بعد الغمس

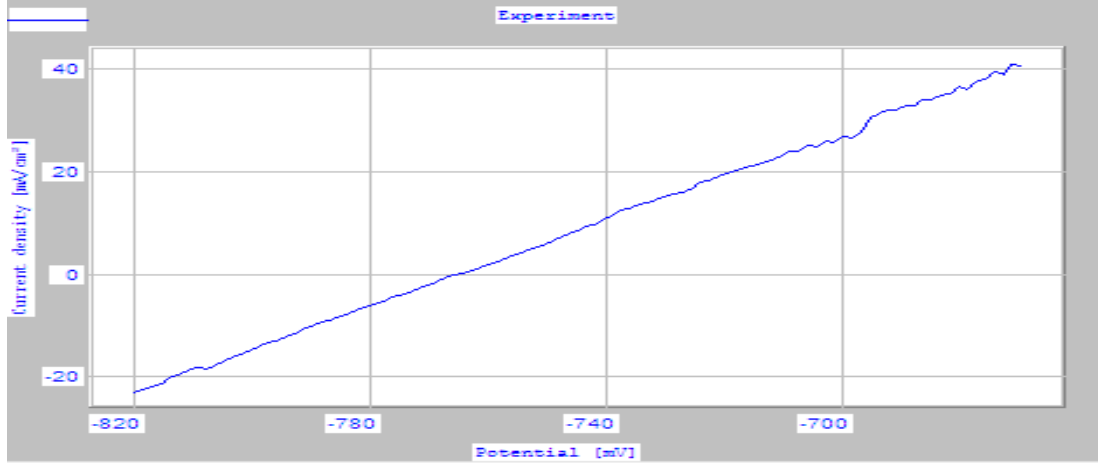
III -2-2-2-1) دراسة منحنيات الاستقطاب (الطريقة الثابتة) :

رسمت المنحنيات ،بسرعة مسح مناسبة 1 mv/min ،وفي مجال للكمون من -820 mv إلى -670mv- مدة رسم كمون الاستقرار هي 1 h ، وسرعة رج ثابتة وخفيفة لمجانسة المحلول .  
منحنيات الاستقطاب ومنحنيات Tafel في وجود وغياب المثبطات **A1**، **A2**، **B1** لمختلف التراكيز ، في الوسط الحمضي في درجة حرارة 25 °C ، وضحت في الأشكال: 8،9،10،11،12،13،14،15 على الترتيب.

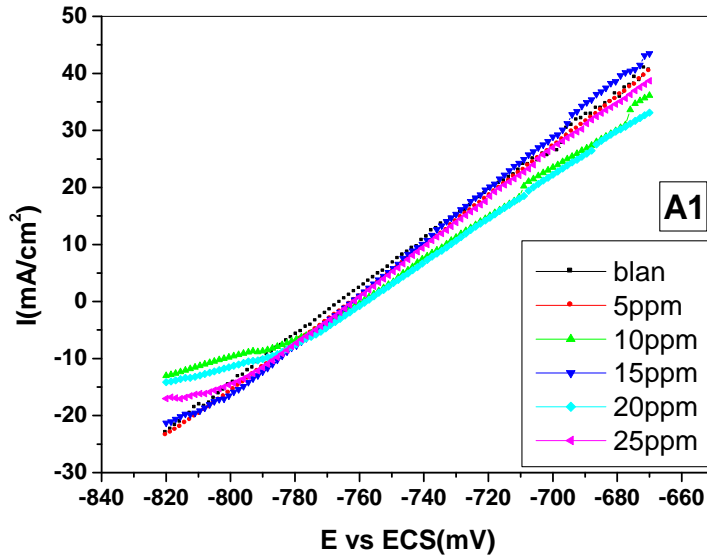
وقيم شدة كثافة التيار الأنودي و الكاتودي للتآكل ( $i_{cor}$ ) و كمون التآكل ( $E_{cor}$ ) ، معاملات Tafal الكاتودية و الأنودية ( $b_a$  و  $b_c$ ) ، مردود التثبيط %R لمختلف تراكيز المثبطات الثلاث في الوسط الحمضي ، دونت النتائج في الجدول (03) . وحسب مردود التثبيط بالعلاقة التالية :

$$R\% = \frac{i_{cor} - i_{(inh)}}{i_{cor}} \times 100 \dots \dots (05)$$

حيث:  $i_{inh}$  ،  $i_{cor}$  قيم شدة كثافة تيار تآكل معدن الألمنيوم معينة من الميل الكاثودي بعد الغمس في المحلول الحمضي في وجود وغياب المثبطات على الترتيب .

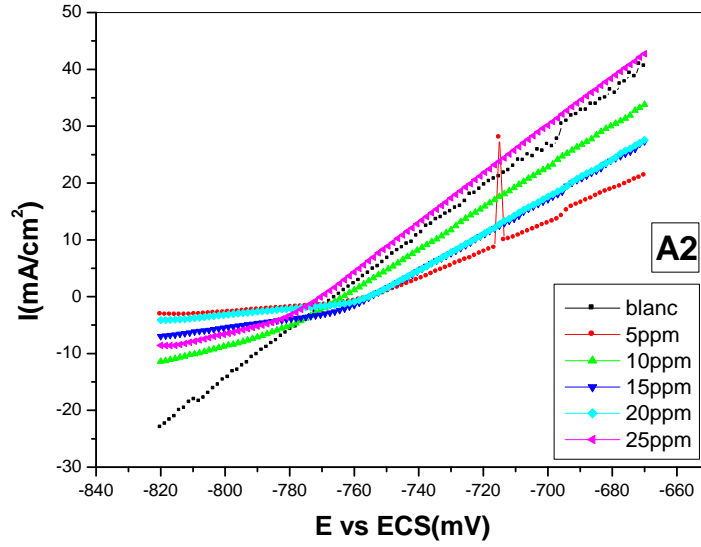


الشكل (8) منحني الاستقطاب لمعدن الألمنيوم في الوسط الحمضي HCl (1M) في غياب المثبطات

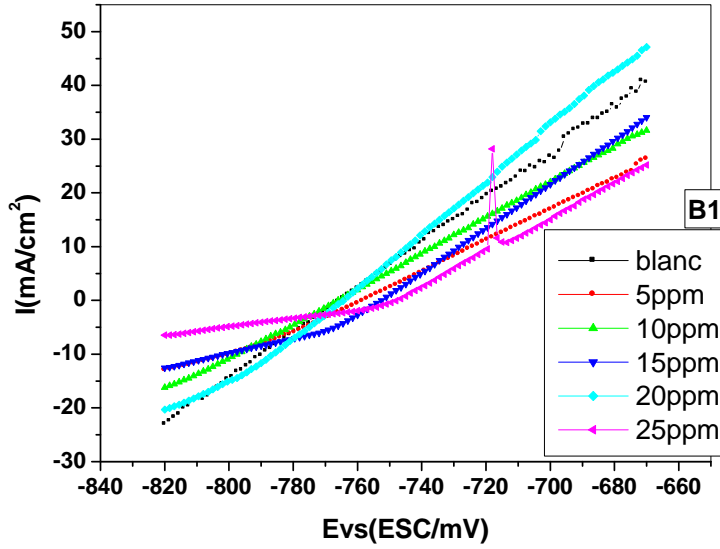


الشكل (9): منحنيات الاستقطاب لمعدن الألمنيوم في الوسط الحامضي HCl (1M) لمختلف تراكيز

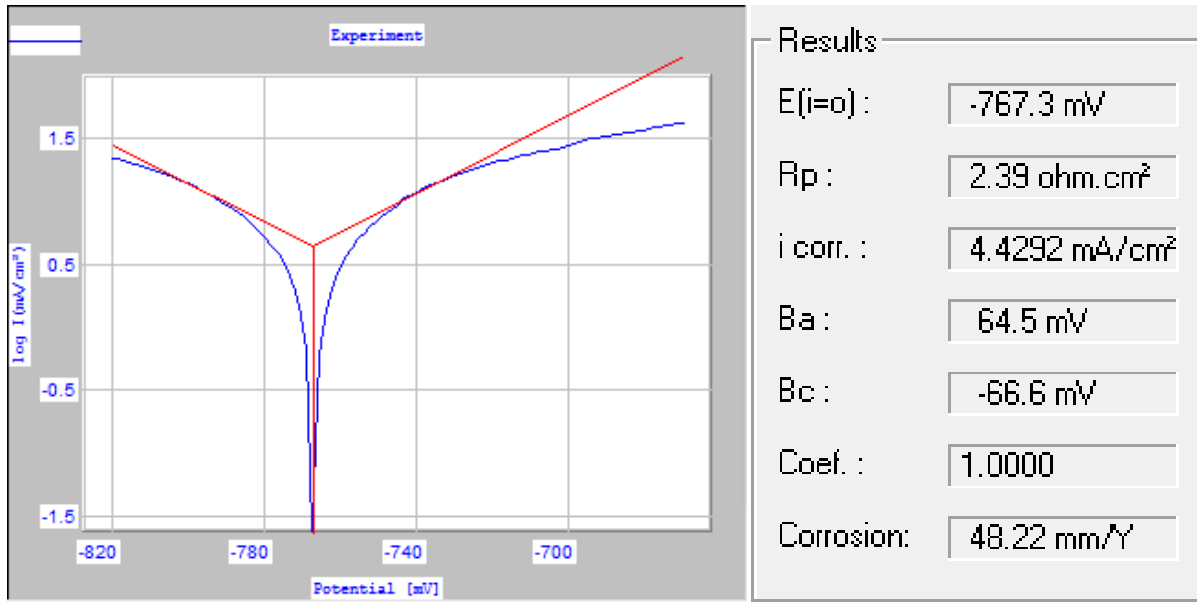
المثبط (A1)



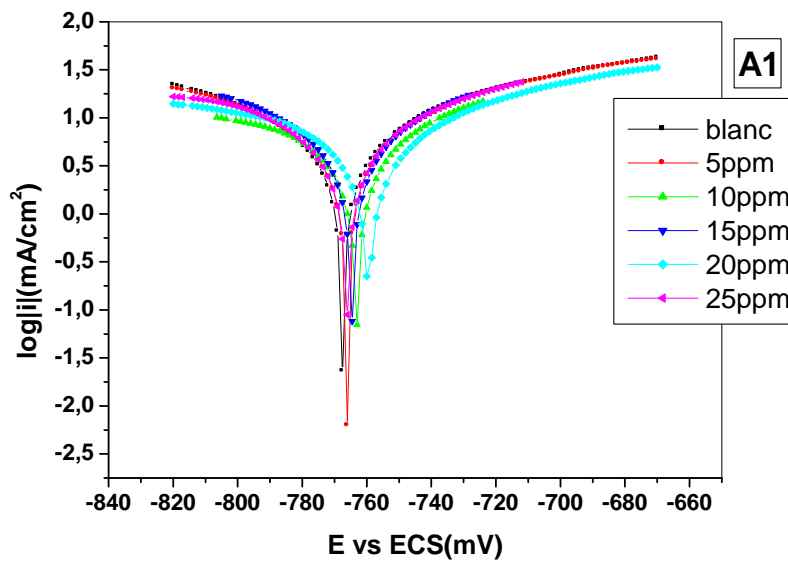
الشكل (10) منحنيات الاستقطاب لمعدن الألمنيوم في الوسط الحامضي HCl (1M) لمختلف تراكيز المثبط (A2)



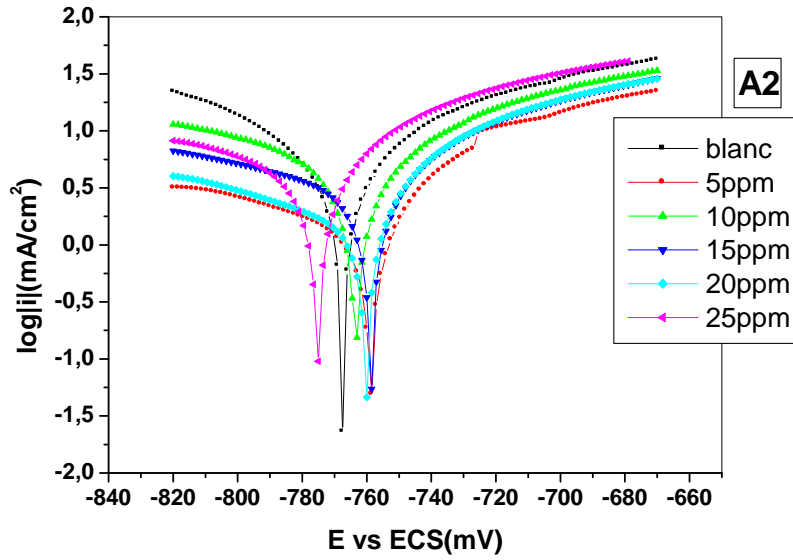
الشكل (11) منحنيات الاستقطاب لمعدن الألمنيوم في الوسط الحامضي HCl (1M) لمختلف تراكيز المثبط (B1)



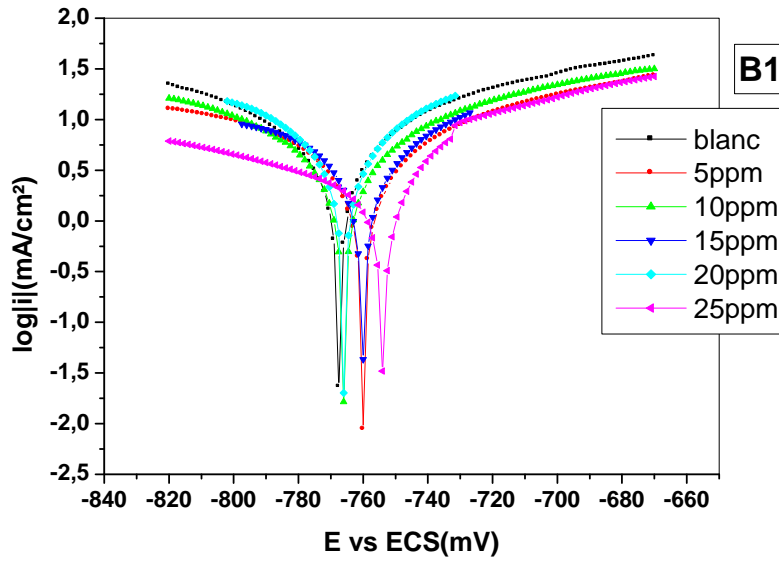
الشكل (12) منحنى Tafel لمعدن الألمنيوم في الوسط الحمضي HCl (1M) في غياب المثبط



الشكل(13):منحنى Tafel في الوسط الحمضي HCl (1M) للمثبط (A1)



الشكل (14): منحنى Tafel في الوسط الحمضي HCl (1M) للمثبط (A2)



الشكل (15): منحنى Tafel في الوسط الحمضي HCl (1M) للمثبط (B1)



الجدول (5): يوضح المقادير الإلكترونية والكيميائية والفاعلية التثبيطية من أجل مختلف تراكيز المثبطات

A1، A2، B1 لأجل تآكل معدن الألمنيوم في الحمض HCl (1M) المحصلة من منحنيات الاستقطاب

عند درجة حرارة المخبر.

R%	$i/V \cdot 10^{-2}$ (mA.an /mm.cm <sup>2</sup> )	V (mm/an)	-b <sub>c</sub>	b <sub>a</sub>	R <sub>p</sub> (ohm. cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	-E <sub>corr</sub> (mv)	C <sub>inh</sub> * 10 <sup>-5</sup> (M)	C <sub>inh</sub> (ppm)	
-----	9.19	48.22	66.6	64.5	2.39	4.4292	767.3	0	0	الشاهد
13.76	9.19	41.58	60.7	57.6	2.44	3.8196	766	1.4859	5	A1
33.23	9.18	59.50	160.1	90.2	2.81	2.9573	763.1	2.9719	10	
14.79	9.19	41.08	54.5	49.9	2.19	3.7737	763	4.4579	15	
26.47	9.19	35.45	60.4	53.5	2.69	3.2567	759.3	5.9439	20	
12.58	9.19	42.13	97.2	85.7	2.36	3.8718	763.5	7.4299	25	
75.63	9.19	11.74	101.3	33.4	9.25	1.0791	758.4	1.4193	5	A2
38.89	9.19	35.36	79.1	57.9	3.11	3.2478	767.4	2.8386	10	
37.81	9.19	150.2	54.5	57	4.51	2.7543	759.8	4.2579	15	
68.26	9.19	13.55	103.2	26.9	8.83	1.2450	757.1	5.6773	20	
19.99	9.19	38.58	110.3	52.7	3.11	3.5437	775	7.0966	25	
14.54	9.19	41.21	95.4	81.2	3.53	3.7848	760	1.3649	5	B1
32.43	9.19	32.58	59.1	55.8	3.01	2.9928	766	2.7299	10	
47.05	9.19	25.52	141.1	86.2	3.02	2.3453	760	4.0949	15	
38.90	9.19	29.44	113	92.6	2.10	2.7061	765.9	5.4599	20	
60.85	9.19	18.78	109.1	34.8	6.11	1.7271	751.1	6.8248	25	

### مناقشة النتائج:

من خلال النتائج المتحصل عليها من الأشكال و الجدول يمكن إستنتاج ما يلي :

هناك تذبذب في الفاعلية التثبيطية (R%) يرافقه أيضا تغير في شدة كثافة التيار ( $i_{cor}$ ) التي تكون قيمتها

أقل من ما هي عليه في الوسط الشاهد مهما زدنا في التركيز.

-تغير في قيم  $ba$  و  $bc$  ناتج عن تأثير تفاعل الأكسدة وتفاعل الإرجاع بوجود المثبطات [8]، [9].

-تغير قيمة  $b_c$  بوجود المثبطات وارتفاعها في بعض التراكيز لذوبان الحاجز الحامي للسطح بامتزاز

المثبطات وبزيادة سمك الطبقة المضاعفة و تغير معامل الانتقال الشحني [8]، [10].

-إضافة المثبطات **A1**، **A2**، **B1** أدت إلى إزاحة أنودية للكُمون ( $E_{cor}$ ).

المثبط **A2** أفضل فاعلية من المثبطين **A1**، **B1** فقد وصل أعلى مردود تثبيطي إلى 68.26% عند تركيز

$5.6773 \times 10^{-5} M$  ، و 33.23% عند تركيز  $2.7919 \times 10^{-5} M$  بالنسبة إلى **A1**، أما **B1** فوصل إلى

60.85% عند تركيز  $6.8248 \times 10^{-5} M$ .

### III-2-2-2-2) دراسة منحنيات Nyquist (الطريقة المتغيرة):

قياسات الممانعة الإلكتر وكيميائية تكون معتمدة بعد 30 min من غمس العينة في محلول HCl (1M)

حيث السعة الجيبية مطبقة 10mv ومجال التردد من 10mHz إلى 100KHz . طريقة الممانعة

طريقة حساسة جدا وهي تظهر أبسط المراحل الجزيئية وتفاصيلها الدقيقة ،تسمح بمعرفة نوع عملية

الامتزاز للمثبط من خلال تشكل الطبقة المضاعفة وتبين الخصائص الكيميائية والإلكتر وكيميائية [20].

منحنيات Nyquist للمثبطات **A1**، **A2**، **B1** المذابة في الحمض HCl(1M)، مدة الغمس 30min

في درجة حرارة المخبر موضحة في الأشكال 16، 17، 18 على الترتيب.

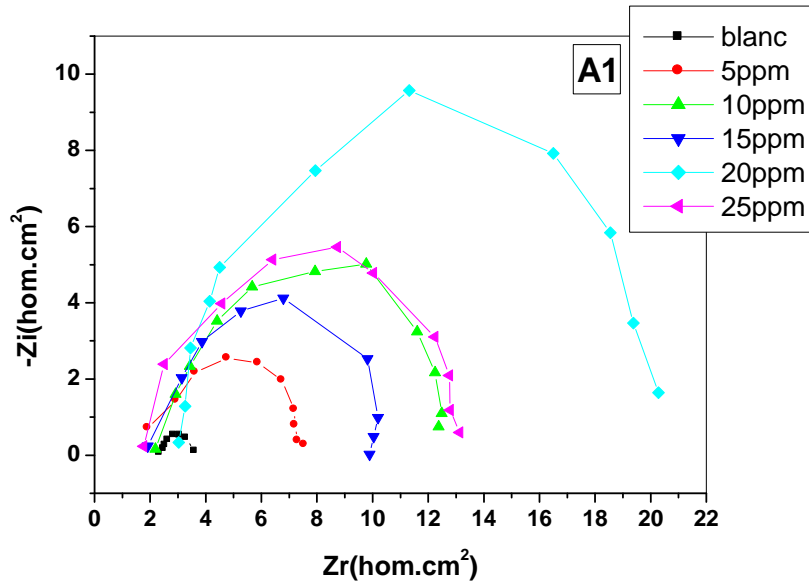
سعة الطبقة المضاعفة  $C_{dl}$ ، ومقاومة الانتقال  $R_t$ ، تيار التآكل  $i_{cor}$ ، التوترف المحسوبة من منحنيات

Nyquist للمثبطات الثلاث مبينة في الجدول (04) .

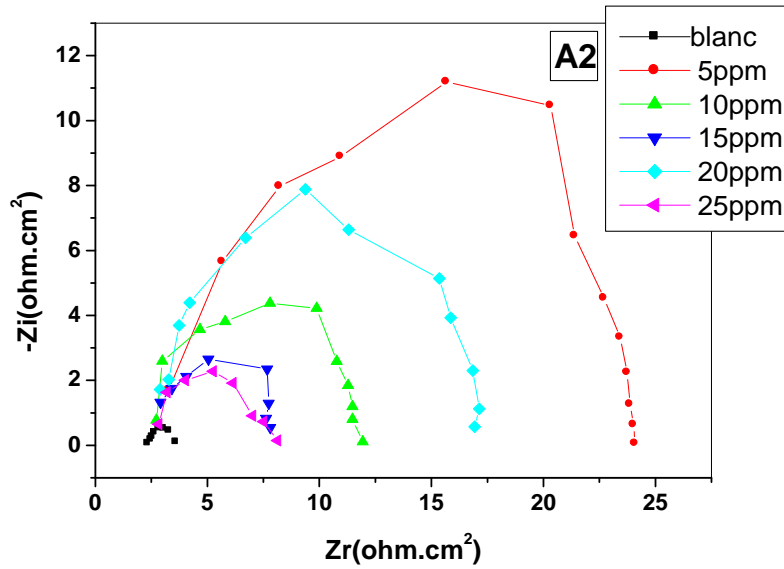
مقاومة الانتقال الشحني و فاعلية التثبيطي حسبت بالعلاقات :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \dots \dots \dots (06)$$

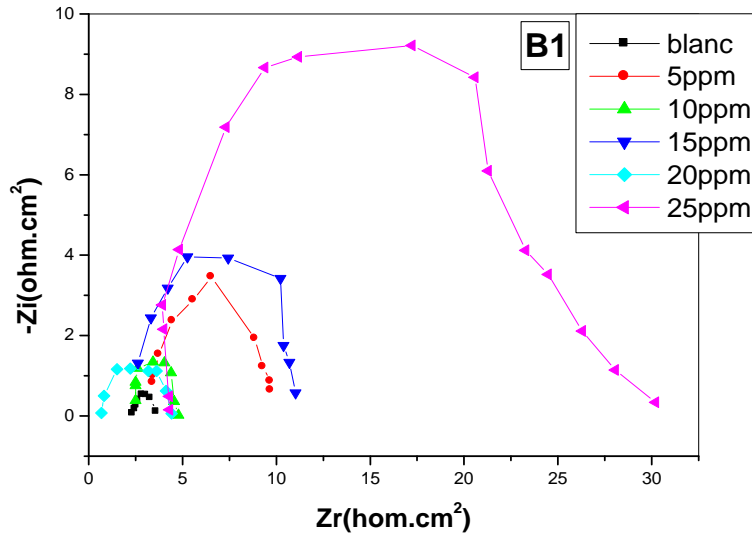
$$R\% = (R_{t(inh)} - R_{t(cor)} / R_{t(inh)}) * 100 \dots \dots \dots (07)$$



الشكل (16): منحنى Nyquist في الوسط الحمضي HCl (1M) في المثبط (A1)



الشكل (17): منحنى Nyquist في الوسط الحمضي HCl (1M) للمثبط (A2)



الشكل (18): منحنى Nyquist في الوسط الحمضي HCl (1M) للمثبط (B1)

الجدول (6): يوضح المقادير الإلكترونية وكيميائية والفاعلية التثيبيية من أجل مختلف تراكيز المثبطات

B1، A2، A1 لأجل تآكل معدن الألمنيوم في الحمض (1M)HCl المحصلة من منحنيات Nyquist

R%	$R_t$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	F(Hz) *10 <sup>2</sup>	$C_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )*10 <sup>-4</sup>	C(M) *10 <sup>-5</sup>	C(ppm)	
-----	0.5165	10	3.08135	0	0	الشاهد
79.69	2.5433	6.32910	0.988722	1.4859	5	A1
89.70	4.8196	4	0.825559	2.9719	10	
87.46	4.1197	4	0.96581	4.4579	15	
94.60	9.5710	2.5	0.665153	5.9439	20	
90.54	5.4626	4	0.728376	7.4299	25	
95.38	11.1913	1.5823	0.898774	1.41933	5	A2
88.19	4.3745	4	0.909564	2.8386	10	
93.41	6.8907	2.5	0.795426	4.2579	15	
93.44	7.8851	4	0.504605	5.6773	20	

77.32	2.2776	6.32910	0.110407	7.0966	25	
85.43	3.4573	4	1.15084	1.3649	5	B1
61.55	1.3433	10	1.18475	2.7299	10	
86.95	3.9606	6.32910	0.634913	4.0949	15	
66.07	1.1772	1.58230	0.854416	5.4599	20	
94.39	9.2180	1.58230	1.09117	6.8248	25	

### مناقشة النتائج :

على ضوء نتائج المنحنيات والجدول المدون أعلاه :

-المنحنيات عبارة عن أنصاف دوائر غير مثالية وهذا لوجود فرق بين التواترات المرتفعة والمنخفضة التي تؤدي إلى عدم مجانسة السطح [11]، كما أنها ناتجة عن تشكيل طبقة مضاعفة على السطح تدل على أن ظاهرة الانتقال الإلكتروني مسؤولة عن آلية التآكل [12] .

قيم مقاومة الانتقال الشحني تتزايد في أغلب التجارب ونسبة التثبيط متذبذبة .

إضافة المثبطات **A1**، **A2**، **B1** إلى الوسط الأكال ينقص من سعة الطبقة المضاعفة  $C_{dl}$  حيث تتناقص من  $3.08135 \times 10^{-4} (\mu f/cm^2)$  بالنسبة للوسط الشاهد إلى  $0.665153 \times 10^{-4} (\mu f/cm^2)$  عند التركيز  $5.9439 \times 10^{-5} M$  في وجود **A1** وإلى  $0.110407 \times 10^{-4} (\mu f/cm^2)$  عند تركيز  $7.0966 \times 10^{-5} M$  في **A2** ، أما **B1** تصل إلى  $0.634913 \times 10^{-4} (\mu f/cm^2)$  عند تركيز  $4.0949 \times 10^{-5} M$  -هذا يرجع إلى امتزاز الجزيئات على السطح حيث يمكن ملاحظة  $R_t$  الإلكترود المغطى بالمثبط أكبر من  $R_t$  في حالة الإلكترود في الوسط الشاهد .

-تواجد المثبط الملتصق على السطح يؤدي إلى حجز أو منع الانتقال الإلكتروني من المعدن إلى المحلول وهذا ما يؤدي إلى زيادة نسبة التثبيط والتغطية [13]، [14].

-بسبب حجز المراكز الفعالة للسطح تزداد مقاومة الانتقال الشحني  $R_t$  ونسبة التثبيط %  $R_t$  [15]، [16].

### III-3) إيزوتارم الإمتزاز:

لكل معدن عدد من المراكز الفعالة على سطحه والذي ينتج عنه المقدار  $\theta$  الذي يمثل المراكز المساهمة

بالجزئيات عن طريق الامتزاز وهذا المقدار يمثل نسبة التغطية  $0 \leq \theta \leq 1$  وهي تتعلق بمختلف تراكيز المثبط عند  $TC^\circ [20]$ .

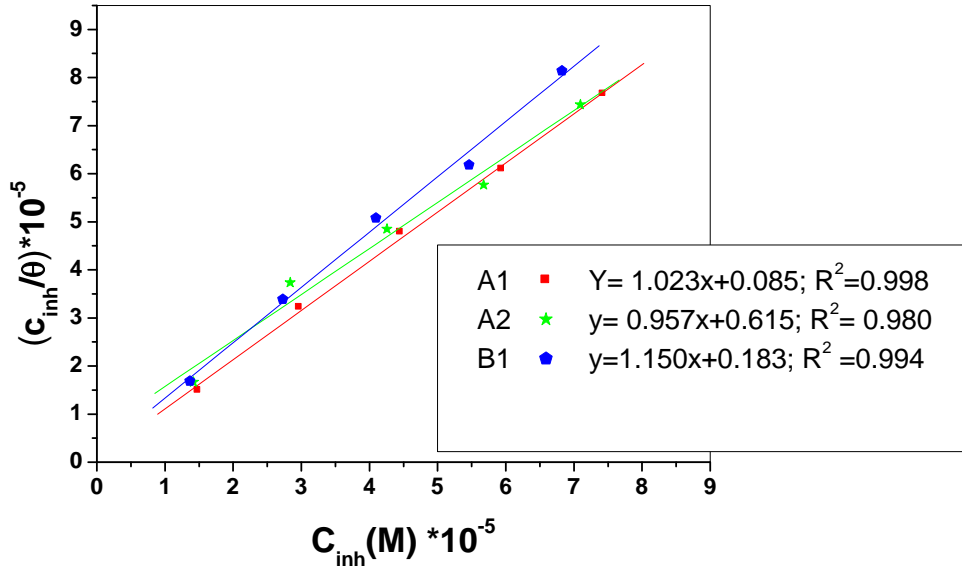
يتم أسلوب الامتزاز بناء على كفتين إما الامتزاز الفيزيائي أو الامتزاز الكيميائي . تطبيق الامتزاز الفيزيائي ينتج بوجود سطح معدني مشحون و أحد مكونات المحلول مشحون كذلك. أما تطبيق الامتزاز الكيميائي ينتج عنه انتقال شحني بين المثبط و سطح المعدن، سواء كان مشحونا سلبا أو ايجابا. خاصة إذا كان من المعادن الانتقالية فإنه يحتوي على محط d شاغر وأربتالات فارغة مع تواجد مثبط عضوي يحتوي على روابط " $\pi$ " وذرات متغايرة تحتوي على الكترولونات حرة سهلة الانتقال [17] بصفة عامة تواجد أي مثبط عضوي به ذرة متغايرة في وسط حمضي مع الكترولود يمتاز على سطحه [15] .

امتزاز أي مثبط عضوي به ذرة متغايرة على سطح معدن يمكن أن يكون بسبب الفعل المتبادل للمنح والأخذ أو إلى فعل التجاذب بين " $\pi$ " الكترولون للحلقة المتغايرة والمحط d الفارغ [18] لذرات الألمنيوم السطحية .

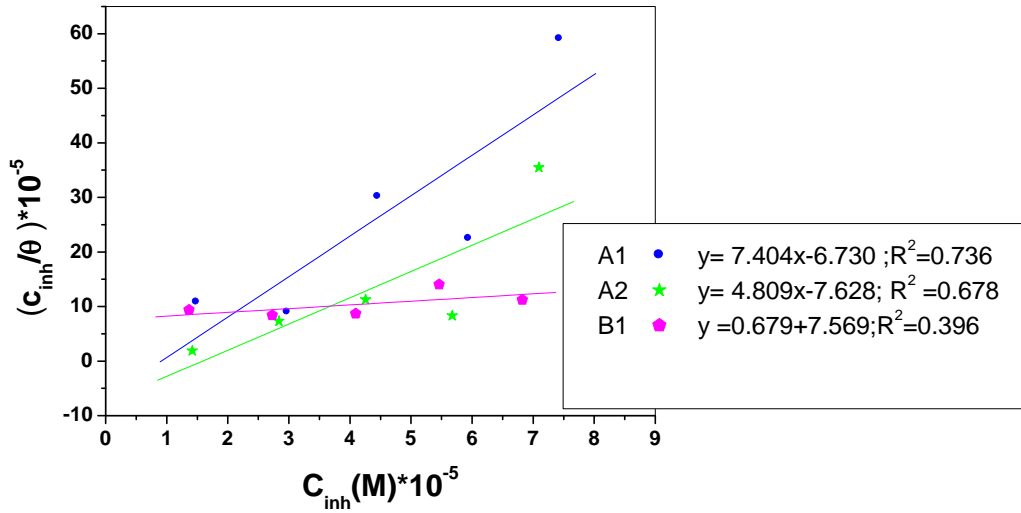
$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{ads}/RT)} \dots \dots \dots (08)$$

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 \cdot K_{ads}) \dots \dots \dots (09)$$

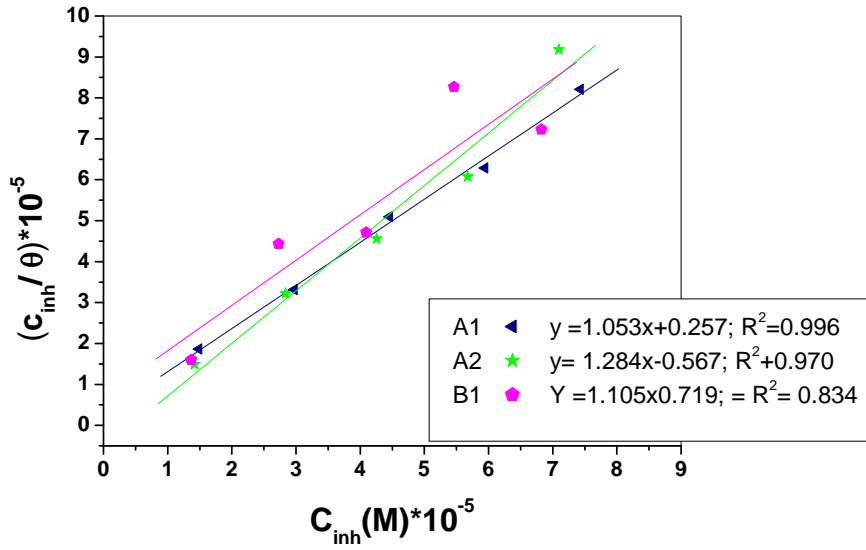
قيمة 55.5 M هي عبارة عن التركيز المولاري لجزئيات الماء في المحلول و R : ثابت الغازات المثالية، T: درجة الحرارة



الشكل (20): منحنى إيزوتارم لانغمير لمعدن الألمنيوم في حمض (1M)HCl في وجود المثبطات (الطريقة الوزنية)



الشكل (21): منحنى إيزوتارم لانغمير لمعدن الألمنيوم في الحمض (1M) HCl في وجود المثبطات (الطريقة الالكتروكيميائية الثابتة)



الشكل (22): منحنى إزوتارم لانغمير لمعدن الألمنيوم في حمض HCl (1M) في وجود المثبطات (الطريقة الالكتروكيميائية المتغيرة)

الجدول (7): يوضح المقدار الترموديناميكي ( $\Delta G_{ads}$ ) من أجل مختلف تراكيز المثبطات A1، A2، B1 لأجل تآكل معدن الألمنيوم في الحمض HCl (1M) المحصلة من منحنيات إزوتارم لانغمير عند درجة حرارة المخبر.

$-\Delta G(j/mol)$	$R^2$	$K_{ads}(l/mol)$	المثبط	طريقة
16.0506	0.991	4.0983	A1	فقدان الوزن
11.1499	0.980	1.6233	A2	
14.1516	0.993	38.4615	B1	
5.2246	0.763	0.1485	A1	الكتروكيميائية (مستقرة)
4.9337	0.701	0.1043	A2	
5.2924	0.468	0.1485	B1	
13.3106	0.996	3.8910	A1	الكتروكيميائية (غير المستقرة)
11.3511	0.970	1.7636	A2	
10.7630	0.834	1.3908	B1	



## مناقشة النتائج:

-قيم ثابت الامتزاز  $R_t$  تباينت بين A1، A2، B1 وفق تغير طريقة الدراسة في  $25^\circ\text{C}$ .

-قيم ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) سالبة، معناه أن تفاعل الامتزاز تلقائي على سطح المعدن [19].

-قيم ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) أقل  $-20 \text{ KJ/mol}$  أي أن امتزاز المركب بفعل القوى الالكتروستاتيكية مع السطح

كان فيزيائي [19].

### خلاصة عامة :

هذا العمل يتمثل في دراسة الفاعلية التثبيطية لأملح ثنائي ثيول ثيون على تآكل معدن الألمنيوم في وسط حمضي HCl 1M حيث تم استعمال الطريقة الالكتروكيميائية لدراسة سرعة التآكل التي بها يحدد معدل مردود التثبيط .

الطريقة الكيميائية تمثلت في حساب سرعة التآكل عن طريق فقدان الوزن عن طريق الغمر في المحلول فأظهرت النتائج تذبذب في قيم سرعة التآكل و المردود بحيث عند تركيز 20 ppm تكون نسبة التثبيط جيدة و سرعة التآكل صغيرة للمثبطات الثلاث فكان **A2** افضل فاعلية من المثبتين **A1** و **B1** حيث و صلت نسبة التثبيط إلى % 98.43 .

الطريق الإلكتروني كيميائية استعملنا منها نوعين من الطرق :

طريقة منحنيات الاستقطاب التي بلغ فيها مردود التثبيط 68.26% في المثبط **A2** عند 20ppm طريقة مطيافية الممانعة من خلال النتائج المتحصل عليها كان هناك تباين في المردود مقارنة مع نتائج الفقدان في الوزن بحيث **A1** و **A2** عند 20 ppm أعطى نتائج جيدة على عكس المثبط **B1** و الذي أظهر عند 25 ppm مردود جيد.

كما لجأنا إلى دراسة الامتزاز لتوضيح نوعيته و هذا عن طريق امتزاز لانغمير حيث أظهر امتزاز عن طريق تشكل طبقة أحادية على السطح و هذا من خلال معامل الامتزاز  $R^2$  الذي كانت قيمته تقارب 1 و هذا من خلال ما أظهرته طريقة فقدان الوزن و مطيافية الممانعة و كان نوع الامتزاز فيزيائي و هذا من خلال قيم  $(\Delta G_{ads})$  التي كانت أقل من  $-20Kj/ mol$

## الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة مجموعة من الأملاح 2,1-ثنائي ثيوليليوم بها الأيون المرافق اليود ( $I^-$ ) أو سلفات الميثيل ( $CH_3SO_4^-$ ) والتي يرمز لها على الترتيب (A)، (B) تم اختبار فاعلية تثبيط هذه المركبات الكبريتية ومشتقاتها لتآكل قطعة ألومنيوم في الوسط الحامضي (HCl 1M).

درست المركبات (A)، (B). بعدة طرق تجريبية مختلفة منها طريقة فقدان الوزن وطريقتي منحنيات الاستقطاب برسم منحني Tafel ومطيافية الممانعة عند كمون التآكل. استعملنا نموذج من ايزوتارم الامتزاز وحسبنا معامل الارتباط  $R^2$  لإظهار آلية الامتزاز وسلوك هذه المركبات على سطح المعدن.

النتائج المتحصل عليها من خلال الطرق الثلاثة أثبتت أن لهذه المركبات فاعلية تثبيطية عالية في الأوساط الحامضية السابقة حيث فاقت % 98 بطريقة فقدان الوزن، أما من خلال طريقة منحنيات الاستقطاب فقد كان مردود التثبيط في حدود %70. وبالطريقة الأخيرة كان في حدود %90.

الكلمات الدالة : الوسط الحامضي، الفاعلية التثبيطية، ألومنيوم

## Resumé

L'objet de ce travail est l'étude de l'efficacité inhibitrice des sels 1,2-dithiolilium contenant d'ion d'accompagnement d'iode ( $I^-$ ) ou du sulfate de méthyl ( $CH_3SO_4^-$ ) symbolisés successivement (A), (B) contre la corrosion de l'aluminium, dans un milieu acide HCl 1M.

Pour mener à bien cette investigation, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales, telles que la perte de poids, les courbes de polarisation (méthode de Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Pour apprécier le mécanisme d'adsorption et le comportement des différents composés sur la surface métallique, nous avons calculé le coefficient de liaison  $R^2$  en utilisant divers modèles d'isotherme d'adsorption.

Les résultats obtenus par les trois méthodes, ont confirmé une efficacité inhibitrice élevée en milieux acides. Elle dépasse 98% par perte de poids ; elle est de l'ordre de 70% avec les courbes de polarisation et de 90% par SIE.

**Mots clés :** Milieu acide, aluminium, efficacité inhibitrice,

## Abstract

This work aims to study the effectiveness of the inhibition of salts 1,2-dithiole by ion facilities iodine ( $I^-$ ) or sulfate instance ( $CH_3SO_4^-$ ) which symbolized respectively (A), (B) for the corrosion piece aluminum in the 1M HCl.

A number of different experimental methods including the method of weight loss and my way of curves polarization draw Tafel curve and spectroscopy of defiance when latency corrosion. We used model of isotherm adsorption and calculated the correlation coefficient  $R^2$  to show the adsorption mechanism and the behavior of these compounds on the surface of metal. The results obtained by the three methods demonstrated that the effectiveness of these compounds in high inhibitory circles previous acidic, where more than 98% weight loss in a way, but through the way it has been polarization curves yield inhibition in the range of 70%. The way the last was in the range of 90%.

**Key Words**, acidic media, piece aluminum, effective inhibitory