

جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الكيمياء



مذكرة تخرج لنيل شهادة  
ماستر أكاديمي

تخصص: كيمياء مطبقة

من إعداد: بلوم أسامة

الموضوع

دراسة فاعلية التثبيط لمستخلص نبات *Pistacia atlantica Desf* على  
تآكل الفولاذ XC52 في وسط ماء الألبان عند  $40^{\circ}\text{C}$

نوقشت يوم : 09 / 06 / 2014

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

أستاذ محاضر (أ) ج. ورقلة

أستاذ محاضر (أ) ج. ورقلة

أستاذ تعليم عالي ج. ورقلة

أستاذة مساعد (أ) ج. ورقلة

الأستاذ: لونس علي

الدكتور: حجاج محمد

الدكتور: سعدي مختار

الأستاذة : دقموش مسعودة

رئيسا  
مناقشا  
مؤطرا  
مساعد مؤطرا

الموسم الجامعي 2013-2014

# الفهرس

## الفهرس

1

مقدمة عامة

### الفصل الأول: التآكل والحماية منه

4	التآكل والحماية منه	-I
4	مقدمة	-1-I
4	تعريف التآكل	-2-I
5	أنواع التآكل	-3-I
5	التآكل الالكتروكيميائي	-1-3-I
5	التآكل الكيميائي	-2-3-I
5	التآكل البيولوجي(التآكل البكتيري)	3-3-I
6	العوامل المسببة للتآكل	-4-I
6	أشكال التآكل	-5-I
9	مضار التآكل وأخطاره	-6-I
9	أخطار اقتصادية	-1-6-I
9	أخطار أمنية	-2-6-I
10	أخطار صحية	-3-6-I
10	الحماية من التآكل	-7-I
10	الحماية بالتغطية	-1-7-I
11	الحماية الكاثودية	-2-7-I
12	الحماية الأنودية	-3-7-I
12	الاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد	-4-7-I
12	التصميم الهندسي الجيد	-5-7-I
12	الحماية باستعمال المثبطات	-6-7-I
12	تاريخيا	1-6-7-I
13	تعريف المثبط	2-6-7-I
13	تصنيف المثبطات	3-6-7-I
16	المبادئ العامة لإستخدام المثبط	4-6-7-1
16	موانع استعمال المثبطات	5-6-7-1

### الفصل الثاني: الطرق العملية لدراسة سرعة التآكل(فاعلية المثبط)

18	أساسيات طرق الحماية من التآكل	-II
18	تمهيد	-1-II
18	الطرق التجريبية لدراسة التآكل	-2-II
18	مقدمة	-1-2-II
19	الطرق الكلاسيكية	-2-2-II
19	طريقة ضياع الكتلة	-1-2-2-II
20	طريقة المعايرة الحجمية(بواسطة البيكرومات)	-2-2-2-II
23	الطرق الإلكتروكيميائية	3-2-II
23	الطرق الإلكتروكيميائية المستقرة	-1-3-2-II

**الفصل الثالث: الدراسة النظرية لنبته *Pistacia atlantica Desf***

32	الدراسة النظرية لنبته <i>Pistacia atlantica Desf</i>	-1-III
32	التصنيف النظامي للنبته	1-1-III
32	الوصف العام للنبته	2-1-III
34	طريقة الاستخلاص	3-1-III

**الفصل الرابع:****دراسة الأثر التثبيطي لمستخلص نبات *Pistacia atlantica Desf* على****تآكل فولاذ XC52 في وجود ماء الألبان عند 40°C**

37	مقدمة	-1-IV
38	الشروط التجريبية	-2-IV
38	الفولاذ المستعمل	-1-2-IV
38	المواد المستعملة	-2-2-IV
39	الوسط الأكال	-3-2-IV
39	الدراسة التجريبية للطرق المستعملة	-3-IV
39	الطريقة الكلاسيكية (طريقة ضياع الكتلة)	-1-3-IV
39	مبدأ العمل	-1-1-3-IV
41	الأدوات المستعملة	-2-1-3-IV
42	تحديد زمن الغمس للفولاذ XC52 بطريقة فقدان الوزن في وسط ماء الألبان	-3-1-3-IV
43	دراسة الأثر التثبيطي للمستخلص (A) بطريقة فقدان الوزن في وسط ماء الألبان	-4-1-3-IV
44	الطريقة الإلكتروكيميائية	-2-3-IV
44	الطرق الإلكتروكيميائية المستقرة	-1-2-3-IV
45	الأجهزة المستعملة	-1-1-2-3-IV
48	اختيار سرعة المسح ومجال الاستقطاب	-2-1-2-3-IV
49	دراسة سرعة التآكل للفولاذ XC52 في وسط ماء الألبان عند 40°C	-3-1-2-3-IV
50	دراسة الأثر التثبيطي للمستخلصين (A) بالطريقة الإلكتروكيميائية في وسط ماء الألبان عند 40°C	-4-1-2-3-IV
51	تحليل وتفسير النتائج	-5-1-2-3-IV
52	القياس التجريبي لطريقة الممانعة الإلكتروكيميائية	-2-2-3-IV
52	التركيبية المستعملة	-1-2-2-3-IV
53	دراسة الأثر التثبيطي للمستخلص بطريقة الممانعة الإلكتروكيميائية	-2-2-2-3-IV

## قائمة الجداول

### الفصل الأول

- 6 الجدول (1-I): يمثل أشكال التآكل
- الفصل الرابع
- 38 الجدول (1-IV): النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC52 المستعمل
- 38 الجدول (2-IV): المركبات الكيميائية لماء الألبان **OKJH1**
- 41 الجدول (3-IV): يوضح الأدوات المستعملة في تجارب فقدان الوزن
- 42 الجدول (4-IV): يوضح نتائج تجارب فقدان الوزن في أزمنة مختلفة لتحديد زمن الغمس المناسب للفولاذ XC52 عند  $25^{\circ}\text{C}$
- 43 الجدول (5-IV): يوضح تغيرات سرعة التآكل ومردود التنشيط بدلالة التركيز
- 47 الجدول (6-IV): يوضح الالكتروودات المستعملة
- 51 الجدول (7-IV): نتائج منحنيات تافال
- 54 الجدول (8-IV): نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية

## قائمة الأشكال

### الفصل الاول

- 6 الشكل (1-I): رسم تخطيطي يمثل مختلف أسباب التآكل  
11 الشكل (2-I): يمثل حماية كاثودية باستخدام قوة دافعة كهربائية خارجية  
12 الشكل (3-I): يوضح حماية كاثودية بتطبيق مبدأ التضحية  
14 الشكل (4-I): يوضح تشكل طبقات حاجزة كاثودية وأنودية مع التفاعلات الالكتروكيميائية في حالة دراسة وسط حمضي

### الفصل الثاني

- 19 الشكل (1-II) : رسم تخطيطي للعينة  
24 الشكل (2-II): يمثل منحنى الإستقطاب  $i=f(E)$   
26 الشكل (3-II): يمثل منحنى تافال  
26 الشكل (4-II): يمثل منحنى الإثارة (اليسار) والاستجابة (اليمين) في الفولطامتريّة البسيطة  
27 الشكل (5-II): يمثل منحنى الإثارة (اليسار) والاستجابة (اليمين) في الفولطامتريّة الحلقية  
28 الشكل (6-II): يوضح الإثارة الجيبية لكمون المسرى  
29 الشكل (7-II): يمثل منحنى نيكويست  
30 الشكل (8-II): نموذج يبين حالة معدن متآكل  
30 الشكل (9-II): يمثل دائرة بسيطة مكافئة  
30 الشكل (10-II): يمثل منحنى Bode المكافئ للدائرة في الشكل (9-II)

### الفصل الثالث

- 32 الشكل (1-III): شجرة *Pistacia atlantica Des*  
33 الشكل (2-III): ثمار شجرة *Pistacia atlantica Desf*  
33 الشكل (3-III): أوراق شجرة *Pistacia atlantica Desf*

### الفصل الرابع

- 39 الشكل (1-IV): يمثل جهاز الصقل الميكانيكي  
40 الشكل (2-IV): يمثل أبعاد العينة المدروسة  
40 الشكل (3-IV): مخطط توضيحي للتركيب التجريبي  
42 الشكل (4-IV): يمثل منحنى قيم السرعة بدلالة الزمن  
44 الشكل (5-IV): يمثل منحنى تغيرات سرعة التآكل ومردود التثبيط بدلالة التركيز للمستخلصين (A)  
45 الشكل (6-IV): يوضح التركيب التجريبي للطريقة الالكتروكيميائية  
46 الشكل (7-IV): رسم تخطيطي لخلية الكتروليمائية  
47 الشكل (8-IV): صورة موضحة للخلية الالكتروكيميائية

- 49 الشكل (9-IV) :منحنى الاستقطاب و تافال في غياب المثبط
- 49 الشكل(10-IV): يمثل المقادير الالكتروكيميائية لتأثير ماء الألبان على الفولاذ XC52
- 50 الشكل(11-IV): منحنى الاستقطاب للمستخلص (A)
- 50 الشكل(12-IV): منحنى تافال للمستخلص (A)
- 52 الشكل(13-IV): التركيب المستعمل لطريقة الممانعة الالكتروكيميائية
- 53 الشكل(14-IV): منحنى الممانعة الخاص بال Blanc
- 53 الشكل(15-IV):منحنى الممانعة الخاص بالمستخلص(A)

## قائمة الرموز

مقدار ضياع الكتلة	: $\Delta m$
مساحة سطح القطعة	: $S$
تركيز المثبط	: $C_{inh}$
سرعة التآكل	: $V_{corr}$
زمن الغمر (40 دقيقة)	: $t$
مردود التثبيط	: $R\%$
السعة	: $C_{dl}$
التردد	: $F$
مقاومة الانتقال الشحني	: $R_t$
كثافة تيار التآكل	: $i$
فرق كمون التآكل	: $E$
مقاومة الاستقطاب	: $R_p$
الميل الأنودي	: $B_a$
الميل الكاثودي	: $B_c$



مقدمة عامة

## مقدمة عامة

التآكل كلمة لها مدلول كبير كونها ظاهرة تتعرض لها مختلف المواد وعلى رأسها المعادن ، كما يعتبر احد أهم المشاكل التي تهدد الاقتصاد العالمي ، حيث لا تخلو الصناعة من مخاطره فالصناعات البترولية هي بلا شك الأكثر تضررا وتجدد الإشارة إلى أن غالبية الدول العربية وعلى رأسها الجزائر تعتمد في اقتصادها على الصناعات البترولية خاصة صناعة تكرير البترول، وأهم الدول التي تعاني من هذه المشكلة الولايات المتحدة الأمريكية حيث قدرت مليار دولار في العام توزع على: 120 مصاريف التآكل بالنسبة للسيارات فقط بـ (حماية كاثودية - تغليف ( طلى ، دهن ، غلفنة ) ، تركيب تغيير بعض الأجزاء ، أجرة العمال، شراء مثبتات ، صيانة) ضياع المردود في تحولات الطاقة ، محاولة استعمال أنابيب وخزانات ذات سمك أكبر ، الضياع في بعض المواد الملوثة ، وهذا دون إدخال خسائر المواد الأولية و مصاريف حماية البيئة ، وقد سعى الباحثون إلى التخلص من هذا المشكل ومازالوا لحد الآن لكن القضاء عليه أمر مستحيل في حين أنه بالإمكان الحد من خطره أو التقليل منه لأبعد الحدود ، حيث توصل العلماء إلى استعمال مثبتات التآكل والتي تعتبر خط الدفاع الأول في المنشآت المعدنية التي تحتك مع الأوساط الأكالة ، بالرغم من عيوب معينة مثل الأثر السمي وتلوث الوسط وبالتالي تلوث البيئة ولقد شهد استخدام المثبتات تطورا سريعا في غضون السنوات الأخيرة.

و لقد تم تقسيم هذا العمل إلى جزئين ، الأول وهو الجانب النظري و يحتوي على ثلاثة فصول:

- ✓ الفصل الأول : التآكل و الحماية منه .
- ✓ الفصل الثاني: تذكير بأهم الطرق العملية لدراسة سرعة التآكل (فعالية المثبط).
- ✓ الفصل الثالث: الدراسة النظرية لنبات *pistacia atlantica Desf*

أما الجزء الثاني فيتضمن فصل تجربي وحيد :

تطرقنا فيه إلى دراسة فاعلية التشبيط لمستخلص أوراق نبات *pistacia atlantica Desf* على تآكل الفولاذ XC52 في وسط ماء الألبان , بطريقة فقدان الوزن عند  $40^{\circ}\text{C}$  والطريقة الالكتروكيميائية لرسم منحني تافال و نيكويست عند نفس درجة الحرارة.



# الجزء الأول

الجانب النظري

## الفصل الأول: التآكل و الحماية منه

## 1-التآكل والحماية منه

### 1-1- مقدمة :

يعتبر التآكل مشكلة العصر, فهو يسبب خسائر سنوية تقدر بالملايين بل بلايين الدولارات , فالتآكل يحول المنشآت الجديدة إلى هياكل محطمة والمكينات إلى أشياء عتيقة وبالية والمحركات إلى أكوام غير صالحة للاستعمال [ 1 ]. فالتآكل يعد من الظواهر التي عرفت منذ اكتشاف المعادن بحيث أهتم بها العلماء منذ أن ظهر الصداً على الأسلحة الرومانية في عام 1800م, أما الدراسة العلمية فبدأت في القرن التاسع عشر مع اكتشاف التحليل الكهربائي للماء من قبل نيكلسون (NIEHOLSON) وكارليل (CARLVLE), وفي السنة 1830م طور الكيميائي السويسري اوغست (AUGUSTE) النظرية الكهروكيميائية للتآكل وأكملت وطورت من طرف العالمان هارو (T.P.AOAR) وافنس (U.R.EVANS) في نهاية 1920 ولم يعرف الحجم الصحيح لمدة كلفة التآكل المعدني إلا في الربع الأول من القرن العشرين.

### 1-2- تعريف التآكل:

التآكل عبارة عن تلف للمادة ويكون عادة في المعادن وذلك بالتفاعل الكيميائي مع المجال الملاصق, وللتآكل أشكال ومستويات مختلفة تتراوح بين التغيير البسيط على السطح إلى فقدان الكلي لخواص المعدن. إما كيميائياً فيعتبر تآكل المعدن تفاعل أكسدة إرجاعية حيث يحدث تفاعل الأكسدة على مستوى المعدن أما عملية الإرجاع فتحدث لأحد مكونات الوسط الملاصق له [4].



### 1-3- أنواع التآكل:

يقسم التآكل تبعاً لطبيعة الوسط الأكال إلى عدة أنواع نلخص مجملها فيما يلي:

#### 1-3-1- التآكل الإلكتروليتي:

هو أكثر الأنواع مصادفة في الطبيعة , يحدث في الإلكتروليتات (المحاليل الناقلة للتيار الكهربائي) , حيث تحدث فيه أكسدة للمعدن و إرجاع للإلكتروليت [4] [3] [9] .

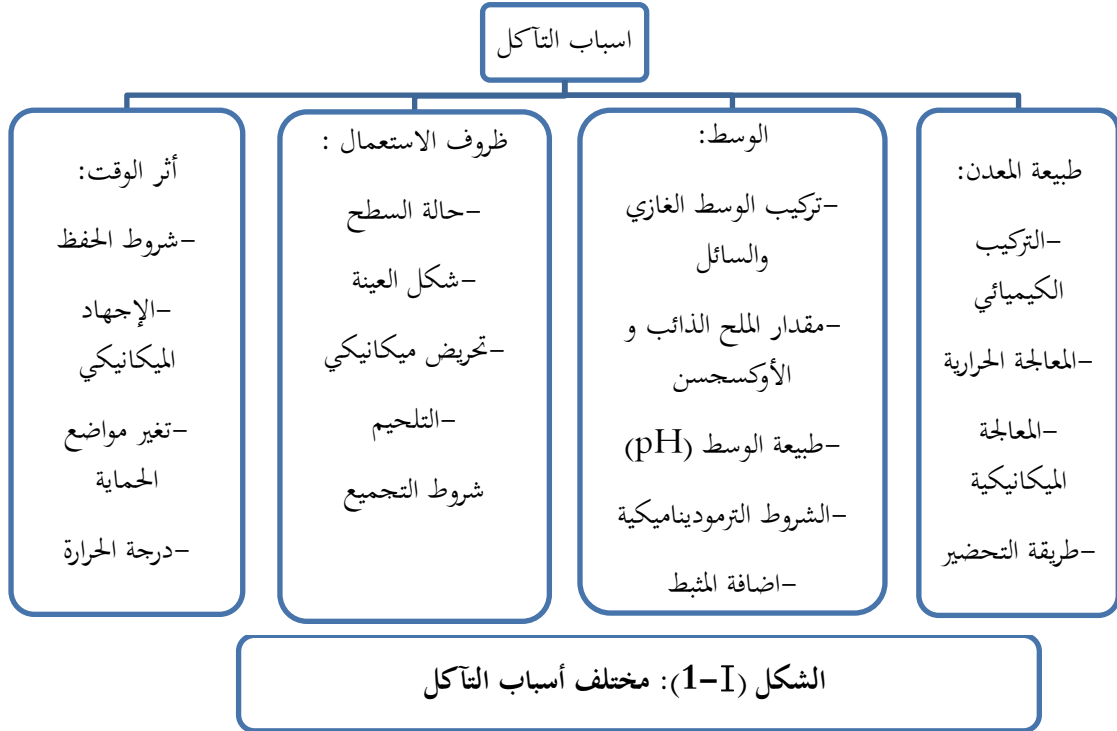
#### 1-3-2- التآكل الكيميائي:

ينتج عن الإصابة الكيميائية المباشرة , ويشمل جميع الأنواع التي يلاحظ فيها انسياب للتيار خلال المعدن لمسافة محسوسة, إلا أن هذا التعريف لا ينفي اشتراك القوى الكهربائية ولو بجزء بسيط في الإصابات الكيميائية المباشرة كما هو الأمر في جميع التفاعلات الكيميائية فالشيء المميز لهذه الصورة من آلية التآكل هو أنه ليس هناك مرور تيار ملحوظ بدرجة واضحة, ويحدث بفعل ثلاث غازات ( $O_2$  , غاز  $H_2S$  , غاز  $CO_2$ ) [5].

#### 1-3-3- التآكل البيولوجي (البكتيري):

يساعد تراكم العفن البكتيري, الفطريات والخمائر على تآكل المعدن ويكون الناتج عن أداء حيوي لكائنات حية دقيقة. ومن أكثر الكائنات إنتاجاً لهذا الكبريتيد هي سلالة (*Desulfovibrio*) وهي الكائنات المختزلة للكبريتات , وبطريقة غير مباشرة فإن تراكمت البكتيريا أو العفن بترسبات كبيرة يمكن أن ينشط التآكل وذلك بإيجاد اختلاف في تركيز الأوكسجين [2] [3] [9] [10].

### 1-4- العوامل المسببة للتآكل:



### 1-5- أشكال التآكل:

اختلفت أشكال التآكل باختلاف الأسباب المؤدية إليها وبرزت هذه الأشكال موضحة في الجدول أدناه:

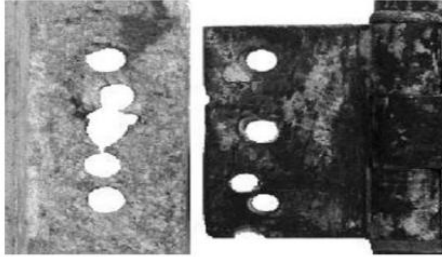
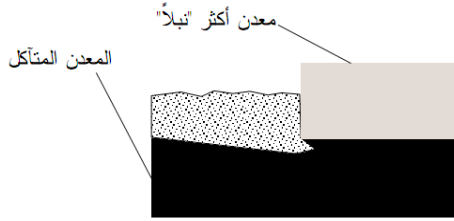


## الجدول (1-1): يمثل أشكال التآكل

صورة موضحة	تعريفه	شكل التآكل
	<p>هذا النوع من التآكل يحدث بنفس السرعة على جميع نقاط السطح المتآكل للمعدن ويشمل جميع أجزاء سطح المعدن.</p>	<p>التآكل المنتظم (العام)</p>
	<p>هذا النوع من التآكل يحدث في مواضع معينة من المعدن ويتسبب في نقص ضئيل في وزن المعدن, ويمكنه إحداث ثقوب أو كسور في المعدن وهو الأكثر انتشارا سببه عدم التجانس في بنية المعدن أو في الوسط المحيط بالمعدن.</p>	<p>التآكل الموضعي (بالنقر)</p>
	<p>في هذا النوع من التآكل التلف الحاصل لهذا المعدن سببه تغلغل الهيدروجين الذري إلى داخل المعدن ويتسبب في حدوث تصدعات وشقوق في المعدن مما يفقده خصائصه الميكانيكية.</p>	<p>التآكل التصدعي</p>
		

## التآكل الغلفاني

يحدث هذا التآكل بسبب وجود معدنين مختلفين في طبيعتهما في سبيكة واحدة مما يولد فرقا في الجهد.

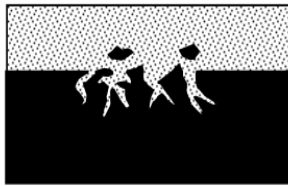
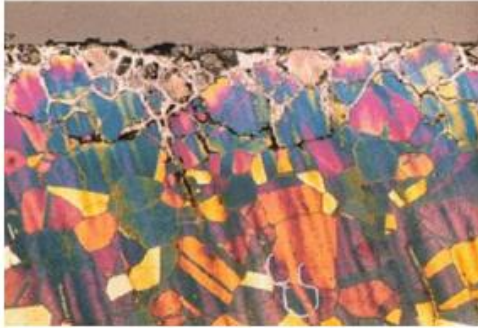


Aluminium

Bronze

## التآكل بين الحبيبات

يعرف التآكل الحبيبي أو بين الحبيبات بأنه هجوم موضعي, يحصل بسبب وجود تفاوت أو اختلاف في طبيعة الخواص المعدنية من منطقة إلى منطقة أخرى.



المعدن المتآكل

## التآكل الاجهادي

هو عبارة عن ظاهرة تشقق المعادن لا يمكن رؤيتها بالعدسة ويمكن أن تصبح مرئية بالترشيح أو بجزيمات مغناطيسية وهذه ناتجة عن تحطم المعدن وذلك بسبب التأثير.



	<p><b>التآكل بالتعرية</b></p> <p>يعرف التآكل بالتعرية بأنه الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط التآكلي و سطح المعدن ومن أهم الأوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية , الغازات , والمحاليل أو المواد العضوية أو المعادن المنصهرة.</p>
	<p><b>التآكل الاختياري</b></p> <p>هو عملية أكسدة مركبات دون المركبات الأخرى المتواجدة والمكونة لمزيج على سطح معين منشأً بذلك بنية معدنية مسامية.</p>

## 1-6- مضار التآكل وأخطاره:

### 1-6-1- الأخطار الاقتصادية:

يكلف التآكل أموالاً طائلة بسبب أن معظم المعادن والسبائك المستخدمة في الصناعة وفي الصناعة وفي وسائل النقل يعترها التآكل مثل: الحديد والألمنيوم والنحاس والنيكل .

فقد بلغت تكلفة التآكل في الولايات المتحدة الأمريكية سنة 2001 حوالي 276 مليار دولار, وأظهرت دراسة أخرى في كل من الصين واليابان والمملكة المتحدة وفنزويلا أن كلفة التآكل بلغت مليار دولار أي ما يقدر بـ 3% من الناتج المحلي , وفي علما العربي قدرت تكلفة التآكل سنة 2006 في الكويت بـ 300 مليون دولار , أما في الجزائر فلا توجد إحصائيات رسمية حول تقدير تكلفة التآكل [2][11][12].

### 1-6-2- أخطار أمنية:

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

فشل أجهزتها عام 1982م بسبب التآكل

\*\* وكذلك انفجار مصنع كيميائي في ولاية "بوبال" في التسعينات الميلادية حيث أدى الحادث إلى قتل

المئات من الناس وإصابة المئات بالعمى

\*\* انفجار سخانات المياه بسبب تراكم نواتج التآكل على الأنابيب [6].

### 1-6-3- أخطار صحية:

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

### 1-7- الحماية من التآكل:

رغم أن التفكير في حماية المعدن من التآكل أو تجنب بدأ مبكراً إلا أن الجهود لازالت حثيثة ومتواصلة لوقاية المنشآت حيث هناك عدة طرق ونذكر من بينها:

### 1-7-1- الحماية بالتغطية:

وهي أكثر الطرق استخداماً شيوفاً للتصدي لعملية التآكل المعدني، ويتلخص عملها في أنها تقوم بعزل الفلز عن الوسط الأكال وتصنف إلى ثلاث أنواع مختلفة من التغطيات وهي:

- التغطية الفلزية.
- التغطية العضوية.
- التغطية غير العضوية.

✓ **التغطية الفلزية:** وهي استعمال طبقة رقيقة من معدن اقل ميل للتآكل على سطح معدن أكثر ميل للتآكل ونذكر من المعادن المستعملة الكروم والزنك [6][13].

✓ **التغطية غير العضوية:** يمتاز هذا النوع من التغطية بمقاومة التآكل بشكل كبير وتحتاج لدرجة حرارة عالية من أجل تطبيقها ويستخدم فيها المواد غير العضوية و غير المعدنية مثل: الزجاج أو السيراميك ويكلف مبالغ باهظة [6].

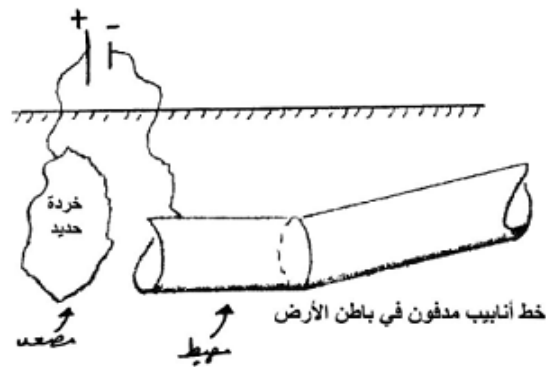
✓ **التغطية العضوية:** وتنقسم إلى مايلي:

أ/- **تغطيات عضوية مؤقتة :** ويستخدم فيها الزيوت أو الشحوم بشكل مؤقت من أجل الحماية أثناء التخزين أو الشحن ولكن هذه الطريقة تعتبر غير فعالة في درجات الحرارة العالية أو وجود أمخنة المذيبات حيث تؤدي إلى ذوبان هذه الطبقة من التغطية [6].

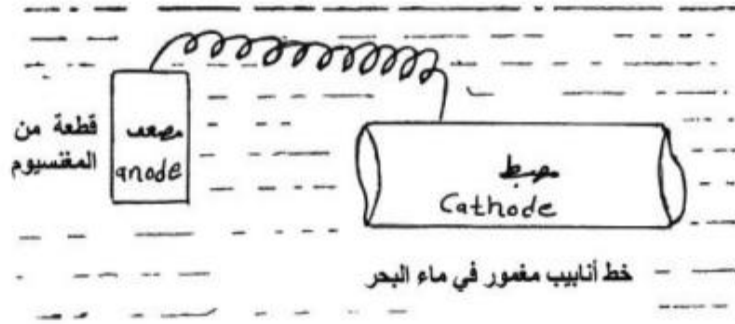
ب/- **تغطيات باستعمال الطلاء:** غالبا ماتكون في الأوساط العضوية عبارة عن زيوت قابلة للتجفيف أو راتنجات صناعية يعلق بها اللون مثل: أوكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  وكبريتيد الانتيومان sbs [6].

**1-7-2- الحماية الكاثودية:** وهي إجراء يتم إتباعه لحماية الهياكل المعدنية الحديدية والأنابيب جراء تعرض سطوحها إلى تماس مع التربة أو مع الماء, ويمكن منع حدوث التآكل إن جعلنا سطح المعدن بكامله كاتودا بالنسبة لمحيطه ومن هنا جاءت تسمية الحماية الكاثودية [6].  
حيث تجري حماية أي معدن كاثوديا بإيصاله كهربائيا بالقطب السالب لمصدر كهربائي, في حين أن القطب الموجب لهذا المصدر الكهربائي يوصل إلى معدن آخر يدخل كقطب موجب وهذا خلال محلول إلكتروليتي, فيسري التيار الكهربائي من القطب الموجب خلال المحلول إلى المعدن جاعلا إياه قطبا سالبا, ثم يعود إلى المعدن المحمي عبر القطب الموجب, وهناك طريقتان للحماية الكاثودية:

- **حماية باستخدام تيار كهربائي خارجي مسلط:** نربط القطب السالب بالمعدن المراد حمايته ونربط القطب الموجب بالمادة أو المعدن الذي سوف نضحى به (مثل: الغرافيت والرصاص والنيكل...), فيسري التيار من القطب الموجب إلى المعدن المحمي والذي يكون القطب السالب [6].
  - **حماية غلفانية أو حماية باستخدام مبدأ التضحية:** في هذه الحماية نستبدل المصدر الخارجي للتيار بالخلية الغلفانية, نستخدم معدن أكثر نشاطا (أنود مضحى) من المعدن المراد حمايته لالمرار بالتيار الكهربائي اللازم لايقاف عملية التآكل [2].
- ✓ الشكلين التاليين يوضحان نوعي الحماية الكاثودية:



الشكل (1-2): حماية كاثودية باستخدام قوة دافعة كهربائية خارجية.



الشكل(1-3): حماية كاثودية بتطبيق مبدأ التضحية .

### 1-7-3- الحماية الأنودية:

تمتلك صيغة سلبية مثل: الحديد، الفولاذ غير القابل للصدأ، التيتانيوم، الألمنيوم، الكروم [2] هي إحدى الطرق المستخدمة لحماية المعدن من التآكل، اقترحت هذه الحماية سنة 1954 وظلت 10 سنوات تحت الإختبارات المخبرية [2]، وذلك بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد المعدن على سطح المعدن وتعتمد هذه الطريقة على إستخدام تيار كهربائي خارجي يسלט على المعدن [6].

**1-7-4- الإختيار الجيد لمواد الإنشاء و التشييد:** يمكن التحكم في عملية التآكل باستعمال مواد تتأثر متأثراً محدوداً بفعل الوسط الأكال المحيط بها. ويعد بديل اقتصادي عن استخدام مواد أقل للتآكل مع تطبيق طرق الحماية المختلفة [2].

**1-7-5- التصميم الهندسي الجيد:** وهي طريقة تقلل من احتمالية تشكيل خلايا تآكل ويسهل تطبيق وسائل مكافحة التآكل على المنشآت أو الكشوف عليها، ويجب الحرص على تجنب الاتصال المباشر بين معدنين مختلفين، وعدم وجود الأركان المغلقة والتجاويف لأنها أماكن لتجميع السوائل والأجسام الصلبة [6] [2].

### 1-7-6- الحماية باستعمال المثبطات:

#### 1-6-7-1- تاريخيا:

التثبيط كلمة لاتينية تدل على الحجز أو الوقف، وفكرة التثبيط تعود إلى العصور الوسطى حيث كان الأسلحة يستعملون مادة لتجنب هشاشة السلاح، خلال تنظيف الأسلحة بالأحماض وقد استعمل التثبيط في التآكل منذ 1907، واستعملت سيليكات الصوديوم كمثبطات للألمنيوم سنة 1929، وبعدها انتشر استعمال مثبطات التآكل غير العضوية لتستبدل هذه الأخيرة بمركبات عضوية والتي أظهرت فعالية كبيرة في مجال التثبيط [6][14].

**1-6-7-2- تعريف المثبط:** هو عبارة عن مادة تضاف بنسب ضئيلة في الوسط الذي يسبب التآكل للتخفيف من سرعة التآكل، حيث تعمل على تكوين طبقة رقيقة على سطح المعدن أو تتفاعل مع السطح الملامس له [8].

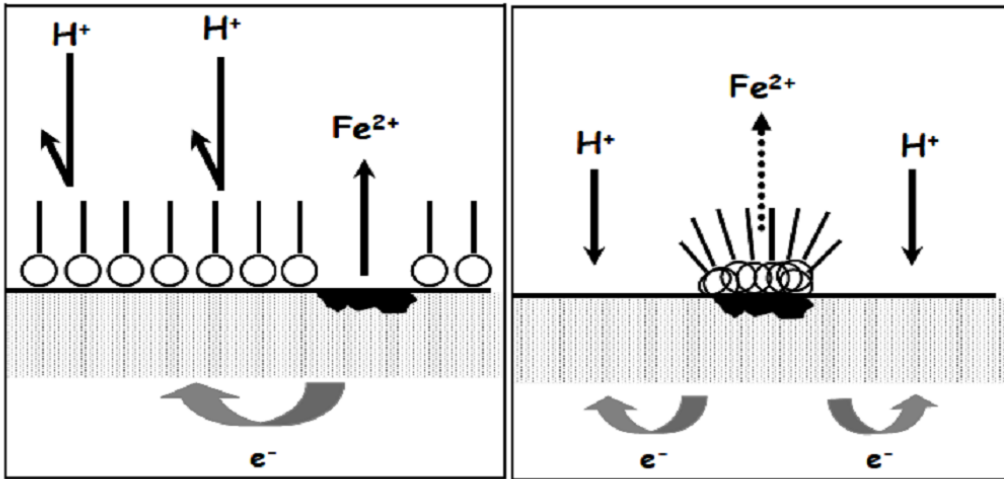
#### 1-6-7-3- تصنيف المثبطات:

أ/- حسب تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية:

✘ **الأنودية** : هي مركبات تعمل على التقليل من سرعة التفاعل الانودي (الأكسدة) , حيث تخفض كثافة التيار الانودي وتزيح كمون التآكل (  $e_{corr}$  ) نحو اليمين وذلك بتغطية المساحات المصعدية في المعدن باتحادها مع أيونات  $Fe^{+2}$  لتشكل راسب يؤدي إلى سد المناطق المتآكلة [3] [2] [4].

✘ **الكاتودية** : هي عبارة عن مركبات إلكتروفيلية تميل إلى اكتساب الإلكترونات تعمل على التقليل من سرعة تفاعل الكاتودي (الإرجاع) , حيث تخفض كثافة التيار الكاتودي وتزيح كمون التآكل ( $e_{corr}$ ) نحو اليسار وذلك بتغطية المساحات المهبطية في المعدن بحيث يحدث لها عملية إمتزاز على هذه المساحات , أما الجزء الهيدروكربوني يشكل الطبقة الواقية المهبطية [3] [2] [4] [15] [16] [17].

✘ **المختلطة**: هي مثبتات تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين المصعدي والمهبطي معا مع تغيير طفيف في كمون التآكل [3] [2] [4] [8].



إعاقاة المواقع الكاتودية

إعاقاة المواقع الانودية

الشكل (1-4): تشكل طبقات حاجزة كاتودية وأنودية مع التفاعلات الإلكتروليتية في حالة

دراسة وسط حمضي

ب/- حسب وسط استعمالها :

❖ **مثبطات الوسط الحمضي:** في الغالب هي مركبات عضوية تحمل ذرات مغايرة كالأزوت

والكبريت تضاف إلى الوسط الحمضي لوقاية الفولاذ من التآكل [8] [3] [7].

❖ **مثبطات الوسط المعتدل:** تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء وبعض

الشوارد المنحلة فيه [8] [3].

### ج/- حسب تركيبها:

❖ **غير عضوية (معديّة):** هي مركبات لاعضوية تحتوي إما على الأيونات الموجبة مثل:  $Ca^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ , أو على الأيونات السالبة مثل:  $CrO_4^{-2}$ ,  $Cr_2O_7^{-2}$ ,  $No_2^-$ ,  $SiO_2^{-2}$ ,  $Po_2^{-2}$ , تعمل كمواد خاملة تقلل من سرعة التآكل مع إزاحة كمون التآكل اتجاه القيم السالبة [6].

❖ **عضوية:** هي عبارة عن مركبات كيميائية لها أزواج قطبية في تركيبها الجزيئي , وهي عموماً تتشكل من المواد المصنعة بتروليا وتملك على الأقل مركزاً نشطاً قابلاً لتبادل الإلكترونات مع المعدن مثل: الآزوت, الأوكسجين, الفوسفور, الكبريت وهذه المجموعات الوظيفية تسمح بالتثبيت على المعدن , وعادة مصدرها نباتي أو حيواني وهي نوعان أنيونية أو كاتيونية :

- الجذر الأميني ( $-NH_2$ )
- الجذر mercapto ( $-SH$ )
- الجذر الهيدروكسي ( $-OH$ )
- الجذر الكربوكسيل ( $-CO_2H$ )

ويفضل استعمال المثبطات العضوية حالياً على المثبطات غير العضوية [6].

❖ **العضو معدنية:** وهي عبارة عن خليط بين المركبات العضوية والمعدنية مثل كرومات الزنك مع الملح

حمض كربوكسيليك أو عبارة عن مركبات تحتوي على عنصر يختلف عن C, H, O, N وتستعمل هذه المركبات بكثرة نظراً لنتائجها الجيدة [6].

### د/- حسب آلية الفعل الداخلي:

❖ **ادمصاص جزيئات المثبط على سطح المعدن:** الامتزاز (الادمصاص) هو الحالة التي يتم

فيها التصاق جزيئات المادة على سطح الجسم الصلب الماز , فتتكون من طبقة جزيئية واحدة وعدة طبقات

حيث أن كمية المادة الممتزة على السطح ترتبط بالبنية الكيميائية للجزيء ودرجة حرارة المحلول , ويمكن أن

نميز نوعين من الإدمصاص [6] [18] [19].



❖ **الإمتزاز الفيزيائي:** هي ظاهرة تلقائية ناشرة للحرارة , وتكون القوى التي تربط المعدن بالمشبط قوى الكترولوساااااااااااا ضعيفة, حيث هذا النوع من الامتزاز يحفظ هوية الجزيئات المدمصة , وتميز ثلاث أنواع من القوى:

- ✓ قوى الانتشار (van der waals) دائما موجودة .
- ✓ القوى القطبية وتكون حصيلة وجود حقل كهربائي .
- ✓ الروابط الهيدروجينية الناتجة من مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين [2] [6][20][21].

### ❖ خصائص الامتزاز الفيزيائي:

- صغر درجة حرارة الإمتزاز حيث تصل إلى 50kj/mol
- الامتزاز الفيزيائي عكوس ويصل إلى الاتزان بسرعة عندما تتغير درجة الحرارة والضغط
- الطبقات الممتزة فيزيائيا يمكن أن يكون سمكها أكثر من جزيء واحد وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من التي تليها [6].

❖ **الامتزاز الكيميائي:** على عكس الامتزاز الفيزيائي فإن الامتزاز الكيميائي يشتمل على تكون مركب كيميائي على سطح الصلب (المعدن) , يسمى "مركب السطح" ويشتمل على تبادل أو مشاركة إلكترونية بن السطح الماز والجزيء أو الذرة الممتزة , حيث تنشأ روابط كيميائية مستقرة على أساس طاقات الروابط وأغلبية الإلكترونات آتية من الأزواج غير الظاهرة في الجزيئات المثبطة O,N,S,P (هذه الذرات تتميز بكهروسالبيتها العالية عن بقية الذرات أو يتميز الامتزاز الكيميائي دائما بألية عكوسة [6] .

### ❖ خصائص الامتزاز الكيميائي:

- حرارة الامتزاز تكون كبيرة نسبيا , حيث تصل ما بين (100-500kj/mmol)
- الامتزاز الكيميائي غير عكوس , بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائيا يصعب إزالتها بالطرق العادية وتحتاج إلى معالجة كيميائية
- يتم الامتزاز الكيميائي عندما يتغطى سطح الصلب(المعدن) بطبقة واحدة من المادة الممتزة ولكن وجد أنه يتم إمتزاز فيزيائي فوق هذه الطبقة [6].

## 1-7-6-4-المبادئ العامة لاستخدام المثبط:

- ❖ تعيين الطبيعة الكيميائية وخواص الإذابة للمثبطات
- ❖ المثبط يجب أن يكون قادرا على الالتصاق بالمعدن المطلوب حمايته ليكون مؤثرا
- ❖ التركيز يجب أن يكون صحيحا لظروف الاستخدام

❖ المعالجة تبدأ بتركيزات عالية التي تغطي أسطح المعدن ثم التقليل لمستوى المعالجة المستمرة أو المعالجة المتقطعة , كانت هذه المثبطات مذابة في الزيت أو الماء [2].

### 1-7-6-5- موانع استعمال المثبطات :

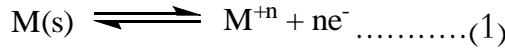
- ❖ لا تضاف المثبطات إلى كل الأنظمة التآكلية , أنها قد تؤدي إلى تلوث الوسط والمحيط.
- ❖ معظم أنواع المثبطات تكون سامة, لذا فهي لا تستخدم في الوسط الخاص بتحضير المواد الغذائية أو المنتجات ذات العلاقة بصحة الإنسان.
- ❖ نستعمل المثبطات بصورة رئيسية في الأنظمة المغلقة , وذلك بسبب تلويثها للوسط لفترات طويلة.
- ❖ تفقد المثبطات تأثيرها بسرعة عند زيادة التركيز الوسط المحيط وزيادة درجة الحرارة [2].



الفصل الثاني: الطرق العملية لدراسة سرعة التآكل  
( فاعلية المثبط )

## II-1- /- تمهيد:

التآكل داخل المحلول هو ذو طبيعة الكتروكيميائية , يتميز بظهور تيار كهربائي ولكي يحدث تآكل معدن (M) فإنه لا بد من وجود منطقة أنودية حيث يمكن أن يتأكسد المعدن. والتآكل هو عبارة عن انهيار للمنشآت المعدنية نتيجة لتفاعلها مع المحيط, ويقصد بالانهيار هو عودة المعدن إلى حالته الأصلية أي على شكل أيونات موجبة الشحنة هذه الأخيرة تتراكم على سطح المعدن مما يجعل جزء منه يتصرف كمصعد بينما الجزء الآخر يتصرف كمهبط وتعتبر هذه الخطوة هي أساس عملية التآكل ويمكن تمثيلها التالية: [6]



M(s) : ذرة المعدن متعادلة (قبل حدوث عملية التآكل).

M<sup>+n</sup> : الأيون المعدني والذي تكافؤه n.

n : عدد الالكترونات التي فقدها المعدن.

## II-2- /- الطرق التجريبية لدراسة التآكل:

### II-2-1- /- مقدمة:

يعرف معدل التآكل بأنه معدل التناقص في وزن وحدة المساحات عبر وحدة الزمن أو بعبارة أخرى هو معدل انتقال الكتلة من الجسم المعدني عبر وحدة المساحة بدلالة وحدة الزمن [2]. تختلف حماية المعادن من التآكل باختلاف العوامل الأكلة المعرضة لها وقد ظهرت عدة طرق لقياس سرعة التآكل ومن ثمة قياس فعالية المثبط منذ ظهور مشكل التآكل واختلقت باختلاف الوسائل المستعملة, منها الطرق الكلاسيكية ( طريقة المعايرة وطريقة ضياع الكتلة) وهناك طرق حديثة وهي الطرق الالكتروكيميائية [6].

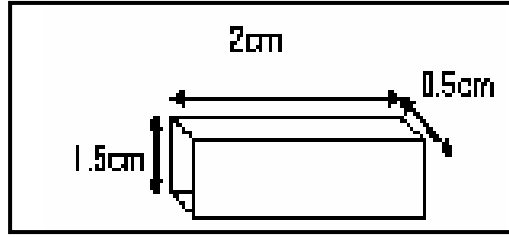
### II-2-2- /- الطرق الكلاسيكية:

#### II-2-2-1- /- طريقة ضياع الكتلة:

##### أ- المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة على التغير في الوزن, حيث يتم وزن العينة قبل وبعد غمسها في المحلول المراد دراسته [6]. [22][24].

##### ب- تحضير العينة



الشكل (1-11): رسم تخطيطي للعينة

انطلاقاً من المعدن المراد دراسته يتم تحضير العينة حيث يمرر على جهاز الصقل المزود بمصدر مائي للتخلص من الحرارة المنطلقة أثناء الصقل وباستعمال أوراق زجاجية كاشطة مثبتة مباشرة على الجهاز [6].

### ج/- طريقة العمل:

تعرف طريقة النقص في الوزن من أهم الطرق لقياس أو تحديد معدل التآكل , كما أنها الأكثر شيوعاً . حيث بعد تحضير العينة تتلخص طريقة العمل في الخطوات التالية:

- 1/- غمر العينة المعدنية الموزونة المراد قياس معدل تآكلها في الوسط الأكال لفترة معلومة من الزمن
- 2/- ثم وزنها بعد مضي هذه الفترة وذلك بعد رفعها من الوسط الأكال وغسلها جيداً بالماء العادي والماء المقطر والكحول والإيثر بقصد تجفيفها , ولا ينصح بتجفيفها بالتسخين حتى لا يتعرض المعدن للتأكسد , ويكون الفرق في الوزن قبل وبعد غمره.

استعمال القياسات في حساب السرعة بواسطة العلاقة التالية:

$$V_{corr} = \Delta m / ST \dots \dots \dots (2)$$

حيث: - V corr : سرعة التآكل.

$\Delta M$  : التغير في الوزن قبل وبعد الغمس وتأخذ بالغمم (g).

S: مساحة العينة ووحدها (Cm<sup>2</sup>) سم<sup>2</sup>.

t: زمن الغمس ويمكن أن يكون بالثانية (S) أو الدقيقة (min) أو الساعة (h) أو السنة (an) [2][25].

### د/- ايجابيات هذه الطريقة:

- 1/- سهولة إجرائها.
- 2/- حلوها من التعقيدات.
- 3/- لا تتطلب أجهزة خاصة .

### ه/- سلبيات هذه الطريقة :

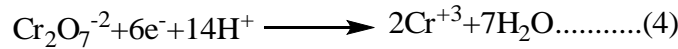
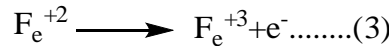
من سلبيات هذه الطريقة أنها لا تصلح لقياس معدل التآكل لجميع المعادن لاسيما تلك التي تتعرض للتآكل عن طريق التفترات أو الفجوات ذلك لأن مساحة انتقال الكتلة وفي هذه الحالة تكون مستمرة التغير إضافة إلى أن هذه الفجوات

قد تكون عميقة إلى القدر الذي يسمع لها باحتواء قدر من الالكتروليت , مما يؤثر على دقة النتائج .وهناك العديد من الطرق الأخرى التي تستخدم في قياس معدل التآكل والتي تكون أفضل من حيث الدقة [2] .

## II-2-2-/- طريقة المعايرة الحجمية (بواسطة البيكرومات):

### أ- مبدأ الطريقة:

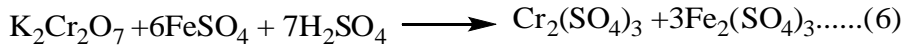
بما أن الثنائية ( $Cr^{+6}/Cr^{+3}$ ) ذات الكمون يقدر ب(  $v=1.33$ ), فيمكن أن نؤكسد شوارد الحديدوز  $Fe^{+2}$  إلى الحديديك  $Fe^{+3}$  بواسطة شوارد  $Cr_2O_7^{-2}$  التي ترجع بدورها إلى شوارد الكروم  $Cr^{+3}$  الخضراء في وسط حمضي . إن التفاعل الكيميائي بين  $Fe^{+3}$  و  $Cr_2O_7^{-2}$  يبين تواجد الثنائية ( $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ ) , ( $Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}$ ). وتكون المعادلتان النصفيتان الالكتروكيميائيتان الموافقتان لهما على التوالي:



وبالتالي معادلة الأكسدة الارجاعية الإجمالية هي:



وعليه المعادلة الكلية الناتجة:



يتضح من اتجاه التفاعل أن شاردة ثاني كرومات البوتاسيوم أكثر قوة تأكسدية من شاردة الحديد  $Fe^{+2}$  وأكثر قوة ارجاعية من الكروم  $Cr^{+3}$  بتطبيق قانون المعايرة الحجمية نحصل على العلاقات التالية:

$$N_{Fe} V_{Fe} = N_{Cr} V_{Cr} \dots\dots(7)$$

$$N_{Fe} = (N_{Cr} V_{Cr}) / V_{Fe} \dots\dots(8)$$

$$M_{Fe} = n / V_T = m_{Fe} / MV_T \dots\dots(9)$$

$$N_{Fe} = M_{Fe} E \implies N_{Fe} = m_{Fe} E / MV_T \dots\dots(10)$$

تعوض - المعادلة (9) في المعادلة (10) نحصل على المعادلة التالية:

$$N_{Fe} = m_{Fe} E / MV_T \implies m_{Fe} = N_{Fe} MV_T / E \dots\dots(11)$$

تعوض المعادلة (8) في المعادلة (11) نحصل على المعادلة التالية:

$$m_{Fe} = N_{Cr} V_{Cr} MV_T / E V_{Fe} \dots\dots(12)$$

$$V_T = (V_i - n V_P) \dots\dots(13)$$

تعوض المعادلتان (13) و (14) في المعادلة (12) نحصل على النتائج التالية:

$$K = N_{Cr} M / V_{Fe} \dots\dots(14)$$

$$m_{Fe} = K V_{Cr} (V_i - n V_P) \dots\dots(15)$$

$$V_{corr} = m / St \dots\dots(16)$$

بتعويض المعادلة (15) في (16) نحصل المعادلة التالية:

$$V_{corr} = K V_{Cr} (V_i - n V_P) / St \dots\dots(17)$$

K: ثابت متعلق بتركيز  $K_2Cr_2O_7$  وحجم العينة ( $g/l^2$ ).

$V_K$  : كمية  $K_2Cr_2O_7$  الكافية لمعايرة الحجم المأخوذ في كل مرة.

$V_p$  : الحجم المأخوذ من كل مرة من المحلول الإلكتروليتي .

$V_i$  : الحجم الابتدائي.

$t$  : الزمن .

### ب/- طريقة العمل (طريقة معايرة شوراد $Fe^{+2}$ بواسطة $K_2Cr_2O_7$ ):

توضع في كأس بيشر 10 مل من المحلول المراد معايرته في محلول  $K_2Cr_2O_7$  بواسطة ماصة تأخذ 10 مل من حمض الكبريت 3 مولاري ثم 5 مل من حمض الفوسفوريك 85% واضعين إياها في بيشر ثم تمدد ب 50 مل من الماء المقطر , وتضاف إليه كاشف سيلفونات ثنائي فينيل أمين 0.2% من (6 إلى 8) قطرات , ثم تسحح عليه قطرة بقطرة من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (1/10) نظامي من سحاحة مدرجة مع الرج .  
✓ يلاحظ ظهور اللون البنفسجي الخفيف.

**ملاحظة:** إضافة حمض الفوسفوريك على محلول  $Fe^{+2}$  يتسبب في تشكيل معقد مع  $Fe^{+3}$  الناتج أثناء المعايرة والذي له هدفين:

- يقوم بإخفاء لون  $Fe^{+3}$  وجعل ملاحظة نقطة التحول سهلة جدا.
- إنقاص كمون الجملة  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  وحصول سهل للأكسدة [26].

## II-2-3- الطرق الإلكتروكيميائية:

أ/- **المبدأ:** يؤثر على الجملة الإلكتروكيميائية بمؤثر خارجي عبارة عن إشارة ذات طابع فيزيائي  $h(t)$  مثل: إشارة خارجية , ضوئية , حرارية كيميائية, مغناطيسية ثم نقوم بتسجيل استجابة الجملة  $s(t)$  لهذا التأثير [6] [2][27].



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



وعلى حسب إشارة الدخول  $e(t)$  كونها ثابتة خلال الزمن *statique* أو متغيرة *Evaluation* طرق  
الالكتروكيميائية تقسم إلى نوعين [6] [2].

### II-2-3-1- الطرق الالكتروكيميائية المستقرة :

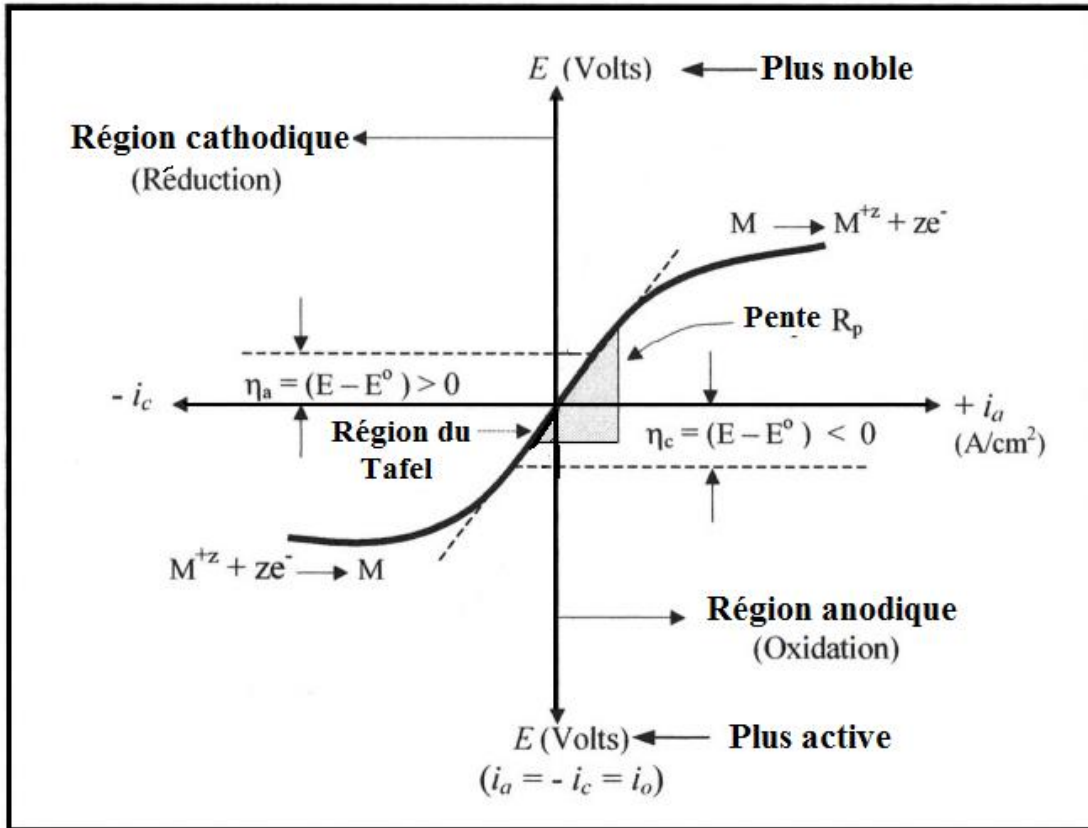
هذه الطريقة تفرض على الجملة كمن أو تيار ثابت ثم نقوم بقياس التيار أو الكمن خلال الزمن (وهذه بدورها  
تشمل نوعان من الطرق).

• المنحنى  $E=f(i)$  :

هذه المرة نجري عملية تغيير لقيمة التيار باستعمال جهاز **Galvanostat-potentiostat** ثم يقاس في  
كل مرة الكمن الموافق للمسرى .

• منحنى الاستقطاب  $i=f(E)$  :

باستعمال جهاز **Potentiostat** نغير في قيمة الكمن (المفروض بين إلكترود العمل والالكتروود المرجعي )  
ونقيس في كل مرة كثافة التيار المار في الدارة [6][28].



الشكل (2-11): منحنى الاستقطاب  $i=f(E)$

• منحنى تفال  $\log i=f(t)$ :

لقد قام العالم تفال بوضع معاملين خاصين هما:

- معامل تفال الأنودي:

$$B_a = RT / \alpha nF \dots \dots \dots (18)$$

- معامل تفال الكاتودي:

$$B_c = RT / (1 - \alpha) n \dots \dots \dots (19)$$

بتعويض هذه المعاملات في معادلة **Bulter-volmer** مع اعتبار أن تركيز المتفاعلات والنواتج

متساوي فإن المعادلة تأخذ الشكل التالي:

$$i = i_0 \exp(\eta / B_a) - i_0 \exp(-\eta / B_c) \dots \dots \dots (20)$$

حيث:

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \dots \dots \dots (21)$$

$$B_a = dE / d \ln i_a \dots \dots \dots (22)$$

$$B_c = dE / d \ln i_c \dots \dots \dots (23)$$

يمثل منحنى Tafel تغير اللوغاريتم العشري لكثافة التيار بدلالة الكمون أو فرق الجهد  $\eta$  ويمكن تقسيمه إلى جهتين :

جهة أنودية أين  $\eta / B_a \gg$  وجهة كاتودية أين  $\eta / B_c \ll$

✓ الجانب الأنودي لمنحنى تفال:

يأهمل الجانب الكاتودي تأخذ عبارة كثافة التيار الشكل التالي:

$$i = i_a = i_0 \exp B_a \dots \dots \dots (24)$$

يادخال اللوغاريتم على العبارة السابقة وبوضع:

$$a_a = -2.303 B_a \log i_0 \dots \dots \dots (25)$$

$$b_b = 2.303 B_a \dots \dots \dots (26)$$

نجد عبارة مستقيم تفال الأنودي:

$$\eta = a_a + b_b \log i \dots \dots \dots (27)$$

✓ الجانب الكاتودي لمنحنى تفال :

يأهمل الجانب الأنودي يمكن كتابة عبارة كثافة التيار على الشكل التالي:

$$i = i_c = i_0 \exp(-n/B_a) \dots \dots \dots (28)$$

يادخال اللوغاريتم على العبارة السابقة وبوضع:

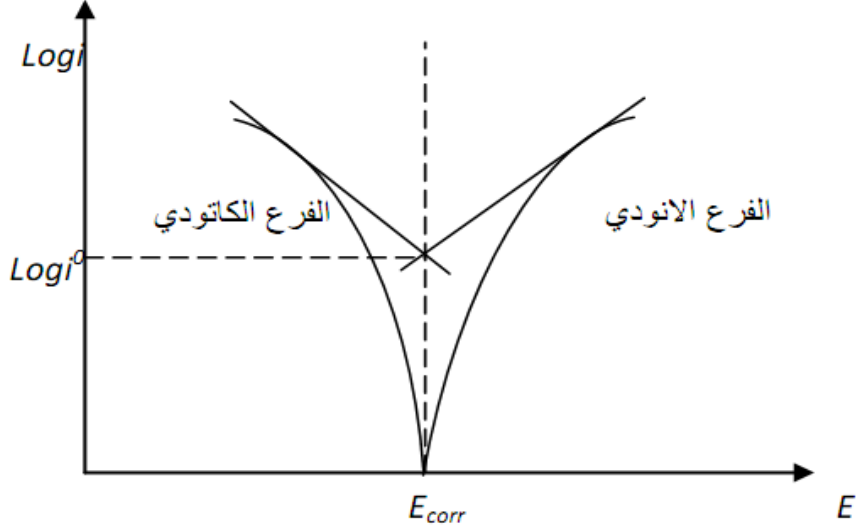
$$a_a = -2.303 B_a \log B_a \dots \dots \dots (29)$$

$$b_b = 2.303 B_a \dots \dots \dots (30)$$

نجد عبارة مستقيم تفال الكاتودي :

$$\eta = a_c + b_c \log i \dots \dots \dots (31)$$

تصف كل من المعادلتين (1) و(2) الحدود الأنودية و الكاتودية لمعادلة **bultner-volmer** ومن خلال منحنى تفاعل نستطيع تحديد كمون بداية التآكل [6] [4] [2].

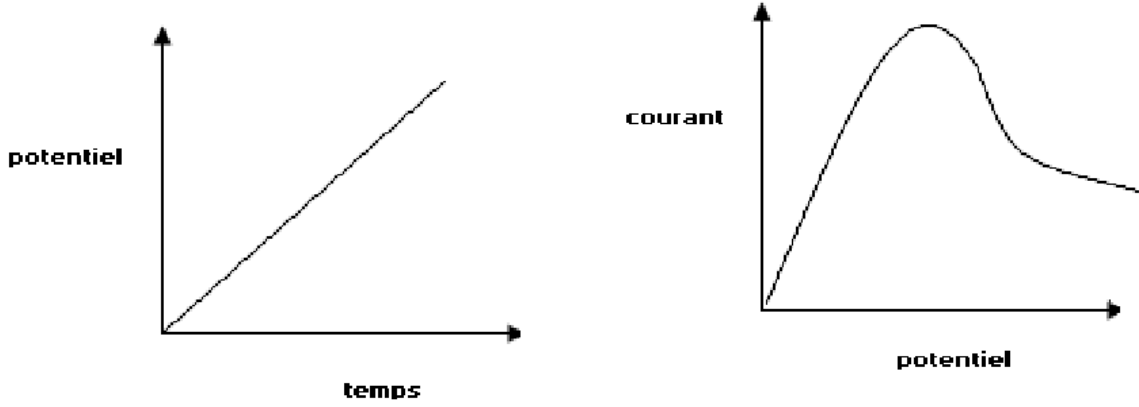


الشكل (II-3): منحنى تفاعل

## II-2-3-2- الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة :

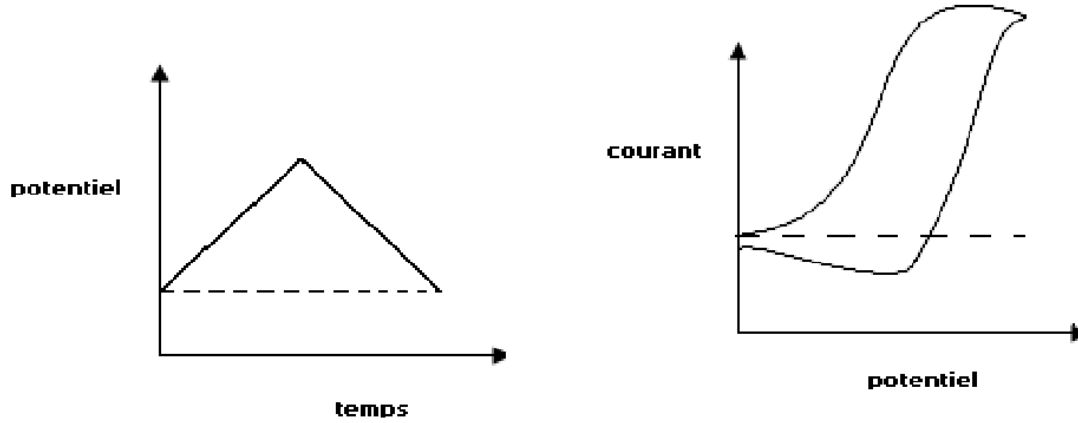
تكون الإشارة المعطاة للحملة (تيار أو كمون) غير ثابتة خلال الزمن ومن هذه الطرق الفولطامترية البسيطة , الفولطامترية الحلقية , ومطيافية الممانعة الالكتروكيميائية [6].

أ- الفولطامترية البسيطة:



الشكل (II-4): منحنى الإثارة (اليسار) والاستجابة (اليمن) في الفولطامترية البسيطة

ب- الفولطامترية الحلقية:



الشكل (II-5): منحنى الإثارة (اليسار) والاستجابة (اليمن) في الفولطامترية الحلقية

❖ مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

إن مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية تقنية مستعملة منذ زمن طويل وقد أصبحت هذه التقنية واسعة الانتشار والاستعمال في دراسة التفاعلات الالكتروكيميائية المعقدة على السطوح الاقطاب الصلبة في عدة مجالات مهمة خاصة في مجال التآكل , وتعتبر تقنية مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية من أكثر وأهم الطرق التي وضعت لدراسة خصائص الطبقة المشكلة على سطوح المعادن.

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

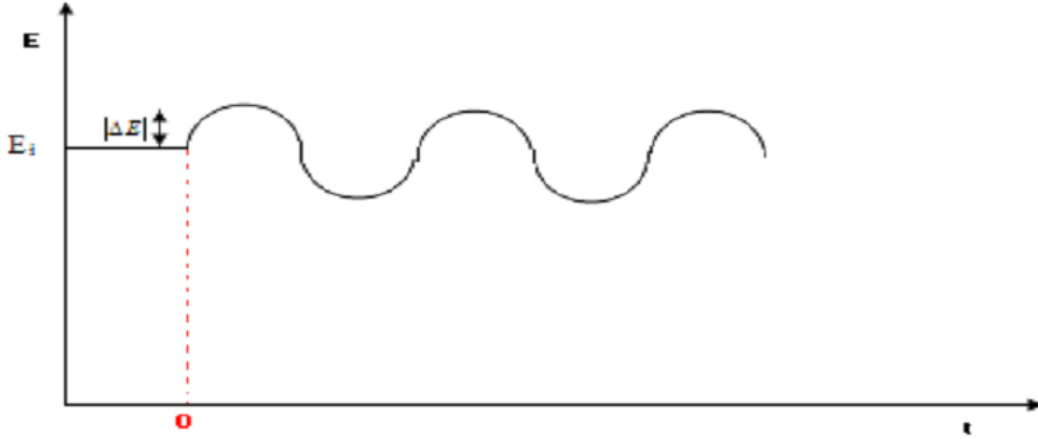
$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2 \pi ft \dots \dots \dots (32)$$

سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10 mv .

هذا التغيير نحدثه على كمون المسرى الابتدائي  $E_i$  سواء كان مصعدا أو مهبطا في خلية تحليل كهربائي أو في بيلة كهربائية .

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

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2 \pi f t - \theta) \dots \dots (33)$$



### الشكل (II-6): الاثارة الجيبية لكمون المسرى

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

$$Z = \Delta E / \Delta I \dots \dots (34)$$

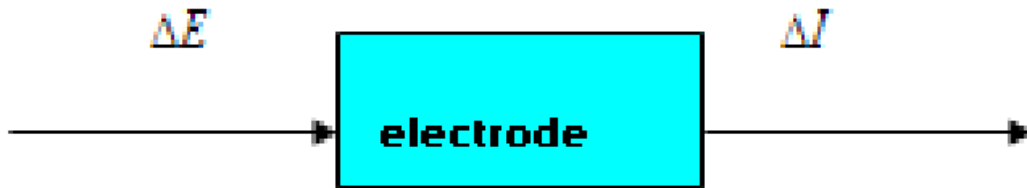
بتغيير قيم التواتر  $f$  بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة للممانعة  $Z$  التي تكتب على شكل عدد

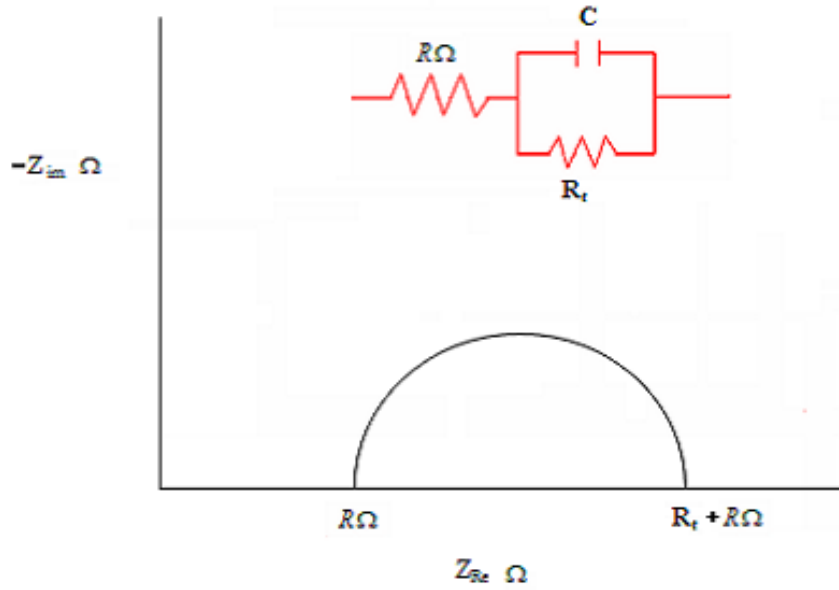
مركب بشقيه الحقيقي  $Z_{Re}$  والتخيلي  $Z_{im}$  :

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im} \dots \dots (35)$$

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

نيكويس (Nyquist Diagramme) [6] [2] [29] .





الشكل (7-11): منحنى نيكويست

❖ مصطلحات مفاتيحية لتبسيط طريقة الممانعة الالكتروكيميائية:

❖ مقاومة الانتقال  $R_t$ :

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

❖ المقاومة الأومية  $R\Omega$ :

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

❖ سعة الطبقة المضاعفة  $C$ :

عند سطح التماس مسرى / إلكتروليت 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

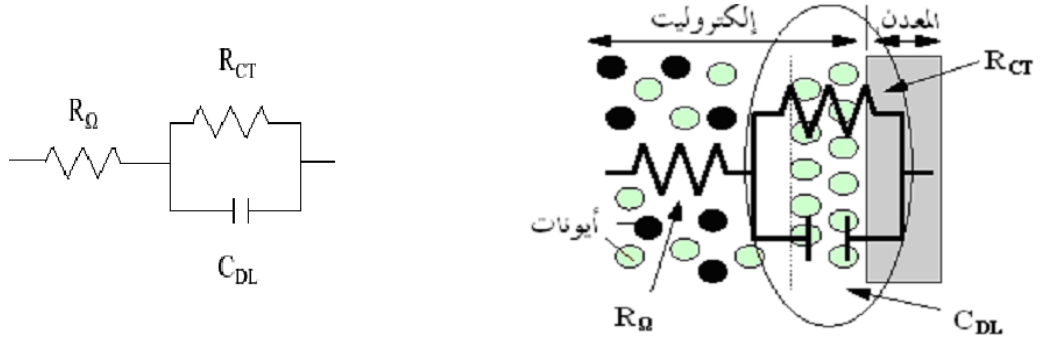
الطبقة المضاعفة مكثفة مشحونة سعتها  $C$  بلبوسيتها الموجب والسالب , سمكها لا يتجاوز  $10 \mu m$

[2]

## الدارة الالكتروكيميائية المكافئة:

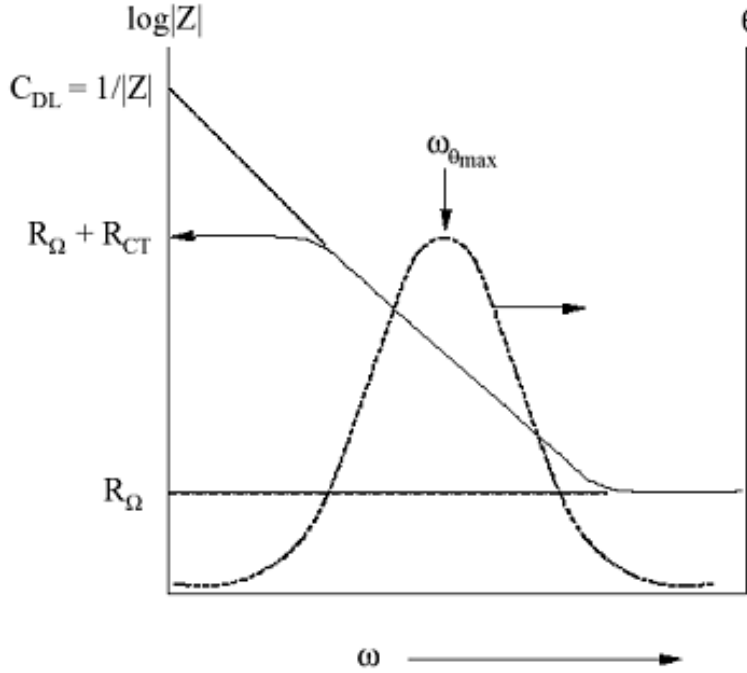
لتبسيط السلوك الكهربائي داخل الخلية الالكتروكيميائية فإننا نلجأ إلى رسم دارات كهربية تكافئ تلك الموجودة بداخلها و المكونة من أجزائها المختلفة (طبقة مضاعفة, مقاومة انتقال الشحنات, مقاومة الالكتروليت... الخ) [2].

إن تمثيل نموذج فيزيائي لأي نظام الكتروديميائي معقد جدا , وهناك العديد من النماذج تعطى لتفسير الظواهر التي تحدث على سطح الكترود وأهمها [2][30].



الشكل (8-11): نموذج يبين حالة معدن متآكل  
الشكل (9-11): دارة بسيطة مكافئة

## منحنى Bode :



الشكل (10-11): منحنى Bode المكافئ للدارة في الشكل (9-11)



دراسة نظرية لنبات الفصل الثالث:

*Pistacia atlantica Desf*

III-1-1- الدراسة النظرية لنبته *Pistacia atlantica Des* :



الشكل (III-1): شجرة *Pistacia atlantica Desf*

III-1-1-1- التصنيف النظامي للنبته:

التسمية العامة: *Pistachier*

التسمية العلمية: *Pistacia atlantica Desf*

العائلة: *Anacardiaceae*

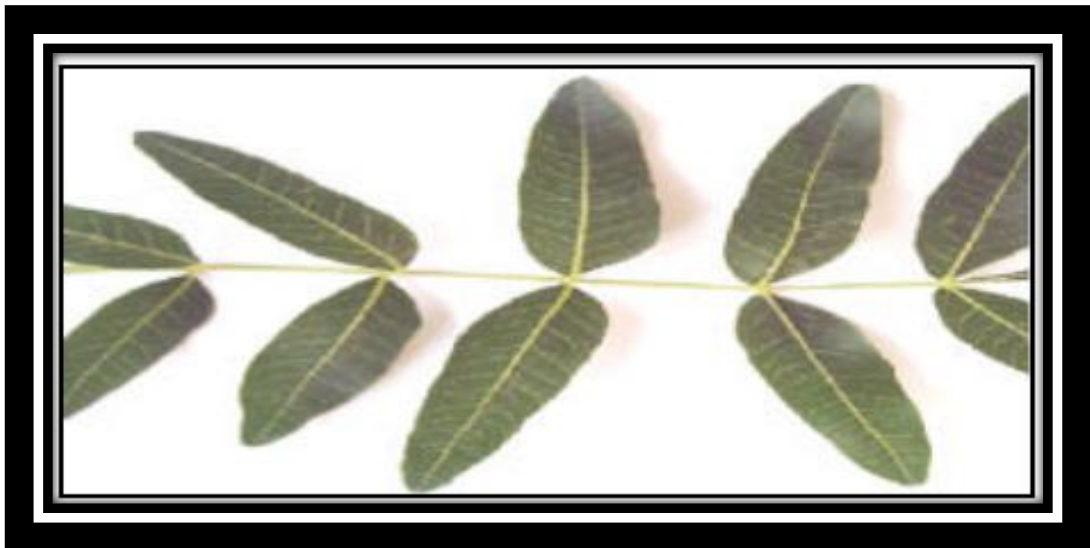
الصنف: *arbre dioïque*

III-1-2- الوصف العام للنبته:

شجرة *Pistacia atlantica Desf* اوراقها ذات اشكال مختلفة ولونها اخضر قاتم , طولها من 10 الى 12م, ذات نمو بطيء, استنباتها في الخريف او الربيع, تزهر في فصل الصيف وثمارها تحصد من شهر سبتمبر الى شهر اكتوبر. تتواجد في عدة مناطق من بينها الجلفة والاعواط.



الشكل (III-2): ثمار شجرة *Pistacia atlantica Desf*



الشكل (III-3): أوراق شجرة *Pistacia atlantica Desf*

### III-1-3- طريقة الاستخلاص:

- المادة النباتية
- التحفيف بدون اضاءة وفي درجة حرارة مناسبة
- الطحن للحصول على مسحوق
- الغربلة  $\text{Ø} = 250 \mu\text{m}$
- الوزن
- استخلاص متعدد الفينول من الأوراق
- مستخلص الفينوليك

# الجزء الثاني

الجانب التجريبي

الفصل الرابع: دراسة الأثر التثبيطي لمستخلص نبات

*Pistacia atlantica Desf*

## IV-1 - مقدمة:

من بين المواد المعدنية المستعملة في أجهزة ومنشآت النفط وقنوات نقل البترول والغاز الفولاذ الكربوني الذي له أهمية كبيرة. وهذا راجع إلى خصائصه الميكانيكية الجيدة، وإلى تكلفته المنخفضة مقارنة بالسبائك الأخرى، ولكن رغم ذلك فإنه يحدث تلف في أجهزة ومنشآت النفط التي تشمل أجهزة الإنتاج، بتأثير التآكل الناتج عن الوسط المحيط به. و من بين طرق المقاومة للتآكل الشبيط وهو عبارة عن التقليل من سرعة تآكل المعدن، بإضافة كميات قليلة من مركبات كيميائية أو معدنية غير سامة أو حتى مستخلصات نباتية تقلل من سرعة التآكل.

في هذه الدراسة تم تحديد فاعلية الشبيط مستخلص نبتة *Pistacia atlantica Desf* وسميت (A) لتآكل عينة من الفولاذ في ماء الألبان عند درجة حرارة 40°C من خلال دراسة تجريبية تمت لتحديد سرعة التآكل باستعمال طريقة فقدان الوزن والطريقة الالكتروكيميائية، المتكونة من نظام الكتروكيميائي معدن - محلول لرسم منحنيات تافال المتحصل عليها من خلال منحنيات الاستقطاب المحددة بشدة التيار-كمون، ثم دراسة الممانعة الإلكتروكيميائية بواسطة منحنيات نيكويست .

## IV-2- الشروط التجريبية:

### IV-2-1/- الفولاذ المستعمل:

العينة المستعملة هي من الفولاذ XC52 أخذ من أنبوب نقل البترول في منطقة حوض بركاوي ورقلة، هذا الفولاذ له التركيبة الكيميائية التالية :

### الجدول (IV-1):النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC52 المستعمل

Eléments	v	C <sup>b</sup>	Mn <sup>b</sup>	Si	P	S	Nb	Ti	autres	Carbon equivalent <sup>a</sup>	
										CE <sub>Ilw</sub>	CE <sub>Pcm</sub>
La teneur en %	0.10	0.24	1.40	0.45	0.025	0.015	0.05	0.04	d,e	0.43	0.25

- انطلاقا من الفولاذ السابق تم تحضير قطع على شكل متوازي مستطيلات (الدراسة الكلاسيكية)، وأخرى بشكل اسطوانات مساحتها 1 Cm<sup>2</sup> (الدراسة الالكتروكيميائية) .

## IV-2-2/- المواد المستعملة

يوضح الجدول التالي بعض الخصائص الكيميائية لماء الألبان المتحصل عليه من أنبوب OKJH1 من حوض بركاوي .

## الجدول (2-IV): المركبات الكيميائية لماء الألبان OKJH1

Eléments	mg/l
Ca <sup>2+</sup> Calcium	154.7
Mg <sup>2+</sup> Magnesium	59.6
Na <sup>+</sup> Sodium	289.7
Fe <sup>2+</sup> Fer	2.2
K <sup>+</sup> Potassium	16.1
Cl <sup>-</sup> Chlorure	453.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Sulfate	515.2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Bicarbonate	170.8
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Carbonate	0

### • تحضير العينة:

قبل كل تجربة نقوم بصقل العينات حيث تمرر على جهاز الصقل المزود بمصدر مائي للتخلص من الحرارة المنطلقة أثناء الصقل وباستعمال أوراق زجاجية كاشطة مثبتة مباشرة على الجهاز, باستعمال أوراق زجاجية متزايدة النعومة ذات أقطار كالتالي: (60 - 80 - 100 - 400 - 600 - 800 - 1000 - 1200 - 1500 - 2000), نقوم بتجفيف العينات , بحيث يصبح مظهر السطح كالمرآة .



### الشكل (1-IV): يمثل جهاز الصقل الميكانيكي

#### IV-2-3- الوسيط الأكال:

الوسط المستعمل لدراسة تآكل الفولاذ XC52 , هو ماء الألبان عند درجة حرارة 40°C , كما يجوي تراكيز مختلفة من المثبط هي 5ppm, 10 ppm, 15ppm, 20 ppm, 25 ppm هذه القيم للتراكيز حددت انطلاقا من دراسة ذوبانية المثبط في الوسط الأكال .

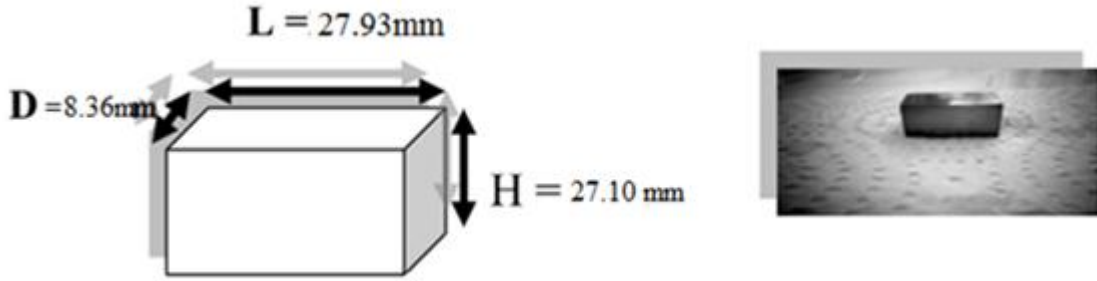


### IV-3- / الدراسة التجريبية للطرق المستعملة:

#### IV-3-1- / الطريقة الكلاسيكية (طريقة ضياع الكتلة):

IV-3-1-1- / مبدأ العمل: تعد هذه الطريقة إحدى اختبارات قياس سرعة التآكل وهي الأكثر

شيوعا حيث أن مبدأ عمل هذه الطريقة يتلخص في تنظيف العينة المدروسة وذلك بصقلها جيدا باستعمال الأوراق الزجاجية وأخذ أبعادها ثم وزنها ثم نضعها في الوسط المدروس ماء الألبان عند  $40^{\circ}\text{C}$  لمدة معلومة من الزمن , بعد مضي هذه الفترة نقوم بوزن العينة وحساب أبعادها وذلك بعد رفعها من الوسط الأكال , حيث نمرر عليها تيار مائي أو نستعمل فرشاة للتخلص من الأكاسيد الموجودة على سطحها وبحساب الوزن المفقود يمكن حساب سرعة التآكل وفق القانون التالي:



الشكل (IV-2): يمثل أبعاد العينة المدروسة

$$V = \Delta m / St (\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{min}) \dots (1)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 (\text{g}) \dots (2)$$

$$S = 2(LD + LH + HD) (\text{mm}^2) \dots (3)$$

L: الطول , D: العرض , H: الارتفاع

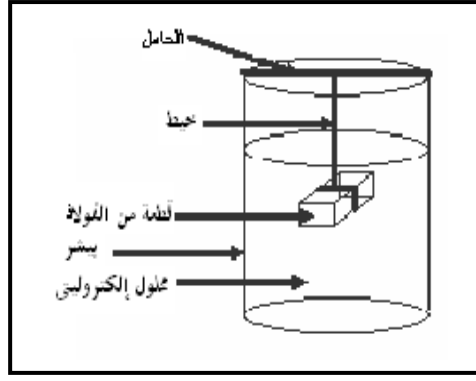
ثم نعيد نفس الخطوات التجريبية بوجود المثبط بمختلف تراكيزه مع تحديد زمن الغمس حوالي 40min في درجة حرارة  $40^{\circ}\text{C}$  لتحديد فعالية التثبيط من خلال العلاقة التالية :

$$R\% = (v_0 - v) / v_0 * 100 \dots (4)$$

حيث:

$V_0$  : سرعة التآكل في غياب المثبط.  $V$  : سرعة التآكل في وجود المثبط.

وهذه الطريقة تستعمل بتكوين بسيط , يتمثل هذا التركيب فيما يلي:



### الشكل (3-IV): مخطط توضيحي للتركيب التجريبي

الأدوات المستخدمة: 2-1-3-IV

الأدوات المخبرية المستخدمة في هذه الطريقة موضوعة في الجدول التالي:

### الجدول (3-IV): الأدوات المستخدمة في تجارب فقدان الوزن.

العينة المدروسة	
250ml بيشر سعته	
ميزان بدقة 0.01	
قدم قنوية بدقة 0.01	

أوراق زجاجية (60-80-100-400-600-  
800-1000-1200-1500-2000)



مجهر ضوئي من نوع ZEISS بتقريب 20 ألف مرة



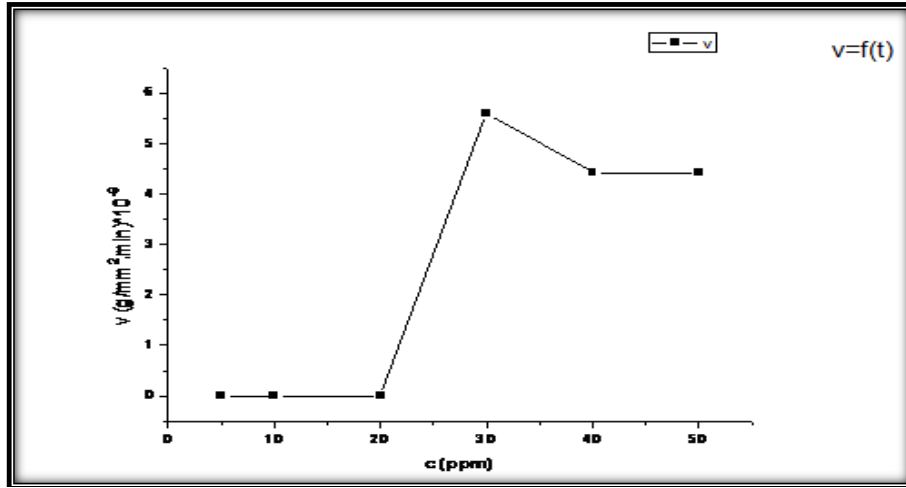
#### IV-3-1-3- تحديد زمن الغمس للفلوآز XC52 بطريقة فقدان الوزن في وسط ماء الألبان:

لتحديد زمن الغمس المعتمد عليه قمنا بإجراء عدة تجارب في أزمنة مختلفة بدأنا بـ 5 دقائق إلى غاية ساعة , تم اختيار 40min كالزمن المثالي للغمس عند 25°C و هذا ما يبينه الجدول التالي:

الجدول (IV-4): يوضح نتائج تجارب فقدان الوزن لتحديد زمن الغمس المناسب للفلوآز XC52 عند 25°C:

$V(g/mm^2 \cdot min) \cdot 10^{-9}$	$\Delta m(g) \cdot 10^{-4}$				t
0	0	0	45.4870	45.4870	5
0	0	0	47.6595	47.6595	10
0	0	0	45.4838	45.4838	20
5.59	2383.1016	4	47.6444	47.6448	30
4.42	2258.1016	4	45.4744	45.4748	40
4.42	2386.808	5	47.6280	47.6285	50

ومن هذه القيم يمكن رسم المنحنى  $V=f(t)$  كالتالي:



الشكل (4-IV): قيم سرعة التآكل بدلالة الزمن

من خلال الجدول (5-IV): و المنحنى في الشكل (4) نجد أن سرعة التآكل منعدمة من 5 إلى 20 دقيقة و تصل إلى أعلى قيمة لها عند 30دقيقة ,ثم تنخفض إلى أن تثبت قيمة السرعة  $4.42 \cdot 10^{-9} \text{ (g/mm}^2 \cdot \text{min)}$  عند 40 و50 دقيقة .أي حدث تآكل للعينة.

#### IV-3-1-4- دراسة الأثر التثبيطي للمستخلص (A) بطريقة فقدان الوزن في وسط ماء الألبان عند $40^\circ\text{C}$ :

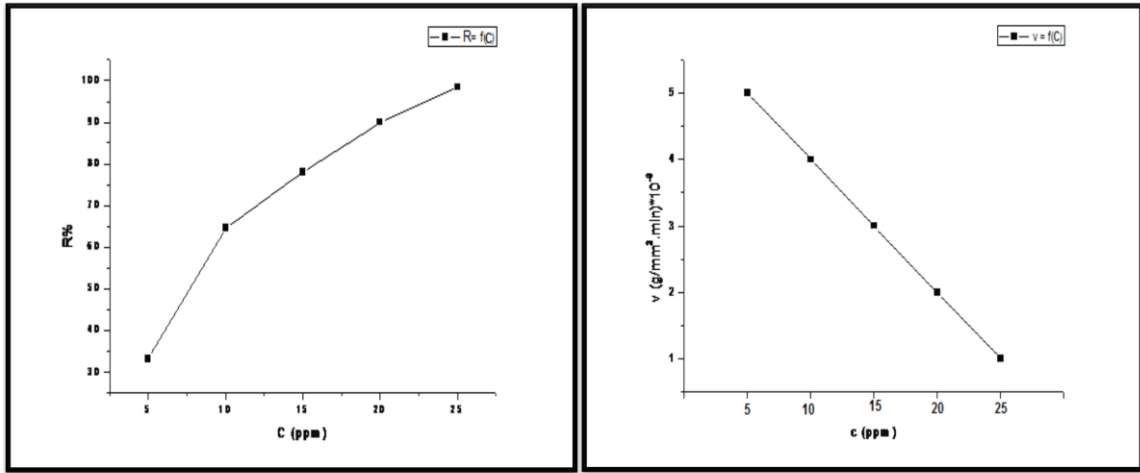
عند التعرف على مدة الغمس عند  $25^\circ\text{C}$  (40دقيقة) نجد نفس التجربة في نفس المدة ولكن في درجة حرارة  $40^\circ\text{C}$  لتتحصل على السرعة  $9.904 \cdot 10^{-9} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{min}$  المعتمدة في هذه الدراسة , والخانة الأولى من الجدول (5-IV) توضح ذلك .

بعد القيام بالتجارب حسبت قيم سرعة التآكل والفاعلية التثبيطية لمختلف تراكيز المثبط (A) بطريقة فقدان الوزن من أجل تآكل الفولاذ XC52 في وسط ماء الألبان عند  $40^\circ\text{C}$ , والتي يوضحها الجدول التالي:

#### الجدول (5-IV): يوضح تغيرات سرعة التآكل ومردود التثبيط بدلالة التركيز

R %	V (g/mm <sup>2</sup> .min) *10 <sup>-9</sup>	S (mm <sup>2</sup> )	$\Delta m(g) *10^{-4}$	C(ppm)
.....	9.904	2258.3968	4	Blanc
33.05	6.299	2381.1054	6	5
64.58	3.3324	2250.5736	8	10
78.01	2.069	2415.8450	2	15
89.90	1	2280.9032	1	20
98.47	0.1443	51987.9605	3	25

من خلال هذا الجدول نرسم المنحنيات  $V=f(C)$  و  $R(\%)=f(C)$  التالية:



منحنى مردود التثبيط

منحنى سرعة التآكل

الشكل (IV-5): منحنى تغيرات سرعة ومردود التثبيط بدلالة تركيز المستخلص (A)

• تحليل وتفسير النتائج:

من خلال نتائج الطريقة الكلاسيكية في وجود المثبط نلاحظ ما يلي :

كلما زاد تركيز المستخلص (A) قلت سرعة التآكل ودليل ذلك التناقص في السرعة من  $6.299 \cdot 10^{-9}$   $\text{g/mm}^2 \cdot \text{min}$  عند 5ppm إلى  $0.144 \cdot 10^{-9}$   $\text{g/mm}^2 \cdot \text{min}$  عند 25ppm ، يوافق ذلك الزيادة في المردود من 33.05% إلى 98.47% عند هذا الأخير ، وتفسر هذه النتائج على أن المستخلص (A) يعمل كمثبط جيد .

#### IV-3-2- الطريقة الالكتروكيميائية:

التقييم الأول للفاعلية التثبيطية كان بطريقة فقدان الوزن ، إلا أنها لا تؤدي إلى معرفة حقيقة لآلية تفاعل التآكل ، لهذا استعملت طريقة أكثر دقة للتعرف على الظواهر الإلكتروليتية للتآكل المتمثلة في الانتقال الإلكتروني أي تبادل الأيونات بين المعدن والوسط الإلكتروليتي . فتم تحديد فعالية المثبط المدروس على سلوك الفولاذ XC52 ، بواسطة الطريقة المستقرة التي تعتمد على رسم منحنيات الاستقطاب  $i=f(E)$  ومنحنيات تافال  $\log|i|=f(E)$  والطريقة المتغيرة لرسم منحنيات نيكويست للجزء الحقيقي بدلالة الجزء التخيلي .

#### IV-3-2-1- الطرق الالكتروكيميائية المستقرة :

يندرج ضمن هذه الطرق رسم منحنيات الاستقطاب ، حيث تفيد هذه الطريقة في دراسة حركة انتقال الإلكترونات و سرعة التآكل انطلاقاً من منحنيات تافال .

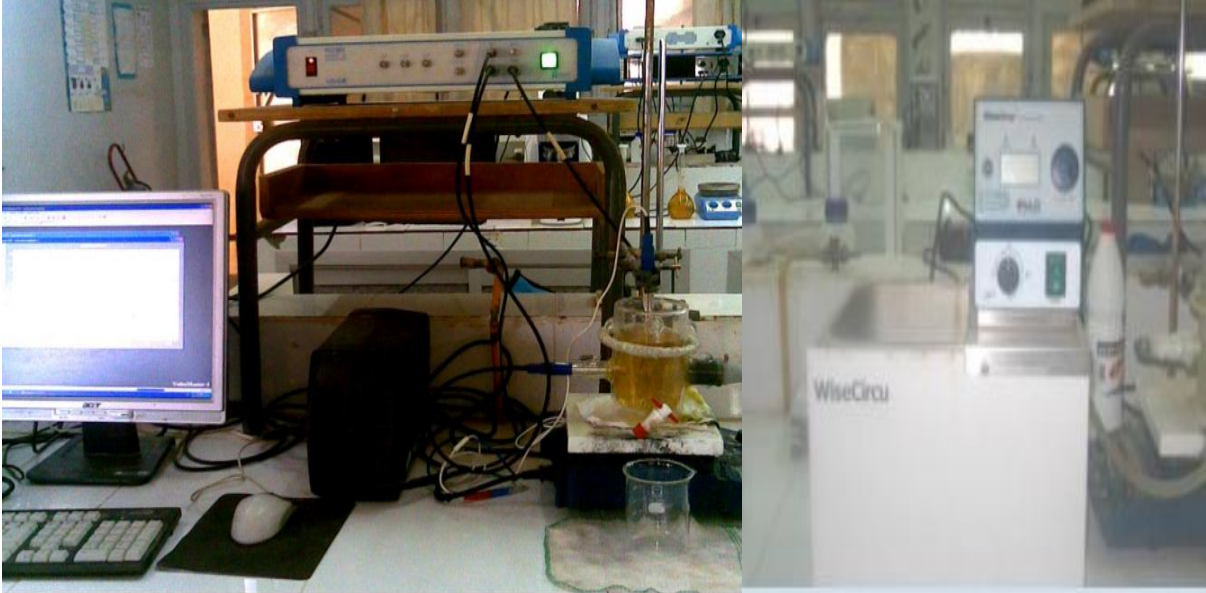
بما أن مجال الجهد الذي يتم الدراسة فيه أكبر من 120mv ، فإنه يمكن الاعتماد كلياً على منحنيات الاستقطاب  $i=f(E)$  و بذلك رسمت منحنيات تافال.

#### IV-3-2-1-1- الأجهزة المستعملة:

• خلية إلكتروكيميائية.

• إلكترودات.

- جهاز Galvanostat - Potentionstat من نوع PGZ301
- كل هذا متصل بجهاز حاسوب مزود ببرنامج Voltmaster 4 version 3.04

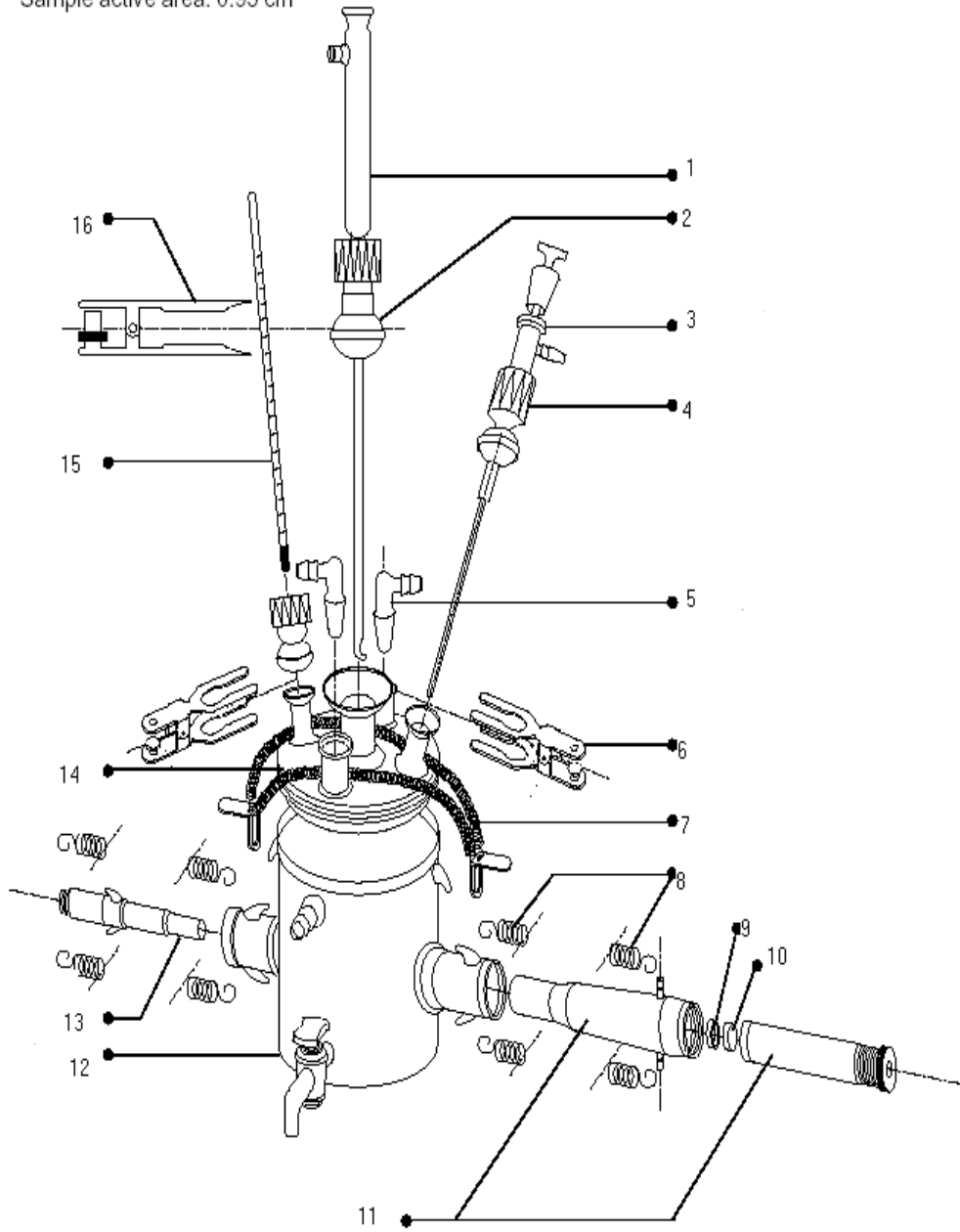


الشكل (IV-6): تركيب التجريبي للطريقة الإلكتروليتية

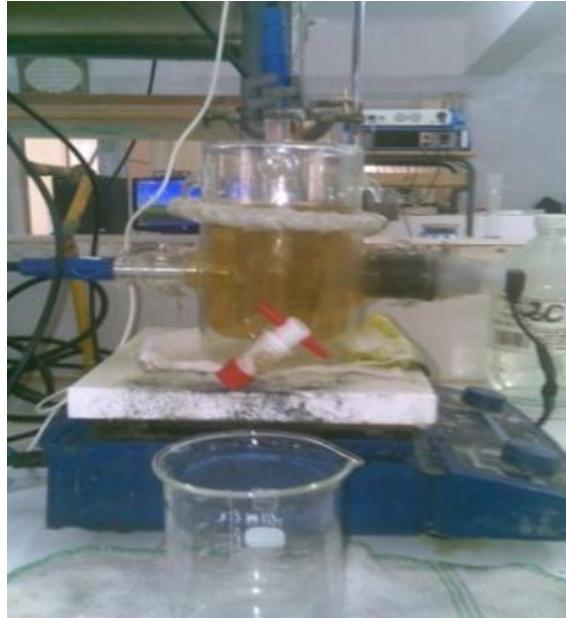
### • الخلية إلكتروليتية:

وهي خلية إسطوانية الشكل من نوع Pyrex ذات حجم 500ml بها فتحتان تسمح بإدخال نوعين من الإلكتروليتات ، تحوى على غطاء خماسي الفتحات إحدهن لإدخال الإلكتروليت المرجع، والباقية لإدخال الملحقات كالمحرار، مدخل الأوزون، ... ، ولتوضيح أكثر يعطى التركيب التخطيطي التالي:

Thermostated  
Effective volume: 300 ml to 450 ml  
For disc sample  $\varnothing$ : 1.4 cm  
Sample active  $\varnothing$ : 1.1 cm  
Sample active area: 0.95 cm<sup>2</sup>



الشكل (7-IV): رسم تخطيطي لخلاية الإلكتروليتية



الشكل (IV-8): صورة موضحة للخلية الالكتروكيميائية

• الالكترودات المستعملة :

الجدول (IV-6): يوضح الالكترودات المستعملة .

صورة موضحة	تعريف	الالكترود
	هو عبارة عن قطعة اسطوانية الشكل مساحة سطحها $1 \text{ cm}^2$ من الفولاذ XC52 .	الكترود العمل
	هو من البلاتين ذو مساحة $1 \text{ cm}^2$ وهو المسؤول على غلق الدارة .	الالكترود المساعد





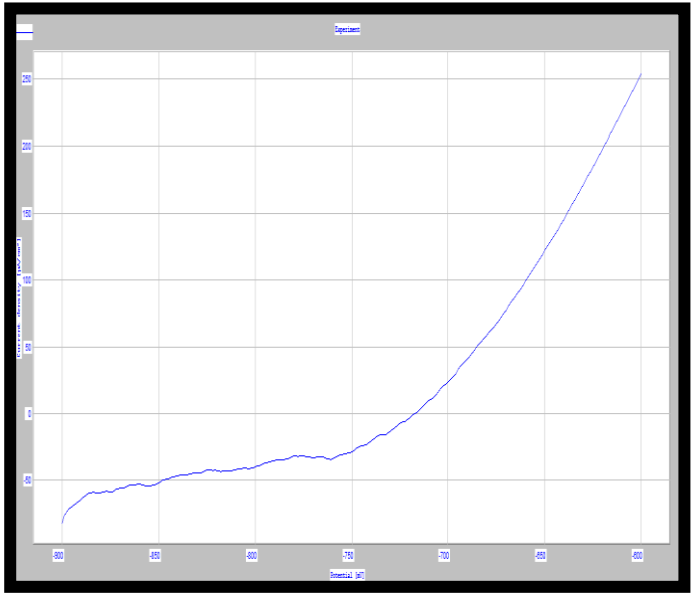
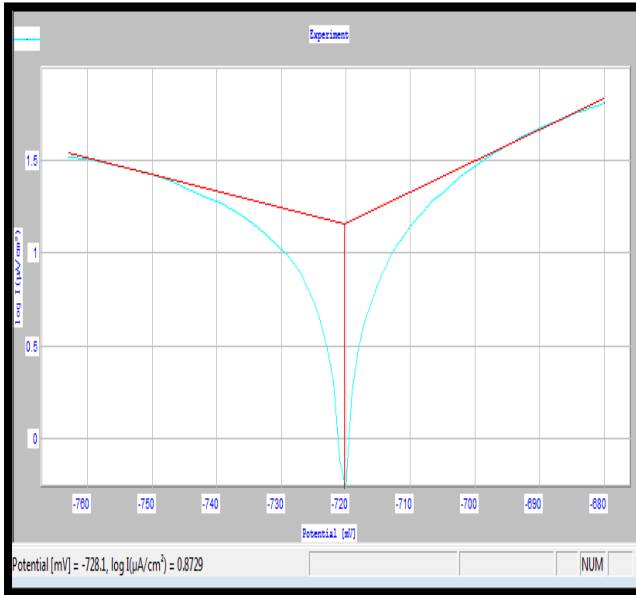
هو عبارة عن الكترود من نوع كالومال المشبع موجود في محلول كلوريد البوتاسيوم KCl يتحمل درجة حرارة أقصاها  $60^{\circ}\text{C}$  ، وتيار من  $25\text{mA}$  إلى  $-25\text{mA}$ .

#### IV-3-2-1-2- اختصار سرعة المسح ومجال الإستقطاب :

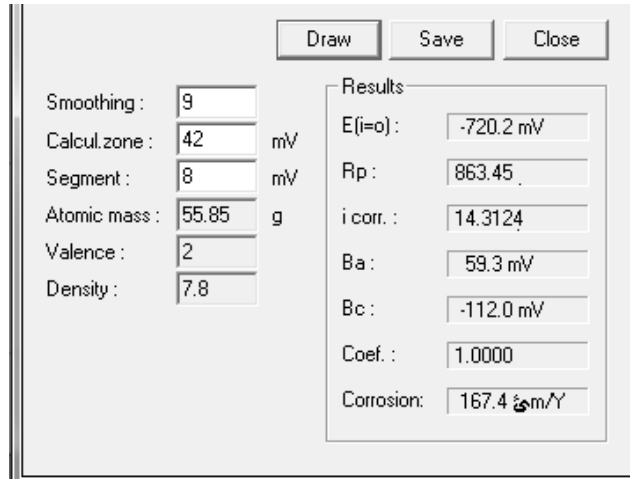
تم اختيار سرعة المسح ، لرسم منحنى الاستقطابية، لتوضيح الانتقال الالكتروني الكاتودي و الأنودي ، حددت سرعة المسح بـ  $30\text{mV}/\text{min}$  ، ومجال الإستقطاب من  $-900$  إلى  $-600$  وهذا بالاستعانة بالدراسات السابقة .

#### IV-3-1-2-3- دراسة سرعة تآكل قطعة الفولاذ XC52 بالطريقة

الالكتروكيميائية في وسط ماء الألبان عند  $40^{\circ}\text{C}$ :

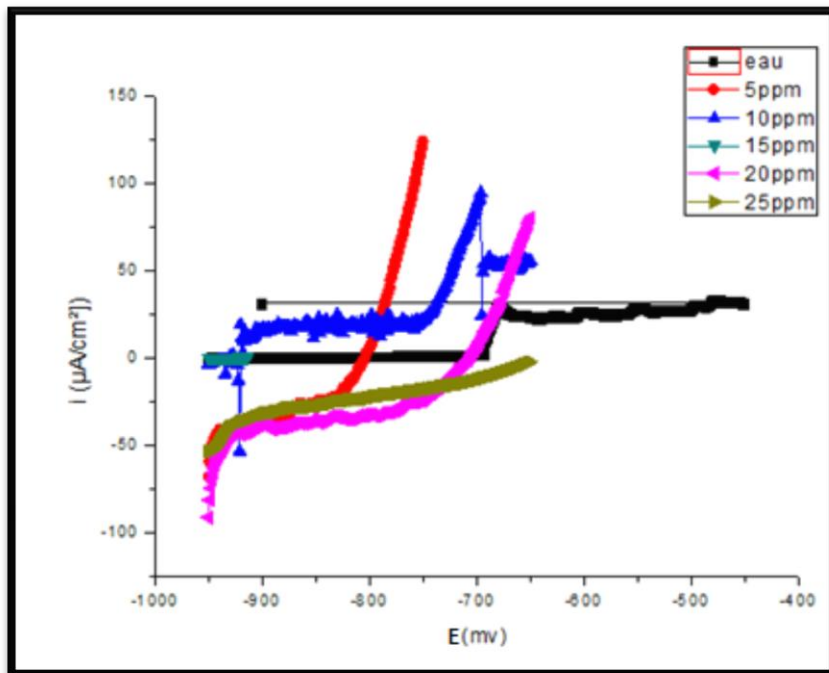


الشكل (IV-9): منحنى الاستقطاب و تافال في غياب المثبط

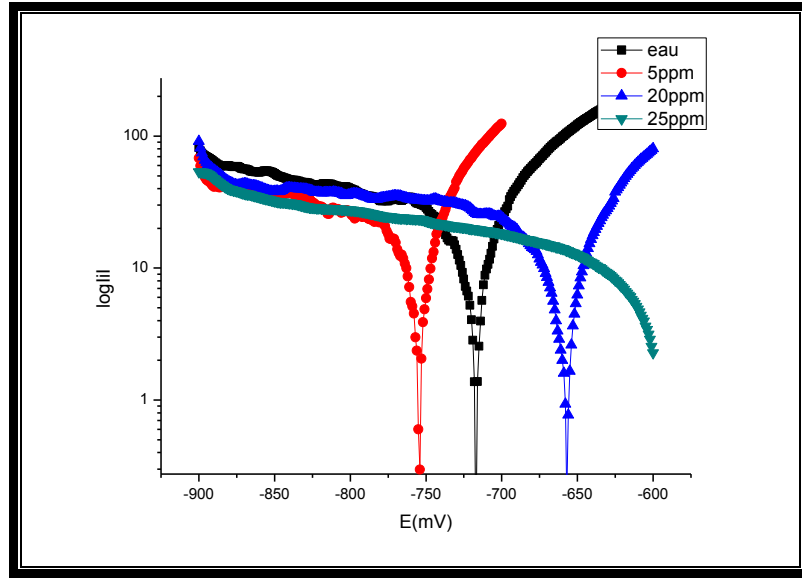


الشكل (IV-10): المقادير الالكتروكيميائية لتأثير ماء الألبان على الفولاذ XC52

IV-3-2-1-4- دراسة الأثر التثبيطي للمستخلص (A) بالطريقة الالكتروكيميائية في وسط ماء الألبان عند 40°C: استخرجت القياسات من منحنيات الاستقطاب من التجارب السابقة في وجود وغياب المستخلص (A) بمختلف التراكيز في وسط ماء الألبان وعن طريق برنامج origin pro 8 فتحصلنا على المنحنيات التالية:



الشكل (IV-11): منحنى الاستقطاب للمستخلص (A)



الشكل (12-IV) : منحنى تافال للمستخلص (A)

الجدول (7-IV): نتائج منحنيات تافال:

C (Ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	$V_{corr}$ (mm/an)	R%	$R_p$ ( $\text{Ohm.cm}^2$ )	$-B_c$ (mV)	$B_a$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\text{mA/Cm}^2$ )
Blanc	720.2	167.4	//	863.45	112.0	59.3	14.3124
5	686.6	71.56	57.25	1.26	58.1	38.5	6.1182
10	887.1	477.4	99.91	132.96	13.8	41.7	40.8246
15	/	/	/	/	/	/	/
20	660.7	96.64	42.27	1.31	88.0	50.0	8.2625
25	/	/	/	/	/	/	/

ويحسب مردود التثبيط R% بالعلاقة التالية:

$$R\% = \frac{(i_{corr} - i_{inh})}{i_{corr}} * 100 \dots \dots (5)$$

$i_{corr}$ : تيار التآكل في غياب المثبط.

$i_{inh}$ : تيار التآكل في وجود المثبط .

#### IV-3-2-1-5- تحليل وتفسير النتائج:

من خلال الطريقة المستقرة (منحنيات الاستقطاب) نلاحظ ما يلي:

- الزيادة في كمون التآكل من  $-720.2\text{mv}$  إلى  $-660.7\text{mv}$  , وهذا يثبت لنا أن المستخلص (A) مثبط آنودي , كما يمكن إثبات هذا الأخير من منحنيات تافال حيث نجد أن جل المنحنيات في وجود المثبط تكون بعد منحنى تافال في غياب المثبط .

- عدم رسم منحنى تافال عند 15ppm و 25ppm راجع إلى عدة احتمالات من بينها :

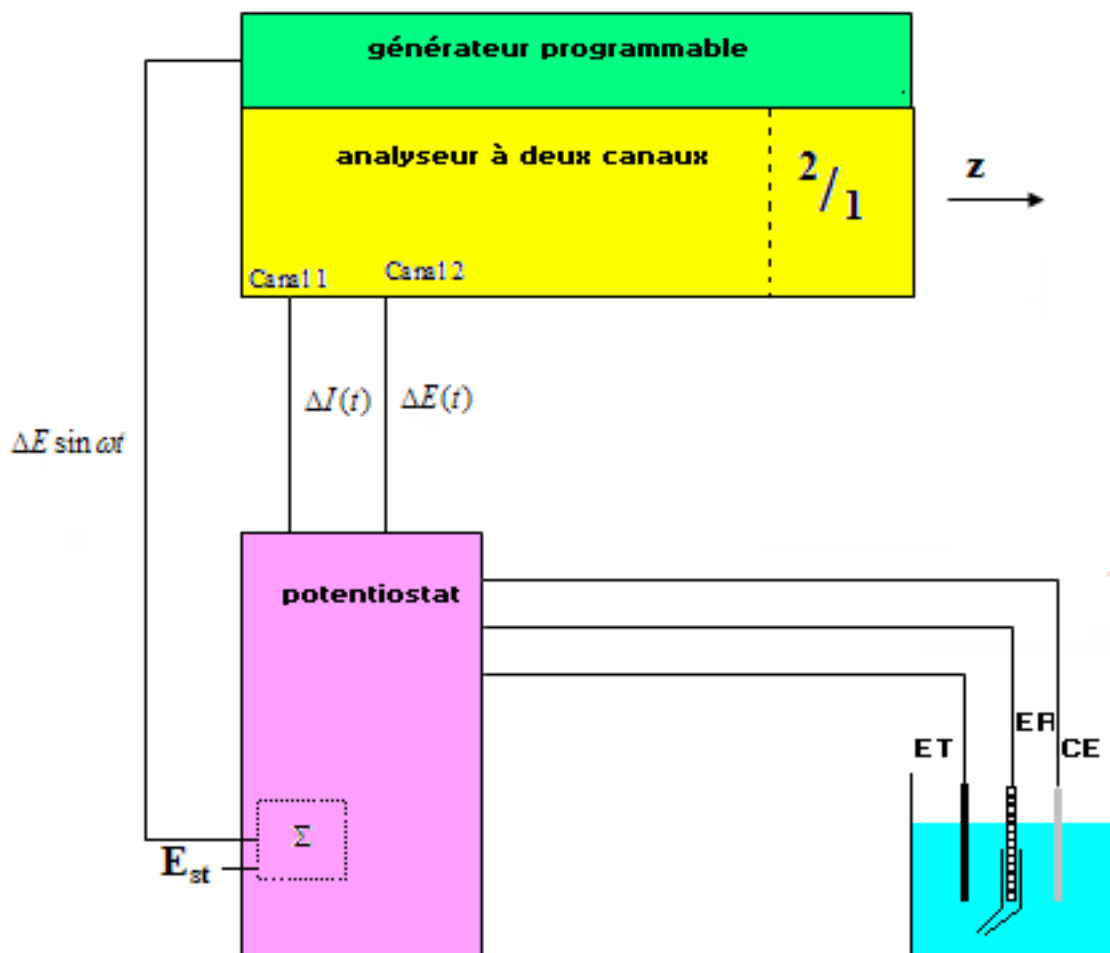
- الارتباب في الجهاز أو المحرب

- التأثير الجيد للمثبت على الالكترود وذلك يفسره مردود التثبيط عند 10ppm الذي قارب % 99.90 .

#### IV-3-2-1- القياس التجريبي لطريقة الممانعة الالكتروكيميائية:

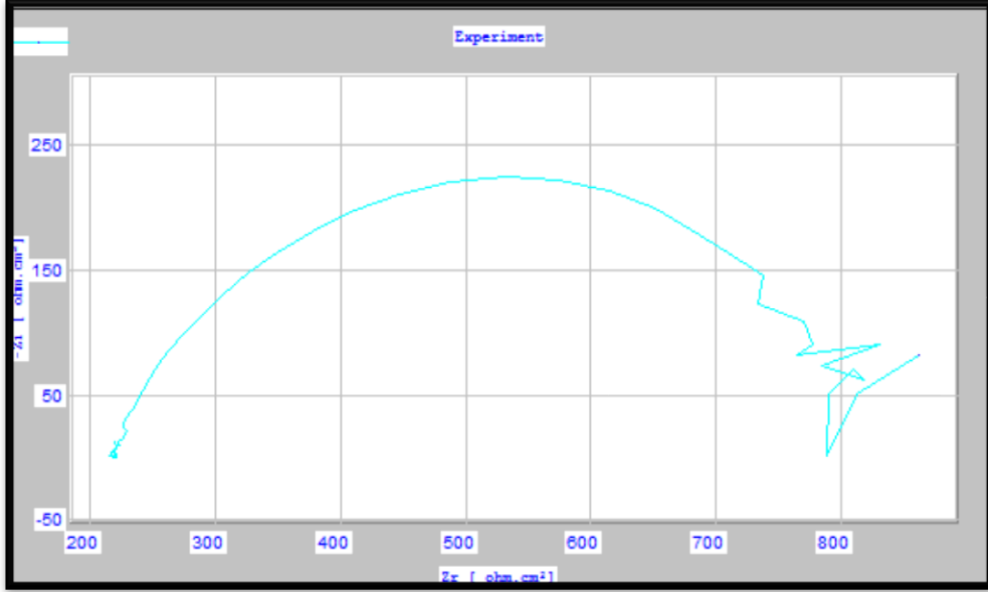
مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية هي واحدة من الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة évolutif وهي الطريقة الأكثر استعمالا لدراسة التآكل، وآليات التفاعل، والقياسات تكون فعالة بفضل نظام الكتروكيميائي المتكون من جهاز PGZ 301 المتصل بجهاز الحاسوب المزود ببرنامج Voltmaster4 . العينة تلمس بسطح دائري مساحته  $1\text{cm}^2$  المحلول نستعمله كالكترود للعمل وكل الكمونات يتم قياسها بالنسبة لالكترود المرجعي (ECS) . قياسات الممانعة تكون معتمدة بعد 40دقيقة من الغمس في وسط ماء الألبان عند  $40^\circ\text{C}$  حيث شدة السعة الجيبية مطبقة بكمون قدره 10mv, والمجال كان يتردد 20mHz إلى 100kHz.

#### IV-3-2-2- التركيب المستعملة:

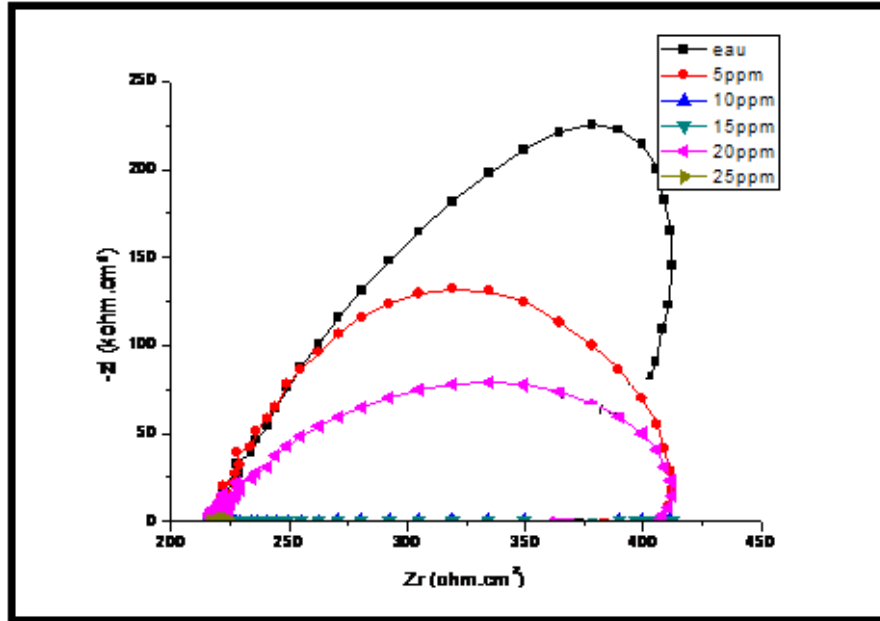


الشكل (IV-13) : التركيب المستعمل لطريقة الممانعة الالكتروكيميائية

IV-3-2-2-2- دراسة الأثر التثبيطي للمستخلصين بطريقة الممانعة الالكتروكيميائية :



الشكل (14-IV): منحني نيكويست الخاص بـ Blanc



الشكل (15-IV): منحني نيكويست الخاص بالمستخلص (A)

الأشكال (20-IV) و (21-IV) تمثل منحنيات نيكويست للمشبطين (A) و (B) في وسط ماء الألبان المغموسة لمدة 40 دقيقة عند  $40^{\circ}\text{C}$ .

سعة الطبقة المضاعفة  $C$  ومقاومة الانتقال  $R_t$  و تيار التآكل  $i_{\text{corr}}$  و التواتر  $f$  المحسوبة من منحني نيكويست للمشبطين (A).

الجدول (IV-8) : نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية :

C(ppm)	C(μF)	F(Hz)	R <sub>t</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R%
Blanc	2.4358	3.1646*10 <sup>-2</sup>	0.0385	//
5	1.052	3.164*10 <sup>-2</sup>	0.0166	56.88
10	4.500*10 <sup>-4</sup>	1.25*10	0.0028	92.69
15	2.4*10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	0.00012	99.68
20	6.9733	2*10 <sup>-2</sup>	0.069>0.038	//
25	7.91*10 <sup>-8</sup>	1.58*10 <sup>3</sup>	0.00006	99.98

فاعلية التثبيط يمكن حسابها من خلال المعادلات التالية:

$$R_t = 1/2Cf_{\max} \dots \dots \dots (6)$$

$$R\% = (R_{t(inh)} - R_{t(corr)}) / R_{t(inh)} \dots \dots \dots (7)$$

من خلال المنحنى في الشكل (IV-15) والجدول (IV-8) يمكن ملاحظة مايلي:

- نلاحظ أنصاف دوائر وهذا يثبت أن نوع الانتقال هو الانتقال الشحني.

كلما زاد تركيز المستخلص (A) قلت السعة , وذلك يبرهنه التناقص في أنصاف الدوائر

السعة تمثل المسافة بين الكترود الفولاذ XC52 والمحلول الالكتروليتي (ماء الألبان) , ودليل التناقص في السعة هو

العمل التثبيطي الجيد للمستخلص (A) .

انعدام السعة في التركيز 25ppm راجع إلى العمل التثبيطي المضاعف للمستخلص (A) ودليل ذلك نسبة المردود

99.98% عند هذا التركيز .

خلاصة عامة

## خلاصة عامة

حاولنا في هذه الدراسة معرفة فاعلية التثبيط لمستخلص نبات (*Pistacia atlantica Desf*) (A) على الفولاذ الكربوني XC52 في وسط ماء الألبان عند  $40^{\circ}\text{C}$  , وهذا بالاعتماد على الطريقة الكلاسيكية و الالكتروكيميائية فتوصلنا إلى أن :

المستخلص (A) أعطى فاعلية تثبيطية عالية المردود وذلك بالنسبة لطريقة فقدان الوزن وهذا راجع لتزايد المردود بزيادة تركيزه , حيث أعطى تركيز 5ppm مردود 33.05% في حين 25ppm أعطى 98.47% أما بالنسبة لتجارب الطرق الألكتروكيميائية :

فقد أثبتت صحة نتائج طريقة فقدان الوزن وذلك من خلال المردود العالي الموافق لنفس القيم السابقة من هذه الطريقة فبلغت نسبة تثبيط المستخلص (A) بطريقة منحنيات تافال 99.91% عند تركيز 10ppm . كما أثبتت طريقة منحنيات نيكويست هي أيضا صحة الفاعلية العالية للتثبيط للمستخلص (A) , وذلك من خلال نسبة المردود التي قاربت 92.68% عند تركيز 10ppm .



## المراجع المعتمدة:

## المراجع الأجنبية :

- [5].A.HABACHI,thèse de master, Etude de l'effet de la temperature sur la corrosion de l'acier XC52en presence du sulfarlem et leur seul correspondent dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%,(2013).
- [11].G.schmitt(2009) the world corrosion organization.
- [13].J.C. scully. corrosion protection, Ed .Masson, paris,(1995).
- [17].Dr.Habil.benediktqD.puodzinaite,Dr.Regina Janciene, Dr.Lidijaksychova,Dr.Zita stum bereviciute.(200).on the synthetic zqyto novel peri-qnnelqted imidazo [1.5] benozod iazepinone as the potent nonnuc leoside rever se trqnscripqtqse in hibitors . Arkivoc.
- [20].C.VaRGEL,corrosion de Aluminium , Edition Dunod , paris, (1999).
- [21].B.Frémaux, Elément de cinétique et de catalyse . EdTDL , paris. (1989).
- [23].S. PAYAN, Thèse de Doctorat. l'université de Boedeaux I, N°: 2420 (2001).
- [25]. J. Besson, "Precie de thermodynamique et cinétique Electrochimiques", ellipses, Paris, (1984).
- [26].Aperçu sur la corrosion,pr.Mokhtar saidi, Dakmouche Massaouda.(2008/2009).
- [27].J.P.Diard,B.la Gorrec,C.Montella,cinétique électrochimique ,Ed. Herman,(1996).
- [28].D.landolt,Traité des matériaux, Ed;presse polytechnique et universitaires romandes,(1993).p1-300.
- [29].B.Mezhoud.Des inhibiteurs conter la corrosion des aciers ,thèse de magister , universite algerienne ,théses (2011).

[30].A .Zdunek ,X ,Zhan,4th world congress on coating systems for Bridge structures , steel structures painting council, st.Louis,MO, and steel february,(1995).

[31]. Paul. Ozenda ."flore et végétation du sahara ",3<sup>ème</sup> édition, CNRS Edition paris,(1991,2004).

### المراجع العربية:

- [1]. د.قحطان خلف محمد الخزرجي , عبد الجواد محمد أحمد الشريف , "التآكل: أسبابه, أنواعه طرق الحماية منه ", مديرية دار الكتب للطباعة والنشر جامعة الموصل, (1988),ص 694.
- [2].س.كودية.مذكرة ماجستير . جامعة ورقلة , دراسة الفاعلية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي (2012).
- [3].ز.مزياني. مذكرة ماستر أكاديمي .جامعة ورقلة . دراسة الفلافونيدات الموجودة في الجزء التراي لنبتة *fumaria parviflora* وتطبيقاتها كمثبط ضد التآكل , (2013).
- [4].آ.بوقرة .مذكرة ماستر.جامعة ورقلة, مساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية وتقدم الفعالية المضادة للتآكل والبكتيريا لمستخلص نبات *traganum nodatum*, (2013).
- [6].م.حبي, مذكرة ماستر.جامعة ورقلة دراسة تأثير درجة الحرارة على فاعلية تثبيط أملاح مركبات Dithiolethianes لتآكل الفولاذ XC52 في وسط حمضي (1M) HCl, (2011).
- [7].ع.بودهان, مذكرة ماستر أكاديمي .جامعة ورقلة, دراسة الفلافونيدات الموجودة في الجزء الهوائي لنبتة *fumaria parviflora* وتطبيقاتها كمثبط ضد التآكل , (2013).
- [8].د .عمر بن عبد الله الهزازي .الكيمياء الكهربائية , الفصل 18, "التآكل والسيطرة عليه".
- [9].د .ابراهيم سالم منصور , هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له ة دار الراتب الجامعية.
- [10].محمد احمد خليل , التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز, دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع (2006).
- [12]. جريدة النهار الكويتية العدد 114 سنة 2007.
- [14]. م .دقموش. جامعة ورقلة.المساهمة في تحضير 4-اريل ثنائي ثيول ثيون ومشتقاته من الاملاح ودراسة فعاليتها في وسط حامضي , مذكرة ماجستير , (2003).
- [15].ع .بن منين , مذكرة ماجستير , جامعة ورقلة, " دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الاعشاب الصحراوية ".(2007).
- [16]. م .علاوي , مذكرة ماجستير , جامعة ورقلة."مساهمة في دراسة بعض المركبات العضوية الفعالة في نيات الرمث *Hatoxylon soparium*, (2003).
- [18].ح .شحاتة كيمياء السطوح والحفز – دار الفجر. (2004).

- [19] ن. حايك مدخل إلى كيمياء السطوح دار البعث قسنطينة .
- [22] خ.مقدم,مذكرة ماجستير ,جامعة ورقلة. دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4,6-بمجموعة الكيل. (2005).
- [23] ع.بكوشة. مذكرة ماجستير,جامعة ورقلة. دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكيريتية والأزوتية , (2008).

## الملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة فاعلية التثبيط لمستخلص نبات "*Pistacia atlantica Desf*" (A) بتراكيز مختلفة على الفولاذ الكربوني X52 في وسط albien (40°C) المتحصل عليهما من حوض بركاوي , وذلك باستعمال طريقة فقدان الوزن والطرق الإلكتروليتوكيميائية . حيث أعطت نتائج عالية المردود قدرت ب 98% عند التركيز 25ppm وذلك بالنسبة لطريقة فقدان الوزن , وبالنسبة لمطيافية الممانعة الالكتروليتوكيميائية قدر ب92% عند التركيز 10ppm , أما بطريقة منحنيات تافال فقدرة المردود ب : 99 % عند 10ppm .  
الكلمات المفتاحية : الفولاذ الكربوني ؛ الالبيان؛ التآكل ؛ المستخلص, Desf ؛ فاعلية التثبيط.

## Resumé

Notre travail est axé sur l'étude de l'efficacité inhibitrice d'un extrait phénoliques de la plante "*Pistacia atlantica Desf*" A, par des moyens de la perte de masse et les méthodes électrochimiques qui contiennent les courbes de polarisations et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour un acier carboné XC52 dans un milieu albien obtenu de la base de berkaoui. les résultats obtenus par les trois méthodes ont montré que l'extrait A présente une activité inhibitrice importante dans l'albien cette activité est de 98% à 25ppm pour la première méthode (gravimétrie). Dans le cas des courbes de polarisation le rendement de l'inhibition proche de 10ppm 92%, alors qu'il était à 99% dans le dernier méthode.

### Mots Clés:

Acier carbonique , albien,corrosion ,extrait Desf, efficacité inhibitrice.

## Abstract:

In this work we the efficacy of inhibitor of extract of "*Pistacia atlantica Desf*" (A) , with different concentrations on the carbon steel X52 in medium albien (40°C) wich coming from the base of berkaoui that with using the method of loss of masse and the electrochemical method . The results have a high rendement 90% in concentration 25ppm that is for the method of loss masse but the method of impedance the rendement was 92% in concentration 10ppm ,however the cuves of taffel the rendement was 99% in 10ppm

**Key words:** carbon steel ,Albien ,corrosion, extract , Desf , efficacy of inhibitor.