

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة تخرج لنيل شهادة
ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء مطبقة

من إعداد: شويفات خالد

الموضوع

دراسة الفاعلية التثبيطية لمركب ايميدازول (imidazole) على تآكل
الفولاذ XC70 في وسط حمضي H_2SO_4 (M 0.5)

نوقشت يوم : 09 / 06 / 2014

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا
مناقشا
مؤطرا
مساعد مؤطرا

أستاذ تعليم عالي ج. ورقلة
أستاذ محاضر (أ) ج. ورقلة
أستاذ محاضر (أ) ج. ورقلة
أستاذة مساعدة (أ) ج. ورقلة

الدكتور: سعدي مختار
الأستاذ: تركي بلقاسم
الأستاذ: بشكي الأزهر
الأستاذة : زروقي حياة

الموسم الجامعي 2013-2014

شكر

الشكر لله الذي هداني ووفقني في إنجاز هذا العمل ونسأله أن يجعله ذا فائدة علمية
أتقدم بالشكر الجزيل إلي كل من الأستاذ المؤطر بشكبي لزهر و الأستاذة المساعدة

زروقي حياة علي قبولهم الإشراف على هذا العمل

كما أتقدم بجزيل الشكر إلي الأستاذ سعيدي مختار قبوله ترؤس لجنة المناقشة والمشاركة في
إثراء هذا العمل

كما أتوجه بتحية احترام وتقدير إلي الأستاذ تركي بلقاسم علي قبوله المشاركة في مناقشة
وإثراء هذا العمل

كما لا يفوتني أن أوجه تحية تقدير وعرفه إلي أستاذتي دقموش مسعودة على المساعدة
والنصائح القيمة .

ولا أنسى أن أتقدم بالشكر إلي عائلتي على دعمهم ومساندتهم لي طيلة مشواري الدراسي
والتي من وقتها إلي جانبي ومساعدته لي.

وإلي كل أساتذة وعمال و طلبة جامعة قاصدي مرباح -بورقلة-

وإلي الزميلين حاتم وأسامة وإلي كل دفعة ماستر كيمياء مطبقة

إهداء

إلى من لا تخلو الحياة إلا بظاعنه ولا يطيب العيش إلا برضاة ولا يبارك العمل إلا بشكوة إلهي

ومولاي إلى النور الذي يسير في عروقي

إلى من اسمه تنغني به أوتار قلبي، إلى منارة العلم والعلماء إلى حبيبي محمد صلى الله عليه وسلم

إلى الشمي التي غمرتني بدفئها وأنارت دريبي بنورها

إلى من كان دعاؤها سنجاحي، إلى رمز الحب والصفاء، إلى نبض قلبي حبيبي أمي... أمي...

أمي الغالية

إلى من أحمل اسمه بكل افتخار، إلى علمني الصبر من أوجاع الشدة وعلمي أن أكون شمعة لا

تخترق إلا لإضاءة كل الكون

إلى الذي سارت به النجوم في السماء، إلى ينبع حياتي أبي الغالي

إلى من أحاطوني خبهر وتشاطرت معهم الحلو والمر: أخوتي وأخواتي

إلى من نور قلبي وأضاء ظلمات دريبي جدي وجدتي (مرحهما الله)

إلى الأستاذة إيمان جاب الله

إلى من أحبهم في الله من رافقتهم أصدقائي الأحباء في حياتي الجامعية

إلى كل من علمني حرفاً، وأجادني بكلمة، وأكرمني بدعوة

فائمة الأشكال

الفصل الأول

الشكل (01): يوضح أنواع التآكل ----- 4

الفصل الثالث

الشكل (01) : يوضح استجابة الجملة لتغير في الكمون.----- 15

الشكل (02) : استجابة الجملة لتغير في التيار----- 15

الشكل (03) : يوضح الإثارة الجيبية لكمون المسرى. ----- 16

الشكل (04) : يوضح الدارة الالكتروكيميائية المكافئة لتآكل الفولاذ في حمض الكبريت.----- 18

الشكل (05) : يوضح منحني نيكويست لدارة مكافئة بسيطة Diagramme de Nyquist --- 20

الشكل (06) : يوضح تركيبة قياس الممانعة.----- 22

الفصل العملي

الشكل (01): تغير سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في غياب المثبط.----- 32

الشكل (02): التغير السرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في وجود المثبط 10ppm.----- 33

الشكل (03): التغيرالسرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في وجود المثبط 20ppm.----- 34

الشكل 04: التغيرالسرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5 mol/l) في وجود المثبط 30ppm.----- 35

الشكل 05: التغيرالسرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في وجود المثبط 30ppm.----- 36

- الشكل 06:التغيرالسرعة التآكل الفولاذXC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في وجود المثبط 50ppm.-----37
- شكل 07 :المقارنة بين السرعة التآكل بدلالة الزمن الفروقات في التراكيز المثبطات (0ppm.10ppm.20ppm.30ppm.40ppm.50ppm) -----38
- الشكل (08) :المقارنه بين المردود مثبط imidazole في الوسط حمض الكبرتيك M0.5-----40
- الشكل: (09) :منحنى الاستقطاب في غياب المثبط.-----44
- الشكل: (10) :منحنى تافيل في غياب المثبط.-----44
- الشكل (11):منحنيات الاستقطاب بتراكيز مختلفة.-----45
- الشكل (12) :رسم منحنيات تافيل بتراكيز مختلفة.-----45
- الشكل (13) : رسم منحنى نكويسيت في غياب الثبيط.-----49
- الشكل(14): رسم المنحنيات نكويسيت في بتراكيز مختلفة . -----50

قائمة الجداول

الفصل الأول

الجدول (01) : يوضح أشكال التآكل . 02

الفصل العملي

الجدول (01) : النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC70 المستعمل. 25

الجدول (02) : بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المستعملة في التجارب. 25

الجدول 03: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4

بتركيز (0.5mol/l) وبدون مثبت. 32

الجدول 04: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4

بتركيز (0.5mol/l) بالمثبت 10ppm. 33

الجدول 05: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4

بتركيز (0.5mol/l) بالمثبت 20ppm. 34

الجدول 06: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4

بتركيز (0.5mol/l) بالمثبت 30ppm. 35

الجدول 07: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4

بتركيز (0.5mol/l) بالمثبت 40ppm. 36

الجدول 08: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4

بتركيز (0.5mol/l) بالمثبت 50ppm. 37

الجدول (09) : يوضح المردود باختلاف التركيز المثبت . 39

الجدول (10) : يوضح بعض الصور لالكترود العمل، المرافقة لطريقة منحنيات الاستقطاب ومنحنيات تافيل. 46

الجدول (11) : نتائج منحنيات تافيل. 47

الجدول (12) : نتائج مطيافية الممانعة الالكهروكيميائية. 50

قائمة الرموز

Δm : مقدار ضياع الكتلة

S : مساحة سطح القطعة

V : سرعة التآكل

t : زمن الغمر

$R\%$: مردود الشبيط

Cdl : السعة

F : التردد

Rt : مقاومة الانتقال الشحني

I : كثافة التيار

Mp : كتلة الضائعة الحديد في المحلول

$[KMnO_4]$: تركيز برمنغنات البوتاسيوم

V_{eq} : حجم برمنغنات المتكافئة

V_0 : حجم المحلول الابتدائي

الفهرس

1-----المقدمة عامة

الجزء الاول : التآكل و العوامل المؤثرة

2.....1- التآكل:

2.....2.1- مفهوم التآكل:

2.....3.1- أشكال التآكل:

5.....4.1- مخاطر التآكل و مضارة.

5.....5.1- أنواع التآكل:

5.....1.5.1- حسب طبيعة الوسط الأكال :

6.....6.1 - العوامل المؤثرة على التآكل:

6.....1.6.1- العوامل الداخلية:

6.....2.6.1- العوامل الخارجية:

6.....1-تأثير الأوساط الحمضية(pH الوسط):

7.....2-تأثير درجة الحرارة:

7.....3- تأثير الأملاح الذائبة:

7.....4- تأثير الضغط:

7.....5- تأثير سرعة الانسياب:

7.....6- شروط حدوث التآكل:

الفصل الثاني : طرق الحماية من التآكل

8.....1.2- مقدمه :

8.....2.2- الحماية بالتغطية:

8.....2.2.1- التغطية المعدنية:

9.....2.2.2- التغطية الغير معدنية و الغير عضوية:

9.....2.2.3- التغطية العضوية :

9.....3.2- الحماية الكاثودية:

10.....4.2-الحماية الأنودية :

10.....	5.2- إزالة المياه:
10.....	6.2- خفض درجة الحرارة و السرعة:
10.....	7.2 - مثبطات التآكل:
10.....	1.7.2تعريف:
11.....	2.7.2- طبيعة مثبطات التآكل:
11.....	3.7.2- تقسيم المثبطات:
	الفصل الثالث: الطرق المستعملة
13.....	3-الطرق المستعملة في دراسة سرعة التآكل.....
13.....	1.3-مقدمة.....
13.....	2.3-طريقة ضياع الكتلة.....
13.....	1.2.3-تعريف.....
14.....	2.2.3-الطرق الالكتروكيميائية.....
14.....	3.3-الطرق الالكتروكيميائية المستقرة: Méthodes stationnaires.....
15.....	4.3-الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة méthodes évolutif.....
18.....	5.3-الممانعة الكهربائية Z impédance électrique.....
	الفصل العملي : دراسة الأثر التثبيطي .
23.....	4- دراسة الأثر التثبيطي :
23.....	1.4- مقدمة:
24.....	2.4 - المركب المستعمل في الدراسة.....
25.....	3.4- الفولاذ المستعمل:
25.....	4.4 - المواد المستعملة:
26.....	5.4- الوسط الأكال:
27.....	6.4- الطرق المستعملة في هذه الدراسة:
27.....	1.6.4-الطريقة الكلاسيكية (طريقة العايره الحجميه):

28.....	2.6.4 -الشروط التجريبية :
29.....	3.6.4- طريقة العمل:
41.....	7.4 -ا لطرق الكهروكيميائية المستعملة:
41.....	1.7.4-الطرق الكهروكيميائية المستقرة :
.49.....	2.7.4-مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:
52.....	خلاصة عامة.....

مقدمة عامة

التآكل يتسبب في خسائر سنوية تقدر بملايين بل ببللايين الدولارات، فهو يحول المنشآت المعدنية إلى هياكل محطمة والمكينات إلى أشياء عتيقة وبالية والمحركات إلى أكوام غير صالحة للاستعمال. [1]

والتآكل ظاهرة كانت ولا تزال السبب الرئيسي في إتلاف الكثير من الآلات والمنشآت المعدنية وهو لا يقتصر على الفولاذ فقط يتوسع ليشمل كثيرا من المعادن وكذلك البوليمرات والسيراميك.

وان التآكل يبدد ثروتنا ، وانه يسبب الحوادث المؤسفة ويسبب تلوث الأطعمة المعلبة والأدوية مما يؤثر بصورة مباشرة على صحة الإنسان. [1] استعمل الإنسان لمقاومة التآكل طرق عديدة مثل الطلاء والواقيتين المهبطية و المصعدية واستعمال المثبطات . و لذلك فالتآكل هو أحد أكثر العوامل الاتلافية التي يجب علينا مواجهتها ،وهو موضوع شائك للغاية وصعب التحليل بسبب المتغيرات الكثير التي يتضمنها فعلينا أن نحقق المقارنة المطلوبة لبنية أو ما كينة وأيضا أن نمنع التلف الجدي للمعدن نتيجة للمحيط الذي يتعرض له . وتوجد أعمال مجموعات البحث عديدة في الجزائر تعرض لدراسة الفعل التثبيطي للمركبات الكبريتية والأزوتية وذلك مع أوساط أكاله مختلفة و باستعمال معادن مختلفة من ذلك البحث الذي قام به أساتذة من جامعة أعمال أجريت بجامعة ورقلة حول فعالية التثبيط لبعض المركبات الأزوتية والكبريتية .

لاتزال الأبحاث مستمرة في مجال البحث التثبيطي علي المركبات العضوية ومستخلصات نباتية تستعمل في هذا المجال وذلك عن الطريق دراسة مردود التثبيطي وفي هذا السياق ينصب هذا البحث والذي ينطلق من الإشكالية التالية .

الهدف من هذا العمل هو دراسة الفعل التثبيطي المركب الأزوتي (imidazole) وذلك لتآكل فولاذ كربوني XC70، في الوسط الأكال محلول الكبريتيك ذو التركيز (0.5M).

يتدرج هذا العمل ضمن خمسة فصول ،حيث سيتناول في:

الفصل الأول التآكل و العوامل المؤثرة عليه، أما في الفصل الثاني طرق الحماية من التآكل.

الفصل الثالث نذكر فيه الطرق المستعملة في هذه الدراسة.

ثم يليه الفصل الرابع وهو الجانب العملي أو العمل التجريبي والذي يفسر ما تطرقنا إليه في الفصول السابقة والذي

ندرس فيه تأثير الفعل التثبيطي على تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي والمتمثل في حمض الكبريت .

1- التآكل:

1.1- مقدمة:

يوصف التآكل على أنه إتلاف المادة ,ويكون عادة في المعادن وذلك بتفاعلها مع الوسط المحيط . [2]

2.1- مفهوم التآكل:

التآكل هو عبارة عن تلف المادة او احدى خصائصها الفيزيائية أو الكيميائية بواسطة تفاعل لا عكوس كيميائي أو

كهروكيميائي للمادة مع الوسط المحيط بما الذي يكون في حالة تلامس مباشر معها سواء كان هذا الوسط المحيط هو الهواء

الجوي العادي أو محيط كيميائي آخر.

3.1- أشكال التآكل:

تختلفت أشكال التآكل باختلاف الأسباب المؤدية إليها و لذا فإن أنواعاً مميزة من الأشكال يمكن تصنيفها

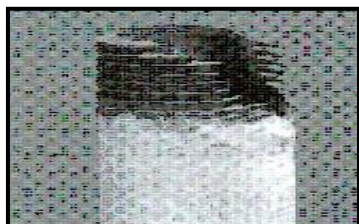
في الجدول التالي[5]: الجدول (01) : يوضح أشكال التآكل.

النوع	تعريف	مميزات	الأمثلة
1.التآكل العام أو المنتظم.	هذا النوع من التآكل يحدث بنفس السرعة على جميع نقاط السطح المتآكل للمعدن ويشمل جميع أجزاء سطح المعدن. [3]	تآكل جميع أجزاء سطح المعدن بنفس المعدل تقريبا.	انحلال الفولاذ الكربوني في حامض مخفف، إظهار سطح المعدن بالمحاليل الكيميائية.
2.التآكل الغلفاني تآكل التماس الثنائي.	يحدث هذا التآكل بسبب وجود معدنين مختلفين في طبيعتهما في سبيكة واحدة مما يولد فرقا في الجهد	تآكل موضعي، يحصل بسبب وجود المعدن.	تآكل المعدن المطلي طلاء معدنيا مثل صفائح الفولاذ المطلية بالقصدير عند حصول خدش.
3.التآكل ما 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[5]	تآكل موضعي، يحصل في مناطق الحبيبات نظرا لوجود إختلاف في الخواص المعدنية لهذه المنطقة عن المناطق الاخرى.	تآكل منطقة التأثير الحراري للفولاذ المقاوم للصدأ المحلوم (انحلال اللحام).

التآكل والعوامل المؤثرة

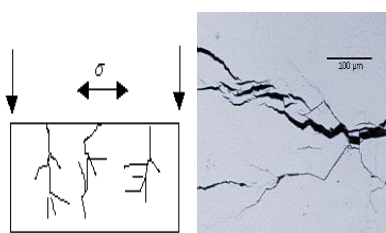
<p>تآكل المنطقة المغطاة بالطين و الترسبات على سطح بعض المعادن او بعض مناطق سطح المعدن المغطاة بمواد لا معدنية أو التآكل الشعري للمعدن المطلي.</p>	<p>تآكل موضعي، يحصل بسبب وجود تفاوت أو اختلاف في طبيعة الوسط في منطقة المتآكلة من بقية أجزاء سطح المعدن.</p>	<p>في هذا النوع من التآكل التلف الحاصل لهذا المعدن سببه تغلغل الهيدروجين الذري إلى داخل المعدن ويتسبب في حدوث تصدعات وشقوق في المعدن مما يفقده خصائصه الميكانيكية. [4]</p>	<p>4. التآكل التصديعي و من حالاته الخاصة: التآكل الشعري.</p>
<p>إزالة الزنك من سطح سبيكة النحاس الأصفر (البرص).</p>	<p>انحلال أحد مكونات عناصر السبيكة على سطح المعدن، و بقاء الاخر.</p>	<p>هو عملية أكسدة مركبات دون المركبات الأخرى المتواجدة و المكونة لمزيج على سطح معين منشأ بذلك بنية معدنية مسامية.</p>	<p>5. التآكل بالنزع الانتقائي.</p>
<p>تنقر سطوح المعادن من النوع الخامد مثل الفولاذ المقاوم للصدأ في المحاليل الهالوجينات.</p>	<p>تآكل موضعي شديد، يؤدي إلحصول حفر أو ثقوب في سطح المعدن.</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>6. التآكل النقري.</p>
<p>تشقق المناطق المجهدة من الفولاذ الكربوني عند تعرضه إلى محاليل الصودا الكاوية، أو تشقق الفولاذ المحمي كاتوديا بسبب تغلغل الهيدروجين الذري أو حصول كسر بسبب وجود الاجهادات المتكررة في وسط التآكل .</p>	<p>تآكل موضعي، يسببه وسط تآكل مع وجود اجهادات شد خارجية أو داخلية تؤثر في المعدن، تؤدي إلى حصول شقوق تبدأ عند سطح المعدن و تنتشر إلى داخله.</p>	<p>هو عبارة عن ظاهرة تشقق المعادن لا يمكن رؤيتها بالعدسة ويمكن أن تصبح مرئية بالترشيح أو بجزيئات مغناطيسية وهذه ناتجة عن تحطم المعدن وذلك بسبب التأثير. [5]</p>	<p>7. التآكل الذي يسبب شقوقا: التآكل الاجهادي - الكلال التآكلي -التقصف الهيدروجيني.</p>
<p>تآكل المعادن المعرضة إلى سوائل مساعدة على التآكل عند تحريكها بسرعات عالية، أو التآكل نتيجة انفجار فقاعات بخار الماء على سطح المعدن، أو التآكل بسبب الحركة الاهتزازية بين سطحي معدنين.</p>	<p>تآكل موضعي يسببه التأثير الميكانيكي لوسط التآكل.</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، المحاليل أو المواد العضوية أو المعادن المنصهرة.</p>	<p>8. التآكل بالتعرية: و من حالاته الخاصة: التلف الانفجاري.</p>

الشكل (01): يوضح أنواع التآكل



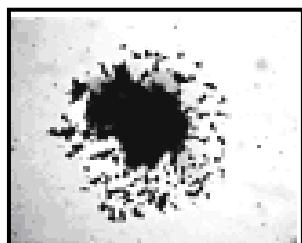
الشكل I-2: رسم تخطيطي التآكل الغلفاني

الشكل I-1: رسم تخطيطي لتآكل معمم



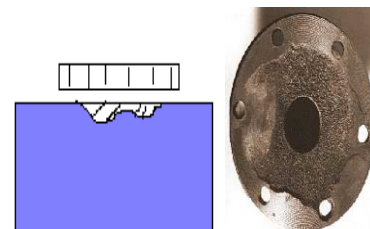
الشكل I-4: رسم تخطيطي لتآكل تصدعي

الشكل I-3: رسم تخطيطي لتآكل الحبيبات



الشكل I-6: رسم تخطيطي لتآكل بالنقر

الشكل I-5: رسم تخطيطي التآكل الاختياري



الشكل I-8: رسم تخطيطي لتآكل بالتهرية

الشكل I-7: رسم تخطيطي لتآكل الجهادي

4.1- مخاطر التآكل و مضارة:

يتسبب التآكل في خسائر بسبب أن معظم المعادن والسبائك المستخدمة في الصناعة وفي وسائل النقل

يعتريها التآكل مثل الحد يد والألمونيوم والنحاس والنيكل.

فمن الناحية الاقتصادية:

+ ضرورة استبدال الوحدات والمعدات المتآكلة بأخرى سلمية.

+ فرط التصميم الذي يؤدي إلى النقص في الكفاءة.

+ ضرورة تطبيق الصيانة الدورية, كالطلاء وهذا يتطلب تكاليف مستمرة.

+ تداخل نواتج عملية التآكل مع المنتج الرئيسي.

+ تعرض الوحدات المجاورة للدمار نتيجة انهيار الوحدات المتآكلة.

فقد بلغت تكلفة التآكل في الولايات المتحدة الأمريكية سنة 2001 حوالي 276 مليار دولار ،

وأظهرت دراسة أخرى أجريت في كل من الصين واليابان والمملكة المتحدة وفرنزويلا أن كلفة التآكل

بلغت 1 مليار أي ما يقدر ب 3% من الناتج المحلي . في علمنا العربي فقد تكلفتة التآكل سنة 2006 في الكويت 300

مليون دولار ، أما في الجزائر فلا توجد إحصائيات رسمية حوالي تقدير تكلفتة التآكل.

5.1- أنواع التآكل:

توجد أنواع مختلفة من التآكل يمكن تصنيفها كمايلي:

1.5.1- حسب طبيعة الوسط الأكال:

وينقسم هذا التآكل إلى نوعين:

1- التآكل الكيميائي:

و يكون في اوساط غير الكتروليتية اي غير ناقلة كهربائيا و يتم عادة في درجات الحرارة العالية جدا.

2- التآكل الكهروكيميائي :

و يكون في اوساط الكتروليتية اي ناقلة كهربائيا و هو تفاعل اكسدة ارجاع للمعدن مع العنصر المؤكسد الموجود في الوسط المحيط.

6.1- العوامل المؤثرة على التآكل:

يتأثر التآكل بعدة عوامل منها ما يزيد من سرعته ومنها ما ينقص منها و من بينها:

1.6.1- العوامل الداخلية:

1- البنية الكيميائية للمعدن:

عدم تجانس المعدن أو المزج بين معدنين مختلفين يشكل نقطة الابتداء لظاهرة التآكل، وعدم تجانس المعدن يكون نتيجة: [2]

- وجود شوائب.

- فرق في درجة الحرارة .

- شد ميكانيكي داخلي نتيجة المعالجة الحرارية (اللحام).

-المعالجة الميكانيكية والحرارية:

تتبع هذه المعالجة اكتساب المعدن خواص وصفات محددة فمثلا تقسية الفولاذ (تسخين+ تبريد سريع) لزيادة متانة المعدن

إذ تحصل عند المعالجة الحرارية تغيرات غير مرغوب فيها في بنية المعدن الأمر الذي يؤدي إلى تطوير أو تسريع التآكل (وقساوته

بين بلورات المعدن) .

2.6.1- العوامل الخارجية:

1-تأثير الأوساط الحمضية (pH الوسط):

يعد الرقم الهيدروجيني pH من العوامل بالغة الأهمية في تحديد معدل التآكل والسيطرة عليه، ومن الأمثلة الشائعة في هذا الخصوص عملية معادلة حامض باستخدام قلوي لرفع الرقم الهيدروجيني للوسط وبالتالي الحد من التآكلية إذ أن كافة مواد الإنشاء والتشييد تقريبا تقاوم فعل القلويات لكنها تحاجم بسهولة بفعل الأحماض.

2- تأثير درجة الحرارة:

لدرجة الحرارة تأثير بالغ الأهمية ، لأن سرعة التآكل تزيد بضعفين إلى ثلاثة أضعاف إذا زادت درجة الحرارة (30م°) ،
آخذين بعين الاعتبار حدود ذوبانية الغازات الموجودة في الوسط والتي تقل ذوبا نيتها بارتفاع درجة الحرارة. [6]

3- تأثير الأملاح الذائبة:

إن لبعض الأملاح الذائبة في الوسط تأثيرا مباشرا حيث تزيد من سرعة التآكل في الوسط المائي مثل
(أملاح الكلوريد) . [7] وبشكل عام زيادة تركيز الأملاح تؤدي إلى زيادة الناقلية الكهربائية وبالتالي زيادة التآكل .

4- تأثير الضغط:

له تأثير كبير ومباشر نظرا لتأثيره على كمية الغازات الذائبة في الوسط. [2]

5 - تأثير سرعة الانسياب:

إن تأثير سرعة جريان الإلكتروليت على سرعة تآكل المعادن ذو طبيعة معقدة ويختلف باختلاف طبيعة
المعدن، ولكن عموما يزداد التآكل بزيادة سرعة جريان الإلكتروليت (الوسط الأكال). [8]

3.6.1- شروط حدوث التآكل:

لحدوث ظاهرة التآكل يجب أن يخضع المعدن إلى شروط أساسية لا بد أن يكون جهد الاتزان الكاثودي E_c أكبر من جهد الاتزان
الأنودي E_a ($E_a < E_c$) مما يجعل وجود نقطة مشتركة بين المنحنيين الكاثودي والأنودي. أما في حالة العكس عندما يكون
جهد الاتزان الأنودي E_a أكبر من جهد الاتزان الكاثودي E_c ($E_a > E_c$) فيه لا يحدث التآكل.

2- طرق الحماية من التآكل:

1.2- مقدمه :

في هذا الفصل سيتم تناول التقنيات المناسبة المستخدمة لإبطاء عملية التآكل أو إيقافها .معنى إبطاء التآكل تستخدم عادة النظراء لأنه من الناحية يكون من المستحيل وعادة ليس بالضرورة لإيقاف عدوانية التآكل [9] ولقد وصفت المثبطات الكيماوية بأنها خط دفاع اول ضد التآكل في الصناعات البترولية. اي شخص يعمل في مجال التآكل في عمليات الإنتاج يجب أن يكون لديه تفهم كامل للكيماويات وكيفية استخدامها وما هو المتوقع منها.

والآتي بيان لبعض الطرق المستخدم في الحد من التآكل في المنشآت الصناعية:

- الحماية بالتغطية.
- الحماية الكاثودية.
- الحماية الانودي.
- خفض درجة الحرارة و السرعة.
- إزالة المياه.
- مثبطات التآكل.

2.2- الحماية بالتغطية:

هناك عدة أنواع من التغطيات التي تستخدم لعزل المعدن عن الوسط الأكال وهذه الطريقة أن تقلل من معدل التآكل و تنقسم هذه الأنواع إلى:

2.2.1- التغطية المعدنية:

التغطية المعدنية هي عبارة عن طبقة رقيقة من معدن اقل ميل للتآكل ممتزة على سطح المعدن الاكثر ميل للتآكل وبهذه الطريقة يتم عزل المعدن عن الوسط الأكال ومنه تقل سرعة التآكل ومن اهم المعادن المستعملة نجد الكروم والزنك . [8][9]

2.2.2- التغطية الغير معدنية و الغير عضوية:

هذا النوع من التغطية يستخدم فيها المواد الغير معدنية و الغير عضوية مثل إستخدام الزجاج و السيراميك وهذا النوع من التغطية تمتاز بمقاومة التآكل بشكل كبير لكن تحتاج إلى درجة حرارة عالية من أجل تطبيقها وهذا يكلف مبالغ باهظة. [8][9]

2.2.3- التغطية العضوية: وهي تنقسم إلى:

✓ التغطيات العضوية المؤقتة :

وتتم باستخدام الزيوت أو الشحوم بشكل مؤقت من اجل الحماية أثناء الشحن أو التخزين لكن هذه الطريقة لا تصلح في الأوساط ذات درجة حرارة عالية أو وجود أبخرة المذيبات التي تؤدي إلى إذابة هذه التغطية.

✓ التغطية باستعمال الطلاء :

رغم اختلاف أنواع الطلاء من حيث التركيب إلا أنها غالبا ما تكون في وسط عضوي عبارة عن زيت قابل للجفاف أو راتنجات صناعية يعلق بها اللون مثل أكسيد التيتانيوم TiO_2 وكبريتيد الانتيومان SbS

3.2-الحماية الكاثودية:

الحماية الكاثودية هي الطريقة التي يتم بها تحويل المعدن المطلوب حمايته ليكون كله كاتود ، في الواقع الحماية الكاثودية تجعل الصلب يسلك كما لو كان معدنا ثمينا ، يتم ذلك بتغيير أو إلغاء تيار التآكل وذلك بالتغذية بتيار أقوى من مصدر خارجي. تستخدم الحماية الكاثودية لمنع التآكل داخل الوسط الإلكتروني وليس خارجه ، وتعمل هذه الطريقة على تحويل الأقطاب المهبطية إلى أقطاب مصعدية ، حيث يعاد المعدن إلى منطقة المناعة ضد التآكل، ويكون التآكل مستحيل.

وتجرى حماية أي معدن كاتوديا بإيصاله كهربائيا إلى القطب السالب لمولد كهربائي في حين القطب الموجب لهذا المولد الكهربائي يوصل إلى معدن آخر يعمل كقطب موجب ، عند سريان التيار يتحول المعدن المراد حمايته قطبا سالب . يوجد طريقتان للحماية الكاثودية [9]:

- الحماية بواسطة التيار المسلط : يسלט تيار خارجي مستمر يرتبط قطبه السالب بالمعدن المراد حمايته من التآكل وأما قطبه موجب فيرتبط بالمعدن المضحي به مثل الغرافيت ، الرصاص ، النيكل.
- الحماية بواسطة أقطاب التضحية الأنودية : حيث يستبدل المصدر الخارجي بخلية غلفانية مع إهمال التيار المسلط ، حيث يستهلك القطب الموجب مثلا المغنيسيوم والزنك والألومنيوم [4] .

4.2- الحماية الأنودية :

تطبق هذه الطريقة على المعادن المقاومة للصدأ (لا تتأكسد) حيث يتم تحويلها إلى أقطاب موجبة وهذا بإزاحة فرق جهدها إلى منطقة الخمولية . والحماية الأنودية مناسبة فقط للمعادن التي لديها استعداد للسلبية عندما تستقطب أنوديا.[4]

5.2- إزالة المياه:

عادة يتم إزالة الماء من خطوط المواسير الناقلة للغاز وذلك لمنع تكثيف الماء السائل على أسطح المعدن، عند عدم وجود مجال لسائل مائي، فان H_2S ، CO_2 أو O_2 الجاف لا يحدث تآكل في الصلب عند درجات حرارة أقل من $20^{\circ}C$ ، إزالة المياه هو الدفاع الرئيسي ضد التآكل في خطوط نقل الغاز في عمليات حقن CO_2 لزيادة استعادة الزيت.[9]

6.2 - خفض درجة الحرارة و السرعة:

لقد سبق توضيح أن معظم التآكل في مجال البترول وتصنيعه يكون بسبب وجود O_2 ، H_2SO_4 أو CO_2 . في حالة اتخاذ خطوات لإزالة هذه الغازات ، فان التآكل الذي تسببه يمكن إيقاف حدوثه . عدوانية هذه الغازات في محلول الماء ترجع إلى تفاعلاتها الكهروكيميائية مع المعدن ، مثل كل التفاعلات الكيماوية ، يزداد معدل التفاعل بالحرارة ، وخفض درجة الحرارة يكون بذلك وسيلة قيمة لتبطئ التآكل.[9]

7.2- مثبطات التآكل:

1.7.2- تعريف:

مثبط التآكل هو عبارة عن مادة كيميائية إذا أضيفت إلى الأوساط الآكلة بكميات ضعيفة جدا تقلل من سرعة التآكل. و يمكن تعريف المثبط على انه كل مادة تضاف بكمية قليلة جدا تقدر بي 1ppm إلي 1000ppm في واحد لتر إلى الوسط الأكال لغرض خفض أو إزالة التأثير التآكل لهذا الوسط ،دون إحداث أي تغيير في خصائص المعدن أو الوسط أو نتائج التفاعل.[10]

في أغلب المجالات المثبط يتوضع على سطح المعدن مشكلا طبقة تمنع الاتصال (معدن/ الكتر وليت).

2.7.2- طبيعة مثبطات التآكل:

أ- المثبطات هي الكيماويات التي تغطي أو تكون طبقة بطريقة مباشرة أو غير مباشرة على سطح المعدن لحمايته من البيئة الملاصقة له .

طرق الحماية من التآكل

ب- المثبطات تمتز على سطح المعدن من المحلول وبعضها يتم استخدامه مباشرة كطبقة تغطية .

ج- المثبطات عموماً يمكن أن تكون:

- نشطة (تتفاعل كيميائياً مع المعدن أو المجال البيئي الملاصق) .

- مكونة طبقة بالادمصاص .

طبقة الحماية تبطئ التآكل بالآتي:

- زيادة الاستقطاب الأنودي أو الكاثودي أو كليهما .

- خفض حركة الايونات نحو سطح المعدن .

- زيادة المقاومة الكهربائية على أسطح التقابل للمعدن والالكتروليت . [9]

3.7.2 - تقسيم المثبطات:

لمعرفة طبيعة وأداء كيميائيات التثبيط يمكن تقسيمها كالآتي :

- حسب آلية التأثير [2]:

• المثبطات المصعدية (الأنودية) :

عند إضافتها إلى الوسط الأكال فإنها تخفض سرعة التفاعل الأنودي وذلك بتخفيضها لكثافة التيار الأنودي، وكذلك

تسبب إزاحة لكمون التآكل E_{CORR} إلى جهة الكمونات الأكبر (نحو اليمين) مثال ذلك الشاردة MoO_4^{2-} .

فتسبب عرقلة في التفاعلات الأنودية و تنتمي لهذه المجموعة المؤكسدات اللاعضوية (الكرومات و النتريتات) و كذلك المركبات

التي تشكل على سطح المعدن راسب صعب الانحلال أمثال (Na_3PO_4 ، $NaCO_3$ ، $NaOH$) .

• المثبطات المهبطية (الكاثودية) :

إضافتها إلى الوسط الأكال تسبب تخفيض سرعة التفاعل الكاثودي بتخفيض كثافة التيار الكاثودي وكذلك بإزاحة كمون

التآكل إلى جهة الكمونات الأقل (نحو اليسار) مثال ذلك الشوارد التالية: Li^+ ، Mg^{2+} ، NO_2^- ، CrO_4^{2-} . [3]

• المثبطات المختلطة :

تبطئ التفاعلات الأنودية و الكاثودية المتسببة في عملية التآكل على قدم المساواة ، حيث يتم تخفيض كل من كثافة التيار الانودي والكاثودي معا ، و إلى هذا النوع من المثبطات تنتمي البولي فوسفات و السيليكات .

ب - حسب مجالات الاستعمال:

• مثبطات الوسط الحامضي: حيث تضاف إلى الوسط الحامضي لوقاية الفولاذ، وفي مجال البترول تضاف هذه

المثبطات إلى الموائع التي تضخ في البئر أثناء عملية التنقيب.

مثبطات الوسط الحامضي غالبا ما تكون مركبات عضوية تحمل الأزوت أو الكبريت ضمن مجموعة وظيفية قطبية.

• مثبطات الوسط المعتدل:

وهي مثبطات تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه.

• مثبطات غازية:

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

الشحن و التخزين [3].

ج- حسب طريقة التأثير:

• مثبطات تثبيت pH:

مثل المحاليل الموقية وهي خليط من حمض ضعيف وملحه المرافق مثل مزيج من حمض الخل وأستات الصوديوم تثبت

pH=4.

• مثبطات تشكل طبقة مدمصة حامية : مثل الكرومات الموليبيدات.

• مثبطات تشكل طبقة عضوية : مثل الأميد ، السيلفات ، تحتوي هذه المركبات على جزء قطبي يسمح بتكوين

رابطة متكافئة مع المعدن . [11]

3- الطرق المستعملة في دراسة سرعة التآكل:

1.3- مقدمة:

ظهرت هذه الطرق بالتوازي مع ظهور مشكل التآكل ومع مرور الزمن تم تطوير هذه الطرق وهذا للمساعدة على إيجاد الحلول و التخفيض من أضراره وأخطاره فاختلقت باختلاف الوسائل التي تستعمل في الدراسة، من بين هذه الطرق نذكر الطرق الكلاسيكية (طريقة ضياع الكتلة)، والطرق الحديثة (الطرق الالكتروكيميائية) وغيرها من الطرق الاخره.

2.3- طريقة ضياع الكتلة:

1.2.3- تعريف:

هي طريقة يدوية كلاسيكية تتطلب جهد وصبر للحصول على نتائج صحيحة وقابلة للتحليل، فمن خلال ها يمكن تحديد بعض شروط الطرق الحديثة .

منهجية العمل:

- تحضير قطع من الفولاذ المراد إجراء الدراسة عليها شريطة إن تكون منتظمة باستطاعتنا حساب مساحتها والتكن عبارة عن متوازي مستطيلات.
- صقل هذه القطع بواسطة الأوراق الزجاجية مختلفة الحجم و الأبعاد.
- تحسب الكتلة و المساحة لهذه القطع.
- تغمس (تغمر) هذه القطع في المحاليل المطلوبة ولمدة معينة.
- تحسب كتل القطع بعد الغمس.
- تدخل هذه الحسابات والقيم في قوانين تساعد في هذه الدراسة.

القوانين المستخدمة:

أ - سرعة التآكل:

$$V_{corr} = V_{inh} = \Delta m / St$$

بالعلاقة التالية تعطى :

- V_{corr} : سرعة التآكل في غياب المثبط .
- V_{inh} : سرعة التآكل في وجود المثبط .
- m : فرق الكتلة قبل وبعد الغمس .
- S : مساحة قطعة الفولاذ المغموسة .
- t : زمن الغمس .

ب- مردود التثبيط:

يعطى بالعلاقة التالية:

$$R\% = (V_{\text{corr}} - V_{\text{inh}}) / V_{\text{corr}} \cdot 100$$

R% : التثبيط مردود

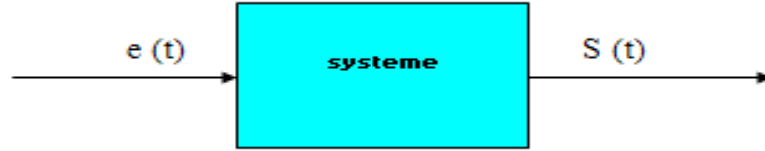
V_{corr} : سرعة التآكل في غياب المثبط .

V_{inh} : سرعة التآكل في وجود المثبط.

2.2.3- الطرق الالكتروكيميائية :

يؤثر على الجملة الالكتروكيميائية بمؤثر خارجي وهو عبارة عن إشارة (Signal) ذات طابع فيزيائي $e(t)$

مثل : إشارة كهربائية، ضوئية، حرارية، كيميائية، مغناطيسية ثم نقوم بتسجيل استجابة الجملة $s(t)$ لهذا التأثير.



غالبا ما تكون إشارة الدخول كهربائية، إما بإحداث تغير في الكمون $E(t)$ أو تغير في التيار $I(t)$ ثم تقاس الاستجابة الحاصلة

والتي هي على الترتيب تغير في التيار أو في الكمون.

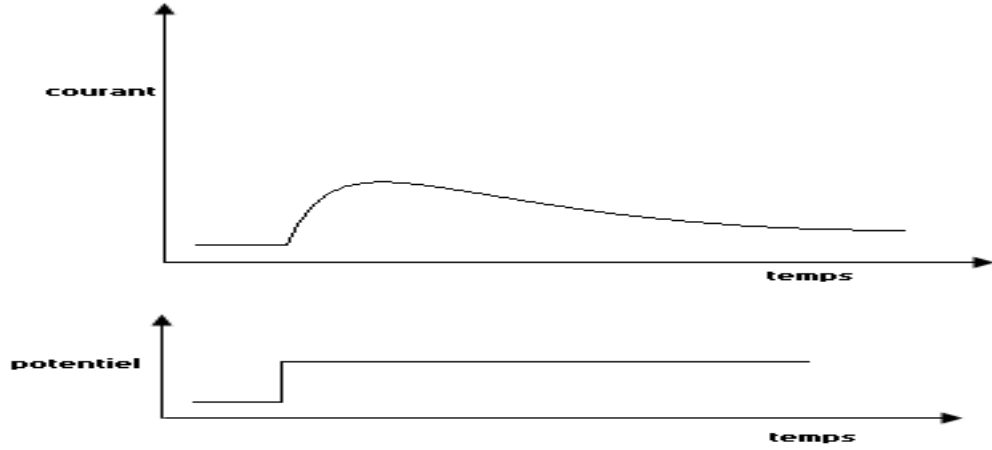
على حسب كون إشارة الدخول $e(t)$ ثابتة خلال الزمن Statique أو متغيرة Evolutif فان الطرق الالكتروكيميائية تقسم إلى نوعين .

3.3- الطرق الالكتروكيميائية المستقرة: Méthodes stationnaires:

وهذه بدورها تشمل نوعان من الطرق:

- Méthodes potentiostatiques :

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

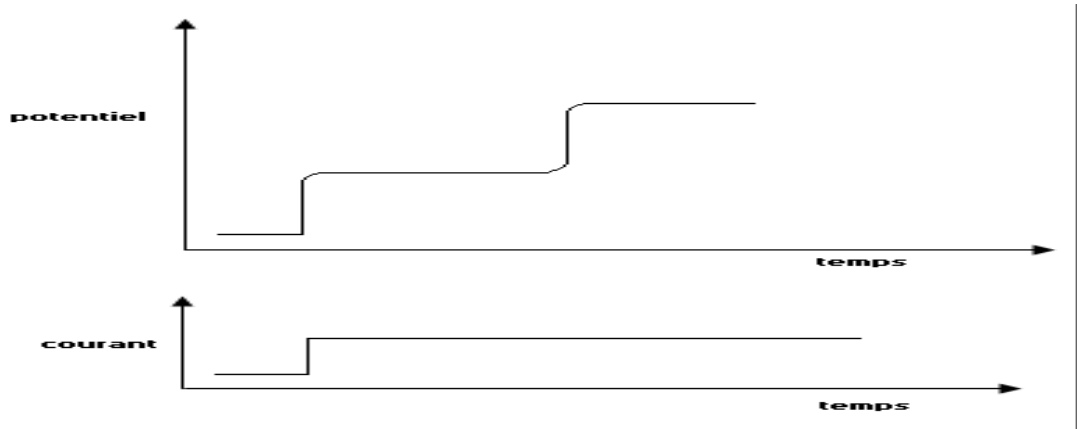


الشكل (01) : يوضح استجابة الجملة لتغير في الكمون.

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

– Méthodes intentiostatiques :

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



الشكل (02) : استجابة الجملة لتغير في التيار

4.3- الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة :méthodes évolutif

حيث الإشارة المعطاة للجملة (سواء أكانت تياراً أو كموناً) غير ثابتة خلال الزمن، من بين هذه الطرق نذكر:

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

تعريف بالطريقة:

مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية هي واحدة من الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة evolutive 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:

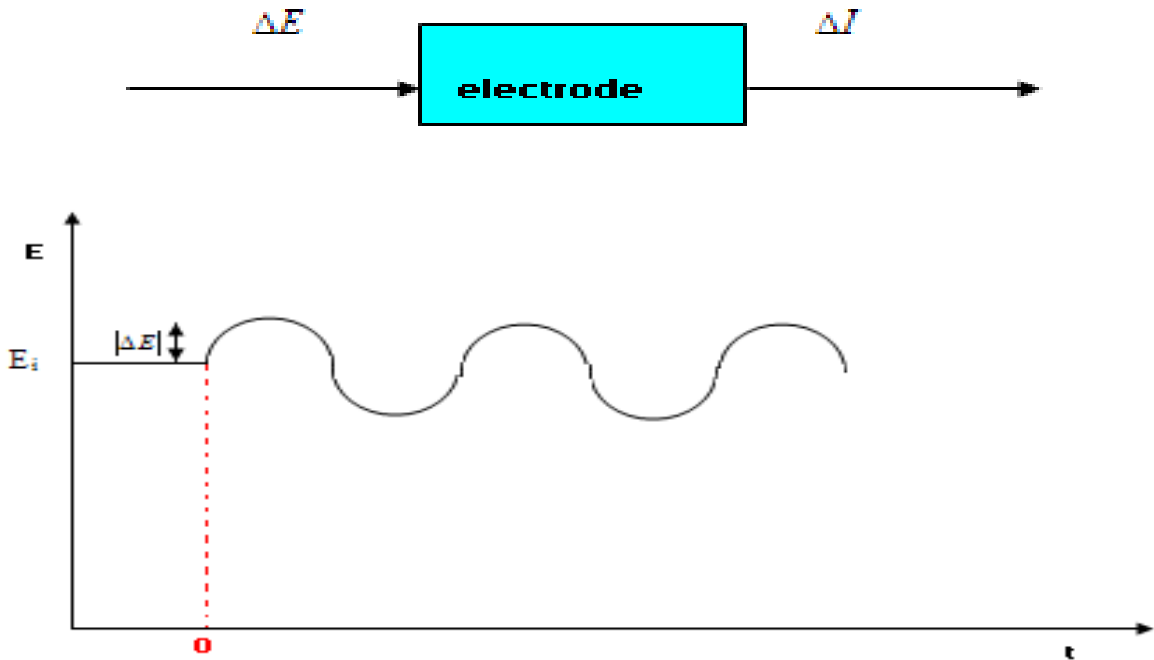
$$\Delta E = |\Delta E| \text{ Sin} 2 \pi ft$$

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

هذا التغيير نحدثه على كموه المسرى الابتدائي E سواء أكان مصعدا أو مهبطا في خلية تحليل كهربائي

أو في بيل كهربائي . استجابة المسرى للتغيير في الكموه تكون على شكل تغير جيبي في التيار عبارته:

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



الشكل (05) : يوضح الإثارة الجيبية لكمون المسرى.

الطرق المستعملة

نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة :

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

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

بشقيه الحقيقي Z_R والتخيلي Z_{im} :

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

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب Plan complexe وندعو المنحنى الناتج بمنحنى نيكويست (Diagramme de Nyquist).

مصطلحات مفتاحيه لفهم طريقة الممانعة الالكتروكيميائية:

- مقاومة الانتقال R_t Résistance de transfert :

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

- المقاومة الأومية R_0 Résistance ohmique :

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

- سعة الطبقة المضاعفة C Capacité de la double couche :

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

والطبقة الثانية مشحونة بشحنة سالبة نتيجة تجمع الالكترونات المعطاة من طرف سطح المسرى تمثل

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

-الدارة الالكتروكيميائية المكافئة Circuit électrochimique équivalent:

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

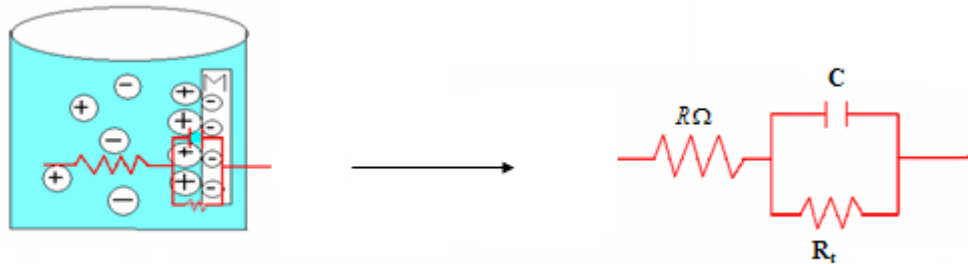
مثال على دارة مكافئة:

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

العناصر الكهربائية المكافئة هي:

مكثفة C ممثلة للطبقة المضاعفة .

مقاومة انتقال الشحنات R على التوازي مع المكثفة السابقة المقاومة الأومية R_{Ω} .



الشكل (06) : يوضح الدارة الالكتروكيميائية المكافئة لتآكل الفولاذ في حمض الكبريت.

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

5.3 -الممانعة الكهربائية Z impédance électrique :

تعريف:

الممانعة الكهربائية هي مقدار فيزيائي يعبر عن مدى الإعاقاة أو المقاومة التي يبديها عنصر كهربائي في

دائرة كهربائية عند مرور تيار متناوب عليه، وحدتها الأوم(Ω) .

-حساب الممانعة:

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

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

فانه يتولد في الدائرة تيار جيبي عبارته من الشكل:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin 2\pi ft - \emptyset$$

\emptyset : فرق الصفحة بين التيار وفرق الكمون .

الممانعة الناشئة داخل الدائرة تعطى بالعلاقة:

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

باستعمال التحويل الرياضي

$$\exp(i\alpha) = \cos\alpha + i.\sin\alpha$$

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

$$\Delta E = |\Delta E| \exp 2\pi fit$$

$$\Delta I = |\Delta I| \exp i(2\pi ft - \emptyset)$$

بقسمة (8) على (9) طرف لطرف نحصل على:

$$Z = |Z| \exp i\emptyset$$

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

وباستعمال التحويل الرياضي السابق يكون لدينا:

$$Z = |Z| \cos\phi + i |Z| \sin\phi$$

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

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

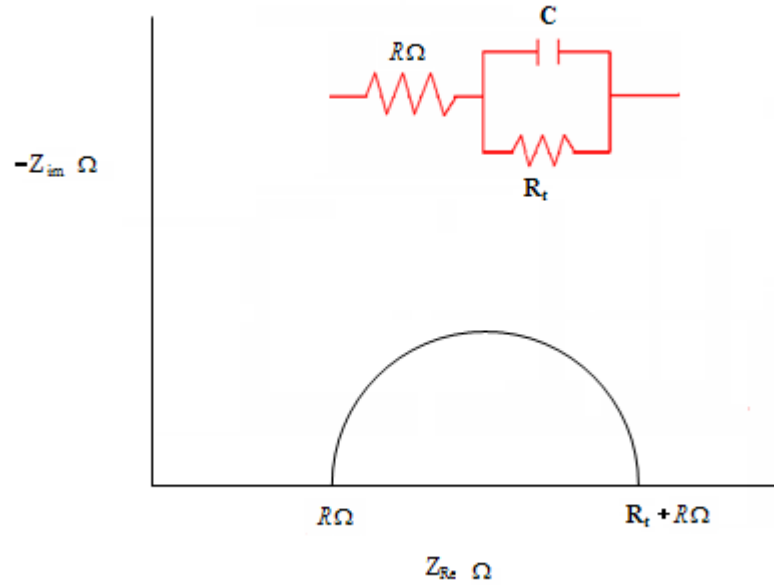
- ترسم الممانعة في معلم مركب Plan complexe حيث تمثل بشعاع طويلته $|Z|$ وعمدته ϕ

$$\phi = 2\pi f \Delta t$$

والتي تتغير بتغير التواتر

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

عليها ترسم في المعلم المركب معطية المنحنى المعروف باسم: منحنى نيكويست Diagramme de Nyquist



الشكل (07) : يوضح منحنى نيكويست لدارة مكافئة بسيطة Diagramme de Nyquist

ممانعة عناصر الدارة الكهربائية:

*ممانعة المقاومة

فرق الكمون المطبق والتيار الناتج يكونان على توافق.

$$\phi = 0 \Rightarrow Z = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} = R$$

*ممانعة المكثف c :

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

$$\phi = \frac{\pi}{2} \Rightarrow |Z| = \frac{1}{2\pi f c}$$

بالتعويض في العلاقة (12) نحصل على:

$$Z = - \frac{i}{2\pi f c}$$

*ممانعة الذاتية L:

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

$$\phi = - \frac{\pi}{2} \Rightarrow |Z| = 2\pi f L$$

$$Z = 2\pi i f L$$

بالتعويض في العلاقة (12) نتحصل على:

ممانعة دائرة كهربائية:

✓ العناصر مربوطة على التسلسل :

$$Z = \sum Z_i$$

ممانعة الدارة هي مجموع ممانعات عناصرها المكونة

حيث Z_i ممانعة العنصر الكهربائي (i)

✓ العناصر مربوطة على التوازي:

$$\frac{1}{Z} = \sum \frac{1}{Z_i}$$

6.3- القياس التجريبي للممانعة الالكتروكيميائية:

• الأجهزة المستعملة:

- خلية الكهروكيميائية بثلاث مساري (ET, ER, CE).

- جهاز Potentionstat (P).

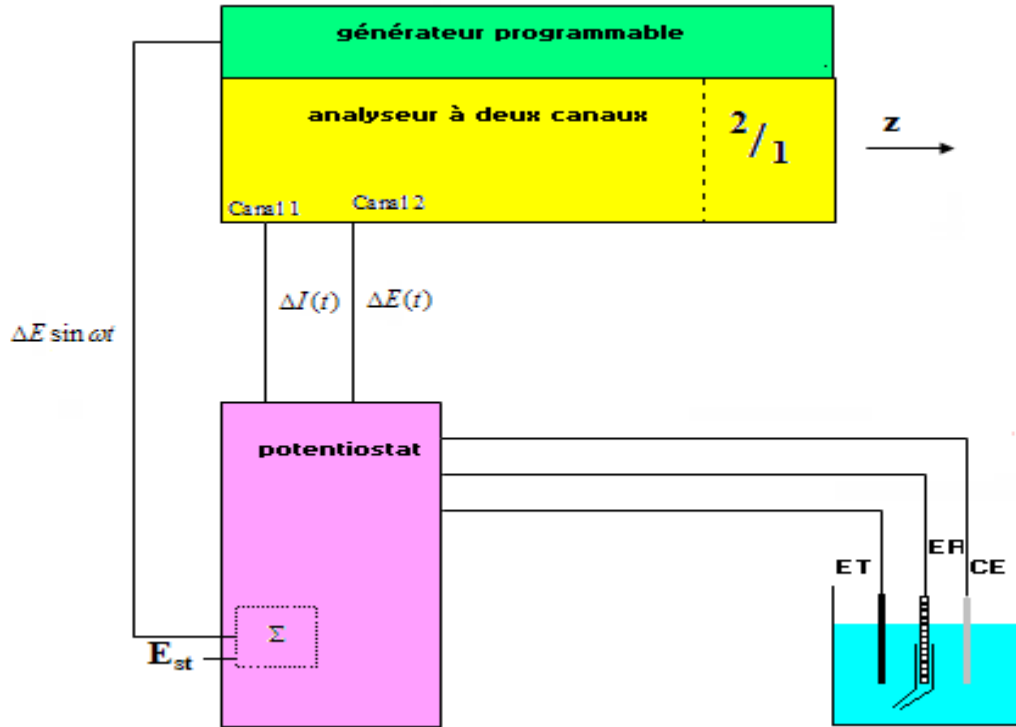
- مولد الاشارات (G).

- محلل دوال الانتقال (TFA).

- جهاز كمبيوتر.

• التركيبة المستعملة:

تركب الأجهزة السابقة كما يبين الشكل التالي



الشكل (08) : يوضح تركيبية قياس الممانعة.

4 - دراسة الأثر التثبيطي :

1.4- مقدمة:

تطرقنا في هذا الفصل لدراسة ال الفاعلية التثبيطية لمركب Iimidazole على تآكل الفولاذ XC70 في وسط حمضي حمض الكبريتيك (H_2SO_4) وذلك بتطبيق طريقتين هما :

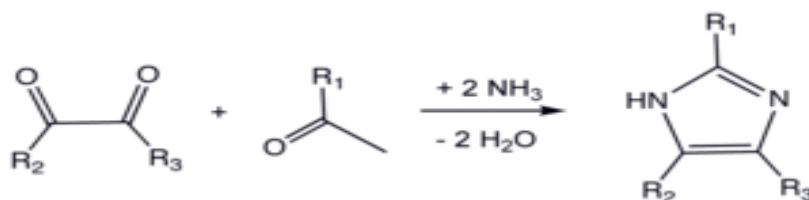
1. الطريقة الكلاسيكية وهي طريقة المعايرة الحجمية .
2. و الطريقة الكهروكيميائية وهي طريقة منحنيات الاستقطاب ومنها نستخرج منحنيات تآفيل Tafel والتي تمكننا من معرفة مجموعة من القيم الكهروكيميائية التي تسمح بدراسة تأثير تغيرات درجة الحرارة والتراكيز المختلفة .
وذلك بأثير تراكيز مختلفة للمركب المدروس(أو المراد دراسته كمشبط للتآكل) ولم يستعمل في دراسات سابقة كمشبط التآكل للمعادن.
وتتم هذه الدراسة وفقه الخطوات التالية:
 - 1- المركب المستعمل في الدراسة.
 - 2- دراسة الشروط التجريبية لبعض طرق التآكل.
 - 3- دراسة الفاعلية التثبيطية باستخدام طريقة المعايرة الحجمية .
 - حساب سرعة التآكل ومردود التثبيط .
 - رسم منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن .
 - رسم منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة التركيز.
 - 4- دراسة الفاعلية التثبيط باستخدام منحنيات الاستقطاب وتآفيل.
 - دراسة تأثير التركيز علي سرعة التآكل الفولاذ المدروس .
 - رسم منحنيات الاستقطاب .
 - رسم منحنيات تآفيل.
 - رسم منحنيات الممانعة
 - 5- خلاصة العامة .

2.4- المركب المستعمل في الدراسة :

الإيميدازول مركب عضوي له الصيغة $C_3H_4N_2$ ، وهو من المركبات العطرية الحلقية غير المتجانسة، تتألف بنيته من حلقة خماسية غير مشبعة حاوية على ذرتي نتروجين. تعد حلقة الإيميدازول جزء من بنية الحمض الأميني هستيدين. يكون بمثابة حامض عام أو قاعدة عامة خلال التحفيز، والحمض الأميني الهستيدين يحتوي على مجموعة الإيميدازول في سلسلته الجانبية . تسمى مشتقات الإيميدازول بالإيميدازولات ، imidazoles، وهي مركبات بها حلقة خماسية غير مشبعة.

التحضير:

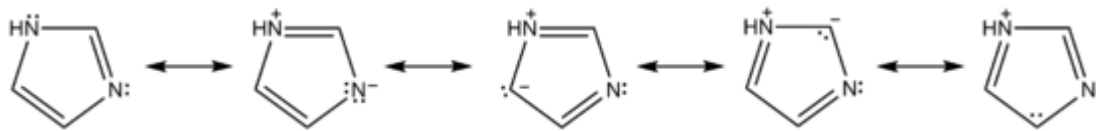
يحضر الإيميدازول من تفاعل الغليوكسال مع الفورم ألدهيد في وسط من الأمونياك .



تعد طريقة التحضير تاريخية، إذ أنها أول طريقة حضر فيها الإيميدازول، وهي تستخدم لتحضير مستبدلات الإيميدازول

الخواص والبنية :

- يوجد الإيميدازول على شكل بلورات عديمة اللون في درجة الحرارة العادية.
- ينحل الإيميدازول في الماء وفي المحاليل القطبية الأخرى، حيث أن مركب الإيميدازول يتميز بقطبته العالية، عزم ثنائي القطب لديه 3.61 ديباي.
- لمركب الإيميدازول خواص قاعدية.
- ينتمي مركب الإيميدازول إلى المركبات العطرية وذلك بسبب وجود ستة إلكترونات من النمط π ، فهو يحقق خاصية العطرية حسب قاعدة هوكل.



الاستخدامات:

- يستخدم في الصناعات الدوائية بشكل كبير.
- يستخدم الإيميدازول كمضاد للتآكل بالنسبة لبعض المعادن الانتقالية مثل النحاس

3.4- الفولاذ المستعمل:

الفولاذ المستعمل في هذه الدراسة من النوع XC70 حيث أخذت العينة من أنبويه واحدة والمستعملة في المنشأة البترولية التي تستعمل في نقل البترول والمأخوذة من شركة سوناطراك إذ تتكون من عدة عناصر أخرى والموضحة في الجدول 01

الجدول (01) : النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC70 المستعمل.

العناصر	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni
النسبة % (10 ⁻³)	65	2	1	245	1685	42	26
	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
	10	42	67	14	19	5	Reste

4.4 - المواد المستعملة:

يبين الجدول أدناه بعض الخصائص الفيزيائية للمواد الكيميائية المستعملة في هذه الدراسة:

الجدول (02) : بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المستعملة في التجارب.

المركب	درجة النقاوة (%)	الكثافة غ/ملل	شركة الإنتاج
حمض الكبريتيك	98 – 96	1.84	BIOCHEM Chemopharma
الإيثانول الخالي من الماء	95	0.811 – 0.805	BIOCHEM Chemopharma
ماء مقطر	خالي من الأملاح	-----	BROSHIZA

انطلاقاً من الفولاذ السابق تم تحضير قطع بشكل اسطوانات قطرها 1 سم إلى الدراسة الالكتروكيميائية ولأخري على شكل متوازي مستطيلات لدراسة الدراسة الكلاسيكية .

5.4 - الوسط الأكال:

وفي هذه الدراسة نستعمل محلول ممدد من حمض الكبريتك 0.5M كوسط أكال والمخضر من حمض الكبريتك التجاري 96-98%

تحضير المحلول المستعمل.

نقوم بتحضير المحلول الأكال حمض الكبريتك ذو تركيز (0.5M) درجة النقاوة (96-98) و كثافة (d=1.84) (M=98.07mol/l) في واحد لتر من الماء المقطر .

$$V_s = 1 \text{ l} = 1000 \text{ ml}$$

$$C_s = 0.5 \text{ mol/l}$$

تحضير المحلول مع المثبط

المثبط بتركيز مختلفة بسبب مختلف (5ppm.10ppm.15ppm.20ppm)

5ppm ——— تضاف 0.0025g من المثبط في 500ml من المحلول

10ppm ——— تضاف 0.005g من المثبط في 500ml من المحلول

15ppm ——— تضاف 0.0075g من المثبط في 500ml من المحلول

20ppm ——— تضاف 0.01g من المثبط في 500ml من المحلول

المحاليل المتحصل عليها تحفظ في حوجلة 500ml

تحضير محلول برمنغنات البوتاسيوم :

- وزن عينة من برمنغنات البوتاسيوم اللازمة لتحضير 1L بتركيز 0.02 عياري كتلتها تساوي 0.63 غ
- نضع 1L من الماء المقطر في مخبر مدرج سعته 1L وذلك لإذابة العينة.
- بما ان جزيئات او بلورات البرمنغنات لا تذوب بسهولة في الماء البارد لذلك لابد من تسخين الماء لدرجة الغليان ويضاف الى هذه البرمنغنات بالتدريج مع الرج اليدوي المستمر الى غاية الذوبان الكلي للمادة
- يترك المحلول المخضر مدة مقدارها من 7 الى 10 ايام في قارورات زجاجية عاتمة اللون وتغلق بإحكام بقفل زجاجي.
- نرشح المحلول في قمع زجاجي و الحذر من ملامسة المحلول لأي شيء بلاستيكي او ورقي.



صوره لمحلول برمنغنات البوتاسيوم

6.4 - الطرق المستعملة في هذه الدراسة:

1.6.4- الطريقة الكلاسيكية (طريقة العايره الحجميه):

المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة علي الكتلة الضائعة من الحديد وحجم $KMnO_4$ وذلك بمعايرة أيونات الحديد (Fe^{2+})

بأيون (MnO_4^-) .

وتعتمد هذه الطريقة على :

- قطعة الفولاذ (العينة XC70)
- المحلول الاكال الا وهو حمض الكبريت بتركيز M 0.5
- محلول المعايرة ($KMnO_4$) بتركيز 0.02 M
- مثبط Imidazole

2.6.4-الشروط التجريبية :

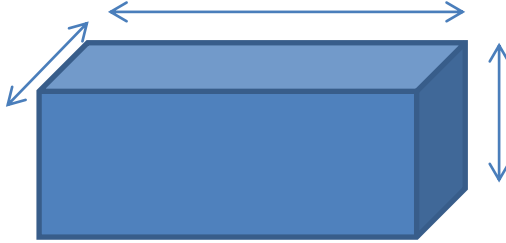
بعد القطع بالبرودة لعينة الفولاذ تمر بعدة مراحل أخرى:

تصقل القطعة الفولاذية بآلة الصقل ثم الصقل اليدوي تحت تدفق الماء على أوراق زجاجية ذات قياسات من 60, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 2000 وفي الأخير نتحصل على حالة سطح كمصقول كالمرآة

تغسل القطع بواسطة الصابون ثم ترش بالماء المقطر ثم تحفف ثم ترش بالايثانول مره أخرى.

تقاس أبعاد القطعة بواسطة القنوية، وهذه الأبعاد هي الطول (L)، العرض (D)، السمك (H) ليتم بواسطتها حساب مساحة سطح القطعة (S). وتحسب بالطريقة التالية

$$S = 2 \cdot ((L \cdot D) + (L \cdot H) + (D \cdot H))$$



حيث L= 2.470 cm

D= 1.954 cm

H= 0.999 cm

S = 18.4917 cm²

..يحسب وزن كل قطعة قبل عملية الغمر بميزان حساس ذو دقة 0.001 g وتساوي m=37.2115 g



صورة موضحة للميزان المستعمل

3.6.4- طريقة العمل:

الادوات المستعملة:

- العينة فولاذ - كأس بيشر 250 - خيط بلاستيك - حامل.
- سحاحه مدرجه
- مخلوط مغناطسي.
- ماصه .

المواد المستعملة:

حمض الكبريتيك 0.5 M ، المحلول المعايير $KMnO_4$

محلول حمض الكبريتيك 0.5M مع المثبط بتراكيز مختلفة 10 ppm ، 20 ppm، 30 ppm، 40 ppm، 50 ppm.



صورة مخطط التجربة للعملية

المراحل التجريبية:

نضع في بيشر 250 ml حجم 200 ml من المحلول الأكال بدون و في وجود المثبط نعلق العينة بواسطة خيط بلاستيكي غير قابل للتفاعل درجة حرارة الغرفة ($34^{\circ}C$).

دراسة الأثر التثبيطي

بعد كل 20 دقيقة نأخذ ثلاث أحجام بمقدار 5ml في كل بيشر وذلك من اجل تحديد حجم KMnO_4 الموافق لكمية الحديد المنحلة في الوسط خلال هذا الزمن.
عند تغير اللون من الشفاف الى اللون الوردي فاتح لمدة 30 ثانية على الاقل نتوقف عن المعايرة .

ملاحظات:

- تحرر الغاز
- تشكل طبقة بنية او سوداء على سطح المعدن.

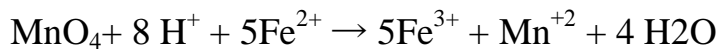
العلاقة بين الكتلة الضائعة من الحديد وحجم برمنغنات البوتاسيوم.

من معايرة أيون الحديد (Fe^{2+}) مع أيون (MnO_4^-) ،أيون MnO_4^- ذو اللون البنفسجي مع أيون Fe^{2+} عديم اللون معطيا معا أيونات المغنيزيوم Mn^{+2} عديم اللون وأيونات الحديدك Fe^{+3} ذو اللون الاصفر الفاتح الى عديم اللون .

عند نزول اول قطرة من ايون MnO_4^- يتفاعل مع ايون الحديد الثنائي Fe^{2+} معطيا اللون الوردي وفق التفاعل التالي : ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) ، ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$)



وبالتالي معادلة الأكسدة الإرجاعية الإجمالية هما:



يتضح من اتجاه التفاعل ان اشارة الثنائي برمنغنات أكثر كقوة تأكسدية من شاردة الحديد وأكثر قوة مرجعية من المغنيزيوم وتطبيق قانون المعايرة الحجمية نتحصل على العلاقات التالية:

$$n_i (\text{Fe}^{2+}) = [\text{Fe}^{2+}] \times V$$

تحديد كمية أيونات برمنغنات المتكافئة:

$$n_v (\text{MnO}_4^-) = [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{éq}}$$

العلاقة بين المواد المتكافئة

$$N_{\acute{e}q}(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5 x_{\acute{e}q} = 0 \quad \longleftrightarrow \quad x_{\acute{e}q} = n_i(\text{Fe}^{2+}) / 5 \quad \text{-----}(1)$$

$$n_{\acute{e}q}(\text{MnO}_4^-) = n_v(\text{MnO}_4^-) - x_{\acute{e}q} = 0 \quad \longleftrightarrow \quad x_{\acute{e}q} = n_v(\text{MnO}_4^-) \quad \text{-----}(2)$$

من المعادلة (1) و (2) نستنتج العلاقة التالية :

$$x_{\acute{e}q} = n_i(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n_v(\text{MnO}_4^-)$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \times V / 5 = [\text{MnO}_4^-] \times V_{\acute{e}q}$$

وتكون لدينا تركيز أيون الحديد

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-] \times V_{\acute{e}q} / V$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = n(\text{Fe}) / V_b = (\text{mp}(\text{Fe}) / M(\text{Fe})) / V_b$$

$$\text{mp}(\text{Fe}) = [\text{Fe}^{2+}] \times M(\text{Fe}) \times V_b$$

$$\text{mp}(\text{Fe}) = (5 \times [\text{MnO}_4^-] \times M(\text{Fe}) / V) \times V_{\acute{e}q} \times V_b$$

حيث أن V_b حجم المحلول في البيشر بعد كل إضافة.

$$V_b = V_0 - N \times V_p$$

حساب السرعة التآكل:

تحسب سرعة التآكل من العلاقة التالية:

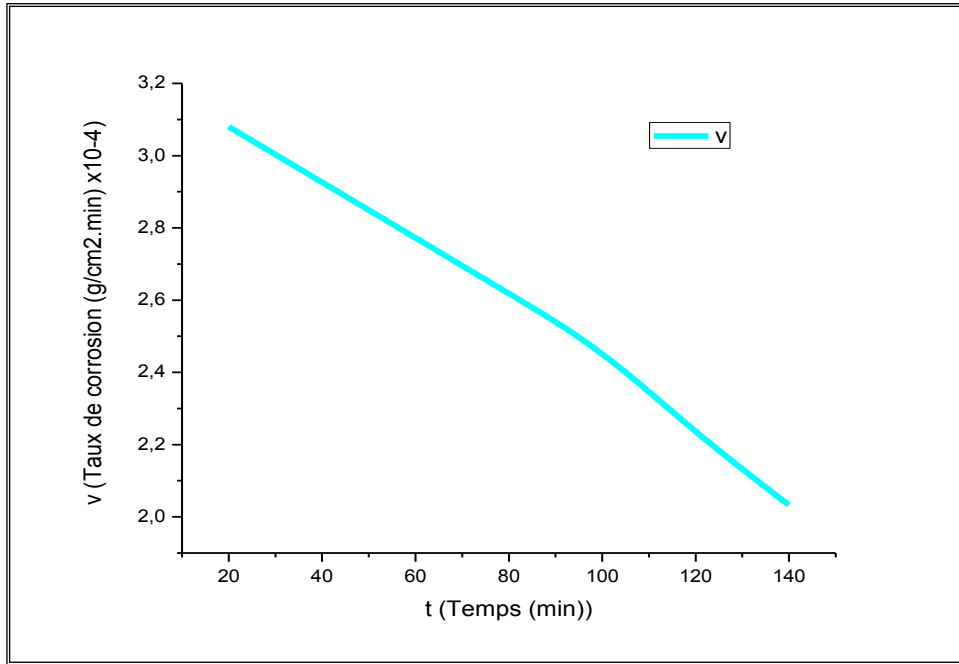
$$V_{\text{corr}} = V_{\text{inh}} = m_p / St$$

النتائج:

السرعة التآكل المعدن في المحلول الأكال والتي تمت التقنية المعايرة الحجمية بين أيونات Fe^{2+} و MnO_4^- من سلسلة من التجارب بدون مثبط وإضافة المثبط التآكل وهو (imidazole) النتائج المتحصل عليها من خلال المعايير

الجدول 03: النتائج النهائية لسرعة تآكل الحديد XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في غياب المثبط.

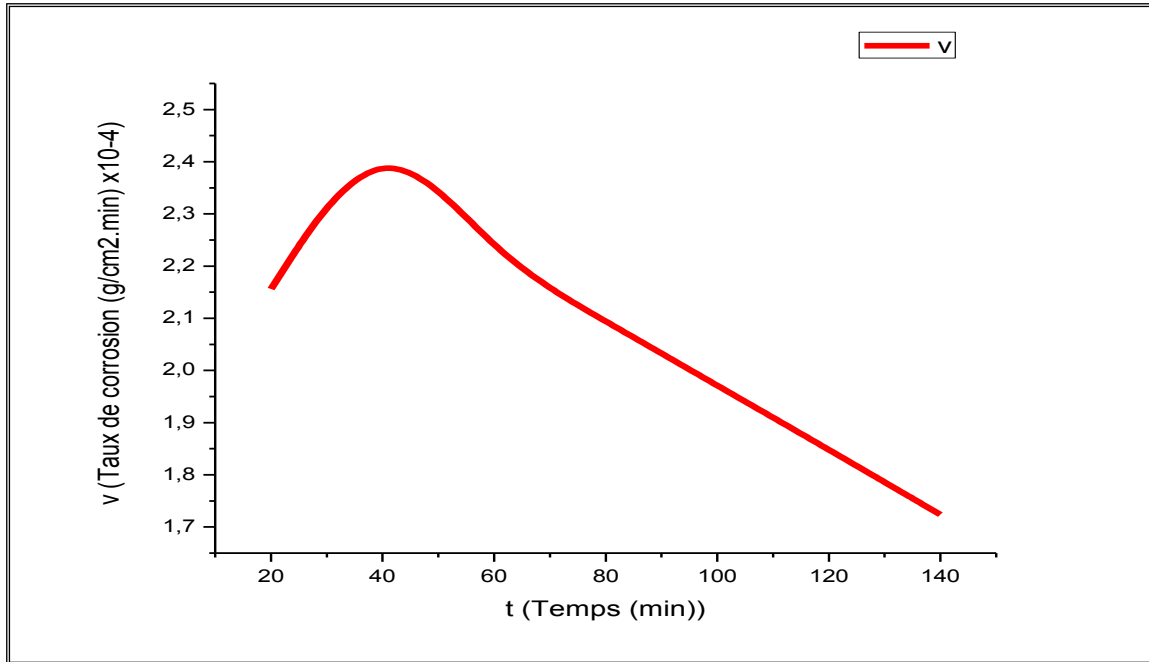
عدد المراحل	الزمن (min)	حجم المعايرة $kMnO_4$ (ml)	الوزن المفقود mp(g)	سرعة التآكل v (g/cm ² .min)
0	20	0.05	0.1116	$3.080 \cdot 10^{-4}$
1	40	0.10	0.2120	$2.926 \cdot 10^{-4}$
2	60	0.15	0.3013	$2.772 \cdot 10^{-4}$
3	80	0.20	0.3794	$2.618 \cdot 10^{-4}$
4	100	0.25	0.4464	$2.464 \cdot 10^{-4}$
5	120	0.29	0.4854	$2.230 \cdot 10^{-4}$
6	140	0.33	0.5155	$2.032 \cdot 10^{-4}$



الشكل (01): تغير سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في غياب المثبط.

الجدول 04: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد X70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) بالمشبط 10ppm.

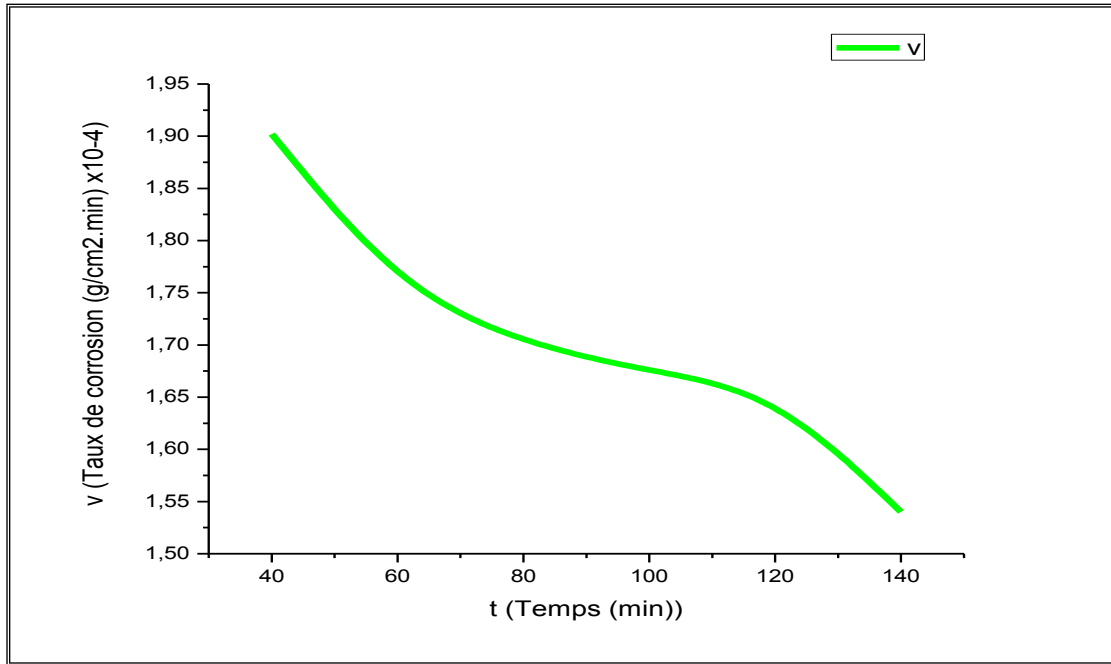
عدد المراحل	الزمن (min)	حجم المعايرة $kMnO_4$ (ml)	الوزن المفقود mp(g)	سرعة التآكل v (g/cm ² . min)
0	20	0.035	0.0781	$2.156 \cdot 10^{-4}$
1	40	0.085	0.1802	$2.487 \cdot 10^{-4}$
2	60	0.12	0.2410	$2.217 \cdot 10^{-4}$
3	80	0.16	0.3035	$2.094 \cdot 10^{-4}$
4	100	0.20	0.3571	$1.971 \cdot 10^{-4}$
5	120	0.24	0.4017	$1.848 \cdot 10^{-4}$
6	140	0.28	0.4377	$1.724 \cdot 10^{-4}$



الشكل 02: التغير السرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في وجود المشبط 10ppm.

الجدول 05: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) بالمشبط 20ppm.

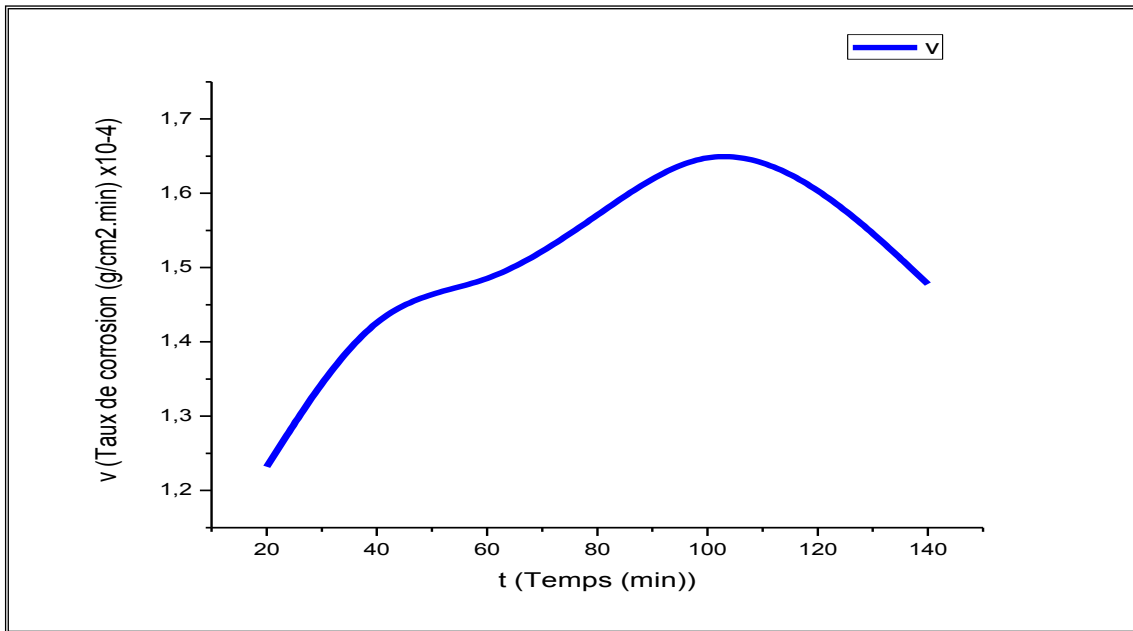
عدد المراحل	الزمن (min)	حجم المعايرة $kMnO_4$ (ml)	الوزن المفقود $pm(g)$	سرعة التآكل v ($g/cm^2 \cdot min$)
0	20	0.02	0.0446	$1.232 \cdot 10^{-4}$
1	40	0.065	0.1378	$1.902 \cdot 10^{-4}$
2	60	0.095	0.1908	$1.755 \cdot 10^{-4}$
3	80	0.13	0.2466	$1.701 \cdot 10^{-4}$
4	100	0.175	0.3035	$1.675 \cdot 10^{-4}$
5	120	0.215	0.3509	$1.655 \cdot 10^{-4}$
6	140	0.25	0.3906	$1.540 \cdot 10^{-4}$



الشكل (03): التغير في سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في وجود المثبط 20ppm.

الجدول 06: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد X70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5 mol/l) بالمتبث 30ppm.

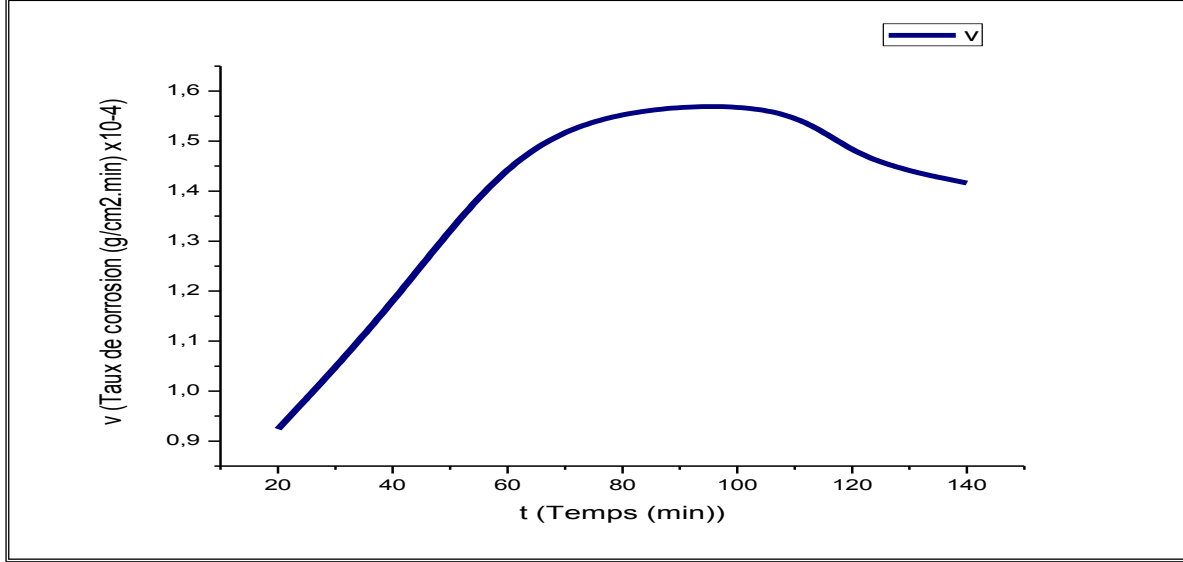
عدد المراحل	الزمن (min)	حجم المعايرة $kMnO_4$ (ml)	الوزن المفقود mp(g)	سرعة التآكل v (g/cm ² . min)
0	20	0.02	0.0334	$1.232 \cdot 10^{-4}$
1	40	0.045	0.1060	$1.463 \cdot 10^{-4}$
2	60	0.09	0.1807	$1.47 \cdot 10^{-4}$
3	80	0.12	0.2276	$1.570 \cdot 10^{-4}$
4	100	0.17	0.3035	$1.675 \cdot 10^{-4}$
5	120	0.21	0.3515	$1.617 \cdot 10^{-4}$
6	140	0.24	0.3906	$1.478 \cdot 10^{-4}$



الشكل 04: التغير في سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5 mol/l) في وجود المتبث 30ppm.

الجدول 07:النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد X70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) بالمشبط 40ppm.

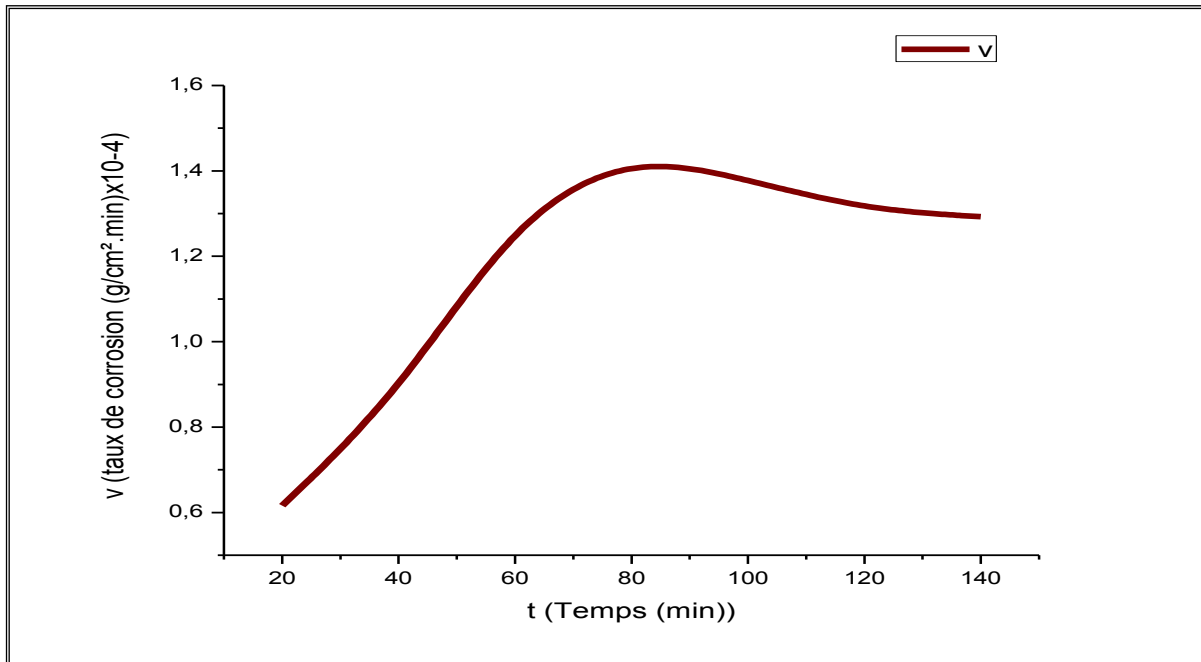
عدد المراحل	الزمن (min)	حجم المعايرة $kMno_4$ (ml)	الوزن المفقود mp(g)	سرعة التآكل v (g/cm ² . min)
0	20	0.015	0.0334	$0.924 \cdot 10^{-4}$
1	40	0.04	0.0848	$1.170 \cdot 10^{-4}$
2	60	0.08	0.1607	$1.478 \cdot 10^{-4}$
3	80	0.12	0.2276	$1.570 \cdot 10^{-4}$
4	100	0.16	0.2856	$1.577 \cdot 10^{-4}$
5	120	0.19	0.3180	$1.463 \cdot 10^{-4}$
6	140	0.23	0.3593	$1.416 \cdot 10^{-4}$



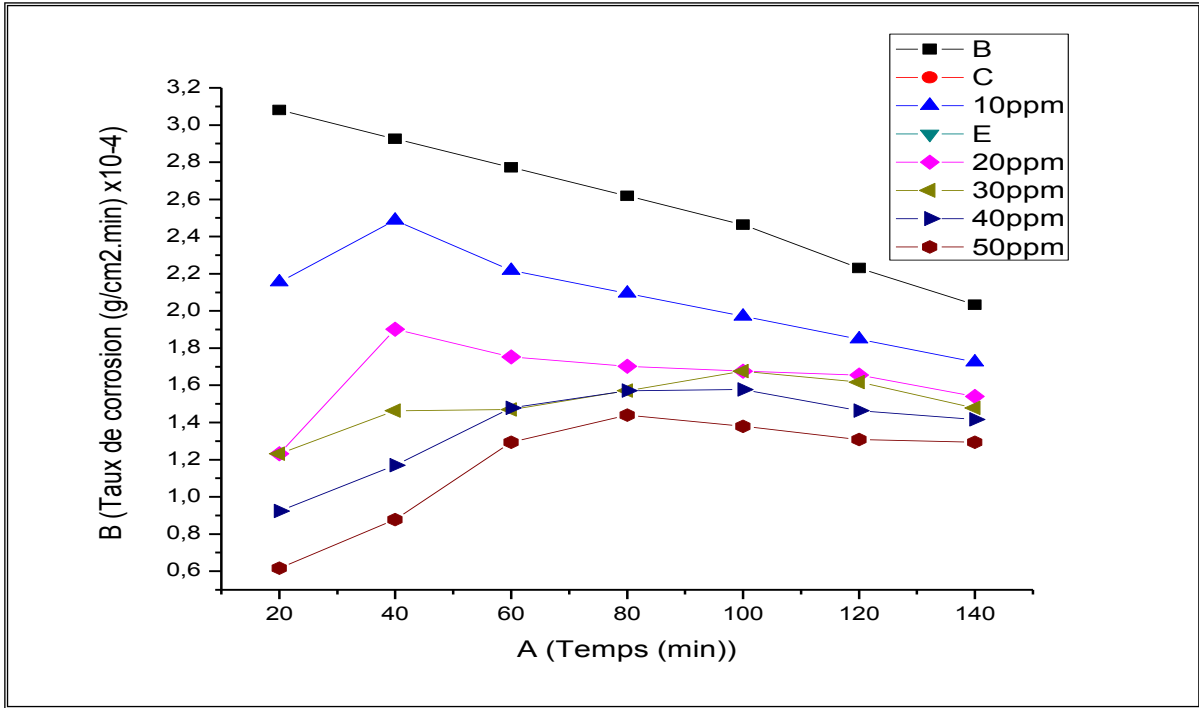
الشكل 05:التغيرالسرعة التآكل الفولاذXC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في وجود المشبط 30ppm.

الجدول 08: النتائج النهائية لسرعة التآكل الحديد X70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) بالمثبط 50ppm.

عدد المراحل	الزمن (min)	حجم المعايرة $kMnO_4$ (ml)	الوزن المفقود mp(g)	سرعة التآكل v (g/cm ² . min)
0	20	0.01	0.0223	$0.616 \cdot 10^{-4}$
1	40	0.03	0.0636	$0.877 \cdot 10^{-4}$
2	60	0.07	0.1406	$1.293 \cdot 10^{-4}$
3	80	0.11	0.2086	$1.440 \cdot 10^{-4}$
4	100	0.14	0.2499	$1.379 \cdot 10^{-4}$
5	120	0.17	0.2845	$1.309 \cdot 10^{-4}$
6	140	0.21	0.3281	$1.293 \cdot 10^{-4}$



الشكل 06: التغير في سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في الوسط الحمضي H_2SO_4 بتركيز (0.5mol/l) في وجود المثبط 50ppm.



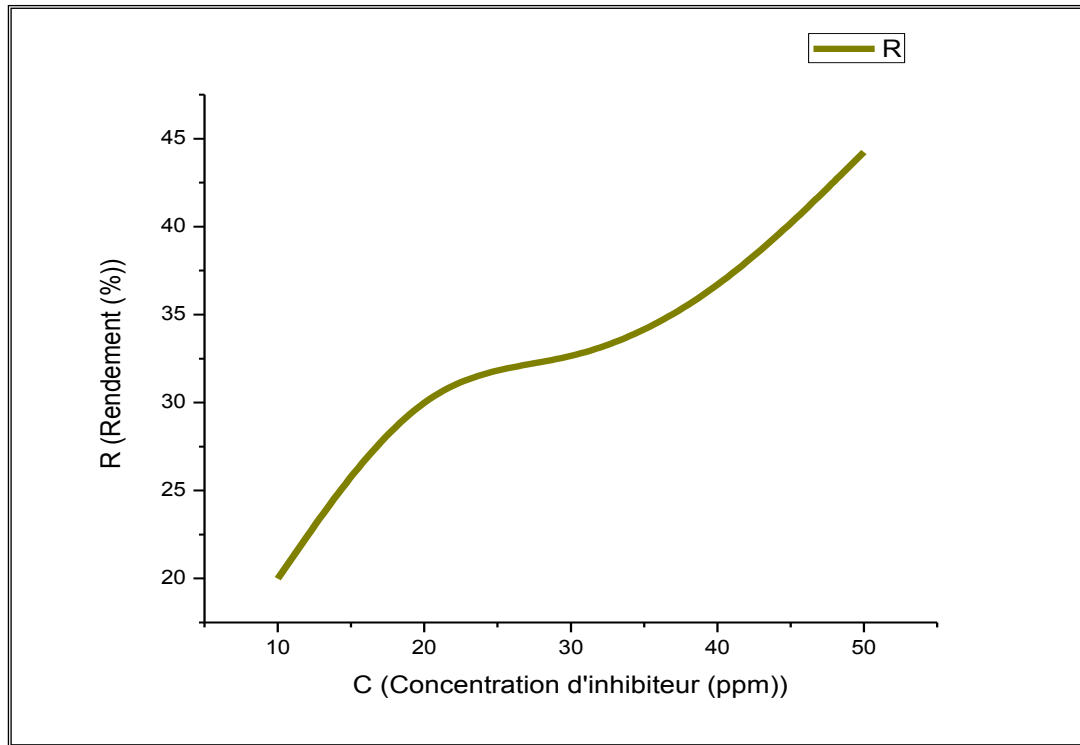
الشكل 07: المقارنة بين السرعة التآكل بدلالة الزمن والفروقات في التراكيز المثبطات (0ppm.10ppm.20ppm.30ppm.40ppm.50ppm)

نلاحظ أن سرعة التآكل أو معدل التآكل في التجارب السابقة (1.2.3.4.5.6) هي علي التوالي (،0.616،0.924،1.232،1.234،2.126، 3.080×10^{-4}).فهذه النتائج بعد مرور 20 min من غمر العينة في الوسط الحمض الكبريتيك M0.5 تتناقص تدريجيا مع الزمن حتي نلاحظ القيم شبه مستقرة بعد 100 min عدا التجريبتين الاخيرتين فإنها تتزايد ثم تتناقص حتى تستقر في الاخير.

ويمكن تفسير هذا الانخفاض في سرعة التآكل على انه بمرور الوقت تتشكل طبقة من أكاسيد الحديد على سطح المعدن تحميه و تعزله عن الوسط الاكالم مما يقلل من سرعة التآكل و هذا ما توضحه النتائج المتحصل عليها بعد مرور 100 min وهو زمن الاستقرار.

الجدول 09 :يوضح المردود باختلاف التركيز المثبط .

المردود (%)	سرعة التآكل (g/cm ² .min)	الوزن المفقود (g)	التركيز
-----	$2.464 * 10^{-4}$	0.4464	0
19.99	$1.971 * 10^{-4}$	0.3571	10
31.99	$1.675 * 10^{-4}$	0.3035	20
31.99	$1.675 * 10^{-4}$	0.2276	30
36	$1.577 * 10^{-4}$	0.2856	40
44.24	$1.379 * 10^{-4}$	0.2499	50



الشكل (08) :المقارنه بين المردود مثبط imidazole في الوسط حمض الكبرتيك M0.5

تفسير وتحليل النتائج:

ومن خلال المنحنيات المتحصل عليها من طريقة (المعايرة الحجمية) نستنتج أن:

سرعة التآكل تتناسب عكسيا مع زيادة تركيز المثبط بحيث أنه كلما زاد التركيز قلت السرعة حيث بلغت أدنى قيمة 10^{-*} عند التركيز 50ppm والتي توافق مردود قدرة 44.24% .

والقيم المتحصل عليها عند التراكيز التالية:

○ 19.99% عند التركيز 10 ppm.

○ 31.99% عند التركيز 20 ppm.

○ 31.99% عند التركيز 30 ppm.

○ 36% عند التركيز 40 ppm.

○ 44.25% عند التركيز 50 ppm.

من خلال النتائج المتحصل عليها نجد ان احسن حماية للفولاذ XC70 في الوسط الحمضي حمض الكبريتيك M 0.5

بواسطة مثبط.... يكون عند التركيز 50 ppm .

7.6 - الطرق الكهروكيميائية المستعملة:

1.7.6-الطرق الكهروكيميائية المستقرة :

ويندرج ضمن هذه الطرق منحنيات الاستقطاب ، حيث تفيد هذه الطريقة في دراسة حركة انتقال الالكترونات وبالتالي دراسة سرعة التآكل انطلاقا من منحنيات تافيل Tafel

-الأجهزة المستعملة:

تتم هذه الدراسة باستخدام :

جهاز POTENTIOSTAT – GALVANOSTAT : من النوع Voltalab 40 :

وهو جهاز متطور يمكننا من دراسة الطرق الكهروكيميائية المستقرة و المتغيرة ، ويتألف من مولد ومؤشر داخلي ، والآتي بعض مايمكن قياسه ومعرفته من هذا الجهاز:

-رسم منحنى الاستقرار $E=f(t)$.

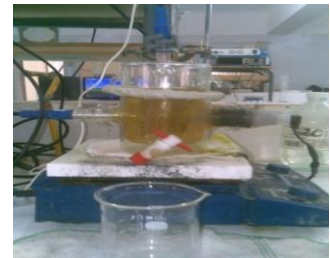
-رسم منحنى الاستقطاب $i = f(E)$.

--رسم منحنى نيكويست $Z_i = f(Z_1)$.



ب -الخلية الكهروكيميائية :وهي عبارة عن خلية زجاجية لها شكل اسطواني من نوع PYREX ذات حجم 5 00 ml

بها فتحتان تسمح بإدخال الالكترود المساعد والكترود العمل ، كما تحتوي على غطاء به خمس فتحات إحداهن لإدخال الالكترود المرجعي ، والباقية لإدخال الملحقات كالمحرار ، مدخل الازوت ، والماء .



صورة : موضحة للأجهزة المستعملة .



- الالكترودات المستعملة :

يحتوي علي ثلاث الكترودات: المساعد، المرجع، العمل

إلكترود مساعد :

وهو إلكترود صنع من البلاتين، مساحته 1 سم^2 وهو المسؤول علي غلق الدارة.

الكترود مرجعي :

هو عبارة عن الكترود من نوع كالومال المشبع موجود في محلول كلوريد البوتاسيوم KCl يتحمل درجة حرارة أقصاها 60° م ، وتيار من 25 mA إلى -25 mA .

الكترود العمل :

هو عبارة عن قطعة اسطوانية الشكل مساحة سطحها 1 سم^2 من الفولاذ X70 .

طريقة العمل:

طريقة منحنيات الاستقطاب:

بعد ضبط الشروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر وتحضير الكترود العمل (صقلها بواسطة الأوراق الزجاجية) ثم توصيلها بالخلية ، نقوم بعدها بسكب المحلول في الخلية ثم نضغط على أيقونة التخزين.

تنطلق التجربة فيبدأ الجهاز برسم منحنى $i = f(E)$ ثم منحنى $E = f(t)$. و من خلال هذه المنحنيات نستنتج ما يلي:

- منحنى Tafel، $\log(i) = f(E)$.
- الجهد عند التيار يساوي الصفر.
- مقاومة الإستقطابية.
- تيار التآكل
- ميل المماس الجزء للفرع الكاتودي للمنحنى تافيل.
- معامل الإرتباط C_{oef} وقيمة تتراوح بين الصفر والواحد .
- سرعة التآكل

الشروط التجريبية:

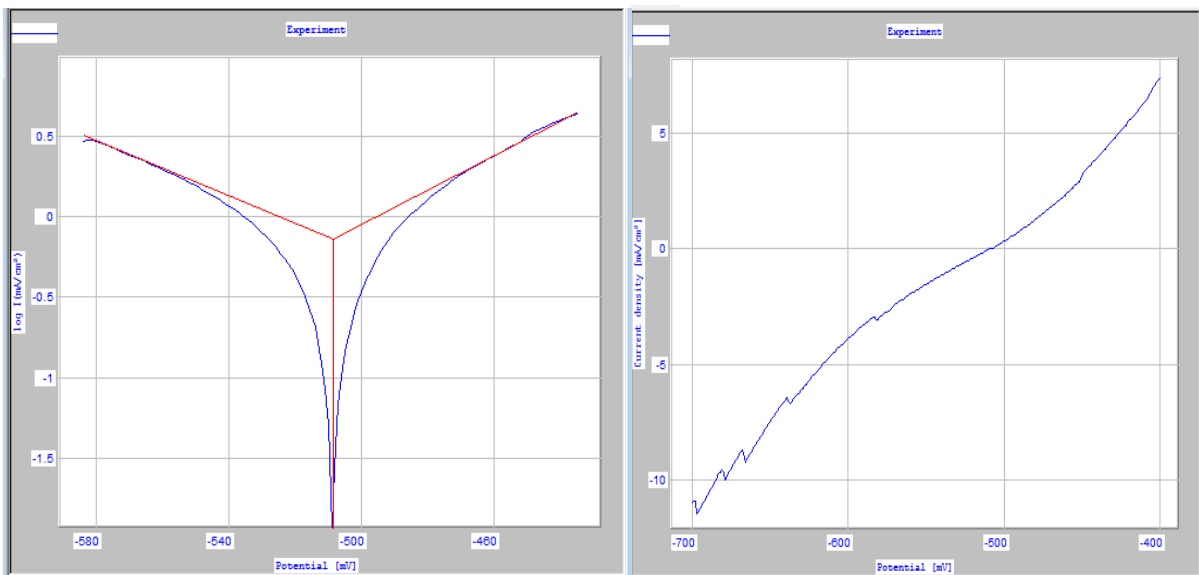
أ- **الكمون الحر:** تم تحديد الكمون الحر بعد غمر الكترود العمل في (30د) كمدته كافيه لذلك فكان -mv508

ب - **مجال المسح :** من اجل تحديد وإعطاء منحنيات استقطاب صحيحة وقابلة للدراسة تم تحديد مجال كمون بين -mv 700 إلى -mv400 .

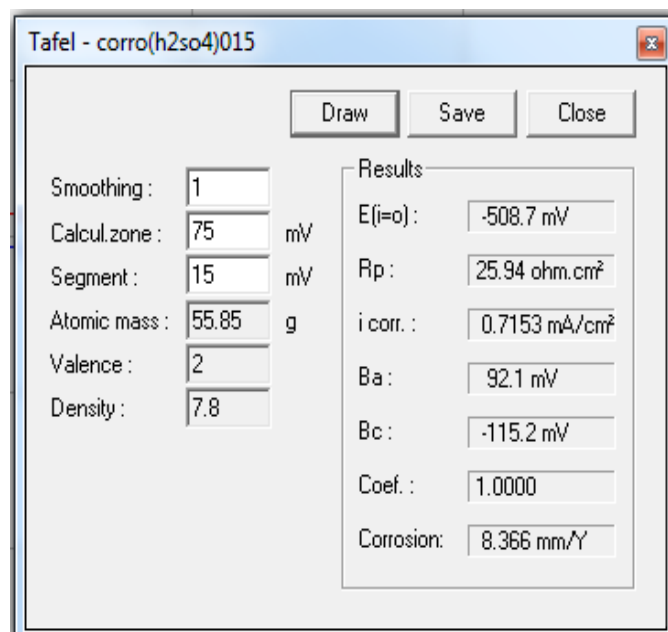
ج- **مجال الجهد:** الذي تتم الدراسة فيه أكبر من -mv120

د- **سرعة المسح:** من خلال دراسات سابقة في المجال واعتماد علي التجارب التي قمنا بها تبين لنا أن سرعة المسح المثلي هي 30 mv/min ، والتي تسمح لنا بالحصول علي منحنيات دقيقة وواضحة

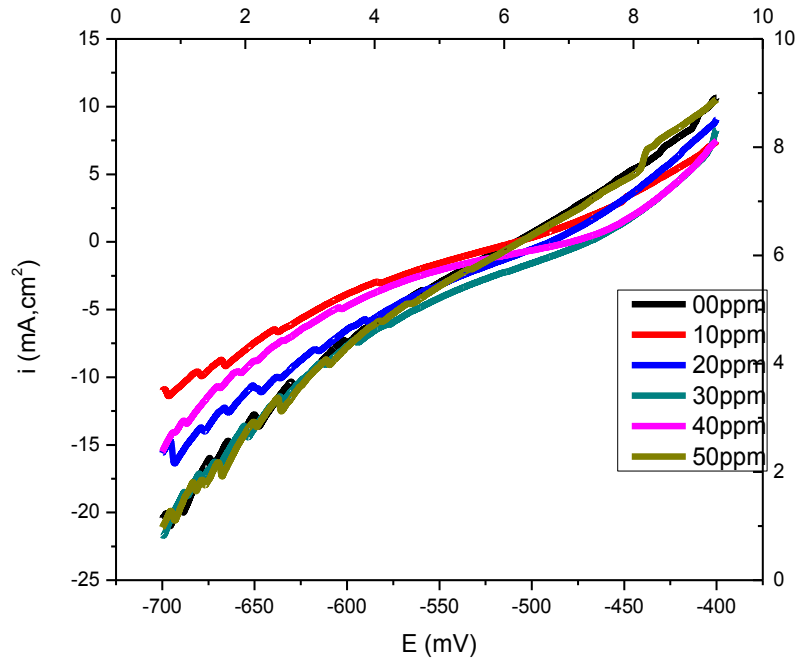
منحنيات الاستقطاب:



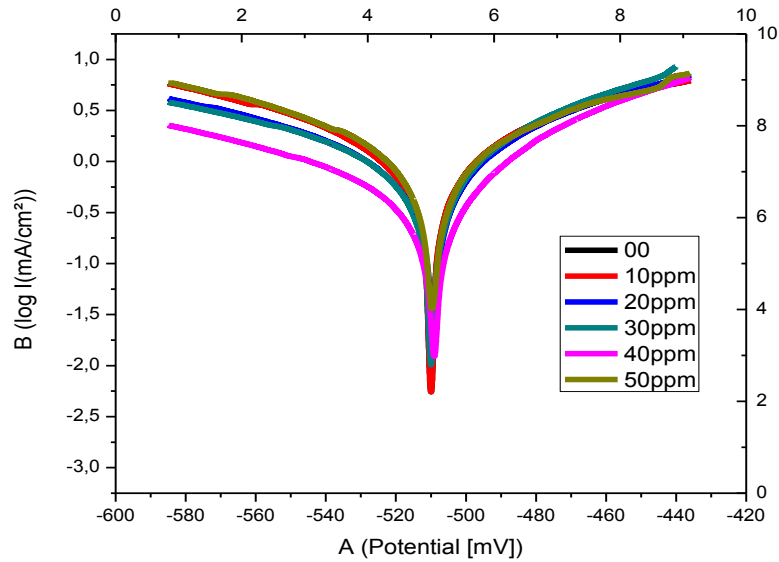
الشكل: (09) :منحنى الاستقطاب في غياب المثبط الشكل: (10) :منحنى تافيل في غياب المثبط.



منحنيات الإستقطاب:




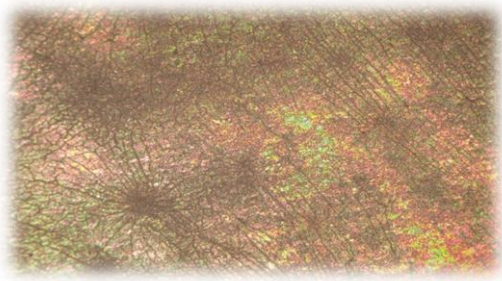
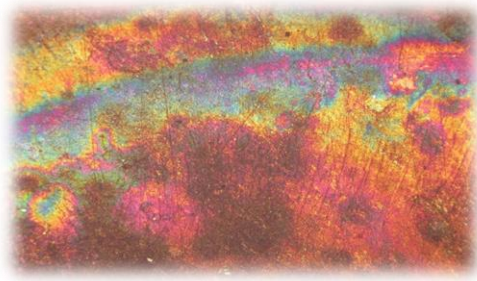
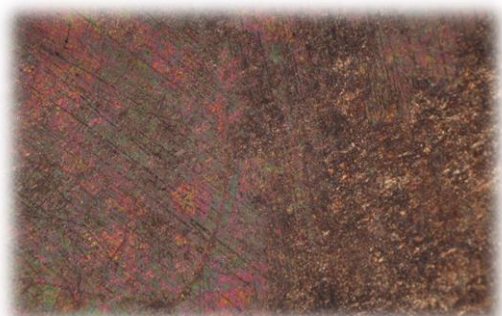

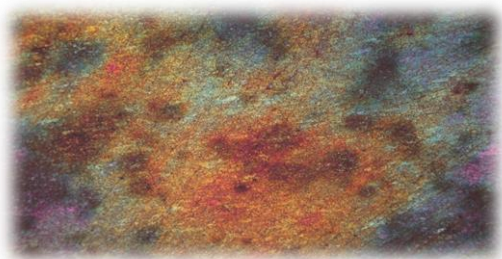

الشكل (11): منحنيات الاستقطاب بتراكيز مختلفة



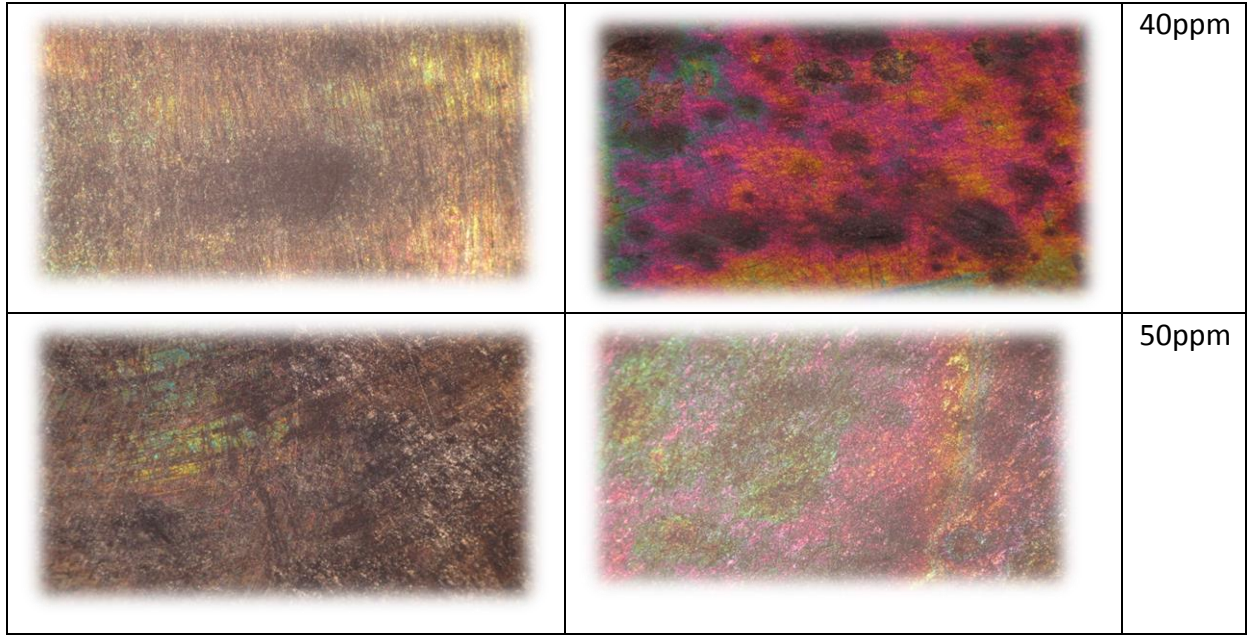
الشكل (12): رسم منحنيات تافيل بتراكيز مختلفة.

دراسة الأثر التثبيطي

الجدول (10) : يوضح بعض الصور لالكتروود العمل، المرافقة لطريقة منحنيات الاستقطاب ومنحنيات تافيل.

(corro)	(imp)	
		قبل الغمر
		10ppm
		20ppm
		30ppm

دراسة الأثر التثبيطي



R%	V (mm/An)	RP (Ohm.cm ²)	Bc	Ba	i (mA/ cm ²)	E (mV)	C _{inh} (ppm)
-----	16.39	13.58	-121.4	106.8	1.4019	-508.9	00ppm
65.01	5.737	25.94	-81.9	67.2	0.4905	-508.7	10ppm
42.55	9.419	16.75	-97.3	67.0	0.8053	-490.5	20ppm
60.20	6.525	16.30	-67.3	46.1	0.5579	-469.8	30ppm
65.83	5.602	28.67	-108.6	55.2	0.4790	-479.2	40ppm
65.33	5.682	16.83	-59.4	42.8	0.4859	-474.0	50ppm

الجدول (11) :نتائج منحنيات تافيل :

القانون المستخدم في حساب مردود التثبيط R% :

$$R\% = \frac{(I_{corr} - I_{inh})}{I_{corr}} \times 100$$

I_{corr} : السرعة في غياب المثبط .

I_{inh} : السرعة في وجود المثبط .

تحليل و تفسير:

من خلال النتائج المتحصل عليها أثناء دراسة تثبيط المركب imidazole للفولاذ XC70 في وسط حمض الكبريت 0.5M بتركيز نستنتج ما يلي:

مردود التثبيط متوسط عموما في جميع التراكيز .

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

نلاحظ أن هناك تذبذب في سرعة التآكل وكثافة التيار ومردود التثبيط حيث بلغت أكبر قيمة 65.83% عند تركيز 40ppm.

✓ تناسب عكسي بين تركيز المثبط و سرعة التآكل ، كلما زاد التركيز تقل سرعة التآكل.

✓ تناسب عكسي بين تركيز المثبط و كثافة التيار ، كلما زاد التركيز تقل كثافة التيار.

✓ تناسب طردي بين تركيز المثبط والمقاومة ، كلما زاد التركيز تزيد المقاومة بين الكترود العمل والمحلل الأكال.

وتفسر هذه النتائج

زيادة تركيز المثبط تتناسب عكسيا مع كثافة التيار مما يدل علي التناقص في إنتقال الإلكترونات بين الفولاذ والحمض والذي تفسره تشكل طبقة الحماية التي تشكلت علي سطح إلكترود العمل بسبب الطبيعة الكيميائية لكونه أن له القدرة علي الذوبان و بالتالي إنتشار أكبر مما يعطي تغطية مساحة أكبر لسطح الفولاذ و عزله عن الوسط الاكال و بالتالي الحد من تفاعلات الاكسدة ارجاع للمعدن المدروس مع الوسط الاكال مما ينقص متن سرعة التآكل.

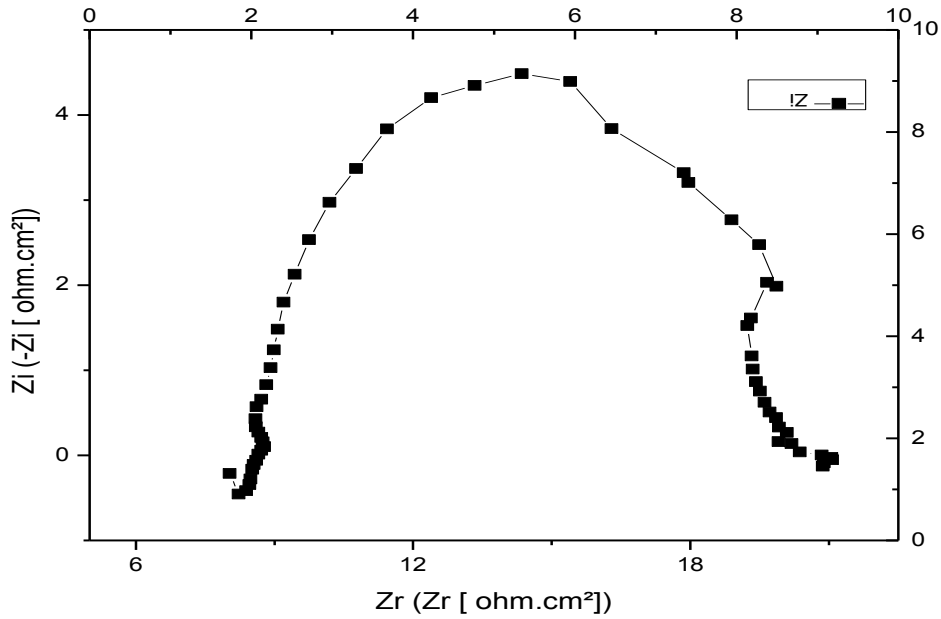
2.7.4-مطيافية الممانعة الالكهروكيميائية:

بعد اختيار مدة الغمس (الغمر)، نحضر الكترود العمل ثم نقوم بسكب المحلول في الخلية ، وفي نفس الوقت نضبط المدة التي نغمر فيها الالكترود (في هذه الدراسة مدة الغمس هي 30 min)، نضبط الشروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر ومنتظر حتى انقضاء مدة الغمس ، بعدها نقوم بتشغيل جهاز

VoltaLab 40 ومن ثم نضغط على أيقونة التخزين .

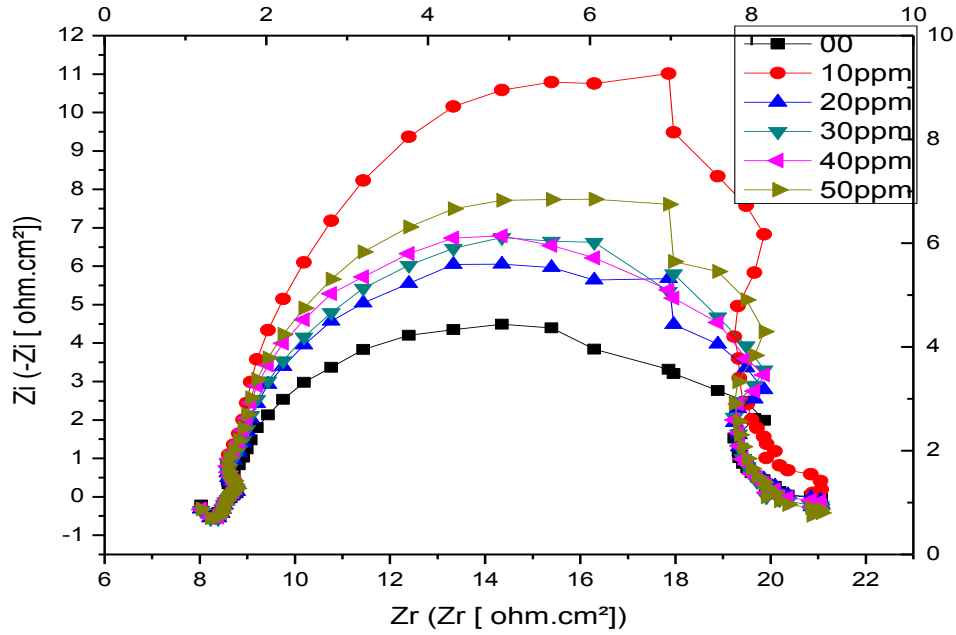
تنتقل التجربة فيبدأ الجهاز يرسم منحنى $E = f(t)$ ثم $-Z_{im} = f(Z_{Re})$.

منحنيات مطيافية الممانعة الالكهروكيميائية حسب نموذج نكويست :



الشكل (13) :رسم منحنى نكويست في غياب التثبيط.

الشكل (14) : رسم المنحنيات نكويست في بتركيز مختلفة .



R%	Rt (ohm.cm ²)	F (HZ)	Cdl (μF.cm ²)	Cinh (ppm)
-----	0.5871	3.1646*10 ¹⁻	3.70923	00
26.82	0.8023	2.5*10 ¹⁻	6.41898	10ppm
64.43	1.6509	6.3291	5.21700	20ppm
29.28	0.8302	1.25	1.32838	30ppm
89.74	5.7265	7.9365*10 ¹⁻	1.4431*10 ¹	40ppm
32.26	0.8668	1.2500	1.38701	50ppm

الجدول (12) :نتائج مطيافية الممانعة الالكهروكيميائية:

$$Rt = \frac{1}{2} C f_{\max}$$

القانون المستخدم في حساب مردود التثبيط R%:

$$R\% = ((R_{t_{inh}} - R_{t_{corr}}) / R_{t_{inh}}) 100$$

Rt_{corr}: مقاومة الانتقال الشحني في غياب المثبط .

Rt_{inh}: مقاومة الانتقال الشحني في وجود المثبط: .

تحليل و تفسير:

مقارنة بالجدول والمنحنيات الموافقة لطريقة الممانعة الكهروكيميائية نلاحظ ما يلي:

من خلال النتائج المتحصل عليها نجد ان مردود التثبيط للمركب imidazole لتاكل الفولاذ XC50 في وسط حمض الكبريت H_2SO_4 بتركيز كان جيدا و قد بلغ اعلى قيمة عند التركيز 40ppm الى حوالي 89.74 % .

وقيم R_t للمركب تتراوح من تركيز إلى آخر حيث بلغت قيمتها $5.7265 \text{ (ohm.cm}^2\text{)}$ عند التركيز 40ppm، والتي تعطي احسن مردود و الذي بلغت قيمته 89.74%، ونفس الامر بالنسبة لقيم السعة فهي أيضا جيدة حيث تقل قيمها بزيادة تركيز المثبط وبلغت اقل قيمة لها $1.4431 \times 10^{-1} \text{ (}\mu\text{F.cm}^{-2}\text{)}$ عند نفس التركيز.

وتفسر ذلك ب:

حيث أن طبيعة المركب تسمح له بالذوبان الكلي تقريبا في المحاليل المائية ، وكذا وجود ذرة الأزوت التي تساعد علي التثبيط وهذا ما يفسر قيم R_t المعتبرة و بالتالي فعالية التثبيط لديه تكون جيدة، كما أن وجود الجذر الحرة الذي يزيد من الكثافة الإلكترونية حول ذرة الأزوت يؤثر علي مردود التثبيط. أما السعة فتناقصها ما هو إلا تفسير لزيادة سمك طبقة الحماية المتشكلة.

خلاصة عامة

لقد تطرقنا في هذا العمل للأثر الشبثي لمركب (imidazole) الذي ينتمي إلى المركبات الأزوتية في الوسط الحامضي (حمض الكبريت M 0.5) على تآكل الفولاذ وبالإعتماد على طريقتن الطريقة الكلاسيكية و الطريقة الحديثة الإلكتروكيميائية فتحصلنا على النتائج التالية.

بالنسبة للطريقة الكلاسيكية (طريقة المعايرة الحجمية).

المركب ذو فاعلية تثبيط معتبرة استنادا إلى قيم مردود التثبيط، فسرعة التآكل تتناقص بزيادة التركيز حيث بلغت اعلى قيمة لها 44.24% عند التركيز ppm50 .

بالنسبة للطريقة الكهروكيميائية

بالنسبة للطريقة المستقرة (منحنيات الاستقطاب):

نلاحظ أن المركب imidazole مثبط جيد لتآكل الفولاذ في وسط حمض الكبريت بتركيز M0.5 حيث اعطى قيم جيدة و تناقصت سرعة التآكل بزيادة تركيز المثبط و بلغت اقصى قيمة للمردود 65.83% عند التركيز ppm 40 .

نلاحظ ان المركب يسلك سلوك انودي تارة و تارة اخرى سلوك كاتودي.

بالنسبة للطريقة المتغيرة (مطيافية الممانعة الكهروكيميائية):

نلاحظ أن المركب ذو فعالية تثبيط جيدة، إذ أن هناك تناسب طردي بين تركيزه وقيم Rt (مقاومة الانتقال الشحني)، وعكسي بين تركيزه والسعة. حيث بلغت قيمة Rt 5.7265 (ohm.cm²) عند التركيز ppm40، والتي تعطي احسن مردود و الذي بلغت قيمته 89.74%، ونفس الامر بالنسبة لقيم السعة فهي أيضا جيدة حيث تقل قيمها بزيادة تركيز المثبط وبلغت اقل قيمة لها 1.4431*10⁻¹ (μF.cm⁻²) عند نفس التركيز.

قائمة الرموز

Δm : مقدار ضياع الكتلة

S : مساحة سطح القطعة

V : سرعة التآكل

t : زمن الغمر

$R\%$: مردود الشبيط

Cdl : السعة

F : التردد

Rt : مقاومة الانتقال الشحني

I : كثافة التيار

Mp : كتلة الضائعة الحديد في المحلول

$[KMnO_4]$: تركيز برمنغنات البوتاسيوم

V_{eq} : حجم برمنغنات المتكافئة

V_0 : حجم المحلول الابتدائي

المراجع البيبلوغرافية

- [1] د. قحطان خلف محمد الخرزجي التآكل واسبابه و انواعه والطرق الحماية منه مديرية الدار الكتاب لطباعة و النشر،الجامعة الموصل 694، (1988)
- [2]مذكرة ماجستير، ا.علاوي عبد الفتاح 2001 (25،30،31) جامعة ورقلة .
- [3]مذكرة ماجستير.ا. بكوشة عز الدين (34،35،36،37،.....43) ، جامعة ورقلة.
- [4]مذكرة ماجستير، ا.غياية زينب2001 ، جامعة ورقلة .
- [5]مذكرة ماجستير، للطالبة خيرة عامر ، كيمياء جزيئية ،جامعة الأغواط عمار الثلجي2004 .
- [8] د. ابراهيم سالم منصور،هندسة التآكل و الطرق الفنية في التصدي له ، دار الراتب الجامعة (202-203-205) .
- [9] م. محمد أحمد خليل ،التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز، دار الكتب العلمية - (45، 43، 42، 40، 39، 32، 31، 30، 7) للنشر والتوزيع - القاهرة- 2006
- [7]- M, chergui et D, Ait Ahcen , Mémoire d'ingénieur d'état en chimie,Univ Oron 2000 (3).
- [10]-SRISUWAN Nakarin, , Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la Corrosion d'un acier au carbone ،27 Juin 2008،(5) .
- [11] – C , Rochais ,Electrochimie ,Thermodynamique cinétique Nathan, 1996 (184).
- [12] -M Saidi.These de doctorat université de Rennes 1, 1988(3،65).

الملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة الفعالية التثبيطية لمركب Imidazole على التآكل Xc70 في وسط حامضي H_2SO_4 بتركيز 0.5 M باستعمال الطريقة الكلاسيكية (طريقة المعايرة الحجمية) والطريقة الكهروكيميائية (طريقة منحنيات الاستقطاب).

النتائج المحصل عليها من خلال (المعايرة الحجمية) أثبتت أن لهذا المركب فعالية تثبيط معتبرة بلغت أعلى نسبة لها 44.24% عند تركيز 50 ppm أما الطريقة الكهروكيميائية فقد كان مردود التثبيط بإستعمال الطريقة المستقرة في حدود 65.83% عند تركيز 40 ppm، واما الطريقة الكهروكيميائية طريقة الممانعة فقد كان مردود التثبيط 89.74% عند تركيز 40 ppm .

الكلمات المفتاحية: التآكل، فعالية التثبيط، imidazole، H_2SO_4 ، المعايرة الحجمية، Xc70، منحنيات الاستقطاب والممانعة الكهروكيميائية .

Résumé :

Dans Ce travail on à étudier l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur Imidazole sur la corrosion d'acier XC70 dans un milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 0.5 M. on a utilisé deux méthodes :La méthode classique (dosage volumétriques) et la méthode électrochimique des courbes de polarisation puis par l'impédance électrochimique.

Les résultats obtenues par la méthode de dosage volumétrique sont prouvé que la meilleure l'efficacité inhibitrice de ce composé est 44.24% à la concentration d'inhibiteur 50ppm tandis que les résultats obtenues à partie de la méthode électrochimique des courbes de polarisations donne la meilleure efficacité est 65.83% à la concentration de 40 ppm.

Mais les résultats obtenus par la méthode électrochimique l'impédance électrochimique ,la meilleure efficacité inhibitrice est d'une valeur 89.74% à la concentration de 40 ppm

Mots-clés : corrosion, l'efficacité inhibitrice, Imidazole, H_2SO_4 , dosage volumétriques, acier Xc70, courbes de polarisation et impédance électrochimique.