

رقم الترتيب :

رقم التسلسل :

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

المجال: علوم المادة

الفرع: كيمياء

التخصص: كيمياء مطبقة

من إعداد : قمودة رتيبة و قمودة عفاف

الموضوع:

الدراسة التجريبية للفاعلية التثبيطية للألاح المرافقة للمركبات (1،2)

ثنائي ثيول-3-ثيون) على تآكل النحاس في وسط حمضي

نوقشت يوم 25 ماي 2015

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

لوناس علي	أستاذ محاضر (أ)	جامعة ورقلة	رئيسة (ة)
زروقي حياة	أستاذة مساعدة (أ)	جامعة ورقلة	مناقشة (ة)
دقموش مسعودة	أستاذة محاضرة (ب)	جامعة ورقلة	مؤطرا

السنة الجامعية : 2014 - 2015

إلى من أحبنا

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين .
لهدي ثمرة جهدينا إلى روح زوج أختنا الطاهرة عبد المنعم أسكنه الله فسيح جناته
إلى من ربينا وأنارنا دربينا وأعاننا بالصلوات والدعوات إلى أعلى إنسان في هذا الوجود أمهنا
الحبيبات .

إلى من عملنا بكده في سبيلنا وعلمنا معنى الكفاح وأوصلنا إلى ما نحن عليه أبونا الكريمين
أدمهما الله لنا .

إلى أجدادنا الأحياء والأموات منهم مرحهما الله
إلى أخواتنا وأخواتنا من صغيرهم إلى كبيرهم
إلى رفيتي دربينا وسندي حياتنا
إلى عائلة قموذة

إلى عائلة باباي وعائلة شافو، وعائلة كانون
إلى الدكتور دقموش مسعود النسي أشرفت على هذا العمل وعلى الجهود والنصائح
المبدولة من طرفها جزاها الله كل خير .

إلى صديقاتنا: حنان، سعاد، إزدهار، هاجر، إيمان، أمال، وأمال، نور الهدى، زينب،
زينب، وأحلام، سليمة، كريمة، إنسام، حليلة، فيروز، فعيمة
إلى من علمونا حروف من ذهب وكلمات من ذروا وعبارات من أسس وأجلى العبارات
في العلم إلى من صاغوا لنا علمهم حروف ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم
والنجاح إلى أسنادتنا الكرام .

إلى كل طلبة السنة الثانية ماستر فرع كيمياء مطبقة دفعة 2015

إلى كل من سقط سهوا من قلمنا

مرثية وعفاف

شكر وعرفان

﴿قُلْ إِنَّمَا أَعِزَّنِي اللَّهُ وَعَمَلِي وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ﴾
صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك .. ولا
تطيب الآخرة إلا بعفوك .. ولا تطيب الجنة إلا برويتك
إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين ..
سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووفقتنا إنجاز هذا
العمل

نتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدن من قريب أو من بعيد على إنجاز هذا العمل
وفى تذليل ما واجهناه من صعوبات .. ونخص بالذكر الدكتورة المشرفة د. غموش مسعودة على
المجموعات والصبر و ما قدمته لنا من توجيهات وإرشادات من أجل السمر على إنجاز هذا العمل
المتواضع كما لانسى شكرنا وامتناننا للأستاذ الدكتور سعيدي مختار على ما قدمه لنا من
توجيهات

ونتوجه ثاني شكرنا للأستاذ لوئاس علي علي قبوله الدعوة ترأس لجنة المناقشة وإلى الأستاذة
(روقي) حياة علي قبولها المناقشة .

كما لانسى شكرنا للأستاذة الذين يسعون من أجل بناء صرح العلم والمعرفة
(الأستاذ الدكتور الحاج أحمد محفوظ، الدكتورة ربيع أم الخير، الدكتور بشكي لزهري،
الأستاذة سراوي مبروك، زبيدي عمار، شهبوعات الياقوت، علاوي مسعودة، بن زاهي خديجة)
ونتوجه بجزيل الشكر إلى العاملين بمخبر الكيمياء التحليلية (خراوي، كزوي، أسماء، أنيسة، حنان)
ونتوجه بخالص الشكر إلى عمال المكتبة (عمي بوهعالة وعمي التواتي)

وإلى عمال مطبعة الأندلس (محمد و البشير)

وإلى كل طلبة دفعة ماستر 2015

الفهرس

	الإهداء
	شكر و عرفان
I	المحتويات
III	قائمة الجداول
III	قائمة الأشكال
III	قائمة المنحنيات
IV	قائمة الصور
V	قائمة الاختصارات والرموز
01	مقدمة عامة

الفصل الأول : عموميات حول النحاس

03	I-عموميات حول النحاس
03	I-1 النبذة التاريخية
03	I-2: ماهية النحاس وخصائصه
03	I-3: إستعمالات النحاس

الفصل الثاني: دراسة نظرية حول تآكل معدن النحاس

05	II-1- مفهوم التآكل
05	II-2- تآكل النحاس
06	II-3- أسباب التآكل
06	-التآكل بسبب كبريتيد الهيدروجين
06	-بسبب المساحة السطحية غير المتجانسة ودرجة الحرارة
06	II-4- أنواع تآكل النحاس
06	التآكل الرطب (التآكل المائي)
07	التآكل الجاف
07	II-5- الدراسة الحركية والترموديناميكية لمعدن النحاس
07	II-5-1- الدراسة الترموديناميكية
09	II-5-2- الدراسة الحركية
10	II-5-3- أنواع الطرق المستعملة في دراسة سرعة التآكل
10	1- الطريقة الكلاسيكية
11	2- الطرق الالكتروكيميائية

الفصل الثالث : أساسيات طرق الحماية من التآكل

16	III- تمهيد
16	III-1 طرق الحماية من التآكل
16	III-2- طرق حماية النحاس
16	1 - المعاملة الأولية
17	3- باستعمال المثبطات
17	III-2-1- المثبطات الخاصة بالنحاس
17	III-2-2- المركبات المستعملة في الدراسة التثبيطية

الفصل الرابع: الدراسة التثبيطية للأملاح المرافقة ثنائي (2،1 ثنائي نيول-3-ثيون)

20	IV-1 مقدمة
22	IV-2- الدراسة التجريبية لطرق المستعملة
22	IV-1.2. الطريقة الكلاسيكية (طريقة ضياع الكتلة
30	IV-2.2. ايزوتارم الإمتزاز
33	IV-2-3- الطريقة الإلكترونية كيميائية
36	IV-2-3-1- منحنيات الإستقطاب تافال:
41	IV-2.3.2 مطيافية الممانعة الإلكترونية كيميائية
46	المراجع

قائمة الجداول

ص	العنوان	الرقم
24	جدول تحديد مدة زمن الإتران	01
26	يوضح قيم سرعة التآكل والفاعلية التثبيطية بطريقة فقدان الوزن	02
31	يوضح معامل الارتباط R^2 لامتراز المثبطات A3A2A1	03
32	يوضح معامل الارتباط k_L و K_{ads} و R^2 لامتراز المثبطات A3A2A1	04
38	المقادير الالكتروكيميائية وفعالية التثبيط لمختلف تراكيز المركبات المستنتجة من منحنى الاستقطاب	05
43	المقادير الالكتروكيميائية وفعالية التثبيط لمختلف تراكيز المركبات المستنتجة من منحنى الممانعة	06

قائمة الأشكال

ص	العنوان	الرقم
7	يوضح أكسدة النحاس في الهواء	01
12	منحنى الإستقطاب $i=f(E)$	02
14	منحنى تفال	03
15	منحنى نيكويست	04

قائمة المنحنيات

ص	العنوان	الرقم
8	منحنى بوربي لـ $E=f(pH)$ في النظام نحاس-ماء	01
25	منحنى قيمة سرعة التآكل بدلالة الزمن $E=f(t)$	02
27	منحنى تغيرات المردود بدلالة التركيز لـ A1	03
27	منحنى تغيرات المردود بدلالة التركيز لـ A2	04
28	منحنى تغيرات المردود بدلالة التركيز لـ A3	05
28	منحنى تغيرات السرعة فقدان الوزن وتفال بدلالة التركيز لـ A1	06
29	منحنى تغيرات السرعة فقدان الوزن وتفال بدلالة التركيز لـ A2	07
29	منحنى تغيرات السرعة فقدان الوزن (a) وتفال (b) بدلالة التركيز لـ A2	08
30	منحنى ايزوتارم لتغير للنحاس في وسط حمضي HCl بمردود تفال	09
37	منحنى الاستقطاب في غياب المثبط	10
37	منحنى تافال في غياب المثبط	11
39	منحنى تافال للمثبط A1	12
39	منحنى تافال للمثبط A2	13
40	منحنى تافال للمثبط B1	14
42	منحنى الممانعة نيكويست A1	15
43	منحنى الممانعة نيكويست A2	16
43	منحنى الممانعة نيكويست B2	17

قائمة الصور

ص	العنوان	الرقم
11	تمثل التركيب التجريبي للتجربة الضياع في الكتلة	01
12	التركيب التجريبي لجهاز رسم منحني الإستقطاب	02
21	قطعة النحاس قبل عملية الصقل	03
22	قدم قنوية بدقة 0.01 mm	04
22	ميزان بدقة 0.0001	05
22	التركيب التجريبي لطريقة الضياع في الكتلة	06
33	توضح جهاز Potention-Galvanostat من نوع PG301	07
34	توضح الخلية الإلكتروليتية	08
34	الكترود المساعد	09
35	الكترود المرجع	10
35	الكترود العمل	11
37	المقادير الإلكتروليتية لتأثير HCl	12
40	يوضح تشكيل الطبقة على معدن النحاس	13

قائمة الرموز والإختصارات

سرعة تآكل العينة	V
انتالبية الحرة	ΔG_{ads}
شدة التيار	I
كثافة التيار الجزئي الأنودي	i_a
كثافة التيار الجزئي الكاثودي	i_c
كثافة التيار المتبدل في حالة الاتزن	i_0
كثافة التيار في غياب المثبط	I_{corr}
	F
ثابت الغازات المثالية	R
درجة الحرارة المطلقة	T
ثوابت Tafel الأنودية	$a_a \cdot b_a$
ثوابت Tafel الكاثودية	$a_c \cdot b_c$
كمون التآكل	E_{corr}
وشيةة	L
الممانعة	Z
الجزء التخيلي للممانعة	Z_{im}
الجزء الحقيقي للممانعة	Z_{Re}
مقاومة المحلول	$R\Omega$
التواتر الأعظمي	f_{max}
سعة الطبقة المضاعفة في غياب المثبط	C_{dl}
سعة الطبقة المضاعفة في وجود المثبط	C'_{dl}
شدة كثافة تيار تآكل في وجود المثبط	$i_{(inh)}$
الكتروود الكالومال المشبع	ECS
ثابت الأمتزاز	K_{ads}
مساحة العينة المدروسة	S
الفرق في الوزن المفقود	Δm
زمن الغمس	T
مردود التثبيط	$R\%$
معامل الارتباط	R^2

هفتاد و نه

مقدمة عامة:

إن من أكثر المشاكل التي تواجهنا في عصرنا هذا ألا وهو مشكل التآكل، الذي أصبح مشكلة العصر فهو يسبب خسائر سنوية تقدر بملايين بل ببلايين الدولارات فالتآكل يحول المنشآت الجديدة إلى هياكل محطمة والماكينات إلى أشياء عتيقة وبالية والمحركات إلى أكوام غير صالحة للاستعمال .

إن السبب الأساسي لتآكل المعادن واختلاف معدلاتها بين معدن وآخر، يعود إلى منشأ هذه المعادن ، ويرتكز هذا على عدم ثبات أو استقرار المعادن في حالاتها النقية . [1]

لعل من أهم المعادن " معدن النحاس" الذي يشغل أحد المراتب الأولى بين المعادن غير حديدية للمقاومته ضد التآكل فيتم استخدامه في الصناعة ، ويمتاز بتوصيله الكهربائي والحراري الجيدين ، وبصمود عال ضد الصدأ [2]، فلهذا يستعمل النحاس في أهم القطاعات الصناعية ، وفي القطاع الصحي وفي الاستعمالات اليومية المتعددة . [3]

مع التقدم السريع في التقنيات الصناعية الهندسية يظهر بشكل مستمر مشاكل جديدة بخصوص تآكل النحاس استوجب هذا إيجاد أساليب حماية أكثر فعالية ومن أهمها وأكثرها استعمالاً المثبطات وهي مادة تضاف بنسب قليلة نسبياً إلى الوسط المساعد على التآكل لغرض حفظ أو إزالة التأثير التآكلي لهذا الوسط [1]، ولعل المثبطات العضوية تعتبر أهمها من بينها الأزوتية والكبريتية التي أستعملت في أوساط حمضية [4] .

ومن ضمن المثبطات الكبريتية الأملاح المرافقة للمركبات 1، 2- ثنائي ثيول -3- ثيون ، أستخدمت كمضادات للأكسدة ، مثبطات للبلمرة في تفاعلات الشقوق الحرة ، وفي الجانب الطبي [5]، حققت هذه المركبات نجاحاً كبيراً في تثبيط التآكل على الأسطح المعدنية خاصة الفولاذية .

وفي هذا السياق يتبادر لدينا سؤال عن مدى فاعلية هذه المركبات في تثبيط تآكل معدن النحاس؟.

للإجابة عن هذا السؤال نتطرق إلى دراسة حول هذه المثبطات في تثبيط التآكل على معدن النحاس في وسط حمضي ، في هذا الصدد قمنا بتقسيم هذه الدراسة إلى أربعة فصول :

الفصل الأول : قمنا بدراسة نظرية حول معدن النحاس .

الفصل الثاني : دراسة نظرية حول التآكل والدراسة الحركية والترمودينامكية لمعدن النحاس

- دراسة نظرية على أنواع الطرق المستعملة في دراسة سرعة التآكل .

الفصل الثالث : طرق الحماية، و لمحة عن المركبات المستعملة في الدراسة التثبيطية

الفصل الرابع : الدراسة التثبيطية لتآكل معدن النحاس في وسط حامضي للأملاح المرافقة للمركبات

ثنائي ثيولثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 .

الفصل الأول

المقدمة

I-عموميات على معدن النحاسI-1-النبة التاريخية:

لعب معدن النحاس دورا مهما في تطور عدة حضارات خلت، وهو ما يدل على قدم إكتشافه واستعماله من طرف الإنسان، فالنحاس يتواجد في مواقع عدة من الكرة الأرضية أهمها على الإطلاق جزيرة Chyprer الذي أعطى النحاس إسمها Aes Cyprium وذلك لما يعتقد الكثير أن أول مكان عرف فيه النحاس في حالته النقية الخالية من الشوائب هو هذه الجزيرة بحوالي 5000 سنة قبل الميلاد، دون التوصل ذاك الوقت إلى خلائط النحاس المستعملة في الوقت الحاضر. وتعتبر كل من الشيلي، الولايات المتحدة الأمريكية، كندا، روسيا من أهم الدول المنتجة للنحاس. [3]

I-2-ماهية النحاس وخصائصه

يشغل النحاس أحد الأماكن الأولى بين المعادن غير الحديدية من حيث استخدامه في الصناعة، ويفسر ذلك بموصلية عالية للحرارة والكهرباء، ولدونته. ويعالج النحاس جيدا بالضغط في الحالتين الباردة والساخنة، وهو يتميز بصمود عالي ضد الصدا.

وتحتوي خامات النحاس على كميات ضئيلة منه تتراوح بين (0,5-5)% لذا يجرى إغناء الخامات. فأولا يحصل على خام مركز، يتم تعريضه بعدئذ للإحماء بهدف إنقاص نسبة الكبريت فيه، وبعد ذلك يتم صهره في الأفران العاكسة. ويعاد صهر الخليط الكبريتيدي المصهور، في المحولات. فيحصل على النحاس المنفط الحاوي على (98,4 - 99,4)% من النحاس. وبعد تنقية النحاس المنفط يجرى تنظيفه من الشوائب الضارة، لذا فيزداد محتوى النحاس عندئذ حتى (99,5-99,95)%. ومن ثم يتم تعريض النحاس المنظف، للتحليل الكهربائي، حيث يتم الحصول على النحاس النظيف المخصص للتقنيات الكهربائية.

ويكون النحاس النظيف وردي اللون مائلا للاحمرار، يتمتع بنسق بلوري ممرز الوجه ذي بعد (مسافة بين- ذرية) قدرها (3,608) كيلواكس وتعادل كثافته (8,93) غرام/سم³، ودرجة حرارة انصهاره (1083)م°.

ويقاوم النحاس التآكل بواسطة حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك وهيدروكسيد الصوديوم، ويتآكل في حامض النتريك والامونيوم والسيانيد. [2][7][8]

I-3-إستعمالات النحاس:

لعدة قرون إرتبط تاريخ التقدم البشري بالنحاس فضلا عن استخدامه بشكله الواسع في التنمية المستدامة. للنحاس استعمالات جمة نذكر منها:

✓ يستخدم هذا المعدن لصناعة الأواني المنزلية وخاصة أواني الزينة وذلك لما يتمتع به النحاس من جاذبية في اللون.

- ✓ الصناعات العمرانية والمتمثلة في توصيل انابيب الغاز ونقل الكهرباء ومياه الشرب في المنازل
- ✓ تطبيقه المثالي في انتاج السبائك مثل (البرونز، والنحاس الاصفر) .
- ✓ يستخدم كذلك النحاس وبصفة رسمية في توصيل الغازات الطبية في المستشفيات كغاز الأوكسجين الطبي والهواء الطبي. [3]

الفصل الثاني

تأكل النخاس

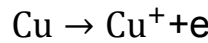
II-1- مفهوم التآكل:

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

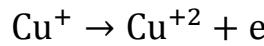
II-2- تآكل النحاس:

يعتبر النحاس من المعادن النبيلة ، حيث أن فرق جهده في المحاليل الحاوية على أيونات النحاسوز (Cu^+) تبلغ (+0.52) فولت وفي المحاليل الحاوية على ايونات النحاسيك (Cu^{+2}) تبلغ (+0.34) فولت فروق الجهد هذه لا تعتبر عالية من جهة تشكيل أقطاب موجبة عالية القطبية ، لذلك فإن النحاس يتصرف كمعدن غير نبيل في بعض المحاليل .

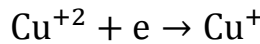
يتآكل النحاس في الحوامض غير الأوكسيدية فقط لدى تواجد مواد مؤكسدة مثل الأوكسجين، ويحدث التآكل



إن النحاس يذوب في المحلول.



أي أن النحاس المذاب يتأكسد (Cu^+) بواسطة أوكسجين الهواء إلى (Cu^{+2})



يعتبر النحاس في المحيط الجوي الإعتيادي من بين المعادن المقاومة ضد التآكل ,السبب في ذلك يعود إلى تكوين قشرة قلووية, والتي تظهر على هيئة غشاء أوكسيدي أخضر اللون على سطح النحاس, ويختلف تركيب هذه القشرة باختلاف الظروف التي تكونت فيها, فهي تتكون كبريتات النحاس القلوي $[CuSO_4, 3Cu(OH)_2]$ في الأجواء المشبعة بغازات المصانع, بينما تحت تأثير أجواء البحر فإنها تتكون من كلوريد النحاس القلوي $[CuCl_2, 3Cu(OH)_2]$ [1].

II-3- أسباب تآكل النحاس:

السبب الأساسي لتآكل المعادن واختلاف معدلات التآكل بين معدن وآخر, يعود إلى منشأ هذه المعادن وأصولها,معظم المعادن, وخاصة المعادن غير الثمينة مثل الحديد والزنك, لا تتواجد في الطبيعة كمعدن نقي ولكن على شكل مركبات كيميائية مثل الاكاسيد والكربونات والكبريتات والتي تسمى عادة بالخامات.

سوف يكون مجبراً على التواجد في حالة تختلف عن الحالة التي كان عليها في الطبيعة, لذا فإنه ينزح إلى ترك هذه الحالة الجديدة والمفروضة عليه والعودة إلى الأصل أي إلى الخام, هذه العملية تسمى بالتآكل (Corrosion). [1]

وهناك أسباب أخرى تدعم هذا التآكل منها:

➤ **التآكل بسبب كبريتيد الهيدروجين:** يكون النحاس في المحيط الجوي الإعتيادي حساساً جداً ضد كبريتيد الهيدروجين H_2S بتأثير نسب ضئيلة من هذا الغاز في الهواء وبمقادير لا تتجاوز (1ملم³ لكل 1م³) من الهواء فإن لون النحاس الناصع يتغير إلى لون غامق عديم اللمعان.

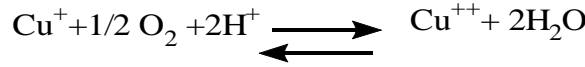
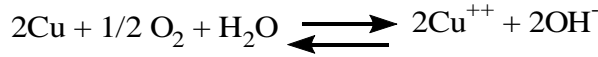
➤ **بسبب المساحة السطحية غير المتجانسة ودرجة الحرارة:** في أنابيب النحاس المستخدمة في أجهزة التدفئة، تلاحظ غالباً ثقباً صغيرة تعود لتآكل بالنقر يعزى سبب هذا التآكل إلى طبقات متأكسدة تنفجر أو تتشقق نتيجة ارتفاع درجة الحرارة إن معدن النحاس الذي يتعرض إلى المحيط الخارجي نتيجة هذا التشقق يكون أقل نبلاً من الطبقات المتأكسدة بحيث أن النقر يحدث في الخلايا الموضعية المتكونة، وذلك بسبب نسبة المساحة السطحية (Area Ratio) غير المتجانسة كما سبق وأسلفنا [1].

II-4- أنواع تآكل النحاس:

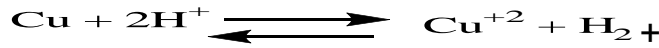
تبعاً لأوساط الأكلة المتواجدة في الطبيعة والمتمثلة عموماً في الماء، التربة، والهواء يأخذ التآكل في معدن النحاس نوعين هما:

➤ **التآكل الرطب (التآكل المائي):** التآكل الرطب يحدث بسبب تواجد المعدن في الأوساط المائية الأكلة في درجة حرارة عادية وعوامل التآكل هنا تكمن في:

جزيئات الأوكسجين المنحلة في الوسط إذا كان الوسط قاعدياً



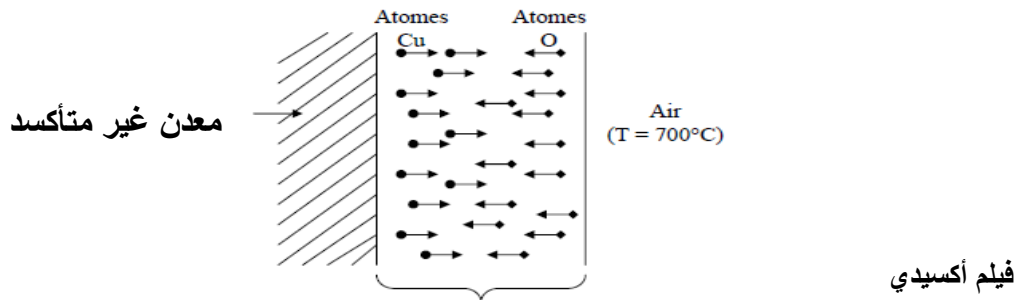
البروتونات (les protons) وهذا إذا كان الوسط معتدل أو خفيف الحموضة ، وكمثال على ذلك



التآكل الجاف : في تواجد وسط يحتوي على الأوكسجين وفي درجة حرارة مرتفعة تتضح

ظاهرة التآكل الجاف، بحيث يسترجع المعدن إستقراره برجوعه إلى حالة الأكسدة أي على شكل

أكسيد وهذا بعد ما كان في حالة غير مستقرة [3].



الشكل 1 : يوضح أكسدة النحاس في الهواء

نلاحظ تواضع جزيئات الأوكسجين على سطح معدن النحاس ، حيث يحدث عملية امتصاص لذرات الأوكسجين وتغلغلها داخل المعدن وبذلك تتشكل طبقة الأكسيد الناتجة عن تفاعل الحادث بين الشوارد السالبة للأوكسجين والشوارد الموجبة للمعدن .

II-5-الدراسة الحركية والترموديناميكية لمعدن النحاس:

II-5-1-الدراسة الترموديناميكية

تآكل المعادن في الأوساط المائية هي ظاهرة إلكترو كيميائية بطبعها (أي M يعطي M^{+n}) ، حتى يتم هذا التفاعل من الناحية الترموديناميكية، يجب أن يكون ΔG أقل من الصفر للنظام وفق العلاقة (I)

$$\Delta G = -nEF \quad (I)$$

حيث n عدد الالكترونات المتبادلة و F هو ثابت فارداي، أما E هو التغير بين جهد الاتزان للمركبين M^{+n} و M.

منحنى بوربي

كثير من تفاعلات الأكسدة والإرجاع، خاصة تلك التي يتكون فيها أكسيد معدني - المحلول.

يعتمد كمونها على قيمة PH

مجموع المنحنيات لعنصر ما والتي تمثل تغيرات الكمون بدلالة pH المحلول، وترسم على نفس

المعلم تدعى "منحنيات بوربي".

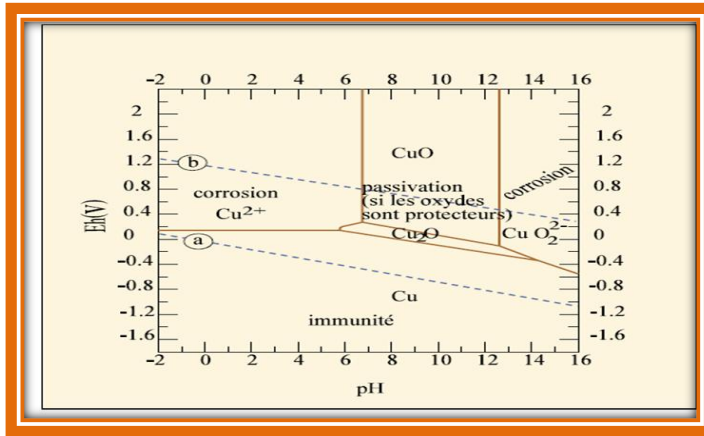
لرسم منحنيات بوربي لمعدن ما، نقوم بدراسة كل التوازنات التي يمكن أن توجد بين الأصناف

الكيميائية المختلفة لهذا المعدن، وفي درجات أكسدة مختلفة، وبحيث يمثل كل توازن بمعادلة ثم ترسم

على المعلم E(pH)

حيث المستقيمات الناتجة تقسم المعلم السابق إلى مناطق مختلفة يمثل كل منها مجال غالبية صنف معين

منحل أو مجال استقرار صنف آخر [10].

**منحنى-1- بوربي لـ E=f(pH) في نظام نحاس-ماء**

شرح المنحنى: منحنى بوربي يحدد إنطلاقاً من معطيات ترموديناميكية سلوك المعدن في نظام بسيط مثل

الماء عند درجة حرارة 25°م ويمكن الحصول من منحنى E(pH) في حالة النحاس. حيث أن هذا

المنحنى يظهر ثلاث مجالات:

1-مجال التآكل: في محلول حمضي،المخططات تظهر تفكك النحاس إلى شكل أيوني نحاسي Cu^+ غير

مستقر الذي يتحول بعدها إلى Cu^{+2} بينما في محلول موقفي،يأخذ شكل أيوني بكبريت $HCuO_2^-$ أو

كبريت $HCuO_2^-$.

(2) - مجال الخمولية: تآكل النحاس يسمح بتشكيل طبقة أوكسيدية أو هيدروكسيدية التي تحمي المعدن بخفض ملحوظ في معدل التآكل.

(3)-مجال الحماية: هو المجال الذي يكون فيه المعدن مستقر. [11]

II-2-5-الدراسة الحركية:

الهدف من الدراسة الحركية الإلكتروكيميائية هو دراسة سرعة التآكل V_{corr} ، إذ هي كثافة التيار i بدلالة المعاملات المتبقية، ومن أهم هذه العوامل كمون الالكترود و الذي يساوي كمون الاتزان الترموديناميكي أي ΔG على سطح المعدن تكون معدومة [9].

⚡ شرط التآكل

حتى يحدث التآكل لأي معدن يجب وجود عامل مؤكسد، وأن يكون جهد التوازن لتفاعل الكاتودي E_c (E_M) أكبر من جهد التفاعل الأنودي E_a (M^{+n}).

الوسط الآكالي: المواد الأكالية الموجودة في الأجواء المعمول بها مثل الحموض والأسس والأملاح والمركبات الكبريتية والكلورية والفلورية .

سطح المعدن: وهو السطح المعدن الذي تتم عليه الدراسة .

⚡ كمون الاتزان – علاقة Nernst

يعرف كمون الاتزان الترموديناميكي بالكمون الناتج عن غمس معدن A في محلول يحوى أيونات هذا المعدن M^{+n} و يعطى هذا الكمون حسب علاقة Nernst كما يلي [9]:

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln(a_{ox}/a_{red})$$

E° : الكمون النظامي .

R: ثابت الغازات المثالية.

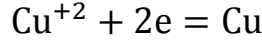
T: درجة الحرارة المطلقة.

F: ثابت فارادي (96500) كولون/مول.

n: عدد الالكترونات المتبادلة .

a_{red}, a_{ox} : فاعلية المؤكسد و المرجع على التوالي.

مثال: من أجل تفاعل إلكتروود النحاس وفق للمعادلة



معادلة نورنست كالآتي:

$$E_{rev} = 0.340 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{+2}}$$

$$E_{rev} = 0.340 + \frac{0.059}{2} \log a_{Cu^{+2}} \quad T=25C^0 \text{ من اجل}$$

من أهم العوامل التي تؤثر على الكمون الترموديناميكي pH الوسط، ومنحنى POURBAIX الذي يمثل منحنى النتائج .

II -3-5- أنواع الطرق المستعملة في دراسة سرعة التآكل

يعرف معدل التآكل بأنه معدل التناقص في وزن وحدة المساحات عبروحدة الزمن أو بعبارة أخرى هو معدل إنتقال الكتلة من الجسم الفلزي عبروحدة الزمن .

1- الطريقة الكلاسيكية :

طريقة الضياع في الكتلة

تعد طريقة النقص في الوزن اختياراً لقياس أولتحدد معدل التآكل ، كما أنها أكثر شيوعاً . وتتلخص هذه الطريقة في الخطوات التالية :

1- غمر عينة بعد عملية الوزن وقياس الأبعاد (الطول والعرض والأرتفاع من الفلز المراد قياس

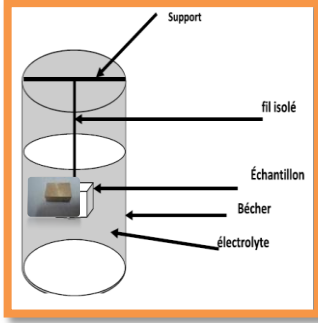
معدل تآكله في الوسط الآكال لفترة معلومة من الزمن.

2- ثم وزنها بعد مضي هذه الفترة وذلك بعد رفعها من الوسط الآكال وغسلها جيداً بالماء العادي

والماء المقطر والكحول والأيثر بقصد تجفيفها ، ولاينصح بتجفيفها بالتسخين حتى لايتعرض

الفلز للتأكسد . ويكون الفرق في وزن الفلز قبل وبعد غمره في الوسط الآكال ممثلاً للكمية

الذائبة نتيجة لعملية التآكل



غمس العينة في المحلول



جهاز الصقل



عينة النحاس

الصورة-1- : يمثل التركيب التجريبي للتجربة الضياع في الكتلة

تحديد سرعة التآكل بطريقة الضياع في الكتلة

✚ تحسب السرعة بالعلاقة التالية :

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / S \cdot t$$

Δm : تغير في الكتلة قبل وبعد الغمس وتأخذ بالغمم (g).

S: المساحة الكلية للعينة ووحدتها (cm²) سم².

t: زمن الغمس ويمكن أن يكون بالثانية (s) أو الدقيقة (min) أو الساعة (h) أو السنة (an).

2- الطرق الالكتروكيميائية :

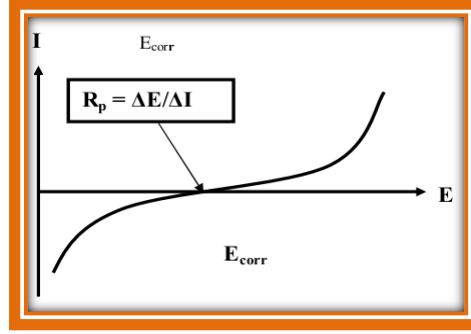
✚ الطرق الالكتروكيميائية المستقرة : وهذه بدورها تشمل نوعين من الطرق

✚ منحنى $E = f(i)$:

نجرى عملية تغيير لقيمة التيار جهاز Galvanostat-potentiostat ثم يقاس في كل مرة الكمون الموافق للمسرى .

✚ منحنى الاستقطاب $i = f(E)$:

باستعمال جهاز potentiostat نغير في قيمة الكمون (المفروض بين إلكترود العمل والالكترود المرجعي) ونقيس في كل مرة كثافة التيار المار في الدارة [12].

الشكل-2:- منحنى الإستقطاب $i=f(E)$

الصورة-2-: التركيب التجريبي

إستغلال هذا المنحنى يسمح بحساب المقاومة الإستقطابية R_p والتي تتطابق مع ميل الخط $i=f(E)$ ، حيث يكون المعدن أقل عرضة للتآكل لما تكون قيم R_p مرتفعة.

ويكون تحديد I_{corr} إنطلاقاً من R_p ضروري لمعرفة ميل b_c, b_a والتي يتم الحصول عليها إنطلاقاً من تفاعل مباشرة .

يمكن تحديد I_{corr} إنطلاقاً من علاقة Stern et Geary

$$I_{corr} = \frac{1}{2,3 R_p} \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c}$$

b_c, b_a هي ميل على التوالي أنودية والكاثودية لتفاعل .

الفعالية التثبيطية لتآكل % η مشتقة من المتغير R_p

$$\eta\% = \frac{\frac{1}{R_p(\text{blanc})} - \frac{1}{R_p(\text{inhibé})}}{\frac{1}{R_p(\text{blanc})}}$$

منحنى تآكل:

$$I_a + I_c = I$$

I_a : التيار الأنودي ($I_a > 0$)

I_c : التيار الكاثودي. ($I_c < 0$)

I: التيار الكلي.

➤ معادلة بوتلر فولمر: نحاول إيجاد علاقة بين كثافة التيار الذي يجتاز المسرى والاستقطاب الحادث لهذا المسرى وهذا في الحالة التي يكون فيها انتقال الشحنات هو الطور المحدد للسرعة الكلية للتفاعل.

$$I = I_{corr} \cdot 10^{\frac{\eta}{b_a}} - I_{corr} \cdot 10^{\frac{\eta}{b_c}}$$

η : فوق الجهد

b_a : ميل تافال الأنودي

b_c : ميل تافال الكاثودي.

I: التيار الكلي

I_{corr} : تيار التآكل

من أجل فرق الكمون بعيد عن E_{corr} ، تيار التآكل يتزامن إما مع التيار الأنودي من أجل

$E \gg E_{corr}$ أو مع التيار الكاثودي $E \gg E_{corr}$ و

$$\begin{cases} E \gg E_{corr} : E = \eta + E_{corr} = E_{corr} - b_a \log I_{corr} + b_a \log |I| \\ E \gg E_{corr} : E = \eta + E_{corr} = E_{corr} - b_c \log I_{corr} + b_c \log |I| \end{cases}$$

$$\eta = a + b \log |I|$$

يتم الحصول من قانون تافال على:

$$b_a = \frac{2,3RT}{\alpha_a n_a F} > 0$$

➤ من أجل الجزء الأنودي:

$$b_c = \frac{2,3RT}{\alpha_c n_c F} < 0$$

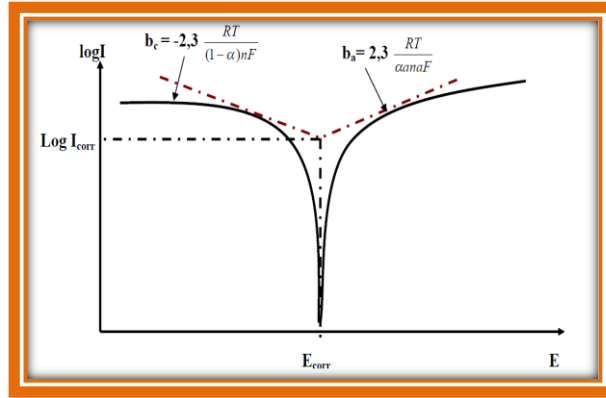
➤ من أجل الجزء الكاثودي:

α_c و α_a : هي معاملات الانتقال على الشحني الأنودية والكاثودية التوالي.

n_c و n_a : هي عدد إلكترونات التبادل في التفاعلات الجزيئية الأنودية والكاثودية على التوالي.

هذا عند E_{corr} أو $E_{corr} < E < E_{corr}$ [13]

المنحنى الخطي مثل ما هو موضح في الشكل:



الشكل-3- : منحنى تافال

الطرق الالكتروكيمائية المتغيرة :

- مطيافية الممانعة الالكتروكيمائية :

مطيافية الممانعة الالكتروكيمائية هي واحدة من الطرق الالكتروكيمائية المتغيرة وهي الأكثر استعمالاً لدراسة التآكل ، وآليات التفاعل وتشكل الطبقات على المسارى وقياس سرعة التفاعل المنتظم .

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

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

ΔE : سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لاتتجاوز 10mv

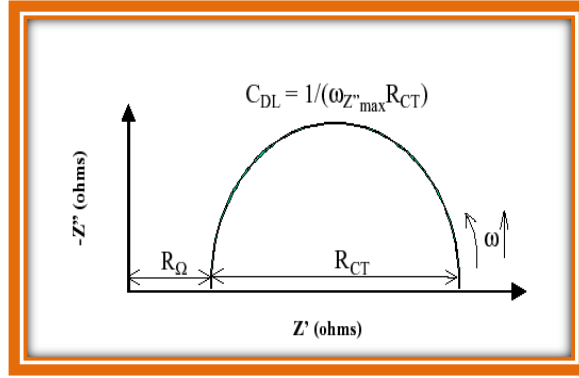
بتغيير قيم التواتر f بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة للممانعة Z التي تكتب على شكل

عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im}

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

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب وتدعو المنحنى الناتج بمنحنى نيكوست

..[12]



الشكل-4- : منحنى نيكويست لدارة بسيطة مكافئة لخلية إلكتروكيميائية

الفصل الثالث

الحماية من التنازل

III- تمهيد

نظرا لإختلاف طبيعة أنواع التآكل الممكنة الحدوث وأيضا لإختلاف الظروف التي تساعد على حدوث الأنواع المختلفة فلا غرابة في توفر أنواع متعددة من أساليب الحماية من التآكل، وتلعب الجدوى الاقتصادية دوراً كبيراً في اختبار أسلوب معين دون غيره [1].

1-III- طرق الحماية من التآكل :-

✚ الحماية بالتغطية

✚ الحماية الانودية (المصعدية)

✚ الحماية الكاثودية (المهبطية)

✚ الإختيار الجيد لمواد البناء والتشييد

✚ التصميم الهندسي الجيد

✚ المثبطات [15]

2-III- طرق حماية النحاس:

عملية التنظيف وإزالة الشحوم تجرى بواسطة المحاليل القاعدية ذات التركيز المتوسط، ولغرض إزالة القشرة الأوكسيدية والشوائب الأخرى على السطح يستعمل حامض الكبريتيك المخفف (10%) ولإزالة الطبقات السميكة من القشرة الأوكسيدية تضاف كمية قليلة من حامض النتريك إلى المحلول أعلاه، وأفضل المحاليل لهذا الغرض هو (10%) حامض الكبريتيك المركز، (2,5%) حامض النتريك المركز والباقي ماء.

ولغرض الحماية من التآكل وإكساب النحاس مظهرا خارجيا حسنا تتبع الطرق التالية:

1 - المعاملة الأولية: حيث يعامل سطح النحاس بحامض النتريك المركز والحاوي على حوالي (1%) من حامض الهيدروليك المركز، هذه المعاملة تكسب النحاس سطحا عالي النقاوة.

2- المعاملة الصقل أو التلميع: حيث يكتسب السطح مظهرا خارجيا حسنا وذلك بمعاملته بمحلول حامض الكبريتيك والنتريك المركزيين مع إضافة كمية قليلة من حامض الهيدروكلوريك أو كلوريد الصوديوم (ملح الطعام).

كما أنه بالإمكان إستعمال التحليل الكهربائي بسهولة لتغطية النحاس بمعادن أخرى، هنالك أساليب لحماية المعادن الأخرى الزنك، الفضة، النيكل، والتيتانيوم، إن هذه الأساليب لا تختلف عن السالفة الذكر للمعادن مثل النحاس والألمنيوم والمغنيسيوم. [1]

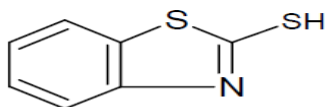
3- باستعمال المثبطات :تاريخيا:

من الصعب تحديد المرجع الأساسي لاستعمال المثبطات في القديم، لكن المعروف أنه في قرون سابقة لوحظ أنّ ترسب "الكلس" في قنوات صرف المياه تحول إلى نوع من الحماية غير المقصودة. في 1945 ظهر أقلّ من 30 منشور يدرس التثبيط. وامتدّت الكتابة على التثبيط في الفترة ما بين 1945 و1954 في جميع الميادين الصناعيّة، خاصة في المجال البترولي، من تكرير بترول ودورات مياه التبريد والمياه الساخنة ومحركات الديازال. وامتدّ تطور الدراسة إلى أبعد الحدود من استغلال العوامل المؤثرة في التثبيط إلى سنة 1970 ، وفي وقتنا الحالي لا يمكن أن يحسب العدد من كثرة تنوعها واتساعها.

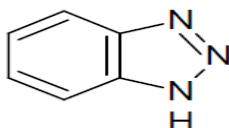
تعريفها: هو مركب يقلل من حدوث عملية التآكل عند الإضافة بتركيز صغيرة لإبطاء أو توقيف سرعة التآكل دون التأثير على تركيز العنصر الأكل في الوسط [5]

III-2-1- المثبطات الخاصة بالنحاس

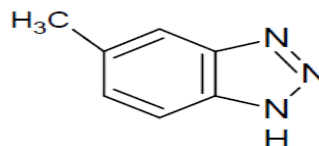
أن المثبطات العضوية هي من أهم المثبطات في التآكل حيث أعطيت لها أهمية كبيرة في الآونة الأخيرة فاستخدمت في الحماية الفعالة ضد التآكل على معدن النحاس وسبائكه وغالبا ما تستخدم جرعات منخفضة جدا (1 إلى 10 ppm) خاصة الأزوتية والكبريتية ومن بين هذا المثبطات [4] [11] :



2-mercaptobenzothiazole,



benzotriazole,



tolyltriazole.

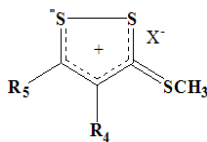
III-2-2- المركبات المستعملة في الدراسة التثبيطيةتمهيد

ثنائي ثيول ثيون هي مركبات عضوية كبريتية بها ثلاثة ذرات كبريت ،احتواها على حلقة خماسية متغايرة تسمح باستبدالها في الوضعتين 4 و5 فقط مما يجعلها محدودة العدد في تواجدها في النباتات ماعدا نبات القرنيط .

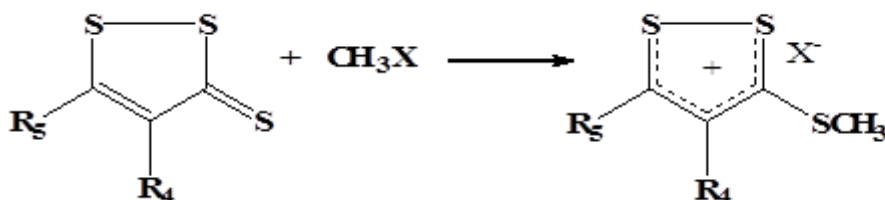
أول من إستطاع اصطناع هذا النوع من المركبات هو العالم الكيميائي الإيطالي G.A.Barbagli سنة 1884 لكنه لم يتعرف على المركب الناتج إلا عن طريق درجة الانصهار.وفي الفترة ما بين 1950-

1940ظهر تطور وازدهار في تحضير هذا النوع من المركبات 1,2-dithiole-3- thione خاصة في فرنسا. [5]

دراسة الأملاح المرافقة 1,2-dithiole -3- thione



➡ مبدأ العمل: تم هذا العمل استنادا إلى طريقة Bottcher وفق التفاعل التالي:



A2) : $R_4 = C_6H_5$, $R_5 = H$, $X = CH_3SO_4^-$ 1A) : $R_4 = C_6H_5$, $R_5 = H$, $X = I^-$

(1B) : $R_4 = CH_3C_6H_4$, $R_5 = H$, $X = I^-$

➤ الخصائص العامة :

عدد كبير من المركبات 1،2- ثنائي ثيول -3- ثيون تكون على شكل بلورات ملونة . فالتالي تحتوي على مستبدلات أروماتية منها تمتاز بدرجات انصهار عالية نسبيا ، وينحصر لونها من البرتقالي إلى الأحمر بخلاف المشتقات ، ذات المستبدلات الأليفاتية تكون صفراء اللون ، أما الألكلية منها ذات الأوزان العالية فأنها تكون عبارة على زيوت ، كما تمتاز هذه المركبات بثابتها الحراري مما يمكن تقطيرها دون أن يحدث لها أي تفكك وتحت الضغط الجوي ، كما أن هذه المركبات عديمة الرائحة ولا تتأكسد بالهواء الجوي .

عموما تكون المركبات 1،2- ثنائي ثيول -3- ثيون عديمة الذوبان في المذيبات القطبية ، وقليلة الذوبان في المذيبات الأليفاتية ، وشديدة الذوبان في الهيدروكربونات الأروماتية ، كما أنها تذوب في حمض الكبريتيك المركز [14]

استعمالاتها :

تتميز هذه المركبات بثباتها أمام أكسدها بالهواء فهي تستعمل كمضادات للأكسدة ،حيث تضاف إلى معد ،وزيوت التشحيم للمحركات .

-مثبطات للبلمره في التفاعلات الشقوق الحرة .

- مثبطات لتآكل ثاني أكسيد الكربون في المنشآت البترولية .

يستعمل السلفارلام(5-4-ميثوكسي فينيل) - 1،2 ثنائي ثيول 3- ثيون) في معالجة جفاف الفم وكمثبط لإفراز الصفراء، و الاولتبراز(4- مثيل- (بيرازينيل) - 1،2 ثنائي ثيول 3- ثيون) له دور مهم في تثبيط المركبات السامة وخاصة السرطانية[5] .

الفصل الرابع

د راسة الفاعلية التثبيطية

الأملح المرافقة للمركبات

(1,2 ثنائي ثيول-3-ثيون)

1.IV - مقدمة:

إن معدن النحاس وبعض سبائكه يعرف تطبيقات في مجالات صناعية عدة، نذكر منها تلك المرتبطة بالصناعات الكيميائية والبتروولية وما هو متعلق بمجال إستغلال المحطات الحرارية والمحطات النووية، ويعرف في الآونة الأخيرة تطبيقات جديدة في مجال الإلكترونيات .

شاسعة مجال تطبيق هذا المعدن تعود إلى خصائصه الميكانيكية والفيزيائية المميزة , وعلى الرغم من ذلك قد يحدث تلف في الأجهزة والمنشآت النحاسية بفعل التآكل الناتج عن الوسط المحيط لهذا المعدن.

في هذا الصدد نتطرق في هذا العمل إلى دراسة تطبيقية مهمة حول ظاهرة تثبيط تآكل النحاس التي تعتمد أساسا على إضافة مواد كيميائية (معدنية أو عضوية) وتكون بنسب قليلة وذلك من أجل الحد أو التقليل من ظاهرة التآكل وفي هذه الدراسة سيتم تحديد فاعلية التثبيط للأملاح المرافقة للمركبات (1-2 ثنائي ثيول 3 ثيون) على تآكل معدن النحاس في وسط حمضي وذلك من خلال التطرق إلى دراسة سرعة التآكل بإستعمال طريقة فقدان الوزن والطريقة الإلكتروكيميائية التي تعتمد على رسم منحنيات تافال المتحصل عليها إنطلاقا من منحنيات الإستقطاب ومنحنيات الممانعة الإلكتروكيميائية بواسطة منحنيات نيكويست.

• الشروط التجريبية:

1-المركبات المستعملة: لقد تم إختيار الأملاح المرافقة لمركبات 1-2 ثنائي ثيول -3-ثيون بسبب ثباتها أمام الفعل المؤكسد للهواء, وكذلك لعدم سميتها وبسبب إستعمالاتها الشائعة كأدوية وكمبيدات ... إلخ وقد جربت كمثبطات للتآكل على معدن الفولاذ فأثبتت نجاعتها في ذلك, وكانت من بين هذه الدراسات الأبحاث التي قام بها الأستاذ الدكتور سعدي مختار وزملاؤه في جامعة ورقلة وكان هذا في وسط حامضي لحمض الكبريت بتركيز 10%, 20% لذا فقد إرتأينا دراسة تأثير هذه المركبات على معدن النحاس في وسط حامضي لحمض كلور الماء بتركيز 1M لمعرفة مدى فاعليتها في هذا الوسط مع العلم أن المركبين A1, A2 تم تحضيرهما من المركب 4Phényl-3H-1,2-Dithiol -3-thione والمركب B₁, من المركب :

4-tolyl-1,2Dithiol-3-thione وفق آلية [12].BOTTCHER

2-تحضير العينة:

قبل كل تجربة نقوم بصقل العينات بأوراق كاشطة متزايدة درجة النعومة ذات الأصناف الآتية:(2000،1500،1200،1000،800،600،400،360) حيث ترفق عملية الكشط بتدفق مائي.



الصورة-3-عينة النحاس قبل عملية الصقل

بعد الصقل, ننظف سطح العينات بالماء المقطر وتجفف بورق التجفيف, بحيث يصبح مظهر سطح العينات كالمرآة لضمان نتائج جيدة.

3-المحاليل(الوسط الأكال):

الوسط المستعمل لدراسة تآكل النحاس هو محلول مائي لحمض كلور الماء (HCl) 1M المحضر إنطلاقا من حمض كلور الماء بنسبة 37% المحلول الأصلي (الأم), ونستعمل ماء أحادي التقطير للتخفيف, يحوي تراكيز مختلفة من المثبطات هي:

5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm, 25ppm هذه القيم للتراكيز حددت إنطلاقا من دراسة ذوبانية المثبط في الوسط الأكال في درجات حرارة المخبر.

2-IV- الدراسة التجريبية لطرق المستعملة :

1-2.IV الطريقة الكلاسيكية (طريقة ضياع الكتلة)

تعد طريقة فقدان الوزن إختبار أول لقياس أو لتحديد معدل التآكل في محلول إلكتروليتي وهي أكثر الطرق شيوعا تتلخص الطريقة في أخذ الأبعاد الثلاثة للعينات، ثم وزنها قبل غمسها في حمض (1MHCl)-الوسط الأكال- بدون وبوجود المثبطات بمختلف تراكيزها، ثم وزنها بعد نصف ساعة من الغمس في درجة حرارة المخبر لتحديد فاعلية التثبيط. وهذه الطريقة تستعمل بتركيب بسيط، يتمثل هذا التركيب في:

✓ الأدوات المستعملة:

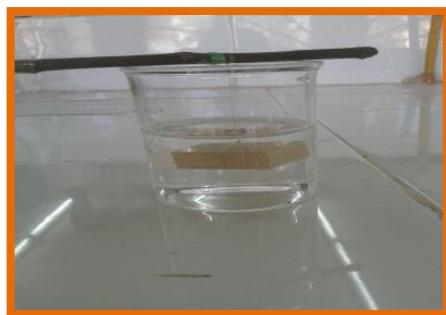


الصورة-5- ميزان بدقة 0,0001



الصورة-4- قدم قنوية بدقة 0,01mm

✓ أوراق زجاجية بالأصناف الآتية: 2000, 1500, 1200, 1000, 800, 600, 400, 360



الصورة-6- : يوضح التركيب التجريبي

✓ يبشر ساعته 50 ml.

يتم حساب سرعة التآكل بالعلاقة التالية :

$$v = \frac{\Delta m}{St} (g/cm^2 \cdot min)$$

حيث:

Δm تمثل الفرق في الوزن الذي يعبر عن مقدار المادة المتآكلة من خلال الوزن المحسوب قبل وبعد عملية الغمس على الترتيب.حيث:

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

(g) وحدتها

مساحة سطح العينة المحسوبة بالعلاقة S

$$S=2(LD+LH+DH)$$

(cm²) وحدتها

ويمثل كل من :

H السمك, L الطول, D العرض

(min). زمن الغمس وحدته t:

✓ يتم تحديد معدل التثبيط(فاعلية التثبيط) من خلال العلاقة الآتية:

$$R\% = \frac{\Delta m_o - \Delta m}{\Delta m_o} \times 100$$

حيث:

• Δm_o : الفرق في الوزن في غياب المثبط.

• Δm : الفرق في الوزن في وجود المثبط.

وتم حساب كل $\Delta m, \Delta m_o$ بواسطة العلاقة الآتية:

حيث:

Δm تمثل الفرق في الوزن الذي يعبر عن مقدار المادة المتآكلة من خلال الوزن المحسوب قبل وبعد عملية الغمس على الترتيب.حيث:

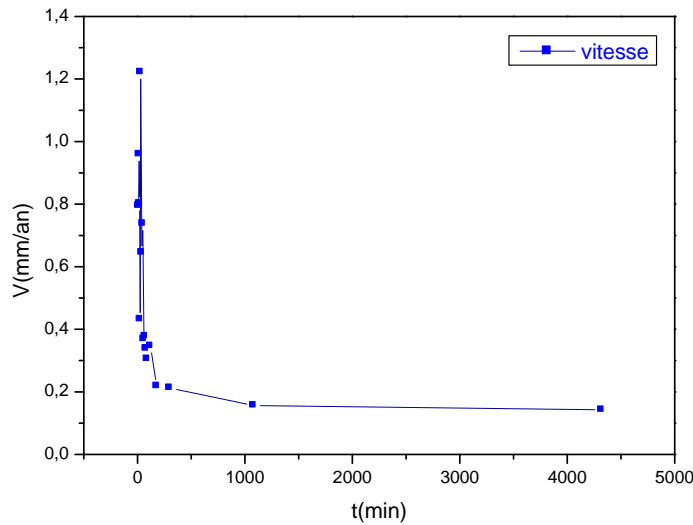
✓ تحديد زمن الإتزان لنحاس بطريقة فقدان الوزن في وسط HCl(1M).

لتحديد زمن التجربة المعتمد عليه قمنا بإجراء التجربة وتكرارها في عدة أوقات بدأنها بدقائق فالساعات, وأخيرا الأيام فتم إختيار نصف ساعة للغمس لأن في هذا الزمن حدث تآكل كبير للعينة وهذا من خلال مقارنة التجارب التي أجريت في أزمنة مختلفة الموضحة في الجدول-1-.

الجدول-1-: يوضح نتائج التجارب التي أجريت في عدة أزمنة, لتحديد زمن الإتزان للنحاس فكانت النتائج كالآتي:

V(mm/an)	V(g/Cm ² .min). 10 ⁻⁷	S(Cm ²)	Δm(g)	m2(g)	m1(g)	t(min)
0.7949	13.506	14.806	0.0002	29.0326	29.0328	10
0.9593	16.300	16.36	0.0004	32.9383	32.9387	15
0.8012	13.613	14.692	0.0004	28.8112	28.8116	20
0.4317	7.335	16.36	0.0003	32.7439	32.7442	25
1.2212	20.750	14.458	0.0009	28.6778	28.6787	30
0.6450	10.959	15.966	0.0007	32.7258	32.7265	40
0.7371	12.525	15.966	0.0010	32.2551	32.2561	50
0.3685	6.262	15.966	0.0006	31.9656	31.9662	60
0.3774	6.412	15.594	0.0007	31.6614	31.6621	70
0.3383	5.747	15.221	0.0007	31.2935	31.2942	80
0.3051	5.184	15.002	0.0007	30.9597	30.9604	90
0.4707	7.998	15.002	0.0012	30.7074	30.7086	100
0.1069	1.817	15.002	0.0003	30.6754	30.6757	110
0.3459	5.878	15.594	0.0011	31.6281	31.6292	120
0.2179	3.703	15.002	0.0010	30.1399	30.1409	180
0.2119	3.601	14.806	0.0016	29.9168	29.9184	300
0.1565	2.660	16.36	0.0047	33.5165	33.5212	1080
0.1424	2.419	16.36	0.0171	33.4308	33.4479	4320

ومن هذه القيم يمكن رسم المنحنى-2- $V=f(t)$ كالآتي



المنحنى -2- يمثل منحنى قيم سرعة التآكل بدلالة الزمن

من خلال الجدول -1- والمنحنى-2- لاحظنا بأن سرعة التآكل تزايدت ثم تناقصت ثم تزايدت إلى أن وصلت إلى قيمة عظمى عند الزمن 30 دقيقة بحيث قدرت بـ 1,22128mm/an ثم أنخفضت ثم استمرت في التذبذب ورجعت في النهاية إلى التناقص عند الزمن 72 ساعة (4320 دقيقة).

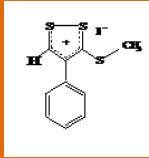
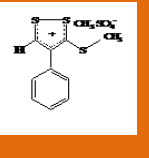
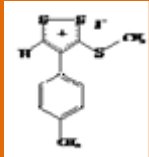
من هذه النتائج إتضح لدينا بأن التآكل الأعظمي للعينة حدث عند الزمن 30min الذي يعتمد عليه في الدراسة الإلكتروكيميائية.

-الدراسة التثبيطية لتآكل النحاس في وسط حمضي (HCl1M) للأحماض المرافقة للمركبات ثنائي ثيولثيون المستبدلة في الوضعية 4,5 ودراسة المقارنة بينها بفاعلية التثبيط

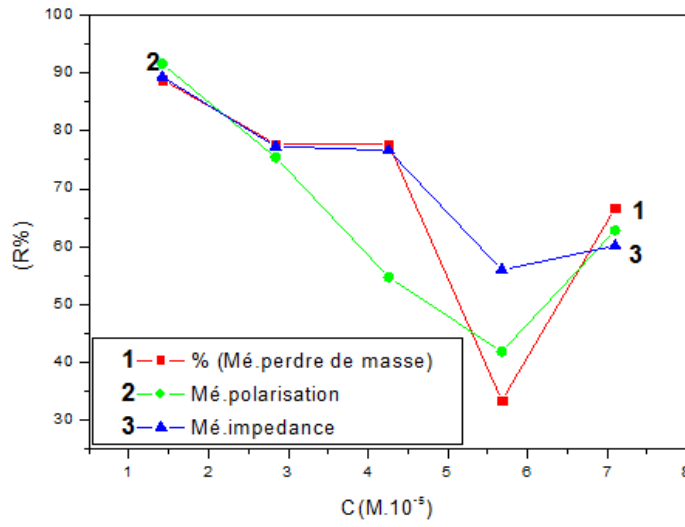
بعد إستعمال هذه المثبطات في دراسات سابقة وإثبات مدى فاعليتها في تثبيط تآكل الحديد إرتأينا إلى دراسة أخرى متمثلة في مدى فاعليتها في تثبيط تآكل النحاس.

نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول الآتي:

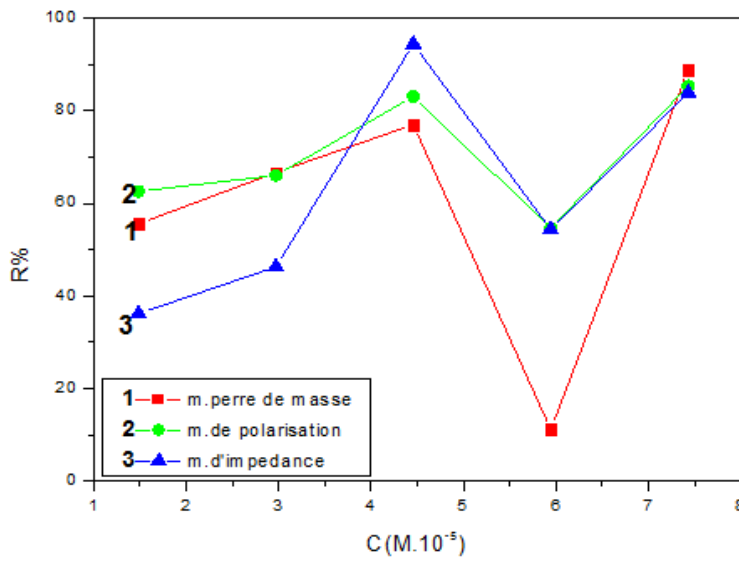
الجدول 2: يوضح قيم سرعة التآكل والفاعلية التثبيطية لثلاث مركبات (A1, A2, B1) المحسوبة بنصف ساعة بإستعمال طريقة فقدان الوزن.

R%	V(mm/an)	V(g/cm ² .min) 10 ⁻⁶	S(cm ²)	.Δm(g) 410 ⁻	m2(g)	m1(g)	c(ppm)	المثبطات
-----	1,2212	2,0749	14,4580	9	28,6778	28,6787	-----	الشاهد
88,88	0,1364	0,2318	14,3800	1	28,3447	28,3448	5	
77,77	0,2728	0,4636	14,3800	2	28,2333	28,2335	10	
77,77	0,2728	0,4636	14,3800	2	27,7928	27,7930	15	
33,33	0,8333	1,4159	14,1250	6	25,3052	25,3058	20	
66.66	0,4166	0,7079	14.1250	3	25.6846	25.6849	25	
55,55	0,5942	1,0095	13,2070	4	23,3398	23,3402	5	
66.66	0,4456	0,7571	13,2070	3	23,2122	23,2125	10	
77,77	0,3034	0,5156	12,9292	2	22,7006	22,7008	15	
11.11	1.2210	2.0745	12,8542	8	22,4330	22.4338	20	
88.88	0.1526	0.2593	12.8542	1	21.8009	21.8010	25	
88,88	0,1801	3060,0	10,8918	1	15,7243	15,7244	5	
100	0	0	10,8498	0	15,4278	15,4278	10	
88,88	0,1836	3120,0	10,6816	1	15,3212	15,3213	15	
100	0	0	10,4448	0	14,9466	14,9466	20	
88,88	0,1908	3,2427	10,2794	1	14,8725	14,8726	25	

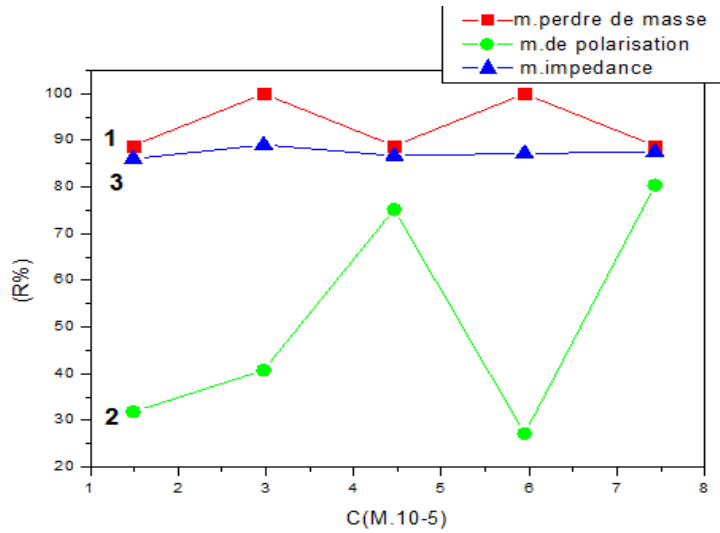
ويمكن توضيح هذه المعلومات أكثر بمنحنيات $R=f(C)$ و $v=f(C)$ الآتية:



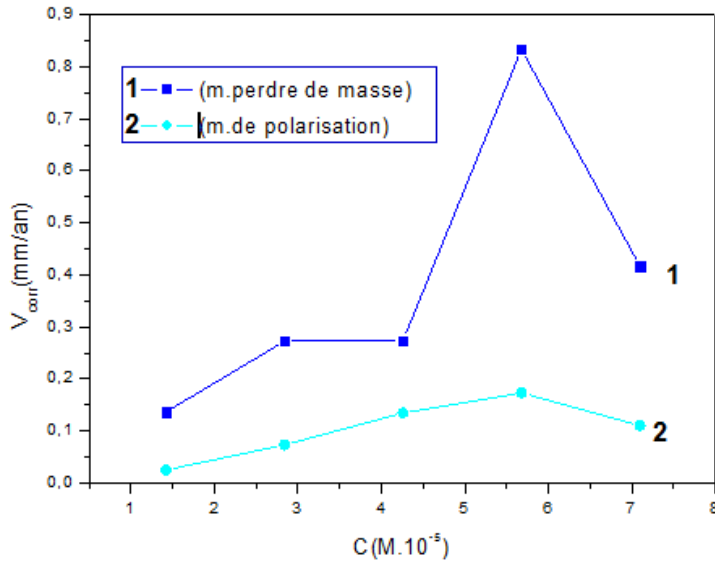
المنحني (3): منحنى $R=f(C)$ للمثبط (A1)



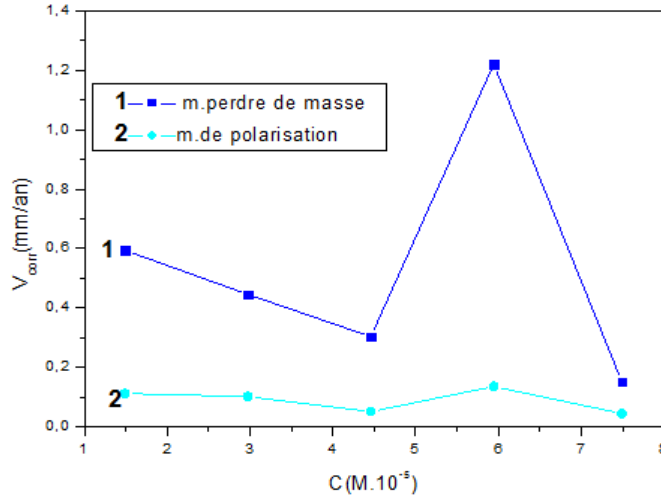
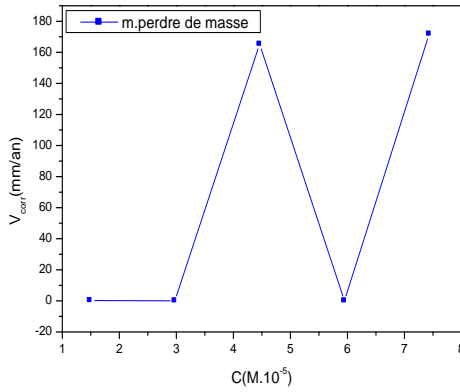
المنحني (4): $R=f(c)$ للمثبط (A2)



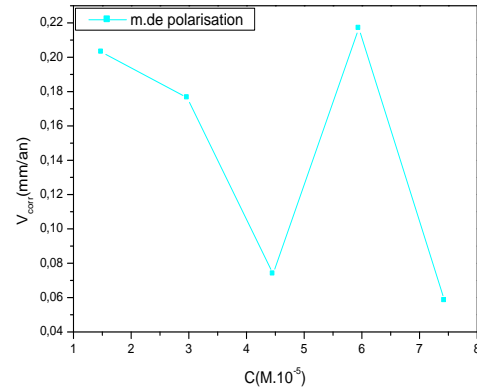
المنحنى (5): منحنى $R=f(C)$ للمثبط (B1)



منحنى (6): يمثل $V_{corr}=f(C)$ للمثبط A1

منحنى (7): يمثل $V_{corr}=f(C)$ للمثبت A2

(b)



(a)

منحنى (8): (a), (b) يمثل $V_{corr}=f(c)$ للمثبت B1

❖ مناقشة النتائج :

من الجدول 2- والمنحنيات السابقة نلاحظ تذبذب في مردود التثبيط وكذلك في قيم السرعة ، حيث نلاحظ بالنسبة للمركب A1 كان أعلى مردود 88.88% عند التركيز $1.4193 \cdot 10^{-5} M$ وكانت له أقل سرعة قدرت بـ 0.1364 mm/an و 88.88% للمركب A2 عند التركيز $7.4299 M$ بسرعة 0.1526 mm/an ، حيث قدر أكبر مردود عند المركب B1 بـ 100% عند التركيزين $5.9469 \cdot 10^{-5} M$ و $2,2734$.

بناء على هذه النتائج نستطيع أن نسمي (A1،A2،B1) مثبطات للتآكل كما يعتبر المركب (B1) أحسن فاعلية من (A1)،(A2) وهذا راجع إلى ذوبانيته الجيدة.

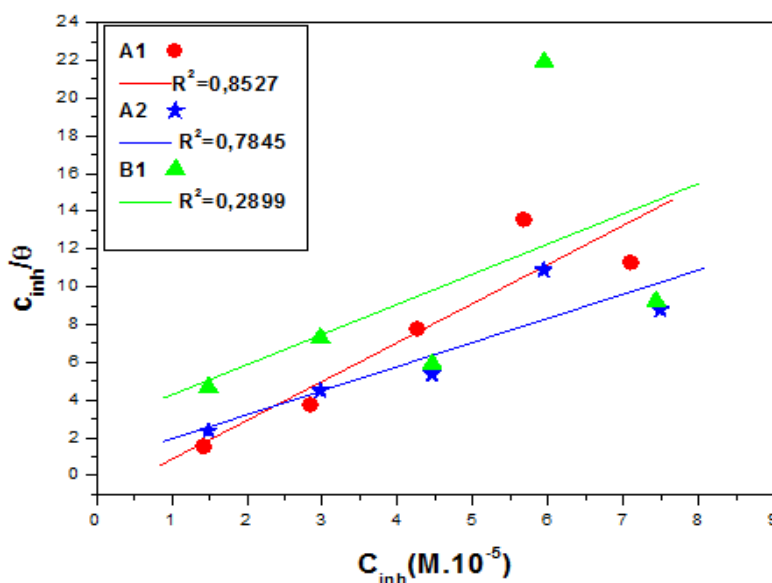
2.IV-2- إيزوتارم الإمتزاز:

يتم أسلوب الإمتزاز بناء على كفتين إما الإمتزاز الفيزيائي أو الإمتزاز الكيميائي . تطبيق الإمتزاز الفيزيائي ينتج بوجود سطح معدني مشحون وأحد مكونات المحلول المشحون كذلك . أما تطبيق الإمتزاز الكيميائي ينتج عنه انتقال شحني بين المثبط و سطح المعدن ، سواء كان مشحونا سلبا أو ايجابا . خاصة إذا كان من المعادن الانتقالية فإنه يحتوي على محط d شاغر وأربتالات فارغة مع تواجد مثبط عضوي يحتوي على روابط π وذرات متغايرة تحتوي على الكترونات حرة سهلة الانتقال . بصفة عامة تواجد أي مثبط عضوي به ذرة متغايرة في وسط حامضي مع الكترود يمتاز على سطح . [12]

حيث أنه لأي معدن أوصلب عدد معين من المراكز الفعالة على سطحه والذي ينتج عنه المقدار θ الذي يمثل المراكز المغطاة بالجزيئات عن طريق الإمتزاز ، وهذه المقدار يمثل نسبة التغطية $0 \leq \theta \leq 1$

وللربط بين تركيز المثبط C_{inh} ونسبة التغطية θ نلجأ إلى دراسة أحد أنواع الأمتزاز وهو إمتزاز لانغمير الذي يحدد نسبة التغطية على السطح θ المرتبطة بتركيز المثبط بالعلاقة التالية [5][12]:

$$C_{inh}/\theta = C_{te} + C_{inh}$$



منحنى (9): منحنى إيزوتارم لانغمير للنحاس في وسط الحمضي الشاهد (HCl1M) بمرود تقال

من اجل معرفة تحقيق النموذج لانغميرلايزوتارم الامتزاز قمنا بحساب المعامل R^2 لكل مركب الجدول(3)– معامل الارتباط R^2 لامتزاز المثبطات **A1A2B1**

نموذج لانغمير	
المركب	R^2
A1	0,8527
A2	0,7845
B1	0,2899

من خلال قيم R^2 نستنتج أن المركب A1 وA2 حققت النموذج أما بالنسبة للمركب B1 لم يحقق النموذج. عند تحقيق هذا النموذج تمكنا من حساب قيم الامتزاز K_{ads} الذي يستعمل في العلاقات التالية لحساب ΔG_{ads} طاقة الحرة للامتزاز و K_L معامل هندسى يوصف خصائص الامتزاز :

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

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

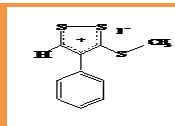
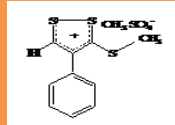
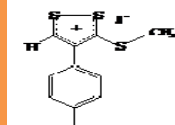
حيث : قيمة 55.5 هي عبارة عن التركيز المولاري لجزيئات الماء في المحلول

$$K_L = 1/1 + K_{ads} C_{inh}$$

حيث : مقبول $0 < 1K_L < 1$ ، $K_L > 1$ غير مقبول ، غير عكوس.... $K_L = 0$ خطي $K_L = 1$ [5]

النتائج دونت في الجدول الموالي :

الجدول-4- : معامل الارتباط R^2 و K_{ads} و K_L لامتزاز المثبطات A1، A2، B1 لتآكل النحاس في الوسط الحامضي (HCl1M) .

المثبط	التركيز ($10^{-5}M$)	R^2	K_{ads} (l/mol)	K_L	$-\Delta G$ (KJ/mol)
 A1	1,4193	0,8527	0,8338	0,4579	9,4959
	2,8386				
	4,2579				
	5,6773				
	7,0966				
 A2	1,4859	0,7845	1,4854	0,3118	10,9260
	2,9719				
	4,4579				
	5,9439				
	7,4299				
 B1	1,4867	0,2899	0,3722	0,6437	7,4986
	2,9734				
	4,46022				
	5,9469				
	7,4337				

تبين قيم $0 < 1K_L < 1$ و 0 محصورة بين 1 و 0 معناه كل النماذج حققت الامتزاز [5] .

-المعامل R^2 مقارب لـ 1 عند المثبط A1، A2 أي أن هذه المثبطات تشغل مراكز فعالة.

-سلبية ΔG محصورة بين (7.4986-10.9260) فإن المثبطات A1، A2، A3

امتزت على سطح المعدن بطريقة يغلب عليها الأمتزاز الفيزيائي وهذا من خلال إرتباط المعدن بالقوى الكهروستاتيكية .

IV-3-2- الطريقة الإلكتروكيميائية :

تعتبر فقدان الوزن أول تقييم للقدرة التثبيطية ، حيث أنها لوحدها لا تؤدي إلى المعرفة الحقيقية لألية تفاعل التآكل . فكان ضروريا إيجاد طريقة أكثر دقة للتعرف على الظواهر الإلكتروكيميائية للتآكل . يحصل هذا النوع بسبب تفاعل كيميائي بين الوسط والمعدن أو التركيبية مصحوبا بانتقال الإلكترونات بين موقعين على السطح احدهما ذو كثافة الكترونية عالية وموقع آخر كثافة قليلة بوجود محلول الكتروليتي ، تفاعلات الأكسدة والإرجاع الحادثة عند السطح الفاصل معدن/محلول يرافقها عملية انتقال في الشحنة ، مما يؤدي إلى تغير في الطاقة الحرة ، وبالتالي انحراف كمون المسرى عن كمون التوازن E_{Cq} بسبب وجود محصلة تيار $i = i_a + i_c$ حيث i_a و i_c التيار المصعدي والتيار المهبطي على التوالي وتبادل الأيونات بين المعدن والوسط الإلكتروليتي الخ. هذه الطريقة الثابتة هي طريقة منحنيات الاستقطاب التي تعتمد على أيضا مرحلة ، أما رسم منحنيات نيكويست تستعمل في الطريقة المتغيرة التي تعتمد على المراحل الجزئية للانتقال الإلكتروني على مستوى سطح معدن/محلول [5].

✓ الأجهزة والأدوات المستعملة :

1- جهاز potentionstat-Galvanostat من نوع PGZ301 :

يمكننا هذا الجهاز من قياس فرق جهد التآكل ومقاومة الاستقطاب كما يمكننا من تحديد تيار التآكل كما نستطيع من خلاله رسم منحنى الاستقرار (حساب الكمون بدلالة الزمن) $E=f(t)$ والاستقطاب (حساب كثافة التيار بدلالة الكمون) $i=f(E)$

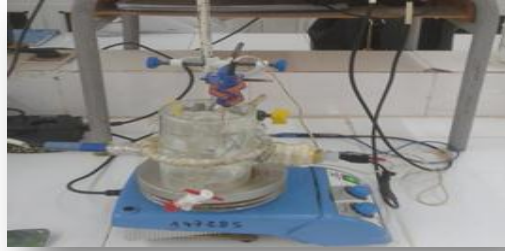


الصورة-7- : يوضح جهاز Potention-Galvanostat من نوع PGZ301

2 - الخلية الإلكتروكيميائية

أجريت التجارب للإلكتروكيميائية داخل خلية زجاجية من نوع pyrex، لها شكل اسطواني ذات حجم يساوي 500 ml ، واحدة لإدخال إلكترود العمل وهو عبارة عن حامل للقطعة المعدنية المدروسة هي

عبارة على شكل فولاذ أسطواني ذا مساحة دائرية 1cm^2 والثانية لإدخال إلكترود الشاهد وهو عبارة عن قطب من البلاتين مساحة سطحه 1cm^2 ، بحيث يضمن مرور التيار الكهربائي داخل الخلية الإلكتروكيميائية . ولها غطاء به 5 فتحات ، تستعمل احدها لإدخال الإلكترود المرجعي الذي هو عبارة عن إلكترود الكالومال (calomel) موجود في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم KCL ، ويرمز له بـ (ECS) وكمونه يساوي $+0.224$ عند درجة حرارة 25°C ، وهو إلكترود من الزئبق مغطى بخليط من $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ يلامس محلول مشبع من $[\text{KCl}]5$.



الصورة-8:- توضح الخلية الإلكتروكيميائية

3- الإلكترودات

تظم الخلية الإلكتروكيميائية عموماً إلكترودين على الأقل ، ومن أرقى الخلايا هي تلك الخلايا التي تظم ثلاث إلكترودات : الإلكترود المساعد ، إلكترود المرجع ، وإلكترود العمل .

1-الإلكترود المساعد : مصنوع من البلاتين ، مساحته تقدر بـ 1Cm^2 يضمن مرور التيار الكهربائي



الصورة(9):- للإلكترود المساعد

2-إلكترود المرجع Réference

إلكترود من الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم KCl حيث يأخذ وضعيته في الأعلى ، يتحمل درجة حرارة أقصاها 60°C و تيار بين ($+25\text{mA}$, -25mA)



الصورة-10:- للإلكترود المرجع

3-إلكترود العمل Travail : وهو قطعة أسطوانية الشكل من الفولاذ الكربوني XC52 ، مساحة سطحها 1سم^2 تثبت على حامل من البلاستيك .



الصورة-11- : صورة فوتوغرافية للإلكترود

✓ خطوات العمل :

1-إختيار سرعة المسح :

من خلال دراسات سابقة في هذا المجال وبعد القيام بعدة تجارب قمنا بها في المجال المختار للدراسة تبين لنا أن سرعة المسح المثلى هي 1 mv/min ، والتي تسمح لنا بالحصول على منحنيات دقيقة وواضحة. [17]

2-إختيار سرعة الرج :

قمنا بإختيار سرعة رج ضعيفة ومناسبة تسمح بمجانسة المحلول دون ظهور تفاعلات جانبية غير مرغوب فيها ، وقمنا بالتثبيت السرعة لكل التجارب .

3-تحضير العينة كما يلي :

اخترنا عينة من النحاس بشكل دائري .

تصقل العينة يدويا تحت تدفق الماء على الأوراق الزجاجية (Papier verre) ذات الأرقام
(360,400,600,800,1200,1500,2000)

4-إختبار المجال المعتمد :

بعد القيام بعدة تجارب تم اختيار المجال هو [0 , -700mv]

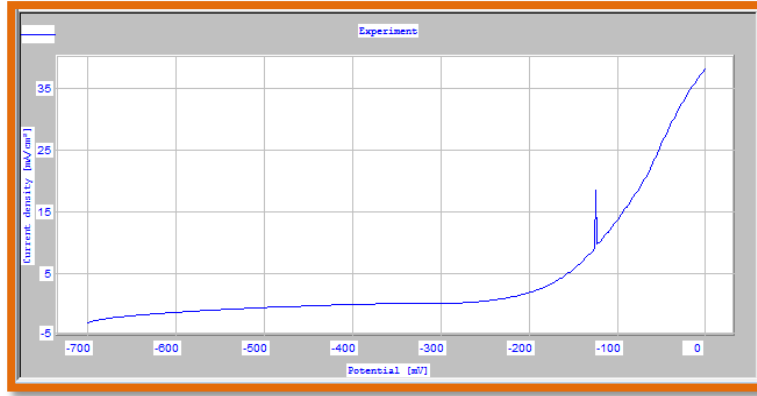
IV-2-3-1-منحنيات الاستقطاب تافال:

نقوم برسم منحنيات طريقة الكمون الثابت بعد تحديد كمون اتزان المعدن في غياب ووجود المثبط
بضبط الشروط السابقة عن طريق جهاز PGZ301 (Voltalab 40) مزود ببرنامج من نوع
Voltmaster4، بعدها نقوم بسكب المحلول ثم الضغط على المفتاح وبدأ فيبدأ الجهاز برسم
منحنى الاستقرارية $E=f(t)$ ثم يرسم منحنى الاستقطابية $i=f(E)$ ومن ثمة نحصل على
منحنى $\log |i_l|=f(E)$.

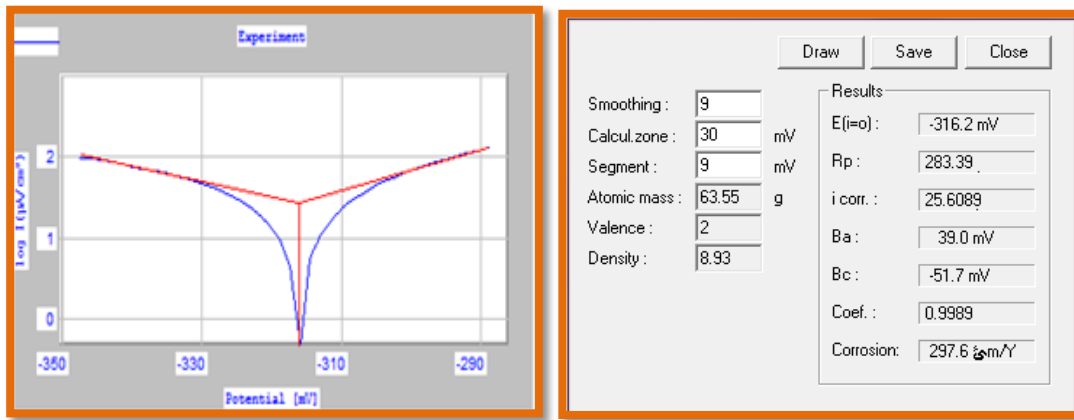


✓ دراسة سرعة تآكل النحاس في وسط (HCl 1 M):

نتائج تجربة تآكل النحاس في وسط HCl بدون إضافة المثبطات ، ممثلة في منحنى الاستقطاب ومنحنى Tafel والقيم الإلكترونية كيميائية لهذه التجربة كالتالي :



المنحنى-10:-منحنى الاستقطاب في غياب المثبط



الصورة-12:-المقادير الالكتروكيميائية المنحنى-11:-تأفال في غياب المثبط لتأثير HCl

نلاحظ من خلال منحنى الاستقطاب الذي نرى فيه التفاعل الكاتودي الأثري أنه حدث تآكل لسطح عينة النحاس في وسط HCl .

ويبين منحنى Tafel أن سرعة التآكل بلغت 0.2976(mm/an) و تيار التآكل $0.0256 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$

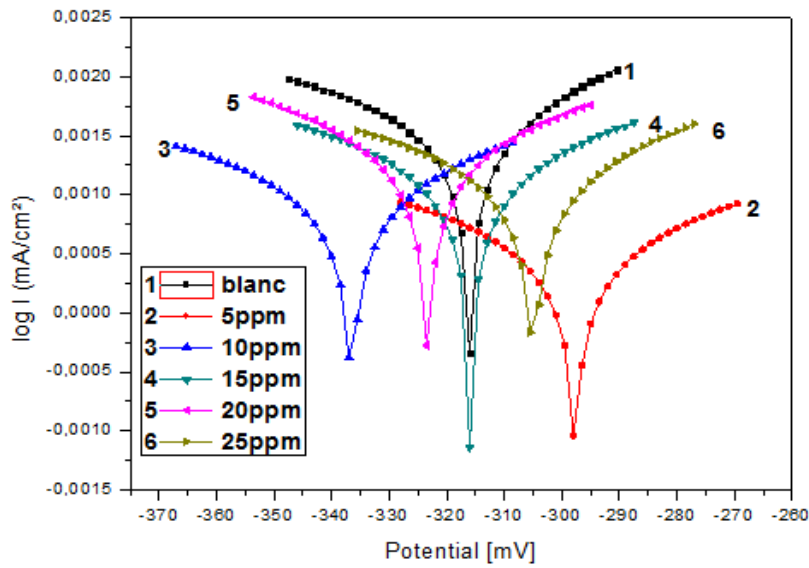
6.IV-2-دراسة الاثر التثبيطي للمركبات المدروسة بطريقة منحنيات الاستقطاب في وسط HCl (1 M):

منحنيات الاستقطاب في غياب وجود المثبطات (A_1) ، (A_2) ، (B_1) لمختلف التراكيز من $1.4193 \times 10^{-5} \text{ M}$ إلى $7.0966 \times 10^{-5} \text{ M}$ في الوسط الحامضي عند درجة الحرارة 25°C وضحت في المنحنيات الشكل (27,28) . قيم شدة التيار التآكل (i_{corr}) ، كمون التآكل (E_{corr}) معاملا Tafe الكاتودية والأثري (b_c و b_a) ، مردود التثبيط (R%) من أجل مختلف التراكيز المثبطات الملحية في الوسط الحامضي دونت في الجدول (5).

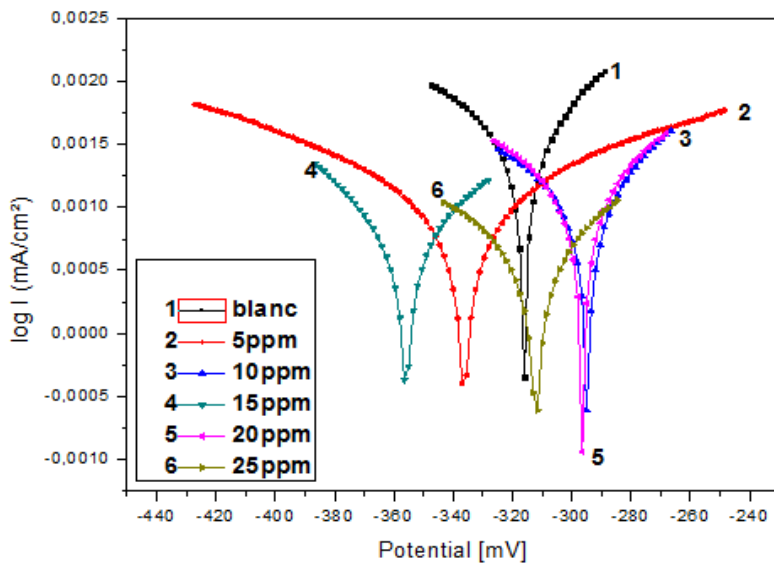
الجدول (5) : المقادير الالكتروكيميائية وفعالية التنشيط لمختلف تراكيز المركبات ثنائي ثيولثيون (A₁) ، (A₂)، (B₁) لتآكل النحاس في وسط HCl (1 M) المستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25C ° .

R%	V _{corr} (mm/an)	i _{corr} (mA/cm ²)	B _c (mv)	B _a (mv)	R _p (oh m.cm ²)	E _{corr} (mv)	C (ppm)	المثبطات
-----	0,2976	0,025609	-51,7	39,0	283,39	-316,2	-----	الشاهد
91,61	0,0249	0,002147	-47,1	46,1	3430	-297,7	5	A1
75,43	0,0731	0,006292	-46,5	41,8	1110	-336,6	10	
54,71	0,1348	0,011597	-56,4	51,7	739,43	-315,9	15	
41,82	0,1731	0,014898	-44	46,6	483,42	-323,2	20	
62,81	0,1106	0,009523	-51,3	44,1	798,68	-305	25	
62,59	0,1113	0,009579	-	98,3	1680	-336,2	5	A2
66,01	0,1011	0,008703	100,4	41,3	886,23	-294,8	10	
83,09	0,0503	0,004330	-55,3	45,9	165000	-355,9	15	
54,61	0,1351	0,011622	-42,4	54,0	802,97	-296,4	20	
85,35	0,0436	0,003752	-63,9 -65,3	57,3	2580	-312,1	25	
31,80	0,2030	0,017464	-40,1	26,7	318,6	-304,7	5	B1
40,74	0,1764	0,015175	-43,6	37,9	433,05	-285,5	10	
75,21	0,0737	0,006347	-45,2	43,3	1130	-330,7	15	
27,13	0,2169	0,018661	-47	36,3	351,33	-274,6	20	
80,42	0,0582	0,005012	-43,1	52,1	1550	-353,3	25	

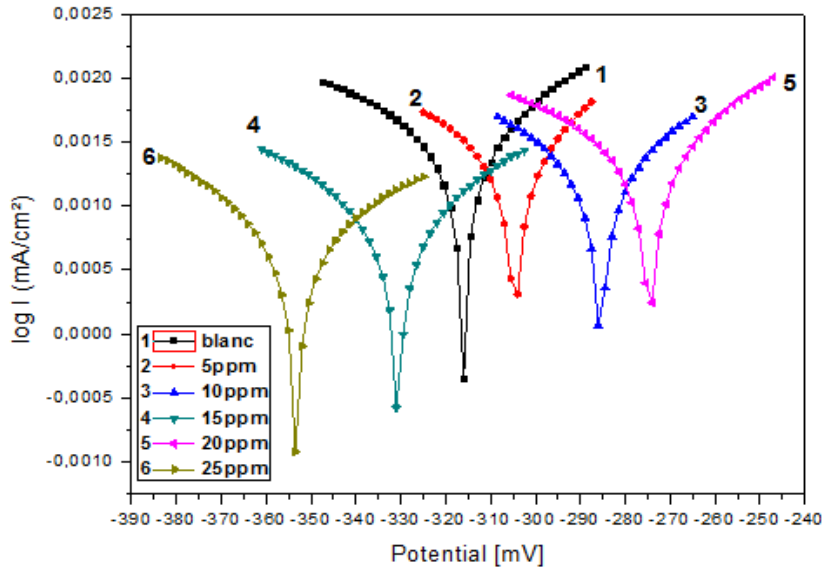
منحنيات الاستقطاب ومنحنيات Tafel للمثبطات (A₁)، (A₂)، (B₁) الثلاثة.



المنحنى (12)-:منحنى تافال للمثبط A1



المنحنى (13)-:منحنى تافال للمثبط A2



المنحنى - (14) :- منحنى تافال للمثبط B1

يحسب مردود التثبيط كمايلي :

$$R\% = \frac{i_{corr} - i_{inh}}{i_{corr}} \times 100$$

هي قيم شدة كثافة التيار لتآكل النحاس في وجود المثبطات وغيابها على الترتيب .
من خلال النتائج المتحصل عليها من المنحنيات (11،12،13) ،والجدول(5) يمكننا استنتاج مايلي :

فاعلية التثبيط كانت متدببة بين مختلف تراكيز المثبطات (A₁)، (A₂)، (B₁) وذلك بامتزازها على سطح المعدن وتشكيل شريط حامي.



الصورة-13 :- يوضح تشكيل الطبقة على معدن النحاس

النقصان لشدة كثافة التيار التآكل i_{corr} ناتج عن تأثير المثبطات (A₁)، (A₂)، (B₁) على أكسدة وتحلل المعدن وعلى إرجع الهيدروجين حيث أن هذا النقصان كان متدبب بين مختلف تراكيز المثبطات مرافق للتغيرات في معاملات Tafel (b_c و b_a) .

✚ تغير قيمة الكمون E_{corr} من قيمته في الوسط الشاهد وهذا يرجع إلى تواجد المثبطات وتوزعها الشحني على سطح المعدن ودمجها مع الطبقة المضاعفة .

✚ تغير معامل Tafel الكاتودي والأنودي b_a, b_c بتواجد المثبطات التي تؤثر على ارجاع الهيدروجين وأكسدة المعدن على الترتيب .

✚ انزياح الكمون E_{corr} للمثبطات (A_1) ، (A_2) ، (B_1) بتغير تراكيزها بالنسبة لكمون الشاهد في الجهة الكاتودية والأنودية وبهذا نستنتج أن نوع المثبطات لدينا هي مثبطات مختلطة .

✚ فاعلية التثبيط (%) R (وصلت أقصاها إلى 91.61% عند تركيز $1.4193 \times 10^{-5} M$ في وجود المثبط (A_1) و 85.35% عند تركيز $7.4299 \times 10^{-5} M$ بتواجد المثبط (A_2) و 80.42% عند تركيز $7.4337 \times 10^{-5} M$ عند المثبط (B_1) .

من خلال هذه النتائج نجد أن المركب كان (B_1) له تثبيط جيد راجع إلى ايون اليود في تشكيل المعقد , وإلى حجمه .

IV. 2.3.2 - مطيافية الممانعة الإلكتروكيميائية :

قياسات مطيافية الممانعة تمت عن طريق جهاز PGZ301 (Voltalab) مزود ببرنامج من نوع Voltmaster4 . العينة عبارة عن شكل نحاس أسطواناني ذا مساحة دائرية 1 cm^2 استعمل كالكتروود عمل .

كل الكمونات يتم قياسها بالنسبة إلى الكتروود المرجعي من نوع الكالومال المشبع (ECS) . وفي وسط حامضي $(1 M) \text{HCl}$

مدة الغمس : قياسات الممانعة كانت معتمدة بعد نصف ساعة من الغمس في وسط حامضي $(1 M) \text{HCl}$ عند 25°C . [17]

المجال المعتمد: من خلال دراسات سابقة أجريت في هذا المجال وبعد القيام بعدة تجارب

المجال المعتمد كان بتردد 50 mHZ إلى 100KHZ عند السعة 10 mv. [16]

-تعتبر مطيافية الممانعة الطريقة التحليلية المثلى لدراسة آلية التآكل والمراحل البنينية للحماية والحركية والامتزاز رغم وجود المعاملات المستنتجة من الدراسة الحركية Tafel [5]

طريقة الممانعة طريقة حساسة جدا وتظهر أبسط المراحل الجزيئية وتحديد خصائص العزل الكهربائي للفيلم المتشكل .

دراسة الأثر التثبيطي للمركبات المدروسة بطريقة الممانعة الالكتروكيميائية في وسط(1 M)HCl

الشكل (33)، (34)، يمثل منحنيات نيكويست للنحاس المغموس في وسط (1 M)HCl لمدة نصف ساعة عند درجة حرارة °C 25 في وجود وغياب مختلف تراكيز المثبطات (A₁)، (A₂)، (B₁) .

سعة الطبقة المضاعفة C ومقاومة الانتقال وتيار التآكل والتوتر المحسوبة من منحنى نيكويست للمثبطات (A₁)، (A₂)، (B₁) ممثلة في الجدول ().
مردود التثبيط يمكن حسابه وفق العلاقات التالية :

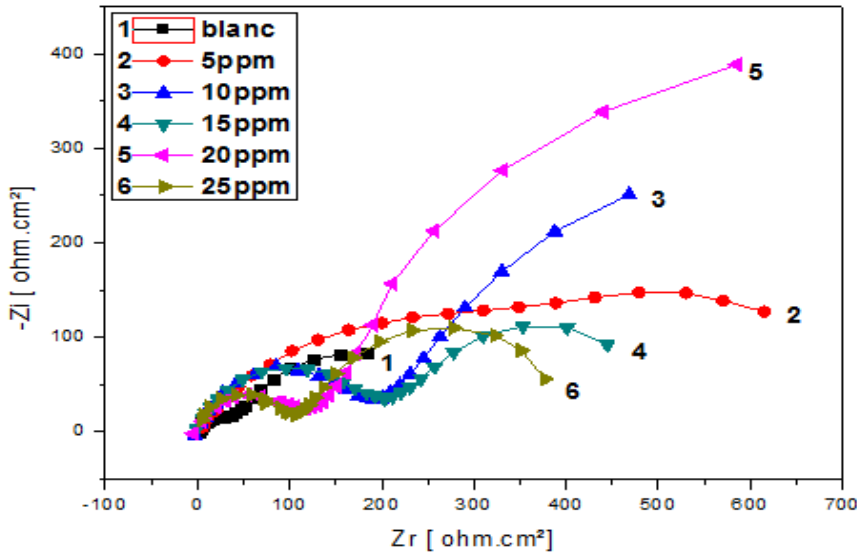
$$C_{dl} = 1/2\pi f_{mas} R_t$$

$$R\% = 1 \frac{C_{dl}}{C_{dl}^0} \times 100$$

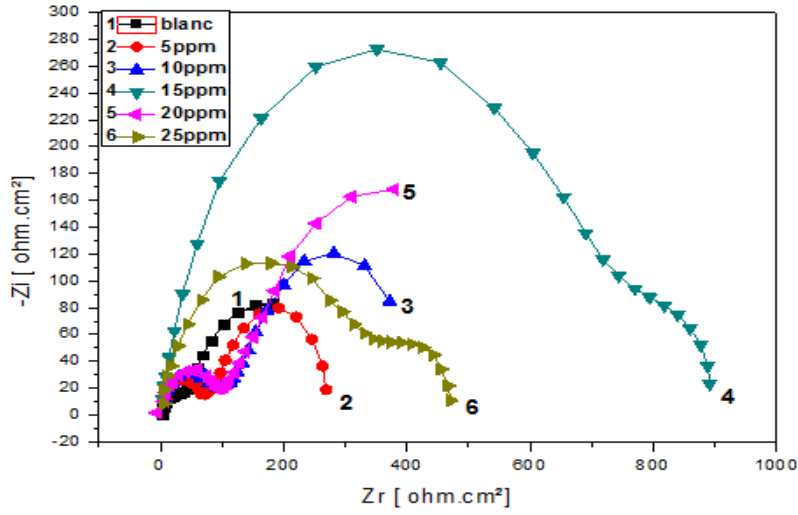
$$R\% = \frac{R_t - R_t^0}{R_t} \times 100$$

مقاومة الانتقال الشحني (R_t) تحسب من خلال الفرق في الممانعة عند أعلى وأخفض تردد على المحور الحقيقي .

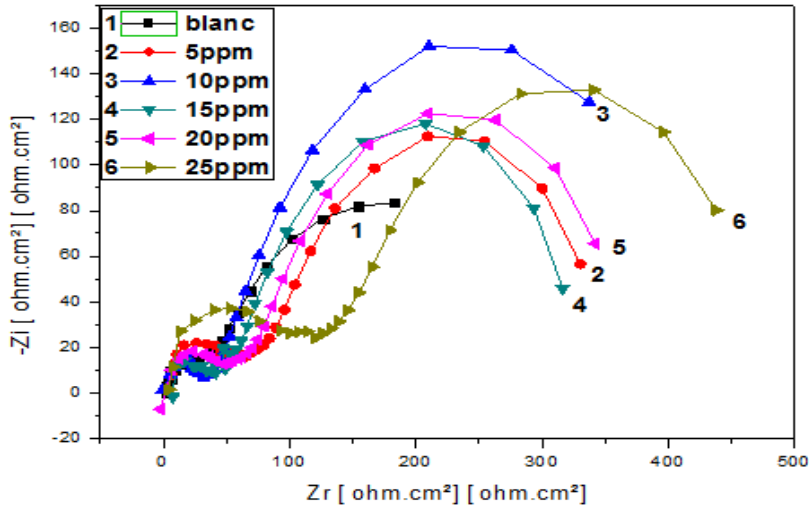
سعة الطبقة المضاعفة (C_{dl}) تحدد أعلى التردد في الجزء التخيلي للممانعة العظمى (-Z''_{mas})



المنحنى-15:-منحنى الممانعة -نيكويست- للمثبط A1



المنحنى-16:-منحنى الممانعة نيكويست-للمثبط A2



المنحنى-17:-منحنى الممانعة نيكويست-للمثبط B2

الجدول 06 : المقادير الإليكتروكيميائية وفعالية التثبيط المحسوبة إنطلاقاً من R_t لمختلف تراكيز المثبطات (A_1)، (A_2)، (B_1) لتآكل النحاس في الوسط (1 M)HCl مستنتجة من منحنيات مطيافية الممانعة الإليكتروكيميائية عند $25\text{ }^\circ\text{C}$

المركب	C ppm	R_t	$C(\mu F. cm^{-2})10^{-4}$	R
<u>A1</u>	الشاهد	15.6531	6.42	-----
	5	147.1012	5.58	89.35
	10	69.0670	0.0921	77.33
	15	66.9921	0.0949	76.63
	20	35.5432	0.0866	55.96
	25	39.2639	0.0640	60.13
<u>A2</u>	5	24.510	0.0795	36.13
	10	29.1527	0.0686	46.30
	15	272.563	0.0922	94.42
	20	34.126	0.1865	54.41
	25	97.3775	0.1525	83.92
<u>A3</u>	5	112.5644	56.5	86.09
	10	143.3335	85.91	89.07
	15	118.0389	53.9	86.73
	20	122.5774	51.9	87.22
	25	125.5245	62.05	87.52

مناقشة النتائج

بناءً على نتائج المدونة في الجدول والمنحنيات (14،15،16) السابقة :

- المنحنيات عبارة عن أنصاف أقطار دوائر غير مثالية لوجود فرق بين التوترات المرتفعة والمنخفضة تؤدي إلى عدم مجانسة السطح كما أنها ناتجة عن تشكيل طبقة مضاعفة على السطح تدل على أن ظاهرة الانتقال الإلكتروني مسؤول عن آلية التآكل .

-تشكيل أنصاف دوائر وحيدة معناها وجود R_t وهي المسؤولة على الانتقال الشحني والتي تعبر عن تشكيل طبقة مضاعفة على السطح .

-تشكيل أنصاف دوائر ثنائية دلالة على تشكيل شريط حامي على سطح الالكترود .

-قيم مقاومة الانتقال الشحني R_t كانت قيمها متبددة مما يعاقبه تدبب قيم سعة الطبقة المضاعفة

عند تراكيز المثبطات (A1)، (A2)، (B1) .

-إضافة المثبطات (A1)، (A2)، (B1) تؤدي إلى تناقص في سعة الطبقة المضاعفة C_{dl} حيث

فمثلا تتناقص من $6.42 \mu F cm^{-2} 10^{-4}$ بالنسبة للشاهد إلى $0,0640.10^{-4}$ عند التركيز 5×10^{-5} - $7.0966.10$ للمركب A1.

هذا التناقص يرجع إلى إمتزاز الجزيئات على سطح الالكترود حيث يمكن ملاحظة R_t لالكترود المغطى

بالمثبط أكبر من R_t في حالة الالكترود في الوسط الشاهد (1 M)HCl

-نسبة التثبيط بلغت قيمته % 89.35 عند التركيز $1.4193M \times 10^{-5}$ عند المركب (A1) و % 94.42 عند

التركيز $4.4579M \times 10^{-5}$ عند المركب (A2) و % 89.07 عند التركيز $2.9734M \times 10^{-5}$ عند المركب

(B1) .

الله راجع

المراجع

[1]الأستاذ الدكتور قحطان خلف الخزرجي ،عبد الجواد محمد الشريف التآكل: أسبابه –أنواعه-طرق الحماية منه. عمان :دار دجلة 2010.(ص13،7،17،[80 –78]،83، 87 ،88، 93 ،103 -115]، [120-117]،129 ، 130 ،201،202،273 ،).

[2] أ.كوتشير تكنولوجيا المعادن ترجمة المهندس عيسى الزبيدي دار "مير" موسكو (ص143-144)

[3]عاشوري"دراسة تآكل النحاس بواسطة غاز الأكسجين في درجة حرارة عادية" رسالة ماجستير جامعة ورقلة 2003 (ص7،6،9، 29 ، 32،31)

[4]L.Lahcène "corrosion inhibition of copper in 1M HNO₃ solution by N- Phenyl Oxalic Dihydrazide and oxalic N-Phenylhydrazide N'-phenylthiosemicarbazide" artical 2006 (p 337)

[5] م . دقموش "تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيولثيون و أملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن "

رسالة دكتورا بجامعة ورقلة 2014 (ص 4 ، 42،50،51،55)

[6].د. إبراهيم سالم منصور هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له دار الراتب الجامعية بيروت.(ص96،102،29197،210،)

[7]يو.لاختين علم المعادن والمعاملة الحرارية للمعادن دار"مير" للطباعة والنشر الاتحاد السوفييتي- موسكو(ص413)

[8]BENAMRANI Hassen (Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organique) Doctorat UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF UFAS (ALGERIE) P (26,27)

[9]خ مقدم مذكرة ماجستير "دراسة الاثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيولثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة ألكيل"(ص 21 ،9،16،17).

[10]P.Dieter Landolt;"12.corrosion et chimie de surfaces des métux l'Ecole polytechnique fédérale de lausanne.p(25,26,35,)

[11] A .Fiala "syntheses et caracterisation de nouvelles molecules contenant du soufre et l'azote,etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion des metaux de transition Application a la protection du cuivre en miliex acide "Doctorat universitementouriconstantine-(2007)p(52,53,)

[12] س . كودية" دراسة الفاعلية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي " مذكرة ماجستير-جامعة ورقلة- (2012) (ص 32,45)

[13]S.Boukerche "comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide(HNO_3)Mémoire de Magister univ –Annaba(2012) p(44,45,46).

[14]م.دقموش"المساهمة في تحضير 4-أريل ثنائي ثيولثيون ومشتقاته من الأملاح ودراسة فعالية تثبيطها في وسط حمضي مذكرة ماجستير"جامعة ورقلة

[15]د.عمرين عبد الله الهزاري كتاب إلكتروني التآكل والسيطرة عليه الفصل الثامن عشر (ص563, 564 , 567 , 569 , 571 , 578,579)

[16]El-SayedM.sherif Inhibition of copper corrosion Reaction in Neutral and Acidic Chloride Solution by 5-Ethyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine as a corrosion Inhibitor.J.Electrochem.Sci.,7(2012)2832-2845.p(2834)

[17]A.S.Fouda,M.N.EL-Haddad and Y.M.AbdallahSeptazol:Antibacterial Drug as Green Corrosion Inhibition for copper in Hydrochloric AcideSolution.IJ.of Innovative Research in Science,Engineering and Technology.p(7074)

الملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة مجموعة من الأملاح 2,1-ثنائي ثيوليليوم بها الأيون المرافق اليود (I^-) أو سلفات المثل ($CH_3SO_4^-$) (A1)، (A2)، (B1)، تم اختبار فاعلية تثبيط هذه المركبات الكبريتية ومشتقاتها لتآكل قطعة نحاس في الوسط الحامضي 1M (HCl). درست المركبات (A1)، (A2)، (B1). بعدة طرق تجريبية مختلفة منها طريقة فقدان الوزن وطريقتي منحنيات الإستقطاب برسم منحني Tafel ومطيافية الممانعة عند كمون التآكل. إستعملنا إيزوترام الإمتزاز للنموذج لنغميير وحسبنا معامل الارتباط R^2 لإظهار آلية الإمتزاز وسلوك هذه المركبات على سطح المعدن. النتائج المتحصل عليها من خلال الطرق الثلاثة أثبتت أن لهذه المركبات فاعلية تثبيطية عالية في الأوساط الحامضية السابقة حيث فاقت 90 % بطريقة فقدان الوزن، أما من خلال طريقة منحنيات الاستقطاب فقد كان مردود التثبيط في حدود 80%. وبالطريقة الأخيرة كان في حدود 90%.

الكلمات الدالة : التآكل،إلكتروكيميا،ثنائي ثيول ثيون،فاعلية التثبيط،الإمتزاز.

Resumé:

L'objet de ce travail est l'étude de l'efficacité inhibitrice des sels 1,2- dithiolilium contenant d'ion d'accompagnement d'iode (I^-) ou du sulfate de méthyl ($CH_3SO_4^-$) symbolisés successivement (A1), (A2), (B1), contre la corrosion de cuivre, dans un milieu acide (HCl 1M).

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

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

Les résultats obtenus par les trois méthodes, ont confirmé une efficacité inhibitrice élevée en milieux acides. Elle dépasse 90% par perte de poids ; elle est de l'ordre de 80% avec les courbes de polarisation et de 90% par SIE.

Mots clés : corrosion, électrochimique, di thiol thion ,activité inhibitrice, adsorption.

Abstrat:

This work aims to study the effectiveness of the inhibition of salts 1.2- dithiole by ion facilities iodine (I^-) or sulfate instance ($CH_3SO_4^-$) which symbolized respectively (A1), (A2), (B1) for the corrosion piece copper in the 1M HCl

A number of different experimental methods including the method of weight loss and my way of curves polarization draw Tafel curve and spectroscopy of defiance when latency corrosion. We used model of isotherm adsorption and calculated the correlation coefficient R^2 to show the adsorption mechanism and the behavior of these compounds on the surface of metal. The results obtained by the three methods demonstrated that the effectiveness of these compounds in high inhibitory circles previous acidic, where more than 90% weight loss in a way, but through the way it has been polarization curves yield inhibition in the range of 80%. The way the last was in the range of 90%.

Key Words: Corrosion, electrochemical, di thiol thion, inhibitory activity, adsorption.