

جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم الدقيقة والطبيعة والحياة  
قسم علوم المادة



# مذكرة ماستر

علوم المادة  
فيزياء  
فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالبان:

إدخال اسم ولقب الطالب

يوم: 2021

تنشيط تآكل الفولاذ C45 في وسط كلوريد  
الصوديوم 0.6M NaCl بواسطة العسل  
الطبيعي

لجنة المناقشة:

الصفة

الجامعة

الرتبة

العضو 1

الإهداء

شكر و عرفان



## الفهرس

I.....	إهداء.....
II.....	شكر و إمتنان.....
IV.....	فهرس.....
IX.....	فهرس الأشكال.....
IIIX.....	فهرس الجداول.....
IIIX.....	قائمة الرموز.....
1 .....	مقدمة عامة.....

## الفصل الأول

3 .....	1-1- مقدمة.....
3 .....	1-2- تعريف التآكل.....
4 .....	1-3- أنواع التآكل.....
4 .....	1-3-1- التآكل الكيميائي (المباشر).....
4 .....	1-3-2- التآكل الكهروكيميائي (غير المباشر).....
4 .....	1-4- أشكال التآكل.....
4 .....	1-4-1- التآكل العام (المنتظم).....
5 .....	1-4-2- التآكل بالنقر (النقطي).....
5 .....	1-4-3- التآكل ما بين الحبيبات.....
6 .....	1-4-4- التآكل الغلفاني.....
6 .....	I-4-5- التآكل الإنتقائي.....

7	.....I-4-6- التآكل الشقي
8	.....I-4-8- التآكل الإجهادي
8	.....I-5-العوامل المؤثرة في حدوث التآكل
9	.....I-6- وسائل الحماية من التآكل
12	.....I-1-6- الحماية عن طريق مثبطات التآكل
13	.....I-1-6-1- تاريخيا
13	.....I-2-1-6- تعريف المثبط
13	.....I-3-1-6- خصائصها
14	.....I-4-1-6- معلومات عامة عن إستخدام مثبطات التآكل
14	.....I-5-1-6- مجالات إستعمال المثبطات
15	.....I-6-1-6- تصنيف المثبطات
15	.....I-1-6-1-6- حسب طبيعة المثبطات
16	.....I-2-6-1-6- التصنيف عن طريق التفاعل الجزئي
17	.....I-3-6-1-6- حسب إستعمالها
17	.....I-4-6-1-6- التصنيف حسب آلية التفاعل

## الفصل الثاني

20	.....II-1- مقدمة
20	.....II-2- المواد المستخدمة
20	.....II-3- تحضير العينات
20	.....II-3-1- إعداد القطع
21	.....II-3-2- الصقل الميكانيكي

22	..... 4-4- II تحضير المحلول
22	..... 1-4- II تحضير الوسط الأكال ( المحلول الإلكتروني )
22	..... 2-4- II تحضير المحلول الأم ( المثبط )
23	..... 5- II الدراسة التجريبية للطرق المستعملة
23	..... 1-5- II طريقة الضياع في الكتلة
24	..... 1-1-5- II - المبدأ
26	..... 2-5- II طريقة الإستقطاب
26	..... 1-2-5- II الوصف و مبدأ عمل و تشغيل الجهاز
26	..... 2-2-5- II مبدأ العمل
29	..... 3-5- II - مطيافة المعاوقة الكهربائية
31	..... 6- II طرق التحليل المستعملة
32	..... 2-6- II - حيود الأشعة السينية

### الفصل الثالث

33	..... 1- III مقدمة
33	..... 2- III - طريقة الكتلة المفقودة
33	..... 1-2- III - تأثير التركيز
35	..... 2-2- III - تأثير وقت الغمر على الكفاءة التثبيطية
37	..... 1-3- III - منحنيات الإستقطاب
39	..... 2-1-3- III - إمتصاص متساوي درجة الحرارة
45	..... 2-3- III - مخططات المعاوقة الكهروكيميائية
50	..... الخلاصة





## قائمة الأشكال

## الفصل الأول

- الشكل (1-1) : صورة للتآكل المنتظم..... 2
- الشكل (2-1): صورة للتآكل بالنقر..... 2
- الشكل (3-1) : صورة للتآكل ما بين الحبيبات..... 3
- الشكل (4-1) : صورة للتآكل الغلفاني ..... 3
- الشكل (5-1) : صورة للتآكل الإنتقائي..... 4
- الشكل (6-1) : صورة للتآكل الشقي..... 4
- الشكل (7-1) : صورة للتآكل الإجهادي..... 5
- الشكل ( 8-1 ) تشكل طبقات حاجزة كاثودية و أنودية من التفاعلات الكهروكيميائية في الوسط الحمضي..... 11

## الفصل الثاني

- الشكل (2-II) : جهاز الصقل الميكانيكي..... 21
- الشكل (3-II) : تحضير المحلول..... 22
- الشكل (4-II) : التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة ..... 25
- الشكل (5-II) : الخلية الإلكترونية..... 26
- الشكل (6-II) : الجهاز التجريبي لتقنية potentiodynamique..... 28
- الشكل (7-II) : مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية..... 29
- الشكل (8-II) : (أ) تمثيل مبسط للواجهة الكهروكيميائية للتفاعل مع نقل الشحنة و (ب) يمثل مخطط المعاوقة..... 31
- الشكل (10-II) : جهاز قياس حدود الأشعة السينية..... 32

### الفصل الثالث

- الشكل (III-1) :منحنى بياني لتغيرات سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط..... 34
- الشكل (III-2): منحنى بياني يمثل تغيرات سرعة التآكل بدلالة زمن الغمر..... 36
- الشكل (III-3): : منحنيات الإستقطاب للفولاذ الطري في وسط NaCl ذو التركيز 0,6M في غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط..... 38
- الشكل (III-4):منحنى إيزوتارم لانغمير..... 39
- الشكل (III-5):مخططات المعاوقة الكهروكيميائية..... 40

قائمة الرموز

$S$ : المساحة	$V_0$ : سرعة التآكل في غياب المثبط
$t$ : الزمن	$V_{inh}$ : سرعة التآكل في وجود المثبط
$V_{corr}$ : سرعة التآكل	$\Delta m$ : التغير في الكتلة
$n$ : ترتيب الإنعراج	$\theta$ : زاوية وقوع الأشعة السينية
$\lambda$ : الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية	$d$ : المسافة بين مستويين شبكيين
$I_{corr}$ : تيار التآكل	$EI$ : كفاءة التثبيط
$M$ : الوزن المكافئ للمادة المتآكلة.	$R_p$ : مقاومة الإستقطاب
$\rho$ : كثافة المادة المتآكلة.	$E_{corr}$ : إمكانية التآكل
$R_t$ : مقاومة نقل الشحنة	$R_s$ : مقاومة المحلول
$fc$ : هو التردد المقابل لقمة نصف الدائرة.	$C_{dl}$ : سعة طبقة مزدوجة
$\lambda$ : الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية.	$R_{t\,inh}$ : مقاومة نقل الحمل في وجود المثبط
$d$ : المسافة بين مستويين شبكيين.	$\theta$ : زاوية وقوع الأشعة السينية .
$R_e$ : المقاومة الأومية	$n$ : ترتيب الإنعراج.
$C$ : التركيز الكتلي	$\Delta G$ : الطاقة الحرة
	$\theta$ : درجة الحرارة

## مقدمة عامة

يُعرّف تآكل المعادن بأنه التدمير التلقائي للمعادن من خلال تفاعلاتها الكيميائية والكهروكيميائية مع البيئة المحيطة بها [1-3] وبالتالي، فإن هذا هو بالضبط عكس استخراج المعادن من الخامات. في معظم البيئات، لا تكون المعادن مستقرة بطبيعتها، ولكنها تميل إلى العودة إلى مركبات أكثر استقراراً، وهي عملية تسمى التآكل. يُعرّف التآكل أيضاً على أنه تدهور في الخصائص الجوهرية للمادة نتيجة تفاعلها مع أحد مكونات البيئة [4]، إذ إن معظم ظواهر التآكل التي تحدث هي في الأساس كهروكيميائية بطبيعتها، وتتطوي على وجود ملامسة معدنية للإلكتروليت ونقل إلكترونات التكافؤ الحرة. ومن الأمثلة المشهورة على التآكل المعدني هو صدأ الحديد [5].

يعد الفولاذ المادة الأكثر شيوعاً لبناء البنية التحتية، وفي الصناعات حول العالم؛ فهو يستخدم لتصنيع جميع المواد بدءاً من الإبرة إلى ناقلات البترول، يعود السبب في رواج استخدام الفولاذ إلى التكلفة المنخفضة نسبياً لتصنيعه، وتشكيله، ومعالجته، وخصائصه الميكانيكية التي يتميز بها، ووفرة مواده الخام.

وتعتمد خواص الفولاذ الكربوني لما يحتوي من نسبة كاربون في تركيبه، وبرغم ذلك فإنه يعاني من أنواع معينة من التآكل لذلك فإنه يحتاج إلى طرائق مختلفة لحماية [6]. لذا أصبح من الضروري اعطاء المزيد من الاهتمام للتآكل نتيجة زيادة استعمال المعادن في جميع مجالات التكنولوجيا. وزيادة تلوث الهواء والمياه، مما يؤدي إلى بيئة أكثر تآكلاً [7-8]. إن من الصعب إيقاف عملية التآكل بشكل نهائي ولكن من الممكن الحد منها وتثبيطها باستعمال بعض الأساليب والوسائل التي يمكن من خلالها السيطرة على ظاهرة التآكل، ومنها يتم استعمال المواد الكيميائية كمضافات بكميات قليلة إلى محاليل لتقليل معدل التآكل إلى الحد الأدنى، وتُعرّف هذه المواد الكيميائية بمثبطات التآكل. إن النقطة الأساسية في عملية التثبيط باستعمال مثبطات التآكل العضوية هي امتزاز جزيئاتها على سطح المعدن من خلال هذه العملية يتم ازاحة جزيئات الماء وتكوين طبقة

واقية تعزل السطح المعدني عن الوسط العدواني، وتحجب المواقع التي تحدث فيها التفاعلات الكهروكيميائية عند المحلول / السطح البيئي المعدني، لذلك من الضروري مراعاة العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز. هناك متطلبات يجب أن تكون موجودة في المركبات العضوية المستعملة كمثبطات لجعلها مثبّطاً فعالاً للتآكل منها التركيب الكيميائي وحجم المثبط العضوي، ووجود ذرات غير متجانسة، مجموعات وظيفية معينة، ووجود إلكترونات بيتا مقترنة، كل هذه العوامل توفر مراكز امتزاز يتم فيها ارتباط جزيئات المثبط بالمعدن [9].

يهدف بحثنا الحالي الى تحضير مركب عضوية يتمثل مدى فعالية التثبيط للعسل على تآكل الفولاذ C45 في الوسط الملحي NaCl ذو التركيز 0,6M. بالإستعانة بثلاث طرق تجريبية طريقة الضياع في الكتلة كطريقة أولى والطريقة الكهروكيميائية كطريقة ثانية ومخططات المعاوقة كطريقة ثالثة لحساب سرعة التآكل وإيجاد مردود التثبيط وفي الأخير تحليل النتائج المتحصل عليها وإجراء مقارنة بين الطرق المستعملة من أجل تحديد أحسن طريقة و التي تعطي أحسن نسبة تثبيط للتآكل .

تم تقسيم هذا البحث الى 3 محاور تتمثل في :

الفصل الأول : ويتناول مفاهيم عامة حول التآكل وطرق الحماية منه.

الفصل الثاني : ويتناول الطرق المستعملة لدراسة التآكل.

الفصل الثالث : دراسة الفعالية التثبيطية للعسل.

ختمنا هذا البحث بخاتمة عامة تم فيها تلخيص أهم النتائج المتحصل عليها ومدى فعالية هذا المثبط في منع تآكل.

# المحور الأول

## مفاهيم عامة

## 1-1- مقدمة

بالرغم من التطور الكبير الذي وصل إليه العالم في هذا اليوم إلا أن هناك مشكلة كانت ومازالت تتسبب في خسائر كبيرة جدا ألا وهي مشكلة التآكل ، وبالرغم من تنوع الأضرار الناتجة عنها إلا أنها تتفق بأن تأثيرها الإقتصادي سيئ جدا ، وتمثل الخسائر الناتجة عن التآكل جزءا لا يستهان به من الناتج القومي للدول الصناعية إذ يسبب خسائر جسيمة في الإقتصاد العالمي تقدر بالمليارات سنويا لأنه يدمر كمية ضخمة من المنشآت والمعدات الصناعية ، ومع أن القضاء على هذا المشكل شبه مستحيل إلا أن العلماء تمكنوا من إستخدام طرائق حديثة في مقاومته [10].

## 1-2- تعريف التآكل

يعرف التآكل بأنه فشل يصيب سطح المعدن ينتج بسبب عوامل كيميائية أو بسبب عوامل كيميائية تساعد على تساعدها عوامل ميكانيكية متوفرة في الوسط الذي يعمل فيه المعدن ويعرف كذلك على أنه إضمحلال (المعدن ) وتغير خصائصه نتيجة تفاعله مع الوسط المحيط ، إن القوة الدافعة التي تجعل المعدن يتآكل هي عبارة عن عملية طبيعية تعيد المعدن إلى الحالة التي يوجد عليها في الطبيعة أي الحالة الخام [11]، كما يمكن تعريفه بأنه عبارة عن تفاعلات كيميائية ( تفاعلات أكسدة مصحوبة بإختزال ) تحدث على سطح المعدن عندما يكون على صلة بالوسط المسبب للتآكل [10]، ويمكن أن نعرفه أيضا بإنهيار المواد بفعل ميكانيكي غير صرف أو إنهيار المواد بسبب التفاعل مع البيئة المحيطة وكذلك بالإستخلاص العكسي للمعادن [12].

## 1-3-أنواع التآكل

1-3-1- التآكل الكيميائي (المباشر) : هو التآكل الذي يحدث بسبب التفاعل المباشر بين الفلز و البيئة المحيطة وذلك بفعل الغازات و الأبخرة (عند درجات حرارة مرتفعة) أو بتأثير السوائل الفعالة المخربة للمعدن [11].

1-3-2- التآكل الكهروكيميائي (غير المباشر) : هو التآكل الذي يحدث بسبب تيار كهربائي يتعرض له الفلز ، وتتسأ هذه التيارات بسبب تطبيق كمون خارجي أو وجود فرق في الكمون بين معدنين موجودين على تماس فيما بينهما [13] .

## 1- 4- أشكال التآكل :

1- 4 - 1- التآكل العام (المنتظم) : هو ضياع للمادة بطريقة منتظمة على جميع سطح المعدن و بنفس المعدل مما يجعل سماكة التآكل منتظمة ، ويحدث هذا النوع من التآكل خاصة في المعادن المعرضة إلى أوساط حمضية ، وهو أكثر الأنواع إنتشارا و أقلها خطرا [14] .



الشكل (1-1) : صورة للتآكل المنتظم



**4-1-2-التآكل بالنقر (النقطي) :** هو عملية تكوين نقرات أو ثقوب عميقة على سطح غير متآكل و يمكن لهذه النقر أن تأخذ أشكالاً متعددة وهو شائع الحدوث في أوساط المياه المالحة وغالباً في المعادن التي لا تصدأ و يحتاج حدوثه إلى توفر أيون الكلوريد [13-14].



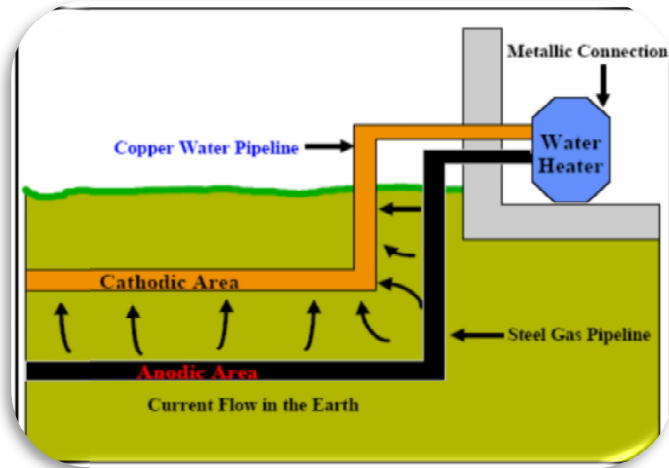
الشكل(1-2): صورة للتآكل بالنقر

**4-1-3- التآكل ما بين الحبيبات :** يحدث عندما يكون المعدن في حالة ميتالورجية معينة تؤدي إلى جعل منطقة حدود الحبيبات أكثر نشاطاً من مناطق الحبيبات نفسها ، هذا النوع من التآكل تعاني منه معظم السبائك مثل سبائك الصلب المقاوم الأوستنيتي [11].



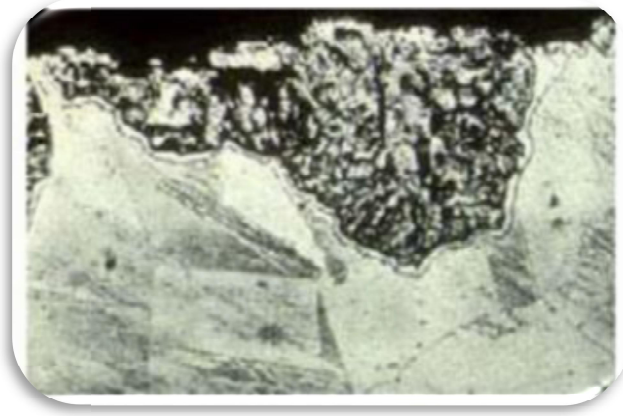
الشكل(1-3) : صورة للتآكل ما بين الحبيبات

**I-4-4-التآكل الغلفاني :** يحدث هذا النوع من التآكل عند تلامس أو إتصال معدنين مختلفين في الجهد الكهربائي في وسط تآكل كهر وليتي أي يشكل أحد المعدنين منطقة أنود و الأخر منطقة كاثود و يمكن معرفة ذلك بدراسة السلسلة الكهروكيميائية حيث كلما كان فرق الجهد بينهما متباعدة كان التآكل أشد على المعدن الأقل جهدا [10].



الشكل (I-4) : صورة للتآكل الغلفاني

**I-4-5-التآكل الإنتقائي :** يحدث هذا النوع من التآكل فقط بالنسبة للسبائك التي تتكون من معدنين أو أكثر ويبدأ التآكل بسبب إختلاف موضعي في التركيب ونتيجة لذلك يبقى المعدن الأكثر كاثودية بينما يتآكل المعدن الأكثر أنودية ومقاومة السبيكة تعتمد على تركيبها وتزداد المقاومة للتآكل بزيادة تركيز المعدن الأكثر كاثودية في السبيكة [11].



الشكل (1-5): صورة للتآكل الإنتقائي

**I-4-6-التآكل الشقي** : يحدث هذا النوع من التآكل في الفجوات الصغيرة الموجودة بين معدنين مثل

فجوات المسامير حيث يكون تركيز الأكسجين في تلك الفجوات محدود (أنود ) بينما السطح الخارجي)

كاثود ) يكون به تركيز عالي من الأكسجين مما يؤدي لحدوث تآكل لتلك الفجوات [10].



الشكل (1-6): صورة للتآكل الشقي

**I-4-7-التآكل الخيطي :** يحدث التآكل الخيطي تحت الأسطح المطلية أو المطلية عندما يخترق الماء

الطلاء ويبدأ هذا النوع من التآكل عند حدوث عيوب صغيرة في الطلاء وينتشر ليؤدي إلى ضعف هيكله

[15].

**I-4-8- التآكل الإجهادي :** يعرف التآكل بالإجهاد بأنه عملية تشقق بطيئ لمعدن مغمور في وسط

آكال وتحت تأثير إجهادات داخلية و خارجية ويتشابه هذا النوع من التآكل مع التآكل بالنقر في حدوثه

للسبائك القابلة للخمول [12].



الشكل (I-7) : صورة للتآكل الإجهادي

**I-5-العوامل المؤثرة في حدوث التآكل**

يعتمد سلوك المادة فيما يتعلق بالتآكل على عدة عوامل :

✓ عوامل مرتبطة بالبيئة ( التركيز ، محتوى الأكسجين ، درجة الحرارة ، الضغط ، وجود البكتيريا ،

درجة الحموضة في الوسط ، وجود التدفق .....).

✓ عوامل متعلقة بالمادة ( التركيب ، التركيب المعدني ، التجانس ، المعالجة الحرارية و الميكانيكية ، طريقة التحضير ، .....).

✓ العوامل التي تحدد طريقة الإستخدام ( حالة السطح ، الضغط ، الصدمات ، الإحتكاك ، .....)[16]

### I-6- وسائل الحماية من التآكل

يوجد هناك عدة طرق تتدرج تحت حماية المواد من التآكل تتناسب كل منها مع ظروف معينة ، لذا يجب دراسة طريقة الحماية لأي هيكل قبل الشروع في تنفيذها ومن بين هذه الطرق :

#### أ- الحماية المهبطية

يرجع إستخدام هذا النوع من الحماية تاريخيا إلى بداية القرن التاسع عشر و بالتحديد سنة 1824 حيث أستعملت هذه الطريقة لحماية السفن من التآكل في مياه البحر وذلك بإستعمال أقطاب الخارصين ، ويمكن تعريف الحماية المهبطية بأنها عملية حقن مستمر للمعدن المراد حمايته بالإلكترونات السالبة ليكون مهبطا ويصبح القطب المعدني المقابل له في نفس الوسط مصعدا [12] .

#### - طرق إستعمال الحماية المهبطية

هناك طريقتان لحماية الهياكل المعدنية مهبطيا وهما طريقة أنودات المعادن النشطة أو ما يسمى بالأنودات المضحية ، و طريقة التيار الكهربائي [12] .

#### • الأنودات المضحية

تتم بإستعمال المعادن النشطة مثل الألومنيوم و الخارصين و الماغنسيوم بحيث تمثل هذه المعادن مصعدا إذا وصلت بالمعادن الأخرى مثل الحديد و النيكل والكروم وسبائكها في بيئة واحدة أي أنها تضحي بنفسها وتتآكل بدلا من المعادن المراد حمايتها [12] .

### • طريقة التيار الكهربائي

تعتمد هذه الطريقة على تمرير تيار كاثودي معاكس لتيار التآكل [14] .

### ب- الحماية المصعدية

لقد ظهرت طريقة الحماية المصعدية للمعادن سنة 1954م عن طريق العالم *Edeleany* وتطورت بتطبيق الأساسيات الحركية للتفاعل ، وتتلخص هذه الطريقة في تسليط تيار خارجي مصعدي على سطح الهيكل المعدني المغمور في المحلول الموصل ( إلكتروليت ) لتكوين غشاء سالب يعمل على حماية المعدن .

[12]

### ج- الحماية بإستخدام الطلاء

يعد الطلاء أحد أنواع الحماية من التآكل ويختلف بإختلاف أنواعه وتتمثل الحماية بإستخدام الطلاء في تكوين طبقة حماية على سطح المعدن مما يمنع إتصال سطح المعدن بالوسط الأكال [14].

### د- الحماية بالتصميم المناسب

إن التصميم المناسب يشكل أفضل طريقة و أحسن أسلوب لمنع حدوث عملية التآكل ، ويشمل التصميم المناسب إختيار المعدن المناسب والمعالجة الحرارية وطرق التصنيع ، وتأثير الوسط ، وتعديل درجة الحرارة ، وكذلك المراقبة و التحكم ومن مرتكزات التصميم المناسب في مجال التآكل مايلي [12] :

### • من ناحية البيئة

✚ النواحي الطبيعية و الجغرافية للبيئة : وتتمثل في التهوية والمياه والتربة [12]

✚ الأوساط الكيميائية : تختلف أنواع المعادن المستخدمة باختلاف الأوساط الكيميائية

، فالمعادن المستعملة لتفادي التآكل بالهواء الجوي تختلف عن المعادن المستعملة لتفادي التآكل في مياه البحر و الحوامض والقلويات وكذلك مراعاة حدوث التآكل بالإجهاد لبعض المعادن في أوساط معينة [12].

✚ الأوساط الأخرى : ويحدث هذا عند إلتحام المواد المعدنية مع المواد غير المعدنية ومن بين

الأمثلة على ذلك تآكل مسامير التثبيت الحديدية بفعل الأحماض العضوية في الأخشاب [12] .

✚ درجة الحرارة : بزيادة درجة الحرارة عن 30 درجة مئوية يزداد معدل التآكل لمعدن الحديد عشرة

أضعاف عند الرطوبة النسبية العالية وبارتفاع درجة الحرارة يتكون على السطح أكسيد المعدن [12].

### • من ناحية الإجهادات

التصميم المناسب يجب أن يأخذ في الإعتبار جميع الإجهادات التي تحدث خلال عمر الآلية أو الهيكل ، وتتضمن إجهادات التشكيل والإجهادات الحرارية عند التصنيع و إجهادات الإهتزاز وكذلك إجهادات

الإختبار و التشغيل [12] .

### • من ناحية المظهر و الشكل

بحيث يتم عند التصميم مراعاة شكل ومظهر المعدات و الآلات من حيث تفريغ المحتويات ، ومنع تركيز الشوائب في الخزانات و المفاعلات ، وتنفيذ الوصلات الجيدة كاللحام و البرشمة ، ويمكن إجمالها فيما يلي

: الوصلات المعدنية ، اللحام ، الرواسب ، العوارض الأرضية [12].

### هـ - مثبتات التآكل

يمكن تقسيم مثبتات التآكل حسب حمايتها للمعدن إلى الأنواع التالية :

✚ **المتبطات الممتازة** : وتتمثل في المركبات العضوية التي نضيفها لوسط التآكل مما يؤدي إلى تراكمها على سطح المعدن لتمنع ذوبانه كمصعد أو إختزاله كمهبط [12].

✚ **الكاسحات** : وتتمثل في المركبات الكيميائية التي بإضافتها للوسط تعمل على إزالة العناصر أو المركبات التي تزيد من تآكل المعدن في وسط معين [12].

✚ **معيقات إنطلاق الهيدروجين** : وتتمثل في المركبات السامة مثل أيونات الزرنيخ و الأنتيمون التي تعمل على إعاقة إنطلاق الهيدروجين من التفاعل وهذه المركبات ذات تأثير فعال في الأوساط الحامضية وغير مجدية في أوساط ذات تفاعل مهبطي [12].

✚ **المركبات المؤكسدة** : وتتمثل في الأيونات المؤكسدة مثل أملاح الكروميت و النيتريت والمولبيديت حيث تعمل هذه الأيونات على تكوين غشاء سالب على سطح المعدن لحمايته من التآكل [12].

✚ **مانعات التآكل لطور البخار** : وتمتاز مركبات هذه المجموعة بضغط بخاري مرتفع حيث تعمل على حماية السطوح الداخلية للهياكل المعدنية المحتوية على البخار مثل الخزانات الحديدية والمكثفات النحاسية ومن بين هذه المركبات الأمونيا ( $NH_4$ ) [12].

### I-6-1- الحماية عن طريق متبطات التآكل

من أجل حماية المنشآت الصناعية والإقتصادية من الأخطار التي يسببها التآكل وللحد من الخسائر الكبيرة فقد لجأ الباحثون لعدة طرق من بينها إستعمال مركبات تسمى المتبطات تضاف للوسط الأكال لحماية المعدن خاصة في المحاليل المائية [16].



**I-6-1-1- تاريخيا**

من الصعب تحديد الأصل الزمني الدقيق لإستعمال المثبطات ، لكن من العروف أنه قبل بضعة عقود لوحظ أن رواسب الحجر الجيري المتكونة داخل الأنابيب التي تحمل بعض المياه الطبيعية تحمي هذا الأنبوب ، وفي عام 1945 كان هناك أقل من 30 منشور تتناول تقنية التثبيط وقد تمت كتابة العديد من المقالات خلال الفترة الممتدة من 1945 إلى 1954 تناولت هذه المقالات مكافحة التآكل بإستخدام مثبطات في عدة ميادين خاصة مجالات الطيران ، دوائر التبريد، محركات الديزل ومصافي البترول والناقلات ، وشهدت المقالات المنشورة خلال هذه الفترة تطورا تقنيا كبيرا في العالم ، و إمتد تطور الدراسة مع مرور السنين حيث في سنة 1970 تم إحصاء 647 مقالة تتناول التثبيط[17] .

**I-6-1-2- المثبط هو مركب كيميائي يضاف عند مستويات منخفضة إلى وسط التآكل و يؤدي إلى**

بطئ أو حتى إلى إيقاف عملية التآكل للمعدن الملامس لهذا الوسيط[18].

و يعطى تعريفه أيضا من قبل الرابطة الوطنية لمهندسي التآكل (NACE) كالتالي: هو مادة تؤخر التآكل عند إضافتها إلى بيئة بتركيز منخفض [17] .

**I-6-1-3-خصائصها**

- تخفيض معدل تآكل المعدن مع محافظة الأخير على خصائصه الفيزيائية و الكيميائية .
- أن تكون فعالة بتركيز منخفضة.
- غير مكلفة ( إقتصادية ) مقارنة بالنتائج التي تسمح بتحقيقها.
- أن تكون مستقرة في نطاق درجة الحرارة المستخدمة.
- أن تكون مستقرة و ثابتة أمام مكونات الوسط الأكال ، خاصة المؤكسدات منها.

- غير سامة. [13,17]

#### I-6-1-4- معلومات عامة عن إستخدام مثبطات التآكل

أ- مثبط ( أو خليط من المثبطات ) كوسيلة وحيدة للحماية :

• حماية دائمة : حيث يسمح المثبط بإستخدام المواد المعدنية ( الحديد غير المشبع مثلا ) في ظل ظروف مرضية لمقاومة التآكل .

• حماية مؤقتة : حيث يكون التركيب حساسا بشكل خاص للتآكل ( التخزين ، التجريد ، التنظيف ) في هذه الحالة يكون التحكم في النظام أمرا بسيطا كما أن التنبؤ بسلوك المثبط بمرور الوقت يكون أسهل في التنفيذ.

ب- يمكن دمج مثبط ( أو خليط من المثبطات ) مع وسيلة أخرى للحماية بحيث يكون هناك مقاومة عالية ضد التآكل. [19]

#### I-6-1-5- مجالات إستعمال المثبطات

لمثبطات التآكل أهمية بالغة وتم إستعمالها في العديد من المجالات نذكر منها :

- ✓ معالجة المياه ( مياه الصرف الصحي ، مياه العمليات الصناعية ،.....).
- ✓ صناعة البترول : الحفر والإستخراج و التكرير والتخزين والنقل ، في هذه الصناعة يعد إستخدام مثبطات التآكل أمرا ضروريا لحماية المنشآت.

✓ الدهانات حيث تكون مثبطات التآكل عبارة عن مواد مضافة توفر الحماية ضد تآكل المعادن.

✓ الحماية المؤقتة للمعادن سواء أثناء التخليل الحمضي أو تنظيف المنشآت أو التخزين في

الغلاف الجوي [20] .

**ا-6-1-6- تصنيف المثبطات**

إن عدد المثبطات كبير جدا وبالتالي فإنه يوجد هناك عدة طرق لتصنيفها وذلك حسب :

- ✓ طبيعتها.
- ✓ حسب التفاعل الجزئي.
- ✓ إستعمالها.
- ✓ آلية التفاعل .

**ا-1-6-1-6- حسب طبيعة المثبطات****أ- المثبطات العضوية :**

تعتبر المثبطات العضوية مجموعة مهمة جدا من مثبطات التآكل حيث تستخدم بشكل عام في البيئة الحمضية ونظرا لسميتها البيئية فإنها تستخدم بشكل متزايد في الأوساط القلوية ، ترتبط القوة المثبطة لهذه المركبات العضوية بالبنية و التركيز والخصائص الكيميائية للطبقة المتكونة عن طريق الإمتزاز ، تصنع المثبطات العضوية بشكل عام من المنتجات الثانوية لصناعة البترول ، وهي تتكون من جزء غير قطبي كاره للماء يتكون من سلسلة هيدروكربونية واحدة أو أكثر وجزء قطبي محب للماء يتكون من مجموعة وظيفية واحدة أو أكثر [21].

**ب- المثبطات غير العضوية ( المعدنية )**

هي مركبات من مصادر معدنية ، عادة لا تحتوي على عنصر الكربون في بنيتها ، غالبا ما تكون أملاح بلورية مثل : كرومات الصوديوم ، تتحلل في الماء مكونة الكاتيونات والأنيونات ، يعود الأثر التثبيطي لهذه الأملاح إلى الأنيون السالب ، ومن أمثلة ذلك أنيون الكرومات ، أنيون السيليكات ، أنيون الفوسفات و

أنيون الموليبيدين، تستعمل هذه المثبطات بشكل واسع خاصة في الأوساط القاعدية ، أما في الأوساط الحمضية فأكثرها إستعمالا هي تلك التي تحمل أيون اليود ، في حين تمت دراسة الأثر التنشيطي لأيونات الليثيوم والمغنيزيوم على الألومنيوم في الأوساط المعتدلة [16].

### I-6-1-6-2- التصنيف عن طريق التفاعل الجزئي

#### أ- المثبطات الكاثودية

هي عبارة عن مركبات إلكتروفيلية حيث ينتج عن عمل هذه المثبطات إنخفاض في كثافة التيار الجزئي المهبطي وإزاحة كمون التآكل في الإتجاه السالب [16] ، ونظرا لطريقة عملها تعتبر أكثر أمانا من المثبطات الأنودية وتشمل المثبطات الكاثودية عدة مجموعات من بينها الزنك ، النيكل ، الفوسفات والمغنيسيوم...إلخ ، ومن طريقة عملها لوحظ أنها مفيدة في الأوساط الحمضية [21].

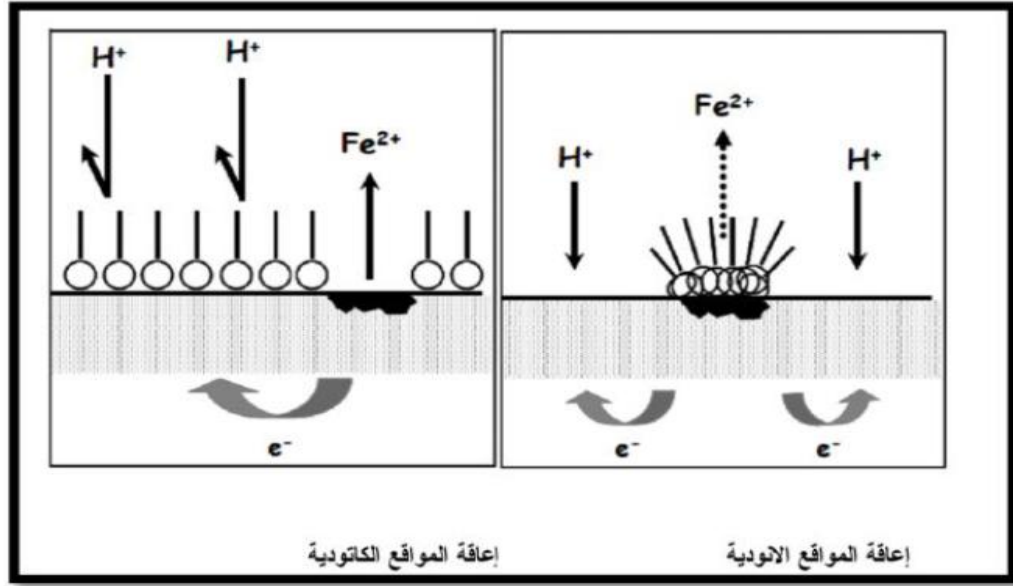
#### ب- المثبطات الأنودية

هي كثيرة جدا حيث تسمى أيضا بمثبطات التخميل حيث تعمل على التقليل من سرعة التفاعل الأنودي حيث تخفض كثافة التيار الأنودي وتحول إمكانية التآكل في الإتجاه الإيجابي وذلك بتغطية المساحات المصعدية في المعدن بإتحادها مع أيونات  $Fe^{+2}$  لتشكل راسب يؤدي إلى سد المناطق المتآكلة .

إن المثبطات الأنودية غالبا ما يشار إليها على أنها خطيرة جدا [22].

#### ج- المثبطات المختلطة

هي مثبطات مصعدية و مهبطية في نفس الوقت حيث تعمل المثبطات المختلطة على كل من العمليات الأنودية والكاثودية و تقلل هذه المثبطات من معدل التفاعلين الجزئيين عن طريق تعديل جهد التآكل قليلا [21].



الشكل ( 8-1 ) تشكل طبقات حاجزة كاثودية و أنودية من التفاعلات الكهروكيميائية في الوسط الحمضي

**3-6-1-6-1-6-3- حسب إستعمالها:**

- أ- مثبطات الوسط الحمضي:** تستعمل في هذه الأوساط لمنع الهجوم الكهروكيميائي على الصلب عند عملية المسح أو التنظيف من الصدأ بالنسبة للأوساط الصناعية البترولية حيث تضاف للسائل [13].
- ب- مثبطات الوسط المعتدل :** وهي مثبطات تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء و بعض الشوارد المنحلة فيه [22].

**4-6-1-6-1-6-1-6-4- التصنيف حسب آلية التفاعل**

**أ- مثبطات التخميل**

تشكل هذه المثبطات أغشية تخميل ثلاثية الأبعاد بين السطح المتآكل وجزيئات المانع ويسمى المانع أيضا بالطور البيني حيث يتم دمجها أيضا في طبقات الحاجز وبالتالي تؤدي هذه الجزيئات المثبطة إلى شبكات كثيفة و متفجرة والتي في الواقع لها مسامية منخفضة و إستقرار جيد ، هناك فئات من مثبطات التخميل

وهي :

✓ الأيونات المؤكسدة مثل  $CrO_4^{2-}$  حيث بإمكانها أن تحمل الصلب في عدم وجود الأوكسجين.

✓ الأيونات غير المؤكسدة مثل  $WO_4^{2-}$  ،  $PO_7^{3-}$  ،  $Mo$  ،  $C_6H_5COO^-$  والتي تتطلب وجود الأوكسجين وتحل محل تفاعل الإختزال الكاثودي لهذا الأخير من خلال تعزيز إمتصاصه على سطح يتم إستهلاك كل هذه الأيونات ببطء وبالتالي من الضروري مراقبة التركيز بشكل دوري عند إستخدام هذه المثبطات [19].

### ب - التثبيط بالإمتزاز

نتحدث عن الإمتزاز عندما يكون هناك إرتباط بسيط لجزيئات المثبط بسطح المعدن دون حدوث أي تفاعل الإمتزاز ظاهرة سطحية عالمية لأن أي سطح يتكون من ذرات لا تشبع كل روابطها الكيميائية لذلك يميل هذا السطح إلى ملأ هذه الفجوة عن طريق إلتقاط الذرات و الجزيئات الموجودة في الجوار ، يمكن أن تكون الرابطة بين الأنواع الممتزة و السطح المعدني من نوعين أساسيين [19] :

### ✓ الإمتزاز الفيزيائي

حيث يحافظ على هوية الجزيئات الممتزة ويمكن التمييز بين ثلاثة أنواع من القوى :

- قوى التشتت وهي موجودة دائما.
- القوى القطبية الناتجة عن وجود مجال كهربائي .
- الروابط الهيدروجينية الناتجة عن مجموعات الهيدروكسيل أو الأمين .

ترتبط مثبطات الإمتزاز الفيزيائي بالتفاعلات بين الأنواع القطبية وجزيئات الماء ، عندما يكون سطح المعدن مشحونا بشكل إيجابي كما هو الحال مع الحديد حيث يتم تسهيل إمتزاز مثبطات الشحنة السالبة ،

يمكن للجزيئات ذات الشحنة الموجبة التي تعمل مع وسيط سالب الشحنة أن تمنع أيضا تآكل معدن موجب الشحنة [19].

### ✓ الإمتزاز الكيميائي

يتكون الإمتزاز الكيميائي من تجمع الإلكترونات بين الجزء القطبي للجزيئ و السطح المعدني ، مما يولد تكوين روابط كيميائية أكثر إستقرارا لأنها تستند إلى طاقات رابطة أعلى ، تأتي الغالبية العظمى من الإلكترونات من جزيئات مزدوجة وغير مزدوجة من الجزيئات المثبطة مثل :  $O$  ،  $P$  ،  $S$  ،  $N$  ( كل هذه الذرات تختلف عن غيرها من خلال كهروسلبيتها العالية ) ، يصاحب الإمتزاز الكيميائي تعديل عميق لتوزيع الشحنات الإلكترونية للجزيئات الممتزة وغالبا ما يكون للإمتزاز الكيميائي آلية لا رجعة فيها [19].

### ج- التثبيط بالترسيب

هي مركبات تشكل رواسب على سطح المعدن ، وتكون إما رواسب لمعقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال أو لأملاح معدنية ، فيتكون شريط واقى للسطح [19].

المحور الثاني  
المواد و الإجراءات  
التجريبية



## 1-1-11 مقدمة

يتطلب تعقيد ظاهرة التآكل وتنشيطها طرق تجريبية مختلفة لتقدير معدل التآكل ومراقبته ، تم تطوير عدة طرق في معامل البحوث و المنشآت الصناعية منها ما هو كلاسيكي ومنها ما هو حديث يختلف إستعمال هذه الطرق مع إختلاف نوع التآكل و الوسط المعرض له المعدن ، ومن أهم هذه الطرق طريقة الضياع في الكتلة بالرغم من طول المدة التي تستغرقها هذه الطريقة إلا أنها من الطرق الفعالة و الأكثر شيوعا [13,12].

## 2-1-11 المواد المستخدمة

تم في هذا العمل إستخدام قطع من الفولاذ من نوع C45 وقد قمنا بتحليله لمعرفة تركيبه الكيميائي بإستخدام جهاز التحليل الطيفي للمعادن حيث يظهر الجدول التالي التركيب الكيميائي للعينات المدروسة :

الجدول ( 1-11 ) : التركيب الكيميائي للفولاذ C45.

العناصر	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	MO%	Cr+MO+NI%
A	0.50	0.40	0.80	0.045	0.045	0.40	0.40	0.10	0.63

## 3-1-11 تحضير العينات

حيث نقوم بتهيئة وتحضير العينات للمعدن المراد دراسته وذلك للقيام بالقياسات التجريبية المختلفة.

## 3-1-11 إعداد القطع

وذلك بإختيار الشكل المناسب حسب الطريقة المستعملة حيث قمنا بقص عدة مكعبات مختلفة الحجم ( عدم الدقة ) وذلك بإستخدام المنشار الكهربائي .

## II-3-2- الصقل الميكانيكي

تتمثل هذه العملية في تلميع المادة أي جعلها أكثر نعومة وذلك بإزالة الطبقة السطحية لها وذلك من خلال

✓ تنظيف القطع المحضرة بإزالة الشوائب الخارجية بحيث لا يتبقى أي عيوب أو خدوش مرئية ويصبح السطح مثل سطح المرآة .

✓ نقوم بعملية الصقل بإستخدام الجهاز المبين في الشكل (II-1) صقل ميكانيكي دوار بإستعمال الأوراق الكاشطة ذات القياسات المختلفة ( 1200 -800 -400 -240 -180 ) .

✓ لكي نحصل على سطح لامع كالمرآة ، أثناء عملية الصقل نقوم بصب الماء على الورقة الكاشطة وذلك للتخلص من الحرارة المنطلقة من المعدن .

✓ - تغسل العينة بالماء المقطر ثم تجفف جيدا وهكذا تكون جاهزة للتجربة.



الشكل (II -1): جهازالصقل الميكانيكي

## II -4- تحضير المحلول

## II -4-1- تحضير الوسط الأكال ( المحلول الإلكتروليتي )

يحدث التآكل على أساس التفاعلات التي تحدث بين المعدن و الوسط المحيط به ، ولهذا قمنا بدراسة تأثير سلوك الفولاذ C45 ، حيث المحلول الإلكتروليتي المستعمل في هذه الدراسة هو عبارة عن محلول ملحي 3.5% NaCl ( أي 35 g من NaCl لكل لتر من الماء المقطر ) ، عند درجة حرارة المخبر وقد تم إختيار هذا المحلول لأن درجة حرارة الملوحة تقارب درجة ملوحة مياه البحر .



الشكل (II-2): تحضير المحلول

## II-4-2- تحضير المحلول الأم ( المثبط ) :

- من أجل دراسة و توصيف فعالية عسل النحل الحر في حماية الفولاذ من التآكل نقوم بما يلي :
- قمنا بوزن 1.5g من عسل النحل الحر بواسطة ميزان حساس .
- نقوم بحل العسل الذي قمنا بوزنه في 1 لتر من الماء المقطرومنه تحصلنا على محلول مثبط بتركيز 1.5g/l
- في هذا العمل التجريبي نحتاج إلى تراكيز مختلفة للمحلول المثبط وهي كالتالي :

و منه نقوم بعملية تمديد للمحلول الأم للحصول على التركيزين الأخيرين.  $0.5g/l$  ،  $1g/l$  ،  $1.5g/l$

## II-5- الدراسة التجريبية للطرق المستعملة :

لتوضيح ظاهرة التآكل و إبرازها توجد عدة طرق من بينها طريقة الضياع في الكتلة ، الطريقة

الإلكتروكيميائية ، المعايرة الحجمية والممانعة الكهربية ومن هذه الطرق قمنا باختيار:

- طريقة الضياع في الكتلة كطريقة أولى وتهدف إلى تحديد سرعة التآكل بطريقة مباشرة .
- الطريقة الإلكترونية كطريقة ثانية وتسمح أيضا بتحديد سرعة التآكل بطريقة غير مباشرة ، ومن أجل التأكد من النتائج و إبرازها قمنا بالجمع بين الطريقتين.

## II-5-1- طريقة الضياع في الكتلة

رغم طول المدة التي تستغرقها لإيجاد معدل التآكل لمعدن في وسط ما فإنها من الطرق الفعالة و الأكثر

شيوعا لما تتمتع به من السهولة والبساطة إذ أنها لا تحتاج إلى وجود أجهزة أو تركيب معين لدراسة سرعة

التآكل وفعالية التثبيط ، حيث تعتمد على قياس الفرق في الكتلة  $\Delta m$  من طرف العينة ذات المساحة  $S$

خلال زمن  $t$  من غمر العينة في محلول التآكل حيث تعطى سرعة التآكل بالعلاقة التالية [22]:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{St} (g / cm^2 . h) \dots\dots\dots (II - 1)$$

$V_{corr}$ : سرعة التآكل تعطى ب  $g / cm^2 . h$

$S$ : مساحة سطح العينة ب  $cm^2$ .

$t$ : زمن التجربة ( الغمر ) ب  $h$ .

$\Delta m$ : الفرق في الكتلة ب  $g$

$$\Delta m = m_i - m_f$$

$m_i$ : كتلة العينة قبل الغمر.

$m_f$  : كتلة العينة بعد الغمر .

- تمثل كفاءة التثبيت النسبة المئوية للتثبيت حيث تشكل معيار يدل على فعالية المثبط [23]و تعطى بالعلاقة التالية :

$$EI\% = \frac{(V_0 - V_{inh})}{V_0} \times 100. \dots\dots\dots (II - 2)$$

حيث تمثل  $V_0$  ،  $V_{inh}$  سرعتي التآكل في غياب المثبط ووجوده على الترتيب .

## II-5-1-1- المبدأ

تعتمد هذه الطريقة على التغير في وزن العينة بحيث يتم وزن العينة قبل وبعد غمسها في المحلول الإلكتروليتي وهي موضحة في الشكل (II-2)، و تحتاج إلى الأدوات والمواد المخبرية التالية :

### • الأدوات المستعملة

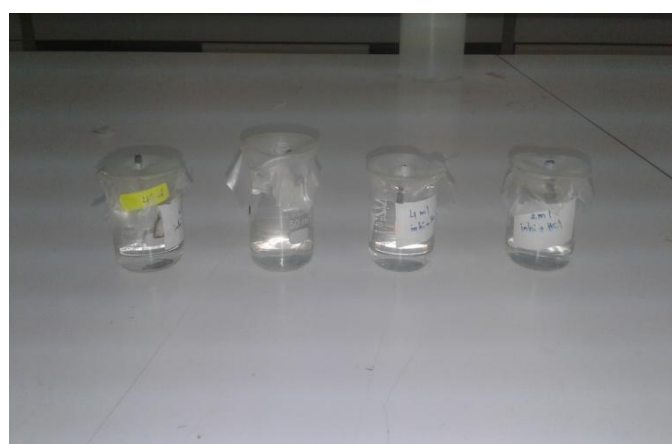
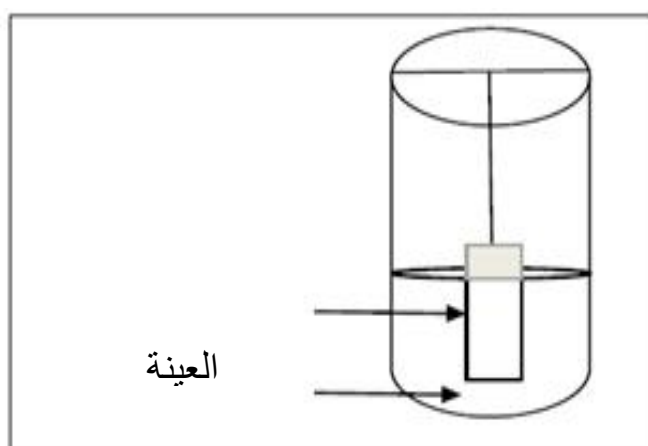
- ✓ ميزان حساس ذو دقة 0.0001g .
- ✓ بياشر ذات سعة 100ml .
- ✓ قدم قنوية إلكترونية لقياس أبعاد القطع المستعملة.
- ✓ أوراق كاشطة ذات القياسات المختلفة ( 180 - 240 - 400 - 800 - 1200 ) .
- ✓ غلاف بلاستيكي .
- ✓ خيط بلاستيكي رفيع جدا لتعليق عينات الفولاذ.

### • المواد المستعملة :

- ✓ الماء المقطر .
- ✓ الفولاذ الكربوني .
- ✓ المحلول الإلكتروليتي .

• طريقة العمل

- إعداد العينات بأشكال هندسية معينة وأكثر الأشكال إستخداما هي المربعة و المستطيلة.
- نقوم بوزن عينات الفولاذ قبل الغمر وندون كتلتها كل على حدى بالإضافة إلى خصائص المحلول المحضر ( درجة الحرارة ، التركيز .....).
- نقوم بتعليق العينات في بيشر يحتوي على  $100ml$  من المحلول حيث يكون تركيز المثبط المستعمل بقيم مختلفة (0g ، 0.5g ، 1g ، 1.5g).
- مدة غمر العينات ( 22 ، 72 ، 168 ) ساعة لجميع الإختبارات.
- بعد مضي مدة الغمر نسحب العينات ونقوم بغسلها بالماء المقطر ونجفها جيدا .
- نزن كتلة العينات من جديد وندون النتائج.
- نحسب المساحة السطحية المعرضة للمحلول.



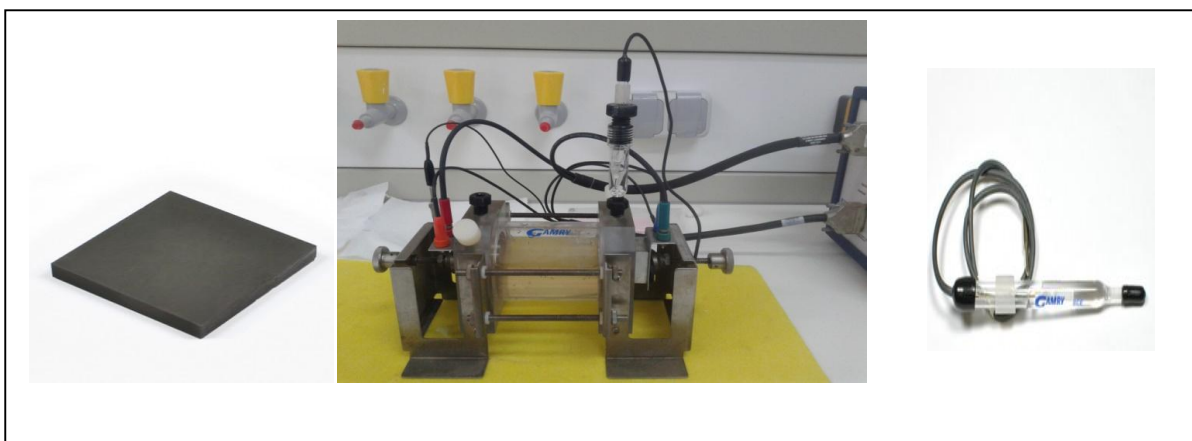
الشكل (II -3): التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة

## II-5-2- طريقة الإستقطاب

### II-5-2-1- الوصف و مبدأ عمل و تشغيل الجهاز

البروتوكول التجريبي يحتاج إلى الأدوات التالية :

- ✓ potentiostat ، جهاز الحاسوب الصغير مثبت به البرمجية.
- ✓ خلية كهربائية
- ✓ عينات الفولاذ التي تمثل القطب العامل
- ✓ القطب المرجع
- ✓ قطب كهربي مساعد.



الشكل، (II-4) : الخلية الالكترهولستة

### II-5-2-2- مبدأ العمل

- نقوم بغمر الأقطاب الكهروكيميائية ( القطب الكهربي العامل ، القطب المرجعي و قطب من الغرافيت ) في 300ml من المحلول تركيزه 0.6mol/l من NaCl في وجود و غياب المثبط ، التي تم توصيلها بأداة فعالة مستخدمة من نوع Gamry Reference 3000TM ، متصلة مباشرة بجهاز الكمبيوتر مزود ببرنامح Gamry Reference 3000TM، حيث قيمة سرعة المسح 1mv/s.

- تسمح منحنيات الإستقطاب بتحديد دقيق للمعاملات الكهروكيميائية لمعدن ملامس لإلكتروليت وهي تيار التآكل  $I_{corr}$  ، مقاومة الإستقطاب  $R_p$  ، إمكانية التآكل  $E_{corr}$  ، تشير منحنيات الإستقطاب إلى نوع المثبط ( أنودي ، كاثودي أو مختلط ) وفقا لإتجاه إنحراف الإمكانيات فيما يتعلق بالإمكانات المقاسة في حالة عدم وجود مثبط.

- يتيح برنامج Gamry Framework إمكانية حساب معدل التآكل  $V_{corr}$  وفقا للعلاقة التالية :

$$V_{corr} = 0.00327 \frac{i_{corr} M}{n \rho} \dots\dots\dots (II-3)$$

ومقاومة الإستقطاب  $R_p$  وفقا لمعادلة Stren-Geary :

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 \times i_{corr} (b_a + b_c)} \dots\dots\dots (II.4)$$

حيث :

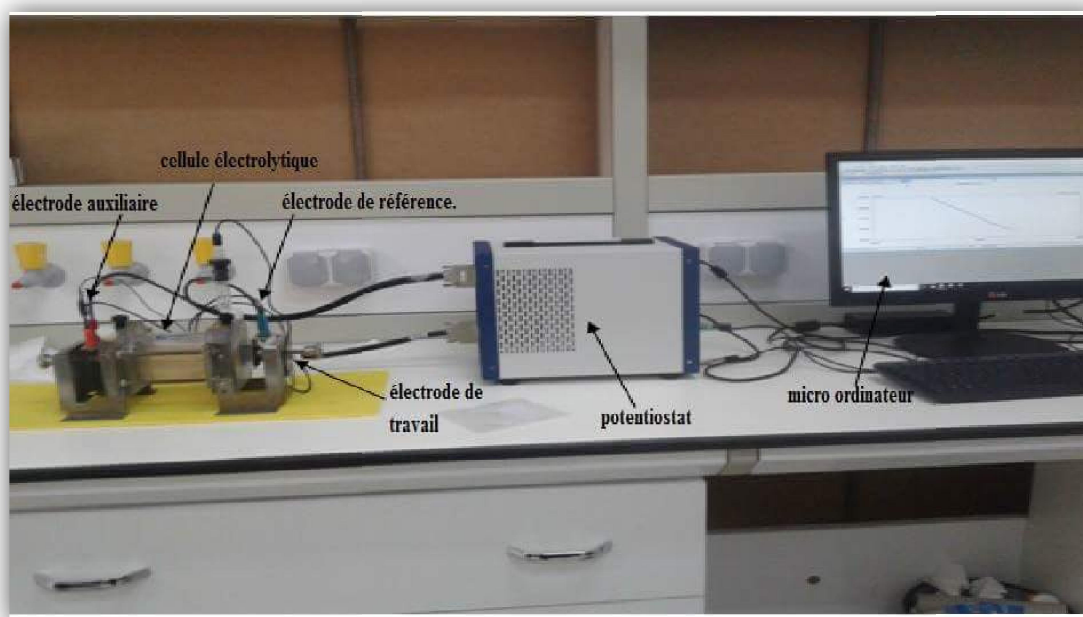
-  $I_{corr}$  : كثافة تيار التآكل

-  $M$  : الوزن المكافئ للمادة المتآكلة.

-  $\rho$  : كثافة المادة المتآكلة

الجهز التجريبي الممثل للتقنية ممثل في الشكل التالي :





الشكل (II-5) : الجهاز التجريبي لتقنية potentiodynamique

تتمثل وظيفة potentiodynamique في الحفاظ على فرق الجهد الثابت بين القطب العامل و القطب المرجعي من خلال تطبيق تيار متغير بين القطب العامل و القطب الكهربيائي الإضافي .

يتم الحصول على ذلك من خلال مقارنة الفرق في الجهد المقاس و القيمة المختارة ،يصحح الاختلاف المسجل قيمة التيار المطبق على القطب العامل الناتج عن التغيير في جهد هذا القطب في الإتجاه المقابل .

يتكون القطب المرجعي من مادة خاصة والتي تحافظ بالإشتراك مع الإلكتروليت على إمكانات مستقرة تستخدم كنقطة مرجعية للقياسات المحتملة ، تستخدم أقطاب كالوميل (KCl) في محلول مشبع KCl بشكل عام حيث يتم وضع هذا القطب بحيث لا يكون هناك إنخفاض كبير في الجهد بين قطب العمل و القطب الإضافي ، القطب المساعد مصنوع من مادة خاملة مثل الجرافيت أو البلاطين.

يتم إستخدام الإستقطاب الأنودي بالطريقة الديناميكية الفعالة لزيادة معدل تآكل لبعض المواد، ويعتبر إختبار التآكل متسارع.

هذه الطريقة دقيقة تماما وتتميز برسم خطوط التافل وتحديد منحدراتها.

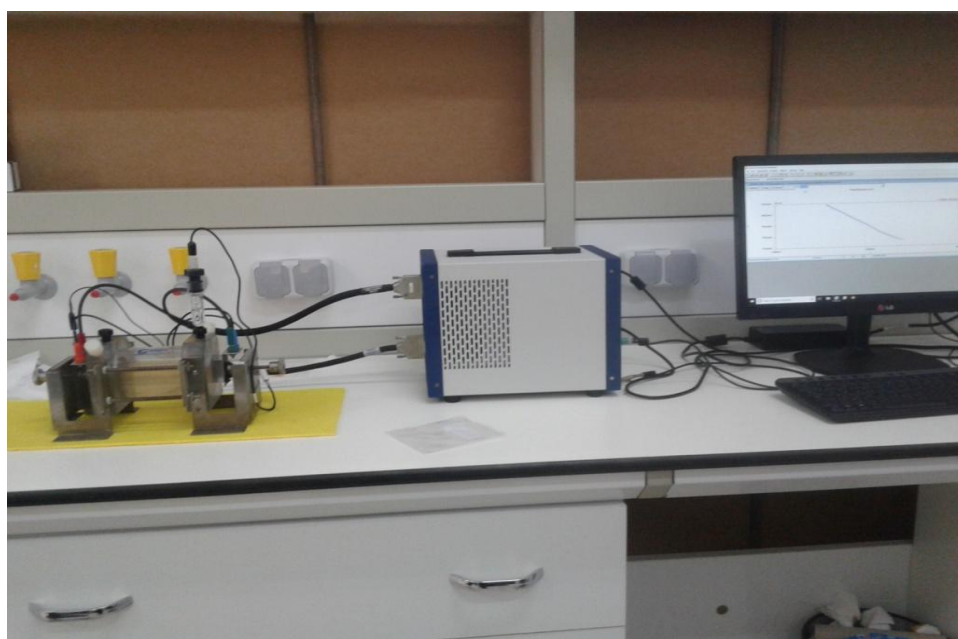
وهي عموما مستقطبة بأكسيد الألومنيوم أو كاثوليكية عند أدنى جهد وتختلف من 5mv إلى 10mv عن إمكانية التآكل الحر ، ويتم التحكم في التيار المطبق للحصول على حالة مستقرة من التآكل.

تعطي المنحنيات التي تم الحصول عليها التباين في شدة التيار الذي يتدفق بين قطب العمل والقطب البلايني ، كدالة للإمكانات المفروضة للقطب الكهربائي .

تختلف الإمكانيات المفروضة على المعدن بواسطة potentiostat خطيا كدالة للوقت ، في بداية التجربة يشكل المعدن كاثود للخلية ، تصبح الإمكانية التي يتم تطبيقها عليها إيجابية أكثر فأكثر بحيث يشكل المعدن أنود الخلية وفقا للإتفاقية ، ومن المفترض أن تكون شدة التيار سالبة عندما يتصرف المعدن مثل الكاثود الموجب .

### II-5-3 - مطيافة المعاوقة الكهربائية :

الجهاز التجريبي المستخدم لتخطيط مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية ممثل في الشكل التالي :



الشكل (II-6) :مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية

تم رسم مخططات المعاوقة الكهربائية باستخدام Potentiostat / Galvanostat de type Gamry

*Reference 3000™* المرتبط ببرنامج (Gamry Framework) بسعة 10mV ، نطاق التردد الذي

تم إستكشافه يختلف من 20KHZ إلى 100mHZ

بالنسبة لجميع الإختبارات الكهروكيميائية التي تم إجراؤها ، إستخدمنا خلية بها ثلاثة أقطاب كهربائية

فولادية: الأول كقطب كهربائي عامل ، و الغرافيت كقطب كهربائي مساعد وقطب كالوميل مشبع كقطب

مرجعي ، يتم وضع هذا الأخير أمام القطب العامل .

في سياق الدراسة حول مثبطات التآكل ، يتيح التحليل الطيفي للمقاومة على وجه الخصوص تحديد طريقة

عمل المنتج .

قد يكون الأمر يتعلق بظاهرة كهروكيميائية سريعة ( نقل الشحنة) مطلوبة في مجال التردد العالي ، بينما

تحدث الظواهر البطيئة ( نقل المادة : الإنتشار ، الإمتزاز ) عند الترددات المنخفضة ، يسمح التحليل

الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية أيضا بتقييم مستوى المانع وتحديد مقاومة المحلول  $R_s$  ، مقاومة نقل الشحنة

$R_t$  وسعة الطبقة مزدوجة  $C_{dl}$  ، حيث تعرف مقاومة نقل الشحنة  $R_t$  على أنها تقاطع الحلقة مع المحور

الحقيقي عند التردد الأساسي ، مقاومة المحلول  $R_s$  هي الحد الأقصى لمقاومة التردد العالي ، بحيث يتم

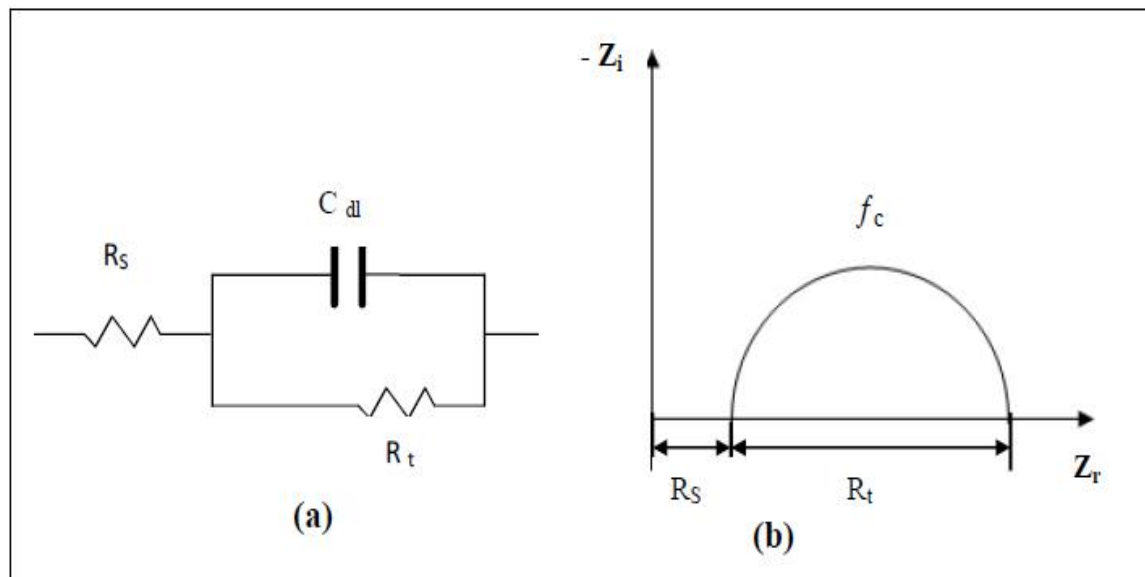
$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_t f_c} \text{ : بالعلاقة التالية :}$$

$f_c$  : هو التردد المقابل لقمة نصف الدائرة.

يتم حساب قيم مقاومة نقل الحمل  $R_t$  من الإختلاف في الترددات العالية و المنخفضة على المحور الحقيقي

وذلك كما إقترح Tsuru و Haruyama.

في الممارسة العملية لا تتمحور الحلقة السعوية على المحور الحقيقي بسبب تشتت التردد الذي يمكن ربطه



الشكل (8-II) : (أ) تمثيل مبسط للواجهة الكهروكيميائية للتفاعل مع نقل الشحنة و (ب) يمثل مخطط المعاوقة

يتم حساب كفاءة المثبط (EI %) من  $R_t$  وفق العلاقة التالية :

$$E \% = \frac{R_t - R_{t_{inh}}}{R_t} \cdot 100 \dots \dots \dots (I-5)$$

حيث  $R_t$  و  $R_{t_{inh}}$  هما على التوالي قيم مقاومة نقل الحمل للفلواذ الخفيف في غياب ووجود المانع [26].

## 6-II- طرق التحليل المستعملة

### 6-II-2- حيود الأشعة السينية

- تتطلب دراسة الخصائص الهيكلية للطبقات الواقية استخدام تقنية حيود الأشعة السينية X .

- حيود الأشعة السينية X هي ظاهرة إنتشار متماسك ومرن تحدث عندما يقع شعاع من الأشعة السينية ( الموجة الكهرومغناطيسية ) على المادة، تنتج الموجة المنعرجة عن تداخل الموجات المتناثرة في كل ذرة ، ولذلك يعتمد على التركيب البلوري.

يعطى إتجاه الحزمة المنعرجة وذلك بموجب قانون براغ كالتالي :  $n\lambda = 2d\sin\theta$

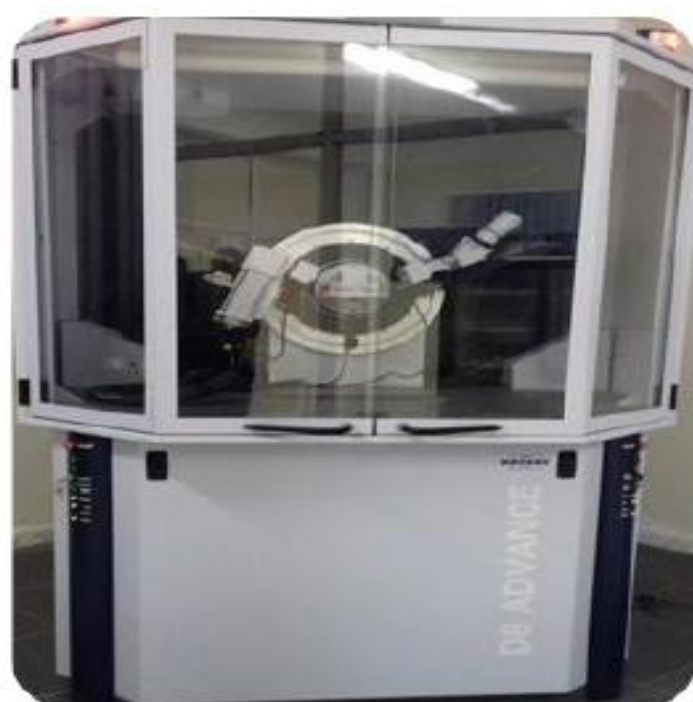
حيث :  $\lambda$  : الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية.

$\theta$  : زاوية وقوع الاشعة السينية .

$d$  : المسافة بين مستويين شبكيين.

$n$  : ترتيب الإنعراج.

- تتمتع الإشعاعات X بخاصية المرور عبر مادة و إنحراف الذرات ، حيث تتيح هذه التقنية تحديد المسافات بين الذرات وترتيب الذرات في المشابك البلورية [19] .



الشكل (II - 8) : جهاز قياس حدود الأشعة السينية

# المحور الثالث

## النتائج و المناقشة

## III-1- مقدمة

في هذا الفصل نقوم بدراسة المتغيرات التي لها تأثير ملحوظ إلى حد ما على حركية عملية تآكل الفولاذ في وسط كلوريد الصوديوم ومن بين هذه العوامل تأثير التركيز ، زمن الغمر، كما قمنا بإجراء سلسلة من التحليلات وذلك بهدف تحديد معدل التآكل للظروف التجريبية المختلفة ومن أجل فهم أفضل لهذه الظاهرة.

## III-2- طريقة الكتلة المفقودة

## III-2-1- تأثير التركيز

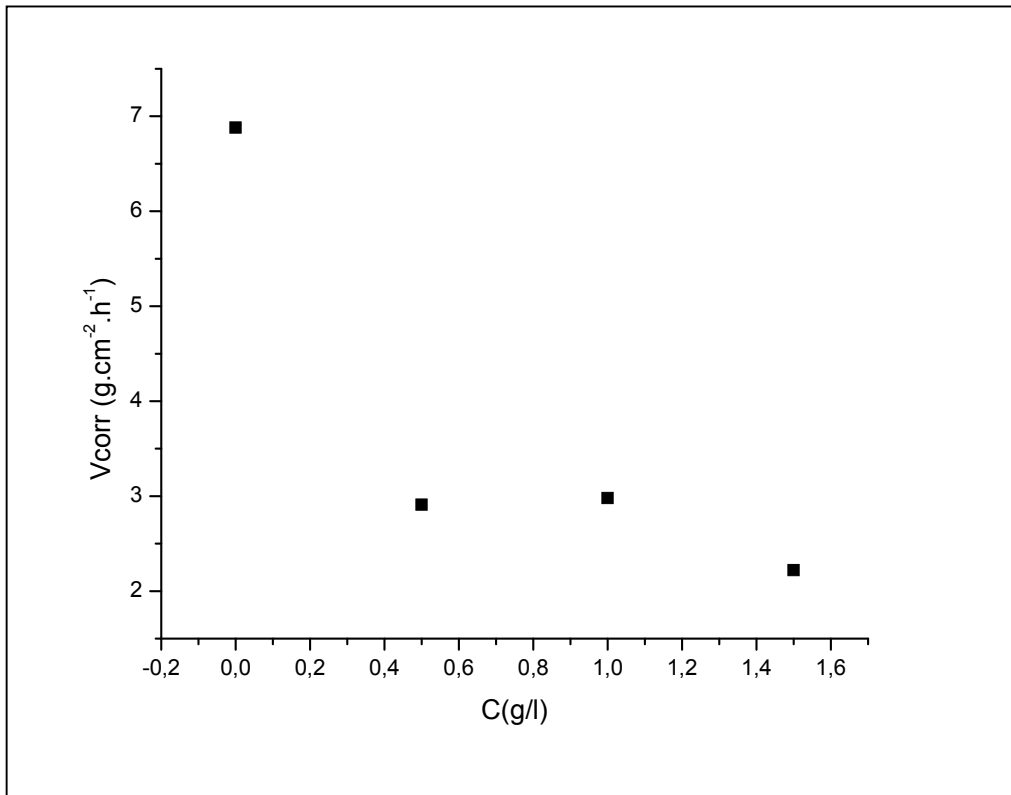
أجريت دراسات فقدان الوزن في محلول كلوريد الصوديوم NaCl ذو التركيز 0,6M في غياب ووجود تراكيز مختلفة من العسل تتراوح بين 0 و 1.5 g/l باستخدام بيانات انقاص الوزن ، تم حساب معدل التآكل وكفاءة التثبيط والتغطية السطحية والتركيز الأمثل للعسل. يتم سرد المعلمات التآكل التي تم الحصول عليها في طريقة فقدان الوزن في الجدول التالي :

الجدول (III-1) : سرعة التآكل والكفاءة المثبطة للفولاذ الصلب في محلول تركيزه 0,6M في وجود وغياب المثبط

C(M)	S (cm <sup>2</sup> )	Δm(g)	V <sub>corr</sub> (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) ×10 <sup>-5</sup>	E(%)
0	1.7183	0.0026	6.88	-
0.5	3.1234	0.0020	2.91	57.70
1	2.2847	0.0015	2.98	56.68
1.5	1.6355	0.0008	2.22	67.73

وقد اظهرت النتائج مايلي: معدل التآكل للعينات بوجود المثبط اقل من معدل التآكل للعيينة المغمورة في محلول ملحي لكوريد الصوديوم بتركيز 0.6M وهذا يعود الى: حدوث تفاعل أولي شديد للحديد و المثبط ينتج عنه تكون طبقات من اوكسيد الحديد شديدة الالتصاق بسطح النموذج مما يعطيه حماية طبيعية اما في وجود املاح الكلوريدات تسبب في كسر طبقات الاكاسيد التي تكونت على سطح النموذج مما ادنى الى استمرار عملية التآكل وزيادة نسبة التآكل كما مبين في جدول رقم(1-III).

الشكل (1-III) يوضح العلاقة بين سرعة التآكل بدلالة التغير في تركيز المثبط حيث أن سرعة التآكل لها قيمة معتبرة في المحلول الملحي فقط أي عند غياب المثبط وذلك لأن سطح الفولاذ معرض مباشرة للوسط التآكلي.



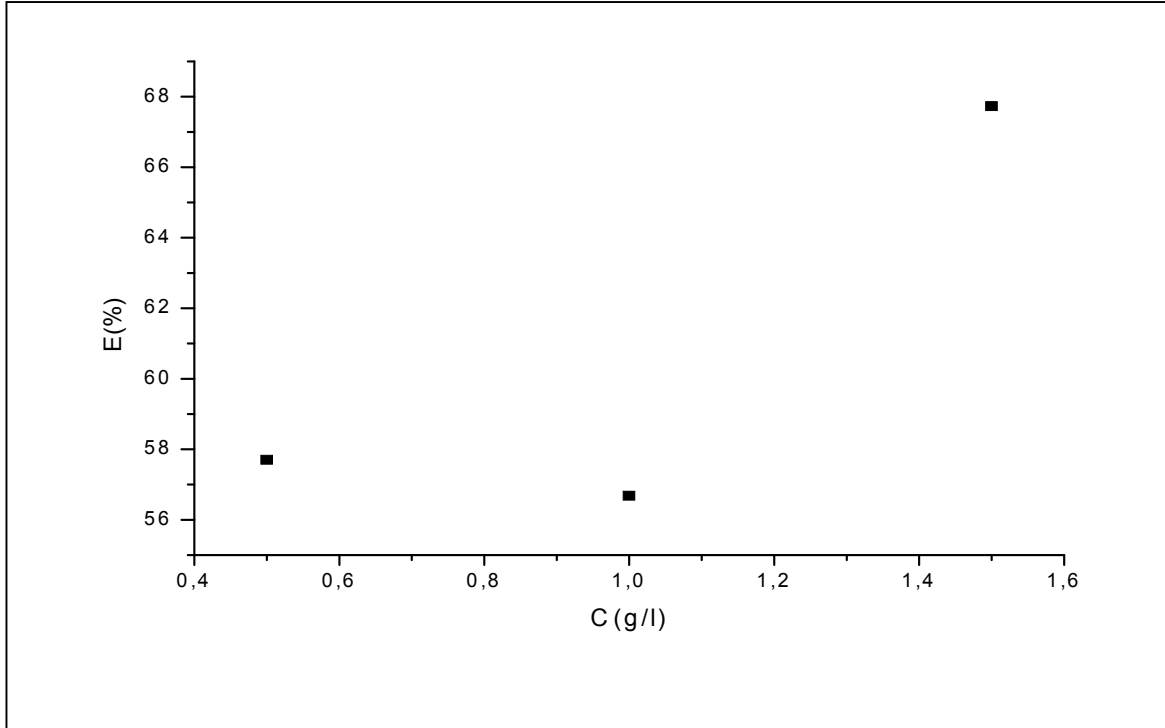
الشكل (1-III): منحنى بياني لتغيرات سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط



- عند إضافة المثبط أي عند التراكيز ( 0.5g/l ، 1 g/l ، 1.5g/l ) نلاحظ أن هناك تناسباً عكسياً بين تركيز المثبط وسرعة التآكل حيث كلما زاد تركيز المثبط قلت سرعة التآكل وبالمقابل زيادة في كفاءة التثبيط ، يرجع التأثير الممتاز للعسل في تخفيض تآكل الفولاذ إلى إحتوائه على مركبات عضوية مختلفة تحتوي على مجموعات وظيفية مختلفة تحتوي على مجموعات وظيفية قطبية ذات ذرات غير متجانسة مثل  $N$  و  $O$ ، والتي تعمل كمراكز إمتصاص رئيسية ومنه يمكن تكوين طبقات واقية على سطح المعدن وذلك من خلال عملية الإمتزاز وبالتالي التقليل من معدل تآكل الفولاذ في الوسط الإلكتروليتي.

#### كفاءة المثبط Inhibitors Efficiency

- جدول رقم (1-III) يبين أيضاً كفاءة المثبطات المستخدمة حسب نسبة الإضافة لكل منها حيث تم احتسابها حسب المعادلة رقم (3-II) التي وردت سابقاً .
  - من القيم الواردة في الجدول رقم (1-III) نلاحظ ان العينة المغمور في المحلول الملحي +العسل بتركيز 1.5g/l كان ذو افضل كفاءة وهي 67.73% وهذا يعتمد على نتائج معدل التآكل التي تم مناقشتها في الفقرة السابقة، وهذا يفسر كون المثبط تزداد كفاءتها بزيادة تركيزها [23,22].
- كما موضح في الشكل رقم (2-III).



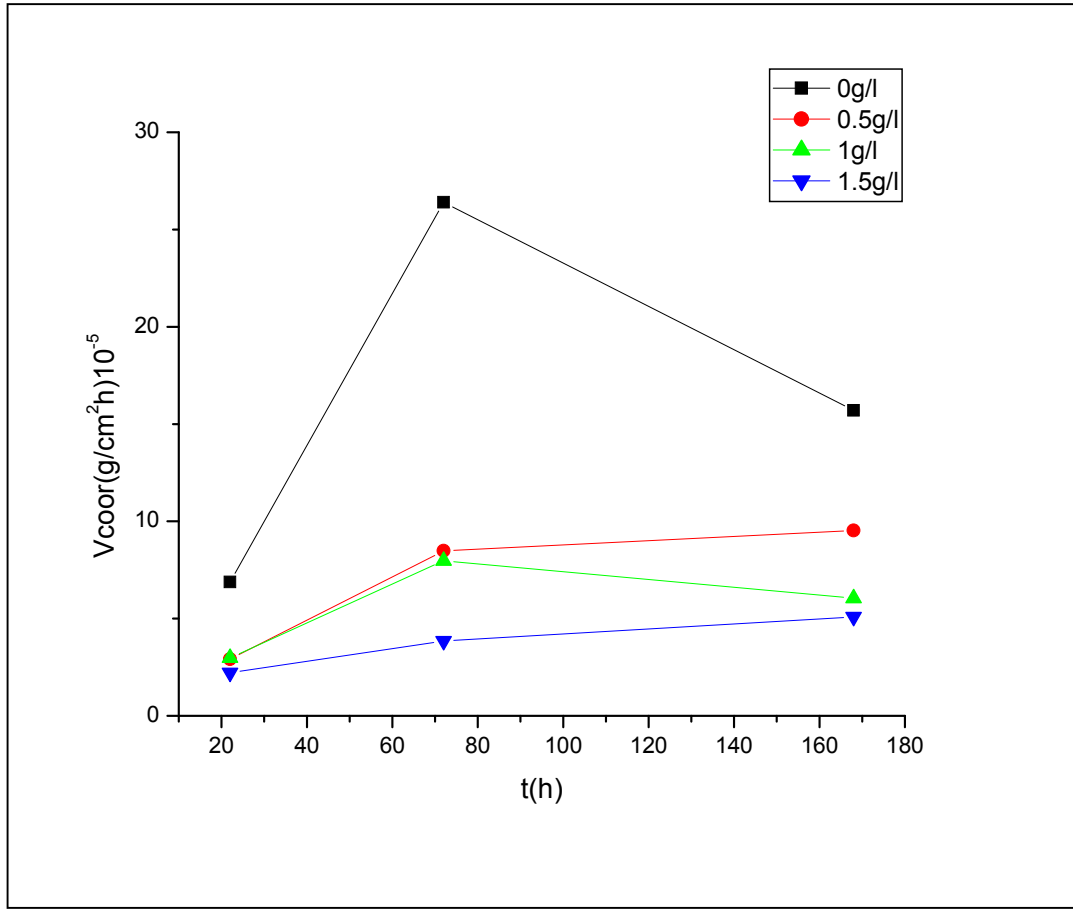
### III -2-2- تأثير وقت الغمر على الكفاءة التثبيطية

من بين العوامل التي لها تأثير على سرعة التآكل للصلب نذكر عامل زمن الغمر حيث قمنا بغمر عينات الفولاذ المحضرة عند مدد زمنية ( 22,72,168 ) ساعة في وجود وغياب المثبط في وسط NaCl ذو التركيز 0,6M .

و قمنا بتوضيح النتائج المتحصل عليها من تقنية الكتلة الضائعة في الجدول (2.III) و الشكل (3-III)

الجدول (2-III) : يبين سرعة التآكل وكفاءة التثبيط في وجود وغياب المثبط

E(%)	$T_{corr} (g/cm^2.h)$	$S(cm^2)$	$\Delta m(g)$	$t(h)$	$C(g/l)$
-	$6.88 \times 10^{-5}$	1.7183	0.0026	22	0
-	$2.64 \times 10^{-4}$	3	0.057	72	
-	$1.57 \times 10^{-4}$	3	0.0791	168	
57.70	$2.91 \times 10^{-5}$	3.1234	0.0020	22	0.5
67.88	$8.48 \times 10^{-5}$	2.7993	0.0171	72	
39.30	$9.53 \times 10^{-5}$	2.8595	0.0458	168	
56.68	$2.98 \times 10^{-5}$	2.2847	0.0015	22	1
69.81	$7.97 \times 10^{-5}$	2.718	0.0156	72	
61.46	$6.05 \times 10^{-5}$	2.9694	0.0302	168	
67.73	$2.22 \times 10^{-5}$	1.6355	0.0008	22	1.5
85.41	$3.85 \times 10^{-5}$	3.1003	$8.6 \times 10^{-3}$	72	
67.57	$5.09 \times 10^{-5}$	2.9997	0.0257	168	



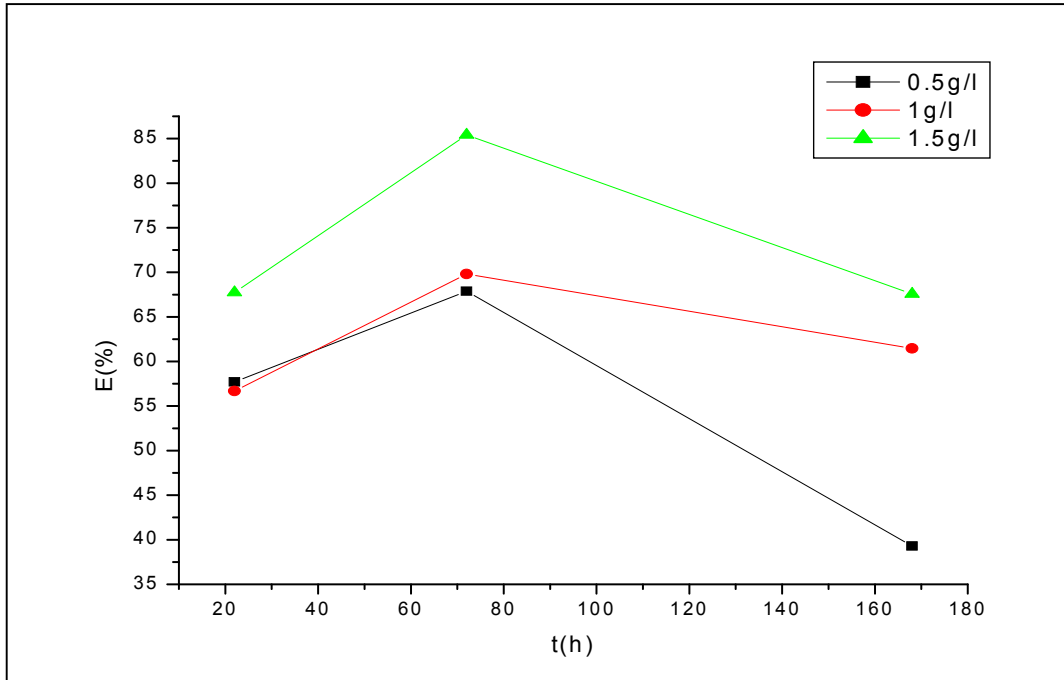
الشكل (III-3): منحنى بياني يمثل تغيرات سرعة التآكل بدلالة زمن الغمر

- في غياب المثبط : نلاحظ أنه كلما زاد الزمن تزداد سرعة التآكل وذلك لأن العينات معرضة مباشرة إلى الوسط التآكلي إلى غاية الزمن (72h) ، أين يصبح العكس أي نقصان في سرعة التآكل بمرور الزمن وذلك لتشكل الصدأ الذي أمن حماية المعدن.
- في وجود المثبط :

عند تركيز المثبط (0.5g/l ، 1g/l ، 1.5g/l) : نلاحظ أنه عند إضافة المثبط يقل انحلال الفولاذ الصلب ويبطئ بمرور الوقت تتضح هذه الملاحظات من خلال أن كفاءة التثبيط تزداد مع وقت الغمر وذلك في المجال الزمني (22، 72) ساعة حيث أن هذا المثبط يسجل أعلى كفاءة عند الزمن 72 ساعة عند تركيز 1.5g/l حيث تظهر هذه النتائج إمتزازا جيدا لمكونات ( العسل ) على سطح المعدن

وتوفر منعا لإنحلال الفولاذ ، بعد زمن 72 ساعة نلاحظ إنخفاض طفيف في كفاءة التثبيط ( الشكل (III-4)).

- تأثير فترة التعرض للمحلول الملحي في الوزن المفقود لعينات الفولاذ بوجود وعدم وجود المثبط ، حيث نجد من خلال الشكل فقدان كبير بالوزن لعينات الفولاذ المغمورة في المحلول الملحي الخالي من المثبط وقد يعود ذلك الى تكسر موضعي لطبقة الاوكسيد لان ايونات الكلوريد لها القابلية على التغلغل والحاق التلف بهذه الطبقة على سطح المعدن وان زيادة قابلية التنقر في المحلول الملحي ناتجة من تحفيز الذوبان الانودي للالمنيوم وامتزاز الايونات المضادة للاستقطاب مثل  $(Cl^-)$ .



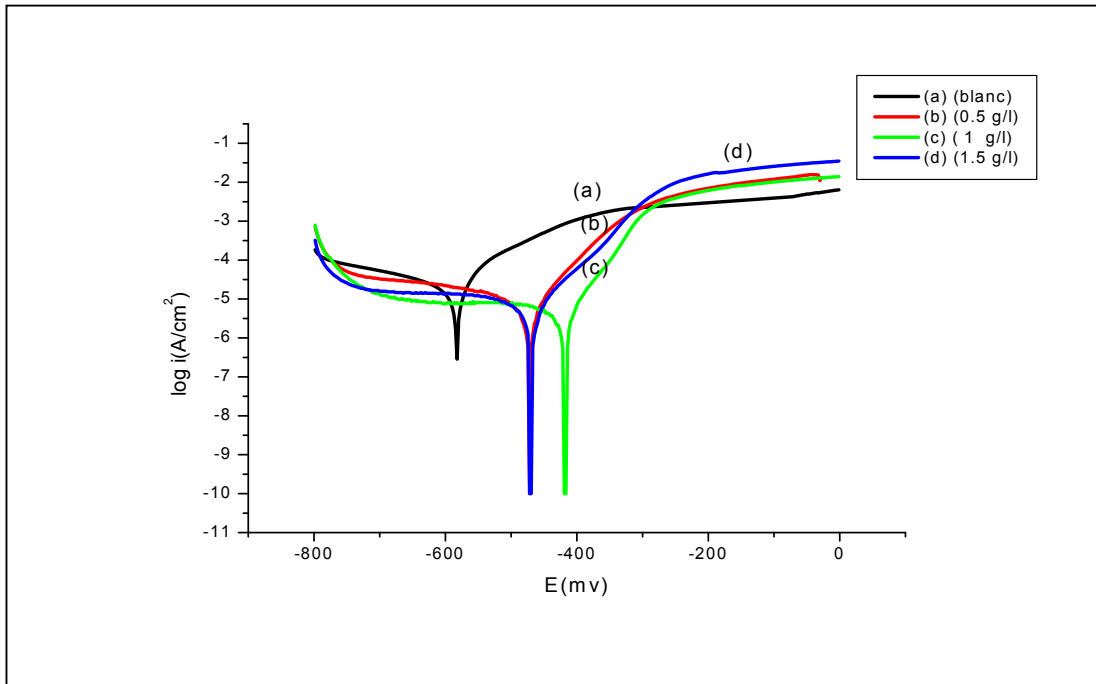
الشكل (III - 4) منحنى مردود تاكل الفولاذ C45 في 0.6M NaCl بدلالة زمن الغمر

## III-3-1- منحنيات الإستقطاب

لتحديد سلوك فعالية التآكل لعينة الفولاذ لعينة الفولاذ نحصل على منحنيات الاستقطاب . منحنيات الاستقطاب تعتبر دالة للجهد و التيار معا . ومن خلال معرفة المتغيرات الحركية و الترموديناميكية لعملية التآكل و معرفة ما يحدث في التفاعلات الكاثودية و الانودية معا .

منحنيات استقطاب الجهد الديناميكي المسجلة لإلكترود الفولاذ في محلول كلوريد الصوديوم 0.6M NaCl تحتوي على تراكيز مختلفة من المثبط عند درجة حرارة الغرفة.

الشكل (III-5) يوضح تأثير التركيز المثبط على منحنيات الاستقطاب للفولاذ في المحاليل عند درجة الحرارة



الشكل (III-5): : منحنيات الإستقطاب للفولاذ الطري في وسط NaCl ذو التركيز 0,6M في

غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط

ترد في الجدول (III-3) معاملات الاستقطاب الجهد الديناميكي لتراكيز مختلفة من المثبط

الجدول (III-3) : الكفاءة التثبيطية للفولاذ الطري في وسط NaCl ذو التركيز 0,6M في غياب وجود تراكيز

مختلفة للمثبط

$C_{inhi}$ (g/l)	E (mv)	$I(\mu A/ Cm^2)$	$V_{corr}(\mu A/an)$	$R_p(K\Omega.Cm^2)$	E%
0	-581.6	19.87	232.4	1.38	-
0.5	-476.7	5.6913	66.56	3.08	71.31
1.0	-423.7	3.6340	42.5	4.89	81.71
1.5	-473.8	2.7204	36.9	5.64	84.12

- كشفت دراسات الاستقطاب الجهد الديناميكي أن كثافة تيار التآكل ( $i_{cor}$ ) انخفضت بشكل ملحوظ مع إضافة المثبط وإمكانية التآكل ينتقل إلى قيم أقل سلبية عند إضافة المثبط. علاوة على ذلك ، فإن قيم منحدرات Tafel الأنودية والكاثودية (و) تتغير قليلاً مما يشير إلى أن هذا السلوك يعكس قدرة المثبط على تثبيط تآكل الفولاذ في محلول 0.6M NaCl عن طريق امتزاز جزيئاته في كلا المواقع الأنودية والكاثودية ، وبالتالي ، فإن المثبط تعمل من خلال وضع مختلط من تثبيط. وقد لوحظ أنه مع زيادة تركيز المثبط من 0.5g/l إلى 1.5g/l، لوحظ أن الحد الأقصى لفعالية تثبيط 84.12%

- نلاحظ أن معدل تآكل عينات الفولاذ في إنخفاض بينما نلاحظ زيادة في قيم مقاومة الإستقطاب  $R_p$  مع تركيز المثبط وتصل إلى قيمة قصوى ( $5.64(K\Omega.cm^2)$ ) عند التركيز 1.5g/l.

- يمكن أن نخلص إلى أن فيلم الحاجز الأكثر فعالية لجزيئات المانع يتم تشكيله على سطح العينة عن طريق الامتزاز ، وبالتالي يمنع المواقع النشطة على سطح الصلب لحماية الصلب الطري من التآكل .

### III-3-1-2- إمتصاص متساوي درجة الحرارة

التغطية السطحية ( $\theta$ ) عند أي تركيز من المثبط يمكن ان تحسب من المعادلة التالية :

$$\theta = 1 - \frac{R_{pin}}{R_{pun}} \dots\dots\dots (1-III)$$

حيث  $R_p$ ،  $R_{pin}$  مقاومة الاستقطاب بوجود وعدم وجود المثبط على التوالي عند درجة حرارة ثابتة يمكن استخدام بيانات معدلات التآكل للعينات المعدنية في الاوساط المختلفة في تحليل آلية الامتزاز ، علاقة لانكمير للامتزاز يمكن التعبير عنها كما يلي :-

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \dots\dots\dots (2-III)$$

حيث (K) هو ثابت التوازن لعملية الامتزاز ويمثل درجة الامتزاز (القيمة العالية له تعني امتزاز قوي على سطح المعدن) ، والمقدار (C) يمثل تركيز المثبط و(θ) تغطية السطح ويمكن اعادة ترتيب المعادلة اعلاه كما يلي :-

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \dots\dots\dots(3-III)$$

من خلال رسم العلاقة بين التغطية السطحية (θ) مقابل تركيز المثبط يمكن ان نجد عموماً زيادة في التغطية السطحية مع زيادة تركيز المثبطات .

الشكل (6-III) يبين العلاقة بين (C/θ) مقابل التركيز (C) لعينات الفولاذ في المحلول الملحي والمحلل الحامضي الحاويين على المثبط على التوالي .

نلاحظ من خلال الشكل اعلاه اعتماد المقدار (C/θ) على التركيز المثبط (C) وان طبيعة العلاقة الخطية للمخططات اعلاه تشير الى ان المثبطات تمتاز على سطح المعدن طبقاً الى علاقة لانكمير أي زيادة عملية الامتزاز مع زيادة تركيز المثبط أي زيادة درجة التغطية وبالتالي زيادة الحماية من التآكل مع زيادة تركيز المثبط .



عند رسم  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  بدلالة  $C_{in}$  نتحصل على خط مستقيم ميله يمثل  $\frac{1}{K_{ads}}$  ومنه تحسب قيمة  $K_{ads}$ ، ومن قيمة ثابت اتزان لمعدل الإمتزاز يمكن حساب طاقة جيبس  $\Delta G_{ads}^0$  حيث تسمح هذه الأخيرة من تحديد نوع التفاعل الحاصل بين جزيئات المثبط و سطح المعدن إما عن طريق تفاعلات كهروستاتيكية أو تفاعلات كيميائية أو مختلطة. اعتمادا على معادلة (4. III) نحسب قيمة  $\Delta G_{ads}^0$ .

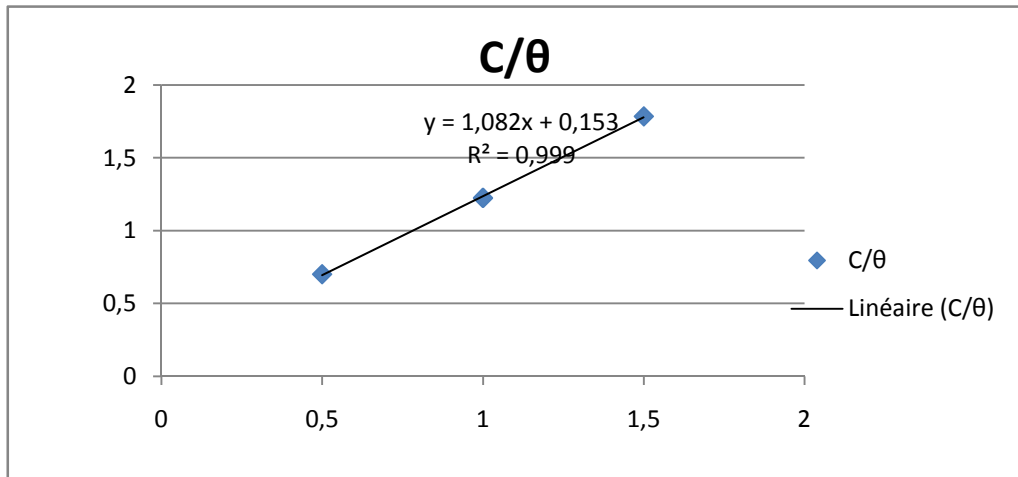
$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln k_{abs} C \dots \dots \dots (4. III)$$

$K_{ads}$  هي قيمة ثابت التوازن لعملية الامتزاز،  $R$  يمثل ثابت عام للغازات  $8.314 J.k^{-1}.Mol^{-1}$ ،  $T$  هي قيمة درجة الحرارة المطلقة بـ  $K$ ،  $C$  تركيز المذيب

نوضح في جدول (4.III) مختلف قيم معامل امتزاز وطاقة جيبس الموافقة لها لكل لمختلف التراكيز

الجدول (4-III) : نتائج إيزوتارم الإمتزاز

c(g/l)	K	1000k	$\Delta G(kJ/mol)$
0,5	4,98317317	4983,17317	20,6589597
1	4,46823543	4468,23543	20,3942912
1,5	3,53206863	3532,06863	19,8237924

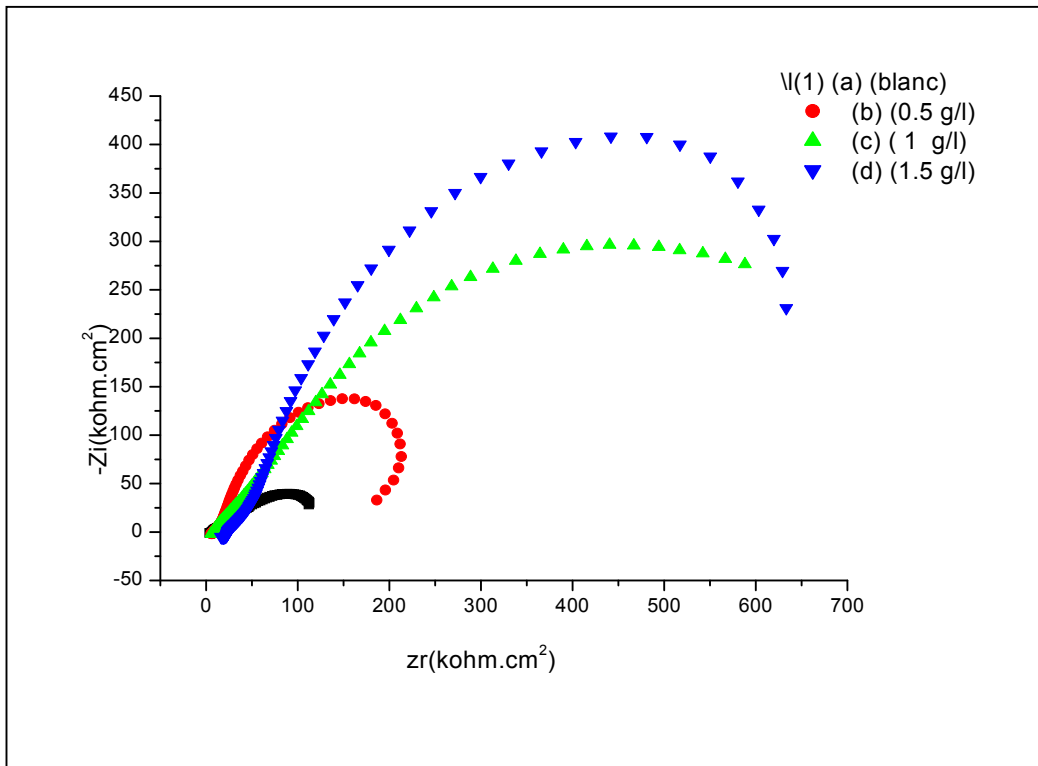


الشكل (III-6): منحنى إيزوتارم لانغمير

- قيم  $\Delta G_{ads}^0$  القريبة من  $-20 \text{ kJ/mol}$  أو أقل تشير إلى أن عملية الإمتزاز كهروستاتيكية بطبيعتها فيزيائية لأن الإمتزاز يحدث حيث الجزيئات العضوية المشحونة ويتم جذب سطح المعدن المشحون كهربائياً، قيم  $\Delta G_{ads}^0$  القريبة من  $-40 \text{ kJ/mol}$  أو أكثر تشير على أن الإمتزاز كيميائي يتضمن تقاسم الشحنة أو النقل من جزيئات المثبط إلى سطح المعدن من خلال تشكيل رابطة [23]. والقيم التي تم الحصول عليها أقل من  $-20 \text{ kJ/mol}$  مما يدل على أن طبيعة الإمتزاز .

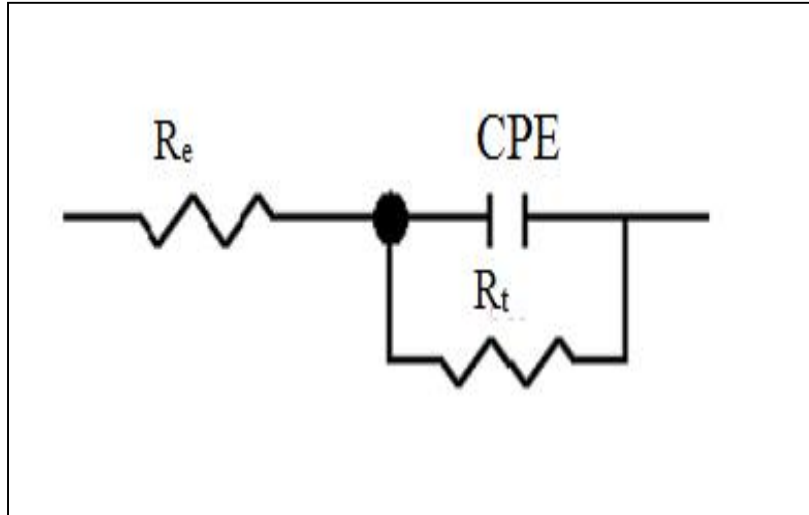
### III-3-2- مخططات المعاوقة الكهروكيميائية

وأجريت التحقيقات الكهروكيميائية التحليل الطيفي للصلب في محلول محلول كلوريد الصوديوم  $0.6M \text{ NaCl}$  في غياب وجود تركيزات مختلفة من مثبط للتحقق من نتائج تجارب فقدان الوزن والاستقطاب . وترد مخططات Nyquist ذات الصلة في الشكل (III-7)



الشكل (III-7): مخططات المعاوقة الكهروكيميائية

كما هو مبين في الشكل (III-7) ، تظهر جميع مخططات Nyquist حلقة واحدة بالسعة واحدة ، مما يدل على أن التآكل من الفولاذ في 0.6M NaCl مع وبدون حماية يتم التحكم في الغالب عن طريق عملية نقل الشحنة والسعة طبقة مزدوجة . بالإضافة إلى ذلك ، تُظهر أطياف المعاوقة هذه شكلاً مشابهاً في جميع التركيزات المختبرة ، مما يشير إلى أن آلية التآكل لم تتغير تمامًا مقارنةً بالمحلل الفارغ ، يزيد قطر الدوائر نصفية مع إضافة المثبط ومع ذلك . علاوة على ذلك ، فإن هذه الرسوم البيانية هي دوائر نصف دائرية مكتئب عليها مراكز تحت المحور الحقيقي ، والتي قد تعزى إلى تأثير تشتت التردد . [24, 25]. هذه الظاهرة ناتجة عن خشونة السطح ، وعدم التجانس الكيميائي السطحي ، وحدود الحبوب ، وعملية امتصاص الامتزاز للجزيئات العضوية على سطح المعدن [26-29]. وفقاً لذلك ، يجب إدخال عنصر الطور الثابت ( CPE ) في الدائرة المكافئة كما هو موضح في الشكل (III-8) لتناسب بيانات المعاوقة بدقة. هنا ،  $R_s$  هي مقاومة الحل و  $R_{ct}$  تمثل مقاومة نقل الشحنة [30-32].



الشكل (III-8) الدائرة المكافئة

يتم تعريف مقاومة CPE على النحو التالي [33]:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \dots\dots\dots(5-III)$$

حيث Q هي معامل CPE ، w هو التردد الزاوي ، زهو رقم وهمي ( $j^2 = -1$ ) ، n هي معلمة الانحراف بالنسبة إلى تحول الطور. عندما يكون  $n = -1$  ، يمثل CPE محثاً ، بالنسبة لـ  $n = 0$  ، مقاوماً نقياً ، وبالنسبة لـ  $n = 1$  ، مكثفاً نقياً.

وترد البيانات التي تم الحصول عليها في الجدول (6-III). وتحسب قيم  $C_d$  على النحو التالي [33].

$$C_d = (QR^{1-n})^{1/n} \dots\dots\dots(6-III)$$

حيث  $w_{max} = 2\pi f_{max}$  و  $f_{max}$  هي التردد عند القيمة القصوى للمكون التخيلي من طيف المعاوقة. يتم حساب قيم E من هذا المثبط من المعادلة التالية :

$$EI \% = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \times 100 \dots\dots\dots(7-III)$$

حيث  $R_{ct}$  و  $R_{ct0}$  ، هما مقاومتا نقل الشحنة للصلب في وسط 0.6M NaCl مع وبدون مثبط .

كما يتضح من الجدول (6-III) ، من الواضح أن قيم  $R_{ct}$  تزداد مع زيادة تركيز مثبطات. قد تعزى هذه النتائج إلى امتزاز المثبطات على واجهة المعدن / الحل. مما يشير إلى أنه يمكن تشكيل فيلم وقائي قوي عن طريق الامتزاز لهذه المثبط على سطح الفولاذ. بالإضافة إلى ذلك ، فإن قيم  $C_{dl}$  ، والتي يمكن تفسيرها بواسطة نموذج Helmholtz ، تظهر اتجاهًا تنازليًا مع زيادة تركيز مثبطات.

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \dots\dots\dots(8-III)$$

حيث يمثل d سمك الطبقة المزدوجة الكهربائية ، فإن S هي مساحة سطح القطب الفولاذي الطري المعرضة لمحلول 0.6M NaCl ، ويظهر  $\epsilon^0$  سماحية الهواء وثابت العزل الكهربائي المحلي ، على

التوالي. لذلك ، يمكن أن يعزى انخفاض قيم  $C_{dl}$  إلى امتصاص هذه الجزيئات المانع ، مما يقلل من مساحة سطح القطب المكشوفة في محلول عدواني وبالتالي يؤخر تآكل الفولاذ بشكل فعال . علاوة على ذلك ، يتم استبدال جزيئات الماء على سطح الفولاذ بالتدرج بواسطة جزيئات المانع ، مما يؤدي إلى انخفاض ثابت العزل الكهربائي المحلي وطبقة مزدوجة سماكة كهربائية.

تتوافق نتائج دراسات EIS هذه تمامًا مع النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات إنقاص الوزن والاستقطاب.

الجدول (III-6) : نتائج كفاءة التثبيط باستخدام منحنيات المعاوقة

الكهروكيميائية

C(g/l)	$R_t(\Omega \text{ cm}^2)$	$R_e(\Omega \text{ cm}^2)$	$C_d(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	E
0	118.1	5.45	29.23	
0.5	186	5.451	4.055	36,505
1	588.12	5.779	2.068	79,91
1.5	645	6.25	1.78	81,68

## المراجع باللغة الأجنبية :

- [1]Abiola, O. K., & James, A. O. (2010). The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corrosion Science*, 52(2), 661-664.
- [2]Veronika, B. K. (2008). Knowledge about metals in the first century. *Korrozios Figyelo*, 48(5), 133-137.
- [3]Popov, B. N. (2015). *Corrosion engineering: principles and solved problems*. Elsevier.
- Denny, A. J. (1996). *Principles and prevention of corrosion*.
- [4]Moore, J. W., and Stanitski, C. L . 2011. *Chemistry: The molecular science*. “, 4th ed., Chapter 19:Electrochemistry and its [5]Applications, Books/Cole, Cengage Learning, pp. 946, ISBN-13: 978-1-4390-4930-3, ISBN-10: 1-4390-49300.
- [6]Hamida,E. S., & Maha, j. M., (2020). Study Of Some Organic Dyes (Cresol Red, Methyl Violet Luxol Fast Blue) As Corrosion Inhibitors Of Carbon Steel In Sulfuric Acid Solution. College of Education for pure Science , University of Kerbala.
- [7]Abiola, O. K., & James, A. O. (2010). The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corrosion Science*, 52(2), 661-664.
- [8]Aljourani, J., Golozar, M. A., & Raeissi, K. (2010). The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives. *Materials chemistry and physics*, 121(1-2), 320-325.
- [9]Abdulridha, A. A., Allah, M. A. A. H., Makki, S. Q., Sert, Y., Salman, H. E., & Balakit, A. A. (2020). Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113690.
- [17] Pascale BOMMERSBACH , Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques :caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse, Ecole doctorale Materiaux de Lyon Spécialité, 2005.
- [18]Larabi Oussama , Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbon par composés organiques en milieu acide agressif , Master , University Abou Bekr Belkaid Tlemcen ,2017.
- [19] MARMY Hayat ,Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs , Thèse , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER – BISKRA ,2017.

- [20] KHOUKHI FAIZA , Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques(Eau , huile et gaz ), Magister , UNIVERSITE M' HAMED BOUGARA DE BOUMERDES , 2007.
- [21] Djamel DAOUD, E'tude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff , Thèse, UNIVERSITE Ferhat Abbas Sétif1, 2016.
- [10] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Corros. Sci. 69 (2013) 338–345.
- [11] E. Cafferty, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 146–154.
- [12] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, Electrochim. Acta 52 (2007) 6386–6394.
- [13] F. Nada, A. Atta, M. Fekry, M. Hamdi, M. Hassaneen, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 6462-6471.
- [14] A. Fekry, M. Ameer, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 7641 -7651.
- [15] S. Abd El-Meksoud, A. El-Desoky, A. El-Sonbati, A. Belal, R. El-Boz, Int. J. Sci. Eng. Res. 4 (2013) 1986–1994.
- [16] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, Werkst Korros. 39 (1988) 487.
- [17] S. Manov, A.M. Lamazouère, L. Ariès, Corros. Sci. 42 (2000) 1235.
- [18] M.C. Li, M. Royer, D. Stien, Corros. Sci. 50 (2008) 1975.
- [19] S. Ben Aoun, This journalis ©The Royal Society of Chemistry ,7 (2017) 36688–36696.
- [20] G.Yilmaz, G.Hapci, G. Orhan, Journal of Materials Engineering and Performance, 24 (2015) 709–720.
- [24] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Corros. Sci. 69 (2013) 338–345.
- [25] E. Cafferty, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 146–154.
- [26] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, Electrochim. Acta 52 (2007) 6386–6394.
- [27] F. Nada, A. Atta, M. Fekry, M. Hamdi, M. Hassaneen, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 6462-6471.
- [28] A. Fekry, M. Ameer, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 7641 -7651.
- [29] S. Abd El-Meksoud, A. El-Desoky, A. El-Sonbati, A. Belal, R. El-Boz, Int. J. Sci. Eng. Res. 4 (2013) 1986–1994.

- [30] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, Werkst Korros. 39 (1988) 487.
- [31] S. Manov, A.M. Lamazouère, L. Ariès, Corros. Sci. 42 (2000) 1235.
- [32] M.C. Li, M. Royer, D. Stien, Corros. Sci. 50 (2008) 1975.
- [13] S. Ben Aoun, This journalis ©The Royal Society of Chemistry ,7 (2017) 36688–36696.
- [34] G.Yılmaz, G.Hapci, G. Orhan, Journal of Materials Engineering and Performance, 24 (2015) 709–720.

### المراجع باللغة العربية :

[10] علي فاضل، كيمياء التآكل ، جزء من متطلبات شهادة البكالوريوس في دراسات علوم الكيمياء ، جامعة القادسية ، 2018 ، ( ص6- 9).

[11] تآكل المعادن المحاضرة الثامنة جامعة الأندلس سوريا.

[12] د. عيسى مسعود بغني أساسيات هندسة التآكل 2006/7029 دار الكتب الوطنية ليبيا 2006

[13] دقموش مسعودة ، تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون و أملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن ، أطروحة دكتوراه ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2014.

[14] نعمامي كلثوم ، دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية على تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي ، ماستر أكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2020.

[15] أنواع تآكل حديد التسليح ، e3arabi.com ، 8 ديسمبر 2020

[16] منال معلول ، تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي تجاه تآكل الفولاذ الكربوني في أوساط حمضية ، ماستر أكاديمي ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2017.



[22] لقميري سعديّة ، دراسة فعالية بعض أملاح الفوسفين ضد التآكل في وسطين حمضي وملحي ، ماستر أكاديمي ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي ، 2015.

[23] أحلام جلال الجوجة ، دراسة تآكل الحديد و كيفية حمايته بإستخدام طرائق كيميائية وكهروكيميائية ، ماجستير في الكيمياء الفيزيائية ، جامعة البعث سوريا، 1979.

الخاتمة العامة

## الخاتمة

من خلال هذا البحث الذي كان هدفه الرئيسي دراسة الفعالية التثبيطية لعسل النحل على عينات الفولاذ الكربوني C45 في وسط ملحي NaCl ذو التركيز 0,6M .

قمنا بدراسة الأثر التثبيطي للعسل بإستعمال تراكيز مختلفة وذلك بالإستعانة بطريقة الضياع في الكتلة كطريقة أولى حيث تم قياس سرعة التآكل في غياب ووجود المثبط ومنه حساب مردود التثبيط ، النتائج التي تحصلنا عليها تظهر زيادة في كفاءة التثبيط مع الزيادة في تركيز المثبط أما الطريقة الثانية إعتمدت على الطرق الكهروكيميائية حيث أظهر فحص منحنيات الإستقطاب أن العسل مثبط مختلط في الغالب وأظهرت الطريقة الثالثة أي منحنيات المعاوقة الكهروكيميائية أن عملية نقل الشحنة على سطح غير متجانس لجميع التراكيز المدروسة ويزداد حجم الحلقة السعوية مع زيادة التركيز و أظهر نموذج إيزوتارم الإمزاز لانغمير أن المثبط يمتز ويشكل طبقة وحيدة على سطح المعدن مما يمنع التآكل في الوسط الملحي.

تمت المقارنة بين النتائج المتحصل عليها بالطرق الثلاث المستعملة والتي أوضحت التقارب فيما بينها .

## ملخص:

يتناول هذا العمل تثبيط تآكل الفولاذ في محلول 0.6 M كلوريد الصوديوم بواسطة تركيبة مثبطة عضوية، وذلك بتطبيق التقنيات المختلفة الطريقة الوزنية ( الكتلة الضائعة ) ، منحنيات الاستقطاب ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية .

تم إثبات تأثير تركيز المثبط ، زمن الغمر ودرجة الحرارة كما تم توضيح ادمصاص المثبط المدروس على سطح المعدن مع ربطها بالمنحنيات المتساوية الحرارة المعينة مع حساب المقادير الدينامكية الموافقة .

**الكلمات المفتاحية:** التآكل ، ادمصاص ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية (SIE) ، طبقة ملتصقة ومستقرة .

## Résumé :

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution de 0,6 M NaCl par une formulation inhibitrice organique, a été effectué en utilisant différentes techniques : la gravimétrie, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

L'influence de la concentration du temps d'immersion et de la température a été examinée et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes.

**Mots clés :** Corrosion, adsorption, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) couche adhérente et stable,

## Abstract:

This work deals with the inhibition of corrosion of steel in a solution of 0.6 M NaCl by an organic inhibitory formulation, Was carried out using different techniques: gravimetry, polarization curves , electrochemical impedance spectroscopy (SIE). The influence of concentration, immersion time and temperature were examined and the mode of adsorption of these inhibitors on the metal surface wase highlighted by assigning appropriate isotherm and determining the inherent thermodynamic parameters.

**Key words:** Corrosion, adsorption, adherent and stable layer.