الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد:
بن خليفة احسان

الموضوع

دراسة السلوك الكتروكيميائي لسبيكة تيتانيوم في وسط حمضي- بوجود مركب مثبط-

نوقشت يوم: 22-06-2019

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

محبوب محمد الصادق	أستاذ محاضر أ	رئيسا
قحطار عبد الوهاب	أستاذ مساعد ب	مناقشا
مختاري ماجدة	أستاذ محاضرب	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2019/2018

أنجز هذا العمل في مخبر الموارد الصحراوية تثمينها و تكنولوجيتها(VTRS)

الإهداء

إلى من كلله بالهيبة والوقار ...إلى من علمني العطاء بدون انتظار ...إلى من أحمل أسمه بكل افتخار ...أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثمار قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى .....كلماتك نجوم أهتدي بها اليوم وفي الغد والى الأبد **والدي العزيز**.

إلى ملاكي في الحياة... إلى معنى الحب والى معنى الحنان والتفاني ....إلى بسمة الحياة وسر الوجود ....إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلســم جراحي إلى أغلى الحبايب **أمي الغالية**.

إلى توأم روحي ورفيق دربي إلى صاحب قلب الطيب الى زوجي غالي **ياسين شتحونة**.

إلى من لا يمكن لأرقام أن تحصى فضائله ولا يمكن للكلمات أن توفي حقه لتحمله معي أخي الغالي **محمد** لمجهوداته الجبارة في هذه المذكرة.

شكر وتقدير

الحمد والشكر لله الذي وفقني وأعاني على إتمام هذا العمل راجية من الله تعالى أن يجعل فيها نفعا للعباد.

كما أتوجه باجزل الشكر وأسمى التقدم لأستاذتي الفاضلة الدكتورة مختاري ماجدة أستاذة بجامعة حمه لخضر لاقتراحها موضوع البحث و لما قدمت لي من متابعة و نصح و إرشاد و توجيه و لدعمها المتواصل لي طيلة مدة البحث.

كما أتوجه بالشكر إلى الأستاذ د. محبوب محمد الصادق لقبوله ترؤس لجنة المناقشة، كما اشكر الأستاذ قحطار عبد الوهاب لقبولهٍ مناقشة هذه المذكرة، كما اشكر كل أعضاء فريق البحث بمخبر مخبر الموارد الصحراوية تثمينها و تكنولوجيتها(VTRS) بجامعة حمه لخضر الوادى.

كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ المحترم علي طليبة (مسؤول مخبر VTRS) و السيدة ع. عدايكة (مهندس مخبر VTRS)و د.عائشة زيوش (استاذ بحث CRTI الشراقة) و كل من ساهم في هذا العمل التجريبي والى جميع أساتذة وأفراد دفعتي ماستر فيزياء إشعاع .

الفهرس

الإهداء I
شكر وتقدير II
الفهرس III
فهرس الأشكال VI
فهرس الجداول VII
قائمة الرموز المستخدمة VIII
مقدمة عامة 01

الفصل الأول

1.I مدخل 03
الجزء الأول : التآكل وطرق الحماية
2.I تعريف التآكل للمعادن 03
I.3 أنواع التآكل 03
I.1.3. التآكل الالكتروكيميائي 04
***I.2.3* التآكل الكيميائي** 04
I.3.3 التآكل البيولوجي(البكتيري) 04
I.4 العوامل المسببة للتآكل 05
I.5 أشكال التآكـــل 05
I.1.5 التآكل المنتظم(العام) 05
I.2.5 التآكل الموضعي(بالنقر) 06
I.3.5 التآكل التصدعي 06
I.4.5 التآكل الغلفاني 06
I.5.5 التآكل بين الحبيبات 07
I.6.5 التآكل الاجهادي 07
I.7.5 التآكل بالتعرية 08
I.8.5 التآكل الاختياري 08
I.6 مضار التآكل وأخطاره 08
I.1.6 الأخطار الاقتصادية 08
I.2.6 أخطار أمنية 09
I.3.6 أخطار صحية 09
I.7. الحماية من التآكل 09
I.1.7. الحماية بالتغطية 09
I.1.1.7 التغطية بمعدن 09
I.2.1.7 التغطية ألا عضوية 11
I.3.1.7 التغطية العضوية 11
1. تغطيات عضوية مؤقتة 12
2. تغطيات باستعمال الطلاء : 12
- **تعديل الظروف المحيطة** 12
أ. تخفيض درجة الحرارة 12
ب. التخلص من مسرعات التآكل 12
ت. إضافة مانعات التآكل 12
I.2.7. الحماية الكاثودية 13
I.1.2.7 حماية باستخدام تيار كهربائي خارجي مسلط 14
I.2.2.7 حماية غلفانية أو حماية باستخدام مبدأ التضحية 14
I.3.7. الحماية الآنودية 15
I.4.7. الاختيار الجيد لمواد الإنشاء و التشييد 15

I.5.7. التصميم الهندسي الجيد 17
I.6.7. الحماية باستعمال المثبطات 18
I.1.6.7 تاريخيا 18
I.2.6.7 تعريف المثبط 18
I.3.6.7 تصنيف المثبطات 18
أ. حسب تأثيرها على التفاعلات الكهرو كيميائية الجزئية 18
ب. حسب وسط استعمالها 19
ت. حسب تركيبها 19
ث. حسب آلية الفعل الداخلي 20
I.4.6.7 المبادئ العامة لاستخدام المثبط 20
I.5.6.7 موانع استعمال المثبطات 21

الجزء الثاني : التيتانيوم وسبائكه
I.8 مقدمة في التيتانيوم وسبائك 22
I.9 التيتانيوم النقي 22
I.1.9 التركيب البلوري 22
I.2.9 خواص الفيزيائية الكيميائية التيتانيوم النقي 23
I.3.9 تصنيف سبائك التيتانيوم وتأثير العناصر المضافة 23
I.1.3.9 سبائك(α) 24
I.2.3.9 سبائك(β) 24
I.3.3.9 سبائك(β+α) 24
I.4.9 خصائص سبائك التيتانيوم المدروسة TA6V 24
I.5.9 التطبيقات الصناعية للسبيكة Ti6Al4V 25
I.6.9 استعمال مثبطات التآكل لسبيكة Ti-6Al-4V 26

الفصل الثاني

II.1 مدخل 27
II.2 الشروط التجريبية لدراسة 27
II.1.2 العينة المستعملة 27
II.2.2 تحضير العينات 27
II.3.2 المادة المثبطة 28
II.4.2 الوسط الأكال 28
II.3 الطرق التجريبية المستعملة 29
II.4 التحليل بالمجهر الضوئي 29
II.5 دراسة فاعلية التثبيط 29
II.1.5 الطرق الالكترو كيميائية 30
II.2.5 الطرق الالكترو كيميائية المستقرة 30
II.1.2.5 منحنى الكمون الحر بدلالة الزمن t)f=(E 30
II.2.2.5 المنحنى E)f = i(..... 30
II.3.2.5 المنحنى i) f =(E 31
II.4.2.5 منحنى تافيل Tafel 31
II.3.5 الأجهزة المستعملة 33

الفصل الثالث

III.1 مدخل..... 35
III.2 تحليل البنية المجهرية..... 35
III.3 دراسة فعالية التثبيط..... 36
III.1.3 دراسة منحنيات الكمون الحر بدلالة الزمن(E=f(t)..... 36
III.2.3 دراسة منحنيات الاستقطاب..... 37
III.3.3 تحليل و تفسير النتائج..... 38
III.4 الخاتمة..... 40
المراجع
ملخص

فهرس الأشكال

الشكل (1.I) : يبين بعض صور تآكل الحديد..... 03
الشكل (2.I) :الية كون صدأ الحديد..... 04
الشكل (3.I):مختلف لأسباب التآكل..... 05
الشكل (4.I) :التآكل العام..... 05
الشكل (5.I) :التآكل الموضعي..... 06
الشكل (6.I) :التآكل التصدعي..... 06
الشكل (7.I) :التآكل الغلفاني..... 07
الشكل (8.I) :تآكل بين الحبيبات..... 07
الشكل (9.I) :التآكل الإجهادي..... 07
الشكل (10.I) :التآكل بالتعريه..... 08
الشكل (11.I) :التآكل الإختياري..... 08
الشكل (12.I) : طريقة التغطية المصعدية..... 10
الشكل (13.I) :تعديل الظروف المحيطة وتخفيض درجة الحرارة 12
الشكل (14.I) :رسم تخطيطي يظهر تاثير المثبطات على معدل التآكل 13
الشكل (15.I):حماية كاثودية باستخدام قوة دافعة كهربائية خارجية..... 14
الشكل (16.I):حماية كاثودية باستخدام مبدأ التضحية..... 14
الشكل (17.I):رسم توضحي للحماية الآنودية..... 15
الشكل (18.I):رسم توضحي لاختيار المواد المناسبة..... 15
الشكل (19.I): يوضح تصميم الجيد للمعدن..... 17
الشكل (20.I): يوضح الأسطح المعرضة للتآكل..... 18
الشكل (21.I) تشكل طبقات حاجزة كاثودية وأنودية مع التفاعلات الإلكترو كيميائية في حالة راسة وسط حمضي..... 19
الشكل (22.I) : رسم توضيحي ل التركيب البلوري..... 22
الشكل(I. 23): خصائص سبائك التيتانيوم المدروسةTA6V..... 25
الشكل (1.II) :a عينة التصوير بالمجهر الضوئي –**b** عينة الدراسة الالكتروكيميائية..... 28
الشكل (2.II) : التركيب الكيميائي للبراسيتامول..... 28
الشكل (3.II) : المجهر الضوئي(المدرسة الوطنية العليا للمناجم و التعدين - عنابه)..... 29
الشكل (4.II) :الطرق الالكتروكيميائية..... 30
الشكل (5.II): منحنى (E) f =i)..... 31
الشكل (6.II) : منحنى (i)f =E..... 31
الشكل (7.II) :منحنى تافيل Tafe..... 33
الشكل (8.II) (a)جهاز ZPG301Galvanostat VOLTALAB -Potentiostat (مختبر VTRS)-(b) AUTOLAB (مركز البحث CRTI)..... 34
الشكل (9.II) :الخلية الكهروكيميائية..... 34
الشكل (10.II) :رسم تخطيطي للتركيب التجربي المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية..... 34
الشكل (1.III): مقطع للبنية مجهريه لسبيكة Ti6AI4V باستخدام المجهر الضوئي..... 35
الشكل (2.III): منحنيات الكمون الحر بدلالة الزمن (E=f(t لسبيكة Ti6AI4Vفي محلول حمض كلور الماء HCl1M..... 36
الشكل (3.III): تغير الكمون الحر E0 بدلالة تركيز المثبط لسبيكة Ti6AI4V..... 36
الشكل (4.III): منحنيات تافيل لسبيكة Ti6AI4V في محلول حمض الكلور HCI 1M..... 37

فهرس الجداول

الجدول (1.I): الجهود الكهرو كيميائية للعناصر الأكثر استخداما..... 10
الجدول (2.I): يوضح سرعة التآكل .....…… 16
الجدول (3.I:) اختيار المادة المناسبة..... 16
الجدول (4.I): بعض خواص التيتانيوم النقي مقارنة بخواص حديد الألمنيوم..... 23
الجدول (5.I): الخصائص الفيزيائية و الحرارية للسبائك..... 25
الجدول (1.II) : النسبة المئوية للعناصر المكونة لسبيكة التيتانيوم المستعملة..... 27
الجدول (2.II) : خصائص حمض كلور الماء المستعمل..... 29
الجدول(1.III): نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة ا المستقرة لسبيكة Ti6AI4V..... 38

قائمة الرموز المستخدمة

الرمز	المعنى
ΔG	طاقة التنشيط الحرة .
η	فرق الجهدٍ.
θ	نسبة تغطية السطح .
βc	معامل الكاتودي.
βa	معامل الأنودي.
Abs	الامتصاص.
$ac; bc$	ثابت كاتودي.
$ba; aa$	ثابت الانودي.
C_{dl}	السعة.
E	جهدٍ الاتزان.
E_0	جهدٍ القياسي.
E_e	العمل الكهربائي .
E_{red}	كمون العكوس.
I	شدة التيار (المار في دارة مسرى العمل ومسرى مساعد).
i	كثافة التيار(المار في دارة مسرى العمل ومسرى مساعد) .
i_0	كثافة التيار المتبادل لتفاعل إلكترود تيار (التآكل) .
ia	كثافة التيار الجزئي الأنودي.
ic	كثافة التيار الجزئي الكاتودي.
$F(HZ)$	التردد.
$R\%$	مردود التثبيط.
T	درجة حرارة المطلقة.
C_{inhi}	تركيز المثبط

مقدمه عامه وسياق الدراسة

خلق الله سبحانه وتعالى كل شيء في اتزان ومنه قوله تعالى في كتابه الكريم (***والأرض مددناها وألقينا فيها رواسي وأنبتنا فيها من كل شيء موزون وجعلنا لكم فيها معايش ومن لستم له برازقين***)**[1]** ولكن تطور الصناعة لتلبية حاجات الإنسان التي تزداد يوماً بعد يوم كماً ونوعاً، أثرت على هذا الاتزان والنتيجة طبعا ظهور مقاومة شديدة من البيئة لما يقوم به الإنسان وفي ذلك يقول سبحانه وتعالى(***ظهر الفساد في البر والبحر بما كسبت أيدي الناس ليذيقهم بعض الذي عملوا لعلهم يرجعون***). **[2]**

وقد استخدم الإنسان المعادن المختلفة لتصنيع العديد من الأشياء و التي تتواجد في طبيعة و تستخرج منها على شكل مركبات كيماوية مثل الأكسيد و الكربونيك والتي تدعى بخامات المعادن و لاستخلاص المعادن النقية لابد من بذل مقدار من الطاقة، و بذلك فإن المعادن تكون مجبرة على التواجد في حالة تختلف عن حالتها الطبيعية، لذا قد يسعى إلى ترك الحالة الجديدة و المفروضة و العودة إلى أصله الخام و تسمى هذه العملية بالتآكل **[3]**. حيث يعد التآكل أو الصداء من اخطر الظواهر التي تصيب المعدات و الهياكل المعدنية، فيتسبب في تلفها بواسطة التفاعل الكيميائي مع الوسط المحيط بها و الذي يكون في حالة تلامس مباشر معها، و في درجات حرارة مختلفة **[4،3].**

كما أن التقدم السريع و تطور التقنيات الصناعية أدى إلى ظهور العديد من المشاكل و المخاطر التي تسبب فيها التآكل، لذلك فجميع دول العالم وخاصة الصناعية منها والمتقدمة تعاني من مشاكل التآكل ويبلغ مقدار ما يفقده العالم من إجمالي إنتاج المعادن حوالي(10% (وتبلغ التكاليف الناتجة عن هذه الخسائر والمبذولة لغرض التخفيف أو التخلص منها مليارات الدولارات سنويا**[5].**

إن فهم عملية التآكل والسيطرة عليها أصبح ضرورة علمية واقتصادية حيث إن أضراره بليغة إلى درجة يطلق عليها صناعة معاكسة نظرا للخسائر الكبيرة التي تسببها وقد تأخذ هذه الخسائر صيغ مختلفة كتبديل الأجهزة المتآكلة واستعمال معادن وسبائك باهظة الثمن ذات مقاومة عالية للتآكل أو جلفنة المعادن أو طلائها بمعدن مقاوم للتآكل أو إضافات كيميائية مضادة لحماية المعدن من الضرر.

و نظرا لتعدد و اختلاف أنواع التآكل و الظروف المساعدة على حدوثه استوجب إيجاد أساليب حماية فعالة للحد منه. منها استعمال المثبطات الصناعية و لأنها سامة و ملوثة لوجود المعادن الثقيلة بها ، فانه لا يمكن استعمالها في جميع الأنظمة التي لها علاقة بصحة الإنسان. و بذلك أصبح استخدام المركبات الطبيعية الغير سامة و الصديقة للبيئة مرغوب و من هنا ظهرت فكرة المستخلصات النباتية التي لاقت رواجا كبيرا نظرا لغناها بالمواد العضوية **[1]**. .وفي السنوات الأخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة بعض الأدوية المنتهية الصلاحية كمثبطات التآكل للتطبيقات الصناعية وكانت النتائج مشجعة. من هنا يهدف بحثنا الحالي لدراسة عملية التثبيط لدواء منتهي الصلاحية (باريسيتامول)لحماية سبيكة التيتانيوم (Ti6Al4V)في 1 مولاري من محلول حمض كلور الماء (الهيدروكلوريك HCl).استخدمت ثلاثة تراكيز (75 ، 125 ، 175 جزء في المليون) من الدواء. عملية التثبيط تم فحصها من خلال اختبار التآكل بالاستخدام طرق كهر وكيميائية مستقرة .

وينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول:

الفصل الأول و يتضمن جزأين حيث سيتم التطرق فيها إلى:

- **الجزء الأول:** عموميات حول التآكل سنوضح مختلف أنواعه والأضرار الناجمة من التآكل وكيفية الحماية منها
- **الجزء الثاني:** دراسة خصائص االتيتانيوم و سبائكه وبعض الفلزات من ناحية الخواص التآكلية وبعض الدراسات التي عالجت موضوع مواجهة تأكل سبيكة التيتانيوم المدروسة (Ti6Al4V) باستخدام المثبطات

و خصص **الفصل الثاني** للخصائص الفيزيائية والكيميائية لسبيكة المدروسة و المادة المثبطة كذلك كيفية تحضير العينات و المحلول الأكال وطرق التحليل المختلفة التي سنعتمدها في هذا العمل وفيه نوضح وصفا موجزا للتركيب التجريبي المستخدم .

أما **الفصل الثالث** والأخير يتضمن عرض النتائج المتوصل إليها باستخدام طرق المعاينة ومناقشتها و ننهي المذكرة باستنتاجات عامة بشأن نتائج التحليل التجريبي المحصل عليها.

1.I مدخل:

التآكل أو الصداء ظاهرة خطيرة تتعرض لها جميع المواد وأهمها المعادن و تعتبر احد أهم المشاكل التي يعاني منها الاقتصاد العالمي مسببا خسائر اقتصادية فادحة والتي تقدر بربع إنتاج العالم السنوي حيث يؤدي أساسا إلى تدهور العديد من المنشآت المعدنية بسبب تلف خواصها إثر تفاعلات كيميائية أو كهر كيميائية مع الوسط المحيط.

في هذا الفصل نتطرق إلى دراسة التآكل في المحاليل المائية وطرق الحماية خاصة منها التثبيط و هي إحدى أنجع الطرق لحماية المعادن من التآكل .كما نقدم بعض خصائص و أهم تطبيقات التيتانيوم النقي وسبيكة التيتانيوم-أليمينيوم-فناد يوم.

<u>الجزء الأول : التآكل وطرق الحماية</u>

يعد التآكل من اخطر المشاكل العصر وهذا بسبب الخسائر الناتجة عنه .فالتآكل يخرب المنشات والأجهزة فيحولها إلى هياكل ومعدات محطمه غير صالحة للاستعمال .حيث لا تخلو الصناعة من مخاطره وهي بلا شك الأكثر تضررا.

تاريخيا كان الرومانيون هم أول من اهتموا بهذه ظاهرة من خلال صداء الأسلحة ثم بدأت الدراسات العلمية حيث طور الكيميائي أوغست (AUGUST) نظرية الالكترومائية لتآكل سنة (1830م) والتي صيغت قوانينها الرياضية من طرف العالمان هاور (T.P.AOUAR) وافنس (U.R.EVANS) سنة(1992م).

2.I تعريف التآكل للمعادن:

يعرف تآكل المعادن بأنه تلف المعادن أو فقدانها لخواصها الفيزيائية و الكيميائية نتيجة لتفاعلها مع وسط عدائي وهو عبارة عن أكسدة معدن معرض للرطوبة أو الهوا ، وبشكل أدق التآكل عبارة عن تفاعلات كيميائية (تفاعلات أكسدة مصحوبة باختزال) تحدث على سطوح المعادن عندما يكون المعدن على صلة بالوسط المسبب للتآكل مثل الهواء الجوي أو المحاليل المائية وغيرها. ويمكن تعريفه بأنه تلف أكسيدي لمعدن ما **[13].**

الشكل(1.I) : يبين بعض صور تآكل الحديد

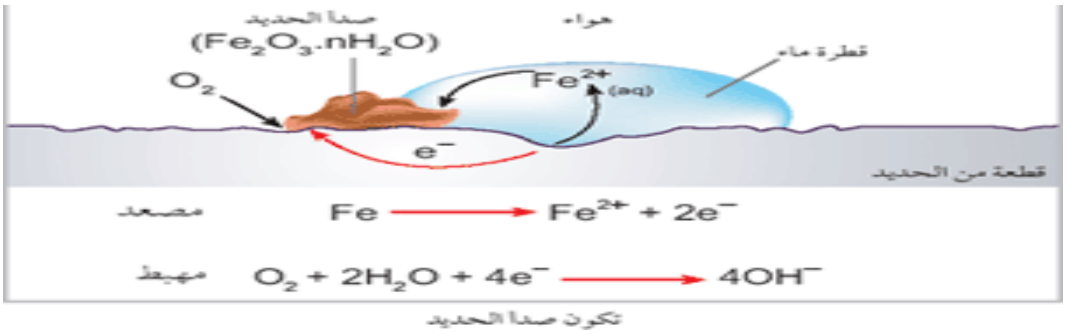
3.I أنواع التآكل في الميدان الصناعي :

يعد الميدان الصناعي المتضرر الرئيسي من التآكل نظرا لعوامل بيئية مساعده كثيرة و عليه يقسم التآكل تبعا لطبيعة الوسط إلى عدة أنواع منها في الوسط المائي (الرطب)نلخص أهمها فيما يلي:

1.3.I. التآكل الالكتروكيميائي:

هو أكثر الأنواع مصادفة في الطبيعة , يحدث في الالكتروليتات (المحاليل الناقلة للتيار الكهربائي) , حيث تحدث فيه أكسدة للمعدن و إرجاع للإلكتروليت **[7] [8] [14].**

هو أيضا عبارة عن ظاهرة مألوفة تفسر بسير عمل بطارية صغيره من رتبة الميكروسكوب تشكل على سطح المعدن المدروس كالمغموس في محلول إلكتَّروليتي هذا ما يؤدي إلى فقدان للمادة الذي يرافقه مرور لتيار كهربائي .وعندما تنشأ تفاعلات الوسط في وجود الإلكتَّروليت يسمى هذا بالتآكل ذم طبيعة الكتروكيميائية **[6].**



الشكل (2.I) :الية كون صدأ الحديد

2.3.*I* التآكل الكيميائي:

ينتج عن الإصابة الكيميائية المباشرة , ويشمل جميع الأنواع التي يلاحظ فيها انسياب للتيار خلال المعدن لمسافة محسوسة, إلا أن هذا التعريف لا ينفي اشتراك القوى الكهربائية ولو بجزء بسيط في الإصابات الكيميائية المباشرة كما هو الأمر في جميع التفاعلات الكيميائية فالشيء المميز لهذه الصورة من آلية التآكل هو أنه ليس هناك مرور تيار ملحوظ بدرجة واضحة, ويحدث بفعل ثلاث غازات (غاز O_2 , غاز H_2S, غازCO_2)**[10].**و هو أيضا المهاجمة المباشرة للمعدن من طرف الوسط المحيط به كهذا النوع من التآكل موجود بكثرة في المنشآت الصناعية التي تنتج أو تستعمل الأوساط الحمضية، فمثلا الحديد في حمض كلور الهاء **[6].**

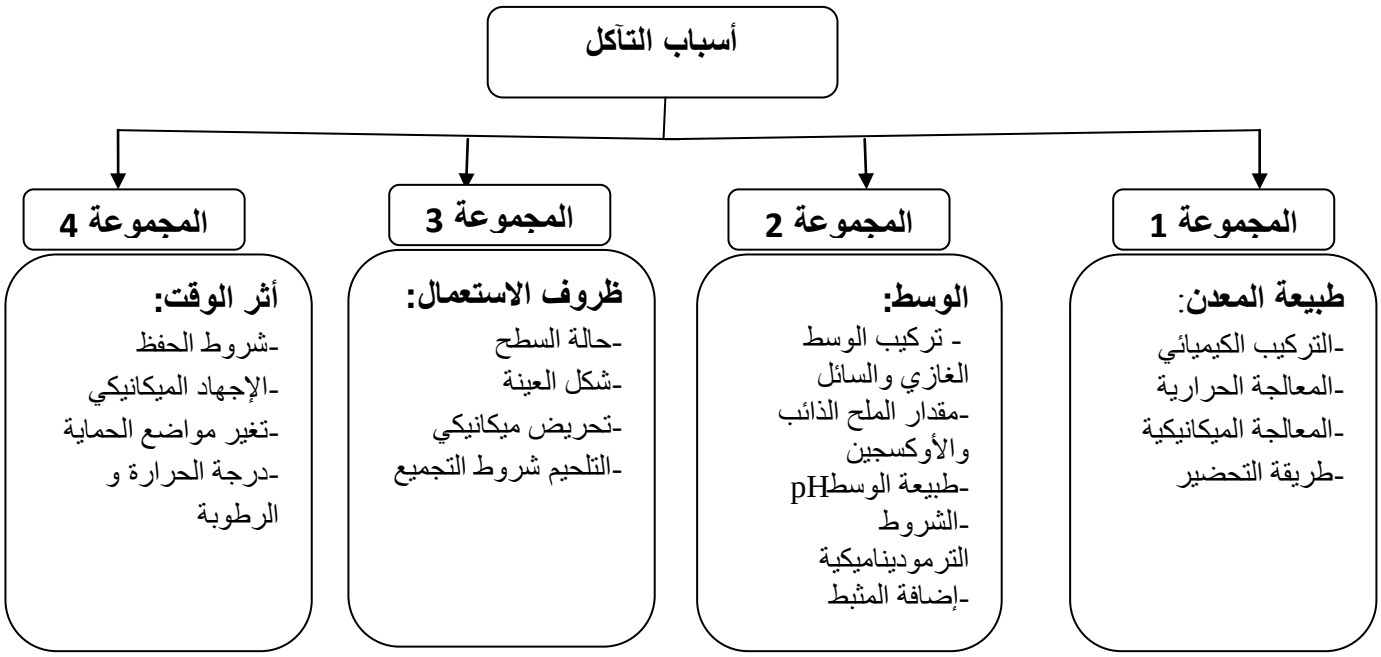
3.3.I التآكل البيولوجي(البكتيري):

يساعد تراكم العفن البكتيري, الفطريات والخمائر على تآكل المعدن و هذا ناتج عن أداء حيوي لكائنات حية دقيقة. وبطريقة غير مباشرة فإن تراكمات البكتيريا أو العفن بترسبات كبيرة يمكن أن يحدث اختلاف في تركيز الأوكسجين و بالتالي ينشط التآكل **[7] [8] [14] [15].**ومن بين الأمثلة الشائعة نذكر بكتريات الكبريتيد و هي سلالة(Desulfovi brio) وهي الكائنات المختزلة للكبريتات:

و عموما البكتَيريا الناشطة في O_2 لديها تأثير على تفاعل التآكل مثل بكتَيريا الحديد التي ترجع أيونات الحديد Fe^{+2} إلى Fe^{+3}.

هذه المجموعة كثيرة الانتشار في الطبيعة تتكون من خمسين نوعا، دراستها صعبة جدا **[6].**

4.I العوا مل المسببة للتآكل:



شكل (3.I):مختلف أسباب التآكل**.[17]**

5.I أشكال التآكـــل :

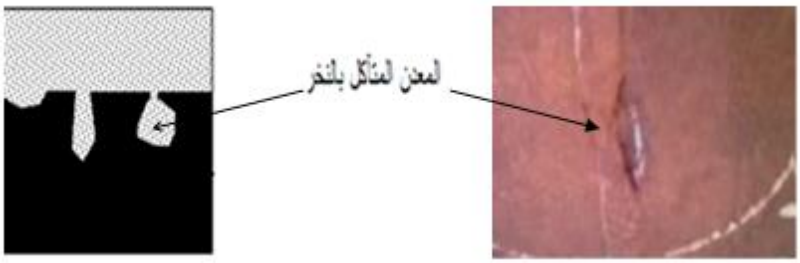
اختلفت أشكال التآكل باختلاف الأسباب المؤدية إليها وابرز هذه الأشكال موضحة أدناه:

1.5.I التآكل المنتظم(العام): هذا النوع من التآكل يحدث بنفس السرعة على جميع نقاط السطح المتآكل للمعدن ويشمل جميع أجزاء سطح المعدن**.[17]**

الشكل (4.I) :التآكل العام

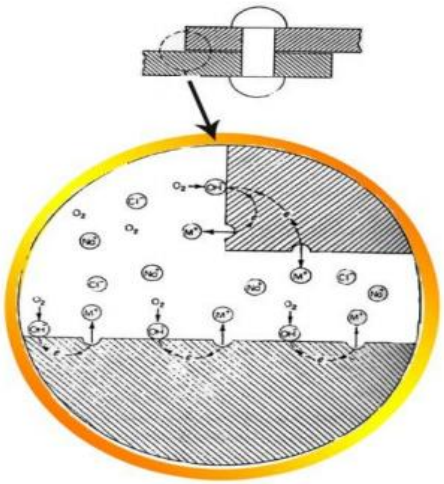
2.5.I التآكل الموضعي(بالنقر): هذا النوع من التآكل يحدث في مواضع معينة من المعدن ويتسبب في نقص ضئيل في وزن المعدن ,ويمكنه إحداث ثقوب أو كسور في المعدن وهو الأكثر انتشار اسببه عدم التجانس في بنية المعدن أو في

الوسط المحيط بالمعدن.**[17]** .وهو عبارة عن تكوين ثقوب نتيجة لتغير قابلية المعدن للحماية في أماكن صغيرة على سطح المعدن .**[25]**



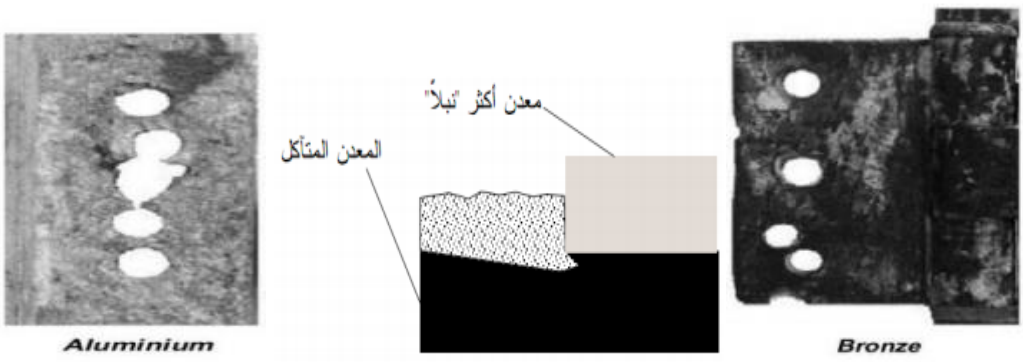
الشكل (5.I) :التآكل الموضعي**[17]**

3.5.I التآكل التصدعي :في هذا النوع من التآكل التلف الحاصل لهذا المعدن سببه تغلغل الهيدروجين الذري إلى داخل المعدن ويتسبب في حدوث تصدعات وشقوق في المعدن مما يفقده خصائصه الميكانيكية**[17]** .



الشكل (6.I) :التآكل التصدعي**[17]**

4.5.I التآكل الغلفاني :يحدث هذا التآكل بسبب وجود معدنين مختلفين في طبيعتهما في سبيكة واحدة مما يولد فرقا في الجهد.**[17]**



الشكل (7.I) :التآكل الغلفاني**[17]**

5.5.I التآكل بين الحبيبات :يعرف التآكل الحبيبي أو بين الحبيبات بأنه هجوم موضعي ,يحصل بسبب وجود تفاوت أو اختلاف في طبيعة الخواص لطور البنية المعدنية من منطقة إلى منطقة أخرى ناتجة عن معالجات حرارية **[17] .**

الشكل (8.I) :تآكل بين الحبيبات**.[17]**

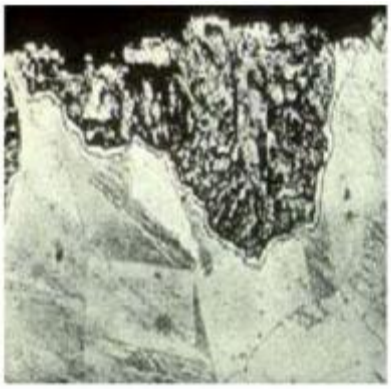
6.5.I التآكل الاجهادي :هو عبارة عن ظاهرة تشقق المعادن لا يمكن رؤيتها بالعدسة ويمكن أن تصبح مرئية بالترشيح أو بجزيئات مغناطيسية وهذه ناتجة عن تحطم المعدن وذلك بسبب التأثير**[17]** .

الشكل (9.I) :التآكل الإجهادي**.[17]**

7.5.I التآكل بالتعرية :يعرف التآكل بالتعرية بأنه الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط ألتآكلي وسطح المعدن ومن أهم الأوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية , الغازات والمحاليل أو المواد العضوية أو المعادن المنصهرة**[17]** .

الشكل (10.I) :التآكل بالتعرية**.[17]**

8.5.I التآكل الاختياري : هو عملية أكسدة مركبات دون المركبات الأخرى المتواجدة والمكونة لمزيج على سطح معين منشئ بذلك بنية معدنية مسامي**[17]**



الشكل (11.I) : التآكل الإختياري**.[17]**

6.I مضار التآكل وأخطاره:

1.6.I الأخطار الاقتصادية:

للتآكل تأثير واسع يقضي على كل مورد صناعي ومالي وكأنه وباء قاتل ينتشر فيه. منذ وقت ليس ببعيد طّرق هذا الوباء كل المجالات الصناعية وألحق بها خسائر مكلفة وضياعا كبيرا للطاقة ويكلف التآكل أموالا طائلة بسبب أن معظم المعادن والسبائك المستخدمة في الصناعة وفي وسائل النقل يعتريها التآكل مثل: الحديد والألمنيوم والنحاس والنيكل . وقسمت الخسائر إلى ما يلي**[6] :**

- **خسائر مباشرة وغير مباشرة :**
  1. مثل استبدال المواد المتآكلة والطقم التالف.
  2. الإصلاح والتَّرميم واستعمال مواد أكثر تكلفة.
  3. المراقبة والمحافظة كالصيانة.
  4. ضياع المواد الأولية كالطاقة**.[6]**

- **خسائر مادية ملموسة:** فقد بلغت تكلفة التآكل في الولايات المتحدة الأمريكية سنة 2001حوالي 276مليار دولار, وأظهرت دراسة أخرى في كل من الصين واليابان والمملكة المتحدة وفنزويلا أن كلفة التآكل بلغت مليار دولار أي ما يقدر ب3%منالناتج المحلي , وفي عالمنا العربي قدرت تكلفة التآكل سنة 2006في الكويت ب300مليون دولار , أما في الجزائر فلا توجد إحصائيات رسمية حول تقدير تكلفة التآكل**[9][55][16].**

2.6.I أخطار أمنية:

إن التآكل يسبب مضايقات عديدة للناس وقد يفقدهم الحياة فهناك العديد من الحوادث التي تسبب فيها التآكل من سقوط طائرات إلى غرق سفن ولعل أشهر حادث هو انفجار المفاعل النووي في "ثري مايل أيلا ند" الذيكان سببه الرئيسي التآكل ولا ننسى حادث الطائرة المشهور الذي حدث في "هاواي" بسبب التأثير المزدوج للإجهاد الميكانيكي والتآكل الجوي في بيئة مدارية . وفي حرب "فوكلا ند " عانت بعض طائرات السلاح الجوي البريطاني من فشل أجهزتها عام 1982م بسبب التآكل **[17]**.وكذلك انفجار مصنع كيميائي في ولاية" بوبال" في التسعينات الميلادية حيث أدى الحادث إلى قتل المئات من الناس وإصابة المئات بالعمى وانفجار سخانات المياه بسبب تراكم نواتج التآكل على الأنابيب**[11]**

3.6.I أخطار صحية:

عند تآكل الأنابيب النفطية المدفونة في الأرض فان هذا يؤدي إلى تلويث للبيئة وتسرب مواد سامة إلى النباتات والمياه وبالتالي إلى الإنسان مما يعرضه لمشاكل صحية خطيرة **[11].**

7.I. الحماية من التآكل:

رغم أن التفكير في حماية المعدن من التآكل أو تجنب بدأ مبكرا إلا أن الجهود لازالت حثيثة ومتواصلة لوقاية المنشآت حيث هناك عدة طرق ونذكر من بينها: **[17]**

1.7.I الحماية بالتغطية:

هي عزل المعدن عن الوسط المؤثر بطبقة رقيقة مقاومة للوسط بهدف حمايته من التآكل تقسم التغطية الى ثلاثة انواع : **[10]**.

- تغطية بمعدن
- تغطية بمادة عضوية
- تغطية بمادة لا عضوية

1.1.7.I التغطية بمعدن:

وهي طلي المعدن المراد حمايته بطبقة رقيقة من معدن آخر مقاوم للوسط بهدف حماية المعدن الأساس من استمرار التآكل وتقسم بدورها إلى نوعين : التغطية المصعدية و التغطية المهبطية**[10].**

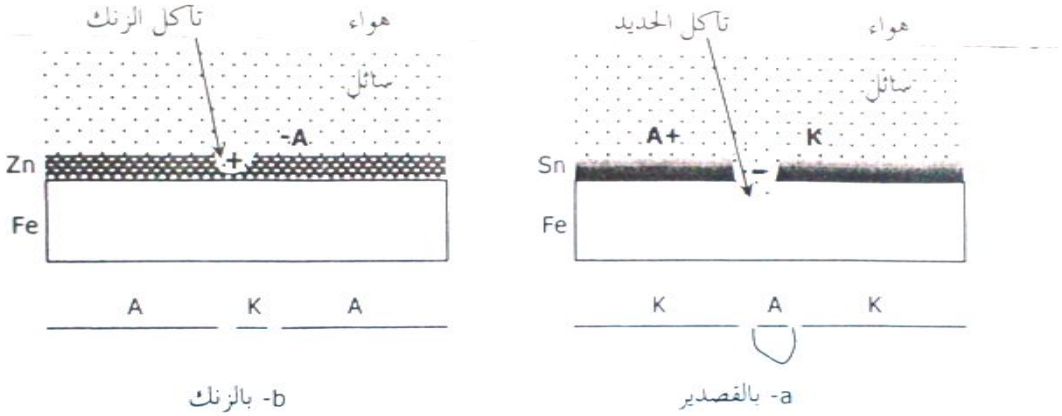
قبل التحدث عن أنواع التغطية علينا معرفة الجهود الكهركيميائية للعناصر الأكثر استخداما :

جدول(1.I) : الجهود الكهركيميائية للعناصر الأكثر استخداما**.[10]**

معادلة تفاعل الاكسدة	كمون التآكل الحر Eo (المرجع الكترود الهيدروجين)
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+1.498
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+1.229
$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	+1.200
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	+0.799
$2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2e^-$	+0.788
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$	+0.771
$4(OH)^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	+0.401
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0.337
$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$	+0.150
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0.000
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	−0.126
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	−0.136
$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	−0.250
$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$	−0.277
$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	−0.403
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	−0.440
$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	−0.744
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	−0.763
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	−1.662
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	−2.363
$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	−2.714

- **التغطية المصعدية:**

في هذه الطريقة يكون جهد معدن التغطية أقل من جهد المعدن الأساسي وبالتالي فان التغطية تحمي المعدن من الوسط المحيط ولكن عندما تتعرض لخدش أو تشقق فان المعدن الأساسي سيقوم بدور المهبط ويقوم معدن التغطية بدور المصعد و يتآكل.من عيوب هذه الطريقة إنها تتآكل بسرعة اكبر في حالة ظهور خدش وبالتالي يتوجب تغطيتها بسماكة اكبر من التغطية المهبطية .لكن قد تكون التغطية بسماكة اكبر غير مفيدة من الناحية الاقتصادية كما إنها تسبب زيادة في وزن المعدن المراد حمايته**[10]**.



الشكل (12.I) : طريقة التغطية المصعدية**.[10]**

- **التغطية المهبطية :**

هنا يكون جهد معدن التغطية وفقا لهذه الطريقة أعلى من جهد المعدن الأساسي المراد حمايته .ولكن في حال حدوث خدش في السطح فان المعدن الأساسي يكون مصعد ويبدأ بالتآكل الذي يكن اشد وأعمق مما يؤدي إلى تكون حفرات أو نقرات في الجسم المعدن المحمي ويصبح وجود هذه التغطية في هذه الحالة أكثر ضررا من عدم وجوده ذلك عند استخدام هذا النوع من التغطية يجب أن نختار طريقة التطبيق بحيث ينتج تغطيات خالية من المسام والعيوب لان هذه المسام تكون شديدة الخطورة.تطبق التغطية المهبطية على الحديد والفولاذ باستخدام (Sn,Cu,Pb,Ni) وأكثر التغطيات المهبطية تطبيقا وانتشارا هي قصدرة الحديد ,أي تطبيق طبقة طلاء من القصدير على السطوح الحديدية وهذه العملية تلقى استخداما كبيرا جدا في علب الأغذية المعلبة حيث يكون الحديد هو المصعد والقصدير هو المهبط ففي حال حدوث خدش يتآكل الحديد بسرعة **[10]**.

2.1.7.I التغطية ألا عضوية:

يمتاز هذا النوع من التغطية بمقاومة التآكل بشكل كبير وتحتاج لدرجة حرارة عالية من أجل تطبيقها ويستخدم فيها المواد غير العضوية و غير المعدنية مثل: الزجاج أو السيراميك ويكلف مبالغ باهظة **[11]**. وتتميز هذه الطلاءات بمقاومتها الجيدة للحرارة وغالبا ما تكون ذات مقاومة جيدة لمواد الكيميائية وبشكل عام يطلى المعدن بطبقة من الخزف أو الزجاج أو الاكاسيد المعدنية ولكن هذا النوع من الطلاء سريع الكسر لا يقاوم الصدمات .مع مراعاة أن يكون معامل التمدد الحراري للطلاء قريب من معامل التمدد الحراري للمعدن حتى لا يحدث تصدعات.ويمكن أن تتم التغطية بالفوسفات (الفسفتة) التي تستخدم لحماية الفولاذ وسبائك الزنك من التآكل حيث تعالج قطعة الفولاذ المراد حمايتها في محلول من حمض الفسفور واحد الأملاح المعدنية للفوسفات كفوسفات الحديد والمنغنيز عند الدرجة 100 م .حيث يتشكل على سطح الفولاذ طبقة رمادية اللون

من $Fe_3(po_4)_2$ ذات سماكة صغيرة ($0.5\mu m$) ورغم تأثيرها المحدود في الحماية إلا أنها تشكل أساسا ممتازا لطبقات الدهان أو الورنيش أو اللكر وتطبق هذه الطريقة لحماية أنابيب النفط إذ تستخدم مادة لاصقة تحوي حمض الفسفور(H_3PO_4) **[10].**

3.1.7.I التغطية العضوية :

لا يتحمل هذا النوع من الطلاءات درجات الحرارة العالية .وهي تشمل الدهانات والمواد الراتنجية والورنيشات وفي بعض الأحيان يستعمل الإسفلت وبعض أصناف الشحوم تتوقف جودة الطلي بدرجة كبيرة على المعالجات الأولية للأسطح المراد طلائها حيث يجب أن تنظف من الصدأ أو من الطبقات القشرية الأخرى الناتجة عن التآكل والأكسدة ومن الأوساخ والدهون العالقة بعدها يطلى المعدن بطبقة أساسية مانعة لتأكسد وفي الغالب يستعمل لهذه الغاية أكسيد الرصاص الأحمر (الزيرقون) Pb_3O_4 ويمكن استعمال كرومات الرصاص وكرومات الزنك ومهمة هذه الطبقة الأساسية جعل المعدن يتصف بالخصائص السلبية وبعد ذلك يطلى المعدن بطبقة أو أكثر من الدهان .كما يمكن طلي المعدن المراد حمايته بطبقة رقيقة من بعض المواد البوليميرية التي تمنع الغازات أو الماء من الوصول إلى المعدن ويمكن لهذه الطبقة إضافة إلى دورها الأساسيان تؤدي إلى تحسين المظهر العام للمعدن **[10]**.

وتنقسم إلى ما يلي:

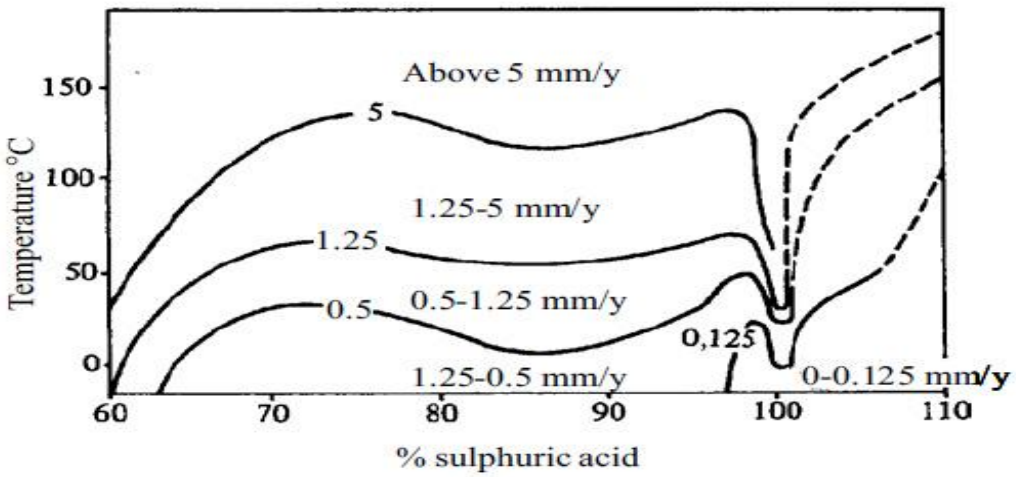
1. **تغطيات عضوية مؤقتة :** ويستخدم فيها الزيوت أو الشحوم بشكل مؤقت من أجل الحماية أثناء التخزين أو الشحن ولكن هذه الطريقة تعتبر غير فعالة في درجات الحرارة العالية أو وجود أبخرة المذيبات حيث تؤدي إلى ذوبان هذه الطبقة من التغطية **[11]**.
2. **تغطيات باستعمال الطلاء :**غالبا ما تكون في الأوساط العضوية عبارة عن زيوت قابلة للتجفيف أو راتنجات صناعية يعلق بها اللون مثل: وأكسيد التيتانيوم TiO_2وكبريتيد الانتيموان sbs **[11].**

- **تعديل الظروف المحيطة:**

تعتمد هذه الطريقة حماية المعدن من التآكل عن طريق التأثير في الوسط المسبب للتآكل وذلك في الأساليب التالية:**[10]**

أ. تخفيض درجة الحرارة:

إن سرعة التآكل تزداد مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي فان خفض درجة الحرارة يؤدي إلى خفض سرعة التآكل .الشكل التالي يوضح زيادة سرعة التآكل لقطعة من الفولاذ موجودة في حمض الكبريتي وذلك بزيادة درجة الحرارة**[10].**



شكل (13.I) :تعديل الظروف المحيطة وتخفيض درجة الحرارة **[10]**

ونستثني من ذلك ارتفاع درجة حرارة الماء حيث تنخفض نسبة الأوكسجين وبالتالي ينخفض التآكل**[10]**.

ب. التخلص من مسرعات التآكل :

قد يحتوي الوسط المحيط بالمعدن مواد تسرع من عملية التآكل أو تحرض عليها مثل (O_2, CO_2, H_2O, H^+) وهذه المواد يمكن إزالتها بأساليب فيزيائية أو كيميائية, فإنتاج وسط قلوي يفيد في التقليل من تركيز الشوارد الهيدروجين وكذلك تفريغ الغازات من الخزانات والمراجل لإبعاد الأوكسجين وثاني أكسيد الكربون وكذلك تجفيف الأجهزة والمنشآت وكل هذه المواد لها تأثير مباشر في حادثة التآكل مثل استخدام غاز الازوت لطرد الأوكسجين المنحل**[10].**

ت. إضافة مانعات التآكل :

وهي مواد تضاف إلى أوساط التآكل بكميات ضئيلة بغية الإقلال من سرعة حدوث التآكل وتقسم إلى نوعين

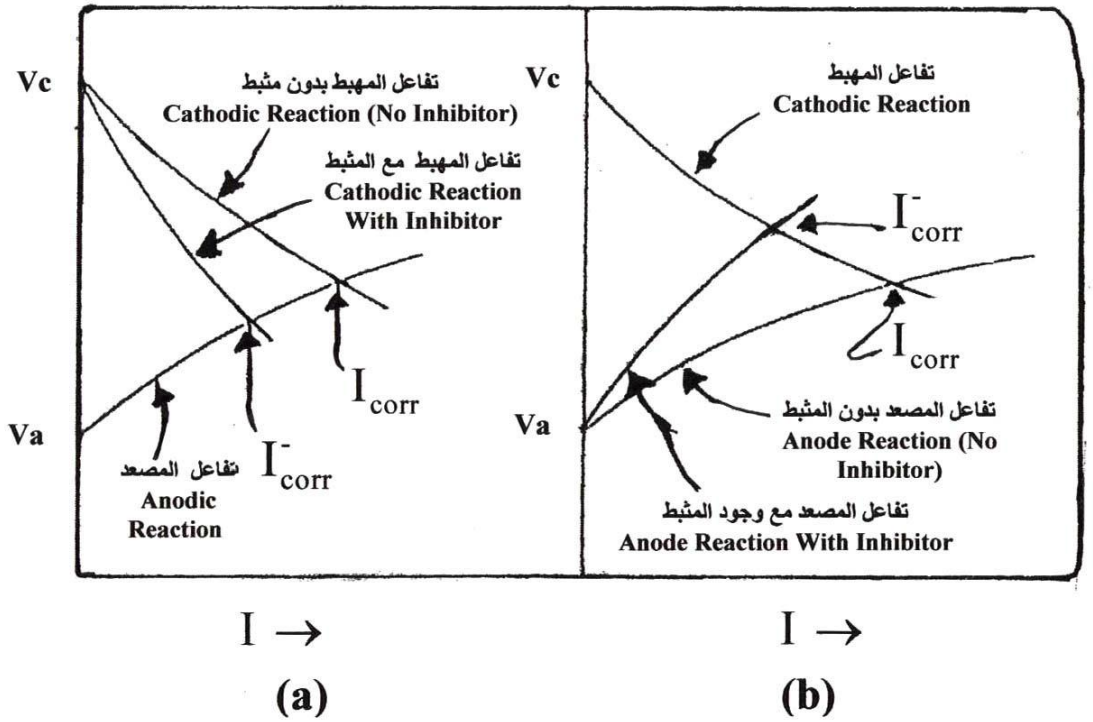
- مانعات مصعديه
- مانعات مهبطيه

مانعات مصعديه:

يتركز دور هذه المانعات في تثبيط التفاعل ألمصعدي وهي عادة عوامل مؤكسدة كالكرومات والنترات التي تكسب سطح المعدن صفة سلبية أو هي مركبات تكون أغشية تترسب بصورة غير قابلة للذوبان تغطي سطح المعدن كالقلويات و الفوسفات والسيليكات**[10]**.

مانعات مهبطيه:

تؤثر على سرعة التفاعلات المهبطية وينتمي إلى هذا النوع المواد المرجعة التي تتحد مع الأوكسجين فتنقص محتواه في وسط التآكل مثل كبريتات الصوديوم والهيدرازين وتستعمل مثل هذه المواد في المراجل البخارية وتستخدم شوارد بعض المعادن الثقيلة كالزرنيخ والإنتموان والبزموت والتي تؤخر إرجاع H^+. وتكون هذه الشوارد فعالة في حال PH منخفض ولكنها تكون غير فعالة في حال الوسط المعتدل**[10].**



الشكل (I.14) :رسم تخطيطي يظهر تأثير المثبطات على معدل التآكل**[10]**

I.2.7. الحماية الكاثودية :

وهي إجراء يتم إتباعه لحماية الهياكل المعدنية الحديدية والأنابيب جراء تعرض سطوحها إلى تماس مع التربة أو مع الماء, ويمكن منع حدوث التآكل إن جعلنا سطح المعدن بكامله كاتودي بالنسبة لمحيطه ومن هنا جاءت تسمية الحماية الكا ثودية **[11]**.حيث تجري حماية أي معدن كاثوديا بإيصاله كهربائيا بالقطب السالب لمصدر كهربائي, في حين أن القطب الموجب لهذا المصدر الكهربائي يوصل إلى معدن آخر يدخل كقطب موجب وهذا خلال محلول إلكتروليتي , فيسري التيار الكهربائي من القطب الموجب خلال المحلول إلى المعدن جاعلا إياه قطبا سالبا, ثم يعود إلى المعدن المحمي عبر القطب الموجب , وهناك طريقتان للحماية الكاثودية: **[17]**.

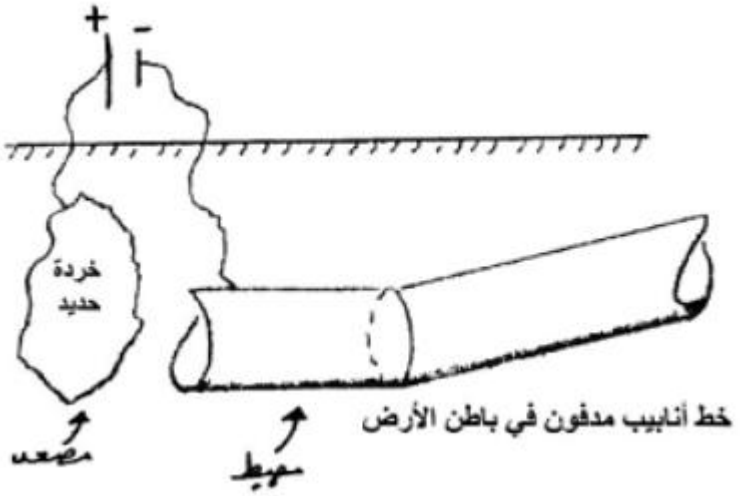
I.2.7.1 الحماية باستخدام تيار كهربائي خارجي مسلط:

نربط القطب السالب بالمعدن المراد حمايته ونربط القطب الموجب بالمادة أو المعدن الذي سوف نضحي به (مثل : الغرافيت والرصاص والنيكل...) فيسري التيار من القطب الموجب إلى المعدن المحمي والذي يكون القطب السالب**[11].**

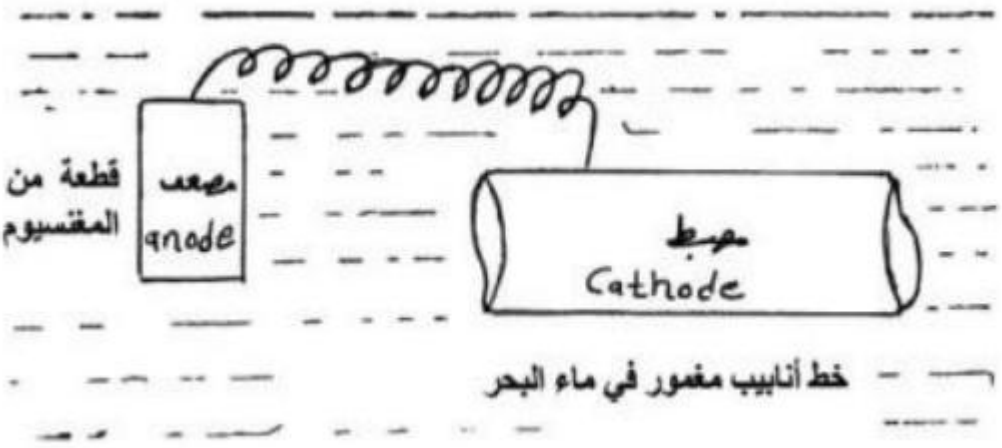
I.2.7.2 حماية غلفانية أو حماية باستخدام مبدأ التضحية:

في هذه الحماية نستبدل المصدر الخارجي للتيار بالخلية الغلفانية , نستخدم معدن أكثر نشاطا (أنود مضحي) من المعدن المراد حمايته للإمرار بالتيار الكهربائي اللازم لإيقاف عملية التآكل **[7]**.

الشكلين التاليين يوضحان نوعي الحماية الكاثودية:



الشكل (15.I): الحماية كاثودية باستخدام قوة دافعة كهربائية خارجية**[17]**



الشكل (16.I): حماية كاثودية باستخدام مبدأ التضحية**[17]**

3.7.I. الحماية الآنودية:

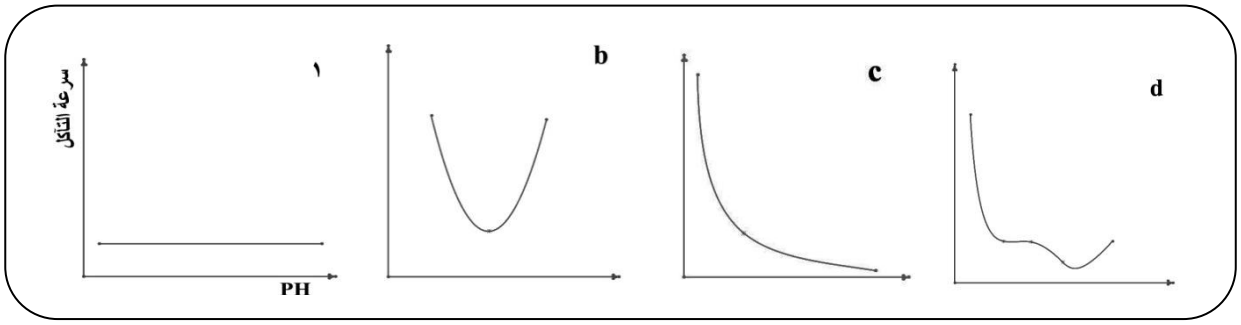
تعتمد على استعمال فلزات تمتلك صيغة سلبية مثل: الفولاذ غير القابل للصدأ, التيتانيوم , الألمونيوم , الكروم والنيكل **[7]** و هي إحدى الطرق المستخدمة لحماية المعدن من التآكل , اقترحت هذه الحماية سنة 1954وظلت 10سنوات تحت الاختبارات المخبرية **[7]** وذلك بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد المعدن على سطح المعدن وتعتمد هذه الطريقة على استخدام تيار كهربائي خارجي يسلط على المعد ن**[11]**.ومن العمليات الآنودية ذات التطبيق الواسع صناعياً عملية تكوين غشاء رقيق من أكسيد الألمونيوم على الألمونيوم وسبائكه.

الشكل (17.I):رسم توضحي للحماية الآنودية[17]

4.7.I. الاختيار الجيد لمواد الإنشاء و التشييد :

يمكن التحكم في عملية التآكل باستعمال مواد تتأثر تأثيرا محدودا بفعل الوسط الأكال المحيط بها. ويعد بديل اقتصادي عن استخدام مواد أقل للتآكل مع تطبيق طرق الحماية المختلفة **[7]**.لا يوجد بشكل مطلق مواد صامدة تجاه التآكل لكن هناك مواد تقاوم التآكل بشكل جيد لكنها ذات تكاليف اقتصادية كبيرة لذا لا يصنع منها إلا الأجزاء الهامة عند اختيار المادة المناسب يجب الأخذ بعين الاعتبار أن تكون المادة المختارة مقاومة لتآكل أقصى ما يمكن من جهة ومنخفضة التكلفة الاقتصادية من جهة أخرى**[10]**.

- اختيار المادة المناسبة لمقاومة الأحماض والقلويات



الشكل (18.I):رسم توضحي لاختيار المواد المناسبة**[10]**

إن درجة حموضة الوسط (pH) لها تأثير واضح في عملية التآكل وتسريع حدوثه فالمعادن الثمينة مثل البلاتين والذهب تقاوم التآكل بالأوساط الحمضية والقلوية لا تتأثر بقيمة (pH) وهناك بعض المعادن كالألمنيوم والزنك تعطي في الأوساط الحمضية والشوارد(Al^{3+}) (Zn^{2+}) وفي الأوساط القلوية تعطي (AlO_2) (ZnO) وتكون علاقة سرعة التآكل بدلالة (PH) لها شكل قطع مكافئ حيث أن التآكل الأصغر للألمنيوم عند .PH=6 والزنك عند PH=11.5 وللرصاص PH=8.0 وللقصدير PH=8.5 **[10].**

هناك بعض المعادن تنحل اكاسيدها في الحموضة ولا تنحل في القلويات لذا تنقص سرعة تآكل هذا النوع من المعادن في الأوساط القلوية مثل النيكل والنحاس والكروم والكوبالت .سرعة تآكل الحديد بدلالة أل PH فعندما يكون أل PH< 4يحدث تآكل شديد للحديد مع انطلاق الهيدروجين وتتشكل نواتج منحلة وعندما PH=4-9تصبح سرعة التآكل غير متعلقة عمليا ب

PH وفي المنطقة القلوية PH=12-14 فان سرعة التآكل تنخفض نتيجة لتشكل مواد منخفضة الانحلالية وعند المحاليل شديدة القلوية PH=12-14 فان سرعة التآكل تزداد بسبب تشكل مركبات الحديد الثلاثي التكافؤ المنحلة**[10].**

➢ **التعديل في بنية المادة :**

كما يمكننا إضافة بعض العناصر بنسب معينة إلى السبيكة من اجل زيادة مقاومتها لتآكل فمثلا إضافة الكروم أو النيكل إلى الفولاذ تزيد من مقاومته للتآكل كما يوضح الشكل

% Ni	Corrosion rate, mm/y	% Cr	Corrosion rate, mm/y
0	0.9	0	0.9
3	0.1	2.25	1.25
5	0.075	5	0.525
9	0.05	9	0.04
		12	0

الجدول (2.I): يوضح سرعة التآكل**[10]**

حيث mm/y هي سرعة التآكل مقدرة ب (ألميليمتر\السنة) ونلاحظ أنها تنقص بزيادة نسبة الكروم أو النيكل.

- خاصة السلبية مهمة عند اختيار المعدن لأنها تعطيه حصانة في كثير من الأوساط وخاصة الأوساط المؤكسدة حيث تشكل طبقة تمنع التآكل من الاستمرار ويتمتع كل من الألمنيوم والكروم بهذه الخاصية بعد هذه الدراسة نستطيع اختيار المادة المناسبة لكل وسط كما يوضح الجدول**[10]**:

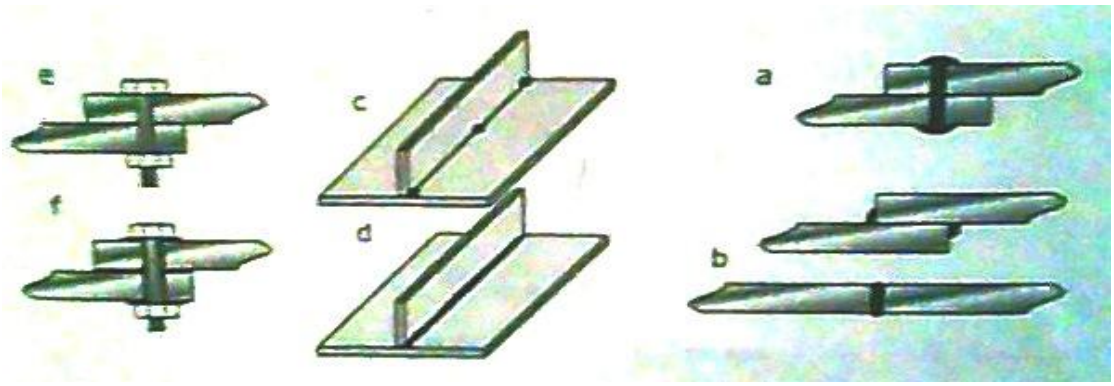
المادة المناسبة	الوسط
سبائك النحاس والنيكل	**الأوساط المرجعة مثل الأحماض الخالية من الهواء و المحاليل المائية**
سبائك الكروم	**الظروف المؤكسدة**
التيتانيوم وسبائكه	**الظروف المؤكسدة القوية جدا**
الستانلستيل	**حمض النتريك**
النيكل وسبائكه	**المحاليل شديدة القلوية**
الرصاص	**حمض الكبريت المخفف**
الألمنيوم	**الأحوال الجوية غير المسببة للتصبغات**

الجدول (3.I): اختيار المادة المناسبة**[10]**

5.7.I. التصميم الهندسي الجيد:

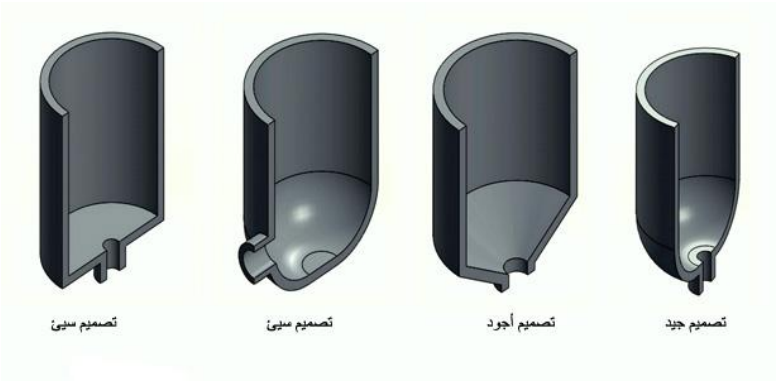
وهي طريقة تقلل من احتمالية تشكيل خلايا تآكل ويسهل تطبيق وسائل مكافحة التآكل على المنشئات أو الكشف عليها , ويجب الحرص على تجنب الاتصال المباشر بين معدنيين مختلفين , وعدم وجود الأركان المغلقة والتجاويف لأنها أماكن لتجميع السوائل والأجسام الصلبة **[11] [7]**.يمكن الحد والتقليل من التآكل أيضا باختيار التصميم المناسب , وذلك بمراعاة النقاط التالية **[10]**:

- يجب تجنب الوصلات بين القطع , التي تساهم في حدوث الصدأ المتوقع . فإذا كان لابد من استخدام معدنين غير متماثلين , فيجب اختيارهما بحيث يكونا متقاربين في السلسلة الغلفانية , وذلك بأن يحققا فرقاً في الكمون قدره $E\Delta \leq 0{,}55V$ **[10]**.
- يفضل اللحام واللصق على البراشيم والبراغي عند الربط بين القطع . أو اللجوء إلى عزل المعدنين المختلفين عن بعضهما بعازل يمنع تلامسهما ويعوق تشكيل خلية غلفانية كما هو مبين في الشكل ,التصميم (a) خاطئ التصميم (b) صحيح -التصميم (c) خاطئ والتصميم (d) صحيح لأنه بين نقاط اللحام تتشكل مناطق يتجمع فيها المائع مشكلا نقاط تآكل- التصميم (e)خاطئ التصميم (f)صحيح لوجود عازل **[10]**.



الشكل (I.19): يوضح تصميم الجيد للمعدن**[10]**

- وإذا كان من الضروري استخدام معدنين غير متماثلين , فيجب أن تكون المساحة المصعدية كبيرة بالنسبة للمساحة المهبطة . لأنه لو حدث العكس , تصبح كثافة التيار عبر المساحة المصعدية كبيرة , مما يؤدي إلى حدوث التآكل وبعمق أشد **[10]**.
- يجب أن تبقى الأسطح المعرضة للتآكل صغيرة قدر الإمكان , كما هو موضح بالشكل كما يجب أن يتجنب المهندس في التصميم الأسطح الأفقية والقطع على شكل قضبان صغيرة وإطراف قطع حرة **[10]**.



الشكل (I.20): يوضح الأسطح المعرضة للتآكل**[10]**

I.6.7. الحماية باستعمال المثبطات:

I.1.6.7 تاريخيا:

التثبيط كلمة لاتينية تدل على الحجز أو الوقف , وفكرة التثبيط تعود إلى العصور الوسطى حيث كان الأسلحة يستعملون مادة لتجنب هشاشة السلاح , خلال تنظيف الأسلحة بالأحماض وقد استعمل التثبيط في التآكل منذ 1907 واستعملت سيليكات الصوديوم كمثبطات للألمنيوم سنة 1922,وبعدها انتشر استعمال مثبطات التآكل غير العضوية لتستبدل هذه الأخيرة بمركبات عضوية والتي أظهرت فعالية كبيرة في مجال التثبيط **[11] [18]**.

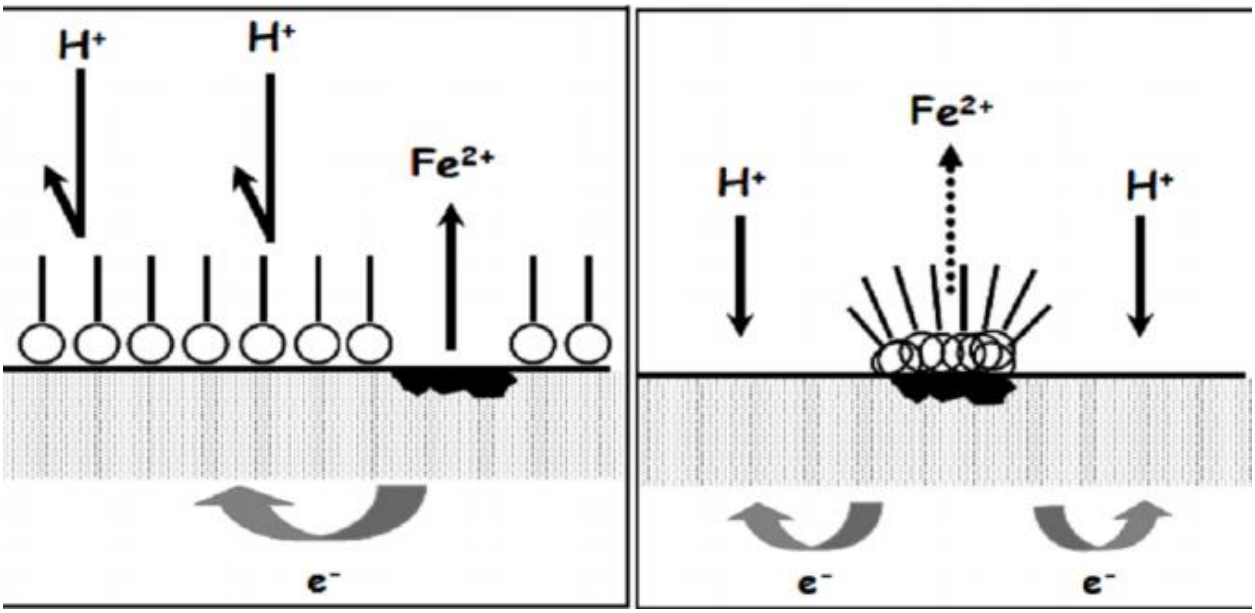
I.2.6.7 تعريف المثبط :

هو عبارة عن مادة تضاف بنسب ضئيلة في الوسط الذي يسبب التآكل للتخفيض من سرعة التآكل, حيث تعمل على تكوين طبقة رقيقة على سطح المعدن أو تتفاعل مع السطح الملامس له **[13]** وهي مواد تعترض تدفق الشحنات (إلكترون ايون) المسببة للتآكل وعملها يكون من خلال الامتزاز على السطح المتآكل وهي مواد تضاف إلى وسط التآكل وتؤدي إلى زيادة الاستقطاب على سطح الآنود أو سطح كاثود وذلك بتداخلها مع تفاعل الآنود أو الكاثود أو الكاثود والآنود معاً و بهذه الطريقة يقل تيار التآكل من(Icorr الى I- corr) (وبالتالي يقل معدل التآكل) . **[13]**

I.3.6.7 تصنيف المثبطات:

أ. حسب تأثيرها على التفاعلات كهر وكيميائية الجزئية:

- **الأنودية :** هي مركبات تعمل على التقليل من سرعة التفاعل الانودي (الأكسدة) ,حيث تخفض كثافة التيار الانودي وتزيح كمون التآكل (ecorr) نحو اليمين وذلك بتغطية المساحات المصعدية في المعدن باتحادها مع أيونات Fe^{+2}لتشكل راسب يؤدي إلى سد المناطق المتآكلة **[8] [7] [9]**.
- **الكاتودية :** هي عبارة عن مركبات إلكتروفيلية تميل إلى اكتساب الإلكترونات تعمل على التقليل من سرعة تفاعل الكاتودي (الإرجاع) , حيث تخفض كثافة التيار الكاتودي وتزيح كمون التآكل (ecorr) نحو اليسار وذلك بتغطية المساحات المهبطية في المعدن بحيث يحدث لها عملية إمتزاز على هذه المساحات أما الجزء الهيدرو كربوني يشكل الطبقة الواقية المهبطية **[8] [9] [7] [19][20] [28].**
- **المختلطة:** هي مثبطات تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين المصعدي والمهبطي معا مع تغيير طفيف في كمون التآكل **[8] [7] [9] [13].**



شكل(21.I) تشكل طبقات حاجزة كاتودية وأنودية مع التفاعلات الإلكترو كيميائية في حالة راسة وسط حمضي**[17]**

ب. حسب وسط استعمالها:

- مثبطات الوسط الحمضي :في الغالب هي مركبات عضوية تحمل ذرات مغايرة كالآزوت والكبريت تضاف إلى الوسط الحمضي لوقاية الفولاذ من التآكل**[13] [8] [12].**
- مثبطات الوسط المعتدل :تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه **[13] [8].**

ت. حسب تركيبها:

- غير عضوية (معدنية) :هي مركبات لا عضوية تحتوي إما على الايونات الموجبة مثل Ca^{+2} : $No_2^-, SiO_2^{-2}, Po_2^{-2}$, $CrO_4^{-2}, Cr_2O_7^{-2}$أو على الايونات السالبة مثل Ni^{+2}, Zn^{+2} تعمل كمواد خاملة تقلل من سرعة التآكل مع إزاحة كمون التآكل اتجاه القيم السالبة **[11].**
- عضوية :هي عبارة عن مركبات كيميائية لها أزواج قطبية في تركيبها الجزئي , وهي عموما تتشكل من المواد المصنعة بتروليا وتملك على الأقل مركزا نشطا قابلا لتبادل الالكترونات مع المعدن مثل: الآزوت ,الأوكسجين, الفسفور, الكبريت وهذه المجموعات الوظيفية نسمح بالتثبيت على المعدن , وعادة مصدرها نباتي أو حيواني وهي نوعان أنيونية أو كاتيونية:

1. الجذر الأميني ($-NH_2$)
2. الجذر mercapto (SH^-)
3. الجذر الهيدروكسي (OH^-)
4. الجذر الكربوكسيلي (CO_2H^-)

ويفضل استعمال المثبطات العضوية حاليا على المثبطات غير العضوية **[11]**.

- العضو معدنية :وهي عبارة عن خليط بين المركبات العضوية والمعدنية مثل كرومات الزنك مع الملح لحمض كربوكسيليك أو عبارة عن مركبات تحتوي على عنصر يختلف عن C,H,O,N وتستعمل هذه المركبات بكثرة نظرا لنتائجها الجيدة **[11].**

ث. حسب آلية الفعل الداخلي:

ادمصاص جزيئات المثبط على سطح المعدن :الامتزاز (الادمصاص) هو الحالة التي يتم فيها إلتصاق جزيئات المادة على سطح الجسم الصلب الماز , فتتكون من طبقة جزئية واحدة وعدة طبقات حيث أن كمية المادة الممتزة على السطح ترتبط بالبنية الكيميائية للجزيء ودرجة حرارة المحلول , ويمكن أن نميز نوعين من الإدمصاص **[11] [21] [22].**

1. الإمتزاز الفيزيائي:

هي ظاهرة تلقائية ناشرة للحرارة , وتكون القوى التي تربط المعدن بالمثبط قوى الكترو ستاتيكية ضعيفة , حيث هذا النوع من الامتزاز يحفظ هوية الجزيئات المدمصة , ونميز ثلاث أنواع من القوى:

- قوى الانتشار(van der waals) دائما موجودة.
- القوى القطبية وتكون حصيلة وجود حقل كهربائي.
- الروابط الهدروجينية الناتجة من مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين **[7] [11] [29] [30].**

- **خصائص الامتزاز الفيزيائي:**

- صغر درجة حرارة الإمتزاز حيث تصل إلى 50kjoul/mol
- الامتزاز الفيزيائي عكوس ويصل إلى الاتزان بسرعة عندما تتغير درجة الحرارة والضغط
- الطبقات الممتزة فيزيائيا يمكن أن يكون سمكها أكثر من جزيء واحد وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من التي تليها**[11].**

2. الامتزاز الكيميائي: على عكس الامتزاز الفيزيائي فإن الامتزاز الكيميائي يشتمل على تكون مركب كيميائي على سطح الصلب (المعدن) , يسمى "مركب السطح" ويشتمل على تبادل أو مشاركة إلكترونية بن السطح الماز والجزيء أو الذرة الممتزة , حيث تنشأ روابط كيميائية مستقرة على أساس طاقات الروابط وأغلبية الإلكترونات آتية من الأزواج غير الظاهرة في الجزيئات المثبطةO,N,S,P) هذه الذرات تتميز بكهرو سالبيتها العالية عن بقية الذرات أو يتميز الامتزاز الكيميائي دائما بآلية عكوسة**[11]**

- **خصائص الامتزاز الكيميائي:**

- حرارة الامتزاز تكون كبيرة نسبيا , حيث تصل ما بينkjoul/mmol (100-500).
- الامتزاز الكيميائي غير عكوس , بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائيا يصعب إزالتها بالطرق العادية وتحتاج إلى معالجة كيميائية.
- يتم الامتزاز الكيميائي عندما يتغطى سطح الصلب(المعدن) بطبقة واحدة من المادة الممتزة ولكن وجد أنه يتم إمتزاز فيزيائي فوق هذه الطبقة **[11]**.

4.6.7.I المبادئ العامة لاستخدام المثبط:

- تعيين الطبيعة الكيميائية وخواص الإذابة للمثبطات.
- المثبط يجب أن يكون قادرا على الالتصاق بالمعدن المطلوب حمايته ليكون مؤثرا.
- التركيز يجب أن يكون صحيحا لظروف الاستخدام.
- المعالجة تبدأ بتركيزات عالية التي تغطي أسطح المعدن ثم التقليل لمستوى المعالجة المستمرة أو المعالجة المتقطعة كانت هذه المثبطات مذابة في الزيت أو الماء**[7]**.

5.6.7.I موانع استعمال المثبطات:

- لا تضاف المثبطات إلى كل الأنظمة التآكلية , أنها قد تؤدي إلى تلوث الوسط والمحيط.
- معظم أنواع المثبطات تكون سامة, لذا فهي لا تستخدم في الوسط الخاص بتحضير المواد الغذائية أو المنتجات ذات العلاقة بصحة الإنسان.
- نستعمل المثبطات بصورة رئيسية في الأنظمة المغلقة , وذلك بسبب تلويثها للوسط لفترات طويلة.
- تفقد المثبطات تأثيرها بسرعة عند زيادة التركيز الوسط المحيط وزيادة درجة الحرارة **[7].**

الجزء 2

8.I مقدمة في التيتانيوم وسبائك

يتميز معدن التيتانيوم و مختلف سبائكه بمزيج من مختلف الخصائص الممتازة كارتفاع نسبة القوة إلى الوزن،خصائصها الميكانيكية ، ومقاومة التآكل التي تؤهلها لتكون أفضل اختيار في العديد التطبيقات الهامة . حيث يستخدم علي نطاق واسع ، وذلك بسبب خصائصهم المثيرة للاهتمام وخاصة مقاومة التآكل الممتازة المرتبطة بخاصية الخمول الكيميائي العالية و الكثافة المنخفضة مقارنه بالصلب **[32- 31]** . فيمكن الاعتماد عليها في المجال الطبي حيث تستخدم في عمليات زراعة الأسنان و المفاصل الصناعية (لأن الجسم لا يلفظها و لا تسبب أي تسمم) ، وكذلك في صناعة الطائرات والسيارات والكيماويات النباتية، واستخراج النفط والغاز، والرياضة و في العديد من الصناعات الدقيقة و المتطورة.

كما أنها تستخدم في المفاعلات الكيميائية بسبب خمولها الكيميائي العالي تجاه العديد من الأوساط المائية الأكالة مثل محلول الكلور و الأحماض **[34,32,33]**.

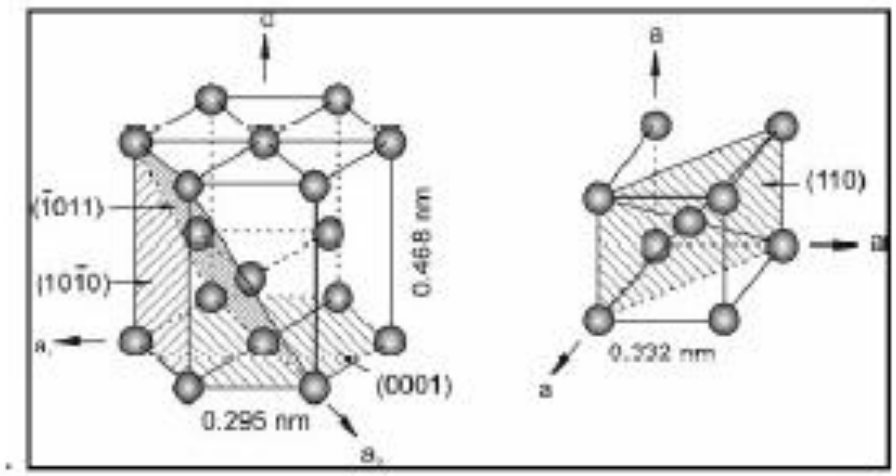
9.I التيتانيوم النقي :

التيتانيوم النقي(الرمز Ti) عنصر معدني ينتمي للعمود IVB في الترتيب الدوري للعناصر الكيميائية ورقمه الذري 22. فلز انتقالي خفيف الوزن، قوي، ذو لمعان ومقاوم للصدأ (بما فيه ماء البحر والكلور)، ولونه معدني أبيض فضي . يتواجد في حالتين بلوريتين من الطور α ذي البنية السداسية المكتنزة إلى الطور β ذي البنية المكعبة المركزية.

معدن لامع ابيض, كثافته قليلة و قوته عالية سهل التشكيل و له مقاومة ممتازة للأكسدة و الصداء, يكون مرن عند خلوه من الأكسجين . التيتانيوم مقاوم جيد للمحاليل المخففة من الحوامض(HCl, H_2SO_4) .وغاز الكلورين .

1.9.I التركيب البلوري:

في درجة حرارة الغرفة يتميز التيتانيوم ببنية سداسية مكتنزة (a = 2.85Å ،c = 4.68Å ،c / a = 1.633Å) تسمى الطور α و بزيادة درجة الحرارة تصل إلى 882 درجة مئوية (درجة حرارة الانتقال β أو Tβ) ، تخضع بنية التيتانيوم لتحول و يصبح مركزه مكعب (a =3.3 Å) تسمى β، شكل (22.I)



شكل(22.I) : رسم توضيحي ل التركيب البلوري

2.9.I خواص الفيزيائية الكيميائية التيتانيوم النقي:

يعد التيتانيوم أقوى من الفولاذ و بنفس الوقت اخف منه بحوالي 45% و أثقل من الألمنيوم بحوالي 60% و ضعف بالقوه الميكانيكيِ و هو كذلك من المعادن غالية الثمن يبلغ سعر الواحد lb تقريبا 100$ دولار أمريكي.

يوضح الجدول I.1 ، أدناه ، بعض خواص التيتانيوم مقارنة بخصائص الصلب والألمونيوم

الخواص	Ti	Fe	Al
الرقم الذري	22	26	13
الكثافة	4.5	7.9	2.7
درجة الانصهار	1668 ± 10˚C	1538˚C	660˚C
تحول متأصلا	β → α	α→γ	مستقر
معامل المرونة في درجة الحرارة الغرفة	1100 ˚C	˚C2100	˚C681
مقاومة التآكل	مرتفع جدا	متوسط	مرتفع

الجدول (4.I): بعض خواص التيتانيوم النقي مقارنة بخواص حديد الألمنيوم

3.9.I تصنيف سبائك التيتانيوم وتأثير العناصر المضافة

إن إضافة عناصر السبيكة يعمل على إظهار طور مختلط ثنائي α+β. مع العلم أن العناصر ذات نصف قطر جيبي صغير تستطيع التداخل أو الإدراج داخل السبيكة أما الباقي فيكون محلول صلب بالتعويض (الجدول 1). C-B-O-H-Aالعناصر المضافة عامة تأثر بأشكال مختلفة على المنحنى التوازن للمعدن الصافي Ti فمنها مسامات ألفا جان (Alpha gene)(التي تتوسع في α ذو البنية السداسية)ومنها بيتا جان (βgene) التي تتوسع في الطور β ذو البنية المكعبة متوسطة المركز) ومنها كذلك العناصر المحايدة.

- العناصر α جان ترفع من قيمة الحرارة اللازمة للتحولات بينها
- العناصر β جان ترفع من قيمتها من جهة أخرى تجد العناصر المضافة تصنيفا آخر
- العناصر ايزومورف : والتي تعمل على تثبيت الطور βفي درجة الحرارة العادية

العناصر أوتاكتويد: والتي تساعد على ظهور مركبات المعادن الداخلية العناصر β أوتاكتويد مثل الحديد , الكروم, المغنيز.....الخ تسمح بظهور مركبات المعادن الداخلية محددة . أما العناصرβ إزومورف مثل المليبديوم (Mo) الفانراديوم (V).....فهي تساعد على ظهور المحلول الصلب

يتواجد التيتانيوم في نوعين من التركيب البلوري طور (α) و طور (β)، فهذا التنوع في التركيبات البلورية عن طريق إضافة عناصر سبائكه وعمليات ميكانيكيه حرارية يعتبر قاعدة وأساس لهذا التطور الكبير في السبائك والخصائص فهذه الأطوار تعد مرجعا لتصنيف سبائك التيتانيوم إلى سبائك α وسبائك β وسبائك α+β .

1.3.9.I سبائك (α)

تحتوى على عناصر سبائكيه مثل الألمونيوم والقصدير و هي عناصر مثبتة لطور α حيث تعمل عن طريق تغير درجة حرارة تحويل الطور أو تتسبب في زيادته **[34].**سبائك α تتصف بوجود صلابة كافيه وصلادة ولها إمكانية للحام جيده ولكنها فقيرة في إمكانية حداتها أكثر من سبائك **[5]**(β) فهذه الخاصية الأخيرة ينتج عنها ميل كبير في عيوب الحدادة يمكن معالجة هذه المشكلة عن طريق إعادة التسخين بصفه دوريه وجعل اختزال الأبعاد اقل على عكس سبائك (β)وسبائك (α)لا يمكن تقويتها بالمعالجة الحرارية فهي تستخدم في ظروف التخمير أو إعادة البلورة للقضاء على الإجهادات المتبقية.

2.3.9.I سبائك (β)

تحتوى على عناصر انتقاليه مثل فناديوم ومليدنيوم ونيوبيوم التي تقوم بتقليل درجة حرارة طور αلتحويل إلى طور β وهذا يعزر التطور في طور β هي تمتلك قابلية ممتازة للحدادة على مدى درجات حرارة واسعة أكثر من سبائك α وسبائك β يمكن تشكلها على البارد سبائك β لها قدره هائلة للتقسية وتخضع للمعالجة الحرارية.

3.3.9.I سبائك (β+α)

تحتوى على مركبات تساعد خليط من أطوار α و βويمكن أن تحتوى من 10%الى50% من طور(β) في درجة حرارة الغرفة أكثر سبيكة(β+α) متداولة هي[6] Ti6AL4V بالرغم من صعوبة تشكيل جزيئات السبيكة في ظروف تخميرها ولكن سبائك β+α قابله للتشكيل بصفه عامه.

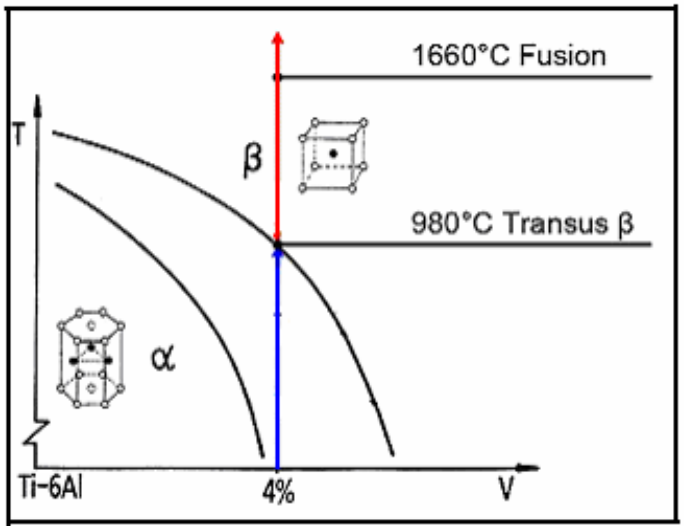
4.9.I خصائص سبائك التيتانيوم المدروسةTA6V:

نعتبر في دراستا هذه سبيكة Ti6Al4V (أوTA6V) و التي تتميز بالتوفيق الجيد بين المقاومة الميكانيكية والمتانة ، بالإضافه إلى كثافتها لمنخفضة (4.42 غرام/سم^3)والمقاومة الممتازة للتآكل جعلها واحده منا لأكثر استخداما فيا لعديد من مجالات و التطبيقات (الصناعة الكيماوية،الفضاء،الطب الحيوي...). فهي تمثل 50 في المائة من مجموع التيتانيوم استخدام العالم .

مكونات سبيكة هو 6 ٪ من ألمنيوم و 4 ٪ الفناديوم، والعناصر المتبقية من الشوائب. يعطى في الشكل - 2 منحنى لتوازن للتركيبة الثنائية منTi6Al4V .

في درجة حرارة الغرفة تكون البنية ثنائية (β+α) بنسبة صغيرة من الطور β.

توجد تركيبتين لسبيكة Ti-6Al-4V: (STD)TA6V و هي التركيبة التجارية و TA6V (ILE) التركيبة الخاصة.



الشكل(I. 23): خصائص سبائك التيتانيوم المدروسةTA6V

من أهم خصائص سبيكة Ti6Al4V نذكر الخصائص الفيزيائية والحرارية (الجدول)

الخواص	القيمة
الكتلة الحجمية	4430 $Kg.m^{-3}$
الموصلية الحرارية	6.7 $W.m^{-1}.°C^{-1}$
معامل التمدد الخطي	8.6 /9.2 /9.7$\mu m.m^{-1}.°C^{-1}$
درجة حرارة الانصهار	1660°C
درجة حرارة تحولβ(T_β)	980°C

الجدول (I.5):الخصائص الفيزيائية و الحرارية للسبائك**[42]**

5.9.I التطبيقات الصناعية للسبيكةTi6Al4V .:

على الرغم من أن التيتانيوم "النقي تجارياً" له خواص ميكانيكية مقبولة وقد تم استخدامه في عمليات زرع العظام والأسنان ، إلا أنه بالنسبة لمعظم التطبيقات فان سبيكة Ti6Al4V هي الأكثر استخداما حيث تتمتع بصلابة عالية وتستخدم بشكل واسع في صناعات الفضاء والطيران كما تستخدم أيضا في مجال صناعة السيارات والصناعات الكيماوية والبحرية.

يعتمد القطاع الطبي منذ فترة طويلة على هذا النوع من السبائك بشكل رئيسي لما تتميز به من توافق بيولوجي وخفة الوزن. فهو معدن غير سام ولا يتفاعل مع مركبات جسم الإنسان لذلك يستخدم في مجموعة من عمليات الاستعاضة منها جذور الأسنان وزراعة المفاصل الصناعية وكذلك يستخدم في عمل شرائح ومسامير ربط العظام والتي تتطلب أن تكون ثابتة لفترة طويلة تزيد عن 35 عام كما يستخدم في صناعة الأدوات الجراحية مثل الملاقط والمشارك وكلابات خلع الأسنان**[40].**

كما تجد سبيكة TA6V تطبيقات أخرى في العديد من الصناعات العامة**[42].**

- يستخدم في صناعة المبادلات الحرارية والسفن ومحركات الغاز والمحركات النفاثة والصناعات الكيماوية والبترو كيماوية.
- يستخدم في حفظ الهيدروجين وتخزينه حيث يتمتع بخاصية أسفنجية تساعد على امتصاص الهيدروجين من الوسط

الصناعات الفضائية نظرا لقدرته على تحمل درجات الحرارة العالية والتعب والاجهادات المختلفة في الصناعات البحرية والجوية لصناعة المحركات النفاثة للصواريخ وشفرات التوربينات والمروحيات

6.9.I استعمال مثبطات التآكل لسبيكة Ti6Al4V

علي الرغم من أن سبائك التيتانيوم ، لديهم مقاومه للتآكل عالية و تظهر اداءا ممتازا في المحاليل الحمضية مثل حمض الهيدرو كلوريك وحمض الهيدرو فلوروريك**[35- 39]** لكن ونضرا لاستعمالاتها المتزايدة في الأوساط الحمضية خاصة في مجال النفط و الغاز فانه من الضروري تحسين أكثر فأكثر طرق الحماية لهذه المعادن و استخدام المثبطات واحدة من أهم التقنيات المستعملة بشكل واسع لتقليل أو منع تآكل المعادن بواسطة مركبات كيميائية تعمل بشكل فاعل على اختزال معدل التآكل للمعدن الذي يتعرض له في المحيط المضافة له وعادة تضاف هذه المركبات بتراكيز قليلة نسبيا إلى النظام وذلك عن طريق تفاعلها مع السطح المعدني أو مع الوسط الذي يتعرض له السطح المعدني وتعطي سطحا معدنيا محميا وتعمل على تكوين غشاء التآكل على السطح المعدني نفسه.

والآلية الأساسية لعمل المثبطات هي آلية الامتزاز على السطح المعدني وهي تعمل على تقليل عملية التآكل عن طريق زيادة سلوك الاستقطاب الكاثودي أو الانودي، اختزال انتشار الايونات على سطح ,المعدن، زيادة المقاومة الكهربائية للسطح لتآكل .مثبطات التآكل الخط الأول لذلك تم تطوير سلسلة من المثبطات مثل: eF^{+3}، Cu^{+2}، MoO_4 و العديد من المركبات العضوية تستعمل في حماية سبائك التيتانيوم في الأوساط الأكالة الحمضية**[40-43]**

كما أجريت العديد من الدراسات والبحوث هدفها حماية سبائك التيتانيوم من التآكل باستخدام المثبطات ومن هذه الدراسات والبحوث: Hexamethylen et etramine اهتم (adogoM.S و آخرون) **[41]** بدراسة تأثير إضافة مادة الهيكسا مثيلين تترامين H كمثبط لتآكل للعديد من المعادن منها الفولاذ الكربوني في محلول حمض وهي من المثبطات العضوية التي تعمل بالامتزاز على سطح المعدن وقد وجد إن زيادة تركيز المثبط تؤدي إلى زيادة كفاءة التثبيط وذلك بسبب زيادة تغطية المثبط لسطح المعدن في دراسة أخرى.

II-1. مدخل

التثبيط هو طريقة مهمة لتقليل من عملية التآكل في الهياكل المعدنية لذلك فإن الهدف الرئيسي من دراسة ظاهرة التآكل هو المساعدة على إيجاد الحلول و التخفيض من أضراره و أخطاره بالاعتماد أساسا على تحديد سرعة التآكل. و من بين أنواعه المختلفة نجد التآكل المائي، والتي تعتمد أساسا على دراسة السطح الفاصل بين القطب المعدني و المحلول، وفي هذا إطار فإن طرق الدراسة تختلف باختلاف الوسائل التي تستعمل في ذلك.

تضمن هذا الفصل وصفا للتركيبة الكيميائية للمعدن و المثبط المستعملين وتم التطرق للتقنيات التي تم الاعتماد عليها و كذلك الأجهزة المستخدمة في دراسة فاعلية التثبيط لدواء منتهي الصلاحية (باريسيتامول) و سميت (Para) لتأكل سبيكة TA6Vفي محلول حمض كلور الماء (حمض الهيدروكلوريك) HCl M1.

II-2. الشروط التجريبية لدراسة

II-2-1- العينة المستعملة

السبيكة المستخدمة في هذه الدراسة هي سبيكة التيتانيوم-ألمنيوم-الفناديوم (V4Al6Ti)، و هي سبيكة ثنائية الطور ألفا + بيتا ($\alpha+\beta$) تمتاز بخصائص ميكانيكية عالية بالمقارنة مع سبائك التيتانيوم **[45].**

تم تزويدنا بالسبيكة المستخدمة من قبل شركهCEZUS (فرنسا) ويرد في(الجدول.1II) التكوين العنصري لعينه من هذه المواد بنسبه المئوية: **[45]**

العناصر	C	O	Fe	Al	V	H	N	Ti
نسبة من المائة	0,016	0,130	0,25	6،08	4،03	0,002	0,005	solde

الجدول(1.II) : النسبة المئوية للعناصر المكونة لسبيكة التيتانيوم المستعملة

II-2-2- تحضير العينات

تم تحضير العينات وفق المراحل التالية:

- تقطيع العينات على شكل مربع (1 سم × 1 سم×0.4 سم)
- التحضير الميكانيكي للسطح العينات عن طريق عملية الصقل حيث تمرر على جهاز الصقل المزود بمصدر مائي لحماية العينة من حرارة الاحتكاك الناتجة من عملية الصقل باستعمال الأوراق زجاجية كاشطة وفق ترتيب متزايد النعومة حتى الدرجة 4000 مع اخذ في عين الاعتبار تدوير العينة بدرجة 90° عند تغير رقم ورق الصقل من اجل مسح الخطوط السابقة و الحصول على مظهر سطحي أكثر نعومة.
- عملية تلميع نهائية على قرص دوار مغطاة بورق مشعر من القماش اللين و محلول الأليمين حتى الحصول على مظهر كالمرآة لسطح العينات.
- تشطف العينات بالماء المقطر وتجفف بالهواء المضغوط.

ستخضع هذه العينات المعدة لعدة تقنيات:

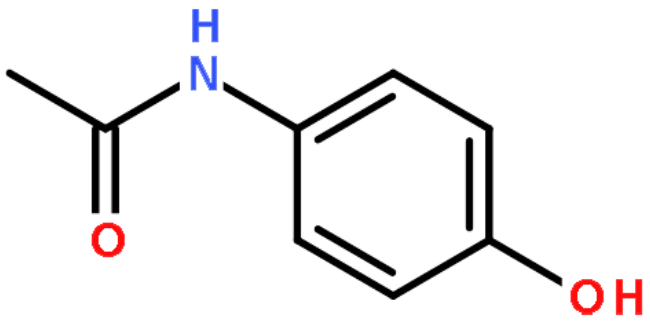
- للدراسة البنيوية بتصوير العينة بالمجهر الضوئي نقوم بتغليف العينة بمادة الإيبوكسي Epoxy وهو أحد أنواع اللدائن المتصلبة بالحرارة (الشكل a-1) ثم يتم إظهار حدود الحبيبات بواسطة تفاعل كيميائي خاص بكاشف كرول Kroll(4% حمض فلريدريك، 6% حمض حامض الهيدروكلوريك، 90% ماء مقطر).
- للدراسة الالكتروكيميائية قبل تغليف العينات بمادة الإيبوكسي Epoxy يتم لحم العينة بسلك كهربائي و التأكد من مرور التيار الكهربائي (الشكل b-1)

الشكل (1.II): a عينة التصوير بالمجهر الضوئي –**b** عينة الدراسة الالكتروكيميائية

II-2-3- المادة المثبطة

اختيار المثبط و الكمية المناسبة مهم جدا لتقليل أو منع تآكل المعادن ، ولدراسة الكفاءة التثبيطية لمركب الباراسيتامول تم اعتماد تراكيز مختلفة من المثبط (75 ، 125 ، 150 جزء في المليون) ، حددت هذه النسب انطلاقا من دراسة ذوبانية المثبط في الوسط المستعمل.

الباراسيتامول (اسيتو أمينو فينول،) ذو صيغة الجزيئية هي $C_8H_9NO_2$ (أنظر إلى الشكل **2.II**)هو الاسم الشائع للمركب والمسمى كيميائيا n-اسيتايل-بارا-امينو فينول أو 4-هيدروكسي اسيتانلايد N–اسيتايل.يمتاز بكونه مسحوقا ابيض اللون ،وزنه الجزيئي غ/مول، له درجة انصهار تراوح بين 168-172 درجة حرارة مئوية و درجة غليان 48 درجة حرارة مئوية، يذوب جزئيا في الماء (0.5-1.0 غ/100 مل) وله قابلية لذوبان في الكحول **[46] [47]**.



الشكل (2.II) : التركيب الكيميائي للبراسيتامول

II-2-4- الوسط الأكال

لدراسة السلوك الالكتروكيميائي لسبيكة التيتانيوم في وسط حامضي تم اختيار محلول حمض كلور الماء (الهيدرو كلوريك) بتركيز 1مولاري و الذي يتميز بالخصائص التالية (الجدول II.2).

الوسط	الصيغة	الكتلة الحجمية [cm^{-3}]	الكتلة المولية [غ/مول]	النقاوة [%]	المصنع
حمض كلور الماء	HCl	1.75	36.5	37	Aldrich Chemical

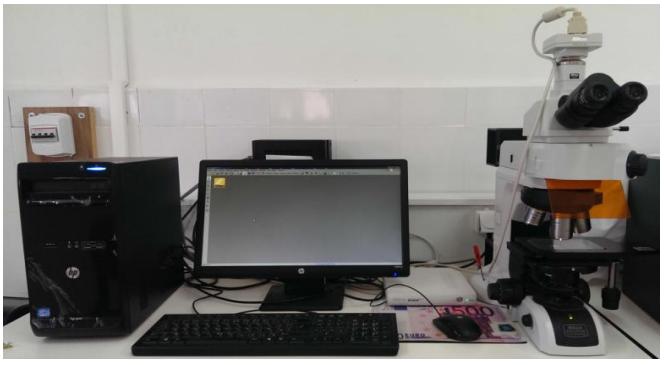
الجدول (2.II): خصائص حمض كلور الماء المستعمل

II-3. الطرق التجريبية المستعملة:

تختلف طرق دراسة ظاهرة التآكل باختلاف الوسائل التي تستعمل في ذلك، و من بين هذه الطرق نذكر التقنيات الالكتروكيميائية. وتعتمد جميعها على قياس إما شدة تيار التآكل أو الجهد،ويمكن تصنيفها إلى مجموعتين. المجموعة الأولى و تسمى بالتقنيات المستقرة تستخدم في لرسم منحنيات:الجهد بدلالة الزمن، الجهد الديناميكي والاستقطاب الدوري، وما إلى ذلك من المنحنيات أخرى. وتسمح هذه التقنيات بجمع معلومات متعددة متعلقة بديناميكية النظام المدروس ومع ذلك فإنها تخضع لقيود وخاصة في حاله أنظمه شديدة المقاومة أو لدراسة آليات التفاعل، بالإضافة إلى ذلك فان بعضها يؤدي إلى تدمير العينة، وللالتفاف علي سلبيات هذه الطرق تم تطوير العديد من التقنيات تسمى بالطرق المتغيرة نذكر منها تقنية الممانعة الالكتروكيميائية.

II-4. التحليل بالمجهر الضوئي

بعد إعداد سطح العينة تم استخدام المجهر الضوئي لدراسة بنية السبيكة . المجهر المستعمل من نوع Nikonمجهز بحاسوب يسمح بإظهار الصور (الشكلII.3).



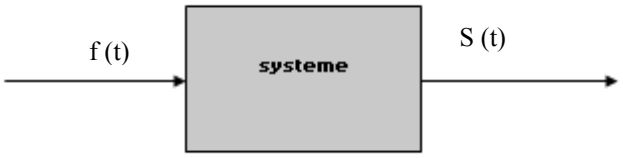
الشكل (3.II) : المجهر الضوئي(المدرسة الوطنية العليا للمناجم و التعدين - عنابه)

II-5. دراسة فاعلية التثبيط

ترتكز دراسة تآكل المعادن في المحاليل المائية،أساسا على دراسة السطح الفاصل بين القطب المعدني و المحلول الأكال، لأنها منطقة التفاعلات الكيميائية أو الكهركيميائية مع الوسط المحيط و من بين هذه الطرق نذكر التقنيات الالكتروكيميائية. و التي تعتمد جميعها على قياس إما شدة تيار التآكل أو الكمون (الجهد).

II-5-1- الطرق الالكترو كيميائية:

تعتبر التقنيات الالكتروكيميائية من بين أهم الطرق المعتمدة لتقييم ظاهرة التآكل حيث يؤثر على الجملة الالكتروكيميائية المدروسة بمؤثر خارجي و هو عبارة عن إشارة (Signal) ذات طابع فيزيائي(f (t قد تكون إشارة كهربائية، ضوئية، حرارية، كيميائية، مغناطيسية ثم نقوم بتسجيل استجابة الجملة (S(t لهذا التأثير.



الشكل (4.II): الطرق الالكتروكيميائية

عندما تكون إشارة الدخول كهربائية ، بإحداث تغير إما في الكمون (E(tأو تغير في التيار (I (t ثم نقيس الاستجابة على شكل تغير في التيار أو في الكمون على التوالي.و حسب نوع إشارة الدخول (t) f ثابتة خلال الزمن أو متغير ة فان الطرق الالكتروكيميائية تقسم إلى نوعين: الطرق الالكتروكيميائية المستقرة و الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة **[26]**.

اعتمدنا في دراستنا على الطرق الالكتروكيميائية المستقرة و اخترنا رسم منحنى الاستقرار ثم منحنى الاستقطاب

E= f(i) و منه نستطيع رسم منحنى تافيل Tafel(i)log f =E.

II-5-2- الطرق الالكترو كيميائية المستقرة

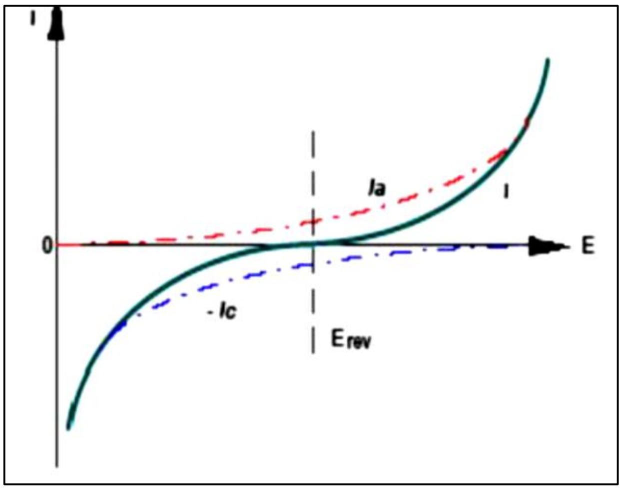
II-5-2-1- منحنى الكمون الحر بدلالة الزمن(t)E=f:

تسمح هذه التقنية بمتابعه الظاهرة الطبيعة التي تحدث في سطح معدن مغمور في وسط أكال، كما انه يسمح بالوصول لحالة استقرار و بتحديد القيم ثابتة لجملة الالكتروكيميائية بعد وقت معين،وهو أمر ضروري لرسم محنيات الاستقطاب خاصة قيمة الكمون الحر أو الابتدائي و يسمى كذلك بكمون الاستقرار E0. في الواقع،هذا النوع من الاختبار يعطي كذلك معلومات حول عملها لتخميل واستقرار الطبقة الخاملة..

II-5-2-2- المنحنى(E)f = i:

الهدف الرئيسي من هذه الطرق هو دراسة حركة انتقال الالكترونات وتحديد سرعة التآكلبالاعتمادأساسا على منحنيات الاستقطاب التي تسمح برسم منحنيات تافيل. باستخدام جهاز قياس الفولتيةPotentiostats نغير في قيمة الكمون المطبق بين القطب العمل و القطب المرجعي ونقيس قيم كثافة التيار المارة في الدارة **[26]**.إن سرعة تفاعل الالكترود تتعلق بالكمون ،بالإضافة إلى هذا فإنها تتغّير خطّيا مع كثافة التّيار حسب قانون فارداي ، منحنى الاستقطاب المسجل يعطّيبالعلاقة

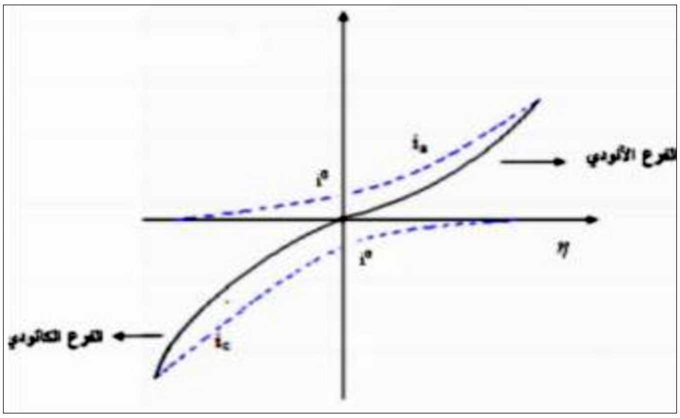
i=f(E) حيث تحسب كثافة التيّار بدلالة الكمون **[26].**



الشكل (5.II): منحنى i= f(E)

II-5-2-3- المنحنى E= f(i):

يقوم جهاز Galvanostat بتغيير قيم التيار و يقيس قيم الكمون الموافقة.



الشكل (6.II) : منحنى E=f(i)

II-5-2-4- منحنى تافيل Tafel: [27]

يشمل منحنى تافيل على مجالين أنودي و كاتودي،و لدراسته نظريا،فمن الضروري رسم المستقيمين الممسيان للمنحنى المجالين ابتداء من البداية الخطية. تقاطع المستقين يعطي قيمتي شدة كثافة تيار التآكل $logi_{corr}$ وفرق الجهد(كمون)التآكل E_{corr} و التي تستعمل لحساب سرعة التآكل V_{ocrr}. **[27]**

تعطي العلاقة بين لوغاريتم كثافة التيار و فرق الجهد:

$$\eta = E - E_{corr} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

من علاقة بولتر-فولمر:

$$i = i_0 exp(\eta/\beta_a) - i_0 exp(\eta/\beta_c) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

فتحديد مجالي منحنى تافيل يشمل كل من:

- مجالTafelالانودي:

مجال الكمون :

$$\eta/\beta_a > 1$$

$$i = ia = i_0 exp(\eta/\beta_a) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

بإدخال اللوغاريتم نجد:

$$\eta = -\beta a \ln i_0 + \beta a \ln i \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

بإدخال اللوغاريتم العشري وبتعريف ثوابت Tafelنحصل على المعادلة Tafelلمجال Tafel الانودي:

$$\beta = a_a + b_a \log i \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

$$a_a = -2.303\beta a \log i0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

$$b_a = -2.303\beta a \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

- مجال Tafel الكاتوديه و المجال الذي يكون فيه :

$$\frac{\eta}{\beta} < -1$$

$$i = ic = -i_0 exp(-\eta/\beta_c) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

$$\eta = -\beta c \ln i0 - \beta a ln|i| \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

ومنه نأخذ تواتر Tafel ومعادلته:

$$\eta = ac + bc \log|i| \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

$$ac = 2.303\beta c \log i0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

$$bc = -2.303\beta c \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

تقاطع استقامة الفرعيين الانودي والكاتودي لمعادلتي تافيل يعطينا$(i_0)\log$والموافقة لكمون التآكل E_{corr}والتي يستعمل لحساب سرعة التآكل v_{corr}. **[27]**

الشكل (7.II) :منحنى تافيل Tafel

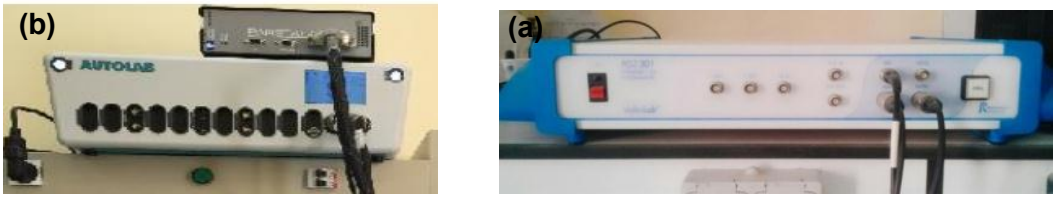
II-5-3- الأجهزة المستعملة

للحصول على المنحنيات التالية :

- منحنى الاستقرار(t)f=E
- منحنى تافيل E=f (logi)

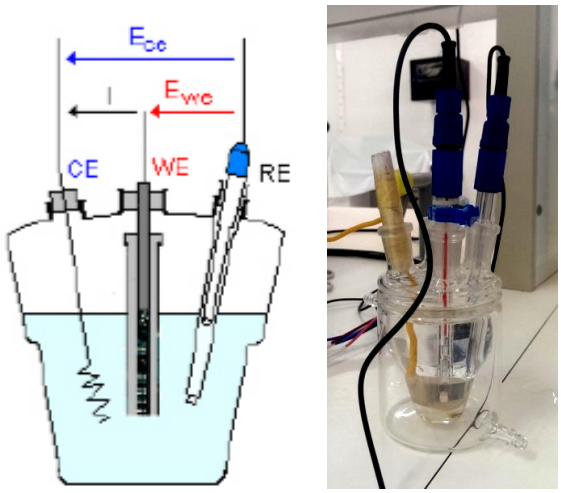
في عملنا التجريبي تم استخدام جهازين Galvano-Potentiostat : ZPG301 (مختبر VTRS) و AUTOLAB(مركز البحث العلمي CRTI) و كل جهاز متصل بحاسوب مزود ببرنامج Voltamastr4 و NOVA2.0 على التوالي (الشكل 8) ليتحكم الجهاز الموصول بدوره بخلية الكهرو كيميائية ثلاثية الالكترود و هي عبارة عن خلية زجاجية اسطوانية ذات حجم 500ml(الشكل 9) مكونة من :

- الكترود العمل (WE): تمثل سبيكة TA6V بعد تحضيرها للدراسة الالكتروكيميائية،بمساحة سطح حوالي $1cm^2$
- الكترود المساعد (CE): من البلاتين و تقدر مساحته $1cm^2$ يسمح بمرور التيار الكهربائي وغلق الدارة الكهربائية.
- الكترود المرجعي (RE): من الكالومال المشبع بكلوريد البوتسيوم (ECS).

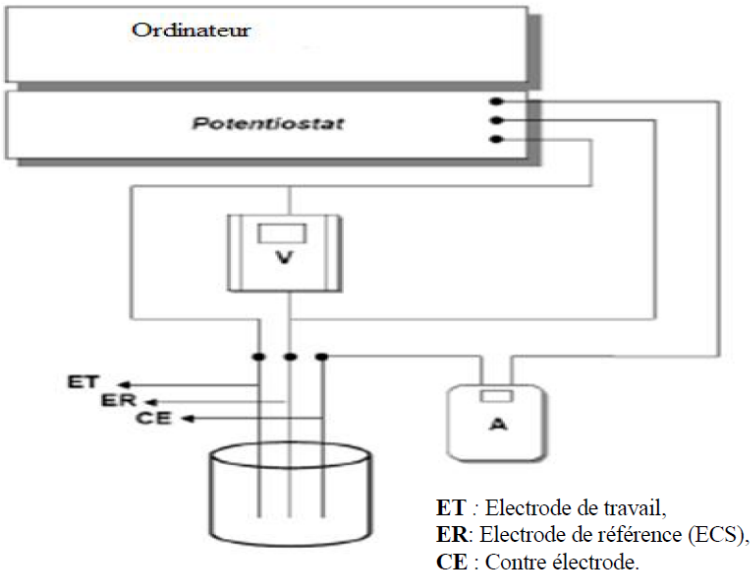


الشكل (8.II) (a)جهاز Galvanostat VOLTALAB -Potentiostat ZPG301 (مختبر VTRS)

(b)- AUTOLAB (مركز البحث CRTI)



الشكل (9.II): الخلية الكهركيميائية



الشكل (10.II) :رسم تخطيطي للتركيب التجربي المستعمل في الدراسة الكهركيميائية

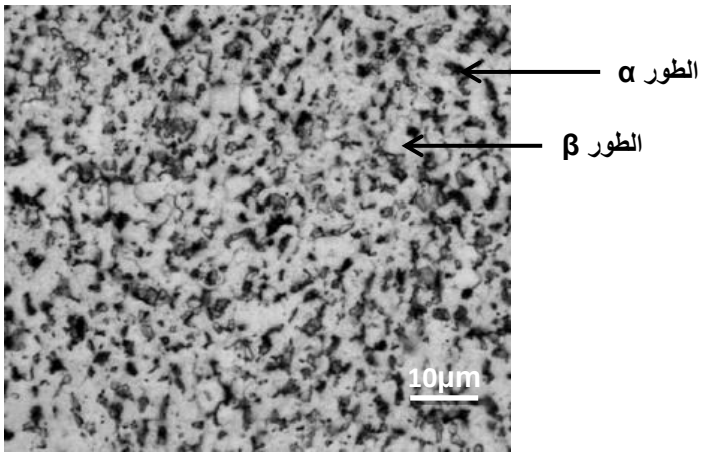
III-1. مدخل

استخدم التيتانيوم وسبائكه بشكل متزايد في العديد من التطبيقات ، وذلك بسبب خصائصها الممتازة مثل الخواص الميكانيكية المناسبة و ارتفاع التوافق البيولوجي و مقاومة التآكل الجيدة جدا **[48]**.من بينها نجد سبيكة Ti V4 Al6 (TA6V)، تستخدم في كثير من الأحيان للتطبيقات الطبية الحيوية وخطوط الأنابيب والبحرية والعسكرية.و هي من المواد المختارة للاستعمال في البيئات الحمضية وهذا بفضل مقاومتها الممتازة للتآكل. ولحماية مختلف المنشآت و الأجهزة تستعمل مواد مثبطة للتآكل تتميز بخطورتها على صحة الإنسان و على البيئة على حد سواء. و لهذا السبب تم اللجوء إلى مواد عضوية صديقة للبيئة و غير مكلفة **[48]**.

في بحثنا هذا ، قمنا بدراسة تأثير فعالية التثبيط لدواء منتهي الصلاحية لتآكل سبيكة TAV6 في حمض كلور الماء بالاعتماد ،على الطرق الكهركيميائية حيث تم حساب مردود التثبيط انطلاقا من شدة التيار. وكما تم فحص المواد المسترجعة من الأدوية المنتهية الصلاحية وتشمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

III-2. تحليل البنية المجهرية

البنية المجهرية لسبيكة V6TA المتحصل عليها باستخدام المجهر الضوئي (الشكل 1) تبين بنية ثنائية الطور: طور β تظهر فاتحة و طور α غامق المظهر. الطور α ذو البنية السداسية هو عبارة عن محلول صلب بالإدراج مكون أساسا من الألمنيوم ، بينما الطور β هو محلول صلب بالاستبدال مكون أساسا من الفناديوم ذو البنية البلورية مكعب متمركز **[49]**.

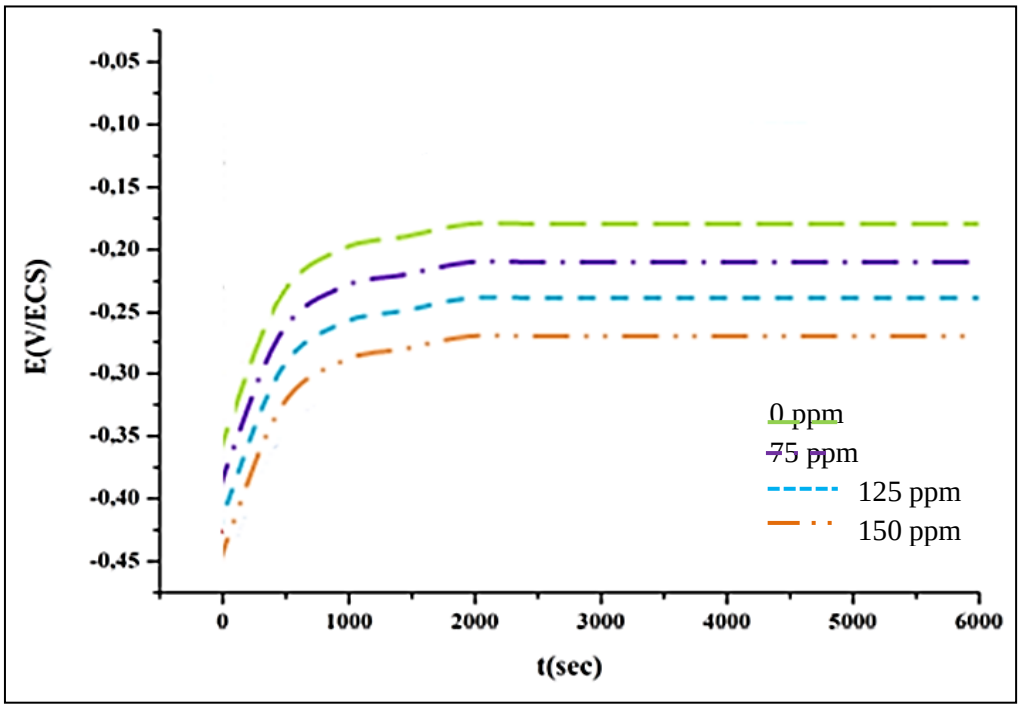


الشكل (1.III): مقطع للبنية مجهريه لسبيكة Ti V4 Al6 باستخدام المجهر الضوئي

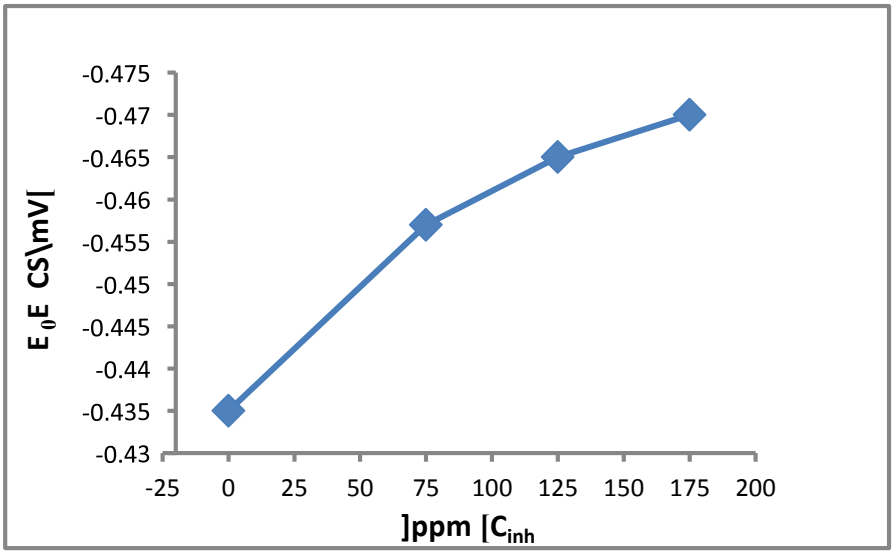
III-3. دراسة فعالية التثبيط.

III-3-1-دراسة منحنيات الكمون الحر بدلالة الزمن(E=f(t

يبين المنحني(E=f(t (الشكل 2) تغير قيمة الكمونE_0 في دارة مفتوحة لمدة ساعة و نصف في محلول 1M HCI،في درجه حرارة ° 30.بغياب و بوجود 75، 125، 150 ppm من البراستمول. قيم E_0 المسجلة مبينة في الجدول 1.



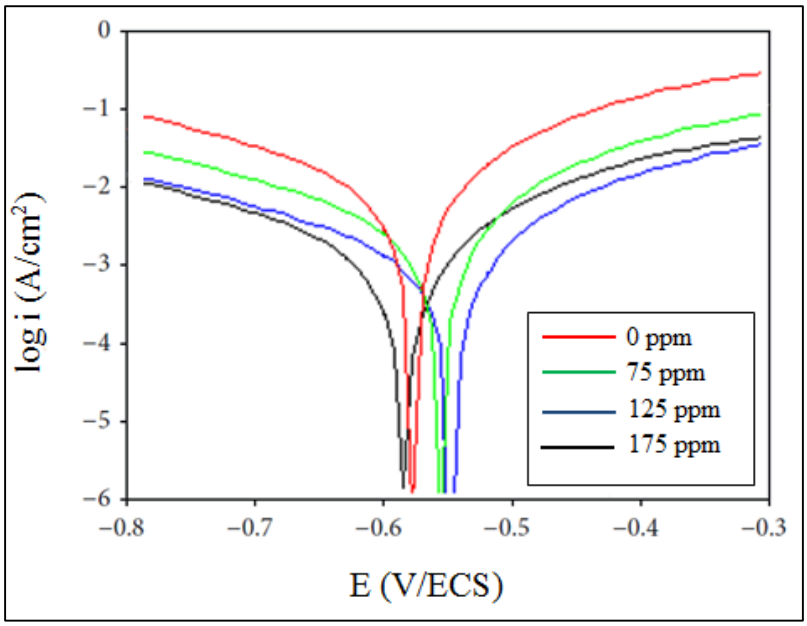
الشكل (2.III): منحنيات الكمون الحر بدلالة الزمن (E=f(t لسبيكة V4 Al6 Ti في محلول حمض كلور الماء HCl1M



الشكل (3.III): تغير الكمون الحر E0 بدلالة تركيز المثبط لسبيكة V4 Al6 Ti

III-2-3-دراسة منحنيات الاستقطاب

رسمت منحنيات الاستقطاب بسرعة مسحm1V \minوفي مجال كمون من250 mV± بالنسبة للكمون الحر. تمت التجربة في درجة حرارة ° 25 و سرعة رج ثابتة و خفيفة لمجانسة المحلول. مدة غمر العينات لتحقيق حالة التوازن المحتملة قبل كل تجربة قدرت بساعة من الزمن.



الشكل (4.III): منحنيات تافيل لسبيكة V4 Al6 Ti في محلول حمض الكلور HCI M1

يوضح الشكل 4 محنيات الاستقطاب (منحنيات تافيل) في وجود و غياب المثبط و بتراكيز مختلفة (75، 125، 175, 150 ppm) في وسط حمضي ، و دونت النتائج المستخلصة من منحنيات تافيل في جدول 1: قيم كمون التآكل E_{corr} ،مقاومة الاستقطاب Rp ، معاملا تافيل الكاتودية β_c و الانودية β_a ،شدة كثافة تيار التآكل I_{corr}، سرعة التآكل v_{corr} والنسبة المئوية لمرود التثبيط R%.

العلاقة المستخدمة في لحساب (R) هي:

$$IR\% = \left(1 - \frac{i}{i_0}\right) X\ 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (1)$$

i_0= شدة كثافة التيار في غياب المثبط.

i= شدة كثافة التيار في وجود المثبط

الجدول 1: نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة ا المستقرة لسبيكة V4 Al6 Ti

R %	V corr [µm\An]	βc [mV\ dec]	βa [mV\ dec]	i_{corr} [µA\mc^2]	Rp [Ωmc^2]	E_{corr} [mV\ECS]	E_0 [mV\ECS]	C_{hi} [ppm]
_	3.302	0.0103	0.0108	4.2203	6.053	- 0.570	- 0.435	0
72	0.791	0.0134	0.0768	1.4300	18.700	- 0.554	- 0.457	75
98	0.441	0.0120	0.0790	0.0775	42.240	- 0.550	- 0.465	125
99	0.176	0.0117	0.0530	0.0058	400,80	- 0.574	- 0.470	175

III-3-3-تحليل و تفسير النتائج:

نلاحظ أن تغير الكمون الحر بدلالة الزمن (f =E(t يكون سريعا في البداية ثم يصبح مستقرا بعد 20 دقيقة تقريبا من الغمر.تغير الكمون الحر E_0 بدلالة تركيز المثبط (الشكل 3) يبين زيادة E_0 بوجود المثبط مقارنة بالمحلول الخالي منه، الأمر الذي يشير إلى تشكل طبقة مثبطة على سطح العينة.

من خلال نتائج الطريقة المستقرة (منحنيات تافيل) نلاحظ وجود تناسب عكسي في سرعة التآكل و كثافة التيار مع زيادة تركيز المادة المثبطة مرفقة بإرتفاع النسبة المئوية لكفاءة التثبيط بزيادة ما يدلُ على حدوث امتزاز كيميائي لجزيئات المثبط على سطح المعدنحيث سجلت أعلى قيمة لمردود لتثبيط (99%) عند التركيز (175 ppm) من البريسيتامول و الذي يوافق سرعة تآكل قدرها (0.176µm\An)

تحسن مردود التثبيط بزيادة تركيز المثبط ساهم في حماية سطح العينة من التآكل و أدى كذلك إلى انزياح E_{corr} إلى قيم أكثر ايجابية مع تسجيل فارق بسيط بالمقارنة بين تراكيز المثبط المأخوذة.

و نستطيع تفسير إلية التآكل بوجود البريستامول إلى امتزاز جزيئاته على سطح العينة حيث أن الطبيعة الكيمائية للمركب تسمح له بتشكيل طبقة واقية غير قابلة لأي تحول كيميائي مع الوسط وتسمى بمناطق امتناع تكون معزولة عن الوسط الأكال و يصبح المعدن غير قابل للتآكل في هذه المناطق.

أعمال بحثية حديثة **[50] [51] [52]** تؤكد أن امتزاز جزيئات الدواء يسير بالية تعويض كلي بين البريستامول المنحل و جزيئات الماء على سطح المعدن المغمور في محلول حمضي وفق المعادلة (2):

$$Parac_{(\text{وسط})} + nH_2O_{(\text{ممتز})} \rightarrow Parac_{(\text{ممتز})} + nH_2O_{(\text{وسط})}$$

حيث إن $Para_{(\text{وسط})}$ و $Para_{(\text{ممتز})}$ يمثلان جزيئتا مركب البراسيتامول في محلول حمض كلور الماء و الممتزة على سطح العينة على التوالي. n هو عدد جزيئات الماء المعوضة بالبريسيتمول.

إضافة إلى ذلك بوجود جزيئات البريستامول و نواتج تفاعل الأكسدة نلاحظ تغير في معاملا تافيل الانودي و والكاتودي مما يدل أن هذا المثبط يلعب دور مثبط مزدوج (أنودي و كاتودي).

III-4. الخاتمة

قمنا بدراسة الفعالية التثبيطية لتآكل لدواء البريستامول منتهي الصلاحية على سبيكة التيتانيوم-ألمنيوم-فناديوم V4 Al6 Ti و ذلك في حمض كلور الماء IHCl بتركيز 1 M بالاعتماد على الطرق الالكتروكيميائية فتوصلنا أن:

- نتائج الدراسة البنيوية للعينة المدروسة تؤكد البنية ثنائية الطور ($\alpha + \beta$) للعينة.
- الاختبارات الالكتروكيميائية بالاستعمال الطريقة المستقرة لرسم منحنيات الكمون الحر بدلالة الزمن ومنحنيات تافيل تبين أن مركب البريستامول ذو فاعلية تثبيط جيدة في الوسط الحمضي حيث تزداد بازدياد التركيز المضاف. فقد أعطى مردود تثبيط عالي بلغت 99% عند تركيز قدره 175ppm و هذا التثبيط الجيد هو نتيجة للطبيعة الكيميائية للمركب التي تسمح له بالذوبان في المحاليل المائية لتعطي جزيئات لها قدرة الامتزاز على سطح المعدن و حمايته.

و بناءا على هذه النتائج يمكن القول بأن الفاعلية التثبيطية للأدوية منتهية الصلاحية في وسط أكال حمضي تأهلها أن تكون حل امن و اقتصادي لحماية المعادن من الصداء و التآكل وكحل لاستغلال الأدوية منتهية الصلاحية.

المراجع

[1] القران الكريم «سورة الحجر»، الآية 19

[2] القران الكريم «سورة الروم»، الآية 41

[3] س. شيحي، « دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافونيليات على تآكل الفولاذ في وسط حمضي، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2009، ص 7-24. »

[4] د. قحطان حلف محمد الخزرجي، د. عبد الجواد محمد واحمد الشريف : « التآكل، أسبابه، رق الحماية منه، جامعة بغداد 1988، ض 21-22. »

[5] قحطان الخزرجي :عبد الجواد محمد.1987

[6] دقموش مسعودة : « مقدمة في دراسة التآكل, قسم كيمياء كلية رياضيات وعلوم المادة جامعة قاصدي مرباح ورقلة »

[7] س .كودية : « دراسة الفاعلية التثبيطية لبعض مركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي 2012. مذكرة ماجستير ,جامعة ورقلة».

[8]ز.مزياني : « دراسة الفلا فونيدات الموجودة في الجزء الترابي لنبتة Fumaria Paroflora وتطبيقاتها كمثبط ضد التآكل 2013. مذكرة ماستر اكادمي, جامعة ورقلة».

[9] ا. بقورة : « مساهمة في الدراسة الفيتو كيميائية وتقدم الفعالية المضادة للتآكل والبكتيريا لمستخلص نبات Traganum nodtum2013 . مذكرة ماستر ,جامعة ورقلة».

[10] ليث غانم : « كتاب الحماية من تآكل من كتب هندسة الإنتاج والتصميم الميكانيكي كتب الهندسة - مكتبة المكتبة التجريبية.»

[11]م. حبي : « تأثير درجة الحرارة على فعالية تثبيط الأملاح المركبات Dithiolethianes لتآكل الفولاذ XC52في وسط حمضي Hcl (1M) (2011). مذكرة ماستر ,جامعة ورقلة» .

[12].ع. لودهان : « دراسة الفلا فونيدات الموجودة في الجزء الهوائي لنبتة Paroflora Fumaria وتطبيقاتها كمثبط ضد التآكل 2013. مذكرة ماستر اكادمي ,جامعة ورقلة» .

[13].د.عمر .بن عبد الله الهزازي : « الكيمياء الكهربائية.الفصل 18. التآكل والسيطرة عليه» .

[14]. د. إبراهيم سالم منصور : « هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له دار الراتب الجامعية ».

[15]. محمد احمد خليل : « التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز.دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع 2006. »

[16]. جريدة النهار الكويتية العدد 114 سنة 2007.

[17]. بلوم أسامة : « دراسة فاعلية التثبيط لمستخلص نبات Pistacia atlantica Desf على تآكل الفولاذ XC52 في وسط ماء الالبيان عند C° 40. جامعة ورقلة »

[18]. م.دقموش : « المساهمة في تحضير 4- أريل ثنائي تيول ثيون ومشتقاته من الأملاح ودراسة فعاليتها في وسط حامضي .مذكرة ماجستير.2003 ».

[19].ع. بن منين « دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الأعشاب الصحراوية (2007) ,مذكرة ماجستير ,جامعة ورقلة»

[20].م.علوي احمد خليل :« مساهمة في دراسة بعض مركبات العضوية الفعالة في نبات الرمث Hatoxylon Soparium 2003., مذكرة ماجستير جامعة ورقلة» .

[21].ح. شحاتة: « كيمياء السطوح والحفز – دار الفجر . 2004»

[22].ن.حايك: « مدخل إلى كيمياء السطوح دار البعث قسنطينة ».

[23].خ.مقدم : « دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول المستبدلة في الوضعية 4,6- بمجموعة الكيل .2005. مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة ».

[24]. د صلاح عمر « كتاب الكيمياء الصناعية ».

[25].د. عيسى مسعود بغني . «أساسيات هندسة التآكل 2006».

[26]. بكوشة عز الدين: « دراسة فعالية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية و الآزوتية، مذكرة ماجستير جامعة ورقلة 2008. »

[27].غيلاني مريم : «دراسة فعالية نبات الشريك Fagonia cretica ضد التآكل بطريقة انخفاض الكتلة والطريقة الكهرو كيميائية , مذكرة ماستر ,جامعة الوادي. »

[28].Dr.Habil. bendiktqD. puodZinaite,Dr. Regina Janciene, Dr. Lidijaksychova, Dr.Zita stum bereviciute , (200). On the synthetic Zqyto novel peri-qnnelqted imidazo (1.5) benvzod iazepinone as the potent nonnuc leoside rever se trqnscriptqse in hibitors . Arkivoc.

[29].C.VARGEL .corrosion de Aluminium. Édition Dunod.paris (1999).

[30].B .Fremaux . Elément de cinétique et de catalyse. EDTDL. Paris (1989).

[31] D. Landolt, Traité des matériaux, *Corrosion et chimie de surface* (1997).

[32] K.E. Heuslen, D. Landolt, *Pure and Appl. Chem*., 61, 19 (1989).

[33] R.W-Wei Hsu, C.C. Yang, C.A. Huang, Y.S. Chen, Electrochemical corrosion properties of Ti–6Al–4V implant alloy in the biological environment, *Materials Science and Engineering*, A380 (2004),100–109.

[34] E. Almeida, M-R. Costa, N-D. Cristofaro, N. Mora, R. Catala, J-M. Puente, J-M. Bastidas,Titaniumpassivated lacquered tinplate cans i

[35] A. M. Al-Mayouf, A. A. Al-Swayih, N. A. Al-Mobarak, Mater. Corros.,55 (2004) 88.

[36]. B. Chambers, A. Venkatesh and S. Mishael, Performance of tantalum-surface alloy on stainless steel and multiple corrosion resistant alloys in laboratory evaluation of deep well acidizing environments. NACE Corrosion 2011 Conference & Expo, Houston, USA, 2011, Paper No. 11106.

[37]. Z. Su, M. Bühl and W. Zhou, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 8697.

[38]. R.D. Kane, S. Srinivasan, B. Craig and K.M. Yap, A comprehensive study of Ti alloys for high pressure (HPHT) wells. NACE Corrosion 2015 Conference & Expo, Dallas, USA, 2015, Paper No. 5512.

[39]. R.W. Schutz and B.C. Jena, Sour service test qualification of a new high-strength Ti alloy-UNS R55400.NACE Corrosion 2015 Conference & Expo, Dallas, USA, Paper No. 5794.

[40]. J.A. Petit, G. Chatainier and F. Dabosi, Corros. Sci., 21 (1981) 279.

[41]. A.S. Mogoda, Y.H. Ahmad and A. Badawy, Mater. Corros., 55 (2004) 449.

[42]. I.N. Andijani, S. Ahmad and A.U. Malik, Desalination, 19 (2000) 45.

[43]. P.R. Shibad, **J**. Balachandra and M. Division, Anti-Corrosion, 16 (1976) 16.

[44] J.E.G. Gonzalez, J.C. Mirza-Rosca, Study of the corrosion behavior of titanium and some ofits alloys for biomedical and dental implant applications, Journal of ElectroanalyticalChemistry, 471 (1999) 109–115.

[45] V.Zwilling et al : Electrochemical Acta,50(2005) 3273-3279

[46] Abed, S.; (2009), "Determination of Micro Amount of Paracetamol in Pharmaceutical Preparations by Molecular Spectrophotometric Method" J. of Al-Nahrain University. 12 (2), June, 46-53.

[47] Alemika, A. S.; Bala, E.; Sani, F., and Ramat B., (2012) "Analysis of Different Brands of Paracetamol 500 mg Tablets Used in Maiduguri", IRJP, 3(8), 165-167.

[48] ASM handbook, 1990, *Properties and Selection: Non-ferrous Alloys and Special-Purpose Materials,* ASM International, Volume 2, pp. 500-630.

[49] D.Bok Lee1, I.Pohrelyuk, O.Yaskiv, J.Chun Lee, *Gas nitriding and subsequentoxidation of Ti6Al4V alloys,* Nanoscale Research Letters 2012, 7:21, 2012

[50] Dan ML, Vaszilcsin N, Labosel MA and Pancan B, 2014 Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. Timisoara 73 13-18

[51] Andreani S, Znini M, Paolini J, Majidi L, Hammouti B, Costa J and Muselli A 2016 J. Mater.Environ. Sci. 7 187-95

[52] D A Duca et al 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 416 012043

[53] Callister - Materials Science and Engineering - An Introduction 7e (Wiley, 2007).

[54] Corrosion and Protection (Engineering Materials and Processes)-EinarBardal.

[55] G.shmitt(2009) the world corrosion organization

[56]..J.C.scully. corrosion protection, Ed .Masson, paris,(1995).

ملخص

تتضمن هذه الدراسة جزئين جزء نظري و آخر تجريبي.

الجزء الأول يحتوي أساسا على:

- ✓ دراسة نظرية حول التآكل - أنواعه و أخطاره – وطريقة الحماية منه باستعمال المثبطات.
- ✓ خواص و تطبيقات التيتانيوم وسبيكة التيتانيوم- الألمنيوم - فناد يوم

أما الجزء الثاني والذي تناولنا فيه دراسة الفعالية لدواء منتهي الصلاحية (باريسيتامول) لحماية سبيكة التيتانيوم (Ti6Al4V)في 1 مولاري من محلول حمض كلور الماء (الهيدروكلوريك HCl) .استخدمت ثلاثة تراكيز (75 ، 125 ، 175 جزء في المليون) من الدواء. عملية التثبيط تم فحصها من خلال اختبار التآكل باستخدام طرق كهر وكيميائية مستقرة .

ومن خلال هذه الدراسة التجريبية تمكنا من التوصل إلى:

- ✓ دواء البراسيتامول له فاعلية تثبيطية في وسط أكال حمضي
- ✓ يؤثر تركيز المثبط على مردود التآكل

Abstract

This work includes two parts, theoretical and other experimental.

The first part, in turn, contains:

Theoretical study about the harmful effects of corrosion, the basics of corrosion protection methods using inhibitors and titanium and titanium-aluminum-vanadium alloy properties and applications.

The second part, which we dealt with the study of reaction inhibitory of expired drug namely, Paracetamole in the corrosion of the titanium alloy (Ti6Al4V) in acidic HCl1Msolution, where it relied on electrochemical way, and through this study we were able to reach:

- ✓ This compound has good inhibition properties in HCl solution.
- ✓ It is also found that there is an effective effect of inhibitor concentration on corrosion yield.