تقييم استخدام مركبات النانو في حماية سبائك النحاس الاثرية

القدس مختار *[1] ، عبير غريب[1] ، جهاد جنيدي[2] ، سامح الطاير[3]

1- قسم الترميم ، كلية الفنون الجميلة ، جامعة المنيا

2- قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة القاهرة

3- مركز النانو ، جامعة القاهرة ، فرع 6 أكتوبر

كلية معتمدة

مجلة البحوث في مجالات التربية النوعية

معرف البحث الرقمي DOI: 10.21608/jedu.2021.70635.1314

المجلد السابع العدد 36 . سبتمبر 2021

الترقيم الدولي

P-ISSN: 1687-3424 E- ISSN: 2735-3346

موقع المجلة عبر بنك المعرفة المصري https://jedu.journals.ekb.eg/

موقع المجلة http://jrfse.minia.edu.eg/Hom

العنوان: كلية التربية النوعية . جامعة المنيا . جمهورية مصر العربية

تقييم استخدام مركبات النانو في حماية سبائك النحاس الاثرية

إعداد

القدس مختار*[1] ، عبير غريب[1] ، جهاد جنيدي[2] ، سامح الطاير[3]
1- قسم الترميم ، كلية الفنون الجميلة ، جامعة المنيا .
2- قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة القاهرة .
3- مركز النانو ، جامعة القاهرة ، فرع 6 أكتوبر

البريد الإلكتروني

Alquds@mu.edu.eg
Tel : 01028547397

مستخلص البحث:

تتعرض سبائك النحاس للتآكل في الهواء الجوي ، ولهذا يتم تطبيق الطلاء على المعادن من أجل تجنب التأثير الضار للتآكل ، من هذه المواد موانع الصدأ التي تعرف بأنها مواد كيميائية أو خليط من مواد كيميائية تستخدم بتركيزات مناسبة فتمنع أو تقلل معدل الصدأ ، وقد أظهرت الطلاءات البوليمرية والبنية النانوية أنها موانع جيدة للتآكل ، وفي هذه الدراسة تم إجراء تقادم صناعي لشرائح نحاسية في غرفة تقادم صناعي في وسط غازي ملوث بمعدل رطوبة ودرجة حرارة عالي ، ثم تم تحليل الشرائح النحاسية المتاكلة باستخدام حيود الأشعة السينة **XRD** لمعرفة مركبات التاكل وفحصها باستخدام الميكروسكوب الالكتروني الماسح المزود بوحدة تشتيت الطاقة السينة **SEM+EDX** لمعرفة عناصرالسبيكة وعناصر التآكل وفحصها بالميكروسكوب الاستريو لدراسة سطح العينات ، وبعد ذلك تم تنظيف الشرائح باستخدام التنظيف الميكانيكي والتنظيف الكيميائي بمحلول ملح روشيل ثم غسلها بالماء عدة مرات وتجفيفها بالكحول ، ومن هنا تم تطبيق مركبات نانو من **Nano silica SiO_2** + **(Met) L– Methionine** و **Nano silica SiO_2** + **Benzotriazole (BTA)** وتقييمها بالتحليل بحيود الاشعة السينية XRD وميكروسكوب القوة الذرية AFM وقياس زاوية الاتصال ، حيث تبين أن مركب النانو **Nano silica SiO_2** + **(Met) L–Methionin** له قدرة علي تغطية السطح وتقليل خشونة السطح ومقاومة للماء.

الكلمات الرئيسة: الصيانة والترميم ، التنظيف ، سبائك النحاس ، التاكل ، ، مركبات النانو

مقدمة البحث:

تتكون سبيكة البراس من خليط النحاس والزنك وتتراوح نسبة الزنك من ***10:40%*** ، وتم اكتشاف هذه السبيكة في الألف الأول قبل الميلاد ، والسبيكة في بدايتها كانت تتكون من النحاس مخلوط بالكلاميين (كربونات الزنك) حيث أن الزنك لم يكن معروف عند القدماء ، ودرجة انصهارها ***1050*** ° ووزنها النوعي***81 g/cm3*** ، وسبيكة البراس ذات خواص ميكانيكية ولكنها قليلة المقاومة للصدأ ، ولا تمتص الغازات أثناء التصلب وبالتالي الحصول على مصبوبات ذات درجة مسامية عالية [1] .

فتتعرض السبائك النحاسية الآثرية للتلف والتآكل في الوسط الغازي أكثر من تعرضها لأي بيئة أخرى ، ويعرف التآكل **Corrosion** بأنه تلف المعدن نتيجة التفاعل الكيميائي أو الكهربي مع الوسط المحيط أوهو عملية تلقائية طبيعية يتم فيها إعادة المعدن إلي حالته الطبيعية الثابتة التي كان عليها قبل استخلاصه وينشأ التآكل نتيجة حدوث عمليات الأكسدة **Oxidation** تفاعل أنودي واختزال **Reduction** تفاعل عكسي أي تفاعل كاثودي حيث يعرف بالتآكل الكهروكيميائي ، أما الصدأ الجوي (**Atmospheric Corrosion**) الذي يحدث في الوسط الغازي للمشغولات النحاسية فيتم تتغطية هذه المشغولات بطبقة رقيقة من نواتج تفاعلاتها مع الغازات ، والإنتشار الزائد لهذه الغازات خلال الطبقة يكون هو العامل المتحكم في معدل التفاعلات [2] ، كما يعتبر الأوكسجين O_2 أكثر عوامل التلف الكيميائي تواجداً في محتوي الهواء حيث تصل نسبته إلي **21%** [3].

وبتواجد أكسيد النحاسوز الكبريت (**Copper oxide cuprite(Cu_2O)**) الذي يتكون علي سطح النحاس عند التعرض للهواء المحتوي علي الأوكسجين ، ويعتمد معدل الأكسدة الذي يتحول عنده أكسيد النحاسوز إلي أكسيد نحاسيك علي ضغط الأكسجين وتركيزه في الوسط (البيئة) ، وبزيادة سمك طبقة الأكسيد فإنها تتكسر وتصبح مسامية وتسمح بنفاذ بخار الماء الذي يعتبر أساسيًا لتكوين محلول ألكتروليتي يدعم تفاعل الصدأ الكهروكيميائي [4] ، و في وجود غاز كلوريد الهيدروجين في وجود جو رطب يتكون حمض الهيدروكلوريك الذي يقوم بدور الموصل الكهربي الجيد للأقطاب الموضعية ،هذا بجانب سهولة نفاذية أيون الكلور السالب ***Cl*** خلال طبقة الأكسيد

مما يؤدي إلي زيادة العيوب التركيبية فيها ، و(**CuCl**) يزيد التحلل الكهربي الذاتي بواسطة الخلايا الموضعية فتتكون بللورات خضراء لكلوريد النحاسوز (**النانتوكيت Nantokite(CuCl**) ، ويتوقف معدل تكوين هذه البلورات علي درجة تركيز أيونات الكلور في الوسط ، وفي زيادة الرطوبة تتكون طبقة من أكسيد النحاسيك **CuO** وطور من كلوريد النحاسيك القاعدي ذو لون أخضر طباشيري **$Cu_2(OH)_3Cl$** (**باراتاكميت Paratacamite**) في صورة مسحوق غير متماسك يمكن أن ينفصل عن السطح ، ومع وجود الرطوبة وطبقة الصدأ المسامية التي تسمح بنفاذ الأكسجين والماء إلي المعدن فيتفاعلان مع النانتوكيت فيضاف إلي نواتج الصدأ كلوريد نحاسيك قاعدي أخضر اللون (**أتاكاميت Atacamit $Cu_2(OH)3Cl$**) [5].

وموانع الصدا هي مواد كيميائية أو خليط من مواد كيميائية تستخدم بتركيزات مناسبة تمنع أو تقلل معدل الصدأ ، وتمنع تحلل المعدن عن طريق الأدمصاص حيث يتكون فيلم علي سطح المعدن وذلك بتكوين نواتج تآكل ذات استقرار وإيقاف نشاط مواد التآكل ، حيث تكون حاجز بين المعدن والبيئة المحيطة وتعمل علي تغيير خصائص الوسائط[6] .

1-1- موانع الصدأ :

- البنزوترازول Benzotriazole (BTA)

مركب حلقي يحتوي علي ثلاث ذرات نيتروجين وتركيبه الكيميائي هو (**$C_6H_5N_3$**) [7] ،وقد تم استخدام بنزوترازول لعقود طويلة كمثبط لتآكل النحاس نظراً لقدرته العالية علي التثبيط وتكلفته المنخفضة ومقاومته لعملية التآكل في وسط يحتوي علي أيونات الكلور **Cl**، ولكن وضعت قيود في استخدامه كمثبط للتآكل لما تم أكتشافه من أنه سام [8] ، وعند استخدام مانع الصدأ **Benzotriazole (BTA)** علي المشغولات النحاسية والبرونزية تتكون مركبات كيميائية مع النحاسوز والنحاسيك ، فتعمل علي تعديل تفاعل الأوكسجين علي سطح المعدن ولكن وجد أنه يسبب غمقان لطبقات الصدأ وخاصة إذا طبق عدة طبقات [9] ، ويستخدم **3% Benzotriazole (BTA)** في الإيثانول **Ethanol** كمانع صدأ لتمثال من البرونز لأنه فعال جداً لمرض البرونز [10]

-اللميثونين L- Methionine (Met) $CH_3.S.(CH_2)_2.CH(NH_2).CO_2H.$أظهر المثونين L- Methionine قدرة عالية في تثبيط تآكل النحاس حيث يحدث أدمصاص للجزيئات من خلال تكوين طبقة واقية ناتجة عن تفاعل النحاس مع النيتروجين والأوكسجين والكبريت وبذلك يجعله أكثر استقراراً في وجود حمض النيتريك HNO_3 [11] .

1-2- المواد النانوية Nano Materials

هي مواد تمتلك خصائص ميكانيكية وفيزيائية خاصة جدا نظرًا لحجمها الدقيق جدا وحدود الحبيبات العالية [12] ، و تعتبر المواد النانوية مثبطات للتآكل في مواد الطلاء فتعزز الحماية من التآكل النشط وذلك لأنها تمتلك العديد من المزايا مثل كفاءة التثبيط العالية ، التكلفة المنخفضة ، السمية المنخفضة والإنتاج السهل [13] ، وتهدف الأغشية النانوية المستخدمة في طلاء أسطح المعادن الأثرية إلي تحسين خواصها من خلال تغطيتها بحبيبات نانوية من أكاسيد الفلزات التي تتمتع بصلادة فائقة ومقاومة عالية للتآكل ، ويتم تطبيق مواد النانو المستخدمة كطبقة حماية وفقاً لسمك الطبقة ، فتتم بالترسيب الكيميائي أو بالطريقة الكهربية أو بالرش الحراري عالي السرعة للسطح للحصول علي طبقات من الحبيبات النانوية التي تتمتع بالتماسك وأرتفاع الكثافة ، وتتميز البوليمرات النانوية بخواص كهروكيميائية وخصائص التوصيل الإلكتروني حيث يمكن خلط الجسيمات العضوية أو غير العضوية (أكاسيد معدنية مثل MnO_2, TiO_2, Fe_2O_3 Fe_3O_4 وجزيئات معدنية مثل (Cu, Au, Pt, Zn) ودمجها في البوليمرات الموصلة لتعديل شكلها وتعديل خصائصها الفيزيائية لتستخدم في عمليات الحماية من التآكل [14].

وقد أظهرت الطلاءات البوليمرية والبنية النانوية أنها مثبطات جيدة للتآكل ، فيكون الجمع بين المواد النانوية والبوليمرات التي تستخدم كموانع وواقيات من تآكل المعادن تؤدي إلي نتائج جيدة جداً بحيث تتميز المواد النانوية بالعديد من الخواص الميكانيكية والفيزيائية بسبب حجم حبيباتها الدقيق جداً ، فتجمع بين خواص البوليمرات العضوية من المرونة ومقاومة الماء وبين خواص المواد غير العضوية الحديثة مثل الصلابة والنفاذية ومقاومة البكتريا والفطريات [15] ، وقد أظهر نانو السيليكا المخلوط

بالبلوليمرات مقاومة جيدة للتآكل فيعطي ألتصاق جيد علي سطح السبائك بحيث تغطي روابط **Si–O–Si** سطح السبائك وتتحد معه مكونه كوكسيدات المعادن [16].

2- الطرق والمواد :

2-1- التقادم المعجل الصناعي لعينات النحاس :

تم تصميم غرفة التقادم الصناعي وفقاً لـ **A S T M** والغرفة مصنوعة من البرسبيكس ، وأبعادها(**30×30×30 cm**) ، وتم ترطيب الهواء بواسطة محلول ورفعت درجة حرارة الغرفة بواسطة مصباح كهربي ، ويتم تحريك الهواء بواسطة مروحة معلقة في سقف الغرفة ، فتم قياس درجة الحرارة والرطوبة داخل الغرفة باستمرار بجهاز **dataloger** ، كما تم استخدام محلول حمض الكبريتيك المخفف ومحلول الكلور لإنتاج غازي ثاني أكسيد الكبريت **SO_2** والكلور **Cl** سريع التأثير لتدهور الآثار المعدنية ،وتم البدأ بعينات النحاس [17].

2-2- تنظيف العينات التجريبية :

- ***التنظيف الميكانيكي :*** تم باستخدام الإبر والمشارط والفرر لإزالة تراكمات الصدأ عن العينات النحاسية .

-***التنظيف الكيميائي :*** تم التنظيف للعينات النحاسية باستخدام محلول ملح روشيل **Alkaline Rochel Solution**لإزالة مركبات النحاسيك من علي سطح العينات النحاسية وذلك بإذابة **50**جم من هيدروكسيد الصوديوم في لتر ماء ثم إضافة **150**جم من ملح روشيل **(طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم)** وتم التنظيف بغمرالعينات في المحلول مع استخدام فرشاة خشنة لإذابة مركبات النحاس وتم غسيل العينات عدة مرات بالماء لإزالة جميع آثار الكميات المستخدمة في التنظيف وتجفيفها جيداً بالكحول الإيثلي [18] .

2-3-اعداد مواد النانو :

تم تطبيق المواد النانوية علي عينات النحاس التجريبية بعد عملية التنظيف الكيميائي والتجفيف في معامل مركز مصر لتقنية النانو جامعة القاهرة بالشيخ زايد ، وتم تحضير مواد النانو من استخدام بوليمرات **Benzotriazole (BTA)**

واللميثونين **L– Methionine (Met)** مع استخدام **0,5%** جرام من **Nano silica SiO_2** لتكوين المركبات النانوية وتم خلط البوليمرات بمواد النانو حيث كان

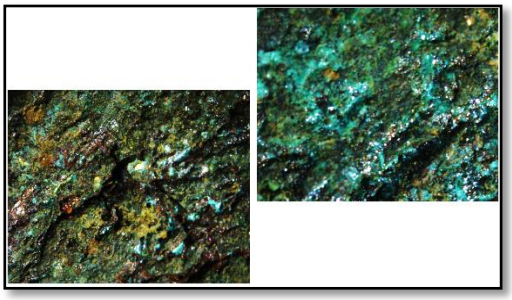
(Met) L– Methionine+ Nano silica SiO_2

Benzotriazole (BTA) + Nano silica SiO_2

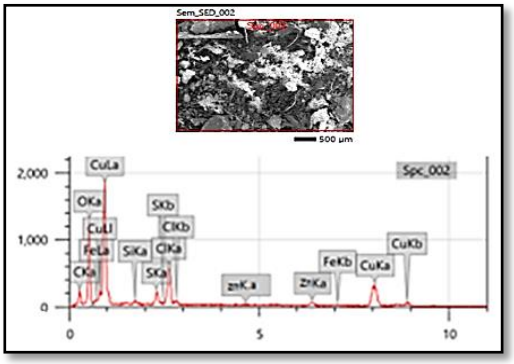
ثم تم خلط البوليمرات مع مواد النانو بالتدوير في جهاز **Ultrasonic cleaner Sweep System** ماركة **Sonica** بعدد **90** دورة مع التحريك لمدة ساعتين في درجة حرارة الغرفة ، وتم اختبار مدي أمتزاج البويمرات بمواد النانو ، ثم تم تطبيق المركبات النانوية طبقة واحدة بالرش علي النحاس

2-4--فحص وتحليل العينات النحاسية بعد التقادم :

تم التأكد من تدهور العينات النحاسية و الحديدية بعد التقادم الصناعي وأنها في حالة مشابهة للقطع الآثرية باستخدام الفحص بالميكروسكوب الاستريو والميكروسكوب الإلكتروني الماسح **SEM+EDX** و التحليل باستخدام حيود الأشعة السينية **XRD** .

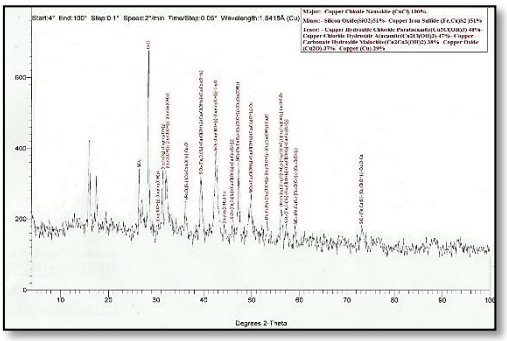


شكل رقم (1) يوضح فحص عينة النحاس بعد التقادم باستخدام الميكروسكوب الاستريو تكبير 250x .



شكل رقم (2) فحص وتحليل عينة النحاس التجريبي

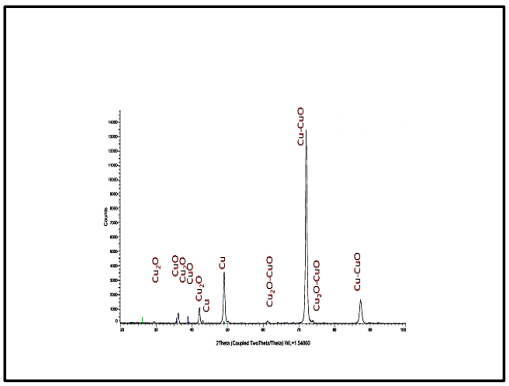
بعد التقادم باستخدام SEM+EDX



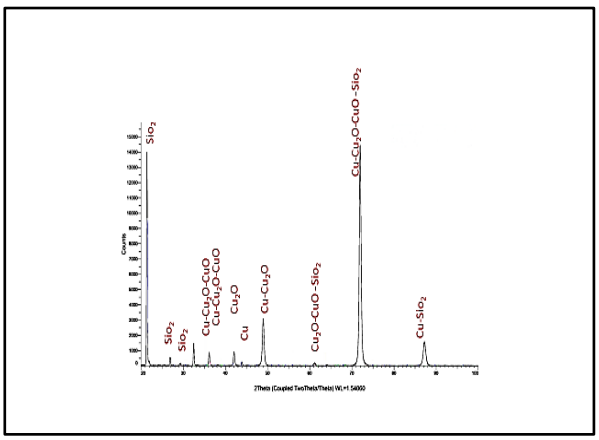
شكل رقم (3)تحليل النحاس بعد التقادم
باستخدام حيود الاشعة السينية

2-5-فحص وتحليل العينات بعد تطبيق مواد النانو :

-التحليل باستخدام حيود الاشعةالسينية :

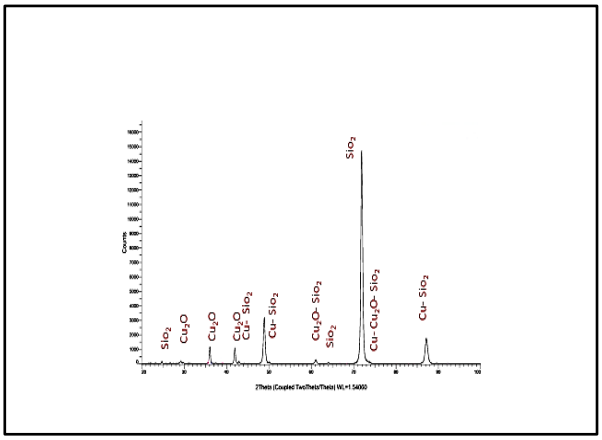


شكل رقم (4)تحليل باستخدام XRD
لعينة االنحاس القياسية



شكل رقم (5) تحليل باستخدام XRD

لعينة االنحاس 1 Nano silica SiO_2 +(Met) L– Methionine

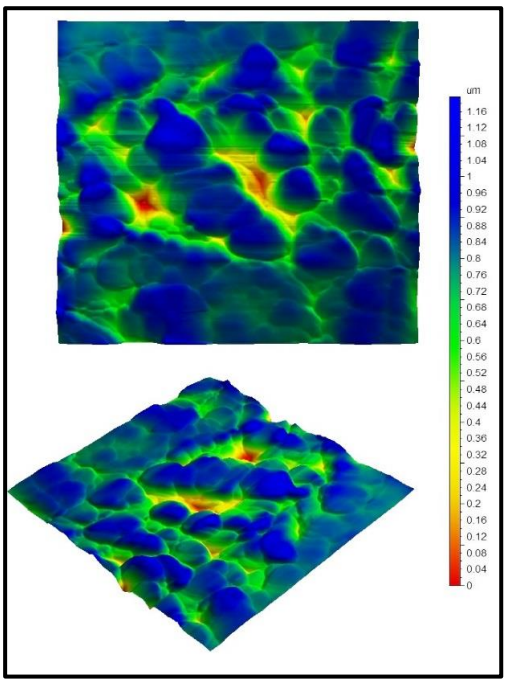


شكل رقم (6) تحليل باستخدام XRD

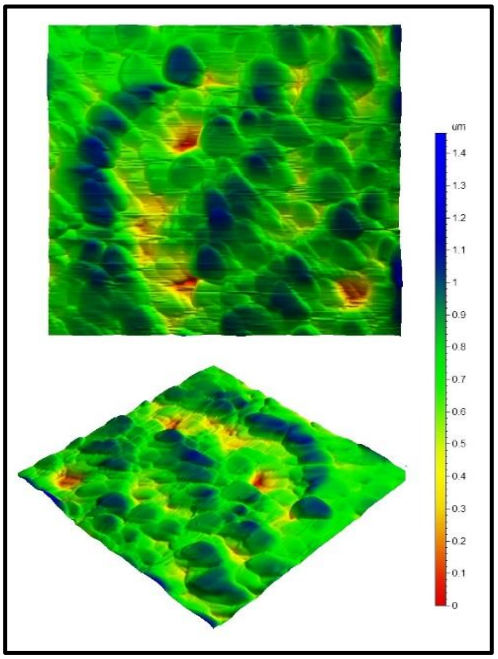
لعينة االنحاس 2 Benzotriazole (BTA) + Nano silica SiO_2

2-6-الفحص باستخدام ميكروسكوب القوة الذرية :

تم الفحص باستخدام **Atomic force microscope (AFM)** موديل **5600Ls** صنع بشركة **Agilent Technology Company** في الولايات المتحدة الامريكية ومتواجد بمركز النانو بجامعة القاهرة في الشيخ زايد ، وذلك لفحص العينات المعدنية النحاس بعد تطبيق مركبات النانو عليها ولتحديد حجم وشكل ثنائي الأبعاد وثلاثي الأبعاد للمواد المكونة لفيلم الحماية للعينات المعدنية وكانت حجم الصورة **25X25µm** و **5×5 µm** وتكبير الصورة **25×25µm** .

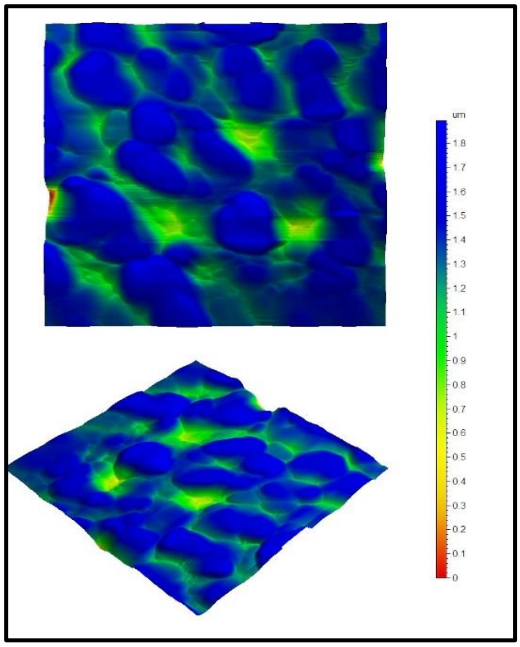


شكل رقم (7)فحص عينة النحاس القياسية ب (AFM) .



شكل رقم (8) فحص عينة النحاس 1

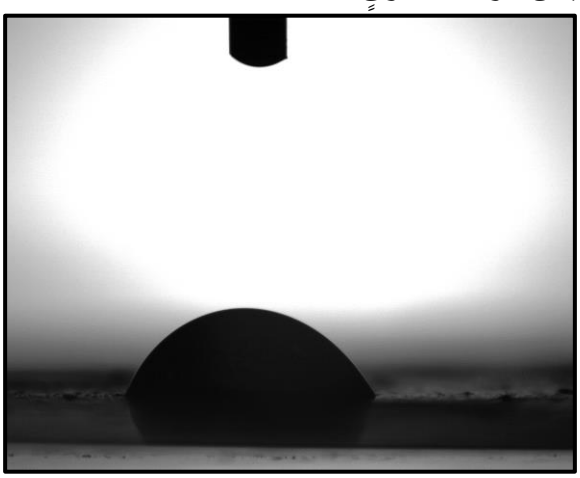
(Met) L– Methionine+ Nano silica SiO_2 (AFM)



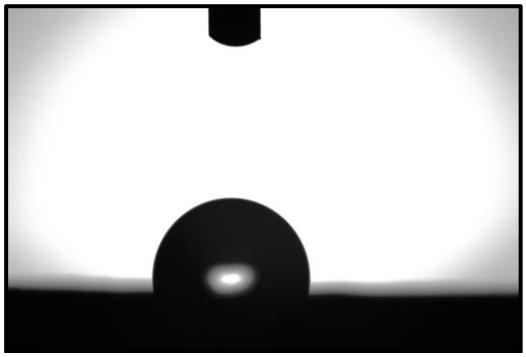
شكل رقم (9) فحص عينة النحاس 2 (AFM)
. Benzotriazole (BTA) + Nano silica SiO_2

2-7- قياس زاوية الاتصال The contact angles :

تم قياس زوايا التلامس أو الأتصال للعينات بالماء المقطر باستخدام جهاز **contact angle analyzer** موديل **T200** المصنع ب**Biolin Scientific** ومتواجد بمركز النانو بجامعة القاهرة في الشيخ زايد ، حيث كان حجم الماء المقطر للقطرات **4.5** ميكرومتر وقياس الوقت **9** ثوانٍ .

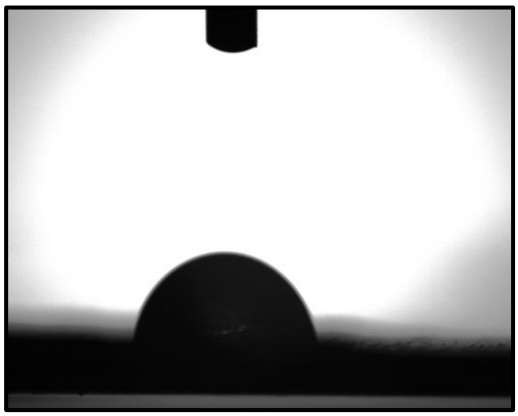


شكل رقم (10) يوضح The contact angles
لعينة النحاس القياسية .



شكل رقم (11) يوضح The contact angles

عينة النحاس1 (Met) L– Methionine+ Nano silica SiO_2



شكل رقم (12) يوضح The contact angles عينة النحاس2

Benzotriazole (BTA) + Nano silica SiO_2

3- مناقشة النتائج :

اتضح من التحليل باستخدام **SEM+EDX** لعينات النحاس بعد التقادم أن العينات من سبيكة البراس حيث وجود نحاس **Cu 54.12%**، زنك **Zn 8.15%**، مع وجود عناصر مختلفة من **(كلور Cl 9.04%، كبريت S 4.04% ، سيليكون Si 0.54%، اكسجين O 13.56 %، كربون C9.23%)** ناتجة عن الوسط المحيط ، وتبين من خلال التحليل باستخدام حيود الاشعة السينية لعينات النحاس ووجود كلا من المركبات الاتية :

Copper Chloride Nantokite (CuCl) ,

Silicon Oxide(SiO_2)

Copper Iron Sulfide ($(Fe,Cu)S_2$)

Copper Hydroxide Chloride Paratacamite($Cu_2Cl(OH)_3$)

Copper Copper Chloride Hydroxide Atacamite ($Cu_2Cl\ (OH)_3$)

Carbonate Hydroxide Malachite ($Cu_2Co_3\ (OH)_2$)

Copper Oxide (Cu_2O)

Copper (Cu)

كما اتضح أن نواتج التآكل الخضراء خليط بين اتاكميت وبارتاكاميت ونانتوكيت الناتجة عن وجود كلوريد النحاسوز في وجود زيادة معدل الرطوبة تتكون طبقة من أكسيد النحاسيك **CuO** وطور من كلوريد النحاسيك القاعدي ذو لون أخضر طباشيري من (**باراتاكميت Paratacamite**) و(**أتاكاميت Atacamit**) في صورة مسحوق غير متماسك يمكن أن ينفصل عن السطح ، كما تبين الآتي :

3-1- التحليل بحيود الاشعة السينية XRD لعينات النحاس بعد تطبيق مواد النانو :

-عينة النحاس القياسية عليها :

Copper (Cu) 01-1241,-Cuprit(Cu_2O)3-0219,- Tenorint -(CuO)05-0661

- عينة النحاس1

(Met) L- Methionine + Nano silica SiO_2

Copper (Cu) 01-1241,- Cuprit(Cu_2O)3-0219, -Tenorint (CuO)05-0661,-Silicon Oxide(SiO_2)33-1161

- عينة النحاس 2

Benzotriazole (BTA) + Nano silica SiO_2

Copper (Cu) 01-1241,- Cuprit (Cu_2O)3-0219,-Silicon Oxide(SiO2)33-1161

3-2 الفحص باستخدام ميكروسكوب القوة الذرية:

أظهر معدل الخشونه **Rz** لعينة لنحاس القياسية **1.6 µm** حيث أظهرت تواجد نواتج التآكل على سطحها ، و تكون الجداول والأودية والمسام واضحة وحادة للغاية وكان

معدل الخشونه **Rz** لعينة النحاس 1 **(Met) L− + Nano silica SiO_2** **1.42 µm Methionine** بحيث أظهرت عدم وجود الوديان أو الجداول وتواجد المسام الصغيرة ذات الشكل المثلث لمركب بوليمر السيلكا النانوي ، وكان معدل الخشونه **Rz** لعينة النحاس 2 **Nano silica SiO_2 Benzotriazole (BTA) +** **1.8 µm** وأظهرت عدم وجود الوديان أو الجداول والمسام وظهور البنية النانوية للصفائح من مركب بوليمر السيليكا النانوي .

3-3. زاوية الأتصال لعينات النحاس :

كانت زاوية الأتصال لعينة النحاس القياسية بدون تطبيق مركبات النانو **63.29°** ، وزاوية الاتصال لعينة النحاس 1 **(Met) L− + Nano silica SiO_2** **Methionine** كانت **108.47°** فيكون فيلم الحماية ذا فاعلية ومقاومة جيدة للماء وزاوية الاتصال لعينة النحاس 2 Nano si**lica SiO_2** **Benzotriazole (BTA) +** كانت **79.03°** فيكون الفيلم المتكون ليس له فاعلية جيده لمقاومة الماء .

4- الخلاصة :

هدفت هذه الدراسة لتقييم استخدام المركبات النانوية في حماية السبائك النحاسية الآثرية والمركبات النانوية التي تم تطبيقها بالرش بطبقة رقيقة علي سطح عينات النحاس وفحصها وتحليلها بحيود الاشعة السينية وميكروسكوب القوة الذرية وقياس زاوية الاتصال لدراسة خواصها الكيميائية والفيزيائية وأيضًا لتقييم مركب النانو **Nano (Met) L− Methionine + silica SiO_2** الذي حقق نتائج جيدة في حماية وعزل العينات النحاسية من التاكل ، و كانت نتائج **XRD** بأنه قد غطى العينات بمركب النانو ، وكانت نتائج الفحص ب **(AFM)** بأنه قد قلل معدل خشونة سطح عينة النحاس ، وقياس زاوية الاتصال اظهر قدرة طبقة فيلم الحماية علي مقاومة جيدة للماء .

المراجع

1- Figueiredo,E., Val erio,P., Araujo,F., Silva,R,J,C., Soaresa,A,M,M(2012)" Inclusions and metal composition of ancient copper-based artefacts: a diachronic view by micro-EDXRF and SEM-EDS "X-Ray Spectrom, VOL 40, ,PP 325–332 .

2- Shrier ,L., L., et al ., (1993) " Corrosion 1 Environment Reaction" , Britian , , P.33.

3- Hansen ,E.F., (1998)" Protection of Objects from Environmental Deterioration by Reducing Their Exposure to Oxygen,in Oxygen-Free Museum Cases", Edited by Maekawa , S., The Getty Conservation Institute, ,P.8.

4- Marouf ,M .A., and Ghonem, M.A. , (2010) "Deterioration effects of the metal threads on embroideries" , ICROM, , p.p.87:96.

5- Jaro ,M., Gal,T., Toth ,A., (2000) " The Characterization and Deterioration of modern Metallic Threads , Studies in Conservation,vol. 45, ,pp. 95-105.

6 -Camila .G., Dariva., Alexandre. F.,and Galio., (2014) "Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications "Developments in Corrosion Protection, Intech, , P367.

7- El Ibrahimi.B., Jmiai.A., Bazzi.L.,and El Issami.S., (2017)"Amino Acids and their Derivatives as Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys", Arabian Journal of Chemistry, ,pp8-18.

8-Milošev. I., Kovačević. N., Kovač. J., Kokalj. A., (2015)"The roles of mercapto, benzene and methyl groups in the Corrosion inhibition of imidazoles on copper: I. Experimental characterization" Corros Sci, vol98, , pp107 -118.

9 - Li.Z., Xu.J., Guo.W., Liang.K., Zhang.Y., and H.B., (2017)"hydroxy Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1mol/L Hydrochloric Acid Solution "Electrochemistry, vol, 85,issue8, ,pp456–460.

10- Ghoniem.M,A., (2014)" A Bronze Osiris Statuette From The Egyptian Museum In Cairo: Microstructural Characterization and Conservation " Mediterranean Archaeology and Archaeometry, Vol. 14, No. 1, , pp. 37-49.

11 - Barouni.K., Kassale.A., Albourine.A., Jbara.O., Hammouti.B., and Bazzi.L,(2014)" Amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid medium: Experimental and theoretical study"J. Mater. Environ. Sci. Vol 5, issue2, , pp 456-463.

12- Abd El-Maksoud, S.A., Fouda, A.S., (2005)" Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium" Material Chemistry Physics, Vol 93, , pp 84-90.

13- Riaza,U., Nwaohab, C., Ashrafa,S,M., Materials Research Laboratory., (2014) " Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers" , Progress in Organic Coatings, ScienceDirect, Elsevier,vol. 77 , ,p.p. 743–756.

14- Garcia, B., Lamzoudi, A., Pillier, F., Le, H, N, T., Deslouis, C. ,(2002)"Oxide/polypyrrole composite films for corrosion protection of iron", Journal of the Electrochemical Society, vol.149, ,pp.B560-B566.

15-El-Meligi.A.A.,(2014)" Nanostructure of Materials and Corrosion Resistance", Developments in Corrosion Protection, Chapter 1,Intech, ,P.3.

16-Alves, H., Ferreira. M. G. S., and Koster. U.,(2003)" Corrosion behavior of nanocrystalline (Ni70Mo30)90B10 alloys in 0.8 M KOH solution Original", Corros. Sci., , 45, 1833– 1845.

17- Abd-Elhadya.M., Mohammed.A., Salem .Y.,(2016)" Comparison among the best and widely compounds used to copper artefacts protect at atmospheric environment", Architecture, Arts Magazine, ,P6.

18-Marshall. S., Jiin-Huey. J., Lin. C., Marshall, G. W. Jr., (2004)" Cu_2O and $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ corrosion products on copper rich dental amalgams" Journal of Biomedical Materials Research, vol16, issue1, , pp. 81-85.