جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة

مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع فيزياء
تخصص فيزياء مواد

إعداد الطالب:
رفافسة اسماء

يوم:12/06/2024

تثبيط تآكل الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص مائي لاوراق الزعرور

لجنة المناقشة:

عطاف عبد الله	Pr	جامعة محمد خيضر بسكرة	رئيس اللجنة
مرمي سعيدة	MCA	جامعة محمد خيضر بسكرة	المؤطر
نواجي مليكة	MCA	جامعة محمد خيضر بسكرة	الممتحن

السنة الجامعية:2024/2023

إهداء

إلى من لا تحلو الحياة إلا بطاعته ولا يطيب العيش إلا برضاه ولا يبارك العمل إلا بشكره إلهي ومولاي الله جل جلاله ،إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة ونصح الأمة ... إلى نبي الرحمة و نور العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى التي حملتني وهن على وهن وإلى التي سهرت الليالي ليطيب نومي ،إلى التي قامت من أجلي إلى التي كان دعائها سر نجاحي أمي الغالية حفظها الله وأطال في عمرها إليك أهدي ثمرة جهدي .

إلى من حملت أسمه بكل افتخار ، إلى درعي الذي به احتميت وفي الحياة به أقتديت ، إلى من احترقت شموعه ليضيئ لنا درب النجاح، ركيزة عمري أبي الغالي أطال الله في عمره .

إلى من احاطوني بحبهم وشاطرت معهم الحلو والمر إخوتي وأخواتي " بلال"،" إبراهيم"،" أيمن"،" نور"، "دليلة

إلى من تعبت معي في نجاحي ، إلى من مهدت لي طريق العبور وسبيل الدراسة إلى سندي في الحياة أمي الثانية" خالتي عيشة " ،إلى ملهمي في الحياة وداعمي الأكبر خالي "وليد" وزوجته "مريم".

إلى مصدر قوتي إلى ضلعي الثابت أختي " سامية "، إلى من يذكرهم القلب قبل القلم "نسيمة"،"نجاة"، إلى خليلة قلبي وسندي توؤمي"أمال".

إلى من تقاسمت معهم ذكرياتي، أفراحي وأحزاني إلى من قدموا لي العون إلى جدتي الحبيبة حفظها الله وأطال الله عمرها ،إلى "أخوالي" و"خالاتي" ، "أعمامي" و"عماتي" أزواجهم و أولادهم وبالأخص عمتي الغالية ربيعة، إلى عائلة "رفافسة" و" حبشي" كل بإسمه .

إلى من تحملت معي مشقة الدراسة وتعب الحياة، إلى من وقفت معي ودعمتني أختي ورفيقة دربي" فريدة" وإلى من ساندتني أختي وصديقتي "نريمان""

إلى رفيقات المشوار"أحلام"،"آية"،" شروق"،"فطيمة"، "نجوى" ،"مباركة" ،"سارة"، "سميرة" فبكم تطيب الحياة وبأمثالكم نفخر حقا تشجيعكم يستحق أكثر من إهداء

شكر وعرفان

بداية نشكر الله على نعمه التي لا تقدر ولا تحصى ومنها توفيقه تعالى على إتمام هذا العمل فالحمدالله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبنوره تنزل البركات .كما أتقدم بشكر الجزيل إلى الأستاذة المؤطرة "مرمي سعيدة" التي شرفني قبولها الإشراف على هذه المذكرة وعلى دعمها وتوجيهاتها القيمة طيلة هذا العمل فجزاها الله خير الجزاء.كما أتقدم بالشكر الخالص إلى الأساتذة الأفاضل أعضاء اللجنة البرفسور"عطاف عبدالله " رئيس اللجنة والبرفسورة " نواجي مليكة " مناقشة، على قبولهم مناقشة المذكرة بارك الله فيهم وزادهم الله علما وحرصا .

كما أتقدم بجزيل الشكر والثناء إلى أساتذتي الأفاضل على ما قدموه لي طيلة المسار الجامعي.

ولا ننسى شكر من ساهمت وساعدت في إنجاز هذا العمل "عبدلي ليندة" جزاها الله كل خير .

كما أتقدم بالشكر الخاص إلى جميع موظفين وعمال المخابر وخاصة مخبر الشرائح الرقيقة بكلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة "قسم علوم المادة".

الفهرس

إهداء I

شكر وعرفان II

الفهرس III

قائمة الأشكال IX

قائمة الجداول XII

جدول الرموز XIII

مقدمة عامة 1

مراجع المقدمة العامة 4

الفصل الأول: عموميات حول التآكل

I.1.مقدمة 7

I.2.مفاهيم عن التآكل 7

I.3.آلية التآكل 8

I.4. تآكل المعدن في الوسط الحمضي 10

I.4.1.أنواع التآكل 11

I.5. أشكال التآكل 11

I.6.العوامل المؤثرة على التآكل 14

I.6.1.تأثير درجة الحرارة 14

I.2.6.تأثير الحموضة..... 14

I.3.6.تأثير الملوحة 14

I.4.6.تأثير النظام الهيدروديناميكي 14

I.7.طرق الحماية من التأكل 15

I.1.7.الحماية الكهروكيميائية 16

I.1.7.أ. الحماية الكاتودية..... 16

I.1.7.ب.الحماية الآنودية 16

I.2.7.الحماية بالتغطية..... 16

I.3.7.التحكم في التآكل بالتصميم 17

I.4.7.تغيير الوسط الآكال..... 17

I.5.7. إختبار المعدن..... 18

I.6.7.الحماية عن طريق مثبطات التآكل 18

I.1.6.7.تعريف المثبطات 18

I.2.6.7.تصنيف المثبطات 19

I.1.2.6.7.حسب طبيعة المثبطات..... 19

أ.المثبطات العضوية:..... 19

ب- المثبطات غير العضوية (المعدنية) :..... 20

I.3.2.6.7.حسب مجالات إستعمالها 20

I.7.6.2.4.حسب آلية التفاعل 21

أ-التثبيط بالخمولية 21

ب-التثبيط بالإمتزاز 21

ج-التثبيط بالترسيب 21

I.7.6.2.5.خصائص المثبطات 21

I.7.6.3.المستخلصات النباتية كمثبطات 22

I.7.6.4.آليات الإمتزاز لمثبطات التآكل 22

I.8.أنواع الإمتزاز 23

I.8.1.الأمتزاز الفيزيائي 23

I.8.2.الإمتزاز الكيميائي 23

I.8.3.متساوي حرارة الإمتزاز 23

I.9.المعادلات الأساسية لدنياميكة الحرارية 25

I.9.1.معادلة فان ليس هوف 26

I.9.2.طاقة التنشيط E 26

قائمة المراجع 27

الفصل الثاني: دراسة الفعالية التثبيطية

II.1.مقدمة 32

II.2.الأدوات والمواد 32

II.1.2.الأجهزة المستعملة 32

II.2.2.الأدوات المستعملة 34

II.3.2.المواد المستعملة 34

II.3.تحضير العينات 34

II.1.3.العينات المدروسة 34

II.2.3.قطع العينات 34

II.3.3.الصقل الميكانيكي 35

II.4.تحضير المحاليل 36

II.1.4.تحضير الوسط الاكل (محلول حمض الهيدروكلوريك HCl) 36

II.2.4.تحضير المحلول الأم (المثبط) 36

II.5.تقنيات دارسة سرعة التآكل 39

II.1.5.تعريف تقنية الكتلة الضائعة 39

II.2.5.مبدأها 39

II.2.5.طريقة تقنية الكتلة الضائعة 40

II.6.طريقة التوصيف 40

II.1.6.المسح المجهري الإلكتروني (MEB) 40

II.2.6. حيود الأشعة السينية (rayons x) 41

قائمة المراجع 43

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

III.1.مقدمة 45

III.2.دارسة قياسات الكتلة الضائعة..... 45

III. 1.2 تأثير التركيز 45

III.2.2.تأثير زمن الغمر على الفعالية التثبيطية 48

III.3.2.تأثير درجة الحرارة 50

III.1.3.2.تحديد طاقات التنشيط..... 52

III 2.3.2. .أنواع متساوي الإمتزاز 56

III.4.طاقة جيبس Gibbs للامتزاز 61

III.5. نتائج الدراسة السطحية 62

III.1.5. نتائج الماسح المجهري الالكتروني (MEB)..... 62

III.2.5. نتائج حيود الأشعة السينية (ray X) 65

قائمة المراجع 67

الخاتمة 70

قائمة الأشكال

الفصل الأول: عموميات حول التآكل

الشكل.I.1 صور التآكل 8

الشكل.I.2 آلية تآكل الفولاذ.....10

الشكل.I. 3التآكل المنتظم.....11

الشكل .I.4 التآكل الموضعي.....12

الشكل .I.5 التآكل الغلفاني.....12

الشكل .I.6 التآكل الشقي.....13

الشكل .I.7 التآكل بالنقر.....13

الشكل.I.8 التآكل بين الحبيبات.....13

الشكل .I.9 التآكل بالتعرية.....14

الشكل .I.10 منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج لنجومير.....24

الشكل.I.11منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج فرنديش.....24

الشكل.I.12منحنى امتصاص المثبط و فقا لنموذج فركمين.....25

الشكل.I.13 منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج تمكين.....25

الفصل الثاني: دراسة الفعالية التثبيطية

الشكل.II.1القدم القنوية.....32

الشكل.II.2الميزان الالكتروني.....33

الشكل.II.3جهاز التبخير.....33

الشكل.II.4 جهاز الصقل الميكانيكي.....,.....35

الشكل .II.5الخطوات المتبعة في صقل العينات.....36

الشكل.II.6 أهم الخطوات المتبعة في تحضير المستخلص المائي لاوراق الزعرور.....38

الشكل .II.7 جهاز المسح المجهري الالكتروني (MEB).....41

الشكل.II.8 الجهاز التجريبي لتقنية حيود أألشعة السينية (rayon X).....42

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

الشكل.III.1منحى تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط 46

الشكل.III.2منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة كفاءة المثبط 46

الشكل.III.3 منحنى تباين كفاءة المثبط بدلالة زمن الغمر 49

الشكل.III.4 يوضح قيم سرعة التآكل وكفاءة المثبط، بدلالة درجة الحرارة في وجود غياب المثبط..51

الشكل.III.5 يوضح تباين كفاءة المثبط بدلالة درجة الحرارة.....51

الشكل .III.6 يمثل تباين مستوى التآكل اللوغاريتمي بوظيفة درجة حرارة المقلوبة في وجود وغياب للمثبط.....53

الشكل .III.7 يوضح قيم Log (Tcorr/T) للمعدن بدلالة درجة الحرارة المقلوبة.....54

الشكل .III.8 منحنى امتصاص لمثبط وفقا langmuir.....56

الشكل .III.9 متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزعرور وفقا لنموذج تميكين.....57

الشكل.III.10 متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزعرور وفقا لنموذج Fumkin.....57

الشكل .III.11متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزعرور وفقا لنموذج Alwado-El 58

الشكل.III.12 متساوي امتصاص مستخلص اوراق الزعرور وفقا لنموذج Flory Huggins 58

الشكل.III .13 متساوي امتصاص مستخلص اوراق الزعرور وفقا لنموذج Freundlish.....59

الشكل.III.14صور MEB وEDS لعينات من الفولاذ (أ ; ب) فارغ (ج ;د) وجود المثبط (هـ ;و) غياب المثبط.....63

الشكل .III.15يمثل أطياف تحليل XRD لسطح الفولاذ C45 لعينة عادية وعينتين بعد 72 ساعة من الغمر في 1M HCl في وجود المثبط وغيابه.....66

قائمة الجداول

الفصل الأول: عموميات حول التآكل

الجدول.II.1 النسب المئوية الكتلية للعناصر المكونة للفولاذ 0,45% المستعمل.....34

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

جدول.III.1تغيرات سرعة التآكل والكفاءة التثبيطية للفولاذ C45 في 1M HCl بدلالة تركيز المثبط.....45

الجدول .III.2 سرعة تآكل الفوالذ C 45 في 1MHCl بدلالة زمن الغمر في غياب ووجود المثبط.....50

الجدول .III.3 سرعة التآكل وكفاءة التثبيط (٪) E في غياب ووجود المستخلص المائي لاوراق الزعرور بدلالة درجة الحرارة.....51

الجدول .III.4يوضح الجدول مستوى التآكل اللوغاريتمي (في وجود المثبط وغيابه) ودرجة الحرارة المقلوبة المقابلة لتركيز.....53

الجدول.III.5 يوضح قيم (LogTcorr/T) لمعدن الفولاذ C45 بدلالة درجة الحرارة المقلوبة في غياب و وجود المثبط 54

الجدول III.6 يوضح قيم كل من E_a، ΔH^0_{ads} وΔS^0_{ads} للفولاذ C 45 في 1M HCl في وجود وغياب المثبط 55

الجدول.III.7 تغيرات تغطية السطحθ بداللة تركيز المثبط (C g/l).....56

الجدول III.8 يوضح قيم معامل الإرتباط (الميل) لجميع معادلات متساوي الحرارة.....59

جدول.III.9 قيم طاقة جيبسΔG_{ads} ومعامل الامتزاز لجميع التراكيز Kads حسب نموذج النجومير.....61

جدول الرموز

الرمز	الاسم
T_{cor}	معدل (سرعة) التآكل
T_0	معدل التآكل في غياب المثبط
T_{inh}	معدل التآكل في وجود المثبط
S	مساحة السطح المغمور
t	زمن الغمر
m_1	كتلة العينة قبل الغمر
m_2	كتلة العينة بعد الغمر
Δm	التغير في الكتلة
E%	كفاءة التثبيط
T	درجة الحرارة المطلقة
R	ثابت العام للغازات
h	ثابت بلانك
k_{ads}	معامل الامتزاز عند الاتزان
θ	تغطية السطح
C_{inh}	تركيز المثبط
$C_{souivent}$	تركيز المذيب
N_a	عدد افوغادرو
E_a	طاقة التنشيط
ΔG°_{ads}	الطاقة الحرة (طاقة جبس)
ΔH°_{ads}	انتالبي التنشيط
ΔS°_{ads}	انتروبي التنشيط

مقدمة عامة

مقدمة عامة

كان ولا يزال التآكل الذي يصيب المعادن والسبائك هو أحد المشاكل الكبرى التي تواجه الصناعة والتصنيع منذ أمد بعيد. فهو عملية إتلاف المعدن الذي يؤدي إلى تغير صفاته الفيزيائية .**[1]**

يعتبر التآكل آفة العصر الحديث حيث أنه يمس كل المجالات إلى أن المفهوم السائد عند الجميع عند السؤال عن التآكل هو صدأ الحديد لكن هذه الآفة تؤثر على جميع المعادن والمواد كالسيراميك والبوليمرات و الزجاج والإسمنت **[2]**، فالتآكل يعرف على أنه تلف المعدن بسبب تفاعل كهروكيميائي أو كيميائي مع الوسط المحيط به حيث يكون في حالة تلامس مباشر معه سواء أكان الوسط هو الهواء الجوي أو محيط كيميائي أخر وفي أي درجة حرارة كانت **[3]**، وعرفه العلماء بأنه ظاهرة معقدة تمت دراستها علميا سنة 1830 وتعتمد هذه الدراسة على الخصائص الميكانيكية للمعدن.**[4]**

السبب الرئيسي في التآكل هو عدم ثبات أو استقرار المعادن في حالاتها النقية وبسبب تأثير الطاقة الحرة فإن المعادن تميل للعودة إلى حالتها الأصلية من خلال عمليات التآكل.**[5]**

وبسبب التآكل تنجم خسائر مادية تقدر بملاين الدولارات سنويا، كما يحدث في المنشآت الصناعية كتدهور خطوط البترول والغاز والخزانات كذلك إهتراء في قطاعات النقل والمعدات العسكرية والأجهزة المنزلية....الخ، إضافة إلى تكاليف التصليح والحماية وتراجع مردود الإنتاج ، والأهم من ذلك الخسائر البشرية التي يتسبب فيها يوميا ، كما ظهرت في السنوات الأخيرة مشاكل التآكل حتى في منتجات الطاقة النووية والمفاعلات النووية وهذه كلها أسباب تؤدي إلى تدهور الاقتصاد وهالك الكائنات الحية وإحداث أضرار جسيمة بالبيئة. **[6]**

يعد الفولاذ المادة الأكثر شيوعاً لبناء البنية التحتية، وفي الصناعات حول العالم؛ فهو يستخدم لتصنيع جميع المواد بدءا من الإبرة إلى ناقلا ت البترول، ويعود السبب في رواج استخدام الفولاذ إلى التكلفة

المنخفضة نسبياً إلى تصنيعه، وتشكيله، ومعالجته، وخصائصه الميكانيكية التي يتميز بها، ووفرة مواده الخام **[7]** . وتعتمد خواص الفولاذ الكربوني لما يحتوي من نسبة كاربون في تركيبه, وبرغم ذلك فأنه يعاني من أنواع معينة من التآكل لذلك فأنه يحتاج إلى طرائق مختلفة لحماية **[7]**

تستعمل المحاليل الحمضية القائمة على حمض الهيدروكلوريك في العديد من الأنشطة الصناعية مثل التخليل، التنظيف الكيميائي وكذلك ازلة الترسبات ويتبعه عادة إنحلال كبير للمعدن بسب عدوانية المحاليل الحمضية **[8]**. لحماية المعادن من التآكل استعملت طرق عديدة نذكر منها استخدام الحاجز الوائقي، الحماية الكاثودية والحماية بالتغطية والحماية بإختيار المعدن ، واستخدام محاليل مقاومة الصدأ ، أو مثبطات التآكل وهي أكثر الطرق استعمالا .**[9]**

المثبطات مركبات كيميائية تضاف بكميات قليلة إلى الوسط السائل الآكال الملامس للمنشأة المعدنية فتؤدي إلى توقف التآكل أو إلى إبطاء سرعته **[10]**. في بداية كان استخدام المثبطات الغير عضوية المبنية على الكرومات ومشتقاتها التي تمتلك قوة تثبيطية عالية ومع ذلك فإن تأثيرها السلبي على حياة الإنسان والبيئة استلزم التوقف عن استخدامها **[11]**. وفي الآونة الأخيرة اتجه اهتمام الباحثون إلى مسار جديد في حماية المعادن وهو استخدام المنتجات النباتية باعتبارها مواد غير سامة وسهلة الاستخلاص وكانت لها نتائج جيدة على تثبيط تآكل الفولاذ **[12]**، وقد أثبتت الدراسات أن هذه المواد الفعالة يمكن استعمالها كمثبطات لتآكل المعادن في معظم الأنظمة بدلا عن المثبطات الصناعية السامة وعالية الكلفة التي استعملت لهذا الغرض، وهو ما يعرف بالمثبطات الخضراء، فهي قابلة للتحلل، غير سامة ولا تضر بالبيئة **[13]** .

لا تزال هذه الأبحاث مستمرة من أجل البحث عن مثبطات اقتصادية وآمنة بيئيا،

الزعرور (Crataegus oxyacantha) المعروف أيضًا باسم maybush ، أو القرن الأبيض، هو جزء من جنس الشجيرات والأشجار الشوكية موطنها المناطق المعتدلة في نصف الكرة الشمالي في أوروبا وآسيا وأمريكا الشمالية. ينتمي إلى عائلة الوردية ويتكون من أوراق خضراء زاهية وأزهار بيضاء. تعد مركبات vitexin, hyperoside, rutin, or vitexin−2″−O−α−l−rhamnoside, catechin/epicatechin، و تعتبر procyanidins من أهم مكونات مستخلص الزعرور **[14]** يهدف هذا العمل إلى استكشاف تأثير مستخلصات أوراق الزعرور (Crataegus oxyacantha) على تآكل الفولاذ في حمض الهيدروكلوريك باستخدام التقنيات الكتلة الضائعة.

وتم تقسيم هذا البحث إلى 3 فصول وهي:

الفصل الأول : يتضمن الدراسة النظرية لتآكل وطرق الحماية منه باستخدام المثبطات.

الفصل الثاني : يشمل وصف طريقة تحضير المحلول وذكر الأجهزة المستعملة في دراسة الفعالية التثبيطية

الفصل الثالث : تمت فيه مناقشة وتفسير النتائج المتحصل عليها من تقنية الكتلة الضائعة وتحليل الفحص المجهري للماسح المجهري لالكتروني (MEB) .

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

مراجع المقدمة العامة

المراجع باللغة العربية

[1] م.خليل، التآكل وتكنولوجيا المياه في أبار البترول والغاز، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع– القاهرة 2006.

[2] ا. دميعي ف. كيوص، دراسة القدرة التثبيطية والفعل التآزري لملح فسفوري لتآكل الفولاذ (XC70)في وسط حامضي، مذكرة ماستر،جامعة قاصدي مرباح – ورقلة،2018.

[4] د. قحطان،ع. محمد أحمد الشريف، التآكل أسبابه انواعه طرق الحماية منه، جامعة بغداد،1988.

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

[6] ك.نعامي، دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية على تثبيط تآكل الفوالذ الكربوني في وسط حمضي، مذكرة ماستر،جامعة قاصدي مرباح –ورقلة،2020.

[8] ن.مغني، ن. وانيس ، تثبيط تآكل الفولاذ 45 Cفي وسط حمض الهيدروليك 0.5 MHCl بواسطة مستخلص مائي من قشور البرتقال، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر– بسكرة،2021.

[10] ع. بكوشة ، دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والازوتية،مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة،2008.

[12] التجاني.يحي نموسة، دراسة الأثر التثبيطي لنباتات Tamarix crispa Pulicaria Zygophyllum album لفولاذ كربوني X52 في وسط حامضي،أطروحة دكتوارة،جامعة قاصدي مرباح – ورقلة،2018.

[13] س. ملوح ،أ. بجرة ، المساهمة في دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني بواسطة زيت النعناع في وسط حمضي، ماستر ،جامعة قاصدي مرباح– ورقلة،2022.

المراجع باللغة الاتينية

[3] A.Ben Menin، Étude de l’effet inhibitrice des extrais de plantes sur la corrosion de l’acier CX52 ،Doctorsse،Universite Kasdi Merbah- Ouargla،2017.

[7] E.Hamida، & j. M، Maha،Study Of Some Organic Dyes Cresol Red, Methyl Violet Luxol Fast Blue As Corrosion Inhibitors Of Carbon Steel In Sulfuric Acid Solution. College of Education for pure Science ، University of Kerbala،2020.

[9] D. Benmessaoud left، M. Zertoubi،A. Irhzo، M. Azzi. Revue: Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique، Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium، J. Mater. Environ. Sci. 4 ،6، 2013، 855-866 .

[11] N.mhiri et al، corrosion inhibition of carbon steel in acdic medium by orange peel extract and it is main antioxdant compounds،corrosion science،102، 2016،55-62.

الفصل الأول:

عموميات حول التآكل

I.1.مقدمة

التآكل هو ظاهرة طبيعية خطيرة تؤثر على معظم المعادن،وتزداد حدتها مع مرور الزمن فقد أصبح التآكل من أبرز المشاكل التي يواجهها العالم في الوقت الحاضر ، ولهذا من الضروري علينا معرفته ومعرفة العوامل المتسببة فيه وطرق الوقاية منه وإيجاد حلول فعالة للحد منه لتجنب الخطر والخسائر الناجمة عنه**[1]**

I.2.مفاهيم عن التآكل

يعرف التآكل بأنه عملية إتلاف للمعدن نتيجة تفاعله كيميائي أوإلكتروكيميائي مع الجو أو الوسط المحيط به **[2]**، ويمكن القول أيضا أن التآكل هو تفاعل غير عكوس للسطح الفاصل بين المعدن والوسط المحيط بهمؤديا بذلك إلى تلفه وانحلاله **[3]**، أما كيميائيا فيعتبر تآكل المعدن هذا التفاعل عبارة عن تفاعل أكسدة إرجاعية بحيث تجرى عملّية الأكسدة على مستوى المعدن أما عملّية الإرجاع فتحدث لأحد مكونات الوسط الملامس لهذا المعدن**[4]**.

المعدن + عامل مؤكسد ⟵ المعدن المؤكسد + عامل المرجع

يوصف التآكل بأنه إتلاف للمادة ويكون عادة في المعادن وذلك بالتفاعل الكيميائي مع الوسط المحيط ، وللتآكل أشكال و مستويات مختلفة تتراوح بين التغيير البسيط على سطح المعدن إلى الفقدان الكلي للخواص الميكانيكية للمعدن**[5]**.

التآكل هو عملية طبيعية عفوية تؤدي إلى تحويل المعادن النقية وسبائكها إلى مركبات أكثر استقرارا مثل الكبريتيدات والأكاسيد والهيدروكسيدات ،وذلك بفعل التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية مع البيئة المحيطة **[6]**.

وعرف التآكل بأنه انهيار المنشآت الفلزية بفعل تفاعلها مع الجو المحيط وهو كثير ما يؤدي إلى توقف خطوط الإنتاج في العمليات فالتآكل فشل يصيب سطح المعدن نتيجة عوامل كيميائية أو ميكانيكية أحيانا الموجودة في الوسط الذي يعمل فيه المعدن ، كما يعرف وفقا للنظام الدولي ISO8044 على أنه تأثير متبادل فيزيائي كيميائي بين المعدن والوسط المحيط به مما ينتج عنه تغير في الخواص المعدن **[7]**.

الشكل .I.1. صور التآكل .

I.3.آلية التآكل

سبب حدوث التآكل هو عدم استقرار المعدن و ينشأ التآكل نتيجة حدوث تفاعلات الأكسدة و الإرجاع ، حيث يعرف هذا النوع من التآكل بالكهروكيميائي، وبسبب تأثير الطاقة الحرة (Free Energy) فان المعادن تميل للعودة إلى حالتها الأصلية الخام التي كانت عليها قبل إستخلاصها . وينشأ التآكل نتيجة التفاعل الذي يحدث بين المعدن و الأجواء المحيطة به سواءا كانت سائلة أو غازية ، فتحدث اكسدة للمعدن **[8]** .

الذي يحدث في الآنود

التفاعل الكيميائي العام لفقد هذا المعدن في المواقع الأنودية كما هو موضح في العلاقة التالية [8]:

$$M \longrightarrow M^{+} + e^{-}$$

M: معدن

M^{+} : أيون معدني موجب الشحنة

e^{-}: الإلكترون في المعدن

يسمى هذا النوع من التفاعل الكيميائي أكسدة المعادن ، على الرغم من أنه لا يتضمن الأكسجين بشكل مباشر ولكنه يؤدي إلى زيادة الشحنة الموجبة على الذرة التي تخضع للأكسدة أو فقدان الإلكترونات ويذوب هذا الأيون الناتج في الماء **[9]**.

ويمكن فقدان أكثر من إلكترون واحد في التفاعل مثل الحديد وهو التفاعل الآنودي الأكثر شيوعا **[9]**:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

Fe : الحديد المعدني

Fe^{2+} : أيون حديدي يحمل الشحنة موجبة

في الكاتود

الإلكترونات الناتجة من التأكسد على الأنود تختزل على الكاثود **[9]**.

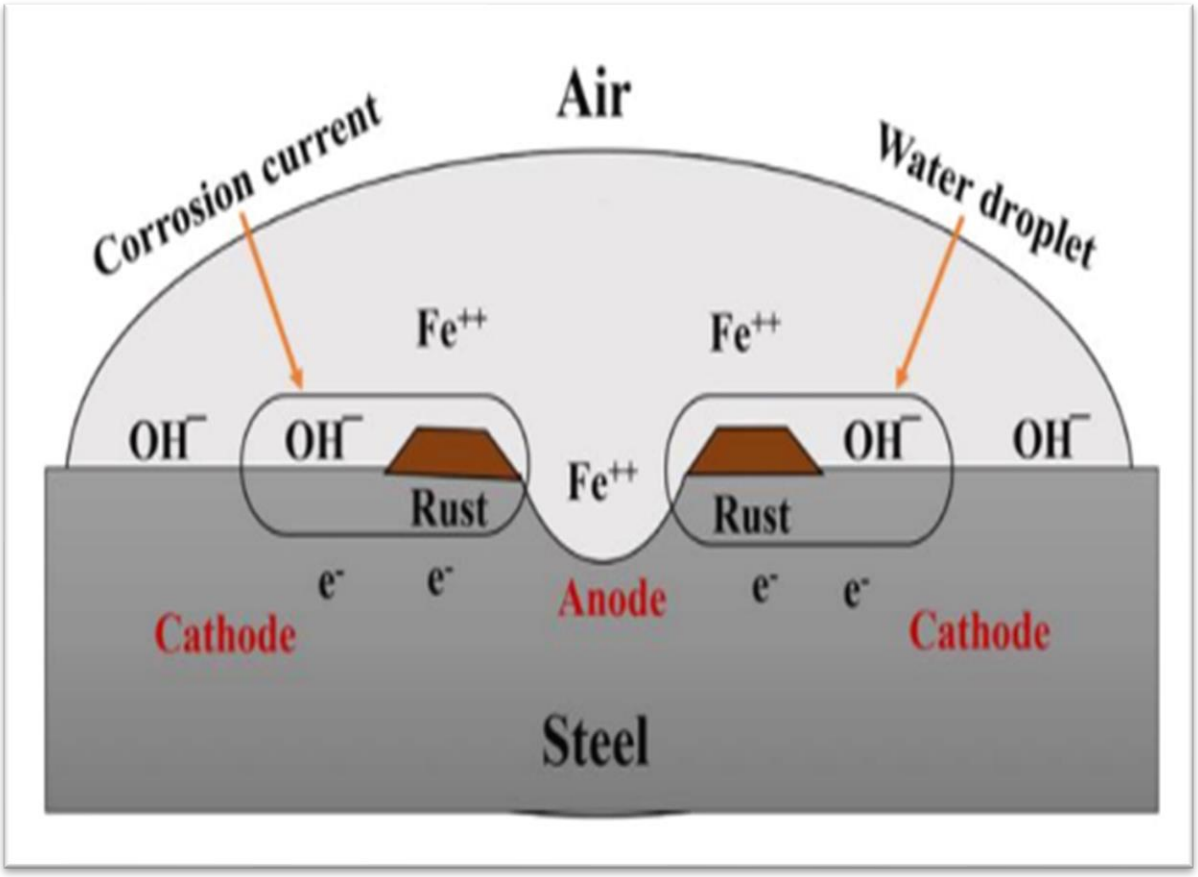
أحد التفاعلات الكاثودية الأكثر شيوعا هو إختزال الأكسجين

$$4OH^{-} \longrightarrow O_2 + 4e^{-} + 2H_2O$$

وهذا ينتج عنه تحرر أيونات الهيدروكسيد OH^{-} من تأين جزيئات الماء لتتحد مع أيونات الحديد لتكوين مركب هيدروكسيد الحديد FeOH

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow Fe(OH)$$

ويمكن توضيح هذه العملية بالرسم البياني الذي يمثل كمايلي :



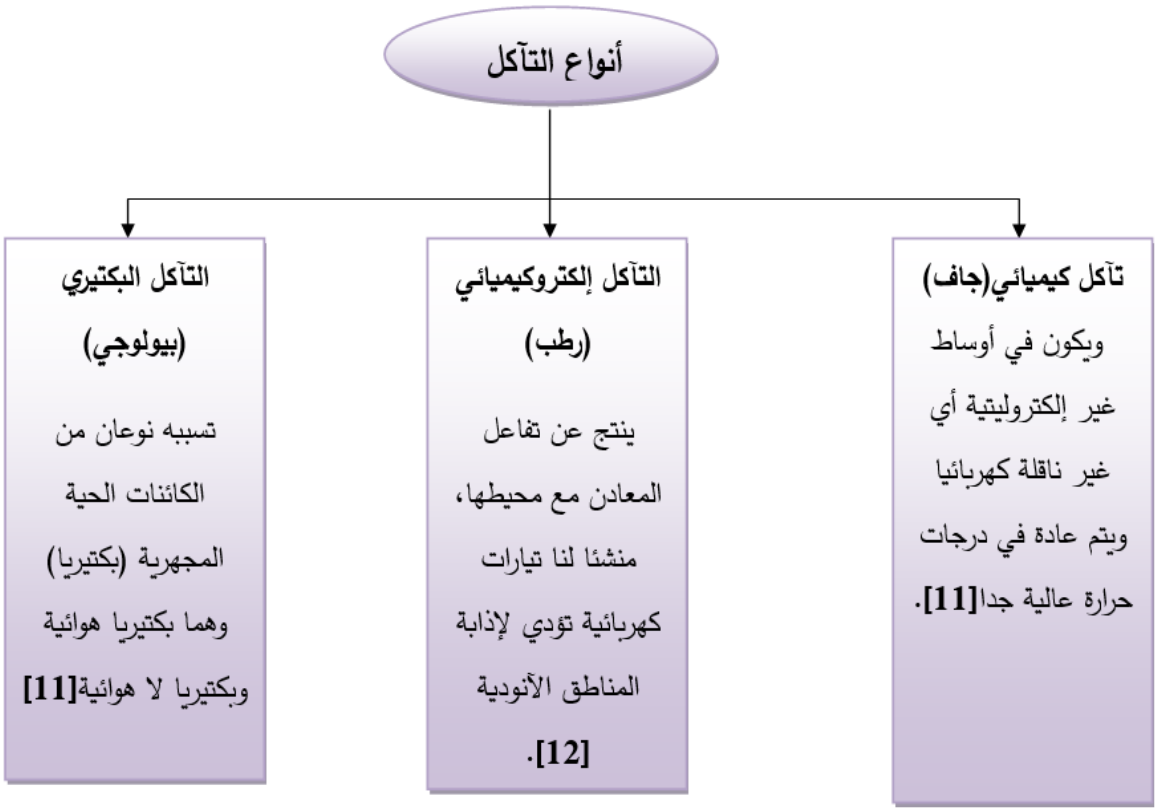
الشكل.2.I. آلية تآكل الفولاذ [10] .

4.I. تآكل المعدن في الوسط الحمضي

تعد الوسائط الحمضية بيئات عدوانية للمعادن و السبائك ، حيث يذوب المعدن في مناطق الانود عن طريق تفاعل أكسدة ذرات المعدن لتفقد ايونات معدنية في المحلول ،و يتم تفاعل الإرجاع عند الكاتود وفيه تتحرر ايونات الهيدروجين في الحمض مع تطور الهيدروجين، تستعمل المحاليل الحمضية القائمة على حمض الهيدروكلوريك لتنضيف الكيميائي والتخليل بشكل عام في درجات الحرارة المنخفضة **[11]** .

1.4.I.أنواع التآكل

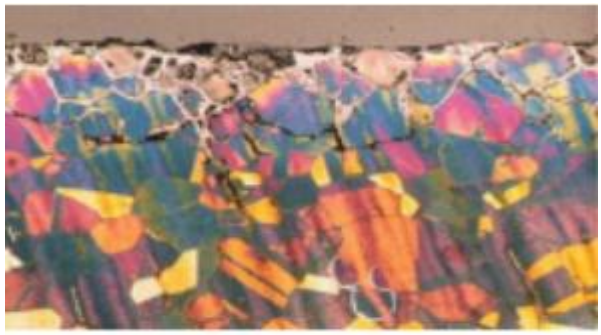
هناك ثلاث أنواع رئيسية للتآكل يظهرها المخطط التالي :



5.I. أشكال التآكل

التآكل المنتظم :(Uniformcorrosion) هو ضياع للمادة بطريقة منتظمة إلى حد ما على جميع سطح المعدن و بنفس المعدل مما يجعل سماكة التآكل منتظمة. و يحدث هذا النوع من التآكل خاصة على المعادن	**الشكل1.3.التآكل المنتظم [16] .**

المعرة لبيئات حمضية، وهو أكثر الأنواع انتشارا وأقلها خطرا..**[13]**	
التآكل الموضعي (localisé corrosion): هو تآكل محلي ينتج عن إختلاف التركيب والخصائص الفيزيائية على سطح المعدن بشكل أسرع من التآكلات الأخرى **[14]** .	 **الشكل I.4.التآكل الموضعي [16] .**
التآكل الغلفاني (la corrosiongalvanique): هو أكثر الأشكال شيوعا وينتج عن تفاعلات كهروكيميائية بين معدنين مختلفين في وسط مائي **[15]**	 **الشكل I.5. التآكل الغلفاني [22] .**

التآكل بين الشقوق(la corrosion caverneuse) هو الناتج عن إختلاف في وصول الأكسجين إلى المناطق المختلفة من المعدن مما يؤدي إلى تكوين خلية كهروكيميائية وتآكل متفاوت **[20].**	 **الشكل I.6. التآكل الشقي [20] .**
التآكل بالنقر la corrosion par (piqures) :هو التآكل شديد التركيز ينتج عن تفاعلات الأيونات السالبة مع المعادن المتأصلة **[20]**	 **الشكل I.7. التآكل بالنقر [21] .**
التآكل بين الحبيبات la corrosion intergranulaire):ينشأ عندما تكون حدود الحبيبات أكثر نشاطا عن باقي مساحة الحبيبات ،بسبب تركيز الشوائب بها، مما يؤدي إلى تكوين خلايا غلفانية و تآكل حبيبي شديد **[13].**	 **الشكلI.8. التآكل بين الحبيبات [23] .**
التآكل بالتعرية érosion corrosion la):هو الزيادة في معدل التآكل النسبي بين	

الوسط التآكلي و سطح المعدن ومن الوسائط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية الغازات والمحاليل أو المواد العضوية**[11]**.	**الشكل I.9.التآكل بالتعرية [11].**

I.6.العوامل المؤثرة على التآكل

تعتمد ظاهرة التآكل على عدد كبير من العوامل التي تلعب دورا في تحديد تطورها.

I.6.1.تأثير درجة الحرارة

عموما فإن زيادة درجة الحرارة تسرع ظواهر التآكل لأنها تقلل من نطاق إستقرار المعادن وتسرع حركية التفاعلات **[24]**.

I.6.2.تأثير الحموضة

يعتبر PH عاملا يؤثر سلبا على التفاعلات الكهروكيميائية للتآكل ، ويزدد التآكل مع إنخفاض PH في الوسط **[24]**.

I.6.3.تأثير الملوحة

زيادة تركيز الأملاح الذائبة في الوسط يؤدي إلى زيادة الناقلية الكهربائية وبالتالي زيادة سرعة التآكل**[25]**.

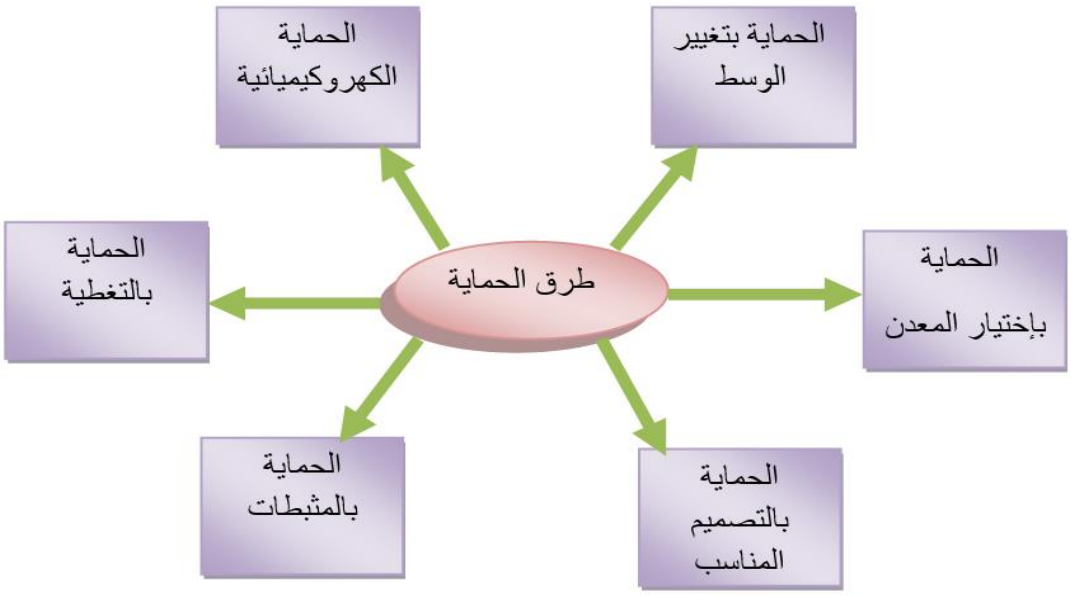
I.6.4.تأثير النظام الهيدروديناميكي

تحكم الظروف الهيدروديناميكية في معدلات التفاعل من خلال السيطرة على نقل المواد عبر إنشاء طبقة حدودية للانتشار، تُعرف هذه الطبقة بإسم طبقة نيرنست. ويؤدي نقل المواد المتفاعلة إلى السطح البيني ونقل منتجات التفاعل إلى المحلول إلى تعديل الحركية الكهروكيميائية للتآكل من خلال تغيير تركيزات

الأنواع المشاركة، والتي بدورها تؤثر على الجهود الكهربائية للتوازن **[22]**.و المخطط التالي يوضح بعض عوامل التآكل **[4]** .

I.7.طرق الحماية من التأكل

لا يمكننا منع التآكل منعا تاما لأنه ظاهرة تلقائية ولكن يمكننا جعل تأثيرها ضعيفا وهناك العديد من الطرق التي تساهم في حماية المعادن من التآكل ونذكر منها ميلي :



I.1.7.الحماية الكهروكيميائية

فيها طريقتان رئيسيتان للوقاية من التآكل وهما الحماية الكاتودية والحماية الآنودية وهذه الأساليب تستخدم على نطاق واسع لحماية المعادن من التآكل في التربة والأوساط المائية ، وذالك عن طريق تغيير جهد القطب في الأتجاه الموجب أو السالب **[27]** .

I.1.7.أ. الحماية الكاتودية

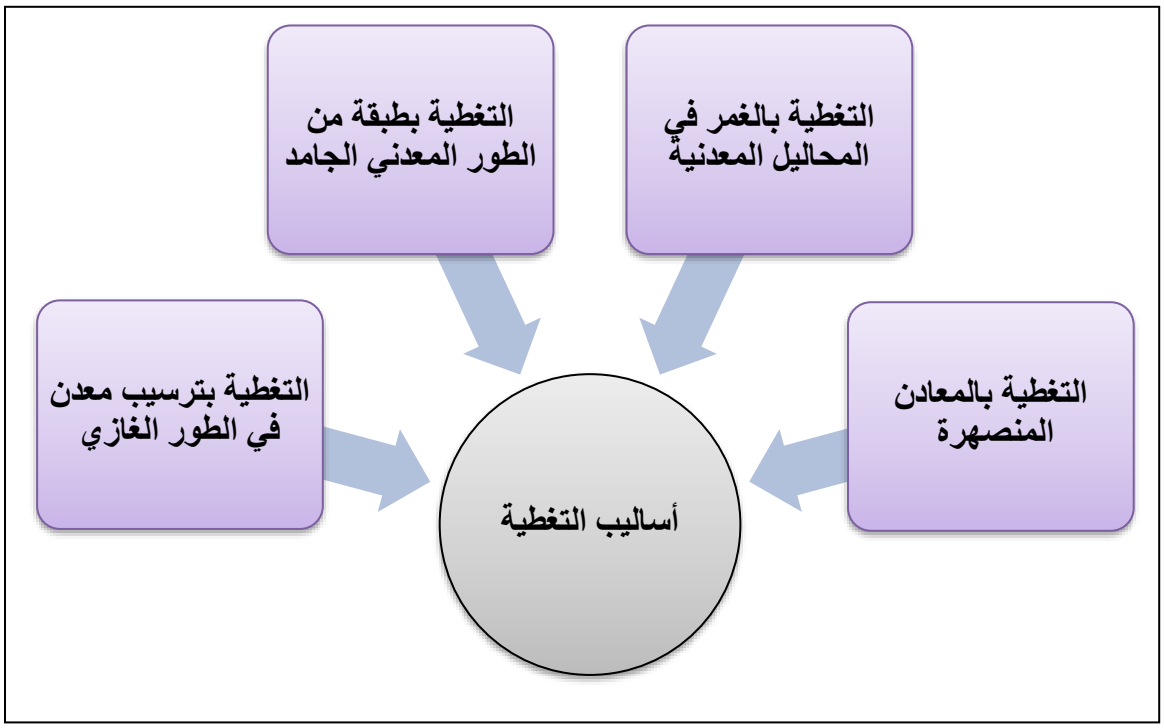
يستخدم هذا النوع من الحماية للحد أو المنع من التآكل داخل الوسط الألكتروليتي فتعمل هاته الطريقة على تحويل الأقطاب المهبطية إلى أقطاب مصعدية، فيعاد المعدن إلى منطقة المناعة ضد التآكل ويكون التآكل مستحيل **[12]**.

I.1.7.ب.الحماية الآنودية

هي مركبات تؤدي إلى تغطية المناطق المصعدية في المعدن(المناطق المتآكلة). وتتحد هذه المركبات مع شوارد الحديد الثنائي، لتشكل رواسب تؤدي إلى سد المنطقة المتآكلة تؤدي المثبطات المصعدية إلى انخفاض شدة التيار الجزئي المصعدي وتزيح كمون التآكل **[26]** .

I.2.7.الحماية بالتغطية

وهذه الطريقة الأكثر شيوعا للتصدي لعمليات تآكل المعادن، يتم فيها إعداد الأسطح ومن ثم تغطيتها بطبقة واقية ضد التآكل من معدن مقاوم أو مادة غير معدنية، ومن الأساليب المتبعة للتغطية نجد **[28,27]** :



I.3.7.التحكم في التآكل بالتصميم

بما أن التصميم هو الخطوة الأولى لتحقيق المشروع وهو ذو أهمية كبر لتفادي حدوث معظم أنواع التآكل، بأخذ بعين الاعتبار حالات تدفق الوسط وعدم تواجد منخفضات وشقوق وأركان مغلقة وهو يشمل عدة نواحي نذكر منها **[5]**

- ❖ من ناحية البيئة .
- ❖ من ناحية الشكل والمظهر .
- ❖ من ناحية الإجهادات .

I.4.7.تغيير الوسط الآكال

من أجل المحافظة على عملية التآكل يتم تغيير خصائص الوسط ومن بينها نجد

- ❖ التحكم في درجة الحرارة.
- ❖ سرعة الجريان.
- ❖ إزالة الأوكسجين أو العوامل المؤكسدة .

I.5.7. إختبار المعدن

هناك تنوع متزايد في المعادن والسبائك المتاحة لكل منها خصائص محددة. لاختيار المواد المناسبة من المهم فهم المتطلبات الوظيفية بما في ذلك اعتبارات التآكل.

تم تطوير مناهج قائمة على المعرفة والذكاء الاصطناعي لمساعدة في عملية الاختيار، إلى جانب نماذج تصميم تراعي عوامل مثل مقاومة التآكل **[30]**.

I.6.7.الحماية عن طريق مثبطات التآكل

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

I.1.6.7.تعريف المثبطات

يوجد العديد من التعريفات للمثبط نذكر منها :

❖ المثبط هو مادة كيميائية يتم إضافتها بكميات قليلة إلى وسط معين، حيث تعمل بفعالية عالية على تقليل أو منع تفاعل المعدن مع ذلك الوسط **[31]**.

❖ هي المركبات الكيميائية التي يتم إمتصاصها على الأسطح المعدنية ، لتقليل أو التحكم أو منع التآكل **[32]**.

❖ والتعريف المعتمد عليه من قبل الرابطة الوطنية لمهندسي التآكل » NACE » ، هو مادة كيميائية فعالة عند إضافتها بتراكيز صغيرة تقلل أو تمنع من تفاعل المعدن مع البيئة**[33]**.

❖ هو عبارة عن مواد كيميائية تضاف إلى الوسط الأكال بغرض خفض أو إزالة التأثير التآكلي لهذا الوسط ، وهذا دون إحداث تغيير في خصائص المعدن أو الوسط **[7]**.

❖ تعرف المثبطات بأنها مواد كيميائية تضاف إلى الوسط الهجومي الآكال بغرض خفض أو إزالة التأثير التآكلي لهذا الوسط ، وهذا دون إحداث أي تغيير في خصائص المعدن أو الوسط و تتم هذه الإضافة بتراكيز صغيرة من رتبة الـ ppm ، ويعبر عن فاعليته بمردود التثبيط والذي يعطى بالعلاقة **[34]** :

$$R = \left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right).100 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (1.I)$$

V_0 : سرعة التآكل في غياب المثبط .

V : السرعة في وجود المثبط .

I.7.6.2.تصنيف المثبطات

إن عدد المثبطات كبير جدا وبالتالي يوجد عدة طرق لتصنيفها وذلك حسب**[35]** :

- ❖ طبيعتها.
- ❖ إستعمالها.
- ❖ آلية التفاعل.

I.7.6.2.1.حسب طبيعة المثبطات

أ.المثبطات العضوية:

يطلق عليها أسم المثبطات الخضراء الصديقة للبيئة التي يتم إنتاجها من مصادرمتجددة ومنخفضة التكلفة وغير سامة وقد أعطت نتائج جيدة في كفاءة التثبيط **[36]** وتتمثل هذه المثبطات في المستخلصات المائية والزيوت أدوية ،السوائل الأيونية التي يتم الحصول عليها من النباتات الطبيعية **[37]**، تعتبر المثبطات العضوية مجموعة مهمة جدا من مثبطات التآكل حيث تستخدم بشكل عام في الأوساط الحمضية لأسباب تتعلق بالسمية البيئية بشكل أساسي ويرتبط عمل المثبط لهذه المركبات العضوية بتكوين حاجز يمنع وصول المحلول إلى المعدن **[38]** فهي مركبات تمتاز بوجود مراكز فعالة (مجموعة وظيفية) حيث تشكل شريط على مستوى سطح المعدن نتيجة لإمتزازها ، فمعظم الدراسات كانت على مركبات آزوتية

[26]، تعتمد فعالية هذا النوع من المثبطات على قوة امتزازها على سطح المعدن، ونميز نوعين من المثبطات العضوية آيونية وكاتونية ويختلف تأثيرها حسب نوع التآكل والمواقع الفعالة التي تضمها **[39]** وأحيانا يمكن مشاهدة كلا التأثيرين (الكاتودي والانودي) ولكن عموما المثبطات العضوية تؤثر على سطح المعدن المعرض للتآكل عندما توجد بنسبة كافية **[31]**، ترتبط القوة المثبطة لهذه المركبات العضوية بالبنية و التركيز والخصائص الكيميائية للطبقة المتكونة عن طريق الإمتزاز ، تصنع المثبطات العضوية بشكل عام من المنتجات الثانوية لصناعة البترول **[33]**.

ب- المثبطات غير العضوية (المعدنية) :

وهي مركبات معدنية تكون إما مركبات مؤكسدة مثل Cro_4 إذا استعمل بشكل واسع خاصة في الأوساط القاعدية و لعل أكثر هذه المركبات إستعمالا في المجال الحامضي هو أيون اليود (I^-)أما الأوساط المعتدلة فلقد تم دراسة كل من أيون اللثيوم (Li) ومنغنزيوم(Mg^{+2}) وذلك على الألمونيوم أو غير المؤكسد و هي أحماض وأسس ضعيفة مثل فوسفات الصوديوم($Na_2 Po_3$)ومتعدد الفوسفات**[26]**. يعتبر مثبط الكرومات من المثبطات حيث يؤثر سلبا على البيئة غالبا ما تستخدم في وسط محايد العضوية المستخدمة على نطاق واسع ويشكل طبقة رقيقة من أكسيد أحادي أو متعدد الذرات الكرومات سطح المعدن لحماية المعدن وعزله عن وسط التأكل **[40]** ،استخدام المثبطات غير العضوية له مزايا وعيوب وتتمثل المزايا في أنها تعمل بشكل ممتاز في درجات حرارة عالية على مدى فترة طويلة أما بالنسبة لعيوبها تفقد المثبطات غير العضوية فعليتها في المحاليل الحمضية الأقوى من حمض الهيدروكلوريك بنسبة 17% ، ويمكن أن يطلق غاز الأرينك السام كمنتج للتآكل بالإضافة إلى تكلفتها المرتفعة **[41]**.

I.7.6.2.3.حسب مجالات إستعمالها

- **مثبطات الوسط الحامضي** : تستعمل في هذه الأوساط لتمنع الهجوم الكيمياوي على الفولاذ عند عملية المسح أو التنظيف من الصدأ بالنسبة للأوساط الصناعية البترولية حيث تضاف للسائل **[7]**.

❖ **مثبطات الوسط المعتدل:** وهي مثبطات تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه**[45]**.

I.4.2.6.7.حسب آلية التفاعل

أ-التثبيط بالخمولية

حيث يلعب المثبط دور المؤكسد للمعدن فتتكون طبقة رقيقة من الأكسيد على سطحه (طبقة خمولية) تؤدي كما عرفنا في الوقاية المصعدية إلى إزاحة كمون التآكل الى منطقة الخمولية , وقد أمكن التعرف على مدى تراص الطبقة الخمولية الواقية وذالك بقياس التيار**[27]** .

ب-التثبيط بالإمتزاز

الإمتزاز هو ظاهرة تحدث على السطح العام لأن كل سطح مكون من ذرات ليس لها روابط كيميائية كافية هذا السطح له قابلية تعويض هذا النقص بإستمالة الذرات والجزيئات الموجودة بجانبها ونستطيع تمييز نوعان من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي **[46]**.نتحدث عن الإمتزاز عندما يكون هناك إرتباط بسيط لجزيئات المثبط بسطح المعدن دون حدوث أي تفاعل الإمتزاز ظاهرة سطحية عالمية لأن أي سطح يتكون من ذرات لا تشبع كل روابطها الكيميائية لذلك يميل هذا السطح إلى ملأ هذه الفجوة عن طريق إلتقاط الذرات و الجزيئات الموجودة في الجوار **[27]**.

ج-**التثبيط بالترسيب**

هي مركبات تشكل رواسب تتوضع على سطح المعدن ، وتكون إما رواسب لأملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الذوبان فيالوسط الأكال فيتكون شريط واقي للسطح**[47]** .

I.5.2.6.7.خصائص المثبطات

❖ خفض معدل تآكل المعدن دون التأثير على خصائصه الفيزيائية والكيميائية ، ولاسيما المقاومة أن تكون مستقرة في وجود المكونات الاخرى للوسيط لاسيما المؤكسدات الميكانيكية.

❖ أن تكون مستقرة في درجات الحرارة المستخدمة.

- ❖ تكون فعالة عند التركيز المنخفض.
- ❖ أن تكون متوافقة مع معايير عدم السمية.
- ❖ منخفضة التكلفة ومتواجدة بشكل واسع

I.7.6.3.المستخلصات النباتية كمثبطات

إن المستخلصات النباتية تعتبر مثبطات جيدة لتآكل المعادن ، فقد تم استخدامها مؤ خرا بشكل رئيسي وذلك إلنخفاض تكلفتها و إمكانية الحصول عليها بسهولة، و إحتوائها على مركبات جيدة لها تأثير مضاد للتآكل وهي تعتبر مواد آمنه بيئيا **[48]**.

I.7.6.4.آليات الإمتزاز لمثبطات التآكل

يعتمد مبدأ عمل مثبطات التآكل على الإمتزاز المباشر أو غير المباشر لجزيئات المثبطات على سطح المعدن ،وبالتالي تقليل تلامس سطح المعدن مع الوسط العدواني أغلبية المواد المعدنية غير مستقرة بشكل طبيعي بحيث تميل إلى التفاعل كيميائيا ، كهروكيميائيا مع عوامل عدوانية للبيئة مثل(H^+, Cl^-)، ينتج عن تطبيق مثبطات التآكل في الوسائط المسببة للتآكل إمتزازها على المواقع النشطة(مناطق الطاقة العالية) من سطح المعدن ، يليها تشكيل طبقة واقية تعمل هذه الطبقة على عزل السطح المعدني عن البيئة العدوانية وبالتالي منعه من التآكل**[36]** .

$$\Delta G^0_{ads} = - RT\ln(K_{ads}C_{solent}) \quad \text{.....(2.I)} \quad \textbf{[49]}$$

حيث :

Csolvent : التركيز المولي للمذيب (في حالة الماء القيمة دائما/l55.5mol)

K_{ads}:هي قيمة التواز ثابت لعملية الامتزاز.

R:ثابت العام للغازات :$8.314J.K^{-1}.Mol^{-1}$.

T:هي قيمة درجة الحرارة المطلقة بـ K .

I.8.أنواع الإمتزاز

I.8.1.الأمتزاز الفيزيائي

التفاعل الكهروستاتيكي للمثبطات المشحونة مع سطح الركيزة ، ينتج عن سطح المعدن المشحون إمتصاص المثبطات على سطح المعدن يعتبر إمتزاز فيزيائيا مباشرا **[36]**.

I.8.2.الإمتزاز الكيميائي

يتكون الإمتزاز الكيميائي من تجمع الإلكترونات بين الجزء القطبي للجزيئ و السطح المعدني ، مما يولد تكوين روابط كيميائية أكثر إستقرارا لأنها تستند إلى طاقات رابطة أعلى ، تأتي غالبية الإلكترونات من جزيئات مزدوجة وغير مزدوجة من الجزيئات المثبطة مثل : O, P , S , N (كل هذه الذرات تختلف عن غيرها من خلال كهروسلبيتها العالية) ، يصاحب الإمتزاز الكيميائي تعديل عميق لتوزيع الشحنات الإلكترونية للجزيئات الممتزة وغالبا مايكون للإمتزاز الكيميائي آلية لا رجعة فيها **[50]**.

I.8.3.متساوي حرارة الإمتزاز

توضح معادلات متساوي حرارة الإمتزاز تفاعل جزئيات المثبطات المختلفة مع سطح المعدن بما أن تثبيط التآكل يحدث بإستخدام مثبط عضوي حيث يعمل على تطوير أغشية واقية ناتجة عن الجزئيات الممتصة على الأسطح المعدنية ، تم إستخدام معادلات متساوي الحرارة لتأكد من أن آلية التثبيط التي تحدث هي آلية إمتزاز حقيقية ، من السهل تطبيق متساوي الحرارة وتسمح هذه المعادلات من استخلص معلومات كاملة لتوصيف نظام منع التآكل عادة, يتم التعبير متساوي درجة حرارة الإمتزاز بمعادلة **[50]**:

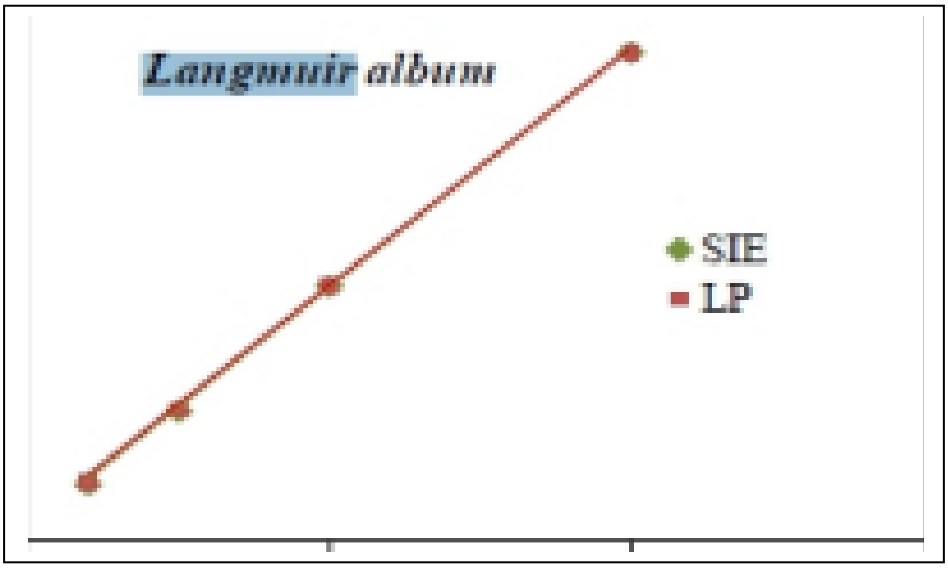
$$f(\theta, x) * \exp(-\alpha\,\theta) = KC \quad \text{.....(3.I)} \quad \textbf{[50]}$$

وقد اقترح الباحثون عادة نماذج نظرية لربط بين كمية المثبط وتركيزها في الوسط المحيط :

لنجومير: افترض أن هناك عددا ثابتا من المواقع على السطح. يمكن للمواقع امتصاص جسيم واحد فقط.

يتم إهمال التفاعلات بين الجسيمات الممتصة، تكون طاقة الإمتزاز ثابتة .

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \ldots\ldots\ldots\ldots (8.I)$$

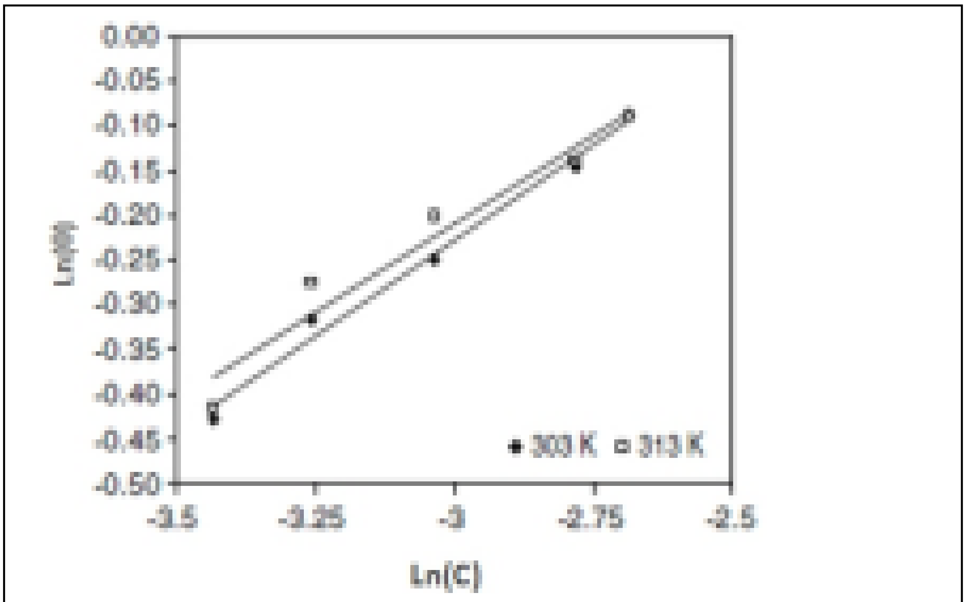


الشكل .10.I. منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج لنجومير[51] .

فرنديش: يستخدم هذا النموذج في حالة التكوين المحتمل لأكثر من طبقة على السطح والمواقع غير متجانسة

مع طاقات الربط.

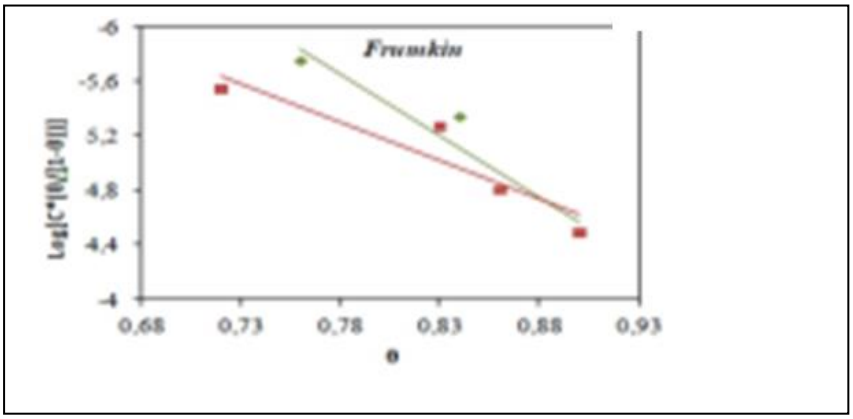
$$\log(\theta) = n\log(C_{inh}) + \log(K_{ads}) \ldots\ldots\ldots (4.I)[52]$$



الشكل.11.I. منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج فرنديش[51]

فركمين: يتم تمثيل هذا النموذج بعد إعادة ترتيبه وفق العلاقة المعطاة حيث a هي ثابت التفاعل بين الجسيمات الممتصة

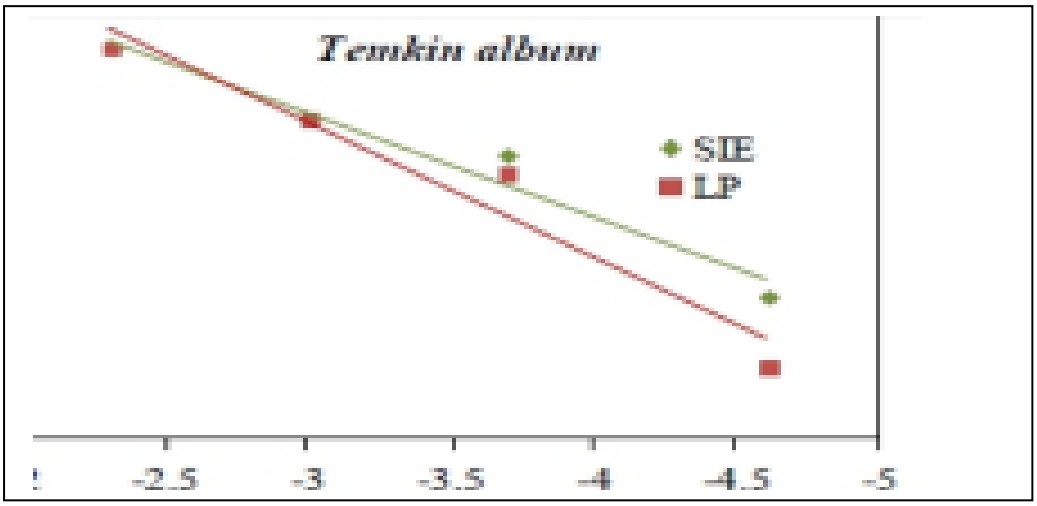
$$\ln\left[\frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}}\right] = \ln(K_{ads} + 2a\theta) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (5.I)[52]$$



الشكل I.12.منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج فركمين[51].

تمكين: افترض خفض الحرارة الإمتزاز خطي وليس لوغاريتمي ويتميزالإمتزاز بتوزيع موحد لطاقات الربط حتى طاقة ربط قصوى معينة .

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (6.I)[52]$$



الشكلI.13. منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج تمكين[51]

I.9.المعادلات الأساسية لدنياميكة الحرارية

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (7.I)[53]$$

I.9.1.معادلة فان ليس هوف

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta Hads}{RT} + \frac{\Delta Sads}{R} + \ln \frac{1}{55.5} \quad \text{.....(8.1) [53]}$$

تمكننا هذه المعادلة من حساب ΔH_{ads} و ΔS_{ads} و K_{ads} بالنسبة الى $\frac{1}{T}$ ينتج منحنى على شكل خط مستقيم

نتسنتج منها قيمة و $\frac{\Delta Hads}{R}$; $\frac{\Delta Sads}{R}$ + $\ln \frac{1}{55.5}$

I.9.2.طاقة التنشيط E

يمكن حساب طاقة التنشيط باستخدام معادلة أرهينيوس : (Arrhenius)

$$T_{corr} = A \exp(\frac{-Ea}{RT}) \quad \text{.....(9.I)[49]}$$

حيث

T_{corr}:هو معدل التآكل .

E_a : تمثل طاقة التنشيط R.

R:هو الثابت العام للغازات .

T:درجةالحرارة

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية

[2] د. قحطان خلف محمد الخزرجي– عبد الجواد محمد أحمد الشريف،التآكل أسبابه انواعه طرق الحماية منه،الطبعة الاولى دار دجلة ،2010 .

[4] إ.شبوعات . بن الشيخ سلسبيل، استخلاص الفلافونيدات وتثمين الفعالية المضادة للأكسدة والفعالية المضادة للتآكل لمستخلص حمضي لنبات طبي ،مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة ، 2017

[5] م .معلول ، تقدير الفاعلية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي MoltikiaCiliata تجاه تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط حمضية ، مذكرة ماستر ،جامعة حمة لخضر– الوادي ،2017

[7] م. دقموش ، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، أطروحة دكتوراه، قاصدي مرباح–ورقلة،2014

[11] ن .مغني ، ن.وانيس ، تثبيط تآكل الفولاذ C 45 في وسط حمض لهيدروكلوريك HCl M0.5 بواسطة مستخلص مائي من قشور البرتقال ،مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر– بسكرة، 2021 .

[12] ف.شارف ، م .غول ،تنبؤ الفاعلية التثبيطية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها ضد التآكل ،مذكرة ماستر،جامعة قاصدي مرباح – ورقلة ،2022 .

[13] ك.نعامي ، دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية على تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي ،مذكرة ماستر ،جامعة قاصدي مرباح – ورقلة ،2020 .

[21] أ. سجى ،تثبيط التآكل لسبيكة الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي باستخدام مستخلص جذور نبات زهرة النيل ،مذكرة ماجستير ،جامعة كربلاء – العراق ، 2021 .

[25] ح . بوزيدي، تثبيط التآكل النحاس في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص مائي لأوراق الكاليتوس ،مذكرة ماستر ،جامعة محمد خيضر –بسكرة ،2023.

[26] ع . بن منين ، Étude de l’effet inhibitrice des extrais de plantes sur la corrosion de l’acier CX52 ،مذكرة الدكتورة ، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة ،2017 .

[27] ع . بكوشة ، دراسة فاعلّة التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والازوتية ،مذكرة ماجستير ،جامعة قاصدي مرباح – ورقلة ، 2008 .

[28] خ . مقدم ، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة ألكيل ، مذكرة ماجستير ،جامعة قاصدي مرباح– ورقلة ، 2005 .

[29] م .محمد بابكر، تقييم وتحكم نظام الحماية الكاثودي لأنابيب النفط الخام، مذكرة ماجيستير، جامعة البحر الأحمر، 2019.

[31] ت. يحي نموسة ، دراسة الأثر التثبيطي لنباتات zygophyllum alboumpulicariatamarixgallica لفولاذ كربوني في وسط حامضي (so_2h_4) ،اطروحة دوكتورة، قاصدي مرباح – ورقلة ، 2018.

[44] ع. مسعود بغني ، أساسيات هندسة التآكل 7029/2006 دار الكتب الوطنية ، ليبيا 2006 ص57 -27 و ، ص199-145.

[45] س.كودية ، دراسة التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي ، مذكرة ماجستر ، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة ، 2012 .

[46] ع . صياد ، تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول الحلقي ، مذكرة ماجيستير، قاصدي مرباح –ورقلة 2012.

[47] س. شيحي، دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفالفونيدي لنباتEuphorbiaguyonianaعلى تآكل الفولاذ في وسط حمضي ، مذكرة ماجستير،جامعة قاصدي مرباح– ورقلة ،2009.

المراجع باللغة اللاتينية

[3]O.BADJERA ،Cotribution à l étude de l inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone par l'huile de mentha en milieu acide ، Master memory ، Université KASDI-MERBAH – Ouargla ،2022 .

[6] Ch. Verma et al، An overview on plant extracts as environmentalsustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media، Journal of MolecularLiquids، 266، 2018، 577–590.

[8] A. Rashq Al-sadi، Study of PolarizationCurves for the Carbon Steel (X65-Steel) in Acidic Media، Al-Qadisiya-Iraq، 2016،3-4.

[9] W. Hawkes، The Principle Mechanisms of Corrosion، All content following this page was uploaded by William Hawkes on 27 April 2020.

[10] L ،Bazli. M ،Yusuf. A،Farahani. M،Kiamarzi. Z،Seyedhosseini. M،Nezhadmansari. M،Aliasghari. M،Iranpoor. Application of composite conductingpolymers for improving the corrosion behavior of varioussubstrates: A Review، Journal of Composites and Compounds، 2020، 228-240 .

[14] Ch .Verma etal،Aqueous phase environmentalfriendlyorganic corrosion inhibitorsderivedfrom one stepmulticomponentreactions A review، Journal of MolecularLiquids،275، 2019، 18–40.

[15] A. Habchi، ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA CORROSION DE L'ACIER XC52 EN PRESENCE DU SULFARLEM ET LEUR SEL CORRESPONDENT DANS UN MILIEU H2SO4 20% ، Mémoire de Master، Université KasdiMerbah - Ouargla، 2013.

[16] M. . HÉLIE , MATERIAUX METALLIQUES PHENOMENES DE CORROSION، 4ièmepartie، Les différentes formes de corrosion aqueuse.

[20] I.LEBBIHAT O، KIME F،SAD Etude de la propriété inhibitrice du compose N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone vis-à-vis de lacorrosion de l'acier XC52 en milieu H2SO4 ، Master memory ، Université-Hamma Lakhder– Ouargla ،2022

[22] N. Boughezala، F. Lourabi،inhibition of the corrosion of C45 steel in the middle of hydrochloric acid 0.5M HCl by a water extract of mint leaves ،Master memory ،University Mohamed khider-Biskra،2022.

[23] H. Abderrahmane، Étude de L'effet de la température sur la corrosion de L'acier XC52 en présence du sulfarlemetleur sel correspondent dans un milieu H2SO4 20% Mémoire de Master، Université KasdiMerbah - Ouargla، 2013، 7.

[24] O.Sebouai،MS.Benmesmoudi، Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deuxtypes de produits chimiques par la méthode de perte de masse،influence de la température Mémoire de Master،UnivrsitéAboubakrBelkaid - Tlemcen، 2017.

[30] A. Fiala; Syntheses et Caracter Isation de Nouvelles Molecules Contenant du Soufre et De L'azote ,Etudes de Leur Effet Inhibiteur sur la corrosion des Metaux de Transition Application a la Protection du du Cuivre en Milieux Acides S ، PhD thesis ، University MENTOURI - Constantine، pp(6-8) ،2007.

[32]S.Devikala et al، Green Corrosion inhibition of mildsteel by Asafoetidaextractextractin 3.5% NaCl، Materials Today، 14، 2019، 590–601.

[33] D. Daoud، Étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff،thése de Doctorat ، Université Ferhat Abbas Sétif 1- Sétif، 2016.

[34] P.B.Raga,M.G.Sethuraman ,A review materials letters ،2007.

[35] M. Bilel،Synthese des Inhibiteurs Contre la Corrosion des Aciers mémoire de Magister، Université Mentouri-Constantine ،2011.

[36] H.Wei et al، Green inhibitors for steel corrosion in acidicenvironment: state of art، Materials Today-Sustainability، 10، 2020، 100044.

[37] M.A. Quraishi et al،Development of environmentallybenign corrosion inhibitors for organicacidenvironments for oil-gasindustry، Journal of MolecularLiquids، 329، 2021

[38] H. Hamani،Thèse de Doctora. Université Ferhat Abbas– Setif1، 2015.

[39] K S. Issam، Adsorption Characteristics of Benzotriazole on Mild Steel in (H2SO4) Acid،University of Technology، Eng،& Tech. Journal، 2003.

[40] L. Ma et al،DesigningnovelorganicinhibitorloadedMgAl-LDHs nano container for enhanced corrosion resistance، Chemical Engineering Journal، 2021، 12736.

[41] K.Tamalmani،Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues،Applied sciences، 2020، vol. 10، no 10، p. 5-6.

[42] B.Pandian,Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media ، A review ،Materials Letters،Volume 62،Issue 1،15 January 2008،Pages 113-116.

[43] A.Kadhim et al ،A mini review on corrosion ،inhibitors and mechanism types of mildsteel inhibition in an acidicenvironment،Int. J. Corros. ScaleInhib ،2021، 10، no. 3، 861–884.

[48] Arab et al،2005،Arab et al،2008 ،Khamis& Al-Andis، 2002 ،El- Etre، 2003،El-Shafei et al.، 2004، El-Etre، et al.، 2005.

[49] H. Hassannejad et al،Sunflowerseedhullextract as a novel green corrosion inhibitor for mildsteel in HCl solution، Journal of MolecularLiquids 254 ،2018، 377-382 .

[50] S. Ben Aoun، This journalis The Royal Society of Chemistry ،7 ،2017، 36688–36696.

[51] O. Ogunleye et al ، Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindricalleafextract on mildsteel in hydrochloricacidenvironment،Heliyon، 6 ،2020 .

[52] B.Mokhtar، Etude de l'Inhibition de la Corrosion d'un Acier Doux en Milieu Acide par l'Emploi d'Inhibiteurs à Base de Plantes، mémoire de doctorat، Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd،batna،2019.

[53] Chen، L. Dongzhu، L. Zhang، Y. Organic Compounds as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in HCl Solution:AComprehensive Review،Journal of Materials، 2022.

الفصل الثاني:

دراسة تجريبية لفعالية التثبيطية

II.1.مقدمة

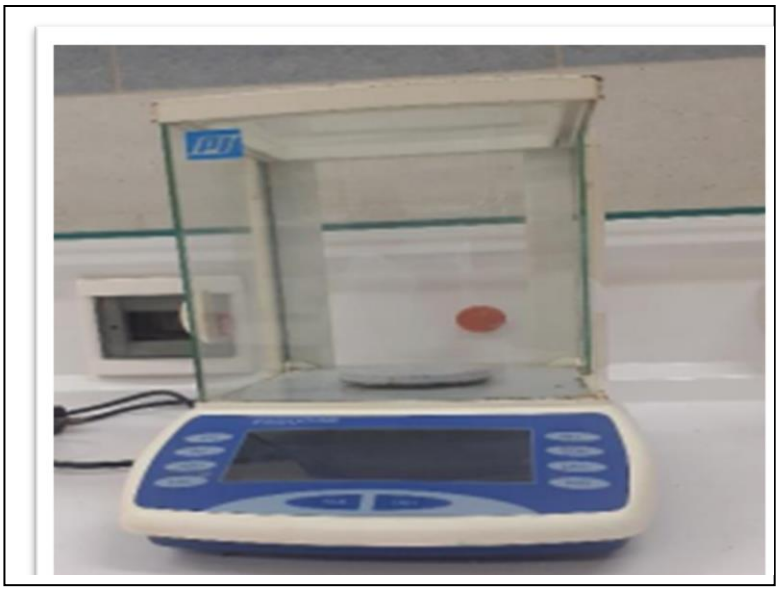
يهدف هذا الفصل إلى تحضير عينات معدن الفولاذ C45 والمحاليل المدروسة المتمثلة في تحضير مستلخص مائي لأوراق الزعرور وحمض الهيدروكلوريك، وكذالك الطريقة المستعملة المتمثلة في تقنية الكتلة الضائعة والفحص المجهري (MEB).

II.2.الأدوات والمواد

II.2.1.الأجهزة المستعملة

- ❖ جهاز الصقل الميكانيكي .
- ❖ الميزان الإلكتروني ذو الحساسية 0,0001.....FA2004B
- ❖ جهاز الماسح المجهري الالكتروني (MEB).
- ❖ جهاز التسخين مع شريط التحريك .
- ❖ جهاز التبخير.
- ❖ القدم القنوية .

الشكلII.1.القدم القنوية



الشكل.II.2.الميزان الألكتروني

الشكل.II.3. جهاز التبخير

II.2.2.الأدوات المستعملة

- ❖ الأوراق الكاشطة (80, 120 ,240, 400, 800 , 1000) .
- ❖ دورق (1000ml).
- ❖ بياشر (40ml, 2500ml , 8000ml).
- ❖ قمع .
- ❖ ورق الترشيح .

II.2.3.المواد المستعملة

- ❖ الماء المقطر .
- ❖ حمض الهيدروكلوريك (37% حمض الهيدروكلوريك) .
- ❖ أوراق الزعرور .

II.3.تحضير العينات

II.3.1.العينات المدروسة

قمنا بدراستنا على سبائك الفولاذ C45 والعناصر الداخلة في تركيبه موضحة في الجدول (I.1)

الجدولII.1. النسب المئوية الكتلية للعناصر المكونة للفولاذ 0,45% المستعمل.

المكونات	Mo%	Ni%	Cr%	S%	P%	Mn%	Si%	C %
/	0 ,10	0,40	0,40	0,045	0,045	0,80	0 ,40	0,45

II.3.2.قطع العينات

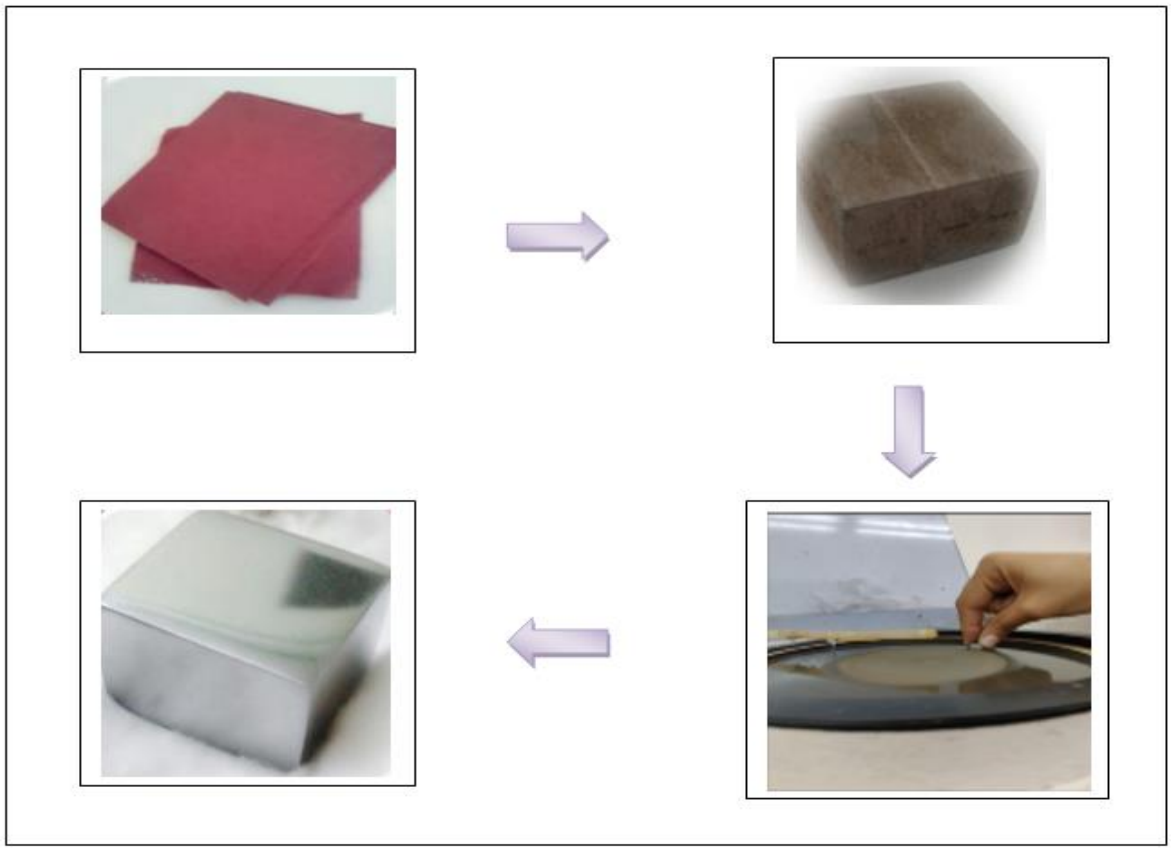
قمنا بتقطيع العينة إلى عدة مكعبات مختلفة الحجم (عدم الدقة) بإستخدام المنشار الكهربائي .

II.3.3.الصقل الميكانيكي

نقوم بصقل عينات الفولاذ بواسطة جهاز الصقل المزود بالورق الكاشط والماء بالتدرج من الرقم الادنى إلى الأعلى من 80 ثم120 180 280 400 800 1200. ويتم الإنتقال من ورق كاشط بتدوير العينة بزاوية 90 درجة مع مراعاة ان تمحى الآخاديد الناتجة عن الورق السابق حتى نتحصل على سطح لامع كالمرآة وأثناء عملية الصقل يتم صب ماء الحنفية على الورقة الكاشطة وذالك لتخلص من الحرارة المنطلقة من المعدن .وبعد الإنتهاء من كل مرحلة كانت العينات تغسل بالماء المقطر لتنظيف السطح وإزالة الشوائب وتجفف بعد ذالك ويتم حفظها في مكان بعيد عن الرطوبة لتفادي حدوث الصدأ .

الشكل.II.4.جهاز الصقل الميكانيكي

وخطوات الصقل مبينة في الشكل التالي (II.5)



الشكل II.5.الخطوات المتبعة في صقل العينات

II.4.تحضير المحاليل

II.4.1.تحضير الوسط الاكل (محلول حمض الهيدروكلوريك HCl)

تم تحضير محلول حمض الهيدروكلوريك العدواني بتخفيف 37% من حمض الهيدروكلوريك بالماء المقطر للحصول على 1MHCl.

II.4.2.تحضير المحلول الأم (المثبط)

يتم تحضير محلول المانع الأخضر (أورق الزعرور) حسب الخطوات التالية :

1.قطف

تم قطف المادة النباتية من منطقة البنيان بلدية مشونش ولاية بسكرة وذالك في الصباح الباكر لضمان فعالية المواد التي تحتوي عليها قدر الإمكان، ثم تم تنظيفها من الأتربة والأوساخ جيدا.

2.تجفيف

هي مرحلة مهمة و حساسة للحفاظ على المكونات قدر الإمكان لمنعها من التفاعلات ، قمنا بفرش الأوراق (أوراق الجرائد)، ثم نوزع الاوراق الزعرور فوق الورق و جففت الاوراق لمدة 10 ايام في مكان مظلم ومهوى بطريقة طبيعية، وبعد ذلك تخزن في اكياس ورقية، وتخزن في مكان جاف بعيدا عن الضوء

3. الطحن

يتم تحضير مسحوق الاوراق بطحن المادة الجافة في مطحنة كهربائية حتى نتحصل على مسحوق ، ويتم الإحتفاظ به في قارورات زجاجية محكمة الإغلاق، مع إستبعادها عن الضوء والحرارة إلى حين إستعمالها.

4. وضع 10gمن المسحوق مع 100 mlمن الماء المقطر .

5. نحركه جيدا حتى يتمازج الخليط و نقوم بتغطيته بغلاف شفاف.

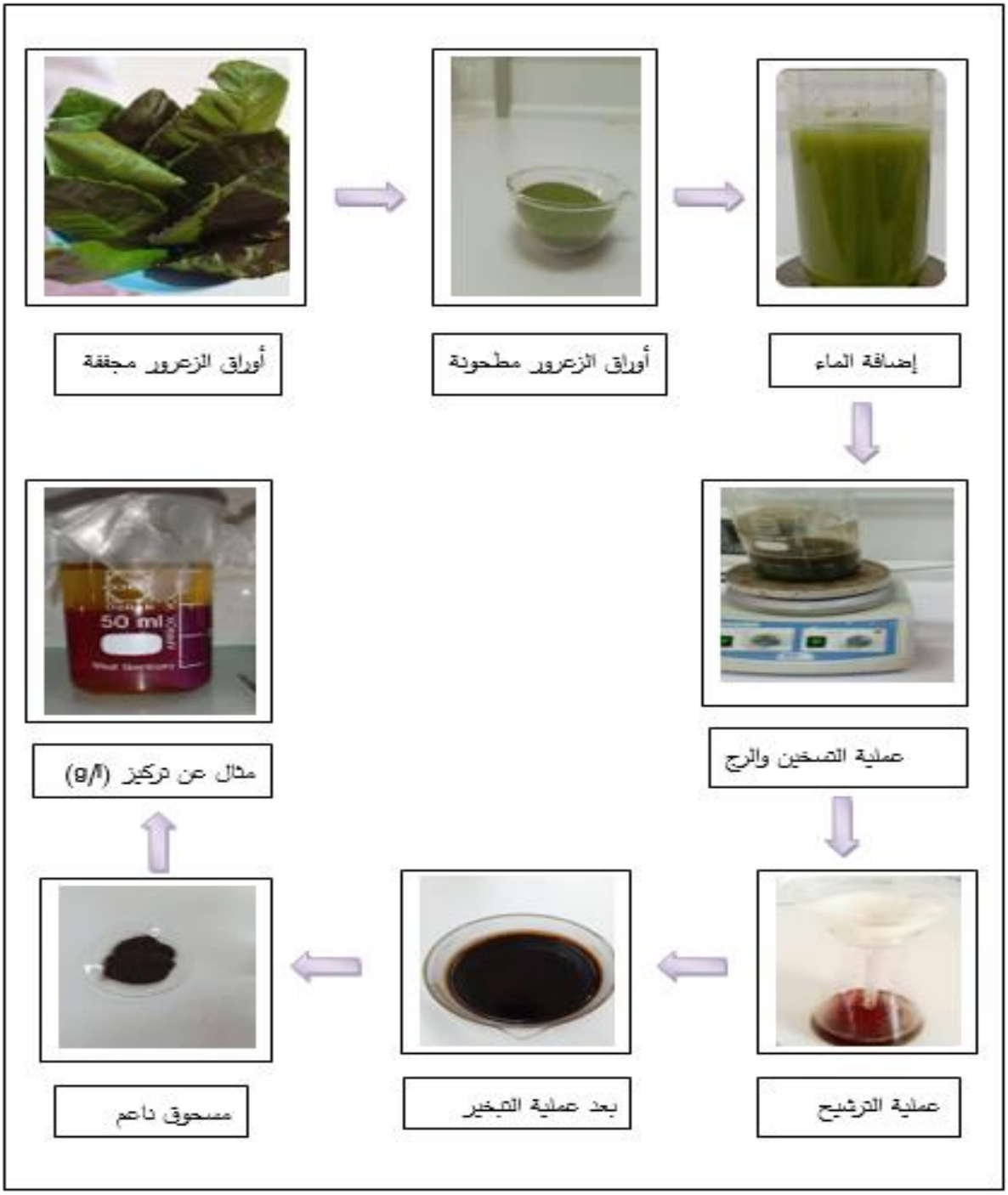
6. تسخين عند 70 درجة مئوية لمدة ساعتين تقريبًا.

7.بعد ساعتين من التسخين نتركه يبرد .

8.وبعدها يتم الترشيح مع تكرار العملية مرتين.

9.نجفف المستخلص باستعمال جهاز التبخير للحصول على المستخلص الخام، الذي يحفظ عند درجة حرارة اقل من 4°C .

10.تحضير تركيزات المثبط (1g/l ، 3g/l، 5g/l) .



الشكل.II.6.أهم الخطوات المتبعة في تحضير المستخلص المائي لأوراق الزعرور

II.5.تقنيات دارسة سرعة التآكل

لشرح ظاهرة التآكل وفهمها توجد عدة طرق من بينها الطريقة الإلكتروكيميائية ،المعايرة الحجمية ،طريقة الضياع في الكتلة وهي الطريقة التي قمنا بإختيارها في بحثنا .

II.5.1.تعريف تقنية الكتلة الضائعة

تعد طريقة فقدان الوزن طريقة قديمة وهي الأكثر شيوعا كما تعتبر أحد أختبارات لقياس أو تحديد معدل التآكل **[1]**.

II.5.2.مبدأها

يعتمد أساسا على قياس الفرق في الوزن Δm المفقود من طرف العينة ذات المساحة S خلال زمن معين t لغمس العينة في محلول التآكل تحت درجة حرارة T ، والإيجابي في هذه الطريقة أنها سهلة ولا تستدعي وجود أجهزة أو تركيب معين لدراسة سرعة التآكل وفعالية التثبيط **[2]**.

ويتم حساب معدل التآكل Tcorr بالتعبير التالي:

$$T_{corr}=\frac{\Delta m}{S.T} \quad \text{.....(1. II)} \quad \textbf{[3]}$$

S : مساحة السطح المغمور (cm^2) .

T_{corr}: معدل التآكل ($g/cm^2.h$) .

t : زمن الغمر (h) .

Δm: التغير في الكتلة قبل وبعد (g).

$$\Delta m = m_i - m_f \quad \text{.....(2. II)} \quad \textbf{[4]}$$

m_i: كتلة العينة قبل الغمر .

m_f: كتلة العينة بعد الغمر .

$$S = L.D \quad \text{..... (3. II)} \quad \textbf{[5]}$$

L: طول الجزء المغمور من العينة .

D:عرض الجزء المغمور من العينة.

يتم تقييم الكفاءة المثبطة (E٪) للمركب عن طريق قياس معدلات التآكل للنظام الكهروكيميائي في غياب المانع ووجوده.

ويعطى بالعلاقة التالية :

$$E\% = \frac{T0 - Tinh}{T0} . 100 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4.\text{II})[\mathbf{6}]$$

حيثT_oوT_{inh} هما على الترتيب قيم معدل التآكل في غياب المثبط ووجوده.

2.5.II.طريقة تقنية الكتلة الضائعة

بعد صقل العينات وغسلها بالماء المقطر وتجفيفها جيدا نقوم بقياس أبعاد العينة (الطول،العرض،السمك)لحساب مساحة سطح العينة S ثم نقوم بوزن العينة لتؤخذ كتلتها قبل التآكل m_1 مع تغطية الأجزاء التي لا نريدها أن تتعرض للتآكل،يتم غمر العينة في 40ml من المحلول الحمضي ذو التركيز 1mol في وجود المثبط وغيابه وبعد مدة زمنية يتم إخراجها من المحلول وتغسل بالماء المقطر ،وتترك لتجف ثم نزنها (يسجل وزنها بعد التآكل m_2)وهذا لتحديد الكتلة المفقودة ومعدل التآكل.

نعيد نفس العملية السابقة لكن بإضافة تراكيز مختلفة من المثبط في الوسط الحمضي.

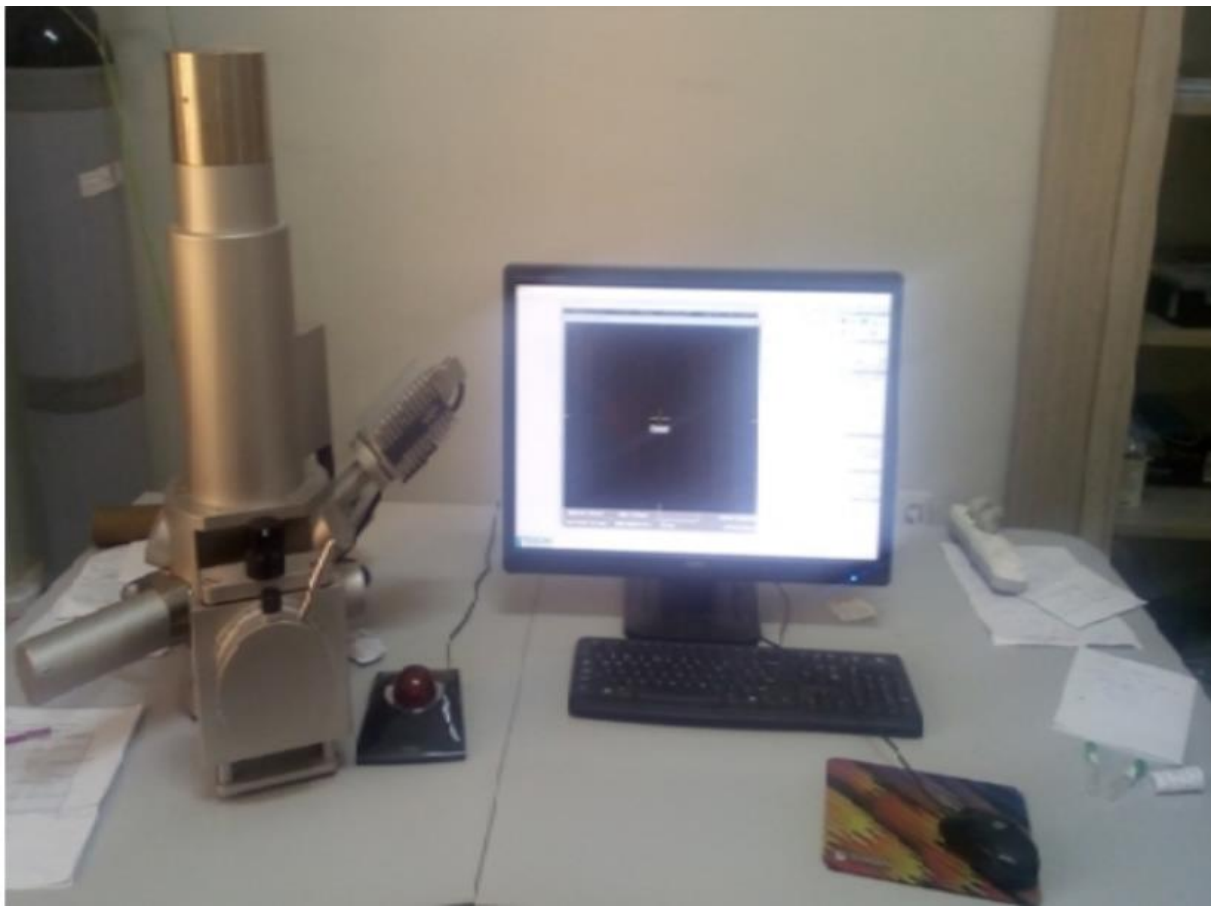
6.II.طريقة التوصيف

1.6.II.الماسح المجهري الإلكتروني (MEB)

يسمح المجهري الإلكتروني بالتصوير المورفولوجي للأسطح ، ومراقبة النقوش (الطبوغرافية) للعينات الضخمة ، وربما تحليلها الكيميائي عندما يقترن المجهر بمطياف الأشعة السينية المشتت للطاقة **[7]** .

يتكون مبدأ الفحص المجهري الألكتروني من مسح سطح عينة بواسطة شعاع إلكتروني محدد بدقة لجمع أجهزة الكشف الخاصة بها والإلكترونات الثانوية والإلكترونات المتناثرة ولإرسال إشارة من الكاشف

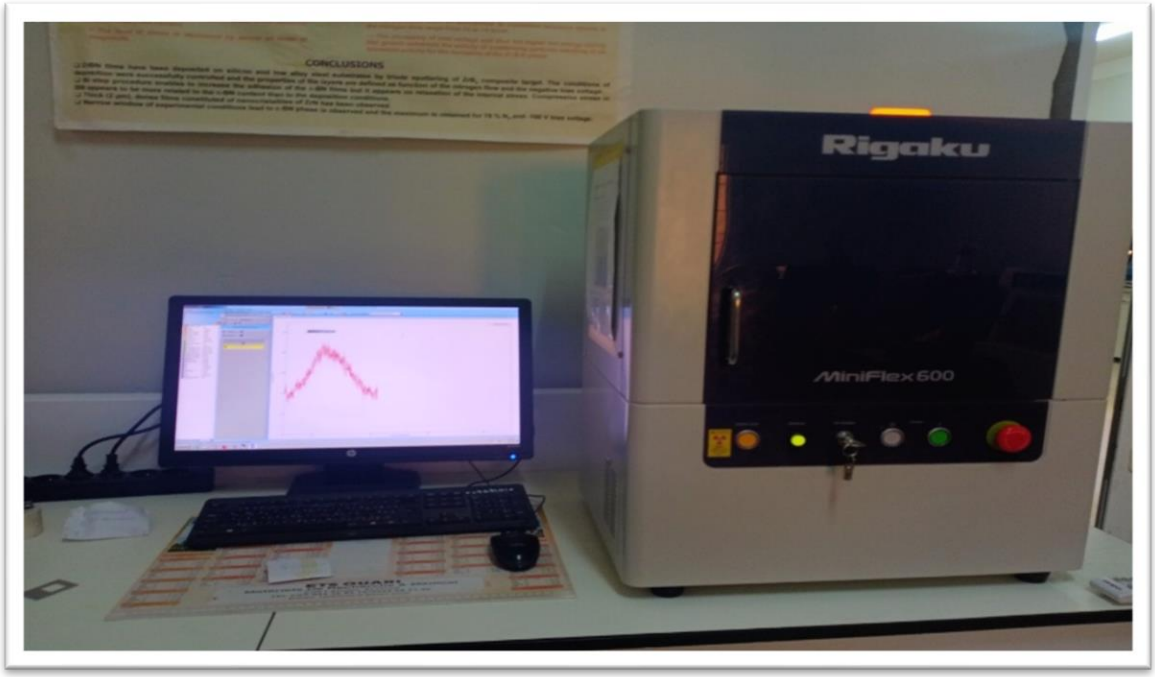
إلى شاشة أشعة الكاثود التي تتم مزامنة المسح معها تماما أن من شعاع الحادث ، يجب أن تكون المواد التي تم تحليلها موصلة من أجل تجنبها ظاهرة الشحن بسبب الإلكترونات: يمكن إجراء عملية المعدنة على سبيل المثال في الكربون أو الذهب تحت تأثير شعاع الإلكترون المتسارع ، تشتت الإلكترونات و يتم جمع المرتبات الثانوية المنبعثة من العينة بشكل انتقائي بواسطة أجهزة الكشف التي إرسال إشارة إلى شاشة أشعة الكاثود **[6]**.



الشكل .II.7.جهاز المسح المجهري الالكتروني (MEB).

II.2.6. حيود الأشعة السينية (rayons x)

يعمل حيود الأشعة X على تحديد البنية البلورية للمادة (بلورية أو متعددة البلورات) يتكون جهاز من 20 مقياسا تلقائيا ويتم التحكم فيه بواسطة برنامج تعتمد هذه التقنية على تسجيل الكثافة الحيادية بواسطة الترميز **[8]**.



الشكل.II.8. الجهاز التجريبي لتقنية حيود الأشعة السينية (rayons X) .

❖ **مبدأه:**هو أن حزم الأشعة السينية التي ينتجها الأنبوب يتم إرسالها إلى العينة التي تنحرف إليها الذرات تتداخل هذه الحزم مع بعضها البعض، مما يؤدي إلى إنتاج إشارة مكثفة حيث تسجيل هذه الكثافة بإستخدام زاوية الحيود 20 ، ويتم جمع هذه الإشارة ورسمها على شكل منحنى مخطط الحيود **[10,9].**

$n\lambda = 2d\sin\theta_n$ .....(5.II) **[11]**

λ : الطول الموجي لشعاع الأشعة السينية .

d : المسافة بين شبكتين .

Θ : زاوية سقوط الأشعةالسينية .

n: ترتيب الحيود .

قائمة المراجع

المراجع بالغة العربية

[1] س. كودية ، دراسة الفعالية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي ، مذكرة ماجستر ، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة ، 2012 .

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

[5] ع . بن منين ، دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الأعشاب الصحروية ، مذكرة ماجستر ، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة ،2007 .

المراجع بالغة اللاتينية

[2] M.sail latéfa ، etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion a base de phosphate pour les construction en beton arme، thése de doctroat ، universiter aboubekr belkaid -tlemcen ،2013.

[3] M . Benarioua ، étude de l'inhibition de la corrosion d'un Acier Doux en Milieu acide par l'emploi d'inhibiteurs à base de plantes ، thèse doctorat ، Université de - Batna 2, 2019.

[6] Z.BENSOUDA، Extraction، caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire،THESE de DOCTORAT Un iversité Sidi Mohamed Ben Abdell ،2018.

[7] I.bouali، Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés synthèse، caractérisations et applications،Thèse de doctorat ، l'université de Lorraine،Nancy -farnce،2018.

[8] N. LEHRAKI، Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique ،Thèse de Doctorat ، Université Mohamed Khider –Biskra ،2021.

[9] N.Moddoura،Synthèse bibliographique sur l'application des inhibiteurs verts contre la corrosion de métaux،Thèse de Doctorat،Université Kasdi Merbah-Ouargla، 2020 .

[10] S. RAHMANE ، ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON ،Thèse de Doctorat،Université Mohamed Khider –Biskra،2008.

[11] S. Marmi ،COMPORTEMENT A LA CORROSION DES REVETEMENTS A BASE DENICKEL ET DE CHROME SUR DES SUBSTRATS DE CUIVRE ،Thèse de Doctorat ، Université Mohamed Khider -Biskra، 2017

الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة

III.1.مقدمة

في هذا الفصل نقوم بدارسة المتغيرات التي لها تأثير ملحوظ إلى حد ما على حركيةعملية تآكل الفولاذ في وسط الهيدروكلوريك ومن بين هذه العوامل تأثيرالتركيز ، زمن الغمر ،درجةالحرارة، كما قمنا بإجراء سلسلة من التحليلات وذلك بهدف تحديد معدل التآكل للظروف التجريبية المختلفة ، بإستعمال تقنية الكتلة الضائعة ، وتفسير نتائج الفحص المجهري للماسح المجهري الألكتروني(MBE) و اشعة X

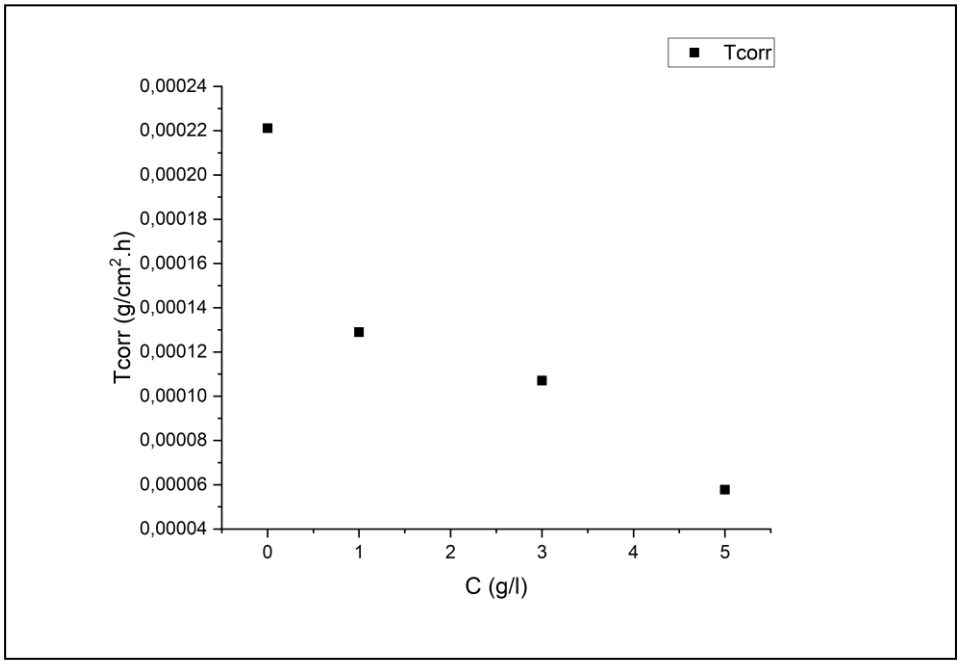
III.2.دارسة قياسات الكتلة الضائعة

III.1.2 تأثير التركيز

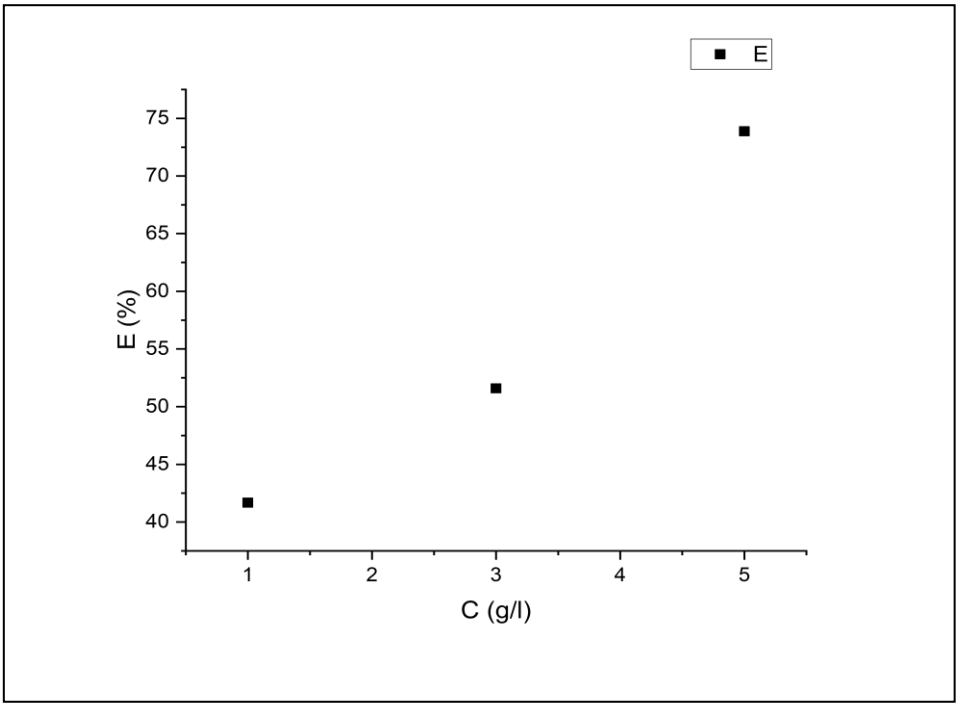
أجريت دراسة فقدان الوزن في محلول الهيدروكلوريك HCl ذو التركيز 1M في وجود وغياب المثبط ،وتم تحديد معدل التآكل وكفاءة التثبيط بعد غمر العينات خلال 72 ساعة عند درجة حرارة الغرفة 24 درجة ، والنتائج موضحة في الجدول التالي :

جدول.III.1.تغيرات سرعة التآكل والكفاءة التثبيطية للفولاذ C45 في1M HCl بدلالة تركيز المثبط .

C (g/l)	S (cm^2)	Δm(g)	t(h)	T ($g/cm^2.h$)	E(%)
0	3.3033	0.0526	72	0.000221159	/
1	3.208845	0.0298	72	0.000128984	41.6783506
3	3.307584	0.2255	72	0.000107077	51.58370291
5	3.34188	0.0139	72	0.0000577685	73.87921514



الشكل.III.1.منحى تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط .



الشكل.III.2.منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة كفاءة المثبط .

من خلال الجدول والمنحنى (الشكلIII.1) الذي يمثل التغير في سرعة التآكل بدلالة التركيز لاحظنا في غياب المثبط زيادة في قيمة سرعة التآكل الذي بلغ ذروته عند 0.000221159 بسب حدوث الهجوم العدواني بين حمض الهيدروكلوريك وسطح المعدن.عند إضافة المستخلص المائي لأوراق الزعرور بتركيز 1(g/l) نلاحظ تناقص ملحوظ في سرعة التآكل التي وصلت قيمتها إلى 0.000128984 والذي توافقها كفاءة 41.67% ، وعند زيادة تركيز المانع لاحظنا إستمرار إنخفاض سرعة التآكل التي وصلت قيمتها إلى0.000107077 مما أدى إلى زيادة كفاءة التثبيط والتي قدرت ب 51.58% ، أما عند تركيز 5(g/l) تم تسجيل انخفاض كبير في سرعة التآكل وصلت الى 0.0000577685 وتقابلها زيادة كبيرة في كفاءة التثبيط التي بلغت قيمتها 73.87% .

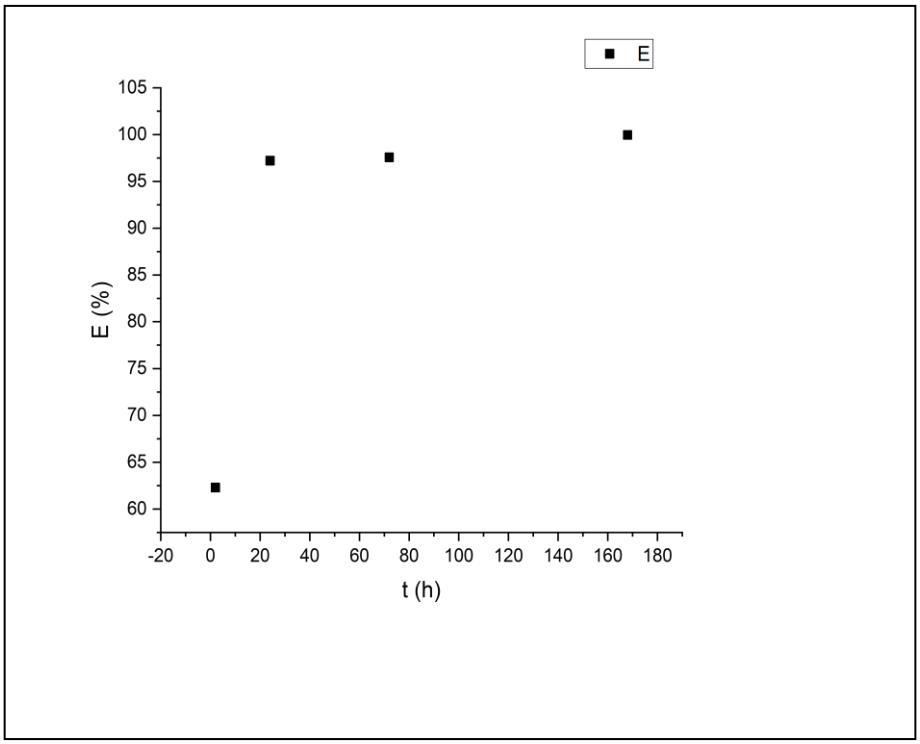
يتم تفسير زيادة التثبيط بعملية الامتزاز المانع التي تحدث على سطح المعدن الذي يكون نشاطه قويا في البداية في الوسط العدواني مما يعني أن سرعة (معدل) تآكل تكون مرتفعة ثم ينخفض نشاط سطح المعدن مما يؤدي إلى زيادة واضحة في كفاءة التثبيط . وهذا يشير إلى أن مركبات المانع يتم إمتصاصها على سطح المعدن وبالتالي التأثير على تآكل الفولاذ عن طريق سد المواقع النشطة ضد التآكل أي يتم تشكيل طبقة تحمي سطح المعدن بواسطة المادة المثبطة التي تعيق عملية التآكل **[1]** وعليه تكون كفاءة التثبيط الأفضل عند التركيز المناسب تؤدي إلى تغطية أكبر للمعدن مع المثبط **[2]** ، كما قال الباحث Helen leeYunin أن زيادة في كفاءة التثبيط ونقصان معدل التآكل يتم تثبيط تآكل عن طريق إمتصاص جزئيات المثبط على سطح الفولاذ وتغطية المواقع النشطة على السطح مما تشكل طبقة حاجزة تقلل من تفاعل بين المعدن ومحلول التآكل **[3]**.

III.2.2.تأثير زمن الغمر على الفعالية التثبيطية

يعتبر زمن الغمر من أهم التأثيرات التي سيتم دراستها على عمل مثبط المستخلص المائي لأوراق الزعرور، تم غمر عينات الفولاذ في المحلول وتركها لفترات مختلفة (2،24،72،168) ساعة في غياب ووجود المثبط بتراكيز مختلفة عند درجة حرارة المخبر 23^0C،والنتائج المتحصل عليها من طريقة الكتلة الضائعة موضحة في الجدول

الجدول. III.2. سرعة تآكل الفولاذ C 45 في 1MHCl بدلالة زمن الغمر في غياب ووجود المثبط

	$C(g/l)$	$t(h)$	$S(cm^2)$	$\Delta m(g)$	T_{corr} $(g/cm^2.h)$	$E(\%)$
HCl	0	2	3.108688	0.0087	0.001399304	/
		24	2.998998	0.0101	0.000140325	/
		72	3.3033	0.0526	0.000221159	/
		168	3.283616	5.5869	0.010129206	/
HCl+inh	1	2	3.37904	0.0032	0.000473507	**66.16123303**
		24	3.121948	0.0042	0.0000560547	**60.05352814**
		72	3.208845	0.0298	0.000128984	**41.6783506**
		168	3.131328	0.1607	0.000305477	**96.98419925**
	3	2	3.338224	0.002	0.00029956	**78.59218196**
		24	3.060816	0.0036	0.0000490065	**65.07631357**
		72	3.307584	0.2255	0.000107077	**51.58370291**
		168	3.26019	0.1564	0.000285552	**97.18090853**
	5	2	3.360276	0.0022	0.000327354	**76.60593917**
		24	3.28098	0.0037	0.000046988	**66.51479644**
		72	3.34188	0.0139	0.0000577685	**73.87921514**
		168	3.24864	0.1041	0.000190739	**98.11693864**



الشكل.III.3. منحنى تباين كفاءة المثبط بدلالة زمن الغمر .

المنحى (3.III) الذي يدرس كفاءة التثبيط بدلالة الزمن .ونلاحظ زيادة في سرعة التآكل مع مرور الوقت ونفسر هذه الزيادة بسبب غياب المثبط على سطح العينة وبالتالي يزداد النشاط العدواني مما يؤدي إلى تآكل سطح المعدن و تخريبه (تناسب طردي) .

لاحضنا فعالية جيدة للمثبط في 2 ساعة حيث بلغت 66.16% ثم انخفضت هذه القيمة إلى 41.67% بعد مرور 72 ساعة من وقت الغمر ثم ترتفع إلى96.98% بعد مرور 168 ساعة ونفسر هذا التذبذب في سرعة التآكل بسبب تراكم جزيئات المثبط الممتصة على سطح المعدن وتشكيل طبقة واقية ضد التآكل الحمضي ، وبزيادة وقت التلامس زادت المواقع المشغولة على السطح المعدني بجزيئات المثبط مما حسن من كفاءة التثبيط ،عند 168 ساعة كانت سرعة التآكل أعلى وكفاءة التثبيط أقل مقارنة بقيمتها عند 72 ساعة .

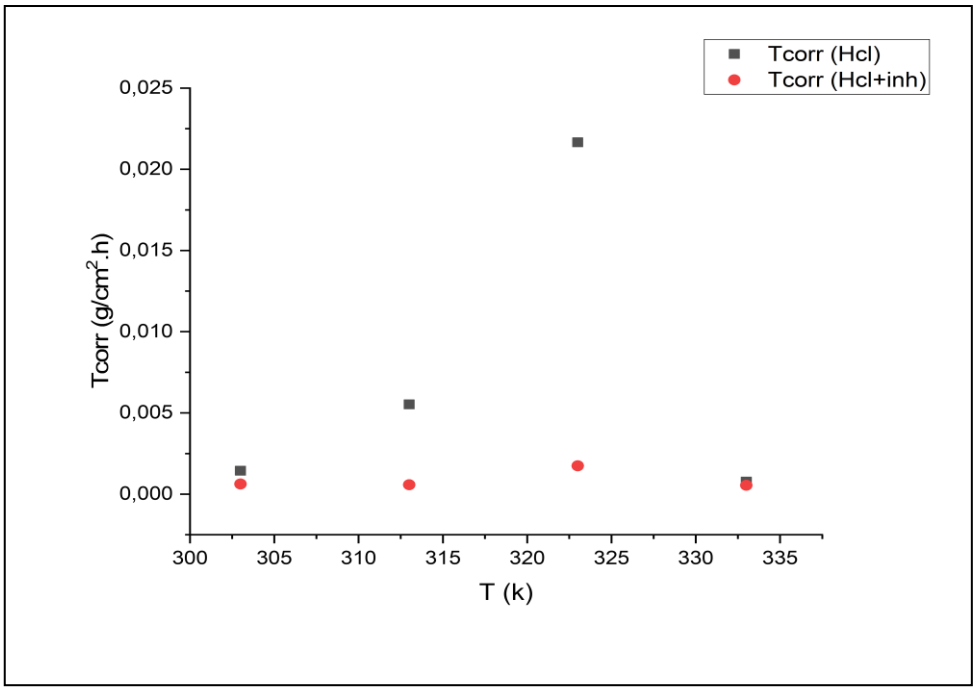
ويفسر انخفاض كفاءة التثبيط هو رد فعل فقدان الجزيئات المثبطة مع مرور الوقت، حيث تستنفيذ الجزيئات المثبطة في النظام وتشكل روابط تنسيق بين ذرات المعدن والمثبط **[4]**. و يمكن أن تكون هذه الملاحظة بسبب الإمتصاص الجزئي لجزيئات المثبط الممتزة على سطح المعدن ونمو الفطريات في المثبط خلال فترة التخزين **[5]** وتزداد قيمة كفاءة التثبيط مع الامتصاص الجزئي للجزيئات المثبطة على سطح المعدن وأضاف ستانجو وفيجايا لاكشمي أن عدد المواقع الشاغرة على سطح المعدن التي تشغلها الجزيئات المثبطة يزداد كلما سمح بالتلامس لفترة طويلة. وفي هذه الدراسة نستنتج أن زمن الغمر لمدة 168 ساعة هو الفترة الأمثل لتحقيق كفاءة تثبيط عالية **[5]**.

III.3.2.تأثير درجة الحرارة

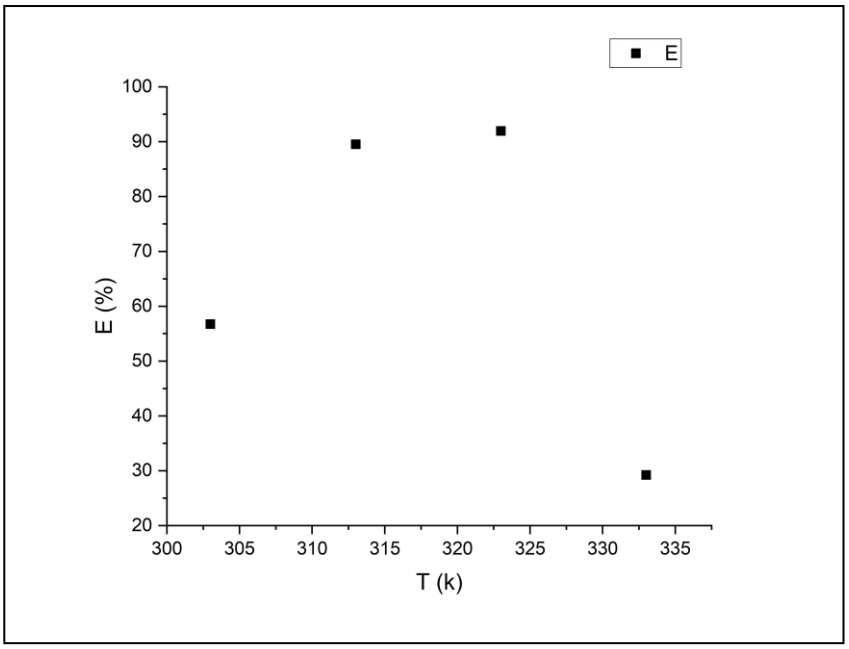
تعتبر درجة الحرارة من أهم العوامل الفيزيائية الخارجية المؤثرة على معدل التآكل وكفاءة التثبيط ولمعرفة مدى تأثير عمل المثبط قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على معدن الفولاذC45 في 1 M HCl في غياب ووجود المثبط في تركيز مختلفة والنتائج موضحة في الجدول :

الجدول .III.3. سرعة التآكل وكفاءة التثبيط (E٪) في غياب ووجود المستخلص المائي لأوراق الزعرور بدلالة درجة الحرارة.

	C(g/l)	T(k)	S(cm²)	Δm(g)	T_{corr} (g/cm².h)	E(%)
HCl	0	303	2.086608	0.006	0.00143774	/
		313	2.010072	0.0222	0.00552219	/
		323	2.093679	0.0907	0.021660436	/
		333	2.0850	0.0032	0.000767386	/
	5	303	2.089392	0.0026	0.000622191	**56.72440595**
		313	2.075268	0.0024	0.000578239	**89.52881839**
		323	2.124966	0.0074	0.001741204	**91.96136066**
		333	2.117727	0.0023	0.000543035	**29.23574427**



الشكل.III.4. يوضح قيم سرعة التآكل وكفاءة المثبط، بدلالة درجة الحرارة في وجود غياب المثبط .



الشكلIII.5 يوضح تباين كفاءة المثبط بدالة درجة الحرارة .

يوضح الجدول(III.3) والمنحنيين (الشكلIII.4 ،الشكلIII.5) النتائج التجريبية المتحصل عليها

لاحظنا في حالة عدم وجود المثبط تزدد سرعة التآكل بزيادة درجة الحرارة لأن العينات معرضة مباشرة إلى

الوسط التآكلي ، لكن عند إضافة المثبط تنخفض سرعة التآكل وتصل كفاءة التثبيط ذروتها 91.96% عند التركيز 1(g/l) ودرجة الحرارة 323K وهذا يوافق أن المثبط يعمل في درجات الحرارة العالية حيث بإرتفاع درجة الحرارة انخفضت سرعة التآكل مع الزيادة في كفاءة التثبيط وهذا يدل على أن جزيئات المانع تم إمتصاصها وتوفير حاجزا على البيئة العدوانية لتفاعل على سطح المعدن **[6]** ،كما سجلنا إنخفاظ كبير في كفاءة التثبيط وصلت قيمتها إلى29.23%عند 333K وبالتالي عند درجة الحرارة المرتفعة تنخفض كفاءة التثبيط أي تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى تسريع التآكل في معظم الحالات ولكن مدى فعاليتها يختلف باختلاف الوسط المتآكل الذي يوجد فيه الفولاذ وهذا بسبب حركة التفاعلات مما يؤدي إلى تقليل قوة المعدن **[3]** . ويفسر أيضا انخفاض كفاءة التثبيط إلى الزيادة في إرتباط المثبط مع سطح المعدن وبشكل عام بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة عملية التآكل وقابلية ذوبان الأغشية الواقية المعدنية مما يزيد من قابلية التأثير تآكل كل معدن **[7]**.

III.1.3.2.تحديد طاقات التنشيط

لقد ذكرنا سابقا أن عامل درجة الحرارة يؤثر على تأكل الفولاذ ولمعرفة ذالك قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على تآكل الفولاذ C45 في درجات حرارة بدأ من 303K إلى 333K ،تم حساب طاقة التنشيط وكذالك تحديد قيم الانتالبي التنشيط ΔH^0_{ads} والانتروبي التنشيط ΔS^0 في غياب و وجود المثبط . باستخدام الرسم البياني من المعادلة الأرينية Arrhenius حيث يوجد ارتباط بين معدل التآكل ودرجة الحرارة تم حساب طاقة التنشيط Ea من المعادلة (1.III) .

$$Log(T_{corr}) = \frac{-Ea}{2.303.RT} + Log(A) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1.III)$$

حيث: Tcorrيمثل معدل التآكل.

R: يمثل ثابت العام للغازات(8.31 K.mol/j).

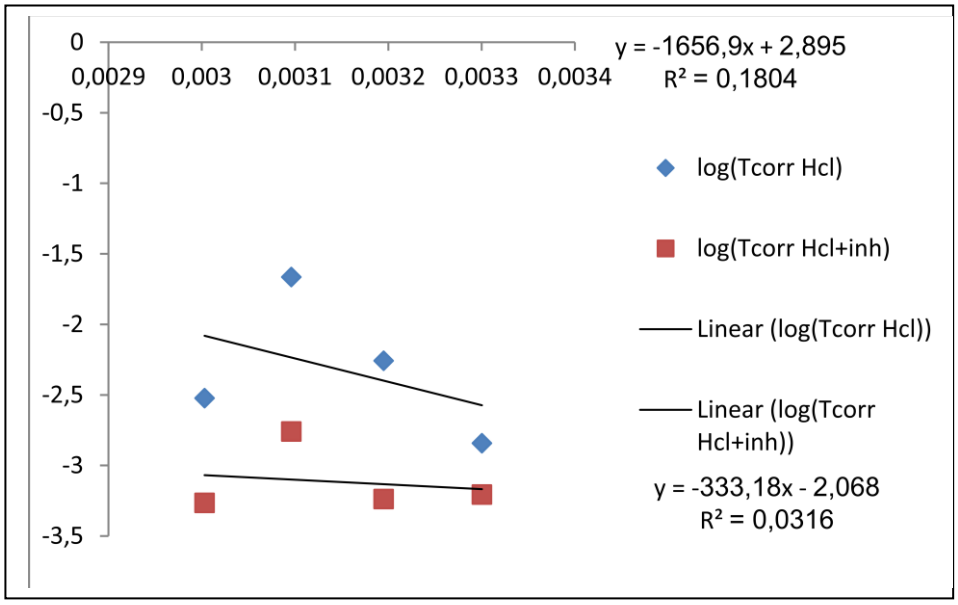
T: درجة الحرارة المطلقة ب(K).

A : يمثل معامل ما قبل الاسي وE_a تمثل طاقة التنشيط .

2.303: تمثل قيمة التحويل من اللوغاريتم الطبيعي (Ln) إلى اللوغاريتم العشري (Log)

الجدول III.4يوضح الجدول مستوى التآكل اللوغاريتمي (في وجود المثبط وغيابه) ودرجة الحرارة المقلوبة المقابلة لتركيز.

1/T (K^{-1})	*Log (T_{corr}Hcl)*	*Log (T_{corr}Hcl+inh)*
0.0033003	*-2.84231964*	***-3.20607628***
0.0031949	*-2.25788865*	***-3.23789262***
0.003096	*-1.66433281*	*-2.75915034*
0.003003	*-2.52244423*	*-3.26517218*

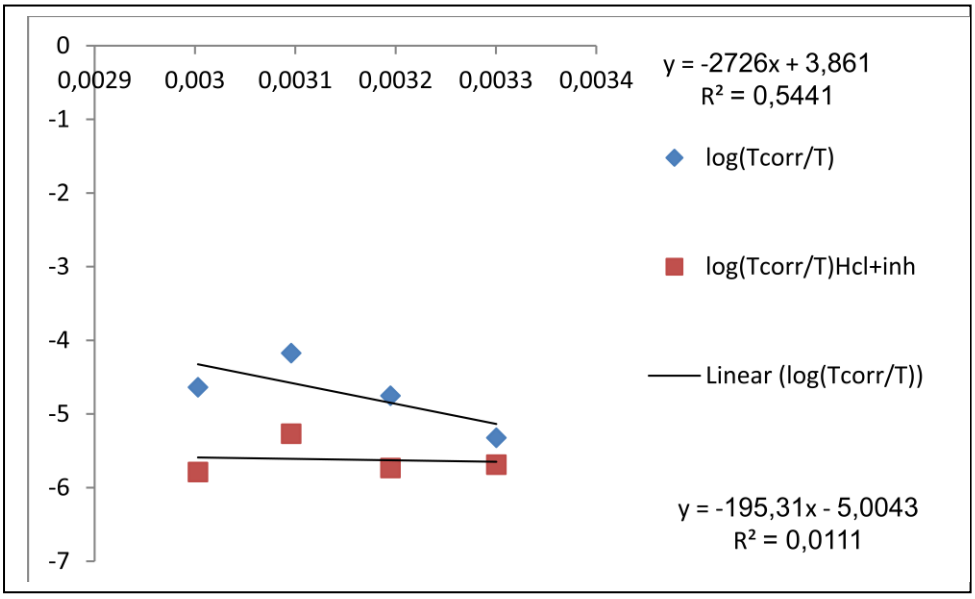


الشكل III.6. يمثل تباين مستوى التآكل اللوغاريتمي بوظيفة درجة حرارة المقلوبة في وجود وغياب للمثبط .

من خلال رسم المنحنى (log Tcorr) بدلالة (1/T) نتحصل على خط مستقيم معادلته من الشكل y=ax+b حيث ميله يمثل a=$-\frac{-Ea}{2.303.RT}$ والتقاطع مع محور التراتيب b=Log(A) ومن خلاله تم تحديد قيم طاقة التنشيط E_a .

الجدولIII.5: يوضح قيم ($LogT_{corr}/T$) لمعدن الفولاذ C45 بدلالة درجة الحرارة المقلوبة في غياب و وجود المثبط .

$1/T\ (K^{-1})$	$Log\ (T_{corr}/T)$	$Log\ (T_{corr}/T)Hcl+inh$
0.00330033	-5.32376227	**-5.6875189**
0.00319489	-4.75343299	**-5.73343696**
0.00309598	-4.17353533	**-5.26835287**
0.003003	-5.63743036	**-5.78761641**



الشكل III.7:((يوضح قيم Log (T/Tcorr للمعدن بدلالة درجة الحرارة المقلوبة

تم تحديد قيم انتالبي التنشيط ΔH^0_{ads} وانتروبي التنشيط ΔS^0_{ads} للفولاذ C45 في 1M HCl في غياب ووجود المثبط من المعادلة (2.III)

$$Log\left(\frac{Tcorr}{T}\right)=-\frac{\Delta H}{2.303RT}+\frac{\Delta S}{2.303R}+Log\left(\frac{R}{NAh}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.III)$$

ΔH^0_{ads} : انتالبي التنشيط .

ΔS^0_{ads}: انتروبي التنشيط .

N_A: عدد أفوقادرو (6.02×10^{23} mol) .

H : ثابت بلانك (6.63×10^{-34}JS) .

ومن خلال المنحنى البياني (5.III) لقيم Log $(\frac{Tcorr}{T})$ بدلالة 1/T نتحصل على خط مستقيم ميله يمثل $a=-\frac{\Delta H}{2.303RT}$ والتقاطع مع محور التراتيب يمثل $b=\frac{\Delta S}{2.303\mathrm{R}}$ + Log $(\frac{R}{Nh})$

يمثل المنحنى(6.III) التغيرات اللوغاريتمية لمعدل تآكل بدلالة مقلوب درجة الحرارة Log (Tcorr) = f$(\frac{1}{T})$ لمختلف التراكيز في وجود وغياب المثبط وبالإعتماد على العلاقة الأرينية Arrhenius ومن خلاله تم تحديد قيم انتالبي التنشط ΔH^0_{ads} والانتروبيا التنشيط ΔS^0_{ads} والنتائج كما موضحة في الجدول (5.III)

الجدول 6.III يوضح قيم كل من E_a، ΔH^0_{ads} وΔS^0_{ads} للفولاذ C 45 في 1M HCl في وجود وغياب المثبط.

	HCL	*HCL+Inh*
Ea (kJ.mol^{-1})	*31.6924121*	*63.7484448*
H_{ads}(kJ.mol^{-1})Δ	*52.1699972*	*37.3763773*
S_{ads}(J.mol^{-1}.k^{-1})Δ	*−123.57300*	*−293.230752*

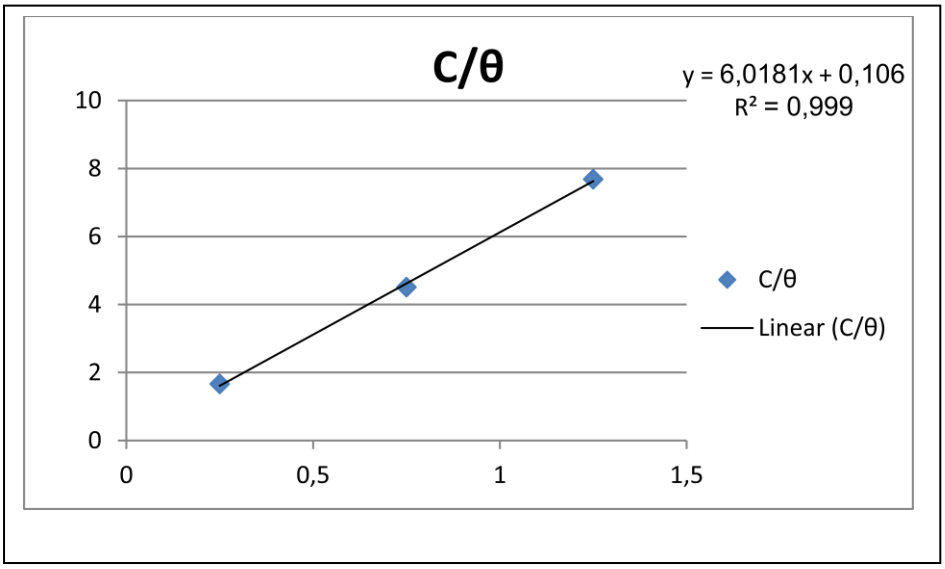
من خلال الجدول (6.III) نلاحظ الزيادة في قيمة طاقة التنشيط Ea بوجود المثبط وانخفاضها في حالة عدم وجوده ويفسر ذلك بتشكيل فيلم امتزاز بواسطة آلية الامتزاز الفيزيائي **[8]** . المثبط يوفر حاجز نشطا يغطي سطح المعدن و يعيق نشاط التاكل وذكر (Ellyor Berdimurodov) إن الزيادة في طاقة التنشيط تشير على أن المثبط غطى سطح المعدن عن طريق الامتزاز الفيزيائي **[9]** ، وبشكل عام فإن الزيادة في طاقة التنشيط Ea في وجود المانع وغيابه ترجع إلى الامتزاز الفيزيائي على سطح المعدن ، فبلأعتماد على قيم طاقة التنشيط في وجود وغياب المثبط نتمكن من معرفة آلية أمتصاص المثبط حيث إذا كانت قيمة التنشيط منخفضة فالامتزاز كيميائي أما اذا كانت القيم عالية لطاقة التنشيط فيحدث الامتزاز الفيزيائي **[10]**. وفي دراستنا وجدنا أن طاقة التنشيط تزداد في وجود المثبط وبالتالي الامتزاز الحادث فيزيائي .

نلاحظ أن قيم ΔH_a تكون سالبة في الحالتين في وجود وغياب المثبط وهذا دلالة على أن تفاعل التآكل ناشر للحرارة **[11]** ،أما أنتروبي الأمتزاز في غياب ووجود المانع تكون بإشارة سالبة وهذا يعني أن عملية الامتزاز مصحوبة بإنخفاض في الأنتروبي ويفسر ذلك بأنه قبل أن يتم امتصاص المثبط على السطح كانت درجة الأظطراب عالية ولكن عندما تم تمييز جزيئات المثبط بطريقة منظمة على السطح حدث إنخفاض في الانتروبي **[12]** ، كما تدل القيم السالبة ل ΔS_{ads} على الزيادة في الإظطراب أثناء تكوين معقد الجزيئات المعدنية الممتزة بفعل إمتصاص العديد من جزيئات الماء على سطح المعدن عن طريق امتصاص جزيء واحد من المثبط **[13]** .

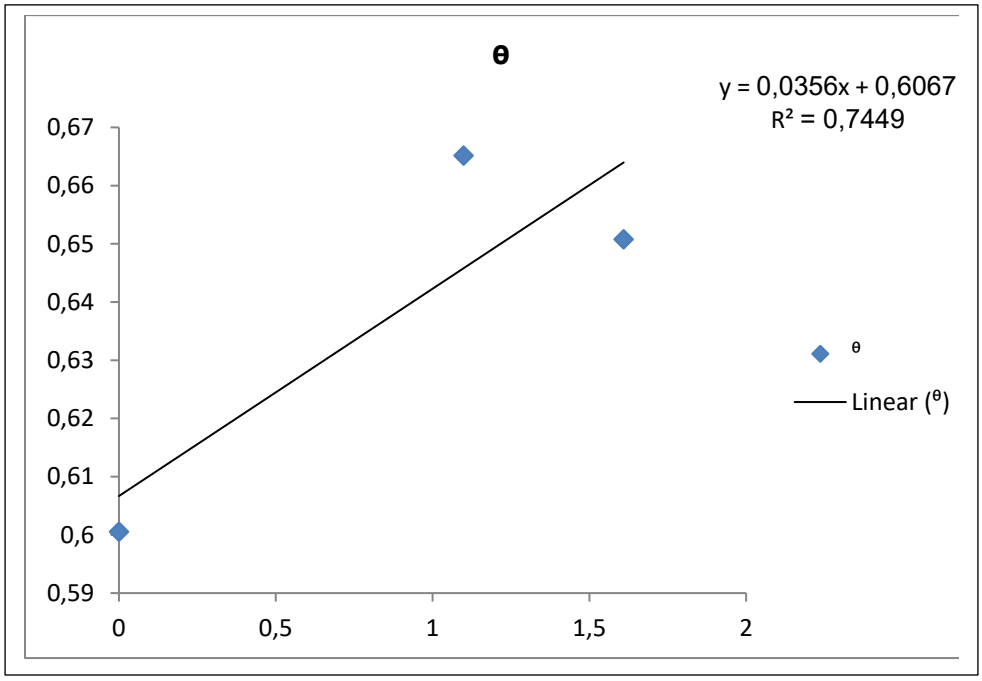
III .2.3.2. أنواع متساوي الإمتزاز

الجدول III.7. تغيرات تغطية السطح Θ بدلالة تركيز المثبط (C g/l) .

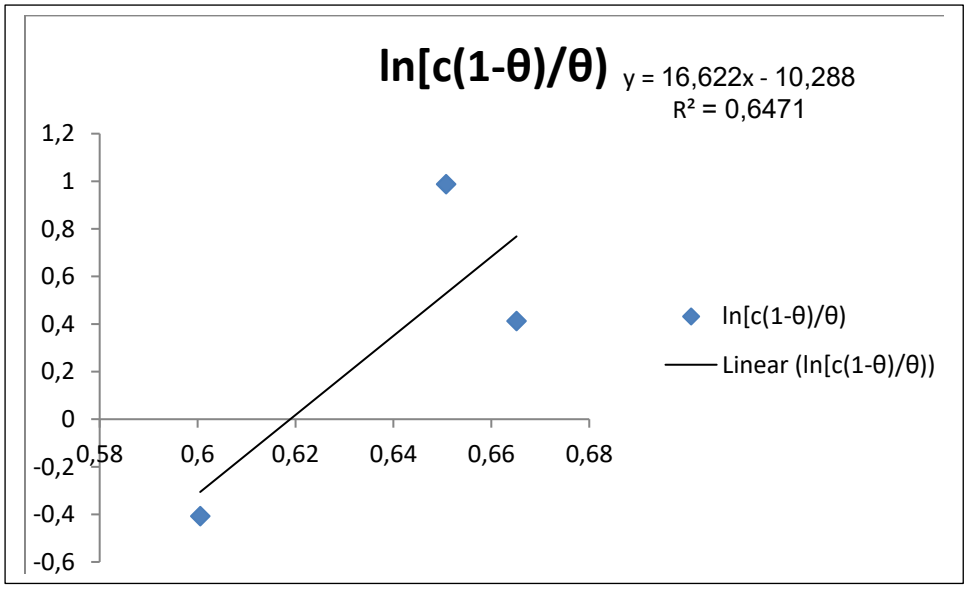
C (g/l)	Θ
1	0.600535281
3	0.665147964
5	0.650763136



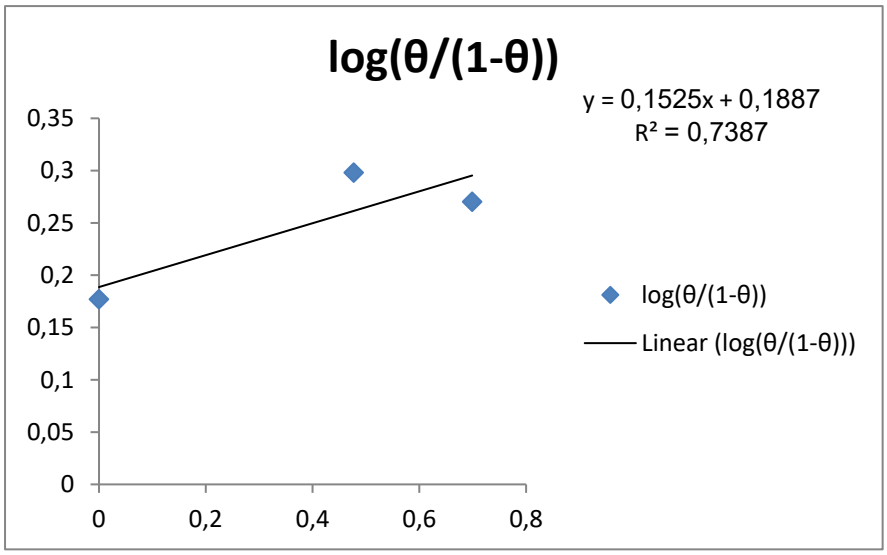
الشكل .III.8. منحنى امتصاص لمثبط وفقا langmuir .



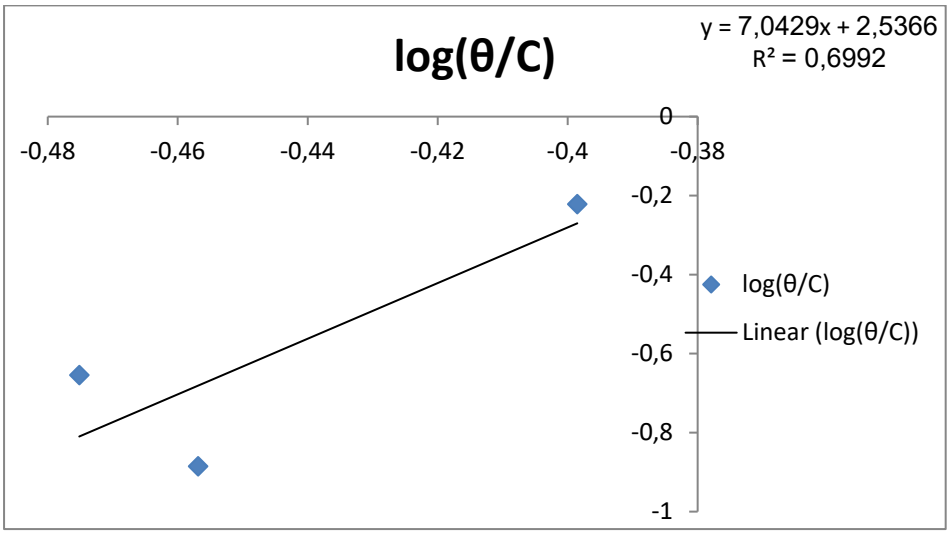
الشكل .III.9. متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزعرور وفقا لنموذج تميكين.



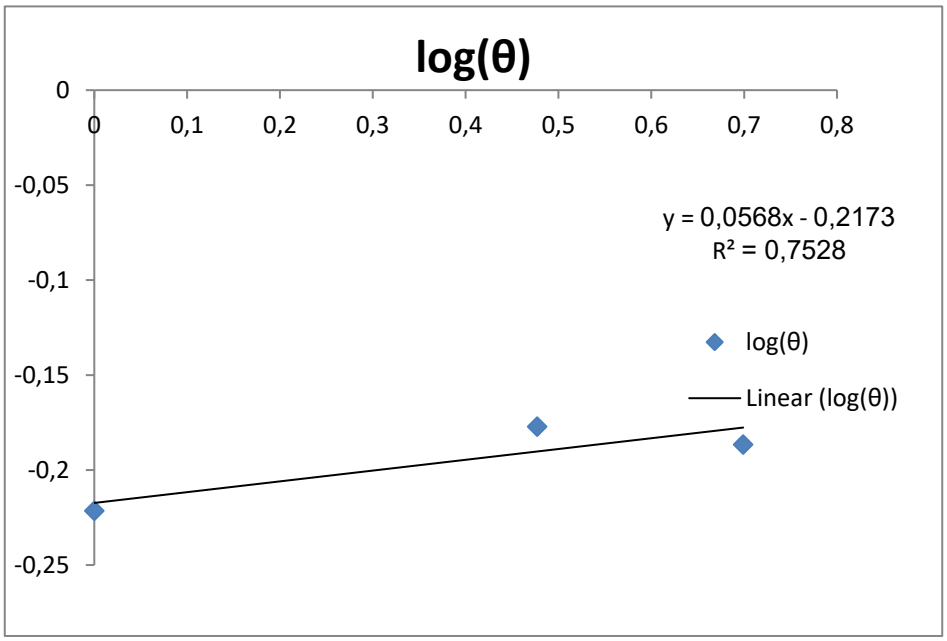
الشكل.III.10. متساوي امتصاص مستخلص لأوراق الزعرور وفقا لنموذج Fumkin .



الشكل.III.11. متساوي امتصاص مستخلص لأوراق الزعرورووفقا لنموذج El-Alwado



الشكل.III.12.متساوي امتصاص مستخلص لأوراق الزعرور وفقا لنموذج Flory Huggins



الشكل ..III.13متساوي امتصاص مستخلص لأوراق الزعرور وفقا لنموذج Freundlish

انطلاقا من المنحنيات السابقة تم استخراج الميل R^2 لكل معادلة متساوي الحرارة وتوضح هذه النتائج في الجدول التالي :

الجدول (III.8) يوضح قيم معامل الإرتباط (الميل) لجميع معادلات متساوي الحرارة.

R^2	نموذج متساوي الحرارة
0.999	***Langmuir***
0.744	***Temkin***
0.647	***Fumkin***
0.738	***El-Alwado***
0.699	***Flory Huggins***
0.752	***Freundlish***

نلاحظ من خلال المنحنيات المتحصل عليها من دراسة نماذج الإمتزاز والجدول أن جميع قيم الميل R مرتفعة في جميع درجات الحرارة أما أكبر قيمة للميل قدرت 0.999 وهي الأقرب للوحدة (تقارب 1) وتؤكد هذه النتيجة أن الأمتزاز في هذه الحالة يخضع لنموذج Langmuir ، وهذا يدل على أن المثبط

يقوم بعملية الإمتزاز ويشكل طبقة واحدة على سطح المعدن ويحتل (يحجز) معظم المواضع (المراكز) الفعالة **[14]** .

قادت الملاحظات التجريبية إلى قيام الباحثين بتطوير عدة نماذج نظرية لوصف تساوي درجة الحرارة الإمتزاز وأشهرها لانجومير الذي يفترض وجود عدد ثابت من المواقع على السطح ويمكن لكل موقع أن يمتص جسيما واحدا فقط **[12]** وكذالك لا توجد تفاعلات بين الأنواع الممتزة ، وبالتالي من المتوقع أن يتم امتصاص الجزيء المثبط لمستخلص أوراق الزعرور على سطح المعدن لتكوين طبقة مثبطة واحدة ، وبناء على مقال الباحثة فطيمة بوهلال (Fatima Bouhlal) التي أكدت أن نموذج لانجومير يتم عن طريق تفاعل الجزيئات المثبطة على السطح المعدن عن طريق التنافر حيث تقوم بإمتصاص وتكثيف هذه الجزيئات على سطح المعدن **[14]** .

ويفترض نموذج لانجومير مايلي **[15]**:

-سطح الممتز (المعدن) موحد .

-الجزيئات الممتزة لا تتفاعل .

-مواقع الإمتزاز متكافئة .

-تتم جميع عمليات الإمتزاز من خلال نفس الآلية بإفتراض أن سطح المعدن موحد .

وفسر اختلاف قيمة الميل R عن الوحدة بسبب تغيرات حرارة الامتزاز وتغيطة السطح **[14]**. و يمكن تفسير اقتراب قيمة الميل من الواحد إلى التداخل البيني بين مكونات المثبط الممتز استنادا **[16]** على النتائج المبينة في الجدول ومن معادلة لانجومير تمكنا من حساب قيمة ثابت اتزان لمعدل الامتزاز Kads.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (3.III)$$

C_{inh}هوالتركيز المثبط (g/l) .

K_{ad} هي قيمة التوازن ثابت لعملية الإمتزاز (g/l) .

4.III. طاقة جيبس Gibbs للامتزاز

طاقة جيبس هي الكمية التي يكون تغيرها أثناء التفاعل الكيميائي مساويا لتغير الطاقة الداخلية لنظام ومعادلتها **[17]** ، لاحظ العالم جبس Gibbs أن تركيز مادة مذابة في سائل يمكن أن يكون على سطح السائل أكثر مما في داخل السائل والعلاقة التيرموديناميكية التي تصف هذا السلوك تسمى بمعادلة (Equation Gibbs) [18] وتسمح هذه المعادلة بتحديد نوع التفاعل الحاصل بين جزئيات المشبط وسطح المعدن إما عن طريق تفاعلت كهروستاتكية أو تفاعلات كيميائية أومختلطة ، معادلتها من الشكل

$$\Delta G_{ads} = -RT\ln(1000\ K) \quad \text{.....(4.III)}$$

K_{ads}: قيمة ثابت التوازن لعملية الإمتزاز.

R : يمثل ثابت عام للغازات $8.314 J.k^{-1}.Mol^{-1}$.

T : قيمة درجة الحرارة بـK .

C : تركيز المذيب.

و نوضح في الجدول مختلف قيم معامل امتزاز وطاقة جييس المواقفة لمختلف التراكيز

جدول (9.III) قيم طاقة جيبس ΔG^0_{ads} ومعامل الامتزاز لجميع التراكيز K_{ads} حسب نموذج لانجومير.

$C(g/l)$	$K_{ads}\ (l/mole)$	$\Delta G^0_{ads}\ (KJ/mol)$
1	*1.503348*	***-17.9943***
3	*0.662131*	***-15.9773***
5	*0.372677*	***-14.5635***

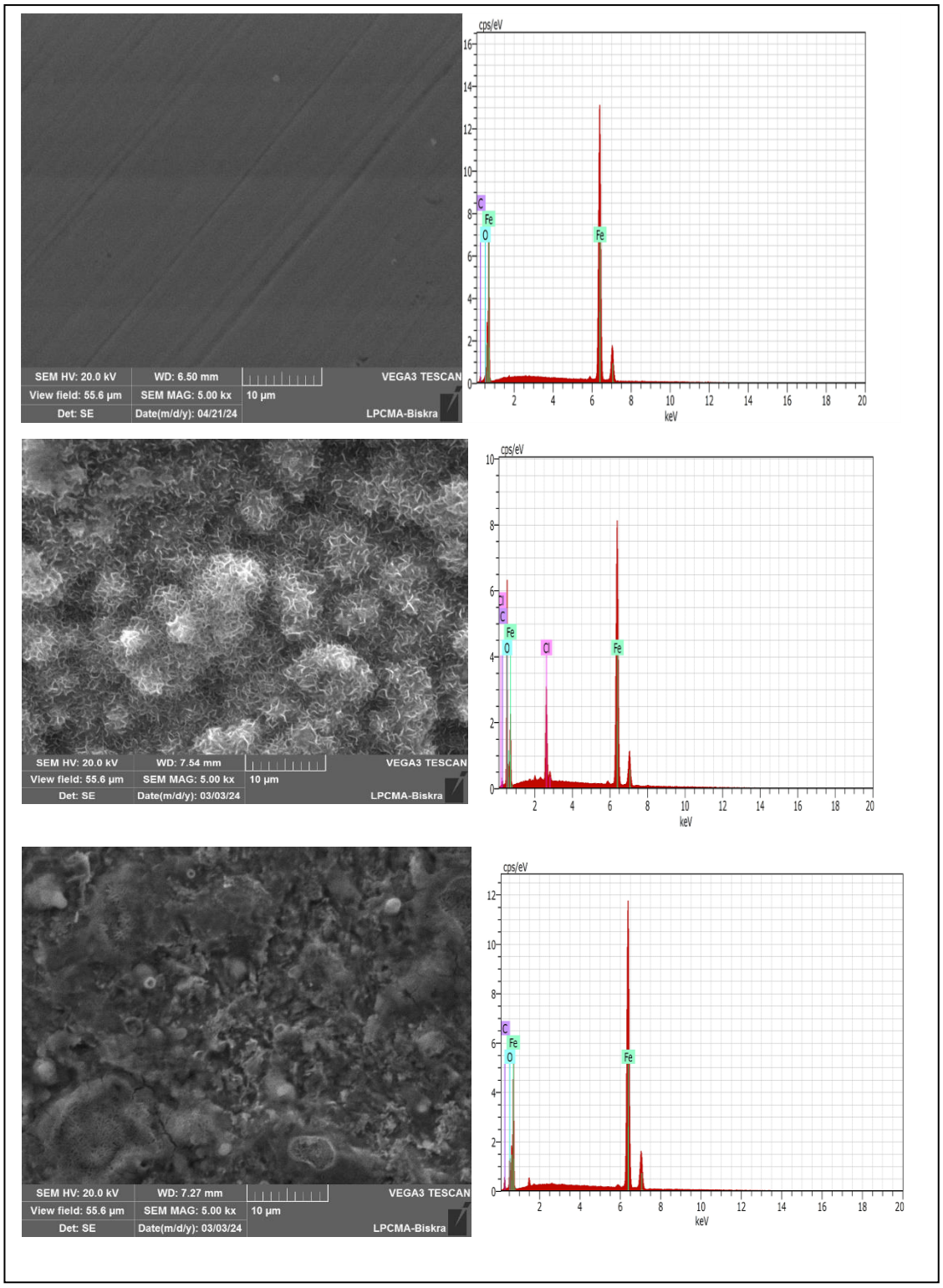
عموما تشير القيم السالبة لطاقة جيبس ΔG^0_{ads} إلى أن عملية الامتزاز قوية على سطح المعدن وتحدث تلقائيا فكلما كانت قيمة طاقة جيبس أكثر سالبية كلما كان الامتزاز أكثر تلقائية . وهذا يرجع إلى الأمتزاز القوي للمثبط على سطح الفولاذ ، من الجدول نلاحظ أن قيم ΔG^0_{ads} للانجومير محصورة بين

(14.56- إلى 17.99-) وهذا يشير إلى أن قيم ΔG^0_{ads} ترتبط بالتفاعلات الكهروستاتيكية بين الجزيئات المشحونة والمعادن **[17]** وهذا يؤكد أنا نوع الأمتزاز هو الإمتزاز الفيزيائي التلقائي .ومن خلال دراستنا لتثبيط تآكل الفولاذ في لمستخلص مائي من أوراق الزعرور بإستخدام طريقة فقدان الوزن نستنتج أن نوع الأمتزاز المدروس هو إمتزاز فيزيائي تلقائي .

III.5. نتائج الدراسة السطحية

III.5.1. نتائج الماسح المجهري الالكتروني (MEB)

دراسة تقنية الكتلة الضائعة لا يكفي لفهم كيفية حدوث التآكل وتحديد نوعه وشكله بل يجب أيضا فهم كيفية حماية السطح من هذا التآكل لهذا من الضروري اللجوء الى الفحص المجهري حيث تم الاعتماد على جهاز الماسح المجهري الإلكتروني بجامعة محمد خيضر بسكرة لتصوير البنية المجهرية كما هي موضحة في الصورة



الشكل.III .14 .صور MEB و EDSلعينات من الفولاذ(أ ; ب) فارغ (ج ;د) وجود المثبط (هـ ;و) غياب المثبط

الصورة (أ) عبارة عن عينة فولاذ C45 عادية أما الصور (ب) و(ج) عبارة عن صور بالمجهر الإلكتروني لسطح عينة الفولاذ في 1Mمن حمض الهيدروكلوريك HCl في وجود وغياب المثبط وهذا بعد غمر العينات لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 23 درجة مئوية.

الصورة (أ)

توضح الصورة سطح الفولاذ C45 بعد عملية الصقل الميكانيكي تحت الماسح المجهري الالكتروني MEB في غياب الوسط الآكال والمثبط وتظهر الصورة خطوط رفيعة تشير إلى عملية الصقل الغير جيدة .

الصورة (ب).

توضح الصورة (ب) سطح الفولاذ C45 بعد وضعه في الوسط الآكال 1M HCl بعد مرور 24 ساعة من وقت الغمر تحت الماسح المجهري الالكتروني MEB ونلاحظ من خلال الصورة ظهور مناطق رمادية تتوافق مع أكاسيد الحديد ، كما نلاحظ ظهور حفر ناتجة عن تشكل الأسطح المتآكلة من خلال اختفاء الشكل الأصلي لسطح الفولاذ بسبب محلول HCl الحمضي .وكذالك وجود عيوب وشوائب على السطح ناتجة عن عملية التلميع الغير جيدة .والتآكل الحادث هو عبارة عن تآكل موضعي (سطحي) الذي ظهر على شكل حفر على سطح العينة ، أما ظهور الفقاعات بكثرة على سطح المعدن يرجع إلى تفاعل الحادث بين سطح المعدن والمحلول الحمضي مما يؤدي إلى تشكيل أكاسيد وهيدروكسيدات .هذه المركبات قادرة على تكوين روابط هيدروجينية مع أيونات المحلول الآكل مما يسبب تآكل سطح المعدن **[19]**.طبقة الأكسيد التي تشكلت على سطح الفولاذ غير متجانسة مما يمثل رواسب خيطية بسبب التآكل **[20]** .

الصورة المجهرية (ج)

تظهر الصورة سطح الفولاذ C45 في وسط الهيدروكلوريك في وجود المثبط بتركيز 0.6g/l بعد مرور 24 ساعة تحت الماسح المجهري الالكتروني MEB نلاحظ اختفاء كبير للمناطق البيضاء وتشكل طبقة

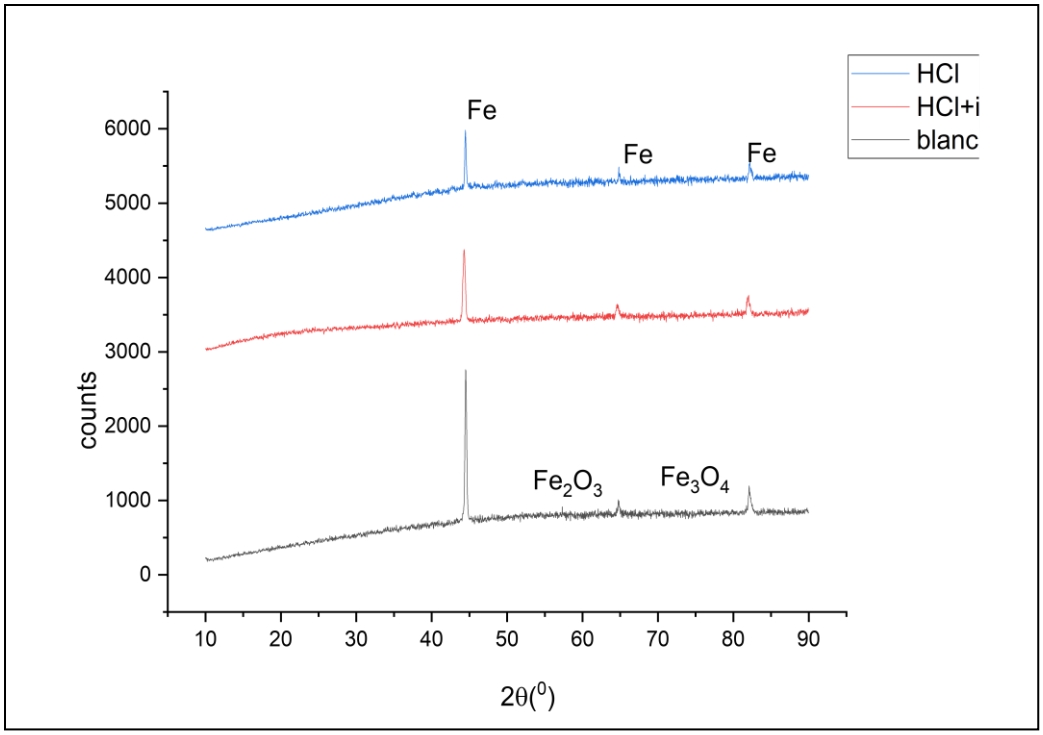
واقية من جزيئات المثبط موزعة بشكل متجانس تقريبا على سطح المعدن وتم تغطية جميع الحفر التي ظهرت على السطح في الصورة (ب) كما اختفت الشقوق المتشكلة على حدود الحبيبات وهذا يعني تفاعل المثبط على سطح الفولاذ **[21]** أي تحسن حالة سطح العينة بسبب تكوين طبقة واقية من المثبط على السطح ، لاحظنا وجود مسام على سطح التي يمكن أن تكون بسبب فقاعات الهيدروجين التي تم إطلاقها أثناء الغمر **[22]** وأيضا يمكن بسبب عدم ترك العينة لفترة كافية أو بسبب تركيز المثبط الذي يمكن أن يكون غير كافي . أما فيما يخص إختلاف المظهر بين سطح الفولاذ في وجود المثبط وغيابه إلى إمتزاز المكونات النشطة للمثبط على السطح الفولاذي الذي يمنع التآكل من مهاجمة عينة الفولاذ **[23]**.

أجرينا تحليلات EDX لتحديد العناصر المختلفة الموجودة على سطح الفولاذ .يمثل الشكل (III.14) تحليل EDX النوعي لحالة الفولاذ الطري المغمور في 1Mol HCl لمدة 72 ساعة من الغمر:

(و) في حالة عدم وجود المانع (هـ) في وجود المانع يكشف تحليل EDX الذي تم إجراؤه على القطب عن وجود الأكسجين والحديد (الشكلIII.4.) يجب أن يتوافق هذا مع بنية مركب أكسيد الحديد.

III.2.5. نتائج حيود الأشعة السينية (X ray)

للتأكد من فاعلية المستخلص المائي لأوراق الزعرور المثبط تم عمل اختبار الغمر لعينات الفولاذ C45 في وسط حمضي 1M من حمض الهيدروكلوريك لمدة 24 ساعة في وجود وغياب المثبط تم إجراء فحص الأشعة السينية وكانت النتائج كما هي موضحة في الشكل



الشكل (15.III) يمثل أطياف تحليل XRD لسطح الفولاذ C45لعينة عادية وعينتين بعد 72 ساعة من الغمر في 1M HCl في وجود المثبط وغيابه

في غياب المثبط نلاحظ انخفاض ملحوظ في قمم الحديد مقارنة بعينة الفولاذ العادية ويرجع سبب الإنخفاض في قمم الحديد إلى تكوين نواتج التآكل على سطح العينة وعدم وجود طبقة واقية تحمي السطح.

أما في حالة وجود المثبط نلاحظ زيادة في قمم الحديد مقارنة بالتي تم الحصول عليها في غياب المثبط وهذا بسبب تكوين طبقة تحمي السطح .وجود أكسيد الحديد على سطح العينة العادية وعدم وجوده أي أكسيد للمحاليل المثبطة ، وهذا يدل على أن سطح الفولاذ تم عزله عن المحلول بواسطة طبقة واقية **[24]**.

قائمة المراجع

المراجع بالغة العربية

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

[18] م. واصل، أسس كيمياء السطوح، الاكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي، القاهرة، مصر،2007.

[23] ن .مغني ، ن.وانيس ، تثبيط تآكل الفولاذ C 45 في وسط حمض لهيدروكلوريك HCl M0.5 بواسطة مستخلص مائي من قشور البرتقال ،مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر– بسكرة، 2021 .

المراجع باللغة الاتينية

[2] H.Lee Yun Sin et al، Aquilaria subintergra leaves extracts as sustainable mild steel corrosion inhibitors in HCl، Journal of Measurement، 109، 2017 ،334.

[3] O. A. Akinbulumo et al ، Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by Euphorbia heterophylla L. extract in 1.5 M HCl، Results in Materials 5 ،2020، 100074.

[4] A. Alamiery et al ، A study of acidic corrosion behavior of Furan-Derived schiff base for mild steel in hydrochloric acid environment: Experimental، and surface investigation، Materials Today: Proceedings،44، 2021.

[5] S. Ying Hong et al ، The Inhibitive and Adsorptive Characteristics of Orange Peel Extract on Metal in Acidic Media ، Progress in Energy and Environment ، 2019 ، 1-14.

[6] Boumeguet Fatima & Iabbassen Djohra، etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie، mémoire de Master، Université A.Mira - Bejaia، 2017.

[7] N. Boughezala، F. Lourabi،inhibition of the corrosion of C45 steel in the middle of hydrochloric acid 0.5M HCl by a water extract of mint leaves ،Master memory ،University Mohamed khider-Biskra،2022.

[8] B. Zakariae، Extraction، caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire these de doctorat، université sidi mohamed ben abdellah، 20 18.

[9] R. Idouhli, Y. Koumya. M.Khadiri, A. Aityoub , A. Abouelfida, , A. Benyaich, Inhibitory effect of Senecio anteuphorbium as green corrosion inhibitor for S300 steel، Journal of Industrial Chemistry، 2019، 133-143

[10] M. Boudalia et al، Green approach to corrosion inhibition of stainless steel in phosphoric acid of Artemesia herba albamedium using plant extract،J mater Res Technol،8،7، 2019،5763-5773.

[11] R. Tolulope Lotoa et al ، Synergistic effect of sage and jojoba oil extracts onthecorrosion inhibition of mild steel in dilute acid solution، procedia Manufacturing ،35،2019،310–314.

[12] Moddoura، N. Thèse de Doctorat، Université Kasdi Merbah-Ouargla، 2020.

[13] M.Hayat، Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par Utilisation des inhibiteurs Thèse de Doctorat، Université Mohamed Khider- Biskra، 2017.

[14] F. Bouhlal et al، Chemical and electrochemical studies of the inhibition performanceofhydro-alcoholic extract of used coffee grounds (HECG) for the corrosion of C38 steel in1M hydrochloric acid، Egyptian Journal of Petroleum، 29،2020،45-52.

[15] Go. Depan، D. Holmes، WE. Gallo، A. Knierim، K. Bertrand، T. Hernandez، R. Kinetic and thermodynamic analyses of the corrosion inhibition of synthetic extracellular polymeric substances. Journal of Peer J Materials science، 2020.

[16] A. Abdu Al-Zahra Rashq Al-sadi، Study of Polarization Curves for the Carbon Steel (X65-Steel) in Acidic Media memoir de Master، Al-Qadisiya University، Iraq 2016 .

[17] Mikhail، S. Lyubov، M. Lucia، D. Kira، P. Viktoriia، K. Alexandra، G. Comprehensive Study of the Action of Corrosion Inhibitors Based on Quaternary Ammonium Compounds in Solutions of Hydrochloric and Sulfamic Acids،Journal of Energies،2021، 24.

[19] A. Dehghani et al، A detailed electrochemical،theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution،Journal of Molecular Liquids 282، 2019،366–3 .

[20] T R. LOTO، and A، Busari، Inhibition effect of rosemary oil on mild steel corrosion in a wate based petrochemical drilling fluid، IOP Conference Series، Materials Science and Engineering، 2020، vol. 770، no 1، p. 3 .

[21] A. Sedik et al، Dardagan Fruit extract as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl Electrochemical and surface morphological studies، Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers، 107،2020، 189–200.

[22] L. Li Liao et al، Corrosion protection for mild steel by extract from the waste of lychee fruit in HCl solution Experimental and theoretical studies، Journal of Colloid and Interface Science، 520،2018، 41–49.

[24] L . Melle ، ETUDE DE LA PERFORMANCE D'INHIBITEURS DE CORROSION A BASE DE PHOSPHATE POUR LES CONSTRUCTIONS EN BETON ARME ، UNIVERSITE-ABOUBEKR-BELKAID–TLEMCEN،2013.

الخاتمة

الخاتمة

تعتبر المستخلصات النباتية مثبطات ممتازة للتآكل ويجب استغلالها خاصة لأنها طبيعية وصديقة للبيئة وغير سامة ،متوفرة، اقتصادية، ومتجددة . ولهذا السبب قمنا باستعمال مستخلص مائي لأوراق الزعرور بهدف استخدامه كمانع لتآكل الفولاذ C45 في وسط حمض هيدروكلوريك .(1MHCl)

لإجراء هذه الدراسة استخدمنا طريقة الكتلة الضائعة من خلال تغيير التركيز وزمن الغمس ودرجة الحرارة وتمت دراسة السطح باستعمال المجهر الالكتروني والأشعة السينية .

يمكن تلخيص النتائج كتالي:

❖ قمنا بدراسة تأثير المثبط باستعمال ثلاث تراكيز مختلفة g/l 1، g/l 3، g/l5 وأظهرت النتائج من خلال دراستنا أن التركيز g/l 5 حقق نتائج جيدة حيث لوحظ ان معدل التآكل منخفض و كفاءة تثبيط عالية بلغت % 98.11 .

❖ عند تغير زمن الغمر تم تسجيل أعلى كفاءة تثبيط بعد مرور 168 ساعة بتركز g/l 5 حيث بلغت 98.11%.

❖ من خلال تغير درجة الحرارة أظهرت النتائج أن كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة درجة الحرارة ، أي أن المثبط يمتلك استقرار حراري حيث قدرت أعلى كفاءة تثبيط عند التركيز g/l5 قدرت بـ 91.96% خلال درجة حرارة K323 ، من خلال هذه النتيجة تبين أنه ليس بضرورة أن تكون الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى الزيادة في معدل التآكل والنقصان في كفاءة التثبيط.

❖ هناك عدة عوامل تمكننا من معرفة طبيعة الامتصاص الفيزيائي لمستخلص مائي لأوراق الزعرور: طاقة التنشيط في وجود المانع تكون أقل من طاقة التنشيط في عدم وجود المانع ؛تشير القيم الإيجابية للانتالبي للتنشيط (ΔH_a) إلى عملية ذات طبيعة ماصة للحرارة.

❖ كما أوضحت معادلات متساوي الحرارة ,أن جزئيات المثبط (المستخلص مائي لأوراق الزعرور) ، تمتز على سطح المعدن وفقا لنموذج لانجومير ، و تكشف قيم الطاقة الحرة ΔG^0_{ads} أن آلية الإمتزاز الحاصلة هي فيزيائية.

❖ أما فيما يخص نتائج الفحص المجهري الالكتروني (MEB) يبين مدى تأثير المثبط على حماية سطح المعدن من تآكل حيث ظهرت طبقة على السطح المعدني أدى إلى اختفاء المناطق المتآكلة أما بالنسبة لحيود الأشعة السينية فقد لاحظنا أنه إذا غمس الفولاذ في حمض الهيدروكلوريك فإن نواتج التآكل Fe_2O_3و Fe_3O_4 وتختفي إذا أضيف مثبط إلى الوسط.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة الفعل التثبيطي للمستخلص المائي لأوراق الزعرور على تآكل الفولاذ C45في وسط حمضي (1M HCl) في غياب و وجود المثبط . وأجريت الدراسة التجريبية بإستخدام الكتلة الضائعة. تم الأخذ بعين الأعتبار تأثير التركيز ووقت الغمس وكذالك درجة الحرارة ، وأظهرت النتائج أن المثبط العضوي يقلل من معدل التآكل وكذالك وجدنا أن كفاءة التثبيط تزداد مع تركيز لتصل إلى ٪ 98.11 عند 5 . g/lوكما نستنتج من خلال هذه الدراسة نوع الأدمصاص المدروس هو ادمصاص فيزيائي تلقائي ناشر للحرارة . لمعاينة سطح عينات الفولاذ C45 بعد 72 ساعة من الغمر يتم إجراء التحليل بواسطة الماسح المجهر الإلكتروني (MEB) وحيود الأشعة السينية (RX) في وسط 1M HClفي حالة غياب ووجود المثبط ،حيث لاحظنا عن طريق الماسح المجهر الإلكتروني (MEB) وجود طبقة واقية تشكلت على سطح الفولاذ لهذا المثبط (مستخلص مائي لاوراق الزعرور)

الكلمات المفتاحية: التآكل ، مستخلص مائي لاوراق الزعرور ، المثبط ،الفولاذ ، الكتلة الضائعة.

Abstract

This work aims to study the inhibitory effect of the aqueous extract of hawthorn leaves on the corrosion of C45 steel in an acidic medium (1M HCl) in the absence and presence of the inhibitor. The experimental study was conducted using the weight loss method. The effects of concentration, immersion time, and temperature were considered. The results showed that the organic inhibitor reduces the corrosion rate, and it was found that the inhibition efficiency increases with concentration, reaching 98.11% at 5g/l. This study concludes that the type of adsorption observed is spontaneous exothermic physical adsorption. To examine the surface of the C45 steel samples after 72 hours of immersion, analysis was performed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) in a 1M HCl medium in the absence and presence of the inhibitor. The scanning electron microscopy (SEM) revealed the formation of a protective layer on the steel surface due to this inhibitor (aqueous extract of hawthorn leaves).

Keywords: corrosion, aqueous extract of hawthorn leaves, inhibitor, steel, weight loss.

Résumé

Ce travail vise à étudier l'effet inhibiteur de l'extrait aqueux des feuilles d'aubépine sur la corrosion de l'acier C45 dans un milieu acide (1M HCl) en absence et en présence de l'inhibiteur. L'étude expérimentale a été réalisée en utilisant la méthode de la perte de masse. Les effets de la concentration, du temps d'immersion et de la température ont été pris en compte. Les résultats ont montré que l'inhibiteur organique réduit le taux de corrosion, et il a été constaté que l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration, atteignant 98.11% à 5g/l. Cette étude conclut que le type d'adsorption observé est une adsorption physique spontanée exothermique. Pour examiner la surface des échantillons d'acier C45 après 72 heures d'immersion, une analyse a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX) dans un milieu de HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur. La microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier due à cet inhibiteur (extrait aqueux des feuilles d'aubépine).

Mots-clés : corrosion, extrait aqueux des feuilles d'aubépine, inhibiteur, acier, perte de masse

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA
Faculté des SE&SNV
Département des Sciences de la matière
Filière: Physique

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم :علوم المادة
شعبة :الفيزياء

تصريـح شرفـــي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): بوعافية أسماء

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء تخصص: فيزياء المواد

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 2017113062 الصادرة بتاريخ: 2021-09-29

المسجل بكلية: علوم الدقيقة والحياة قسم: علوم المادة

والمكلف بانجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الفيزياء

عنوانها: تنشيط ناكل العضوية في وسط المبرد كلوريدي

بواسطة مستخلصات الأوراق النعناع

أصرح بشرفي أني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 29-09-2024

إمضاء المعني بالأمر