

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



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء الطاقة والطاقات المتجددة

أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالبان:

مغني نور الهدى

وانيس نور الهدى

يوم: جوان 2021

تثبيط تآكل الفولاذ C45 في وسط حمض
الهيدروكلوريك 0.5M HCl بواسطة
مستخلص مائي من قشور البرتقال

لجنة المناقشة

رئيس اللجنة	MCA جامعة محمد خيضر بسكرة	نواجي مليكة
المتحن	Pr جامعة محمد خيضر بسكرة	عبد الواحد شالة
المؤطر	MCA جامعة محمد خيضر بسكرة	مرمي سعيدة

الإهداء

بسم الله الرحمان الرحيم

أهدي هذا العمل المتواضع لولديا الأعزاء الذين كانوا دائماً المصدر
الرئيسي للإلهام وراء كل شيء . جهودي وإنجازاتي ، أشكركم على كونكم
دائماً أفضل داعم لي ، إلى أعز الأخوة إلى أصدقائي اعزاء هدى رميسة
لبنى خولة سهيلة شكرا لدعمكم .

أنا محظوظة جدا كونكم في حياتي

مغني نور الهدى

الإهداء

إلى قلب النابض ،إلى من كانت دعواتها سر نجاحي أمي حفظها الله
إلى تاج رأسي إلى من سعى لأجل راحتي ونجاحي أبي حفظه الله
إلى ضلعي الثابت الذي لايميل إخوتي
إلى الأصدقاء من كانوا برفقتي ومصاحبتي أثناء دراستي في جامعة

نور ، رميسة، لبنى، فاطمة الزهراء

إلى كل من ساهم في مساندتي وتشجيعي شيماء، رابعة

أهديهم تخرجي وثمره نجاحي وتعب 19 عاما.

وانيس نور الهدى

شكر وعرّفان

الحمد لله السميع العليم ذو العزة والفضل العظيم و الصلاة و السلام على
المصطفى الهادي الكريم وعلى آله وصحبه أجمعين ، امتثالاً لقوله تعالى : { ولقد
أتينا لقمان الحكمة أن أشكر الله ومن يشكر فإنما يشكر لنفسه ومن كفر لئن الله
غني حميد (12) } " لقمان آية 12".

ولله الشكر أولاً وأخيراً و الحمد لله الذي وفقنا وأنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا
على اتمام هذا العمل

أتقدم بجزيل الشكر و الامتنان للدكتورة الفاضلة "مريم سعيدة" التي أشرفت على
هذا العمل ولم تبخل علينا بنصائحها وإرشاداتها طيلة هذا العمل فجزاها الله كل
خير

ولا ننسى أن نقدم جزيل الشكر والثناء إلى أساتذتنا الافاضل على ما قدموه لنا
طيلة المسار الجامعي

شكر خاص لمخبر الفيزياء والكيمياء و الزملاء الذين قدموا لنا يد العون
والمساعدة في هذا البحث وجزاهم الله عنا كل خير

الفهرس

I.....	إهداء
II.....	إهداء
III.....	شكر و عرفان
IV.....	الفهرس
VII.....	قائمة الاشكال
VIII.....	قائمة الجداول
IX.....	جدول الرموز
XI.....	جدول المصطلحات
01.....	المقدمة العامة
03.....	مراجع المقدمة العامة
المحور الاول: عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه	
05.....	1.I. مقدمة
05.....	2.I. مفاهيم عن التآكل
05.....	3.I. آلية حدوث التآكل
06.....	4.I. تآكل المعدن في الوسط الحمضي
07.....	5. I. أنواع التآكل
07.....	6.I. أشكال التآكل
10.....	7.I. أسباب تآكل المعادن والسيانك
10.....	8.I. العوامل المؤثرة على التآكل
10.....	1.8.I. تأثير درجة الحرارة
11.....	2. 8.I. تأثير الحموضة
11.....	3.8.I. تأثير الملوحة
11.....	4.8.I. تأثير النظام الهيدروديناميكي
12.....	9.I. طرق الحماية من التآكل
12.....	1.9.I. الحماية باستخدام المثبطات
12.....	1.1.9.I. مفهوم المثبطات

13.....	2.1.9.I أنواع مثبطات التآكل.
13.....	1.2.1.9.I المثبطات الغير عضوية
13.....	2.2.1.9.I المثبطات العضوية
14.....	3.1.9.I تصنيف المثبطات.
17.....	4.1.9.I آليات الامتزاز لمثبطات التآكل.
17.....	5.1.9.I أنواع الامتزاز
17.....	1.5.1.9.I الامتزاز الفيزيائي.
18.....	2.5.1.9.I الامتزاز الكيميائي
18.....	6.1.9.I متساوي حرارة الامتزاز.
20.....	7.1.9.I المعادلات الأساسية لديناميكا الحرارية
20.....	1.7.1.9. I معادلة فان ليس هوف
20.....	7.1.9.I 2. طاقة التنشيط E_a
22.....	مراجع المحور الأول
المحور الثاني : دراسة الفعالية التثبيطية	
27.....	1.II مقدمة.
27.....	2.II الأجهزة المستعملة.
27.....	3.II تحضير العينات.
27.....	1.3.II العينات المدروسة.
28.....	2.3.II قطع العينات
28.....	3.3.II الصقل الميكانيكي.
29.....	4.II تحضير المحاليل.
29.....	1.4.II تحضير الوسط الاكل (محلول حمض الهيدروكلوريك HCl).
29.....	2.4.II تحضير المحلول الام (المثبط).
30.....	5.II تقنيات دراسة سرعة التاكل
31.....	1.5.II تقنية الكتلة الضائعة.
32.....	2.5.II مبدأ عمل تقنية الكتلة الضائعة.
33.....	6. II طرق التوصيف
33.....	1.6.II المسح المجهرى الالكتروني (SEM)
35.....	مراجع المحور الثاني.

المحور الثالث: مناقشة النتائج وتفسيرها

36	1.III مقدمة.....
36	2.III دراسة قياسات الكتلة الضائعة.....
36	1.2.III تأثير التركيز.....
39	2.2.III تأثير زمن الغمر على الفعالية التنشيطية.....
41	3.2.III تأثير درجة الحرارة.....
44	1.3.2.III تحديد طاقات التنشيط.....
48	2.3.2.III أنواع متساوي الإمتزاز.....
54	1.2.3.2.III معلمات الامتزاز الديناميكية الحراري.....
57	3.III نتائج الماسح المجهرى الإلكتروني (SEM).....
57	3.1.III البنية المرفولوجية.....
61	مراجع المحور الثالث.....
64	الخاتمة العامة.....
66	الملحق.....
78	مراجع الملحق.....

قائمة الأشكال

المحور الأول: عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه

الشكل. I.1. مخطط يوضح أنواع التآكل.....07

الشكل. I.2. مخطط يوضح تقييم كفاءة التثبيط، العوامل التي تؤثر على أداء المثبط و العوامل المتحكمة في كفاءته...16

المحور الثاني: دراسة الفعالية التثبيطية

الشكل. II.1. جهاز الصقل الميكانيكي28

الشكل. II.2. أهم الخطوات المتبعة في تحضير المستخلص المائي لقشور البرتقال.....30

الشكل. II.3. التركيب التجريبي لتجربة الكتلة الضائعة في وجود المثبط.....32

الشكل. II.4. الميزان الإلكتروني المستعملة في طريقة الكتلة الضائعة.....33

الشكل. II.5. جهاز المسح المجهر الإلكتروني (SEM)34

المحور الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

الشكل. III.1. منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط.....37

الشكل. III.2. تأثير تركيز المثبط على الفعالية التثبيطية.....37

الشكل. III.3. تغيرات سرعة تآكل الفولاذ C45 في 0.5M HCl بدلالة زمن الغمر ووجود المثبط (مستخلص مائي قشور البرتقال).....40

الشكل. III.4. تغيرات سرعة التآكل الفولاذ بدلالة درجة الحرارة في غياب ووجود المثبط.....43

الشكل. III.5. منحنى Arrhenius للفولاذ في الوسط 0.5M HCl بوجود المثبط (مستخلص قشور البرتقال) وغيابه لسرعة تآكل V_{corr} بدلالة $1/T$47

الشكل. III.6. منحنى Arrhenius للفولاذ في الوسط 0.5M HCl بوجود المثبط (مستخلص قشور البرتقال) وغيابه لسرعة تآكل $\log(T_{corr}/T)=1/T$48

الشكل. III.7. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج لانجومير.....49

الشكل. III.8. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج تميكن.....49

الشكل. III.9. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج فرومكين.....50

الشكل. III.10. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج فروندلنتش.....50

الشكل. III.11. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج El-Alwado51

الشكل. III.12. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج فلوري هوجينز.....51

الشكل. III.13. منحنى تغيرات K_{ads} بدلالة درجة الحرارة $\ln(K_{ads})=f(1/T)$55

الشكل. III.14. منحنى تغيرات ΔG_{ads}^0 بدلالة درجة الحرارة $\Delta G_{ads}^0=f(T)$57

الشكل. III.15. صورة مجهرية (SEM) لسطح الفولاذ بعد 24 ساعة من غمر في 0.5M HCl.....58

قائمة الجداول

المحور الأول: عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه

- الجدول I.1. يوضح أشكال التآكل.....08
- الجدول I.2. يوضح العوامل المؤثرة على التآكل.....11
- الجدول I.3. يوضح مجال تصنيف المثبطات.....14
- الجدول I.4. يوضح طبيعة الامتزاز.....19
- الجدول I.5. يوضح أهمية المعلمات الديناميكية الحرارية.....21

المحور الثاني: دراسة الفعالية التثبيطية

- الجدول II.1. النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ 0.45% المستعمل.....27

المحور الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

- الجدول III.1. تغيرات معدل التآكل و الكفاءة التثبيطية للفولاذ C45 في 0.5M HCl بدلالة تركيز المثبط.....36
- الجدول III.2. سرعة تآكل الفولاذ C45 في 0.5M HCl بدلالة زمن الغمر في غياب وجود المثبط.....40
- الجدول III.3. سرعة التآكل والكفاءة التثبيطية (E%) في غياب وجود المستخلص المائي لقشور البرتقال بدلالة درجة الحرارة.....42
- الجدول III.4. يوضح قيم كل من ΔS_a و ΔH_a و E_a للفولاذ C45 في 0.5M HCl في وجود وغياب المثبط (المستخلص المائي لقشور البرتقال).....45
- الجدول III.5. تغيرات تغطية السطح θ بدلالة تركيز المثبط C (g/l).....49
- الجدول III.6. قيم معامل الارتباط (الميل) لجميع معادلات متساوي الحرارة.....52
- الجدول III.7. قيم طاقة جيبس ΔG^0_{ads} و معامل الامتزاز Kads لجميع التراكيز حسب نموذج لانجوميير.....53
- الجدول III.8. قيم ثابت الامتزاز kads عند تغيرات درجة الحرارة.....54
- الجدول III.9. يوضح قيم معلمات الامتزاز الديناميكي الحراري للمستخلص المائي من قشر البرتقال في 0.5M HCl بدلالة تغيرات درجة الحرارة.....55

جدول الرموز

الرمز	الإسم
T_{corr}	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
EI	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
$C_{soulvent}$	تركيز المذيب

عدد افوغادرو	N_A
طاقة التنشيط	E_a
الطاقة الحرة (طاقة جيبس)	ΔG_{abs}^0
انتالبي التنشيط	ΔH_{abs}^0
انتروبي التنشيط	ΔS_{abs}^0

جدول المصطلحات باللغة الإنجليزية

الإسم باللغة الإنجليزية	الإسم باللغة العربية
corrosion	التآكل
chemical corrosion (dry)	(التآكل الكيميائي (الجاف)
electrochemical corrosion (wet)	التآكل اكتروكيميائي (الرطب)
Bacterial (biological) corrosion	التآكل البكتيري (البيولوجي)
Uniform Corrosion	التآكل المنتظم
Localized corrosion	التآكل الموضعي
Galvanic or bimetallic corrosion	التآكل الغلفاني أو ثنائي المعدن
Stress Corrosion Cracking	التآكل الشقوق الاجهادي
Sélective Liaocheng or Parking	التآكل الاختياري أو الفصل الانتقائي
Erosion corrosion	التآكل بالتعرية
Inter-granular Corrosio	تآكل بين الحبيبات
anodic inhibitors	مثبطات الانوديك
cathodic inhibitors	مثبطات الكاثوديك

mixed inhibitor	المثبطات المختلطة
adsorption inhibitors	مثبطات الامتزاز
passivation inhibitors	مثبطات التخميل
corrosion Rate	معدل التآكل
efficiency inhibition	كفاءة التنشيط
immersion time	زمن الغمر
adsorption mechanisms	آليات امتزاز
physical adsorption	الامتزاز الفيزيائي
chemical adsorption	الامتزاز الكيميائي
activation energy	طاقة التنشيط
Gibb's free energy	الطاقة الحرة
enthalpy activation	انتالبي التنشيط
entropy activation	انتروبي التنشيط
Isothermal adsorption	امتزاز متساوي الحرارة
scanning electron microscopy	المسح المجهري الالكتروني

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يعتبر الفولاذ من بين المعادن الأكثر شيوعاً في التطبيقات الصناعية ويتم استخدامه على نطاق واسع في أنابيب البترول والنفط، معدات البناء، المصانع والجسور، السفن و وسائل النقل البري وغيرها، نظراً لما يمتلك من خصائص ميكانيكية جيدة منها المتانة القوية و مقاومة الصدأ كما أنه متوفر بكثرة وبتكلفة منخفضة، إلا أنه أكثر عرضة لتآكل بسهولة [1،2].

تآكل المعادن مشكلة طبيعية كبيرة ،وُصفت بأنها سبب تدهور المعدن أو خصائصه بسبب التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي بين المعدن وبيئته. فتأثير هذه الظاهرة مكلف للغاية من خسائر مادية وبشرية [3]. كما صرحت الدراسات التي قامت بها NACE International عام 2016 بأن الخسائر الاقتصادية الناجمة عن التآكل على المستوى العالمي تقدر بـ 2.5 تريليون دولار أمريكي أي ما يقارب 3.4 % من الناتج المحلي الإجمالي العالمي [4].

تستعمل المحاليل الحمضية القائمة على حمض الهيدروكلوريك في العديد من الأنشطة الصناعية مثل التخليل، التنظيف الكيميائي وكذلك ازالة الترسبات ويتبعه عادة انحلال كبير للمعدن بسبب عدوانية المحاليل الحمضية [5].

كان منع تآكل الفولاذ في الوسط الحمضي موضوع إهتمام كبير ، حيث توجه الباحثون إلى إيجاد عدة طرق للحد من التآكل سواء على مستوى تغيير المعدن أو على مستوى تغيير الوسط الآكل وذلك بإضافة مركبات تسمى المثبطات و هي أكثر الطرق استعمالاً [6] ، وتعرف هذه الأخيرة حسب الرابطة الوطنية لمهندسي التآكل « NACE » بأنها مادة كيميائية تضاف بتركيز صغيرة إلى الوسط العدواني لتقلل أو تمنع التآكل [7] ، 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 إستلزم التوقف عن إستخدامها [8]. وفي آونة الأخيرة اتجه إهتمام الباحثون الى مسار جديد في حماية المعادن من التآكل يعرف بالمثبطات العضوية الصديقة للبيئة أو المثبطات الخضراء بسبب توفرها في الطبيعة كما أنها غير سامة وغير مكلفة و لها قابلية التحلل البيولوجي وكانت لها نتائج جيدة على تثبيط تآكل الفولاذ لإحتوائها على مركبات تتمثل في جزيئات غير متجانسة وتتكون من روابط π وذرات الأكسجين O والنيتروجين N و الكبريت S ويعتقد أن هذه الجزيئات تزيد من إمتزاز المثبيطات على سطح المعادن وبالتالي تخفض معدل التآكل عن طريق تشكيل فيلم واقى مكثف على سطح المعدن [9،10].

يهدف بحثنا الحالي الى تحضير مركبات عضوية تتمثل في مستخلص مائي من قشور البرتقال في وسط لدراسة تثبيط تآكل الفولاذ C45 في الوسط الحمضي 0.5MHCl بإستخدام تقنية الكتلة الضائعة تم تقسيم هذا البحث الى 3 محاور تتمثل في:

المحور الأول:يشمل الدراسة النظرية في عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه بإستعمال المثبطات.

المحور الثاني: تم فيه وصف طريقة تحضير المحلول وذكر بعض الأجهزة المستعملة في دراسة الفعالية التثبيطية.

المحور الثالث: تمت فيه مناقشة وتفسير النتائج المتحصل عليها من تقنية الكتلة الضائعة وتحليل الفحص المجهرى للماسح المجهرى الالكتروني (SEM) .

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

مراجع المقدمة العامة

المراجع باللغة الاتنية

- [1]H. Wei et al, Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art, Materials Today Sustainability, 10, (2020), 100044.
- [3] H. M. Abd El-Lateef et al, Synthesis, experimental, and computational studies of water soluble anthranilic organoselenium compounds as safe corrosion inhibitors for J55 pipeline steel in acidic oilfield formation water, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,625,(2021)126894.
- [4]Ch. Verma et al, An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media, Journal of Molecular Liquids, 266, (2018), 577–590.
- [5] A. Thome et al, Chalcone oxime derivatives as new inhibitors corrosion of carbon steel in 1 M HCl solution, Journal of Molecular Liquids, 337, (2021), 116398.
- [7] Mr.D. Daoud, Étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas , Sétif,(2016).
- [8] N.mhiri et al, corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and it is main antioxidant compounds,corrosion science,102,(2016),55-62.
- [9]G.vasyliiev et al ,pape grist extract (brassica napus) as a green corrosion inhibitor for water systems, material today: proceedings,6,(2019),178-186.
- [10] H. Lee Yun Sin et al, Aquilaria subintergra leaves extracts as sustainable mild steel Corrosion inhibitors in HCl, Measurement, 109 (2017), 334–345.

المراجع باللغة العربية

- [2] د.خالد عثمان شرف ، دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية ، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية ، المجلد الثامن والعشرون ، العدد الأول ، (2012)، 38.

[6] دقموش مسعودة، تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملأها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن اطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرياح ، ورقلة، (2014).

المحور الاول

عموميات حول التآكل

وطرق الحماية منه

1.1. مقدمة

تآكل المعادن والسبائك هو مشكلة عالمية كبيرة على وجه الخصوص يؤثر على الاقتصاد الصناعي وكذلك البنى التحتية والمباني [1] ، التآكل هو تلف المعدن بهجوم كيميائي أو التفاعل مع بيئتها ، [2] وأصبح هذا الأخير مشكلة العصر فهو يسبب العديد من الخسائر المادية التي تؤثر على الاقتصاد هذا ما جعل جميع الدول وخاصة منها المتقدمة تسعى للحد من هذه الظاهرة والبحث عن طرق الحماية منها [3].

2.1. مفاهيم عن التآكل

❖ يُعرف التآكل بأنه تلف سطحي للمعادن أو خواصها نتيجة تفاعلها مع الوسط الخارجي أو التلف الناتج عن تفاعل بين مادتين أو أكثر (المعدن والأكسجين) أو مكوناتها بوجود وسط مساعد مثل الحرارة والرطوبة أو الأملاح [4].

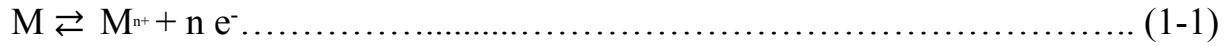
❖ التآكل هو ظاهرة طبيعية وعفوية تنتج إلى تحويل المعادن النقية وسبائكها إلى عدة مستقرة مثل الكبريتيد والأكاسيد والهيدروكسيدات وما إلى ذلك بواسطة المادة الكيميائية أو التفاعلات الكهروكيميائية مع البيئات المحيطة [5].

❖ التآكل هو تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي بينهما أي مادة معينة ، عادة ما تكون معدنية ، والبيئة المحيطة بها مما يؤدي في النهاية إلى تدهور المواد و خصائصه [6].

❖ يعرف تبعاً للنظام الدولي ISO8044 على أنه تأثير متبادل فيزيائي كيميائي بين المعدن والوسط المحيط به ، ينتج عنه تغيير في الخواص المميزة للمعدن [7].

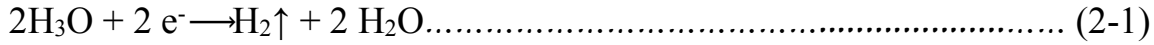
3.1. آلية حدوث التآكل

سبب حدوث التآكل هو عدم استقرار المعدن و ينشأ التآكل نتيجة حدوث تفاعلات الأكسدة و الارجاع ، حيث يعرف هذا النوع من التآكل بالكهروكيميائي [8] .



❖ تفاعل تحرير الهيدروجين

في الوسط الحمضي فإن تفاعل الكاتودي هو:



في الوسط القاعدي فإن التفاعل الكاتودي :



❖ تفاعل إرجاع الاوكسجين

يحدث التفاعل الكاتودي في الوسط القاعدي ويتم فيه ارجاع الوكسجين حسب التفاعلات [8] .



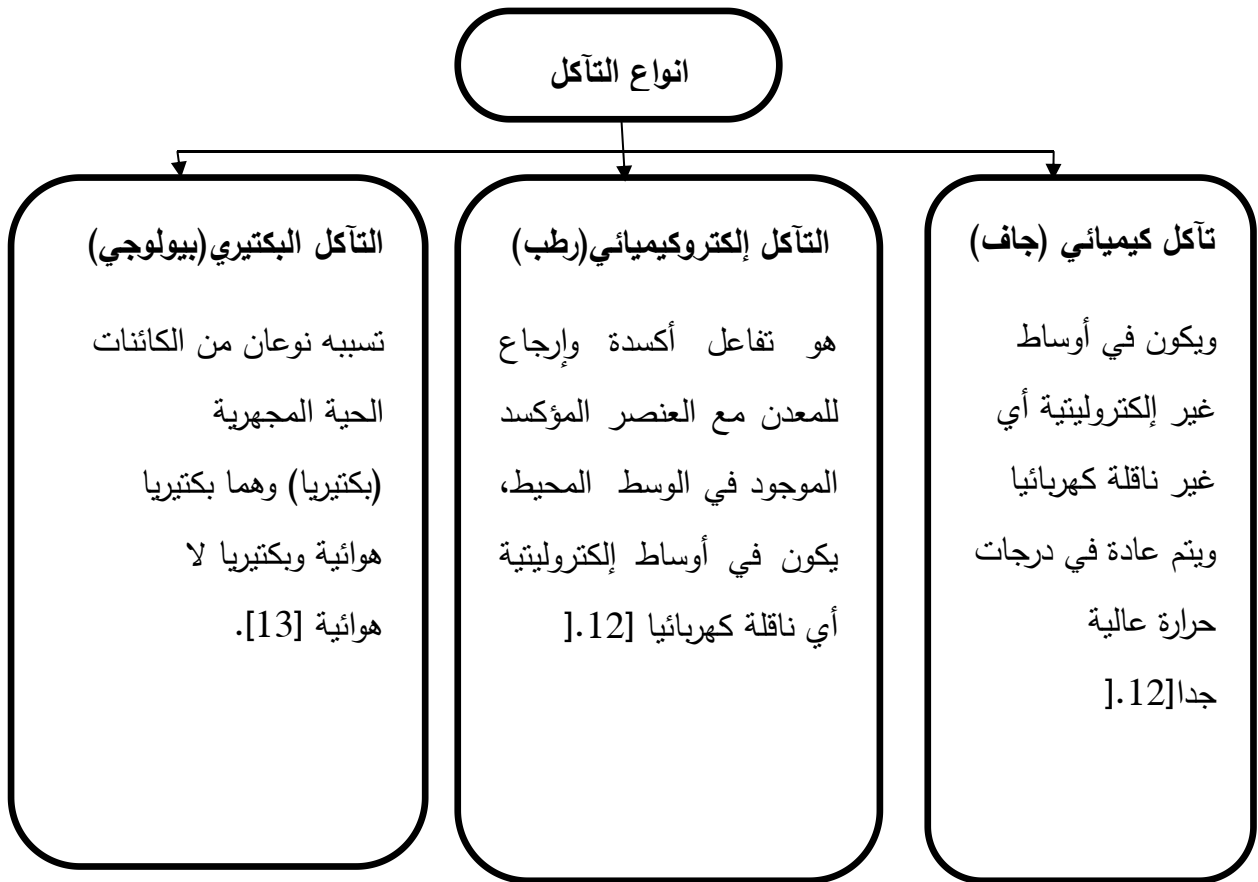
4.I. تآكل المعدن في الوسط الحمضي

تعد الوسائط الحمضية بيئات عدوانية للمعادن و السبائك ، حيث يذوب المعدن في مناطق الانود عن طريق تفاعل اكسدة ذرات المعدن لتفقد ايونات معدنية في المحلول ، و يتم تفاعل الارجاع عند الكاتود وفيه تتحرر ايونات الهيدروجين في الحمض مع تطور الهيدروجين، تستعمل المحاليل الحمضية القائمة على حمض الهيدروكلوريك لتنظيف الكيميائي والتخليل بشكل عام في درجات الحرارة المنخفضة [10،9،5].

I. 5. أنواع التآكل

حسب طبيعة البيئة المحيطة التي تتفاعل معها المادة يمكن تصنيف التآكل إلى ثلاث أنواع رئيسية

وهي (كيميائية، الكهروكيميائية، البكتيرية) [11].



الشكل I. 1. مخطط يوضح أنواع التآكل

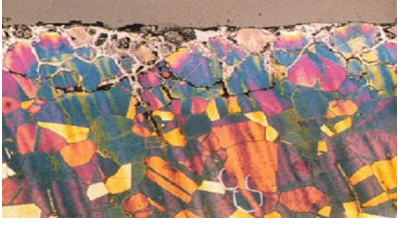
I. 6. أشكال التآكل

تم تحديد عدة أشكال من التآكل بناءً على الصورة المرئية التي تظهر على السطح المعدني [14].

الجدول 1.1. يوضح أشكال التآكل.

النوع	تعريفه	صورة عنه
التآكل المنتظم	يسمى أيضا بتآكل العام [15] ، هو النوع الأكثر شيوعا لأنه يتم على جميع نقاط سطح المعدن بنفس المعدل أي بسرعة ثابتة مما يجعل سماكة التآكل منتظمة. مثال على هذا النوع هو تآكل الحديد في المحاليل الحمضية [3].	 <p>الشكل 1.1. التآكل المنتظم [16].</p>
التآكل الموضعي	هو شكل مهم من أشكال التآكل يتميز بمظهره في منطقة محددة من الهيكل المعدني [14]، حيث يسبب شقوق ونقر على السطح المعدني [8].	 <p>الشكل 1.2. التآكل الموضعي [16].</p>
التآكل الغلفاني أو ثنائي المعدن	هو من أكثر الأشكال شيوعا في الوسط المائي [16] ، يحدث بين معدنين مختلفين في سبيكة واحدة عندما يتعرضان لبيئة آكلة [17] ، ويتم توليد فرق جهد كهربائي ، يمثل المعدن الذي يمتلك جهدا سلبيا أكبر بالأنود والمعدن الذي يمتلك جهدا سلبيا أقل يمثل الكاتود [8].	 <p>الشكل 1.3. التآكل الغلفاني أو ثنائي المعدن [13].</p>

<p>الشكل I. 4. تآكل الشقوق الإجهادي [11].</p>	<p>هو تكسير المعدن الناتج عن العمل المشترك لـ الإجهاد الميكانيكي والتفاعل الكهروكيميائي [18].</p>	<p>تآكل الشقوق الإجهادي</p>
<p>الشكل I. 5. التآكل الشقي أو التصدي [23].</p>	<p>نجد هذا النوع من التآكل على فجوات سطح المعدن أو السبيكة، كما يؤدي إلى تلف المعدن الناتج عن تغلغل ذرات الهيدروجين إلى داخل المعدن، ويسبب حدوث تصدعات وشقوق تجعله يفقد خصائصه الميكانيكية [8].</p>	<p>التآكل الشقي أو التصدي</p>
<p>الشكل I. 6. التآكل الإختياري أو الفصل الإنتقائي [11].</p>	<p>يتم في هذا النوع طرد أو إزالة عنصر من مثل، السبيكة عن طريق عمليات التآكل الإزالة الإنتقائية للزنك في سبائك النحاس الأصفر [17].</p>	<p>التآكل الإختياري أو الفصل الإنتقائي</p>
<p>الشكل I. 7. التآكل بالتعرية [16].</p>	<p>هو الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط التآكلي و سطح المعدن ، من الأوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية الغازات والمحاليل أو المواد العضوية [19].</p>	<p>التآكل بالتعرية</p>
	<p>نجده في حدود المواد البلورية أكثر عرضة</p>	<p>التآكل بين</p>

 <p>الشكل 1.I. التآكل بين الحبيبات [16].</p>	<p>للتآكل [17] ، وينتج عن الهجمات الكهروكيميائية أو الكيميائية على حدود الحبيبية ويكون مصحوبا بالنسبة عالية من الشوائب بالقرب من حدود المعدن [14].</p>	<p>الحبيبات</p>
---	--	-----------------

7.II. أسباب تآكل المعادن والسبائك

تشمل هذه الأسباب وجود الماء في صورة رطوبة الهواء ، القواعد أو الوسط الحمضي ، الأملاح ، الكيماويات السائلة ، ملمعات المعادن وكذلك الغازات الخطرة التي يمكن أن تؤدي إلى التآكل على سطح المعدن [20] .

8.I. العوامل المؤثرة على التآكل

تعتمد ظاهرة التآكل على عدد كبير من العوامل التي تلعب دوراً في تحديد تطوّرهم [19] .

1.8.I. تأثير درجة الحرارة

بشكل عام ، تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى تسريع ظاهرة التآكل ، لأنه يقلل من مجالات ثبات المعادن ويسرع الحركة و ردود الفعل، ومع ذلك يختلف باختلاف البيئة المسببة للتآكل التي توجد فيها المادة [21] .

2.8.I. تأثير الحموضة

إن قابلية المادة للتآكل هي دالة لدرجة الحموضة في المنحل بالكهرباء. التركيز العالي للبروتونات في المحلول يزيد من عدوانية الوسط الذي تعديل توازن التفاعلات الكيميائية والكهروكيميائية ، تآكل يزيد مع تناقص درجة الحموضة المتوسطة [21] .

3.8.I. تأثير الملوحة

زيادة الأملاح الذائبة في الوسط تزيد من سرعة إنتقال التيار الكهربائي و بالتالي زيادة سرعة التآكل [22].

4.8.I. تأثير النظام الهيدروديناميكي

تعمل الديناميكا المائية على إصلاح معدلات التفاعل من خلال التحكم في نقل المادة عن طريق إنشاء طبقة حدودية لإنتشار الأنواع تسمى طبقة نرنست ، والتي توضح أهمية إثارة الإلكتروليت أثناء إختبارات التآكل [18].

الجدول.2.I. يوضح العوامل المؤثرة على التآكل.

الوسط	طبيعة المعدن	عامل الوقت	ظروف الاستعمال
تركيبية الوسط الغازي أو السائل. مقدار الملح الذائب والأكسجين. طبيعة الوسط PH . درجة الحرارة. الشروط الترموديناميكية. إضافة المثبط [3].	التركيب الكيميائي . المعالجة الحرارية . المعالجة الميكانيكية . طريقة التحضير [3].	شروط الحفظ . الإجهاد الميكانيكي [15].	حالة السطح . شكل العينة . تحريض ميكانيكي . التلحيم . شروط التجميع [3].

9.I طرق الحماية من التآكل [24]

- ❖ طلاءات المضادة للتآكل.
- ❖ الحماية الكاثودية والأنودية .
- ❖ حماية عن طريق المثبطات.

1.9.I الحماية باستخدام المثبطات**1.1.9.I مفهوم المثبطات**

❖ إن تعريف مثبط التآكل "المانع" ليس وحيدا فهو يملك العديد من التعريفات لكن التعريف المعتمد عليه من قبل الرابطة الوطنية لمهندسي التآكل « NACE » ، هو مادة كيميائية فعالة عند إضافتها بتركيزات صغيرة تقلل أو تمنع من تفاعل المعدن مع البيئة [25].

❖ هي المركبات الكيميائية التي يتم إمتصاصها على الأسطح المعدنية ، لتقليل أو التحكم أو منع التآكل [26].

❖ المثبط (المانع) هو مركب كيميائي يضاف بتركيز منخفض إلى وسط تآكل ، يقلل من معدل تآكل المعدن دون التأثير على مقاومته الميكانيكية، يجب أن يكون المانع مستقر في وجود المكونات المتوسطة الأخرى عند تشغيل درجات بتركيزات منخفضة ومتوافقة مع معايير عدم سمية وغير مكلفة [27].

يتم استخدام مثبطات التآكل على نطاق واسع بسبب اتساع تواجدها و تكلفتها المنخفضة كما

أنها ذات كفاءة جيدة [28].

2.1.9.I. أنواع مثبطات التآكل

تصنف مثبطات التآكل عادة على أنها عضوية و غير العضوية [29].

1.2.1.9.I. المثبطات غير العضوية

تعرف بالمركبات التقليدية السامة مثل الكرومات الفوسفات النترات ينتج عنها اطلاق غازات سامة مما [28] يعتبر مثبط الكرومات من المثبطات غير 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 التآكل [30] ، أصبحت المثبطات الغير عضوية محدودة ومهجورة بشكل متزايد بسبب بيئتها السمية ، وخطورة اصابة الانسان بالسرطان ، والتكلفة العالية [26].

❖ تم تطوير الكثير من المواد كمثبطات للتآكل ومع ذلك ، فإن بعض المركبات الاصطناعية قد تؤدي إلى تلوث البيئية ، مما يزيد من المخاطر على صحة الإنسان في الآونة الأخيرة تحول الاهتمام إلى استكشاف مواد منخفضة التكلفة وقابلة للتحلل البيولوجي تعرف بمثبطات التآكل الصديقة للبيئة [7].

2.2.1.9.I. المثبطات العضوية

تعرف بالمثبطات الخضراء الصديقة للبيئة التي يتم إنتاجها من مصادر متجددة ومنخفضة التكلفة وغير سامة ،تقدم نسبة عالية من كفاءة التثبيط [32] ، تتمثل في نباتات "المستخلصات والزيوت" ، أدوية ، السوائل الأيونية ... الخ [24] ، يمكن إستخلاص المكونات بسهولة بطرق بسيطة للغاية ، لذلك هذه المنتجات متوافقة مع الإنسان والبيئة [33] ،يحتوي مستخلص المنتجات الطبيعية على العديد من الجزيئات العضوية التي تحتوي على حلقات عطرية أو مجموعات وظيفية مثل الهيدروكسيل والكربونيل

والكربوكسيل مثل NH_2 و CO و CHO ،مسؤولة عن خصائص منع التآكل تمتص هذه المركبات على السطح المعدني لتشكيل طبقة واقية ،يستخدم هذا النوع من المثبطات في بيئات الحمضية [11، 28، 35].

3.1.9.I تصنيف المثبطات

تم تصنيف المثبطات إلى فئات مختلفة على أساس طبيعتها الكيميائية ، وسط تآكل وآلية العمل. في الواقع ، اعتماداً على الطبيعة الكيميائية .

الجدول 3.I يوضح مجال تصنيف المثبطات.

المثبط	مجال التصنيف
المثبطات المستخدمة في وسط عضوي المثبطات المستخدمة في وسط غازي	حسب مجال التطبيق
مثبطات العضوية مثبطات غير العضوية	حسب تركيبها الكيميائي
مثبطات الأنوديك مثبطات الكاثودية المثبطات المختلطة	حسب الطبيعة الكهروكيميائية
مثبطات الإمتزاز مثبطات التخميل تشكل أغشية التخميل	حسب طريقة العمل

يجب أن يتوفر المثبط "المانع" على عدة شروط نذكر منها ما يلي : [21]

❖ خفض معدل تآكل المعدن دون التأثير على خصائصه الفيزيائية والكيميائية ، ولا سيما المقاومة

الميكانيكية.

❖ أن تكون مستقرة في وجود المكونات الأخرى للوسيط لا سيما المؤكسدات.

❖ أن تكون مستقرة في درجات حرارة المستخدمة.

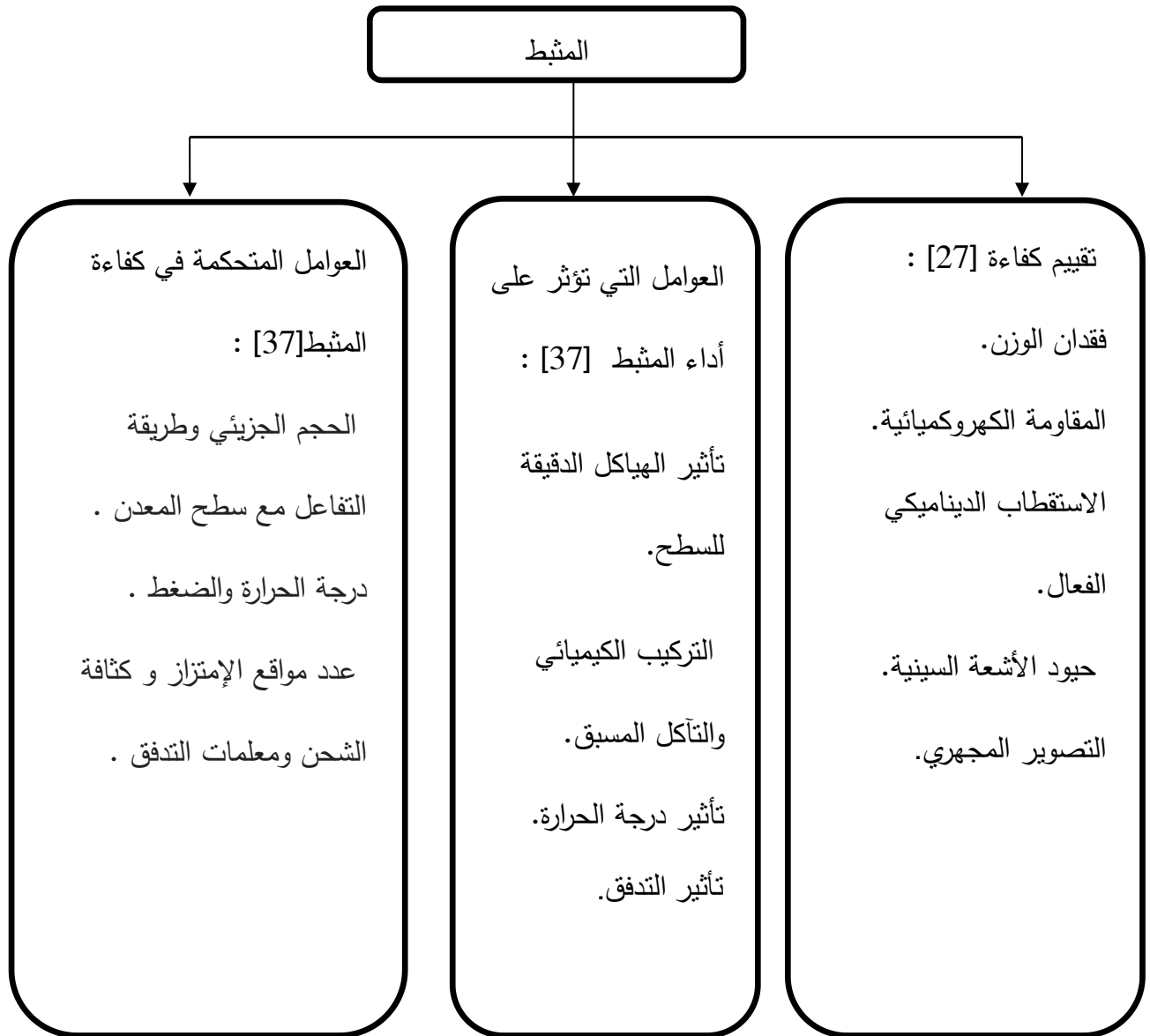
❖ تكون فعالة عند التركيز المنخفض.

❖ أن تكون متوافقة مع معايير عدم السمية.

❖ منخفضة التكلفة ومتواجدة بشكل واسع.

فيما يلي نعرض أهم معلومات الخاصة بالمثبطات المتمثلة في تقييم كفاءة المثبط والعوامل

المتحكمة في أداء المثبط وكفائته.



الشكل 2.I. مخطط يوضح تقييم كفاءة التثبيط، العوامل التي تؤثر على أداء المثبط و العوامل المتحكمة في

كفاءته.

4.1.9.I آليات الإمتزاز لمثبطات التآكل

يعتمد مبدأ عمل مثبطات التآكل على الإمتزاز المباشر أو غير المباشر لجزيئات المثبطات على سطح المعدن ، مما يقلل من ملامسة سطح المعدن مع الوسط العدواني أغلبية المواد المعدنية بشكل طبيعي غير مستقرة بحيث تميل إلى التفاعل كيميائياً ، كهروكيميائياً مع عوامل عدوانية للبيئة مثل (Cl^-, H^+) ،ينتج عن تطبيق مثبطات التآكل في الوسائط المسببة للتآكل إمتزازهم على المواقع النشطة (مناطق الطاقة العالية) من سطح المعدن بعد تشكيل فيلم واقية. هذا طبقة تعزل السطح المعدني عن البيئة العدوانية وبالتالي منعه من التآكل [32].

يتم تحديد آلية إمتزاز "طاقة إمتزاز المثبط" وفق المعادلة التالية [17]:

$$\Delta G_{ads}^0 = - RT \ln K_{ads} C_{solvent} \dots\dots\dots (6.I) [38]$$

حيث

$C_{solvent}$: هو التركيز المولي للمذيب (في حالة الماء القيمة دائماً 55.5mol/l).

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

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

T : هي قيمة درجة الحرارة المطلقة بـ K .

5.1.9.I أنواع الإمتزاز

1.5.1.9.I الإمتزاز الفيزيائي

التفاعل الكهروستاتيكي للمثبطات المشحونة مع سطح الركيزة ، ينتج عن سطح المعدن المشحون

إمتصاص المثبطات على سطح المعدن يعتبر إمتزازاً فيزيائياً مباشراً [32].

2.5.1.9.I. الإمتزاز الكيميائي

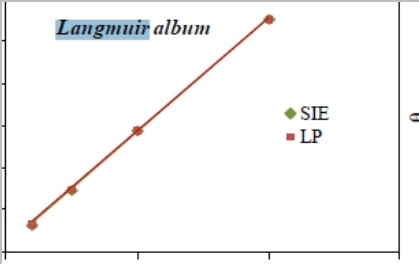
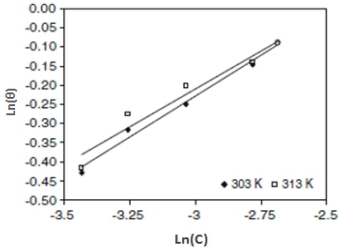
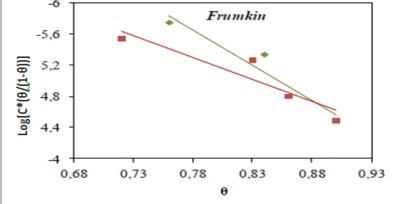
التفاعل الكهروستاتيكي للأيونات (مثل أيونات الهاليد في الأحماض الأمينية) والسطح سالب الشحنة سيؤدي إلى إمتصاص غير مباشر، تكثف الأنيونات على سطح معدن يؤدي إلى شحن سطح المعدن سالبا وبالتالي يزيد قدرته على امتصاص مثبتات البروتونات ، هذه الظاهرة قد تحدث على وجه التحديد في الوسط الحمضي ومع ذلك ، في حالة أسطح معدنية مشحونة صفرية (ZPC) ، لا يوجد أي من الكاتيونات أو الأنيونات يمكن تتكثف على السطح ، لذلك إمتزاز المثبتات سيحدث من خلال تفاعل كيميائي بين الجزيئات المانع وسطح المعدن [32] .

6.1.9.I. متساوي حرارة الإمتزاز

تشرح معادلات متساويات حرارة الإمتزاز تفاعل الجزيئات مثبتات المختلفة مع السطح المعدني بما أن تثبيط التآكل يحدث بإستخدام مثبت حيث يعمل على تطوير أغشية واقية ناتجة عن جزيئات الممتصة على الأسطح المعدنية ، تم إستخدام معادلات متساوي الحرارة لتأكيد آلية تثبيط التي تحدث هي آلية الإمتزاز ، حقا من السهل تطبيق متساوي الحرارة تسمح هذه المعادلات من استخلاص معلومات كاملة لتوصيف نظام منع التآكل يتم التعبير متساوي درجة حرارة الامتزاز [40] في معادلة (7.I):

$$f(\theta, x) * \exp(-\alpha\theta) = KC \dots \dots \dots (7.I) [40]$$

الجدول 4.I. يوضح طبيعة الإمتزاز

المنحنى	علاقة	طبيعة الإمتزاز
 <p>الشكل 8.I. منحنى امتصاص المثبط وفقاً لنموذج لانجومير [40].</p>	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots \dots (8. I) [42]$	لانجومير
 <p>الشكل 9.I. منحنى امتصاص المثبط وفقاً لنموذج فرنديش [40].</p>	$\log(\theta) = n \log(C_{inh}) + \log(k_{ads}) \dots \dots (9. I) [42]$	فرنديش
 <p>الشكل 10.I. منحنى امتصاص المثبط وفقاً لنموذج فركمين [40].</p>	$\ln \left[\frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}} \right] = \ln(k_{ads}) + 2a\theta \dots \dots (10. I) [42]$	فركمين

	$\exp(-2a\theta) = k_{ads}C_{inh} \dots(11.I)[42]$	<p>تمكين</p>
<p>الشكل.11.I. منحنى امتصاص المثبط وفقاً لنموذج تكمين [41].</p>		

1.9.7. I. المعادلات الأساسية لديناميكة الحرارية

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \dots(12.I)[41]$$

1.7.1.9. I. معادلة فان ليس هوف

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} + \ln \frac{1}{55.5} \dots (13.I) [40]$$

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

$$\text{خط مستقيم نتسنتج منها قيمة } \frac{\Delta H_{ads}}{R} \text{ و } \frac{\Delta S_{ads}}{R} + \ln \frac{1}{55.5} \text{ [38].}$$

2.7.1.9.I. طاقة التنشيط E_a

يمكن حساب طاقة التنشيط باستخدام معادلة أرهينيوس (Arrhenius):

$$T_{corr} = A \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \dots(14.I) [38]$$

حيث

T_{corr} : هو معدل التآكل .

E_a : تمثل طاقة التنشيط.R.

R : هو الثابت العام للغازات.

T : درجة الحرارة.

الجدول.5.I. يوضح أهمية المعلمات الديناميكية الحرارية [38].

معلومات الديناميكية الحرارية	دلالة
ΔG_{ads}^0	آلية إمتزاز فيزيائية $\Delta G_{ads} \leq -20 \text{ J. Mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ آلية إمتزاز كيميائية $\Delta G_{ads} \leq -40 \text{ J. Mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ $-40 \text{ J. Mol}^{-1} . \text{K}^{-1} \leq \Delta G_{ads} \leq -20 \text{ J. Mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ آلية إمتزاز مختلطة
ΔH_{ads}^0	$\Delta H_{ads}^0 > 0$ تفاعل ماص للحرارة. $\Delta H_{ads}^0 < 0$ تفاعل ناشر للحرارة .
ΔS_{ads}^0 E_a	$\Delta S_{ads}^0 > 0$ يعني أن الامتصاص مدعوم بزيادة في أنتروبي. $\Delta S_{ads}^0 < 0$ يعني انخفاض العشوائية من المتفاعل إلى المركب المنشط. زيادة في طاقة التنشيط (E_a) عندما يكون المانع موجود يمثل آلية إمتزاز الفيزيائية

مراجع المحور الأول

المراجع باللغة اللاتينية

- [1] M. Pia Casaletto et al , Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of *Brassica campestris*, *Corrosion Science* ,136, (2018) ,91–105.
- [2] B. E. Amitha Rani et al, Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, Hindawi Publishing Corporation *International Journal of Corrosion*,(2012).15
- [5]Ch. Verma et al, An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media, *Journal of Molecular Liquids*, 266, (2018), 577–590.
- [6] A.H. Al-Moubaraki et al, Top of the line corrosion: causes, mechanisms and mitigation using corrosion inhibitors, *Arabian Journal of Chemistry* 14 ,(2021), 103116.
- [8] A. Rashq Al-sadi , Study of Polarization Curves for the Carbon Steel (X65-Steel) in Acidic Media, *Al-Qadisiya, Iraq*,(2016),3-4.
- [9]M. oulabbas amel ,effets des inhibiteur verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides thèse de Doctorat ,badji mokhtar,annaba,(2019),24.
- [10] E. Alibakhshi et al, Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, *Journal of Molecular Liquids* 255, (2018), 185–198.
- [11] H. Bensabra, *Cours de Corrosion et Protection des Métaux*, Université de Jijel (2016).
- [14] Ch .Verma et al, Aqueous phase environmental friendly organic corrosion inhibitors derived from one step multicomponent reactions: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 275, (2019), 18–40.
- [16] 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 Kasdi Merbah, Ouargla,(2013),7.

- [17] S. A. Umoren et al, A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, (2019) ,91–115.
- [18] M. Fatima Zohra, Etude de corrosion de l'acier API5CTGradN 80 dans des puits d'injection d'eau par l'inhibiteur N-(2-aminoéthyl) Mémoire de Master, Université Kasdi Merbeh, Ouargla,2015,22.
- [19]Mr.S Boukerche, Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO₃), Université Badji Mokhtar,Annaba ,(2012),8.
- [20] S.Salleh et al, Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review, *Journal of Cleaner Production* ,304 ,(2021), 12703.
- [21]M. Bilel, Synthèse des Inhibiteurs Contre la Corrosion des Aciers mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine(2011).
- [23] N. perez ,Electrochemistry and corrosion, second edition ,Maya guez,Puertorico,USA , (2016)
- [24] M.A. Quraishi et al, Development of environmentally benign corrosion inhibitors for organic acid environments for oil-gas industry, *Journal of Molecular Liquids*, 329, (2021) ,115514.
- [25] Mr.D. Daoud, Étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff,thèse de Doctorat , Université Ferhat Abbas. Sétif 1, Sétif, (2016).
- [26]S.Devikala et al, Green Corrosion inhibition of mild steel by Asafoetida extract extract in 3.5% NaCl, *Materials Today*, 14 (2019), 590–601.
- [27] S. Abdelaziz et al, Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of *Arbutus unedo* L. plant: An experimental and computational approach, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 619, (2021) ,126496.
- [28]M.toorami et al, Superior corrosion protection and adhesion strength of epoxy coating applied on AZ31 magnesium alloy pre-treated by PEO/Silane with inorganic and organic corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 178, (2021), 109065.

- [29] 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), 366–384.
- [30] L. Ma et al, Designing novel organic inhibitor loaded MgAl-LDHs nano container for enhanced corrosion resistance, *Chemical Engineering Journal*, 08, (2021), 127367.
- [31] L. 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.
- [32] H. Wei et al, Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art, *Materials Today Sustainability*, 10, (2020), 100044.
- [33] 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.
- [34] N. Asadi et al, Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95, (2019), 252–272.
- [35] A. Saxena, Investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of *Cuscuta reflexa* extract for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Bioelectrochemistry*, 124, (2018) 156–164.
- [36] M. Znini et al, Application of Essential Oils as green corrosion inhibitors for metals and alloys in different aggressive mediums - A review-, *Arabian Journal of Medicinal & Aromatic Plants*, 70, (2019), 2458-5920.
- [37] K. Alawadhi et al, Inhibition of Weld Corrosion in Flowing Brines Containing Carbon Dioxide, *thèse de doctorat, Cranfield University, Cranfield, USA, (2009)*.
- [38] H. Hassannejad et al, Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids* 254 (2018) 377–382.
- [39] S. Sharma et al, Recent advances in metallic corrosion inhibition: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 322 (2021) 114862.

- [40] O.O. Ogunleye et al , Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindrical leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment, Heliyon, 6 ,(2020) ,e03205.
- [41]S.Omar & B. Med Saleh, Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse: influence de la température, mémoire de master, Université Aboubakr Belkaïd , Tlemcen , (2017).
- [42]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).
- [43] Sh.Chen, Magnolia grandiflora leaves extract as a novel environmentally friendly inhibitor for Q235 steel corrosion in 1 M HCl: Combining experimental and theoretical researches, Journal of Molecular Liquids, 311 ,(2020),113312.

المرجع باللغة العربية

- [3]شبهوعات إيمان ، بن الشيخ سلسبيل ،استخلاص الفلافونيدات وتثمين الفعالية المضادة للأكسدة والفعالية المضادة للتآكل لمستخلص حمضي لنبات طبي مذكرة ماستر،جامعة قاصدي ، ورقة (2018).
- [4] ديمه محمد منصور ، ميساء علي شاش ، د. غياث علي عباس، دراسة فعالية مستخلص التبغ كمثبط تآكل للأنابيب الفولاذية المدفونة في ترب عضوية وعضارية،مجلة اتحاد الجامعات العربية للدراسات و البحوث الهندسية ،26(4)،(2019)،144-149.
- [7] مسعودة دقموش، تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملأها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن اطروحة دكتوراة،جامعة قاصدي مرياح ،ورقلة،(2014).
- [12] شويفرات خالد دراسة الفاعلية التثبيطية لمركب ايميدازول (imidazole) على تآكل الفولاذ XC70 في الوسط الحمضي 0.5M H₂SO₄ مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرياح ،ورقلة (2014).

[13] دميحي اسمهان.كيوص فائزة،دراسة القدرة التثبيطية والفعل التآزري لملح فسفوري لتآكل

الفولاذ XC70 في وسط حامضي مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة،(2019).

[15] لقميري سعديّة، دراسة فعالية بعض أملاح الفوسفين ضد التآكل في وسطين حمضي و ملحي

مذكرة ماستر ، جامعة حمه لخضر ، الوادي،(2015).

[22] كلثوم نعامي ، دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية على تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط

حمضي مذكرة ماستر،جامعة قاصدي مرباح ، ورقلة،(2020).

المحور الثاني

دراسة الفعالية التثبيطية

1.II. مقدمة

يهدف هذا الجزء الى تحضير المعدن والمحاليل المدروسة ، وكذلك الطريقة المستعملة في إطار الدراسة المتمثلة في تقنية الكتلة الضائعة و الفحص المجهرى (SEM) .

2.II. الأجهزة المستعملة

- ❖ جهاز الصقل الميكانيكي والاوراق الكاشطة.
- ❖ الميزان الالكتروني ذو الحساسية 0.0001.....FA2004B .
- ❖ جهاز الماسح الضوئي (SEM).

3.II. تحضير العينات**1.3.II. العينات المدروسة**

العينات عبارة عن سبائك الفولاذ منخفض الكربون C45 و العناصر الداخلة في تركيبه موضحة في الجدول (1.II).

الجدول 1.II. النسب المئوية 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

2.3.II. قطع العينات

قطعنا عدة مكعبات مختلفة الأحجام (عدم الدقة) باستخدام المنشار الكهربائي.

3.3.II. الصقل الميكانيكي

تم صقل العينات مختلفة الأبعاد والحجوم باستخدام آلة الصقل المزودة بالورق الكاشط والماء بداية من 80 ثم 1200، 1000، 800، 400، 600، 320، 240، 180، 120. ويتم الانتقال من ورق كاشط بتدوير العينة بزاوية 90° مع مراعاة ان تمحى كل الاخايد الناتجة عن الورق السابق حتى نتحصل على سطح كالمرآة وبعد الانتهاء من كل مرحلة كانت العينات تغسل بالماء المقطر والأسيتون لتنظيف السطح وإزالة الشوائب وتجفف بعد ذلك وتم حفظها في مكان بعيد عن الرطوبة لتفادي حدوث الصدأ.



الشكل II. 1. جهاز الصقل الميكانيكي

4.II. تحضير المحاليل

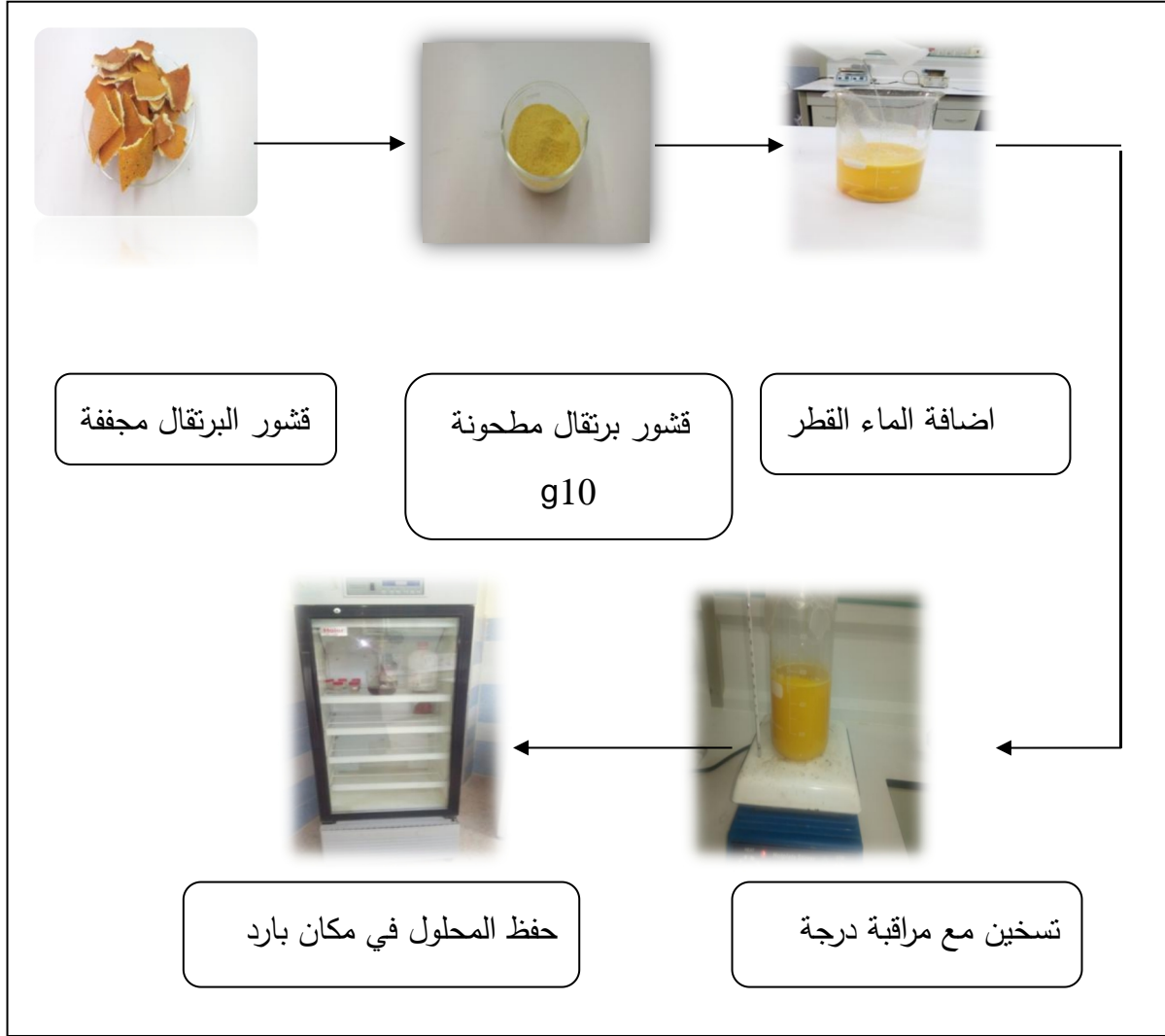
1.4.II. تحضير الوسط الاكل (محلول حمض الهيدروكلوريك HCl)

تم تحضير محاليل حمض الهيدروكلوريك العدوانية بتخفيف 37% من حمض الهيدروكلوريك بالماء المقطر للحصول على 0.5M HCl .

2.4.II. تحضير المحلول الام (المثبط)

يتم تحضير محلول المانع الأخضر (قشور البرتقال) على النحو التالي:

- 1- غسل ثمار البرتقال جيدا تحت الماء الجاري ثم تقشيرها وتجفيفها في الظل لعدة أسابيع (لتسهيل عملية السحق وعدم تعفن القشور) .
- 2- تطحن القشور بواسطة الخلاط الكهربائي حتى نتحصل على مسحوق ناعم جدا .
- 3- نزن 10 غرام من مسحوق قشور البرتقال .
- 4- نضع العينة في بيشر حجمه 1 لتر ونضيف الماء المقطر نحركه جيدا حتى يتمازج الخليط و نقوم بتغطيته بغلاف شفاف.
- 5- تسخين عند 70 درجة مئوية لمدة ساعتين تقريبا .
- 6- بعد ساعتين من التسخين ، نتركه يبرد .
- 7- وبعد ذلك نقوم بترشيح بورق الترشيح لازالة اي جزيئات قشور الموجود في المستخلص .
- 8- تحضير تركيزات المثبط. (g/l، 0.166g/l، 0.332 g/l، 0.5) .



الشكل II. 2. أهم الخطوات المتبعة في تحضير المستخلص المائي لقشور البرتقال.

5.II. تقنيات دراسة سرعة التآكل

يعرف معدل التآكل انه معدل انتقال الكتلة من الجسم المعدني عبر وحدة المساحة بدلالة وحدة

الزمن[1].

1.5.II. تقنية الكتلة الضائعة

هي طريقة كلاسيكية تحدد سرعة التآكل مباشرة وترتكز على التغير في وزن العينة حيث نقوم بوزن العينة قبل الغمر m_1 وبعد الغمر m_2 في المحلول الالكتروليتي [2].

قياسات الكتلة الضائعة هي الطريقة الأولى لدراسة تثبيط تآكل معدن في محلول إلكتروليتي. تتميز هذه الطريقة بكونها سهلة التنفيذ ولا تتطلب معدات كبيرة. تتكون هذه الطريقة من قياس فقدان كتلة ميكرومتر من العينات مع مساحة السطح S خلال وقت غمر العينة في محلول تآكل. يتم إعطاء معدل التآكل T_{corr} بالتعبير التالي:

$$T_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \dots \dots \dots (1.II)[3]$$

T_{corr} : معدل التآكل (g / cm².h)

S : مساحة السطح المغمور (cm²) .

t : زمن الغمر (h) .

Δm : التغير في الكتلة قبل وبعد الغمر (g) .

$$\Delta m = m_i - m_f \dots \dots \dots (2.II)$$

m_i : كتلة العينة قبل الغمر .

m_f : كتلة العينة بعد الغمر .

يتم تقييم الكفاءة المثبطة (EI%) للمركب عن طريق قياس معدلات التآكل للنظام الكهروكيميائي في

غياب المانع ووجوده.

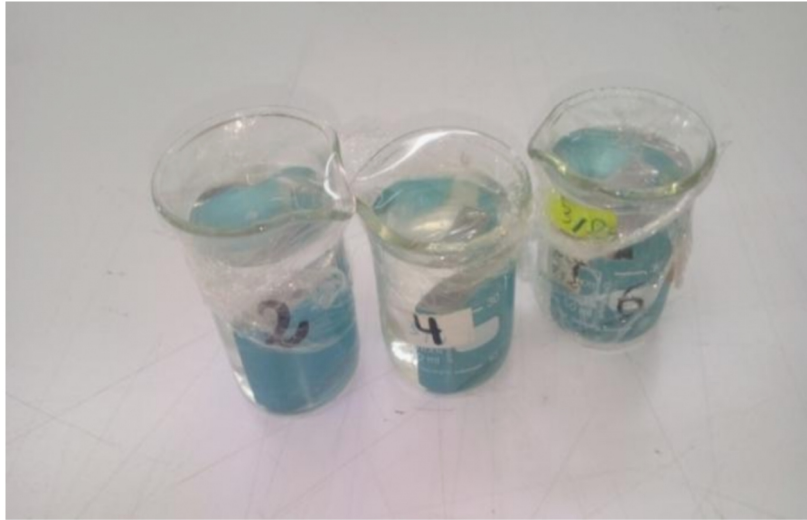
وتحسب من العلاقة التالية:

$$EI\% = \frac{T_0 - T_{inh}}{T_0} * 100 \dots \dots \dots (4II)[4]$$

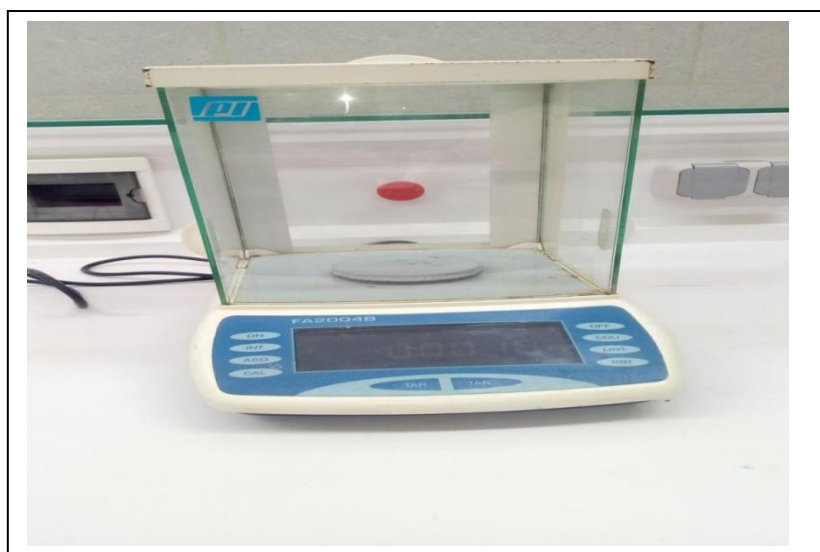
حيث T_0 و T_{inh} هما على التوالي قيم معدل التآكل في غياب المثبط (المانع) ووجوده.

2.5.II. مبدأ عمل تقنية الكتلة الضائعة

تغمر العينة بعد وزنها وحساب مساحتها مع تغطيت الأجزاء التي لا نريدها أن تتعرض للهجوم العدوانية، ثم يتم غمرها في 40 ml من المحلول الحمضي وبعد مدة زمنية يتم إخراجها من المحلول وتغسل بلماء المقطر، وتترك لتجف ثم نزنها لتحديد مقدار الكتلة المفقودة ومعدل التآكل .
نعيد نفس العملية السابقة لكن بإضافة تراكيز مختلفة من المثبط في الوسط الحمضي.



الشكل 3.II. التركيب التجريبي لتجربة الكتلة الضائعة في وجود المثبط.



الشكل. 4.II. الميزان الإلكتروني المستعملة في طريقة

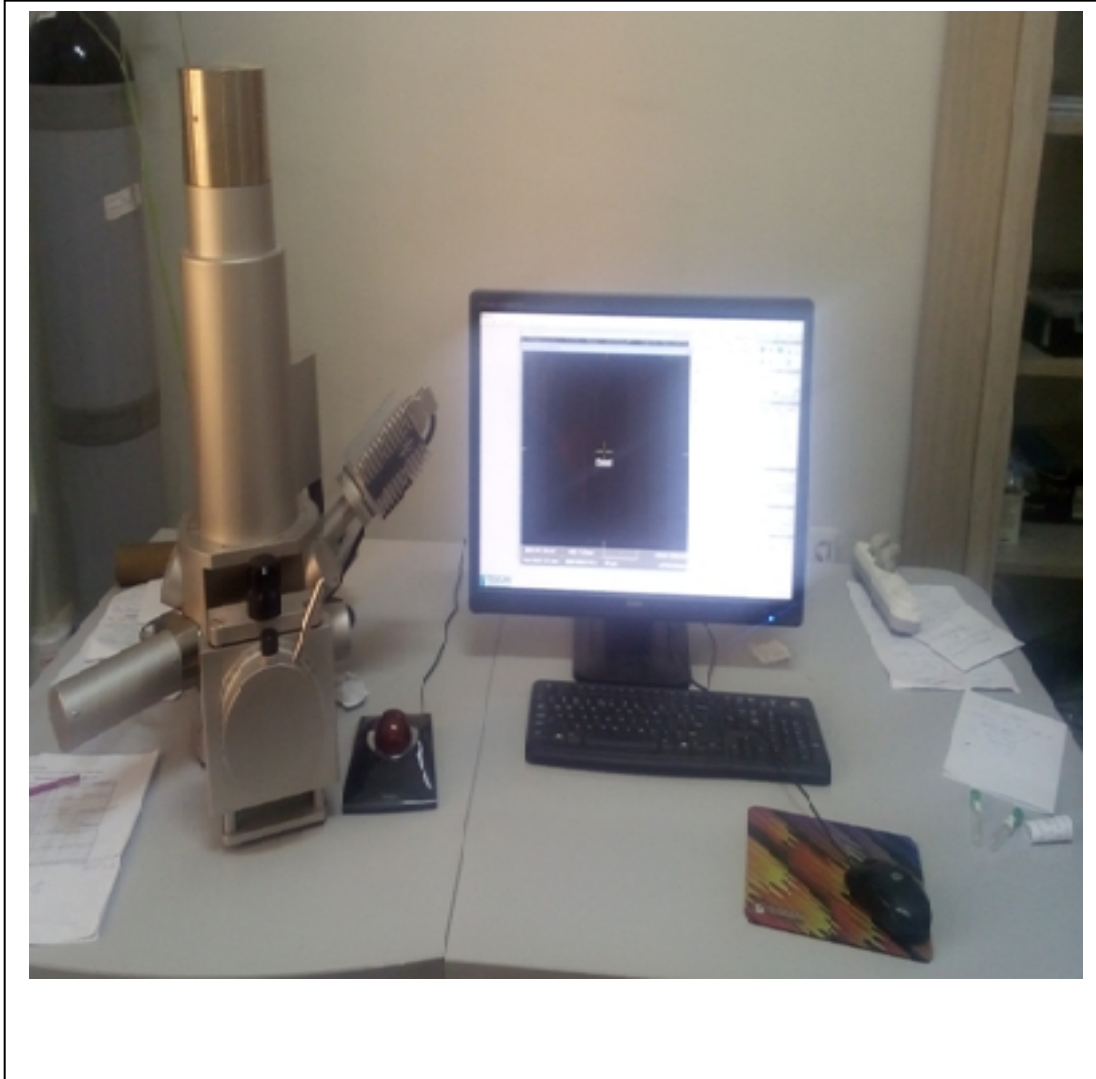
6.II طرق التوصيف

1.6.II المسح المجهر الإلكتروني (SEM)

يسمح المسح المجهر الإلكتروني بالتصوير المورفولوجي للأسطح ، ومراقبة النقوش (الطبوغرافية) للعينات الضخمة ، وربما تحليلها الكيميائي عندما يقترن المجهر بمطياف الأشعة السينية المشتت للطاقة [3].

يتكون مبدأ الفحص المجهر الإلكتروني من مسح سطح عينة بواسطة شعاع إلكتروني محدد بدقة لجمع أجهزة الكشف الخاصة بها والإلكترونات الثانوية والإلكترونات المتناثرة وإرسال إشارة من الكاشف إلى شاشة أشعة الكاثود التي تتم مزامنة المسح معها تمامًا أن من شعاع الحادث ، يجب أن تكون المواد التي تم تحليلها موصلة من أجل تجنبها ظاهرة الشحن بسبب الإلكترونات: يمكن إجراء عملية المعالجة على سبيل المثال في الكربون أو الذهب تحت تأثير شعاع الإلكترون المتسارع ، تشتت الإلكترونات و يتم جمع

المرتببات الثانوية المنبعثة من العينة بشكل انتقائي بواسطة أجهزة الكشف التي إرسال إشارة إلى شاشة أشعة الكاثود[4].



الشكل II.5. جهاز المسح المجهر الإلكتروني (SEM)

مراجع المحور الثاني

المراجع باللغة اللاتينية

[3] M.sail latéfa , etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion a base de phosphate pour les construction en beton arme ,thèse de doctroat , universiter aboubekr belkaid ,tlemcen ,(2013).

[4]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)

المراجع باللغة العربية

[1] لقميري سعدية, دراسة فعالية بعض أملاح الفوسفين ضد التآكل في وسطين حمضي و ملحي,مذكرة ماستر , جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي, الوادي, الجزائر, (2015).

[2] منال معلول,تقديرالفعالية التثبيطية للمستخلص المائي لنبات الصحراوي Moltikia Ciliata تجاه تاكل الفولاذ الكربوني XC70 في اوساط حمضية مذكرة ماستر ,جامعة حمة لخضر ,الوادي , (2017).

المحور الثالث

مناقشة وتفسير النتائج

1.III مقدمة

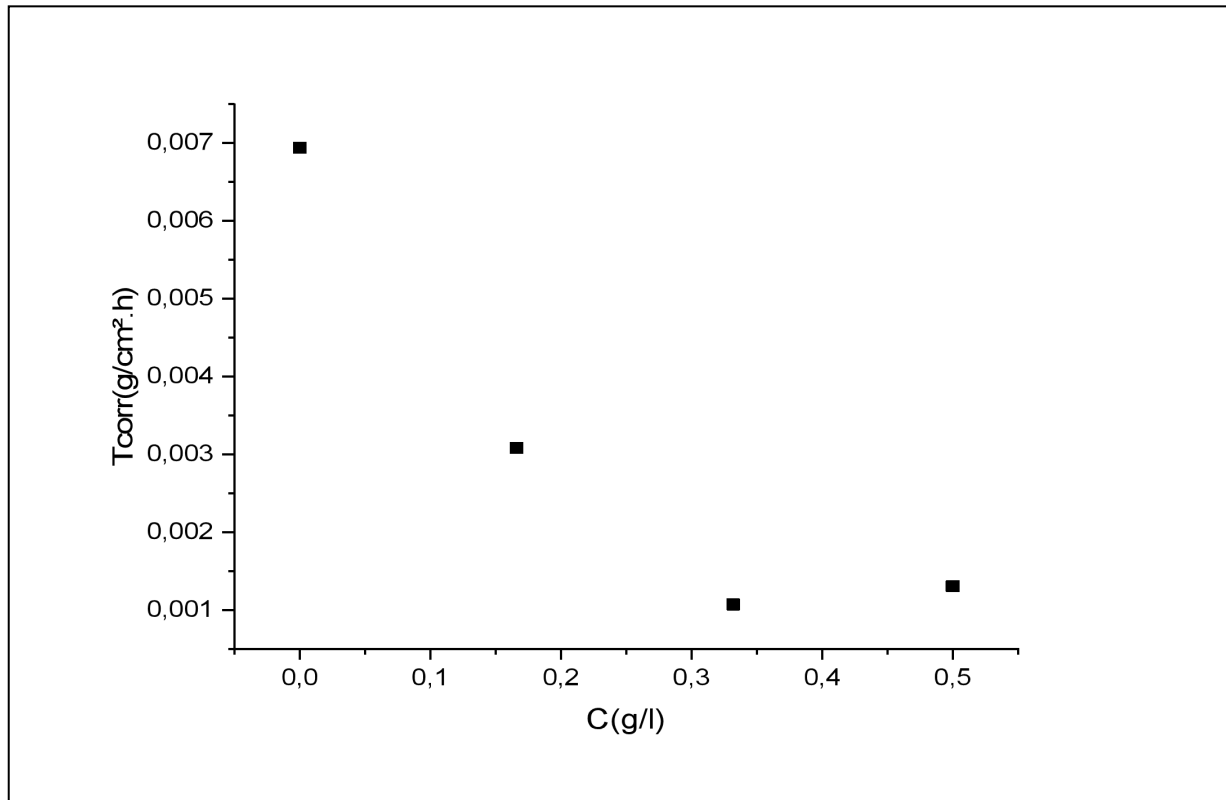
يهدف هذا الجزء إلى دراسة مختلف العوامل التي تؤثر على تثبيط التآكل في وجود المثبط والتي تتمثل في التركيز ، درجة الحرارة و زمن الغمر على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكربون C45 ، بإستعمال تقنية الكتلة الضائعة ، وتفسير نتائج الفحص المجهرى للماسح المجهرى الإلكتروني (MBE).

2.III دراسة قياسات الكتلة الضائعة**1.2.III تأثير التركيز**

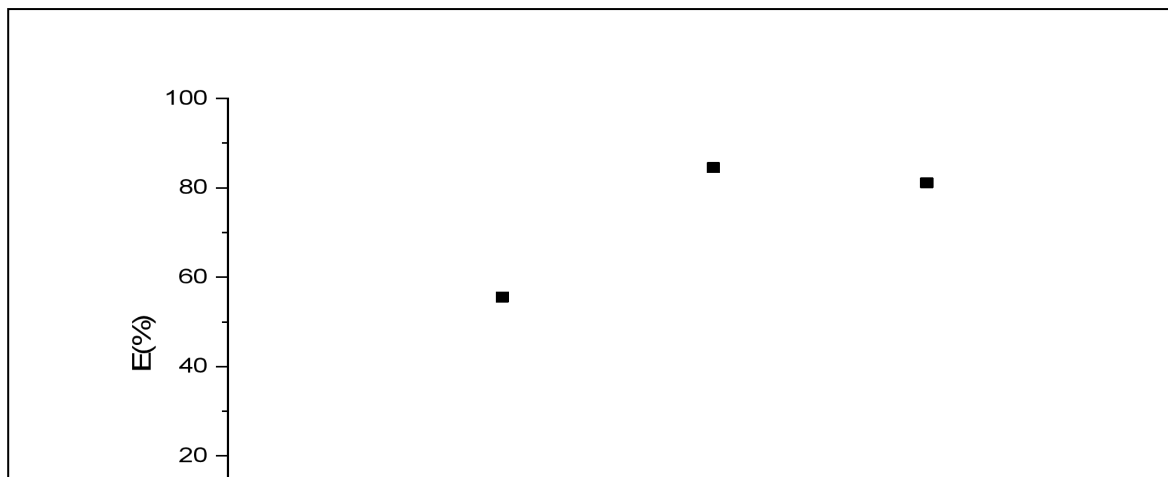
تم تحديد كفاءة التثبيط ومعدل التآكل بعد غمر العينة لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة المخبر 20°C . الجدول (1.III) المعطى ، يوضح قيم معدل التآكل (T_{corr}) و النسبة المئوية لكفاءة التثبيط (E%) المحسوبة في التركيز المختلف للمثبط في وسط 0.5M HCl .

C (g/l)	S (cm ²)	Δm (g)	t(h)	T_{corr} (g/cm ² .h)	E(%)
0	1,5606	0,26	24	0,006941775	-
0.166	1,3	0,0962	24	0,003083333	55,5829231
0.332	1,4	0,0361	24	0,001074405	84,5226209
0.5	1,25	0,0393	24	0,00131	81,1287446

جدول. III. 1. تغيرات معدل التآكل و الكفاءة التثبيطية للفولاذ C45 في 0.5M HCl بدلالة تركيز المثبط.



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



من خلال قياسات الكتلة الضائعة للمستخلص المائي لقشور البرتقال التي تم دراستها في تراكيز مختلفة ، بشكل عام فإن الزيادة في التركيز المستعمل تسبب الزيادة في الكفاءة والنقصان في معدل التآكل .

لاحظنا في غياب المثبط زيادة في معدل التآكل الذي بلغ $0,006941775(g/cm^2.h)$ بسبب الهجوم العدوانى الحادث بين حمض الهيدروكلوريك و سطح المعدن.

عند إضافة المستخلص المائي لقشور البرتقال بتركيز $6 (g/l)$ نلاحظ نقصان ملحوظ في معدل التآكل الذي وصلت قيمته إلى $0,003083333 (g/cm^2.h)$ توافقه كفاءة $55,58\%$ وعند زيادة في قيمة تركيز المستخلص المائي لقشور البرتقال قدرت بـ $0.332 (g/l)$ ، سجلنا انخفاض كبير في معدل التآكل قدر بـ $0,001074405 (g/cm^2.h)$ توافقه زيادة كبير في كفاءة التثبيط بلغت $84,52\%$ ، أما عند تركيز $0.5(g/l)$ سجلنا انخفاض في معدل تآكل لكن بقيمة أقل من تركيز السابق، وصلت قيمته الى $0,00131(g/cm^2.h)$ مما أدى إلى انخفاض في كفاءة التثبيط بلغت قيمتها $81,12\%$.

بالنسبة لزيادة التثبيط ونقصانها يعزى ذلك بأن امتزاز المثبط على سطح المعدن يكون أقل نشاطا في بداية تجاه الوسط العدوانى مما ينتج عليه معدل (سرعة) تآكل كبير ثم يأخذ بعد ذلك نشاط سطح المعدن في النقصان أي زيادة واضحة في كفاءة التثبيط كما هو مبين في المنحنين (1.III) و(2.III) اين يبلغ عمل المثبط ذروته عند تركيز 0.332(g/l) وهو التركيز الأمثل حيث بلغت عنده كفاءة التثبيط بـ 84.52% يتم تشكيل فيلم مثبط مضغوط ومتماسك على فولاذ يقلل من الهجمات الكيميائية ، وعليه تكون كفاءة التثبيط الأفضل عند التركيز المناسب يجعل تغطية أكبر للمعدن مع مانع [1] ، كما نلاحظ أن كفاءة التثبيط تتراجع في زيادة التركيز مرة أخرى وتعرف هذه المرحلة بمرحلة ما بعد الخمول وذلك بسبب تكون عدة طبقات من الأكسيد، ذكر الباحث Helen Lee Yunsin بأن الزيادة في الكفاءة ونقصان في 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 [2] .

2.2.III. تأثير زمن الغمر على الفعالية التثبيطية

زمن الغمر له تأثير كبير على عمل المثبط وعلى التآكل، وعليه تم غمر عدة عينات لمدة 72،168،267 ساعة في غياب و وجود المثبط بتركيز مختلفة عند درجة حرارة المخبر 20 °C، و قمنا بتوضيح النتائج المتحصل عليها من تقنية الكتلة الضائعة في الجدول (2.III) المعطى الذي يوضح قيم معدل التآكل والكفاءة التثبيطية للفولاذ C45 في 0.5M HCl المحسوبة بدلالة زمن الغمر في غياب و وجود المثبط.

	C(g/l)	t(h)	S(cm ²)	Δm(g)	T _{corr} (g/cm ² .h)	E(%)
HCl		72	6,0775	0,1753	0,0004006	/
		168	5,6241	0,4501	0,00047637	/
		267	6,4875	0,845	0,00048783	/
HCl+inh	0.166	72	18,85	0,0858	6,32184E-05	84,21954639
		168	4,76	0,2022	0,000252851	46,92155151
		267	8,41	0,3998	0,000178047	63,50213538
	0.332	72	18,85	0,101	7,44179E-05	81,42394156
		168	4,76	0,2478	0,000309874	34,95133761
		267	8,41	0,2347	0,000104522	78,57416502
	0.5	72	18,85	0,0617	4,54612E-05	88,65205143
		168	4,76	0,259	0,00032388	32,01128507
		267	8,41	0,6087	0,000271079	44,43159032

الجدول.2.III. سرعة تاكل الفولاذ C45 في HCl 0.5M بدلالة زمن الغمر في غياب ووجود المثبط .

من خلال المنحنى الشكل (III. 3) نلاحظ تغير معدل تآكل الفولاذ C45 بدلالة زمن الغمر في غياب و وجود المثبط حيث في غياب المثبط يزداد معدل التآكل بشكل واضح مع مرور الزمن (تناسب طردي) ، وهذا راجع على أن سطح المعدن يكون نشطا في الوسط العدواني مما يسبب تلف سطحي للمعدن ، وعند إضافة المثبط نلاحظ تراجع ملحوظ في معدل التآكل بعد مرور 72 ساعة بالنسبة لتراكيز الثلاثة المختارة تم تسجيل انخفاض في معدل التآكل وزيادة في كفاءة التثبيط ويبقى مستقر عند هذا الزمن حيث بلغت اقصى قيمة له عند التركيز 0.5 g/l بـ 88.65% كما نلاحظ الزيادة والنقصان في معدل التآكل عند 168 ، 267 ساعة بـ 32,01% و 44,43% على الترتيب عند زيادة مدة الغمر، ويرجع سبب انخفاض معدل التآكل عند زمن الغمر 72 ساعة الى زيادة تراكم الجزيئات المثبط الممتصة على سطح المعدن وتشكيل فيلم واقى ضد هجوم تآكل الحمضي ، كما ذكر أن عدد المواقع الشاغرة على السطح المعدني التي يشغلها زادت جزيئات المثبط كلما سمح بوقت أطول للتلامس. وفي هذا البحث ، في 168 ساعة من وقت الغمر وجد أن معدل التآكل أكبر وكفاءة التثبيط أقل مقارنة بزمن الغمر 72 ساعة

ويفسر ذلك على تفاعل جزيئات المثبط ذات الايونات تؤدي الى فقدان جزيئات المانع مع مرور الوقت بسبب حدوث التفاعل وانخفاض كفاءة لفترة طويلة قد يكون بسبب استنفاد جزيئات المثبط في النظام وتشكيل روابط التنسيق بين المعدن وذرات المثبط [3] ، أو يمكن أن تكون هذه الملاحظة بسبب الامتصاص الجزئي لجزيئات المثبط الممتزة على سطح المعدن ونمو الفطريات في المثبط خلال فترة التخزين وبالتالي في هذه الدراسة ، يستنتج أن وقت الغمر لمدة 72 ساعة و هو الفترة المثلى لتحقيق الكفاءة تثبيط عالية [4].

3.2.III. تأثير درجة الحرارة

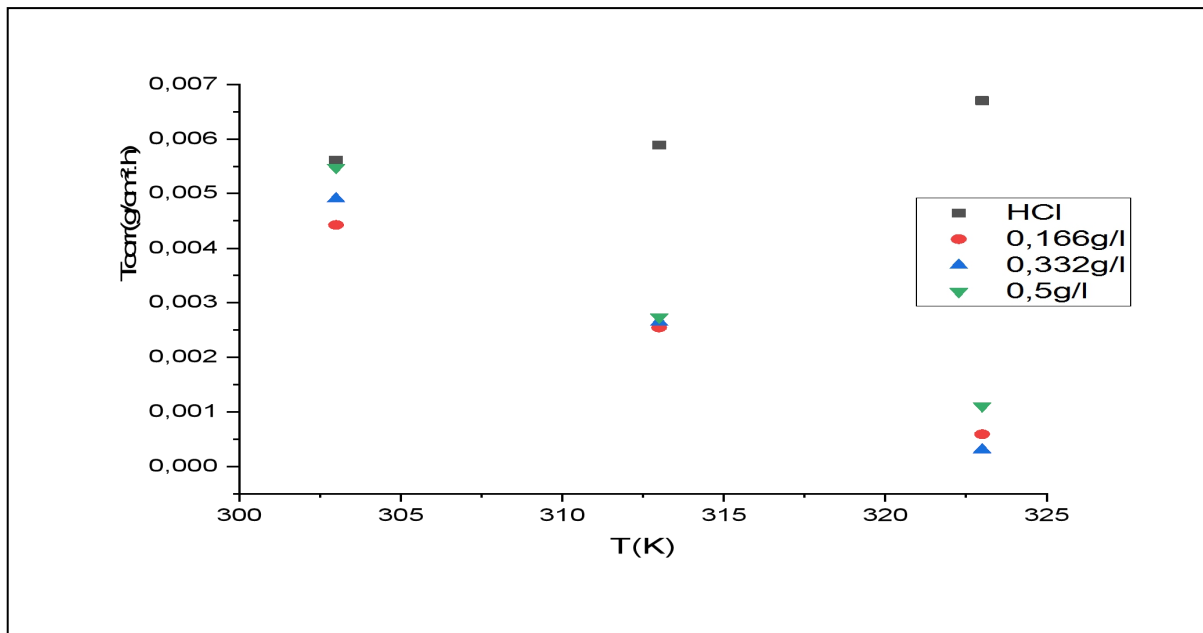
لغرض معرفة مدى عمل المثبط تم دراسة تأثير ارتفاع درجة الحرارة على معدل التآكل و كفاءة التثبيط للفولاذ C45 في 0.5 M HCl في غياب و وجود المثبط في تراكيز مختلفة ،وعليه الجدول(3.III) يوضح قيم معدل التآكل وكفاءة التثبيط في غياب و وجود المثبط (المستخلص المائي لقشور البرتقال).

الجدول III. 3. سرعة التآكل والكفاءة التثبيط (E%) في غياب ووجود المستخلص المائي لقشور البرتقال بدلالة

درجة الحرارة.

	C(g/l)	T(k)	S(cm ²)	Δm(g)	T _{corr} (g/cm ² .h)	E(%)
HCl		303	15,266	0,1714	0,005613782	/
		313	18,7731	0,221	0,005886082	/
		323	18,281875	0,2451	0,006703361	/
HCl+inh	0.166	303	2,61	0,0231	0,004425287	21,17101892
		313	2,61	0,0133	0,002547893	56,71326495
		323	2,61	0,0031	0,00059387	91,14071628
	0.332	303	2,61	0,0256	0,004904215	12,63974392
		313	2,61	0,0138	0,002643678	55,08594408

		323	2,61	0,0016	0,000306513	95,42746647
	0.5	303	2,61	0,0286	0,005478927	2,402213907
		313	2,61	0,0143	0,002739464	53,45859597
		323	2,61	0,0058	0,001111111	83,42456594



الشكل.4.III.تغيرات سرعة التآكل الفولاذ بدلالة درجة الحرارة في غياب وجود المثبط

تم تحديد معدل تآكل T_{corr} للفولاذ C45 في 0.5M HCl من خلال قياسات الكتلة الضائعة عند 323K، 303K، 323K في غياب و وجود المثبط (المستخلص المائي لقشور البرتقال) وبوضوح الجدول (III.3) النتائج التجريبية المتحصل عليها ولاحظنا من خلال المنحنى الشكل (III.4) في غياب المثبط مع زيادة درجة الحرارة يزداد معدل التآكل، وعندما إضافتنا للمثبط لاحظنا انه عند زيادة درجة الحرارة تراجع معدل التآكل وبلغت كفاءة التنشيط ذروتها القصوى بـ 95,42% عند التركيز 0.332g/l في درجة حرارة 323K ويفسر ذلك أن المثبط يعمل في درجات الحرارة العالية وتوافق المانع مع سطح المعدن بشكل عام ويغض النظر عن التركيز المثبط فإن كلما زادت درجة الحرارة تُسرع عملية التآكل وقابلية ذوبان الأغشية الواقية للمعدن و بالتالي تزيد قابلية التأثير تاكل المعدن [5] ، لكن في بحثنا هذا حدث العكس حيث بإرتفاع درجة الحرارة انخفض معدل التآكل و الزيادة في كفاءة التنشيط وهذا يدل على أن جزيئات المانع تم إمتصاصها وتوفر حاجزا على البيئة العدوانية لتفاعل على سطح المعدن [6] ، يشير هذا إلى الاتجاه المثبط القوي لمستخلص المائي لقشور البرتقال وثباته عند درجة حرارة عالية حتى 323K ، كما تمثل الزيادة في درجة الحرارة من 303 K إلى 323K الـإستقرار الحراري وفعالية المانع عند إرتفاع نسبي لدرجة الحرارة.

III.1.3.2. تحديد طاقات التنشيط

من خلال تأثير درجة الحرارة على تآكل الفولاذ C45 في 0.5M HCl دُرس لمدى من درجات الحرارة من 303 K إلى 323 K ، تم تحديد قيم طاقة التنشيط في غياب و وجود المثبط ومقارنتهم معاً بالإضافة لقيم الانتالبي التنشيط ΔH_{ads}^0 و الانتروبي التنشيط ΔS_{ads}^0 في غياب و وجود المثبط ، وباستخدام الرسم البياني لمعادلة Arrhenius تم حساب طاقة التنشيط E_a من المعادلة (III.1) بإعتماد على معدل التآكل.

$$\text{Log}(T_{\text{corr}}) = \frac{-E_a}{2.303RT} + \text{Log}(A) \dots \dots \dots (1. \text{III})$$

حيث T_{corr} : يمثل معدل التآكل R ، يمثل ثابت العام للغازات (8.31J/mol.K) ، T درجة الحرارة المطلقة ب (K) ، يمثل A معامل ما قبل الاسي و E_a تمثل طاقة التنشيط.

برسم قيم $\text{log } T_{\text{corr}}$ بدلالة $1 / T$ كما هو موضح في المنحنى (5.III) نتحصل على خط مستقيم ميله يمثل $-\frac{-E_a}{2.303.R}$ والنقاط مع محور الترتيب يمثل $\text{Log } (A)$.

من المعادلة (2. III) تحدد قيم انتالبي التنشيط ΔH_{ads}^0 و انتروبي التنشيط ΔS_{ads}^0 للفولاذ C45 في 0.5M HCl في غياب وجود المثبط .

$$\text{Log} \left(\frac{T_{\text{corr}}}{T} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{2.303RT} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}^0}{2.303R} + \text{Log} \left(\frac{R}{N_A h} \right) \dots \dots \dots (2. \text{III})$$

حيث يمثل N_A عدد أفوقادرو $(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$ ، h ثابت بلانك $(6.63 \times 10^{-34} \text{ JS})$ ΔH_{ads}^0 هو انتالبي التنشيط و ΔS_{ads}^0 يمثل الانتروبي التنشيط.

من خلال الرسم البياني (5. III) لقيم $\text{Log} \left(\frac{T_{\text{corr}}}{T} \right)$ بدلالة $1/T$ نتحصل على خط مستقيم ميله

$$\frac{\Delta S_{\text{ads}}^0}{2.303R} + \text{Log} \left(\frac{R}{N_A h} \right)$$

يمثل $-\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{2.303RT}$ والنقاط مع محور الترتيب يمثل

يمثل الشكل (5.III) التغيرات اللوغاريتمية لمعدل تآكل بدلالة مقلوب درجة الحرارة

$$\text{log } (T_{\text{corr}}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

لمختلف التراكيز في وجود وغياب المثبط (المستخلص المائي لقشور

البرتقال) استنادا على علاقة Arrhenius ومن خلاله تم تحديد قيم E_a ، كما يمثل الشكل (6.III)

$$\text{log } (T_{\text{corr}}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

دالة للفولاذ في الوسط 0.5M HCl بوجود المثبط(مستخلص قشور

البرتقال) وغيابه من خلال منحنى Arrhenius وتم حساب كل من انتالبي التنشيط ΔH_{ads}^0 والانتروبيا التنشيط ΔS_{ads}^0 وتعطى النتائج في الجدول (III. 4).

الجدول. III. 4. يوضح قيم كل من E_a ، ΔH_a ، ΔS_a للفولاذ C45 في 0.5M HCl في وجود وغياب المثبط (المستخلص المائي لقشور البرتقال).

C (g/l)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
0	7,17979531	4,57702734	-272,95017
0.166	81,267306	-83,8662368	-567.08
0.332	112,0526	-114.655338	-667.91
0.5	64,78189	-67.365513	-510.87

من خلال الجدول (III. 4) نلاحظ الزيادة في قيم طاقة التنشيط بوجود المثبط في مختلف التراكيز وانخفاضها في غيابه ويفسر ذلك باقتراح تشكل فيلم امتزاز بواسطة آلية التحلل (آلية امتزاز فيزيائية) [7] ، و كما نلاحظ ان اعلى قيمة لطاقة التنشيط $112,0526 \text{ kJ.mol}^{-1}$ عند التركيز (g/l) 0.332 ، وعليه تؤكد النتائج المدروسة ان المثبط يوفر حاجز نشطا يغطي سطح المعدن و يعيق نشاط التاكل وذكر "Elyor Berdimurodov" إن الزيادة في طاقة التنشيط ، تشير على ان المثبط غطى سطح المعدن عن طريق الامتزاز الفيزيائي [8] ، باعتماد على درجة الحرارة وكفاءة التنشيط وكذلك مقارنة قيم طاقة التنشيط في غياب و وجود المثبط تمنح نظرة ثاقبة لمعرفة الالية المحتملة لامتصاص المثبط حيث اظهرت الدراسات السابقة أن قيم طاقة التنشيط الغير المتغيرة أو المنخفضة في وجود المثبط مقارنة بغيابه

تشير إلى الامتصاص الكيميائي ، بينما تشير القيم العالية لطاقة التنشيط إلى الامتصاص الفيزيائي [9].

وفي دراستنا هذه وجدنا أنه في وجود المثبط طاقة التنشيط تزداد مع زيادة درجة الحرارة.

من خلال قيم ΔH_a و ΔS_a الموضحة في الجدول (III. 5) نلاحظ قيم ΔH_a تتناقص في تواجد

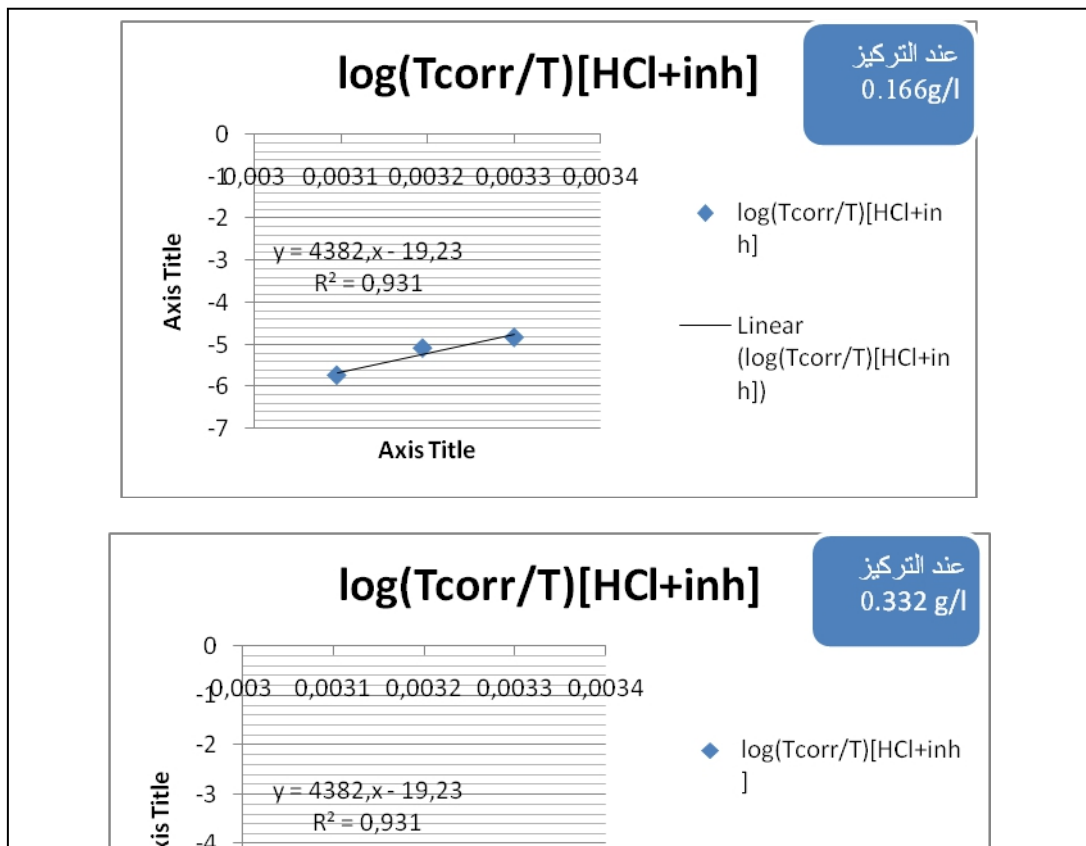
المثبطات بإشارة سالبة وهذا دلالة على أن تفاعل التآكل ناشر للحرارة [18] ، كما تدل القيم السالبة ل

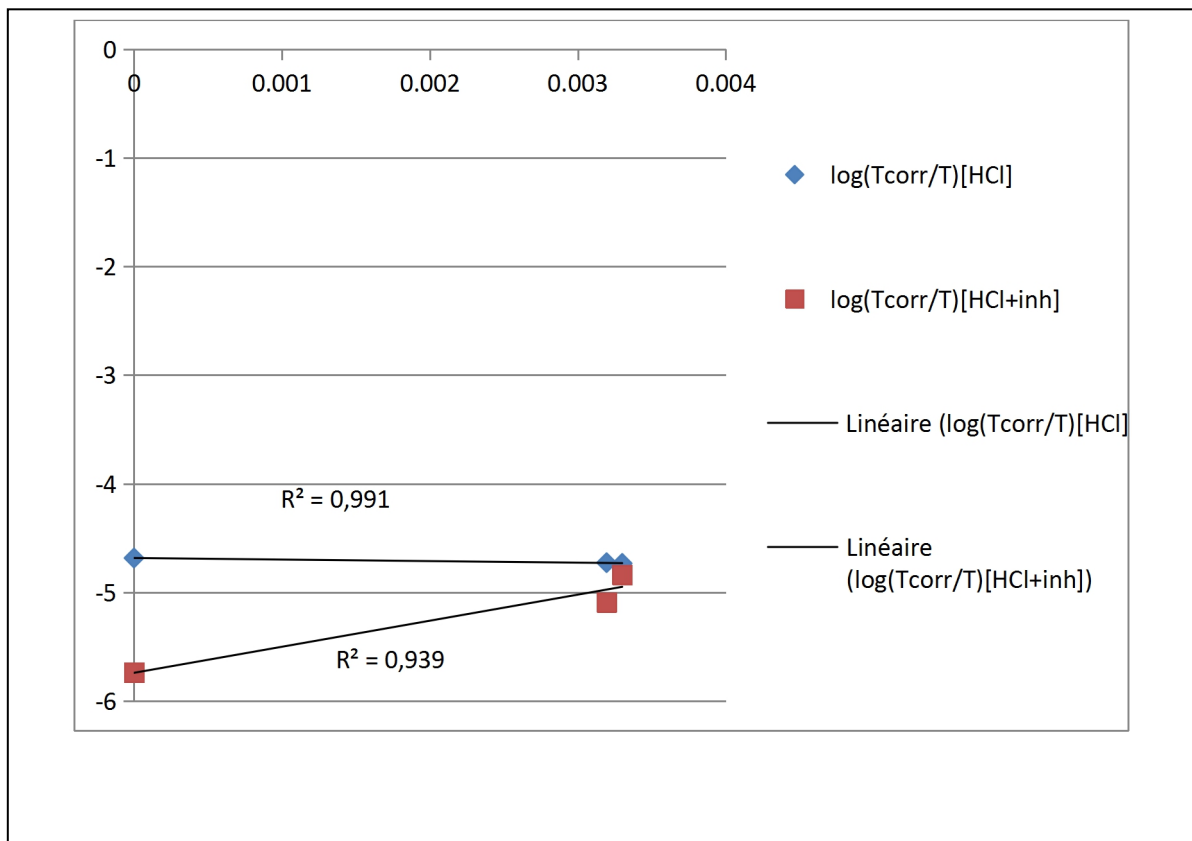
ΔS_a في وجود المثبط إلى الزيادة في الاضطراب أثناء تكوين معقد الجزيئات المعدنية الممتزة ينتج مثل

هذا الاضطراب عن إمتصاص العديد من جزيئات الماء على سطح المعدن عن طريق امتصاص جزيء

واحد من المثبط [17]. كما تشير هذه النتيجة إلى حدوث انخفاض في الاضطراب الإنتقال من المواد

المتفاعلة إلى المركب المنشط، هذه النتيجة تتفق مع عمل كل من Sudhish و Eno [5].





2.3.2.III. أنواع متساوي الإمتزاز

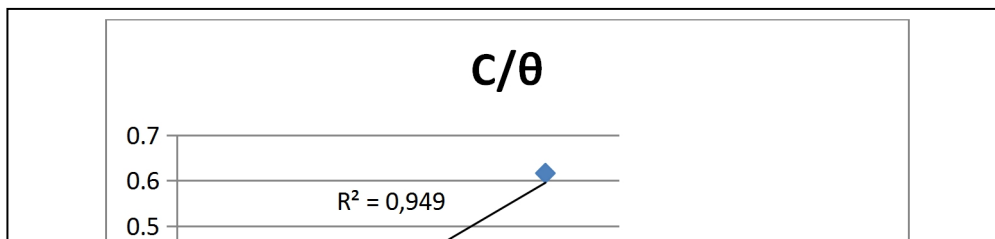
لمزيد من تحليل سلوك المثبط (المستخلص المائي لقشور البرتقال) على سطح المعدن المستخدم (فولاذ C45) أي طبيعة التفاعل الحاصل بين سطح الفولاذ و المثبط تم الإعتماد على معادلات متساوي الحرارة .

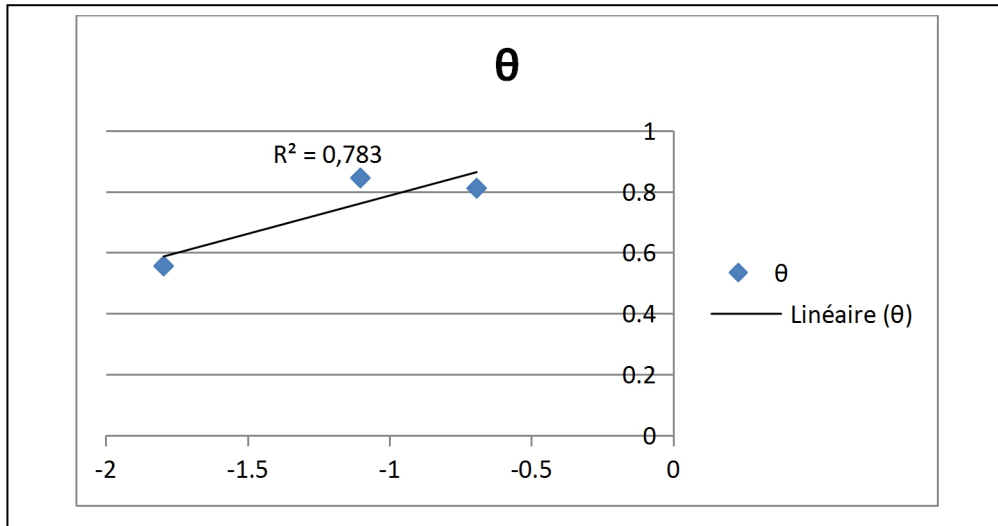
لتحديد هذا السلوك تجريبا يجب تقييم تغطيه سطح المثبط كدالة لتركيز مثبط التآكل عند جميع

درجات الحرارة كما هو موضح في الجدول (5.III).

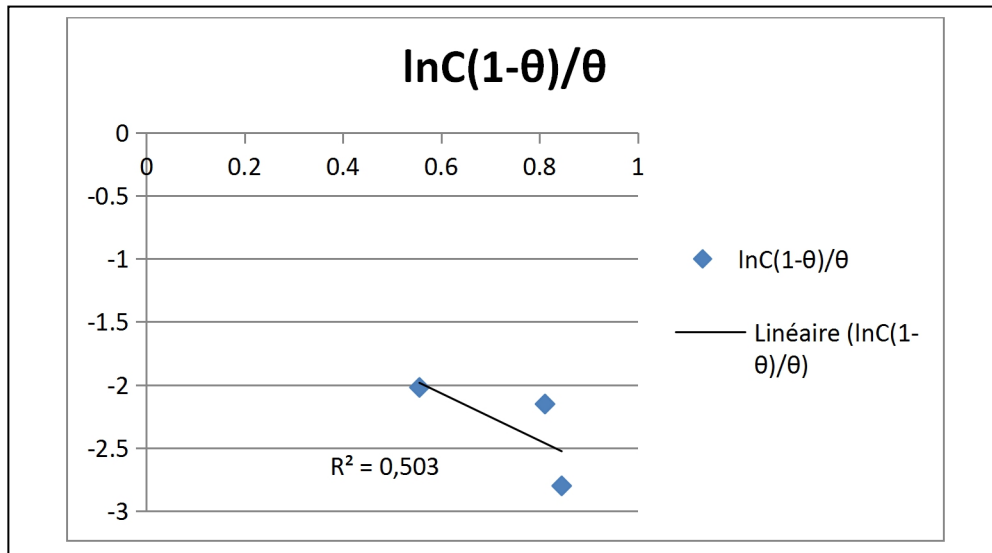
الجدول.5.III. تغيرات تغطية السطح θ بدلالة تركيز المثبط C (g/l).

C (g/l)	θ
0.166	0.5558292
0.332	0.845226
0.5	0.811287

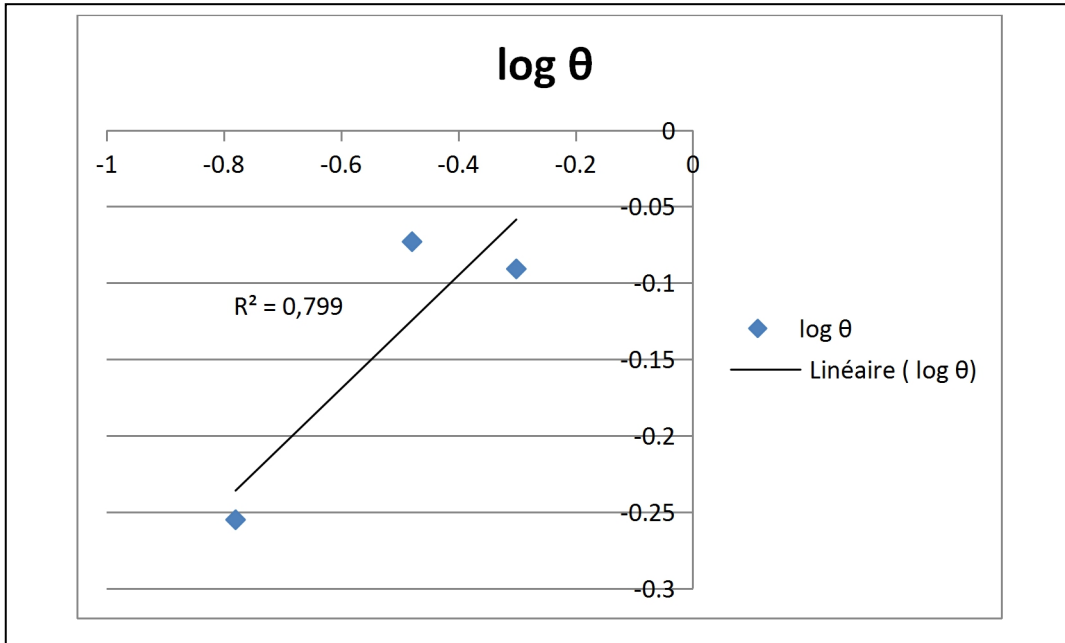




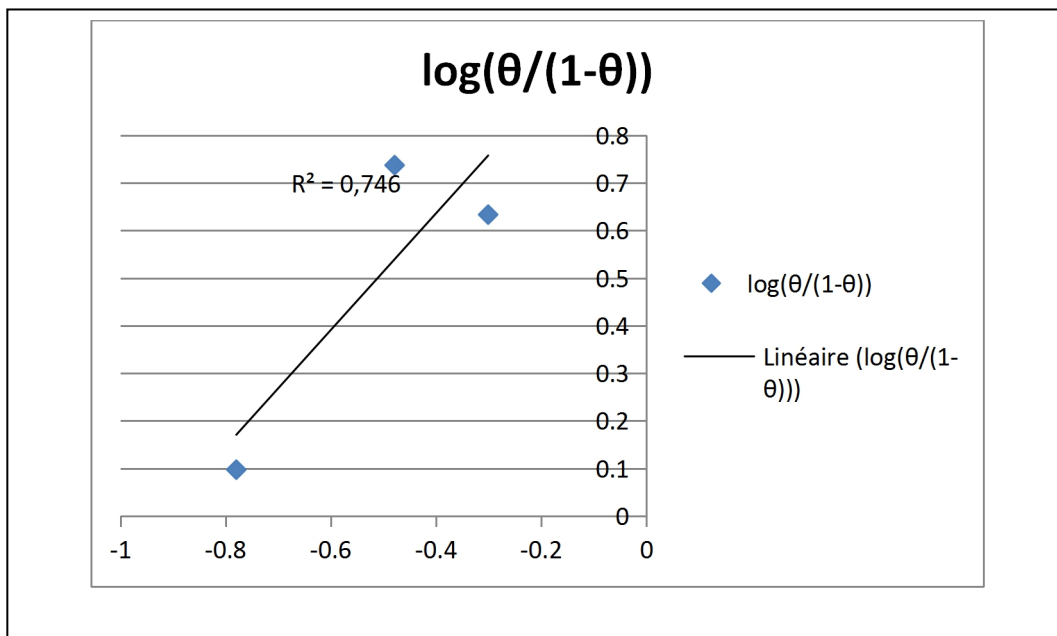
الشكل 8.III. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج تميكين.

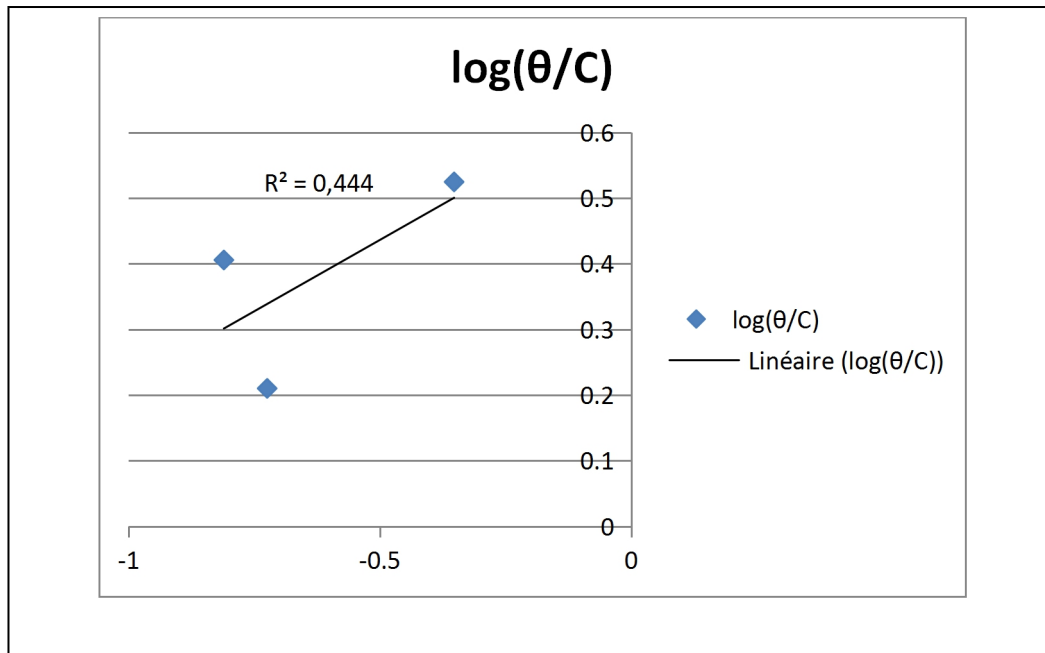


الشكل 9.III. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج فرومكين.



الشكل 10.III. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج فروندليتش.





الشكل.12.III. متساوي امتصاص مستخلص قشور البرتقال وفقا لنموذج فلوري هوجينز .

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

الجدول (6.III).

الجدول.6.III. قيم معامل الإرتباط(الميل) لجميع معادلات متساوي الحرارة.

R^2	نموذج متساوي الحرارة
-------	----------------------

0.949	لانجومير
0.783	تكمين
0.503	فرنكومين
0.799	فرونوليش
0.746	El-Alwado
0.444	فلوري هوجينز

توضح النتائج المتحصل عليها انطلاقاً من جدول (III. 6) أن المثبط يتبع متساوي حرارة لانجومير ويعزى ذلك إلى أن الميل R^2 مرتفع في جميع درجات الحرارة ، يفترض نموذج لانجومير أن جزيئات المثبط تمتص في طبقة كثيفة أحادية الجزيء على سطح المعدن [12] ، واستناداً على مقالة الباحثة Fatima Bouhlal التي أكدت أن نموذج لانجومير يتم عن طريق تفاعل جزيئات المثبط على سطح المعدن عن طريق التناثر حيث تتمص و تتكثف هذه الجزيئات على سطح المعدن [13].

أما فيما يخص إختلاف قيمة الميل R^2 عن الوحدة يمكن تفسير ذلك بسبب التغيرات في حرارة الامتزاز وتغطية السطح [13] ، أو يمكن تفسير اقتراب قيمة الميل من الواحد إلى التداخل البيئي بين مكونات المثبط الممتز [11]. استناداً على معادلة لانجومير (III.3) نستخرج قيمة ثابت اتزان لمعدل الامتزاز K_{ads} .

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

C_{inh} هو التركيز المثبط (g/l) .

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

عند رسم $\frac{C_{inh}}{\theta}$ بدلالة C_{in} نتحصل على خط مستقيم ميله يمثل $\frac{1}{K_{ads}}$ ومنه تحسب قيمة K_{ads} ، ومن قيمة

ثابت اتزان لمعدل الإمتزاز يمكن حساب طاقة جيبس ΔG_{ads}^0 حيث تسمح هذه الأخيرة من تحديد نوع

التفاعل الحاصل بين جزئيات المثبط و سطح المعدن إما عن طريق تفاعلات كهروستاتيكية أو تفاعلات

كيميائية أو مختلطة. اعتمادا على معادلة (4.III) نحسب قيمة ΔG_{ads}^0 .

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

K_{ads} هي قيمة ثابت التوازن لعملية الامتزاز R، يمثل ثابت عام للغازات $8.314 J.k^{-1}.Mol^{-1}$ ، T هي

قيمة درجة الحرارة المطلقة بـ K، C تركيز المذيب

نوضح في جدول (7.III) مختلف قيم معامل امتزاز وطاقة جيبس الموافقة لها لكل لمختلف التراكيز

جدول 7.III. قيم طاقة جيبس ΔG_{ads}^0 و معامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز حسب نموذج

لانجوميير .

C (g/l)	K_{ads} (l/mole)	ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)
0.166	7.5384648	-21.73762
0.332	16.448896	-23.637363
0.5	8.598104	-22.057848

بصفة عامة تشير القيم السالبة لطاقة جيبس ΔG_{ads}^0 إلى أن حدوث عملية إمتزاز على سطح

المعدن تتم بشكل تلقائي وعندما تكون قيم طاقة جيبس ΔG_{ads}^0 في حدود $-20 KJ.mol^{-1}$ أو أقل

فان عملية الالتصاق بالسطح أو التداخل الاكتروستاتيكي من قبل جزيئات المثبط المشحونة مع سطح المعدن المشحون تعرف بالامتزاز الفيزيائي [11].

1.1.3.2.III. معلمات الامتزاز الديناميكي الحراري

إن رسم منحني تغطية السطح بدلالة تركيز المثبط وحده ليس كافي لتوصيف الكافي لعملية امتزاز

الحاصلة لذلك من ضروري معرفة معلمات امتزاز الديناميكي من أجل فهم الجيد لهذه الآلية

الجدول. III. 8. قيم ثابت الإمتزاز K_{ads} عند تغيرات درجة الحرارة.

T (K)	K_{ads} (l/g)
303	1.61788541
313	7.89262979
323	61.9734594
303	0.43579906
313	3.69420029
323	62.860584
303	0.04922684
313	2.29724896
323	10.066049

Titre du graphique

الجدول.9.III. يوضح قيم معلمات الامتزاز الديناميكي الحراري للمستخلص المائي من قشر البرتقال في

0.5M HCl بدلالة تغيرات درجة الحرارة.

C (g/l)	T(K)	k_{ads} (l/g)	ΔG_{ads}^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔH_{ads}^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads}^0 (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
0.166	303	1,61788541	-18,6046707	-49.47	-15.31
	313	1,47887474	-18,9850136	-49.47	-15.31
	323	0,48641052	-16,6068545	-49.47	-15.31
	303	0,33259375	-14,6214226	-49.47	-15.31
	313	3,69420029	-21,3662113	-49.47	-15.31

0.332	323	62,860584	-29,656079	-49.47	-15.31
	303	0,04922681	-9,8109592	-49.47	-15.31
	313	2,29724896	-20,1305874	-49.47	-15.31
0.5	323	10,066049	-24,739421	-49.47	-15.31

قيم k_{ads} تزداد بزيادة درجة الحرارة مما يدل على ذلك حدوث الإمتصاص الكيميائي [10].

قيم ΔG_{ads}^0 القريبة من -20 kJ/mol أو أقل تشير إلى أن عملية الإمتزاز كهروستاتيكية بطبيعتها فيزيائية لأن الإمتزاز يحدث حيث الجزيئات العضوية المشحونة ويتم جذب سطح المعدن المشحون كهربائياً، قيم ΔG_{ads}^0 القريبة من -40 kJ/mol أو أكثر تشير على أن الإمتزاز كيميائي يتضمن تقاسم الشحنة أو النقل من جزيئات المثبط إلى سطح المعدن من خلال تشكيل رابطة [10].

والقيم التي تم الحصول عليها أقل من -20 kJ/mol مما يدل على أن طبيعة الإمتزاز فيزيائية

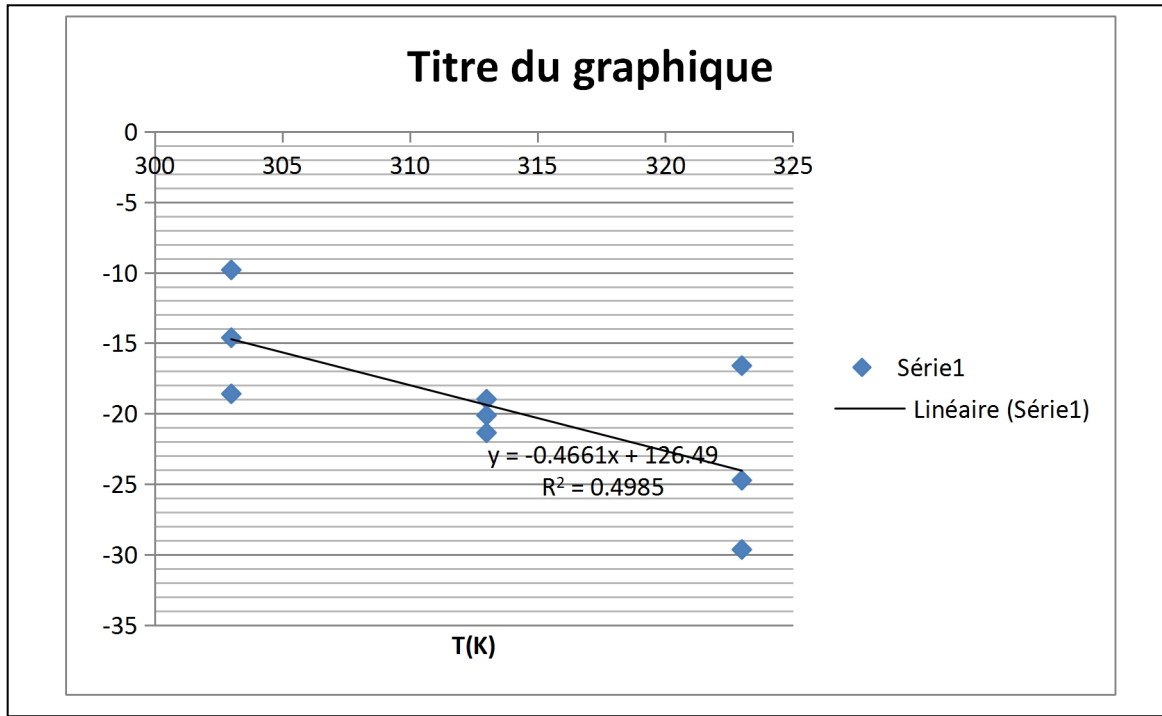
قيم $\Delta H_{ads}^0 > 0$ تدل على أن عملية الإمتزاز ماصة للحرارة وهذا يرجع إلى ضعف التصاق جزيئات المثبط، في حين أن $\Delta H_{ads}^0 < 0$ تدل على أن عملية الإمتزاز تكون ناشرة للحرارة ويرجع ذلك إلى إمكانية تكون معقدات الحديد الثنائية على سطح المعدن، و يتضمن حدوث إمتزاز فيزيائي أو كيميائي أو مختلط [11]. والقيم التي تم الحصول عليها قيم سالبة أي أن الطبيعة ناشرة للحرارة

القيم الإيجابية ΔS_{ads}^0 تدل على زيادة القوة الدافعة وراء امتزاز المانع للسطح فولاذ [19]، يفترض

أن إمتزاز جزيئات المثبط عادة ما يكون مصحوباً امتصاص جزيئات الماء بحيث تحافظ واجهات المعدن والمحلول على حالة متوازنة [20] ، كما تدل القيم السالبة ΔS_{ads}^0 أن المعقد النشط عند امتزاز المثبط على سطح المعدن يتشكل معقد من المثبط والفولاذ معا في مرحلة التشكيل يتبع الآلية التجمعية لا التفكيكية [21] . وقيم ΔS_{ads}^0 التي تم الحصول عليها سالبة .

من خلال قيم المعلمات الديناميكية الحراري المتحصل عليها فإن آلية الإمتزاز فيزيائية وطبيعته

ناشرة للحرارة.

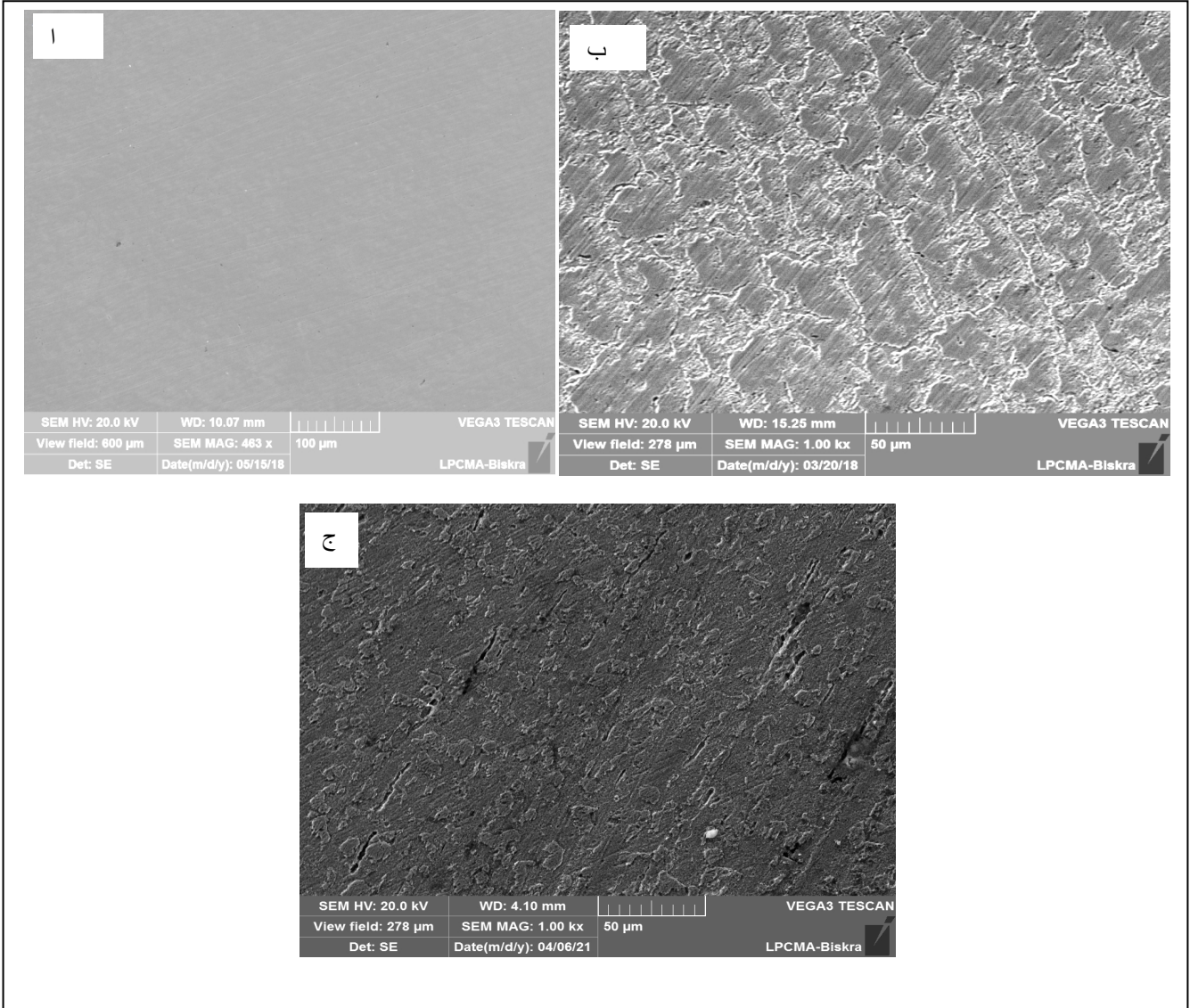


الشكل III.14. منحنى تغيرات ΔG_{ads}^0 بدلالة درجة الحرارة $\Delta G_{ads}^0 = f(T)$

3.III نتائج الماسح المجهر الإلكتروني (SEM)

3.1.III البنية المرفولوجية

تقنية الكتلة الضائعة وحدها لا تكفي لفهم آلية التآكل الحادثة و معرفة نوعه وشكله وكيف يتم حماية السطح من هذا التآكل لذلك من ضروري اللجوء الى الفحص المجهري حيث تم الاعتماد على جهاز الماسح الضوئي الإلكتروني SEM لفهم هذه الآلية .



الشكل. III. 15. صورة مجهرية (SEM) لسطح الفولاذ بعد 24 ساعة من غمر في 0.5M HCl

(أ) فارغ (ب) غياب المثبط (ج) وجود المثبط

الصورة (أ)

تظهر الصورة سطح الفولاذ C45 بعد عملية الصقل الميكانيكي تحت الماسح الضوئي SEM في غياب كل من الوسط الآكل والمثبط حيث توضح الصورة خطوط رفيعة بيضاء تعزى هذه الخطوط الى عملية الصقل غير جيدة .

الصورة (ب)

تظهر الصورة سطح الفولاذ C45 بعد وضعه في الوسط الآكل 0.5M HCl بعد مرور 24 ساعة من وقت الغمر تحت الماسح الضوئي SEM حيث توضح الصورة تشكل الأسطح المتآكلة من خلال اختفاء الشكل الأصلي لسطح الفولاذ أي تلف سطح كما كان متوقع يظهر من خلال الصورة (ب) أن التآكل الحاصل هو عبارة على تآكل الغلفاني الذي ظهر على شكل حفر على سطح الفولاذ إضافة الى هذا النوع نجد شقوق على حدود الحبيبات ويفسر ذلك بأن حدود الحبيبات تحتوي على عيوب وشوائب بكثرة مما يجعلها أكثر عرضة للتآكل، ظهرت فقاعات بكثرة على سطح المعدن تشبه فقاعات الصابون ويرجع ظهور هذه الفقاعات الى تفاعل الحادث بين الوسط الآكل HCl وسطح المعدن وتشكل أكاسيد وهيدروكسيدات ، هذه الأخيرة قادرة على تكوين روابط هيدروجينية مع ايونات المحلول الآكل مما يؤدي الى تآكل سطح المعدن [15].

الصورة (ج)

تظهر الصورة سطح الفولاذ C45 في الوسط الآكل 0.5M HCl وإضافة المثبط (المستخلص المائي لقشور البرتقال) بتركيز 0.332g/l بعد مرور 24 ساعة تحت الماسح الضوئي SEM حيث

نلاحظ تشكيل طبقة مثبطة موزعة بشكل متجانس تقريباً على سطح المعدن وتمت تغطية الحفر التي ظهرت في صور (ب) كما اختفت الشقوق المتشكلة على حدود حبيبات ويعزى ذلك الى تفاعل المثبط على سطح المعدن [14] ، ظهرت فقاعات على سطح معدن تشبه فقعات الصابون لكن بنسبة قليلة جدا مقارنة بالصور (ب) وهذا ما يفسر تشكيل طبقة واقية منعت السطح من هجوم الوسط العدواني أما فيما يخص إختلاف المظهر بين سطح الفولاذ في وجود المثبط وغيابه إلى إمتزاز المكونات النشطة للمثبط على السطح الفولاذي الذي يمنع الفولاذ من مهاجمة التآكل [16].

مراجع الفصل الثالث

المراجع باللغة اللاتينية

- [1]A.k. singh et al, Corrosion inhiition effect of Aloe Ver gel: Gravimetric And electro chemical study, journal of industrial and engineerring chemistry, 33,(2016),288-297.
- [2]H. Lee Yun Sin et al, Aquilaria subintergra leaves extracts as sustainable mild steel Corrosion inhibitors in HCl, Measurement, 109 (2017), 334–345.
- [3]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),2337-2341.
- [4] S. Ying Hong et al , The Inhibitive and Adsorptive Characteristics of Orange Peel Extract on Metal in Acidic Media, Progress in Energy and Environment 11 (2019) 1-14.
- [5]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.
- [6] M. T. Saeed et al, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by sweet melon peel extract, Journal of King Saud University – Science 31, (2019), 1344–1351.
- [7] 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, 2018.
- [8] E. Berdimurodov et al, Experimental and theoretical assessment of new and eco–friendly thioglycoluril derivative as an effective corrosion inhibitor of St2 steel in the aggressive hydrochloric acid with sulfate ions, Journal of Molecular Liquids ,335, (2021) 116168.
- [9]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.
- [10]M. Mobin et al, Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl, Measurement ,134, (2019) 595–605.

- [11] 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).
- [12] H. Hassannejad et al, Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, Journal of Molecular Liquids, 254, (2018), 377–382.
- [13] F. Bouhlal et al , Chemical and electrochemical studies of the inhibition performance of hydro-alcoholic extract of used coffee grounds (HECG) for the corrosion of C38 steel in 1M hydrochloric acid, Egyptian Journal of Petroleum 29 (2020) 45–52.
- [14] 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.
- [15] 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) ,366–384.
- [16]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.
- [17]M.Hayat, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par Utilisation des inhibiteurs Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, (2017).
- [19]H.Bentrah, Corrosion des ouvrages pétroliers : Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42 Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, (2015).
- [20] Z. Chen ,Green synthesis of corrosion inhibitor with biomass platform molecule: Gravimetical, electrochemical, morphological, and theoretical investigations, Journal of Molecular Liquids, 332, (2021), 115852.

المراجع باللغة العربية

[18] دقموش مسعودة ، تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون

وأملأها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن اطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي

مرباح، ورقلة،(2014).

[21]أحلام جلال الجوجة ،دراسة تآكل الحديد وكيفية حمايته بإستخدام طرائق كيميائية و كهركيميائية

ماجستير،جامعة البعث،سوريا.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

التآكل ظاهر لأمفر منها لكن يمكن التحكم بها بعدة طرق مختلفة من بينها استخدام المثبطات العضوية الصديقة للبيئة لحماية المعدن من التآكل بسبب فعاليتها القوية واتساع توأجدها وعدم سميتها . يهدف البحث الحالي الى دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي من قشور البرتقال في وسط حمض هيدروكلوريك 0.5 M HCl على ركيزة الفولاذ C45 ، تم تقييم فعالية المثبط باستخدام اختبار طريقة الكتلة الضائعة و تحليل الفحص المجهرى الإلكتروني (SEM) .

يمكن استخلاص النتائج التالية:

- ❖ قمنا بدراسة الأثر التثبيطي لهذا المستخلص المائي باستعمال ثلاث تراكيز مختلفة 0.332 g/l، 0.166 g/l، 0.5 g/l ، وأظهرت النتائج أن التركيز 0.332 g/l حقق نتائج مثلى حيث لوحظ معدل التآكل منخفض و كفاءة تثبيط عالية بلغت %84.52.
- ❖ تكشف النتائج عند تغير زمن الغمر ان أعلى كفاءة تثبيط تم تسجيلها بعد مرور 72 ساعة بتركز 0.5g/l، حيث بلغت %88.65 ، و وجدنا أنه بعد مرور 168 ساعة تنخفض ثم تزداد بعد مرور 267 ساعة وتعرف هذه المرحلة بمرحلة ما بعد الخمول .
- ❖ من خلال تغير درجة الحرارة أظهرت النتائج أن كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة في درجة الحرارة ،أي أن مثبط يمتلك استقرار حراري حيث قدرت أعلى كفاءة تثبيط عند التركيز 0.332g/l قدرت بـ %95.42 خلال درجة حرارة 323 K، من خلال هذه النتيجة تبين أنه ليس بضرورة أن تكون الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى الزيادة في معدل التآكل والنقصان في كفاءة التثبيط.

❖ كما أوضحت معادلات متساوي الحرارة ،أن جزيئات المثبط (المستخلص المائي لقشور البرتقال) ، تتميز على سطح المعدن ، وفقا لنموذج لانجومير ، و تكشف قيم الطاقة الحرة ΔG_{ads}^0 أن آلية الإمتزاز الحاصلة هي فيزيائية .


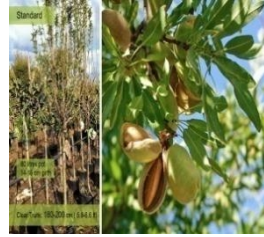


❖ أما فيما يخص نتائج الفحص المجهرى (SEM) يبين مدى تأثير القوي لفعالية المثبط على حماية سطح المعدن من تآكل حيث اختفت المناطق المتآكلة ، وظهرت طبقة ممتزة على سطح المعدن .

الملحق





جدول لحصيلة الأعمال المنجزة للمثبيطات العضوية الخضراء من سنة 2017-2021

المرجع	آلية الامتزاز	كفاءة التثبيط	نوع الفولاذ	المحلول الحمضي	نوع المثبط	اسم المثبط	السنة
[1]	-	93%	فولاذ طري	HCl	مختلط	مستخلص أوراق من أشجار العود (Aquilaria subintegra)	2017
							
[2]	فيزيائي	91.73%	الفولاذ الطري	HCl	مختلط	مستخلص بذور غريفونيا سيمليسيغالبا SEGS	
							
[3]	-	(80-84%)	الفولاذ المجوي كورتين	NaCl	انوديك	مستخلص براسيكا كامبيستريس	
							

[4]	-	91%	فولاذ طري	HCl	مختلط	مستخلص قشور البازلاء الخضراء (Pisum sativum)		2018
[5]	مختلط	95.47%	فولاذ طري	H ₂ SO ₄	مختلط	مستخلص فاكهة معنكس كوسكتا		
[6]	فيزيائي	98%	فولاذ طري	HCl	مختلط	مستخلص بذور عباد الشمس		
[7]	-	حوالي 88%	الحديد الخفيف	HCl	مختلط	مستخلص عرق السوس Glycyrrhiza glabra		

							
[8]	مختلط	93%	فولاذ طري	HCl	مختلط	<p>قشور اللوز (Prunus duylicis)</p> 	2019
[9]	-	66.31% إلى 98.67%	فولاذ مزوج الطور	NaCl	انوديك	<p>مستخلص قشر البابايا بالكاربكا</p> 	
[10]	-	92.39%	فولاذ طري	HCl	مختلط	<p>مستخلص أوراق البقدونس (Petroselinum Sativum)</p> 	

[11]	-	97.6%	فولاذ منخفض الكربون	HCl	مختلط	مستخلص جذع (الأناناس (بروميلين 
[12]	كيميائي	91%	فولاذ طري	HCl	مختلط	مستخلص المائي زهرة لسان الثور 
[13]	كيميائي	92%	الفولاذ الخفيف	HCl	مختلط	مستخلص المائي لقشر فاهكمة عنب الثعلب الصيني 
[14]	مختلط	88%	فولاذ طري	HCl	مختلط	مستخلص أوراق الأوكالبتوس الخضراء 

[15]	مختلط	91%	فولاذ طري	HCl	مختلط	مستخلص فاكهة البطيخ الأحمر 
[16]	ليست فيزيائية أو كيميائية بكامل	93.7%	الفولاذ الطري	HCl	مختلط	مستخلص الجنتيانا أوليفيري 
[17]	كيميائي	اكبر من %80	فولاذ طري	المخفف H ₂ SO ₄	مختلط	مستخلص زيت المريمية والجوجوبا 
[18]	فيزيائي	%88	الفولاذ (SS)	H ₃ PO ₄	مختلط	مستخلص زيت العطري لشايح 

[19]	-	%95.8	الفولاذ الكربوني الصلب	HCl	مختلط	مستخلص اوراق اللبخ تيكوا Ficus tikoua 	
[20]	-	%86.4	الحديد	NaCl	مختلط	مستخلص البطم الترينيني (PISTACIA TEREBINTHUS) 	
[21]	-	%85.7	سبيكة المغنيسيوم	NaCl	مختلط	مستخلصات قشر البرتقال 	2020
		%87.89	الفولاذ الطري	HCl	مختلط	مستخلص أوراق القرع الاسفنج (Luffa cylindrical)	

[22]	فيزيائي					
[23]	مزيج من الامتزاز الكيميائي والفيزيائي	%85	فولاذ الصلب Q235	HCl	مختلط	مستخلص أوراق ماغنوليا غراندفلورا 
[24]	-	%90	الفولاذ الطري	HCl	مختلط	قشور الموز (Musa acuminata) 
[25]	كيميائي	%92	الفولاذ الطري	HCl	مختلط	مستخلص لافندر (الخزامة) (Lavandula mairei) 

[26]	-	%98.3	الفولاذ الصلب	HCl	مختلط	مستخلص أوراق هوتونيا كورداتا 
[27]		%73.9	القصدير	كلوريد الصوديوم وحمض الخليك	كاتوديك	البكتين المعزول من مخلفات قشور الطماطم 
[28]	الكيميائي والفيزيائي	%90	فولاذ X70	HCl	مختلط	مستخلص ماء أوراق الموز 
[29]	-	%94	الفولاذ الطري	HCl	مختلط	المستخلص المائي لأوراق الويسيا سيتروдора (Aloysia citrodora) 

[30]	فيزيائي	%92	الطري الفولاذ	HCl	مختلط	مستخلص القشرة الصلبة لجوز الفستق 
[31]	فيزيائي	%94.88	الفولاذ الطري	HCl	مختلط	مستخلص الإيثانولي لعطر زهرة آدريون أوفيسيناليس 
[32]	فيزيائي وكيميائي معا	%81.96	الفولاذ الطري	H ₂ SO ₄	مختلط	مستخلص نبات ماغنوليا كوبوس دي سي 
[33]	فيزيائي	%97.418	الفولاذ C38	HCl	مختلط	المستخلص المائي الكحولي للقهوة 

[34]	فيزيائي وكيميائي معا	%98.7	الفولاذ الطري	HCl	مختلط	مستخلص الخرشوف 
[35]	فيزيائي	%96	الفولاذ الطري	HCl	مختلط	مستخلص اوراق مش غوش (Mish Gush) 
[36]	فيزيائي	73.5%	الفولاذ الطري	NaCl	كاثوديك	مستخلص الايثانول من الهيل 
[37]	كيميائي	%97	النحاس	H ₂ SO ₄	مختلط	مستخلص جذر فيراتروم (VRE) 

2021

[38]	مختلط مع فيزيائي	95- %92.8	الفولاذ الطري	H3PO4	مختلط	مستخلص قشر بوميلو (PPE) 
[39]	كيميائي	93.2%	الفولاذ الخفيف	HCl	مختلط	مستخلص الفينول لنبات الخلّة البلدي (Ammi visnaga) 
[40]	كيميائي	92.3% في H2SO4 و 93.8% في HCl	الفولاذ Q235	HCl+ H2SO4	مختلط	مستخلص مائي براسيكا أوليراسيا (Brassica oleracea) 

مراجع الملحق

- [1] H.Lee Yun Sin et al, Aquilaria subintergra leaves extracts as sustainable mild steel corrosion inhibitors in HCl, Journal of Measurement, 109, (2017) ,334–345.
- [2]E. Ituen et al, Green and sustainable local biomaterials for oilfield chemicals: griffania simplicifolia extract steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid, Sustainable materials and technologies,11,(2017),12-18.
- [3] M. Pia Casaletto et al, Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of Brassica Campestris, Corrosion Science ,136,(2018),91–105.
- [4] M. Srivastava et al, Low cost aqueous extract of Pisum sativum peels for inhibition of mild steel corrosion, Journal of Molecular Liquids, 254, (2018) ,357–368.
- [5] Akhil Saxena et al, Investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of Cuscuta reflexa extract for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, Bioelectrochemistry, 124, (2018), 156-164.
- [6] H. Hassannejad et al, Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, Journal of Molecular Liquids, 254, (2018), 377-382.
- [7] E. Alibakhshi et al, Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, journal of Molecular Liquids, 255 ,(2018), 185–198.
- [8] Sh. Pa et al, Experimental and theoretical investigation of aqueous and methanolic extracts of Prunus dulcis peels as green corrosion inhibitors of mild steel in aggressive chloride media, Journal of Molecular Liquids ,276, (2019), 347–361.
- [9] S.Sahoo et al, Corrosion Inhibition Behavior of Dual Phase Steel in 3.5 wt % NaCl Solution by Carica Papaya Peel Extracts ,Materials Today: Proceedings, 18 ,(2019) ,2642–2648.
- [10] M.Benarioua et al, Mild steel corrosion inhibition by Parsley (Petroselinum Sativum) extract in acidic media, Egyptian Journal of Petroleum,28,(2019),155-159.
- [11] M. Mobin et al, Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl, Measurement,134,(2019),595-605.

- [12] A. Dehghani et al, Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids*, 277, (2019), 895-911.
- [13] 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), 366-384.
- [14] A. Dehghani et al, Green Eucalyptus leaf extract: A potent source of bio-active corrosion inhibitors for mild steel, *Bioelectrochemistry*, 130, (2019), 107339.
- [15] A. Dehghani et al, A combined experimental and theoretical study of green corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by aqueous Citrullus lanatus fruit (CLF) extract, *Journal of Molecular Liquids*, 279, (2019), 603-624.
- [16] E. Baran et al, Inhibitory effect of gentiana olivieri extracts on the corrosion of mild steel in 0.5M HCl: electrochemical and phytochemical evaluation, *Aribian journal of chemistry*, 12, (2019), 4303-4139.
- [17] R. Tolulope Lotoa et al, Synergistic effect of sage and jojoba oil extracts on the corrosion inhibition of mild steel in dilute acid solution, *Procedia Manufacturing*, 35 (2019), 310-314.
- [18] M. Boudalia et al, Green approach to corrosion inhibition of stainless steel in phosphoric acid of Artemisia herba albamedium using plant extract, *Journal of Materials Research*, 8(6), (2019), 5763-5773.
- [19] Q. Wang et al, Evaluation of Ficus tikoua leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media, *Bioelectrochemistry*, 128, (2019), 49-55.
- [20] M. Barbouchi et al, Theoretical modeling and experimental studies of Terebinth extracts as green corrosion inhibitor for iron in 3% NaCl medium, *Journal of King Saud University – Science*, 32, (2020), 2995-3004.
- [21] Y. Wu et al, Orange peel extracts as biodegradable corrosion inhibitor for magnesium alloy in NaCl solution: Experimental and theoretical studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 115, (2020), 35-46.

- [22] O.O. Ogunleye et al, Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of *Luffa cylindrica* leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment, journal Heliyon 6, (2020), e03205.
- [23] Sh. Chen et al, *Magnolia grandiflora* leaves extract as a novel environmentally friendly inhibitor for Q235 steel corrosion in 1 M HCl: Combining experimental and theoretical researches, Journal of Molecular Liquids,311,(2020), 113312.
- [24] H. Kumar et al, *Musa acuminata* (Green corrosion inhibitor) as anti-pit and anti-cracking agent for mild steel in 5M hydrochloric acid solution , Chemical Data Collections 29, (2020) ,100500.
- [25] A. Berrissoul et al, Evaluation of *Lavandula mairei* extract as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution. Experimental and theoretical approach, Journal of Molecular Liquids, 313, (2020) ,113493.
- [26] Le T. Thanh et al, Combined experimental and computational studies on corrosion inhibition of *Houttuynia cordata* leaf extract for steel in HCl medium, Journal of Molecular Liquids, 315, (2020), 113787.
- [27] J. Halambek et al, Evaluation of pectin isolated from tomato peel waste as natural tin corrosion inhibitor in sodium chloride/acetic acid solution, Carbohydrate Polymers, 234, (2020), 115940.
- [28] L. Guo et al, Bassey Obot, Banana leaves water extracts as inhibitor for X70 steel corrosion in HCl medium, Journal of Molecular Liquids, 11, (2020) ,114828.
- [29] A. Dehghani et al, *Aloysia citrodora* leaves extract corrosion retardation effect on mild-steel in acidic solution: Molecular/atomic scales and electrochemical explorations, Journal of Molecular Liquids, 310, (2020), 113221.
- [30] A.R. Shahmoradi et al, Studying the adsorption/inhibition impact of the cellulose and lignin compounds extracted from agricultural waste on the mild steel corrosion in HCl solution, Journal of Molecular Liquids,304,(2020),112751.
- [31] M. A. El-Hashemy et al The inhibitive action of *Calendula officinalis* flower heads extract for mild steel corrosion in 1 M HCl solution, , jmaterres technol,9(6),(2020),13509-13523.

- [32] I. Min Chung et al, Inhibition of mild steel corrosion using *Magnolia kobus* extract in sulphuric acid medium, *Materials Today Communications*, 25 ,(2020) ,101687.
- [33] F. Bouhlal et al, Chemical and electrochemical studies of the inhibition performance of hydro-alcoholic extract of used coffee grounds (HECG) for the corrosion of C38 steel in 1M hydrochloric acid, *Egyptian Journal of Petroleum*, 29,(2020),45-52.
- [34] A. Salmasifar et al, Combined electrochemical/surface investigations and computer modeling of the aquatic Artichoke extract molecules corrosion inhibition properties on the mild steel surface immersed in the acidic medium,327,(2021),114856.
- [35] M.H. Shahini et al, Superior inhibition action of the *Mish Gush* (MG) leaves extract toward mild steel corrosion in HCl solution: Theoretical and electrochemical studies, *Journal of Molecular Liquids*, 332, (2021), 115876.
- [36] B. Shyamvarnan et al, Corrosion inhibition effect of *Elettaria cardamomum* extract on mild steel in 3.5% NaCl medium, *Materials Today: Proceedings*, 40, (2021), S192-S197.
- [37] Y Feng et al, Insight into the anti-corrosion mechanism *Veratrum* root extract as a green corrosion inhibitor, *Journal of Molecular Liquids*, 334, (2021), 116110.
- [38] B.Ian Lin et al, Adsorption and corrosion of renewable inhibitor of Pomelo peel extract for mild steel in phosphoric acid solution, *Arabian Journal of Chemistry*, 14, (2021), 103114.
- [39] S. Aourabi et al, Phenolic fraction of *Ammi visnaga* extract as environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Journal of Molecular Liquids*, 323,(2021),114950.
- [40] H. Li a et al, A green *Brassica oleracea* L extract as a novel corrosion inhibitor for Q235 steel in two typical acid media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,616,(2021),126077.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو اجراء دراسة تفصيلية عن فعالية المثبط لتحسين مقاومة التآكل للصلب C45. المانع المستخدم في هذا العمل هو مثبط عضوي (المستخلص المائي من قشور البرتقال) في وسط تآكل 0.5M HCl. و أجريت هذه الدراسة باستخدام طريقة الكتلة الضائعة للمثبط العضوي (المستخلص المائي من قشور البرتقال) في وسط 0.5M HCl .

يتم إجراء التحليل بواسطة ماسح المجهر الإلكتروني (MEB) لفحص صورة مجهرية سطحية من فولاذ C45 بعد 24 ساعة من الإنغماس في وسط 0.5 M HCl في حالة غياب وفي وجود المثبط (المستخلص المائي من قشور البرتقال)

تم تبيان تأثير تركيز المثبط و المدة الزمنية لغمس الفولاذ ودرجة الحرارة. كما تم توضيح ادمصاص المثبط المدروس على سطح المعدن مع ربطها بالمنحنيات متساوية الحرارة المعينة مع حساب المقادير الدينامكية الموافقة .

الملاحظة عن طريق ماسح المجهر الإلكتروني (MEB) يؤكد وجود طبقة واقية تشكلت على سطح الصلب لهذا المانع (المستخلص المائي من قشور البرتقال)

الكلمات المفتاحية: التآكل ؛ المثبط ؛ المستخلص المائي من قشور البرتقال ؛ متساوية الحرارة

Résumé :

L'objectif dans ce travail est de faire une étude détaillée de l'efficacité d'inhibiteur pour l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique d'acier C45.

L'inhibiteur utilisé dans ce travail est un inhibiteur organique (Extrait aqueux d'écorce d'orange) dans un milieu corrosif 0.5M HCl.

Cette étude est réalisée par un méthode de la masse perdue pour l'inhibiteur organique (Extrait aqueux d'écorce d'orange) dans le milieu 0.5M HCl.

L'analyse de surface est effectuée par le microscopie electronique de Balayage (MEB) pour l'examen de la micrographie de la surface de l'acier C45 après 22 heures d'immersion dans le milieu 0.5M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur organique (Extrait aqueux d'écorce d'orange) .

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

L'observation par microscopie électronique de Balayage (MEB) confirme la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier pour cet inhibiteur (Extrait aqueux d'écorce d'orange).

Mots clés : corrosion ; inhibitor ; Extrait aqueux d'écorce d'orange; isotherme.

Abstract:

The objective in this work is to make a detailed study of inhibitor efficacy for improving the resistance to electrochemical corrosion of C45 steel.

The inhibitor used in this work is an organic inhibitor (Aqueous extract of orange peel) in a 0.5M HCl corrosive medium.

This study is carried out by the lost mass method for the organic inhibitor (Aqueous extract of orange peel) in the 0.5M HCl medium.

The surface analysis is carried out by scanning electron microscopy (MEB) for the examination of the surface micrograph of C45 steel after 24 hours of immersion in the 0.5M HCl medium in the absence and in the presence of organic inhibitor (Aqueous extract of orange peel). The influence of concentration, immersion time and temperature were examined and the mode of adsorption of these inhibitors on the metal surface was highlighted by assigning appropriate isotherm and determining the inherent thermodynamic parameters

Observation by Scanning Electron Microscopy (SEM) confirms the presence of a protective layer formed on the surface of the steel for this inhibitor (Aqueous extract of orange peel).

Key words : corrosion ; inhibitors ; Aqueous extract of orange peel; isotherm