

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



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

رواقات منير

يوم: 2024-6-24

تنشيط تآكل الفولاذ C45 في وسط حمض
الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص مائي
لزهرة البابونج

لجنة المناقشة:

رئيس	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مس أ	سليمان محمد
مقرر	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	نواجي مليكة
مناقش	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	مرمي سعيدة

السنة الجامعية: 2024/2023

إهداء

أحمد الله عز وجل على منه و عونه لإتمام هذا البحث.
إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله، إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى، إلى الإنسان الذي إمتلك الإنسانية بكل قوة، إلى الذي سهر على تعليمي بتضحيات الجسام المترجمة في تقديسه للعلم، إلى مدرستي الأولى في الحياة
أبي الغالي على قلبي أطل الله في عمره
إلى التي وهبت فلذة كبدها كل العطاء و الحنان، إلى التي صبرت على كل شيء، التي رعتني حق الرّعاية و كانت سندي في الشدائد، و كانت دعواها لي بالتوفيق، تتبعنتني خطوة خطوة في عملي، إلى من إرتحت كلما تذكرت إبتسامتها في وجهي نبع الحنان أمي أعز ملاك على القلب و العين جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين.
إليهما أهدي هذا العمل المتواضع لكي أدخل على قلبهما شيئا من السعادة إلى إختوتي وأختواتي وأصدقائي الذين تقاسموا معي عبء الحياة.
كما أهدي ثمرة جهدي لأستاذتي الكريمة الدكتورة نواجي مليكة و الاستاذة الكريمة الدكتورة: مرمي سعيدة اللتان كلما تظلمت الطريق أمامي لجأت إليهما فأنراها لي و كلما دب اليأس في نفسي زرع فيا الأمل لأسير قدما ,و كلما سألت عن معرفة زوداني بها ,و كلما طلبت كمية من وقتهما الثمين وفراه لي بالرغم من مسؤولياتهما المتعددة؛ و إلى كل أساتذة قسم علوم المادة. و إلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذواتنا و في أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى... قال الله تعالى " : إن الله لا يغير ما بقوم حتى يغيروا ما بأنفسهم".... الآية 11 من سورة الرعد . إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل.
الطالب : رواقات منير

شكر و عرفان

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم:

[[من لم يشكر الناس لم يشكر الله]]

الحمد لله على احسانه والشكر له على توفيقه وامتنانه ونشهد ان لله الا الله وحده لا شريك له تعظيما لشأنه ونشهد ان محمد عبده ورسوله

بعد شكر الله سبحانه و تعالى على توفيقه لنا لاتمام هذا البحث المتواضع اتقدم بجزيل الشكر الى الوالدين العزيزين الذين شجعوني على الاستمرار في مسيرة العلم والنجاح واكمال الدراسة الجامعية و البحث.

كما اتوجه بالشكر الجزيل الى من شرفني بأشرافه على مذكرة بحثي الاستاذة: **نواجي مليكة**

أتقدم بالشكر الخالص إلى الأساتذة الأفاضل أعضاء اللجنة الذين شرفوني بمناقشة هذا العمل وتقييمه:

الأستاذ سليمان محمد" رئيس اللجنة ،"والأستاذة مرمي سعيدة" مناقشة"

[[رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن أعمل صالحا ترضاه وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين]] .

الفهرس

I	إهداء.....
II	شكر و إمتنان.....
III	فهرس.....
1	مقدمة عامة.....
3	مراجع

الفصل الأول

5	1.1. مقدمة.....
5	2.1. مفاهيم عن التآكل.....
5	3.1. أنواع التآكل.....
6	4.1. أشكال التآكل.....
6	1.4.1. التآكل ما بين الحبيبات
7	2.4.1. التآكل العام (المنتظم)
7	3.4.1. التآكل الموضعي.....
7	4.4.1. التآكل بالنقر (النقطي).....
8	5.4.1. التآكل الغلفاني.....

96.4.1.التآكل الإنتقائي
97.4.1.التآكل الشقي
108.4.1.التآكل بالتعرية
109.4.1.التآكل الخيطي
1010.4.1.التآكل الإجهادي
115.العوامل المؤثرة على التآكل
116.ا.طرق الحماية من التآكل
131.6.ا.الحماية عن طريق مثبطات التآكل
141.1.6.ا.تعريف المثبطات
142.1.6.ا.فعالية مثبط التآكل
153.1.6.ا.تصنيف مثبطات التآكل
154.1.6.ا.مجالات إستعمال المثبطات
165.1.6.ا.آلية عمل المثبطات
166.1.6.ا.آليات الإمتزاز لمثبطات التآكل
178.1.6.ا.الأمتراز الفيزيائي
188.2.6.ا.الإمتزاز الكيميائي
197.ا.المعادلات الأساسية لديناميكة الحرارة
191.7.ا.طاقة التنشيط E_a
192.7.ا.معادلة فان ليس هوف

208.1.متساوي حرارة الإمتزاز

21مراجع المحور الاول

الفصل الثاني

25.....1.1.المقدمة

252.1.المادة النباتية

251.2.1.نبات البايونج

293.1.الأدوات والمواد

291.3.1.الأجهزة المستعملة

292.3.1.الأدوات المستعملة

303.3.1.المواد

304.1.تحضير العينات

301.4.1.العينات المدروسة

302.4.1.قطع العينات

313.4.1.الصقل الميكانيكي

314.1.تحضير المحاليل

311.4.1.تحضير محلول حمض الهيدروكلوريك(الوسط الأكال)

332.4.1.إعداد المحلول المثبط (المانع)

337.1.دراسة التجريبية للطرق المستخدمة

351.7.1.تقنية الكتلة الضائعة (طريقة فقدان الوزن)

35 طرق التوصيف
35 1.8.11. المسح المجهرى الالكترونى (SEM)
37 مراجع المحور الثانى
الفصل الثالث	
39 1.111. مقدمة
39 2.111. دراسة قياسات الكتلة الضائعة
39 2.1.111. تأثير التركيز
42 2.2.111. تأثير زمن الغمر على الفعالية التثيضية
45 3.2.111. تاثير درجة الحرارة
48 1.3.2.111. تحديد طاقات التثييط
45 2.3.2.111. أنواع متساوى الإمتزاز
59 1.1.3.2.111. معلمات الامتزاز الديناميكي الحرارى
64 3.111. نتائج الفحص المجهرى
64 3.1.111. البنية المرفولوجية
65 مراجع المحور الثالث
72 الخلاصة

المقدمة العامة

مقدمة عامة

التآكل عند عامة الناس هو صورة الصدأ الناتج عن المنتجات الحديدية وكأن الحديد هو المعدن الوحيد الذي يستطيع أن يبرز هذه الظاهرة [1]. إلا أن جميع المعادن تعاني من ذلك، فهو عبارة عن تلف المعدن بواسطة تفاعل كيميائي أو إلكترو كيميائي مع الوسط المحيط به، حيث يكون في حالة تلامس مباشر معه سواء أكان الوسط الهواء الجوي أو محيط كيميائي [2].

يعتبر الفولاذ من بين المعادن الأكثر شيوعاً في التطبيقات الصناعية ويتم استخدامه على نطاق واسع في أنابيب البترول والنفط، معدات البناء، المصانع، الجسور، 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 [3،4].

لذا أصبح من الضروري اعطاء المزيد من الاهتمام للتآكل نتيجة زيادة استعمال المعادن في جميع مجالات التكنولوجيا. وزيادة تلوث الهواء والمياه، مما يؤدي إلى بيئة أكثر تآكلاً [5،6]. إن من الصعب إيقاف عملية التآكل بشكل نهائي ولكن من الممكن الحد منها وتثبيطها باستعمال بعض الأساليب والوسائل التي يمكن من خلالها السيطرة على ظاهرة التآكل، ومنها يتم استعمال المواد الكيميائية كمضافات بكميات قليلة إلى محاليل لتقليل معدل التآكل إلى الحد الأدنى، وتُعرّف هذه المواد الكيميائية بمثبطات التآكل.

معظم المثبطات المستخدمة في الصناعة هي مركبات عضوية تتكون أساساً من ذرات النيتروجين والأكسجين والكبريت. تلعب المثبطات التي تحتوي على روابط مزدوجة أو ثلاثية دوراً أساسياً في تسهيل امتصاص هذه المركبات على الأسطح المعدنية [7-9]. يمكن تشكيل رابطة بين زوج الإلكترون و/أو سحابة الإلكترون π للذرات المانحة والسطح المعدني، وبالتالي تقليل الهجوم التآكل في وسط حمضي [10، 11]. وبعض هذه المركبات العضوية سامة للإنسان، ولها تأثير بيئي رهيب وباهظة التكلفة [12].

لقد اجتذب استخدام الزيوت النباتية الأساسية كبديل لمثبطات التآكل الاصطناعية اهتماماً كبيراً في

السنوات الماضية [13-17] تمتلك معظم المستخلصات النباتية نشاطاً مضاداً للبكتيريا، وهي منتجات منخفضة التكلفة، وهي المزايا الرئيسية لمثبطات التآكل. حتى الآن، تم استخدام العديد من المستخلصات كمثبطات فعالة لتآكل الحديد أو الفولاذ في الوسائط الحمضية، مثل الزعتر الشائع [18]، الخزامى [19] (Lavandula) عادةً ما يُعزى الأداء التثبيطي للمستخلصات النباتية إلى وجود أنواع عضوية معقدة، بما في ذلك العفص والقلويدات والقواعد النيتروجينية والكربوهيدرات والبروتينات بالإضافة إلى منتجات التحلل المائي في تركيبها. تحتوي هذه المركبات العضوية عادة على وظائف قطبية مع ذرات النيتروجين أو الكبريت أو الأكسجين ولها روابط ثلاثية أو مزدوجة مترافقة أو حلقات عطرية في ذراتها. الهياكل الجزيئية، والتي هي مراكز الامتزاز الرئيسية. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تثبيط مستخلص زهرة البابونج على تآكل الفولاذ الكربوني في حمض الهيدروكلوريك IM عن طريق قياسات فقدان الوزن كما تم دراسة تأثير الزمن و درجة الحرارة ومعلمات التنشيط و الامتصاص .

تم تقسيم هذا البحث الى 3 محاور تتمثل في :

المحور الأول:يشمل الدراسة النظرية في عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه باستعمال 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 (MEB) .

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

- [1] J.J. Lamourex. (1994). Précis de corrosion. editions beau chemin itée, Paris. p : 25
- [3]H. Wei et al, Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art, *Materials Today Sustainability*, 10, (2020), 100044.
- [5]Abiola, O. K., & James, A. O. (2010). The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corrosion Science*, 52(2), 661-664.
- [6]Aljourani, J., Golozar, M. A., & Raeissi, K. (2010). The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives. *Materials chemistry and physics*, 121(1-2), 320-325.
- [7]A. Satapathy, G. Gunasekaran, S. Sahoo, K. Amit and P. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, *Corros .Sci.*, 2009, 51, no. 12, 2848–2856. doi: 101016/j.corsci.2009.08.016
- [8] A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi, M. Chafiq, H. Oudda, Shubhalaxmi, K.S. Bhat , I. Cretescu, I.H. Ali, R. Marzouki and I.-M. Chung, Assessing the impact of electron-donating-substituted chalcones on inhibition of mild steel corrosion in HCl solution : Experimental results and molecular-level insights, *Colloids Surf. Physicochem. Eng . Asp.*, 2020, 588. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124366
- [9]A. Singh, K.R. Ansari, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, H. Lgaz and I.-M. Chung , Comprehensive investigation of steel corrosion inhibition at macro/micro level by ecofriendly green corrosion inhibitor in 15% HCl medium, *J. Colloid Interface Sci* ,2020 ,. 236–225 ,560.
- [10] R. Kumar, S. Chahal, S. Kumar, S. Lata, H. Lgaz, R. Salghi and S. Jodeh, Corrosion inhibition performance of chromone-3-acrylic acid derivatives for low alloy steel with theoretical modeling and experimental aspects, *J. Mol. Liq.*, 2017, 243, 439–450.
- [11]A. Singh, K.R. Ansari, J. Haque, P. Dohare, H. Lgaz, R. Salghi and M.A. Quraishi , Effect of electron donating functional groups on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid: Experimental and quantum chemical study, *J. Taiwan Inst. Chem .Eng.*, 2018, 82, 233–251.
- [12]V.V. Torres, R.S. Amado, C.F. De Sá, T.L. Fernandez, C.A. da Silva Riehl, A.G. Torres and E. D’Elia, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corros. Sci.*, 2011, 53, 2385–2392.
- [13]C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Alkaloids as green and environmental benign corrosion inhibitors: An overview, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8, 512–528.

- [14] V.I. Vorobyova, M.I. Skiba, I.M. Trus, Apricot pomaces extract (*Prunus armeniaca* L.) as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8, no. 4, 1060–1083.
- [15] M. Barrahi, H. Elhartiti, A. El Mostaphi, N. Chahboun, M. Saadouni, R. Salghi, A. Zarrouk and M. Ouhssine, Corrosion inhibition of mild steel by fennel seeds (*Foeniculum vulgare* mill) essential oil in 1 M hydrochloric acid solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8, no. 4, 937–953.
- [16] B. Hafez, M. Mokhtari, H. Elmsellem and H. Steli, Environmentally friendly inhibitor of the corrosion of mild steel: Commercial oil of eucalyptus, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8, no. 3, 573–585.
- [17] B.N. Subedi, K. Amgain, S. Joshi and J. Bhattarai, Green approach to corrosion inhibition effect of vitex negundo leaf extract on aluminum and copper metals in biodiesel and its blend, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8, 744–759.
- [18] F. El Hajjaji, H. Greche, M. Taleb, A. Chetouani, A. Aouniti and B. Hammouti, Application of essential oil of thyme vulgaris as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2016, 7, no. 2, 566–578.
- [19] Y. El Ouadi, N. Lahhit, A. Bouyanzer, L. Majidi, H. Elmsellem, K. Cherrak, A. Elyoussfi, B. Hammouti and J. Costa, Chemical composition and inhibitory effect of essential oil of lavande (*Lavandula dentata*) LD on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid (1 M), *Arab. J. Chem. Environ. Res.*, 2015, 1, no. 2, 49–65.

المراجع باللغة العربية

- [2] د قحطان خلف محمد الخرزجي-عبد الجواد محمد أحمد الشريف "التآكل أسبابه أنواعه طرق الحماية منه، جامعة بغداد، 1988.
- [4] د.خالد عثمان شرف ، دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية ، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية ، المجلد الثامن والعشرون ، العدد الأول ، (2012) ، 38.

المحور الاول

عموميات حول التآكل

وطرق الحماية منه

1.1. مقدمة

بالرغم من التطور الكبير الذي وصل إليه العالم في هذا اليوم إلا أن هناك مشكلة كانت ومازالت تتسبب في خسائر كبيرة جدا ألا وهي مشكلة التآكل ، التآكل هو علم من العلوم التكنولوجية الذي يهتم بدراسة المادة ومحيطها الخارجي فيعتبر من أهم المشاكل الاقتصادية الكبرى التي تواجه النمو والتطور الاقتصادي وللحد من مخاطر وأضرار هذه الظاهرة لا ان العلماء تمكنوا من استخدام طرائق حديثة في مقاومته [1] .

2.1. مفاهيم عن التآكل

هو تدمير معادن التلقائي الذي يحدث بسبب تفاعلات كيميائية أو كهروكيميائية أو حيوية بين المعادن من جهة والبيئة المحيطة به من جهة أخرى .[2]

التآكل هو تفاعل لا عكسي قابل للتراجع بين مادة وبيئتها، مما يؤدي إلى فقدان المادة أو ذوبان أحد المكونات في المادة.[3].

3.1. أنواع التآكل

هناك ثلاث نوع اساسية للتآكل:

التآكل الكهروكيميائي: هو التآكل الذي يحدث بسبب تيار كهربائي يتعرض له الفلز ، وتنشأ هذه التيارات بسبب تطبيق كمون خارجي أو وجود فرق في الكمون بين معدنين موجودين على تماس فيما بينهما [4].

التآكل الكيميائي: هو التآكل الذي يحدث بسبب التفاعل المباشر بين الفلز و البيئة المحيطة وذلك

بفعل الغازات و الأبخرة (عند درجات حرارة مرتفعة) أو بتأثير السوائل الفعالة المخربة للمعدن [5].

الفصل الأول: عموميات حول التآكل

التآكل البيولوجي: يتواجد هذا التآكل في الأتربة، في الآبار البترولية، وهو عبارة عن عملية إتلاف بواسطة كائنات حية مجهرية ، ويمثل اقل من ربع التآكل الإجمالي. وأغلبية هذه الكائنات الحية المجهرية عبارة عن بكتيريا، فطريات وتعتبر الحرارة والرطوبة والغذاء من أهم متطلبات هذه الكائنات لاختلاف الوسط الملائم للإتلاف.

ويوجد نوعان من هذه الكائنات الحية المجهرية الأكلة:

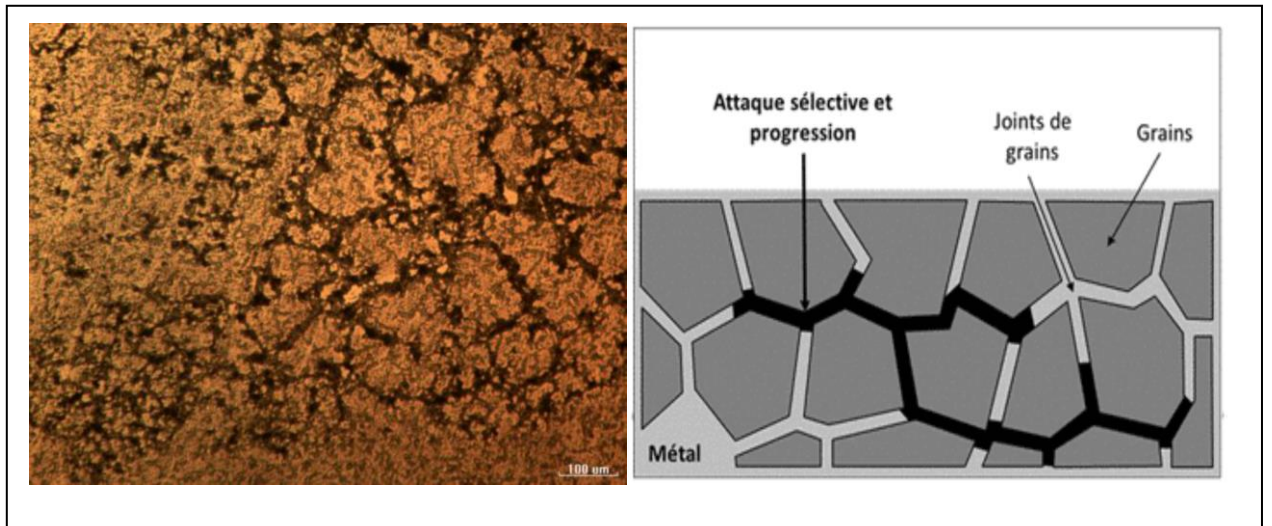
- هوائية تنشط في وسط به أكسجين وتكون من بكتيريا الكبريت، الحديد.

- اللاهوائية تنشط في وسط خالي من الأكسجين وتتضمن بكتيريا تقلل من سلفات ونترات [6].

4.1. أشكال التآكل

1.4.1. التآكل ما بين الحبيبات

يحدث عندما يكون المعدن في حالة ميتالورجية معينة تؤدي إلى جعل منطقة حدود الحبيبات أكثر نشاطا من مناطق الحبيبات نفسها ، هذا النوع من التآكل تعاني منه معظم السبائك مثل سبائك الصلب



الشكل 1.1. التآكل بين الحبيبات [7]

2.4.I. التآكل العام (المنتظم)

هو ضياع للمادة بطريقة منتظمة على جميع سطح المعدن و بنفس المعدل مما يجعل سماكة التآكل منتظمة ، ويحدث هذا النوع من التآكل خاصة في المعادن المعرضة إلى أوساط حمضية ، وهو أكثر الأنواع انتشارا و أقلها خطرا[8].



الشكل 2.1. التآكل المنتظم

3.4.1. التآكل الموضعي

هو تآكل محلي ينتج عن إختلاف التركيب والخصائص الفيزيائية على سطح المعدن بشكل أسرع من التآكلات الأخرى [9] .



الشكل 3.1. التآكل الموضعي [10]

4.4.1. التآكل بالنقر (النقطي)

هو عملية تكوين نقرات أو ثقوب عميقة على سطح غير متآكل و يمكن لهذه النقر أن تأخذ

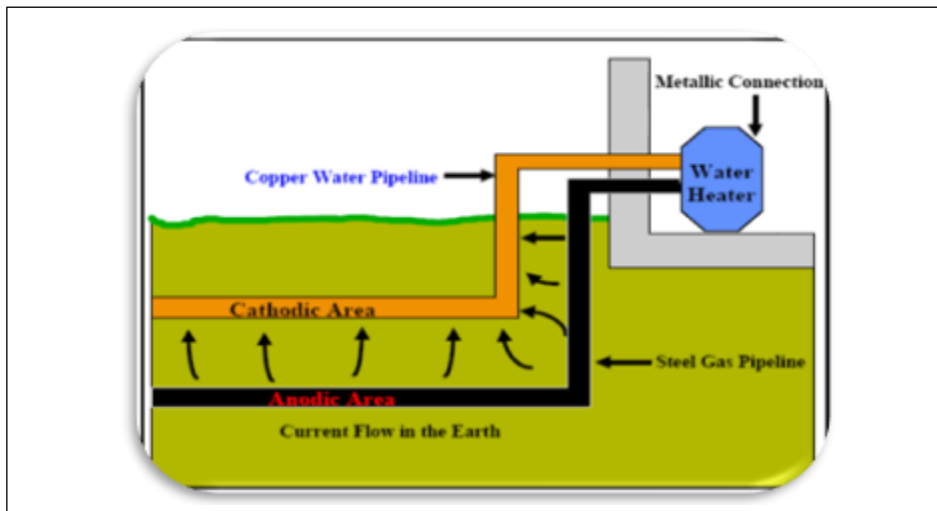
أشكالا متعددة وهو شائع الحدوث في أوساط المياه المالحة وغالبا في المعادن التي لا تصدأ ويحتاج حدوثه إلى توفر أيون الكلوريد [8,11].



الشكل 4.1. التآكل بالنقر

5.4.1. التآكل الغلفاني

يحدث هذا النوع من التآكل عند تلامس أو إتصال معدنين مختلفين في الجهد الكهربائي في وسط تآكل كهربائي أي يشكل أحد المعدنين منطقة أنود و الأخر منطقة كاثود و يمكن معرفة ذلك بدراسة السلسلة الكهروكيميائية حيث كلما كان فرق الجهد بينهما متباعدة كان التآكل أشد على المعدن الأقل جهدا [1].



الشكل 5.1. التآكل الغلفاني

6.4.1. التآكل الإنتقائي

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



الشكل 6.1. التآكل الانتقائي

7.4.1. التآكل الشقي

يحدث هذا النوع من التآكل في الفجوات الصغيرة الموجودة بين معدنين مثل فجوات المسامير حيث يكون تركيز الأكسجين في تلك الفجوات محدود (أنود) بينما السطح الخارجي (كاثود) يكون به تركيز عالي من الأكسجين مما يؤدي لحدوث تآكل لتلك الفجوات [1].



الشكل 7.1. التآكل الشقي

8.4.1. التآكل بالتعرية

هو الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط التآكلي و سطح المعدن ومن الوسائط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية الغازات والمحاليل أو المواد العضوية [12].

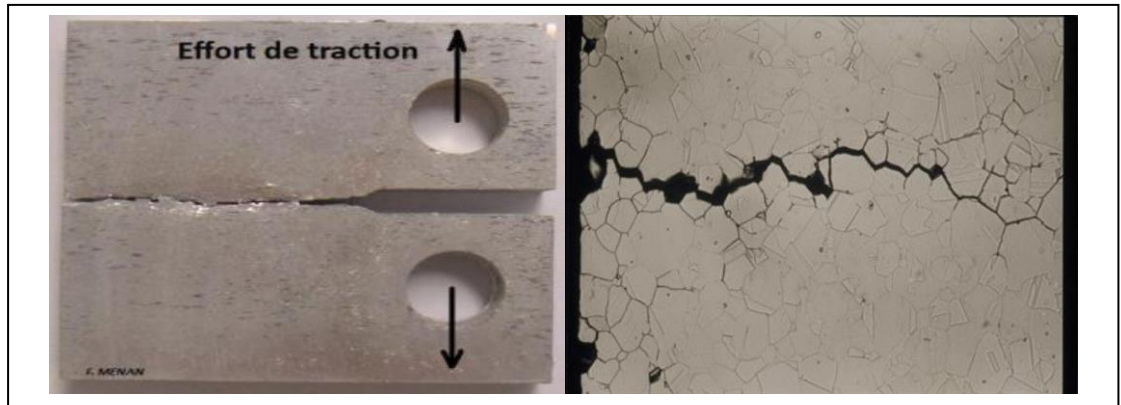


الشكل 8. التآكل بالتعرية [12].

9.4.1. التآكل الخيطي

يحدث التآكل الخيطي تحت الأسطح المطلية أو المطلية عندما يخترق الماء الطلاء ويبدأ هذا النوع من التآكل عند حدوث عيوب صغيرة في الطلاء وينتشر ليؤدي إلى ضعف هيكل [13].

10.4.1. التآكل الإجهادي: يعرف التآكل بالإجهاد بأنه عملية تشقق بطيئ لمعدن مغمور في وسط آكال وتحت تأثير إجهادات داخلية و خارجية ويتشابه هذا النوع من التآكل مع التآكل بالنقر في حدوثه للسبائك القابلة للخمول [11].



الشكل 9. التآكل الإجهادي

5.1. العوامل المؤثرة على التآكل

تعتمد ظاهرة التآكل على عدد كبير من العوامل التي تلعب دورا في تحديد تطورها كما هو موضح في الجدول .

الجدول 1.1. الجدول يوضح العوامل المؤثرة على التآكل

العوامل التي تعتمد على الوقت	العوامل التي تحدد شروط العمل	عوامل المعدنية	العوامل التي تحدد وضع الهجوم
التوتر الميكانيكي.	حالة السطح	تكوين سبائك.	تركيز الكاشف
درجة حرارة	شكل الأجزاء	عملية الإنتاج	محتوى الاكسجين
تعديل الطلاءات	الضغوط الميكانيكية	الشوائب	الرقم الهيدروجيني للوسط
الواقية.	استخدام المثبطات	المعالجات الحرارية	-إضافة مثبطات
	عمليات التجميع	المعالجات الميكانيكية	درجة حرارة
		إضافات وقائية.	ضغط

6.1. طرق الحماية من التآكل

يمكننا منع التآكل منعا تاما لأنه ظاهرة تلقائية ولكن يمكننا جعل تأثيرها ضعيفا وهناك العديد من الطرق التي تساهم في حماية المعادن من التآكل هذه الطرق مفصلة وملخصة في الجدول 2.1 .

في معظم الحالات، سيتضمن ذلك عزل المعدن عن بيئته المسببة للتآكل، تكون عن طريق إنشاء طبقة حاجزة على سطح المعدن، من أجل منع التبادلات الإلكترونية و/أو الأيونية [15]. من الممكن ان تتعلق بالمادة (الاختيار الحكيم، والأشكال الملائمة، والقيود اعتمادًا على التطبيقات، وما إلى ذلك)، أو على سطح المادة (الطلاء، أو الطلاء، أو أي نوع من المعالجة السطحية، وما إلى ذلك) أو على البيئة التي تتلامس معها المادة (مثبطات التآكل).

الجدول 2.1 طرق الحماية ضد تآكل المعادن [16, 17].

تقنيات	مبدأ	الطرق المستخدمة	أمثلة/تطبيقات	
حماية أنوديك الحماية الكاثودية	الحفاظ على إمكانات المعدن عند قيمة مستوى التخميل خفض إمكانات المعدن في منطقة مناعته		تطبيق: جميع المعادن القادرة على التخميل في البيئة تعتبر التطبيقات: منصات التنقيب عن النفط، السفن، خطوط الأنابيب تحت الأرض، المنشآت الكيميائية	الحماية الكهروكيميائية
الحماية الكاثودية عن طريق الطلاء المضحي حماية أنوديك التعليب الحماية الكاثودية بشكل عام	تغطية المعدن بمعدن أكثر اختزالاً والذي يتآكل (Zn، Al، Mg) بشكل تفضيلي المراد حمايته بمعدن أكثر نقاء ترسيب طبقة من القصدير على سطح المعدن	الغمر في حمام المعدن المنصهر، طرق التحليل الكهربي، الترسيب الفيزيائي الترسيب (PVD)/ (CVD) الكيميائي في مرحلة البخار، تعدين المسدس (ديويتبلازما)، الطلاء، اللحام، التحليل الكهربائي، الترسيب الكيميائي، الغمر في حمام من القصدير المنصهر، التبريد الفائق، إلخ	على سبيل المثال: الجلفنة الكهربائية، الجلفنة على سبيل المثال: طلاء النيكل (طلاء بالنيكل)، الكروم) (طلاء الكروم)، النحاس التطبيقات: المجالات الكهربائية والإلكترونية، الحفظ (العلب، العلب، الأيروسول)	تغطية معدنية
الطلاء ; المواد البلاستيكية	طلاء بوليمر عضوي عازل للماء	طبقة أولية + طبقة طلاء أولية (الرحلان	التطبيق: معظم الأجسام الفولاذية (أجسام	الطلاءات العضوية

الفصل الأول: عموميات حول التآكل

		الكهربائي) + طبقة بوليمرية + نصف طبقة نهائية (مسدس رش) + تلمدين بالفرن	(السيارات	
Émaillage	تطبيق طلاء المينا الزجاجي على السطح		التطبيق: حماية الهياكل الفولاذية البحرية	طلاء غير عضوي
عوامل تحويل الأكسدة الأنودية	تفاعل سطح المعدن مع وسط المعالجة	التحليل الكهربائي في الحمام الحمضي الغمر في الحمامات	التطبيقات: المعادن على (Al، Ti) السلبية سبيل المثال: الكروم، الفوسفات، إلخ.	طبقة التحويل
مثبطات التآكل	تنشيط التآكل في بيئة محايدة تنشيط التآكل نقل في بيئة حمضية مرحلة البخار	إلى I.C. إضافة سائل التبريد. إلى I.C. إضافة حمام التحليل	مثل: النتريت، البنزوتريازول. مثل: الثيوريا ومشتقاته، هيكساميثيلين تيترامين، الكينولين تطبيق: في سوائل الحفر، صناعة النفط على سبيل المثال: نتريت ثنائي سيكلوهيكسيلامين	مثبطات التآكل

1.6.1. الحماية عن طريق مثبطات التآكل

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

1.1.6.1. تعريف المثبطات

المثبط هو مركب كيميائي يضاف عند مستويات منخفضة إلى وسط التآكل و يؤدي إلى بطئ أو

حتى إلى إيقاف عملية التآكل للمعدن الملامس لهذا الوسيط [1]

و يعطى تعريفه أيضا من قبل الرابطة الوطنية لمهندسي التآكل (NACE) كالتالي: هو مادة تؤخر التآكل عند إضافتها إلى بيئة بتركيز منخفض [18].

2.1.6.1. فعالية مثبط التآكل

هناك عدة طرق للتعبير عن فعالية المثبط و العلاقة الأكثر استخداما:

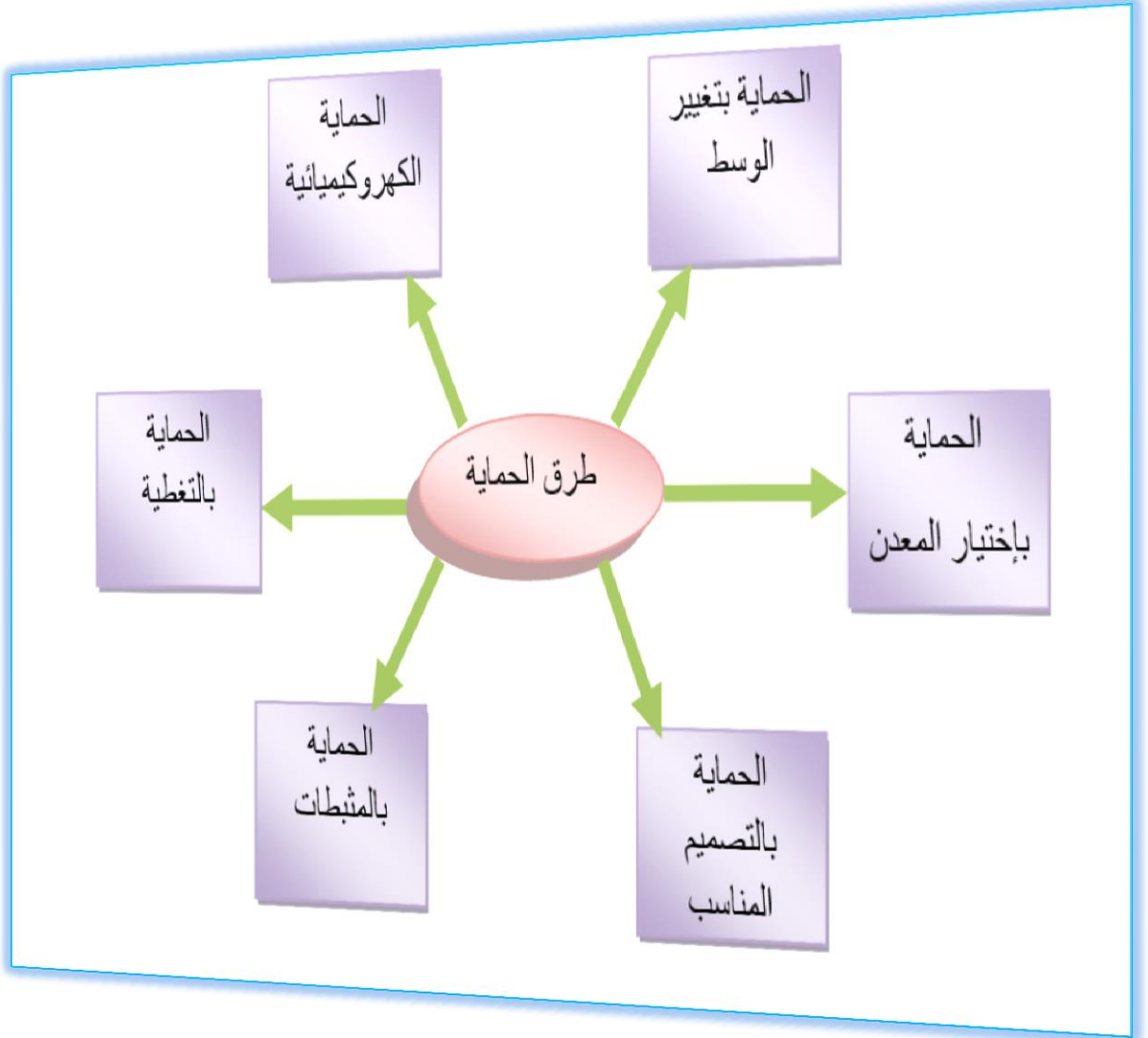
$$\tau \% = \left(\frac{u_0 - u}{u_0} \right) * 100 \dots \dots \dots (I.1)$$

حيث u_0 : سرعة التآكل (فقدان الكتلة، وكثافة التآكل، وما إلى ذلك) في غياب المثبطات؛ u هو سرعة

التآكل في وجود مثبطات [19]

3.1.6.I تصنيف مثبتات التآكل

يمكن تصنيف المثبتات بطرق مختلفة



الشكل 10.1. تصنيف مثبتات التآكل [20]

4.1.6.I مجالات إستعمال المثبتات

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

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

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

✓ الحماية المؤقتة للمعادن سواء أثناء التخليل الحمضي أو تنضيف المنشآت أو التخزين في الغلاف الجوي [21].

5.1.6.1. آلية عمل المثبطات

هناك عدة آليات تصف سلوك وآلية عمل المثبطات وذلك لأن آلية التثبيط تتغير مع عدة عوامل

مثل تركيز المثبط، Ph، طبيعة ايونات المحلول، وجود ايونات أو مواد دخيلة في المحلول وإمكانية حصول تفاعل لتكوين مثبط ثانوي وطبيعة المعدن. [22]

آلية عمل المثبطات بشكل عام هي ثلاثة آليات المذكورة أدناه:

1- الإمتزاز المثبط يمتص على سطح المعدن ويشكل طبقة رقيقة واقية ذات تأثير مثبط او عن طريق الجمع بين ايونات المثبط والسطح المعدني.

2- يؤدي المثبط إلى تشكل طبقة الاكاسيد التي تحمي المعدن القاعدي من التآكل.

3- ينتج عن تفاعل المثبط مع الوسط المائي وسط معقد يمنع تآكل المعدن فيه. [23]

6.1.6.1. آليات الإمتزاز لمثبطات التآكل

نتحدث عن الإمتزاز عندما يكون هناك إرتباط بسيط لجزيئات المثبط بسطح المعدن دون حدوث

أي تفاعل. الإمتزاز ظاهرة سطحية عالمية لأن أي سطح يتكون من ذرات لا تشبع كل روابطها

الكيميائية لذلك يميل هذا السطح إلى ملأ هذه الفجوة عن طريق إلتقاط الذرات و الجزيئات

الموجودة في الجوار ، يمكن أن تكون الرابطة بين الأنواع الممتزة و السطح المعدني من نوعين أساسيين [24] :

يتم تحديد آلية إمتزاز "طاقة إمتزاز المثبط " وفق المعادلة التالية [12].

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln C_{solvent} \dots \dots \dots (2.1)$$

حيث:

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

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

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

T: هي قيمة درجة الحرارة المطلقة ب K.

1.6.1.6.1. الأمتزاز الفيزيائي

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

• قوى التشتت وهي موجودة دائما.

• القوى القطبية الناتجة عن وجود مجال كهربائي .

• الروابط الهيدروجينية الناتجة عن مجموعات الهيدروكسيل أو الأمين .

ترتبط مثبتات الإمتزاز الفيزيائي بالتفاعلات بين الأنواع القطبية وجزيئات الماء ، عندما يكون

سطح المعدن مشحونا بشكل إيجابي كما هو الحال مع الحديد حيث يتم تسهيل إمتزاز مثبتات

الشحنة السالبة ، يمكن للجزيئات ذات الشحنة الموجبة التي تعمل مع وسيط سالب الشحنة أن

تمنع أيضا تاكل معدن موجب الشحنة [24].

6.1.6.1. الإمتزاز الكيميائي

يعتبر الإمتزاز الكيميائي أهم أنواع التفاعل بين المانع و سطح المعدن. في هذه الحالة تتلامس الأنواع الممتصة مباشرة مع سطح المعدن. إن عملية الإمتزاز الكيميائي تتضمن نقل أو تجميع الالكترونات بين جزيئات المثبط والمدارات الشواغر من سطح المعدن. هذا يجعل من الممكن تكوين روابط كيميائية تساهمية بشكل جيد أكثر استقرارا لأنها تستند إلى طاقات ربط أعلى [25].

يصاحب الإمتزاز الكيميائي تعديل عميق لتوزيع الشحنات الإلكترونية للجزيئات الممتزة وغالبا ما يكون للإمتزاز الكيميائي آلية لا رجعة فيها [26].

الجدول 1.3. الفرق بين الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي [27]

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخاصية
روابط كيميائية (قوية)	قوى فان دير فال (ضعيفة)	طبيعة القوى بين جزيئات الممتز والسطح
عالية	منخفضة	طاقة الامتزاز
صعب	سهل	سهولة الانفصال
قد يُغيّر	لا يُغيّر	التأثير على التركيب الكيميائي
درجات حرارة مرتفعة نسبياً	درجات حرارة منخفضة نسبياً	شروط حدوثه
امتزاز الأكسجين على البلاتين، امتزاز جزيئات الماء على أكسيد الألمنيوم	امتزاز بخار الماء على الزجاج، امتزاز غاز ثاني أكسيد الكربون على الفحم المنشط	أمثلة

7.I. المعادلات الأساسية لديناميكة الحرارية

1.7.I طاقة التنشيط E_a

كان تأثير درجة الحرارة على فعالية المثبطات، خاصة في البيئة الحمضية، موضوعاً للعديد من المقالات، أثناء التجريد وإزالة الترسبات عند درجات حرارة عالية وإزالة منتجات التآكل من المنشآت المعدنية. دور المثبطات هو حماية من الهجمات الحمضية [28] Gomma [29,30] بدراسة تأثير درجة الحرارة على فعالية العديد من مثبطات التآكل المستخدمة إما لحماية الفولاذ، أو لحماية النحاس بواسطة benzotriazole في حامض الكبريتيك في نطاق 30-65 درجة مئوية. كشفت هاتان الدراستان عن انخفاض في القوة الوقائية للمثبط مع ارتفاع درجة الحرارة [30] Chetouani et coll توصلوا إلى نفس النتائج خلال اختباراتهم على العمل المثبط للمركبات العضوية من نوع bipyrazolique ومشتقات pyridazine [31] على تآكل حديد في وسط حمضي في نطاق درجة الحرارة 20-80 درجة مئوية من خلال هذه الدراسات يمكن حساب طاقة التنشيط باستخدام معادلة أرهينيوس (Arrhenius):

$$T_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (3.I) [32]$$

حيث

T_{corr} : هو معدل التآكل .

E_a : تمثل طاقة التنشيط . R.

R : هو الثابت العام للغازات.

T: درجة الحرارة .

2.7.I معادلة فان ليس هوف [32]

$$\text{Log}\left(\frac{T_{corr}}{T}\right) = -\frac{\Delta H_a^0}{2.303RT} + \frac{\Delta S_s^0}{2.303R} + \text{Log}\left(\frac{R}{N_A h}\right) \dots \dots \dots (4.I)$$

تمكننا هذه المعادلة من حساب ΔH_{ads}^0 و ΔS_{ads}^0 بالنسبة الى $1/T$ لينتج منحنى على شكل خط مستقيم

$$\text{ميله يمثل } -\frac{\Delta H_a^0}{2.303R} \text{ والتقاطع مع محور الترتيب يمثل } \left(\frac{R}{N_A h}\right) + \frac{\Delta S_a^0}{2.303R} \text{ [34].}$$

يمكن تحديد الطاقة الحرة للإمتزاز ($\Delta G^{\circ ads}$) بمعرفة قيمة ثابت التوازن المحدد من معادلة متساوي الحرارة .

يمكن حساب المعلمات الديناميكية الحرارية $\Delta H^{\circ ads}$ و $\Delta S^{\circ ads}$ لامتصاص المثبتات على سطح الفولاذ من المعادلة التالية .

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \dots \dots \dots (5.I)[34]$$

8.1. متساوي حرارة الإمتزاز

توضح معادلات متساوي حرارة الإمتزاز تفاعل جزيئات المثبتات المختلفة مع سطح المعدن بما أن تثبيط التآكل يحدث بإستخدام مثبت عضوي حيث يعمل على تطوير أغشية واقية ناتجة عن الجزيئات 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 [35]:

$$f(\theta, x) * \exp(-\alpha\theta) = KC \dots \dots \dots (6.I) [35]$$

وقد اقترح الباحثون عادة نماذج نظرية لربط بين كمية المثبت 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 .

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots \dots \dots (7.I)$$

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

$$\log(\theta) = n \log(C_{inh}) + \log(K_{ads}) \dots \dots \dots (8.I)[36]$$

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

$$\ln \left[\frac{\theta}{(1 - \theta)C_{inh}} \right] = \ln(K_{ads} + 2a\theta) \dots \dots \dots (9.I)[36]$$

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

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh} \dots \dots \dots (10.I)[36]$$

- [1]Abiola, O. K., & James, A. O. (2010). The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corrosion Science*, 52(2), 661-664.
- [2] Moddoura ,N. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques hétérocycles soufrés et azotés ,Thèse de Doctorat. Université Kasdi Merbah-Ouargla ; 2020.
- [3] أحلام جلال الجوجة، دراسة تآكل الحديد وكيفية حمايته باستخدام طرائق كيميائية وكهركيمائية، مذكرة ماجستير، جامعة البعث، الجمهورية العربية السورية، 2015
- [4] علي فاضل، كيمياء التآكل ، جزء من متطلبات شهادة البكالوريوس في دراسات علوم الكيمياء ، جامعة القادسية ، 2018.
- [5]Veronika, B. K. (2008). Knowledge about metals in the first century. *Korrozios Figyelo*, 48(5), 133-137.
- [6] غياية زينب، المساهمة في تحضير بعض مشتقات 4-اريل-1، 2-ثنائي ثيول-3-ثيون و4-أريل-1، ثنائي ثيول-3-ون، ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامضي وماء صناعي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرياح، ورقلة، 2004.
- [7] H. BENSABRA, Cours de Corrosion et Protection des Métaux, Université de Jijel, (2016).
- [8]Hamida,E. S., & Maha, j. M., (2020). Study Of Some Organic Dyes (Cresol Red, Methyl Violet Luxol Fast Blue) As Corrosion Inhibitors Of Carbon Steel In Sulfuric Acid Solution. College of Education for pure Science , University of Kerbala.
- [9]Ch .Vermaetal،Aqueous phase environmentalfriendlyorganic corrosion inhibitorsderivedfrom one stepmulticomponentreactions A review، Journal of MolecularLiquids،275، 2019، 18–40.
- [10]M. . HÉLIE , MATERIAUX METALLIQUES PHENOMENES DE CORROSION، 4ièmepartie، Les différentes formes de corrosion aqueuse.
- [11]Moore, J. W., and Stanitski, C. L . 2011.Chemistry: The molecular science. “، 4th ed., Chapter 19:Electrochemistry and its [5]Applications, Books/Cole, Cengage Learning, pp. 946, ISBN-13: 978-1-4390-4930-3, ISBN-10: 1-4390-49300.
- [12] 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 .
- [13] د. عيسى مسعود بغني أساسيات هندسة التآكل 2006/7029 دار الكتب الوطنية ليبيا 2006
- [14]CH.VARGEL ; Corrosion de L'aluminium ; Dunod; Paris ; 1999.

- [16] A. Ait Aghzzaf, Thèse de Doctorat, l'université de Lorraine, Nancy, 2014.
- [17] S. Audisio, H. Mazzile. Les revêtements métalliques et couches de conversion in<<corrosion et protection des métaux>>, Paris, CNRS, (1981).
- [18] Aljourani, J., Golozar, M. A., & Raeissi, K. (2010). The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives. *Materials chemistry and physics*, 121(1-2), 320-325.
- [19] N. Ben mansour, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Année Universitaire : 2014/2015.
- [20] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux, 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [21] Abdulridha, A. A., Allah, M. A. A. H., Makki, S. Q., Sert, Y., Salman, H. E., & Balakit, A. A. (2020). Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113690.
- [22] Pulicaria crispa Tamarix gallica Zygophyllum التجاني يحي نموسة، دراسة الأثر التثبيطي لنباتات album لفولاذ كربوني X52 في وسط حامضي H₂SO₄
- [23] Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio ‘Corrosion ‘Inhibitors – Principles ‘Mechanisms and Applications ‘Publisher: InTech ‘2014.
- [24] Popov, B. N. (2015). Corrosion engineering: principles and solved problems. Elsevier.
- Denny, A. J. (1996). Principles and prevention of corrosion
- [25] Djamel DAOUD ‘étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff ‘doctorat en sciences ‘Université Ferhat Abas ‘Sétif 1 ‘2016.
- [26] S. Ben Aoun ‘ This journalis The Royal Society of Chemistry ‘7 ‘2017 ‘ 36688–36696.
- [27] A.A. zenati, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen, 2014.
- [28] M. El-Kashlan; *American Journal of Applied Sciences*, 5(4), 2008.
- [29] G.K. Gomma, , *Materials Chemistry and Physics*, V.52, 1998.
- [30] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appi. Surf. Sci.*, 249 (2005) 375.

[31] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, Prog. Org. Coat., 45 (2002) 373.

[32] 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

[33]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.

[34]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).

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

[36] 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.

المحور الثاني
المواد و الإجراءات
التجريبية

1.11. المقدمة

في هذا الفصل سوف نتناول تحضير عينات الفولاذ والمحاليل المستعملة المتمثلة في مستخلص المائي لزهرة البابونج وحمض الهيدروكلوريك والطريقة المستعملة لدراسة تتمثل في تقنية الكتلة الضائعة.

1.12. المادة النباتية

1.2.11. نبات البابونج

وصف للنبات: البابونج هو أحد أنواع النباتات الحولية التي تنتمي إلى الفصيلة النجمية ، وعادةً ما يوجد في الحدائق بين الصخور والأعشاب، ويتميز برائحته العطرية اللطيفة، وسيفانه المستقيمة المليئة بالفروع والأوراق الشبيهة بشكل الريش، والزهور المتماثلة ذات الرؤوس البيضاء والصفراء، ويوجد نوعان لنبات البابونج، هما:

1- البابونج الروماني أو بابونج أو عين القط أو تفاح الأرض

الاسم العلمي (Matricariachamomilla): ويعرف اختصارًا بالبابونج نوع نباتي عشبي حولي من جنس البابونج. النبات ذو رائحة عطرية زكية وهو ذو فائدة طبية كبيرة .

يتراوح طوله ما بين 5-15 سم سريعة النمو ومتفرعة بدون انتظام ويندر أن تكون منتصبه، والأزهار عديدة متراسة ولونها أصفر يصل قطرها إلى حوالي 5ملم و النبات يزهر بعد 6-8 أسابيع من إنباته

2- بابونج أسطواني أو بابونج أقرع أو بابونج عذب) الاسم العلمي (Matricariadiscoidea، نبات

عشبي حولي من فصيلة النجمية .ساقه منتصبه، كثيرة التفرع وكثيفة الأوراق. الأوراق كثيرة التقطع . الازهار خضراء اللون المُصَفَّرَ، ذات قرص مخروطي الشكل وأجوف . مصدر هذه النوع أمريكا الشمالية وشرق آسيا . أُدخل إلى أوروبا في القرن التاسع عشر فقط، وكان ذلك عن طريق الحدائق النباتي.

تحتوي أزهار البابونج على زيت طيار تصل نسبته إلى 1.5% من الأزهار الجافة ويستخرج الزيت باستخدام طريقة التقطير بالبخار. وزيت البابونج سائل لزج ثقيل القوام لونه أزرق يتجمد بالتبريد في درجة الصفر وله رائحة البابونج المعروفة. والمادة الفعالة الموجودة من بين هذه المحتويات للزيت هي مادة كامأزولينوهي التي تكسب البابونج تأثيره الشافي، وهو أزرق اللون ويخرج من البابونج إذا ما صنع الشاي منه أو إذا ما جرى تعريض أزهاره لبخار الماء في المختبرات، وهو مركب عضوي هيدروكربوني، واسم الأزولين مشتق من كلمة أزول الأسبانية وتعني زرقاء، والكامأزولين مادة داكنة صلبة وبلورية .

كما تحتوي الأزهار على هيدروكسي كومارين (Hydroxycoumarins) وأهم مركباتها امبيليفيرون (Umbeliferone) وهيرنيارين (Herniarin) وكذلك مواد هلامية بنسبة % 10 [1-3]

جني المادة النباتية:

تم جني المادة في افريل 2023 من قرية تاجرنييت-ينوغيسن-



الشكل II.1. نبتة البابونج

قطف النبتة:

➤ تم قطف المادة النباتية في الصباح الباكر لضمان فعالية المواد التي تحتوي عليها قدر الإمكان، ثم تم تنظيفها من الأتربة والأوساخ.

تجفيف المادة النباتية:

هي مرحلة مهمة و حساسة للحفاظ على المكونات قدر الإمكان لمنعها من التفاعلات, قمنا بفرش الأوراق (أوراق الجرائد) ، ثم نوزع نبات ازهار البابونج فوقالورق و جففت النبتة لمدة 15 يوم في مكان مظلم ومهوى بطريقة طبيعية، وبعد ذلك تخزن في اكياس ورقية، وتخزن في مكان جاف بعيدا عن الضوء. [4]

- الطحن:

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

قدتفسد بعض النباتات عادة أثناء التخزين، بفعل عوامل عديدة أهمها:

درجة الحرارة: يؤدي ارتفاع حرارة التخزين إلى زيادة نشاط الإنزيمات والتفاعلات الكيميائية ونمو الكائنات الدقيقة. ويمكن أن تؤثر الحرارة في النباتات التي تحتوي على زيوت طيارة

مثل البابونج[5]

الرطوبة: تصل الرطوبة إلى الأجزاء النباتية المخزنة عن طريق الامتصاص من الجو، أو نتيجة لعدم كفاءة عملية التجفيف. تعمل هذه الرطوبة كما ذكرنا على تنشيط عمل الأنزيمات المحللة للمكونات الفعالة في النبات، كما تتيح المجال أمام نمو الكائنات الحية الدقيقة والطفيلية، مما يؤدي في النهاية إلى انخفاض كمية المواد الفعالة أو فساد الجزء النباتي المخزن[5]

الأكسجين: يعمل الأوكسجين على أكسدة بعض مكونات النباتات الطبية أثناء عملية التخزين وخاصة الزيتية منها وبالتالي تتغير الخواص الطبيعية والكيميائية لهذه النباتات، مما يقلل من قيمتها الطبية والتجارية[5]

الضوء: يؤثر وجود الضوء أثناء عملية التخزين، حيث يغير من اللون الناتج بعد التجفيف، مما يقلل من القيمة التجارية للمنتج، لذلك يجب مراعاة تخزين النباتات في أماكن مظلمة بعيدا عن الضوء

العوامل البيولوجية: قد تتعرض النباتات أو الأجزاء المخزنة إلى إصابات متعددة، فطرية أو بكتيرية أو حشرية وعليه فإنه من الضروري التخزين تحت درجة حرارة منخفضة لتقليل الإصابة الفطرية أو البكتيرية، وتبخير أماكن التخزين بالمواد المناسبة لدرء الإصابة الحشرية[6]

مدة التخزين: تؤثر مدة التخزين في كمية المواد الفعالة ونوعيتها في الجزء النباتي المخزن، وأظهرت التحاليل أن تخزين بذور الكزبرة لمدة عامين أدى إلى انخفاض كمية الزيت العطري بنسبة 5-2% وإلى ارتفاع المكونات الكحولية من 8% إلى 77% [5]

3.3.1. الأدوات والمواد

3.3.1.1. الأجهزة المستعملة

- ❖ جهاز الصقل الميكانيكي
- ❖ جهاز التسخين مع شريط التحريك
- ❖ ميزان الحرارة
- ❖ قدم قنوية
- ❖ محرك ميكانيكي بقضيب مغناطيسي..... IKA-COMBIMAG.RCT
- ❖ الميزان الإلكتروني ذو الحساسية 0.0001 FA2004B.
- ❖ المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
- ❖ جهاز حيود الأشعة السينية

3.3.1.2. الأدوات المستعملة

- الورق الكاشط (1000,800,400,120,80)
- بياشر (2000ml,1000ml ,40ml)
- دورق (1000ml)
- قمع
- ورق الترشيح

3.3.2. المواد

- حمض الهيدروكلوريك (37% حمض الهيدروكلوريك)
- الماء المقطر

4. II. تحضير العينات

1. 4. II. العينات المدروسة

المادة التي قمنا بالدراسة عنها هي الفولاذ تركيبه موضحة في الجدول التالي:

الجدول II.1. النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ 0.45 المستعمل.

المكونات	Mo%	Ni%	Cr%	S%	P%	Mn%	Si%	C%
Wt %	0.10	0.40	0.40	0.045	0.045	0.80	0.40	0.45

2. 4. II. قطع العينات

قمنا بتقطيع العينة بطول حوالي 3cm (عدم الدقة) بواسطة المنشار الكهربائي.

3. 4. II. الصقل الميكانيكي

قمنا بعملية الصقل للعينات ذات الأبعاد المختلفة باستخدام آلة الصقل المزودة بالورق الكاشط والماء. يدور القرص المغطى بالورق الكاشط القابل لتغيير ففي كل مرة قمنا بتغيير الورق الكاشط بداية من 80 ثم 120, 400, 800, 1000 ويجب في كل مرة مراعاة أن تمحى كل الأخاديد التي تنتج عن الورق السابق حتى نتحصل على سطح كالمرآة وعند الانتهاء من كل مرحلة نغسل العينات بالماء المقطر جيدا لتنظيف السطح وإزالة الشوائب وبعد ذلك تجفف جيدا ولتفادي حدوث الصدأ تم حفظها في مكان بعيد عن الرطوبة.



الشكل 2.11. جهاز الصقل الميكانيكي

4.11. تحضير المحاليل

4.11.1. تحضير محلول حمض الهيدروكلوريك (الوسط الأكال)

تم تحضير محلول حمض الهيدروكلوريك بتخفيف 37% عن طريق تخفيف حمض الهيدروكلوريك بالماء المقطر للحصول على HCl (1M HCl) حيث أخذ 82.9 ml من الحامض المركز وخفف إلى حجم 1000ml من الماء المقطر)

4.11.2. إعداد المحلول المثبت (المانع)

لتحضير مستخلص ازهار البابونج نقوم بما يلي:

- 1- وضع 10g من المسحوق زهرة البابونج مع 100 ml من الماء المقطر
- 2- نحره جيدا حتى يتمازج الخليط و نقوم بتغطيته بغلاف شفاف.
- 3- تسخين عند 60 درجة مئوية لمدة ساعتين تقريبًا.

4- بعد ساعتين من التسخين ، نتركه يبرد .

5- وبعدها يتم الترشيح مع تكرار العملية مرتين.

6- نجفف المستخلص باستعمال جهاز التبخير للحصول على المستخلص الخام، الذي

يحفظ عند درجة حرارة 4°C [8-6]

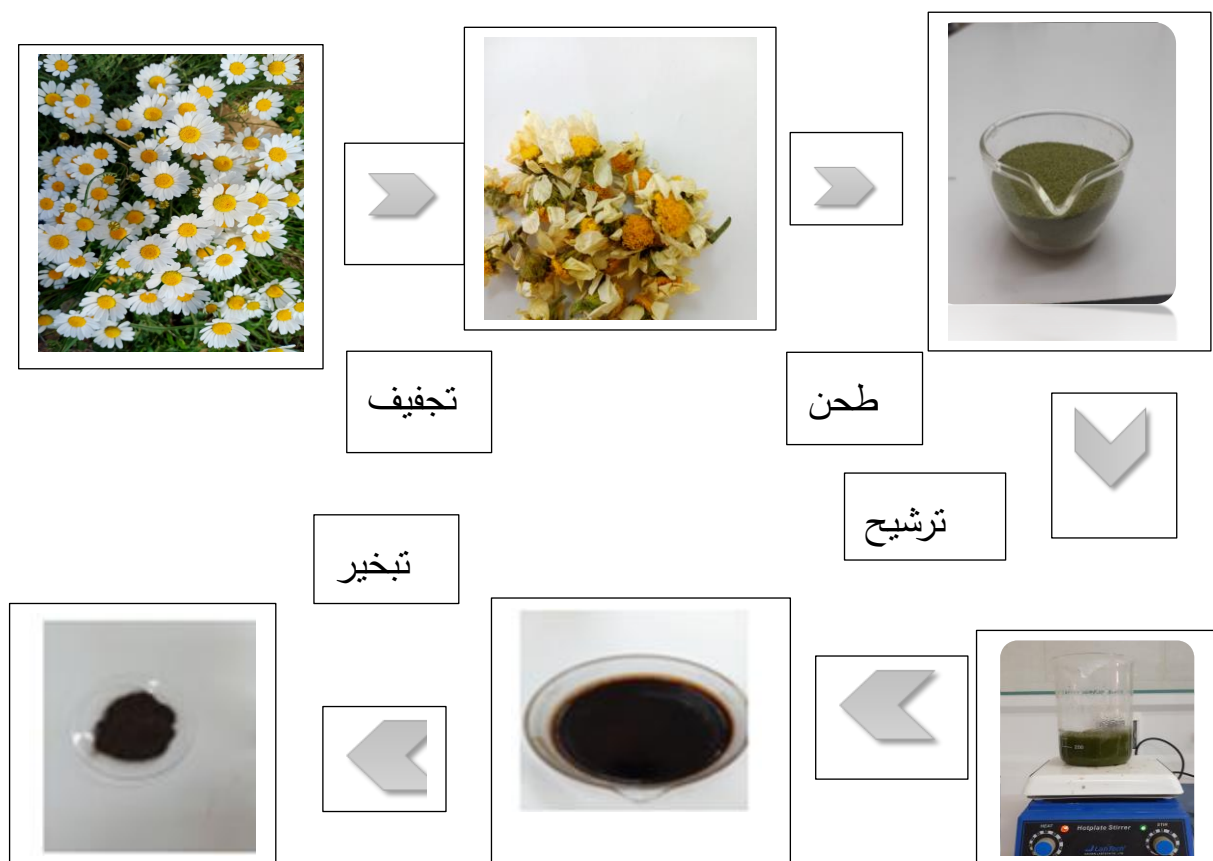
7- تحضير تركيزات المثبط. (5g/l ، 3g/l ، 1g/l) .

تقدير نسبة المردود

هي عبارة عن حاصل قسمة بين كتلة المستخلص النباتي على كتلة المادة النباتية الجافة

المستخدمة في الاستخلاص وتقدر حسب [9] بالعلاقة التالية

$$\tau = \frac{m_0}{m} \dots \dots \dots (1. II)$$



الشكل II.3. مخطط يوضح خطوات العمل

7. II. دراسة التجريبية للطرق المستخدمة

لتوضيح ظاهرة التآكل و إبرازها توجد عدة طرق من بينها طريقة الضياع في الكتلة ، الطريقة الإلكترونية كيميائية ، المعايرة الحجمية والممانعة الكهربية ومن هذه الطرق قمنا باختيار طريقة الكتلة الضائعة.

1. 7. II. تقنية الكتلة الضائعة (طريقة فقدان الوزن)

رغم طول المدة التي تستغرقها لإيجاد معدل التآكل لمعدن في وسط ما فإنها من الطرق الفعالة و الأكثر شيوعا لما تتمتع به من السهولة والبساطة إذ أنها لا تحتاج إلى وجود أجهزة أو تركيب معين لدراسة سرعة التآكل وفعالية التنشيط, 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. حيث يعطى معدل التآكل بالعلاقة التالية [9; 10]:

$$T_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \dots\dots\dots(1. II)$$

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).

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

m_i : كتلة العينة قبل الغمر .

m_f : كتلة العينة بعد الغمر .

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

ويعطى بالعلاقة التالية :

$$E\% = \frac{T_0 - T_{inh}}{T_0} \cdot 100 \dots \dots \dots (3. II)[10]$$

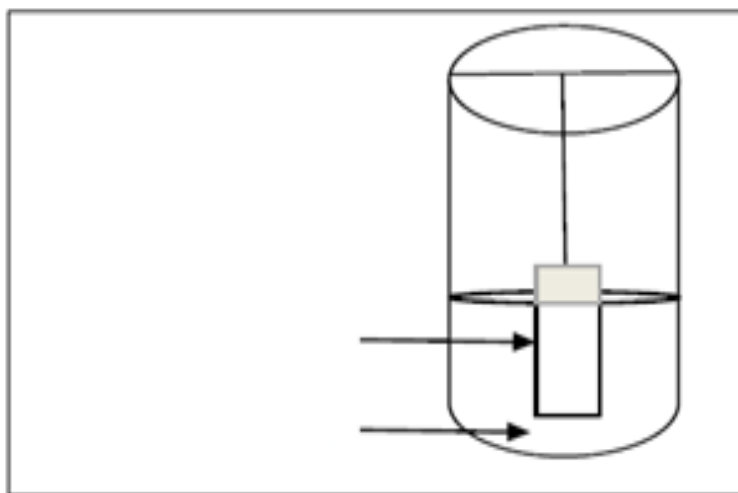
حيث T_0 و T_{inh} هما على الترتيب قيم معدل التآكل في غياب المثبط ووجوده.

سلبيات هذه الطريقة:

من سلبيات هذه الطريقة أنها لا تصلح لقياس معدل التآكل لجميع المعادن لاسيما تلك التي تتعرض للتآكل عن طريق الثغرات أو الفجوات ذلك لأن مساحة إنتقال الكتلة في هذا الشكل من التآكل يكون مستمرة التغير إضافة إلى أن هذه الفجوات قد تكون عميقة إلى القدر الذي يسمح لها باحتواء قدر من الإلكتروليت، مما يؤثر على دقة النتائج وهناك العديد من الطرق الأخرى التي تستخدم في قياس معدل التآكل والتي تكون أفضل من حيث الدقة [11]

أجريت طريقة فقدان الوزن بتغيير

- 1 التركيز 5g/l ; 3 ; 1
- 2 الزمن 24 ; 72 ; 168 h
- 3 درجة حرارة عند T=298k ,305k,315k,335k



الشكل II.4. التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة

8.II طرق التوصيف

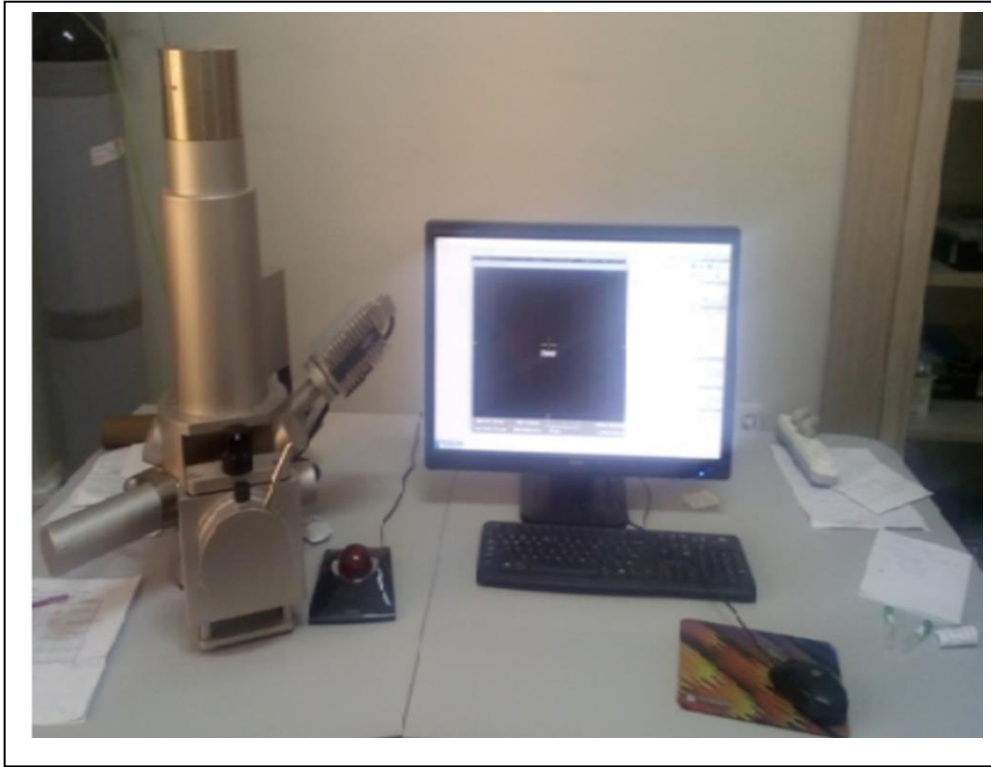
لغرض الفحص والتنبؤ بالتآكل يستخدم تقنيات مورفولوجيا السطح أو تقنيات التصوير بشكل شائع، تعطي هذه التقنيات تفاصيل عن السطح الذي يتأثر بالتآكل مثل الشقوق والحفرونوع التآكل وخشونة السطح . تضمن هذه التقنيات مجهر القوة الذرية ومجهر المسح الإلكتروني النافذ ومجهر المسح الإلكتروني MEB والمجهر الضوئي.....

1.8.II المسح المجهر الإلكتروني (SEM)

تم دراسة سطح العينات باستعمال المجهر الإلكتروني التابع لمخبر فيزياء الطبقات الرقيقة وتطبيقاتها بجامعة بسكرة.

يسمح المسح المجهر الإلكتروني بالتصوير المورفولوجي للأسطح و تحليلها الكيميائي عندما يقترن المجهر بمطياف الأشعة السينية المشتت للطاقة [12].

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 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 [13].



الشكل 5.11. جهاز المسح المجهرى الإلكتروني (MEB).

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية

- [1] سايب جهاد - زعبوبي زينب بحث ودراسة استقصائية حول النباتات الطبية والعطرية لمنطقة بسكرة واستعمالها في طب الأعشاب, مذكرة ماستر جامعة بسكرة, 2021.
- [2] بنيلوب أودي، الكامل في الأعشاب والنباتات الطبية»، حقوق الطبعة العربية © أكاديميا إنترناشيونال, 2005.
- [3] جوزيف ماير (ترجمة: محمود إسماعيل, دليل العشاب (للصحة والجمال)»، دار الكتاب الحديث للطباعة والنشر والتوزيع, 2005.
- [4] M. BOURKHISS¹, M. HNACH¹, B. BOURKHISS², M. OUHSSINE², A. CHAOUCH² ET B. SATRANI, Effet de séchage sur la teneur et la composition chimique des huiles essentielles de *Tetraclinis articulata* (Vahl) Masters, 2009.
- [5] برهان عكو - أكساد, أطلس النباتات الطبية والعطرية في الوطن العربي», للمركز العربي لدراسات المناطق الجافة والأراضي القاحلة، دمشق.
- [6] Mann A, Yahaya A, Banso A, Ajayi G., 2008. Phytochemical and Antibacterial Screening of *Anogeissus leiocarpus* Against Some Microorganisma Associated with Infectious Wounds. African journal Of microbiology research, 2: 060-062.
- [7] Abalaka M, Mann A, Adeyemo S., 2011. Studies on in Vitro Antioxidant and Free Radical Scavenging Potential and Phytochemical Screening of Leaves of *Ziziphus mauritiana* L ,and *Ziziphus spina* - Christi L, Compared With Ascorbic Acid. Journal med genet genomics, 3: 28-34.
- [8] ملوح سماح - بجرة أم الخير, مساهمة في دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني بواسطة زيت النعناع في وسط حمضي, مذكرة ماستر جامعة بسكرة, 2021.

[9] Guettaf S, Abidli N, Kariche S, Bellebcir L, and Bourice H., Phytochemical screening and antioxidant activity of aqueous extract of *Ganista Saharæ* (Coss & Dur), *Scholars Research Library*, 8 (1): 2016.

[10] Mohammad Akbari Shahmirzadi , Mahboobeh Azadi, A new study on the corrosion inhibition mechanism of green walnut husk extract as an agricultural waste for steel protection in HCl solution, *Heliyon* 10(2024)e29962.

[10] A. S. Fouda, M. M. Hegazi, Ali. El-Azaly Henna Extract as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 4668 – 4682

[12] B. Frémaux, *Elément de cinétique et de catalyse* . EdTDL , paris. (1989)

[13] 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).

المحور الثالث

النتائج و المناقشة

1.III. مقدمة

في هذا الفصل سيتم مناقشة وشرح النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسة التجريبية تم الحصول عليها من استخدام المستخلص المائي لزهرة البابونج كمثبط تآكل الفولاذ C45 في حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1M .

استخدمنا تقنية الكتلة الضائعة (فقدان الوزن) تهدف هذه التقنية إلى دراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على تثبيط التآكل وخاصة التركيز والوقت ودرجة الحرارة. كما سيتم تحليل نتائج الفحص المجهرى باستخدام الماسح الإلكتروني (MBE).

2.III. دراسة قياسات الكتلة الضائعة

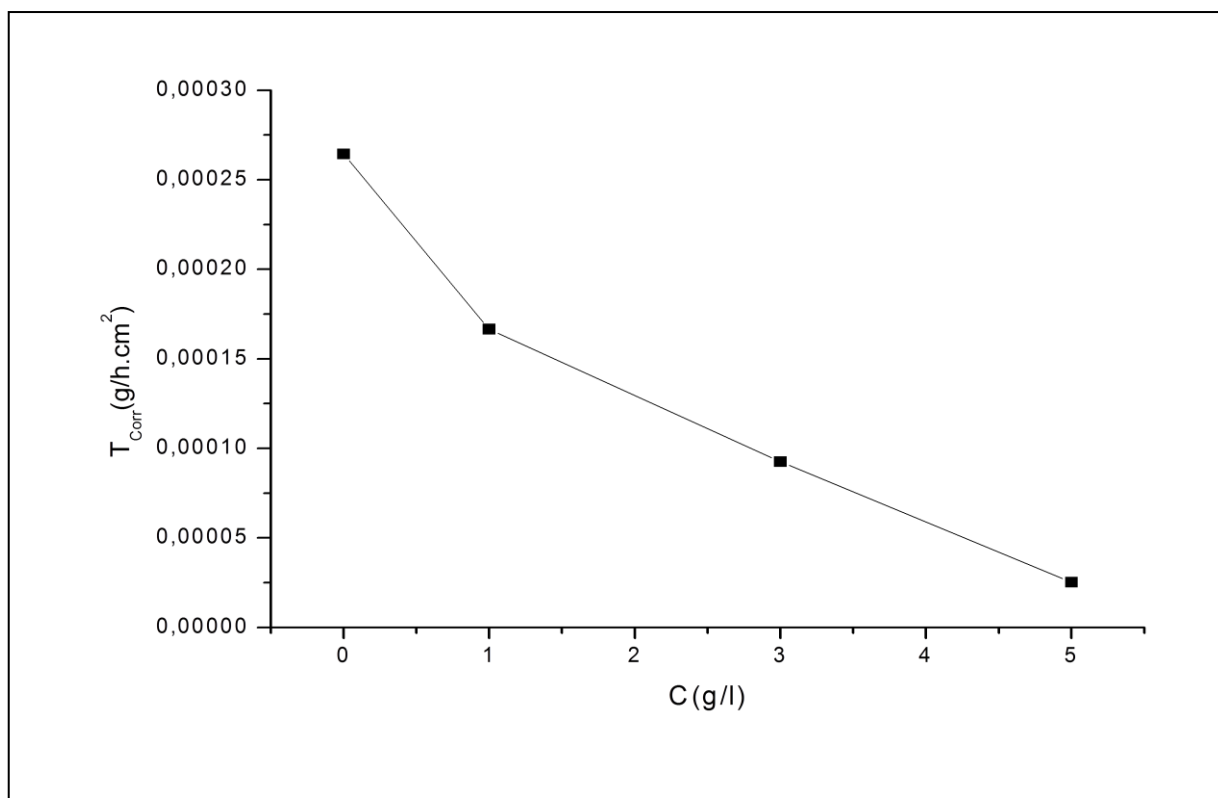
1.2.III. تأثير التركيز

تم تحديد مردود التثبيط ومعدل التآكل بعد غمر العينة لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة الغرفة 22°C . الجدول (1.III) يوضح قيم سرعة التآكل (V_{corr}) و كفاءة التثبيط (E%) المحسوبة في التراكيز المختلفة للمثبط في وسط 1 M HCl.

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

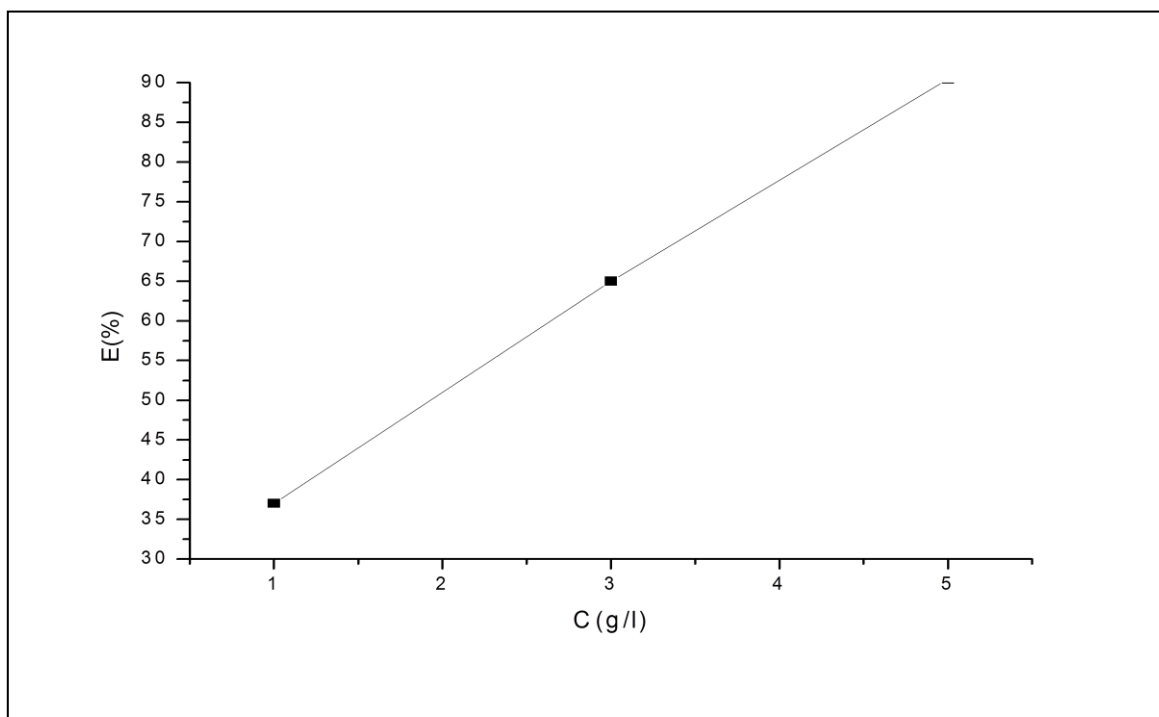
C (g/l)	S (cm ²)	Δm(g)	V _{corr} (g/cm ² .h)	θ	E(%)
0	3,3712	0,0214	0,000264495		
1	3,4013	0,0136	0,000166603	0,37011	37,011
3	3,42	0,0076	9,25926E-05	0,6499273	64,993
5	3,4615	0,0021	2,52781E-05	0,9044291	90,443

المنحنى البياني (الشكل 1.III) يوضح تغيرات سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط



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

المنحنى البياني (الشكل 2.III) يوضح تغيرات الكفاءة بدلالة تركيز المثبط



الشكل.2.III. المنحنى تغيير كفاءة التثبيط بدلالة التركيز

لوحظ من الجدول السابق زيادة كفاءة التثبيط والنقصان في سرعة التآكل مع زيادة تركيز المثبط .
 من خلال الجدول و المنحنين السابقين نلاحظ بأنه عند دراسة التأثيرات الناتجة عن تغيير تركيز المثبط على سرعة التآكل، فإن قيمة سرعة التآكل تصل إلى نروتها عند $0,000264495 \text{ (g/cm}^2\cdot\text{h)}$.
 عند إضافة المستخلص المائي بتركيز 1 g/l نلاحظ انخفاض ملحوظ في سرعة التآكل الذي وصلت قيمته إلى $0,00016666 \text{ (g/cm}^2\cdot\text{h)}$ توافقها كفاءة $37,11\%$ وعند زيادة في قيمة تركيز المستخلص المائي قدرت ب 3 (g/l) سجلنا انخفاض كبير في سرعة التآكل قدر ب $9,25926\text{E-}05 \text{ (g/cm}^2\cdot\text{h)}$ توافقه زيادة كبير في كفاءة التثبيط بلغت $64,993\%$ ، أما عند تركيز 5 (g/l) سجلنا انخفاض في معدل تآكل لكن بقيمة أقل من تركيز السابق، وصلت قيمته الى $2,52781\text{E-}05 \text{ (g/cm}^2\cdot\text{h)}$ مما أدى إلى انخفاض في كفاءة التثبيط بلغت قيمتها $90,443\%$.

وترجع الزيادة في كفاءة التثبيط الى زيادة عدد جزيئات المثبط وتكوينها طبقة متمتزة بشكل منتظم على سطح المعدن تمنع التآكل [1.2]. يعتمد قابلية التثبيط على طبيعة وطريقة امتزاز المكونات النشطة الموجودة في المستخلص على سطح المعدن، قد يحدث تفاعل المستخلص النباتي مع السطح المعدني من خلال مجموعات الكربوكسيل والكاربونيل والامين والهيدروكسيل. إن وجود مزدوج الكتروني على الذرة الغير متجانسة مسؤول عن الامتزاز الحاصل على سطح المعدن [3]

يمكن تفسير هذا السلوك من خلال امتصاص المكونات الكيميائية النباتية على سطح الفولاذ مما يؤدي إلى سد مواقع التفاعل، وحماية سطح الفولاذ من هجوم الأيونات النشطة للتآكل في الوسط الحمضي [5.4] مما يجعل مستخلص زهرة البابونج مانعاً ممتازاً لتآكل الفولاذ في محلول 1M HCl

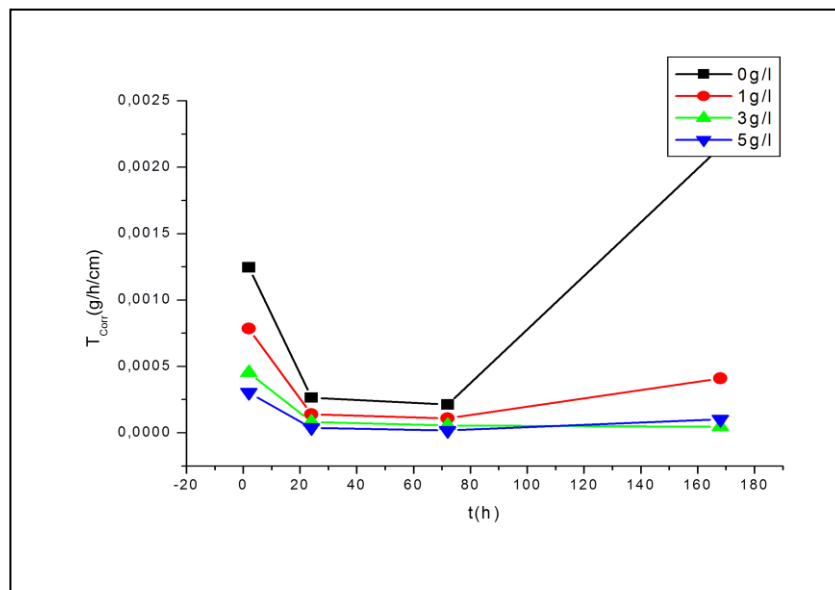
2.2.III. تأثير زمن الغمر على الفعالية التثبيطية

زمن الغمر له تأثير كبير على عمل المثبط وعلى التآكل، وعليه تم غمر عدة عينات لمدة 2،24،72،168 ساعة في غياب و وجود المثبط بتركيز مختلفة عند درجة حرارة الغرفة 22°C، و قمنا بتوضيح النتائج المتحصل عليها من تقنية الكتلة الضائعة في الجدول (2.III) المعطى الذي بدوره يوضح قيم سرعة التآكل والكفاءة التثبيطية للفولاذ C45 في 1M HCl المحسوبة بدلالة زمن الغمر في غياب و وجود المثبط.

الجدول.2.III. سرعة تاكل الفولاذ C45 في HCl 1M بدلالة زمن الغمر في غياب ووجود المثبط.

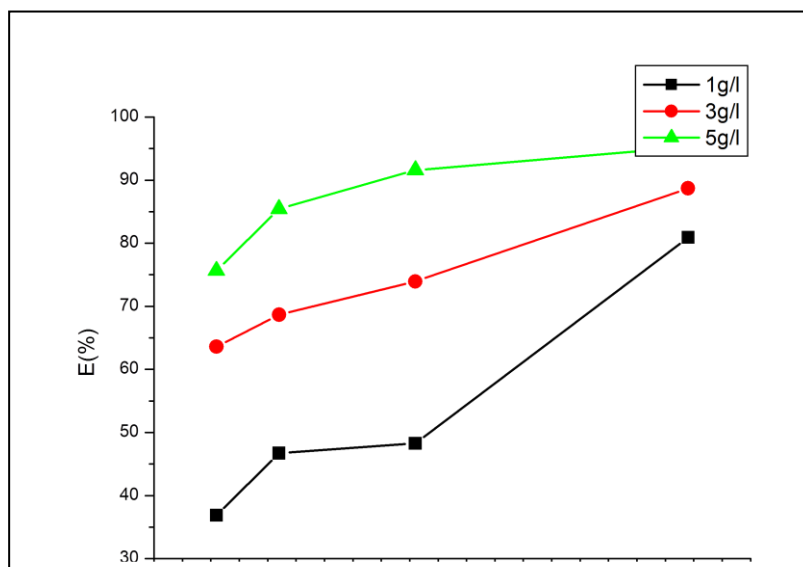
	C (g/l)	t(h)	S(cm ²)	Δm(g)	T _{corr} (g/cm ² .h)	θ	E(%)
HCl	0	2	3,3712	0,0084	0,001245847	/	/
		24	3,3712	0,0214	0,000264495	/	/
		72	3,3712	0,0516	0,000212585	/	/
		168	3,3712	1,218	0,00215057	/	/
HCl+inh	1	2	3,4013	0,0052	0,000764414	0,3864307	38,64307
		24	3,4013	0,0126	0,000154353	0,4164254	41,64254
		72	3,3712	0,0224	9,2285E-05	0,5658915	56,58915
		168	3,36	0,2124	0,000376276	0,8250345	82,50345
	3	2	3,42	0,0044	0,000643275	0,4836647	48,36647
		24	3,42	0,0076	9,25926E-05	0,6499273	64,99273
		72	3,42	0,0157	6,37589E-05	0,700078	70,0078
		168	3,42	0,0812	0,000141326	0,9342846	93,42846
	5	2	3,4615	0,0016	0,000231114	0,8144928	81,44928
		24	3,4615	0,0021	2,52781E-05	0,9044291	90,44291
		72	3,4013	0,0036	1,47003E-05	0,93085	93,085
		168	3,4314	0,0655	0,000113622	0,9471668	94,71668

المنحنى البياني (الشكل 3.III) يوضح تغيرات سرعة التآكل بدلالة زمن الغمر



الشكل. III.3. تغيرات سرعة تآكل الفولاذ C45 في 1M HCl بدلالة زمن الغمر وجود المثبط وغياب المثبط

المنحنى البياني (الشكل 4.III) يوضح تغيرات كفاءة بدلالة تركيز زمن الغمر



الشكل. III.4. تغيرات كفاءة تآكل الفولاذ C45 في 1M HCl بدلالة زمن الغمر

نلاحظ من الجدول و المنحنى أنه كلما زاد الزمن تزداد سرعة التآكل وذلك لأن العينات معرضة مباشرة إلى الوسط التآكلي. نفسر زيادة معدل التآكل في حالة عدم وجود مثبت للتفاعل بين سطح المعدن ومحلول التآكل حيث يزداد النشاط العدواني عند الزمن 168H مما يؤدي إلى تخريب سطح المعدن.

عند تركيز المثبط (1g/l ، 3g/l ، 5g/l) : نلاحظ أنه عند إضافة المثبط يقل انحلال الفولاذ ويتناقص بمرور الوقت و تزداد كفاءة التثبيط مع زيادة الوقت الغمر حيث أن هذا المثبط يسجل أعلى كفاءة عند الزمن 168 ساعة و عند تركيز 5g/l حيث تظهر هذه النتائج إمتزازا جيدا لمكونات مستخلص المائي لزهرة البابونج على سطح المعدن وتوفر منعا لإنحلال الفولاذ (الشكل (III-4)).

عندما يتم امتصاص المزيد من جزيئات المثبط على سطح الحديد، تصبح كثافة الامتزاز للمثبط عالية بما فيه الكفاية وتحدث التفاعلات بين جزيئات المثبط من خلال قوة فان دير فالس. ونتيجة لذلك، من المتوقع أن تترك بعض الجزيئات المثبطة السطح، مما يسبب انخفاضاً في مساحة السطح الفعالة التي يغطيها المثبط وبالتالي يسبب انخفاضاً في الفعالية. وأوضح شريف وإشتياك أن الانخفاض في التثبيط بعد فترة طويلة من الغمر و قد يكون بسبب استنفاد جزيئات المثبط في النظام وتشكيل روابط التنسيق بين المعدن وذرات المثبط [6, 7]

أو يمكن أن تكون هذه الملاحظة بسبب الامتصاص الجزئي لجزيئات للمثبط الممتزة على سطح المعدن ونمو الفطريات في المثبط خلال فترة التخزين [8].

III.2.3. تأثير درجة الحرارة

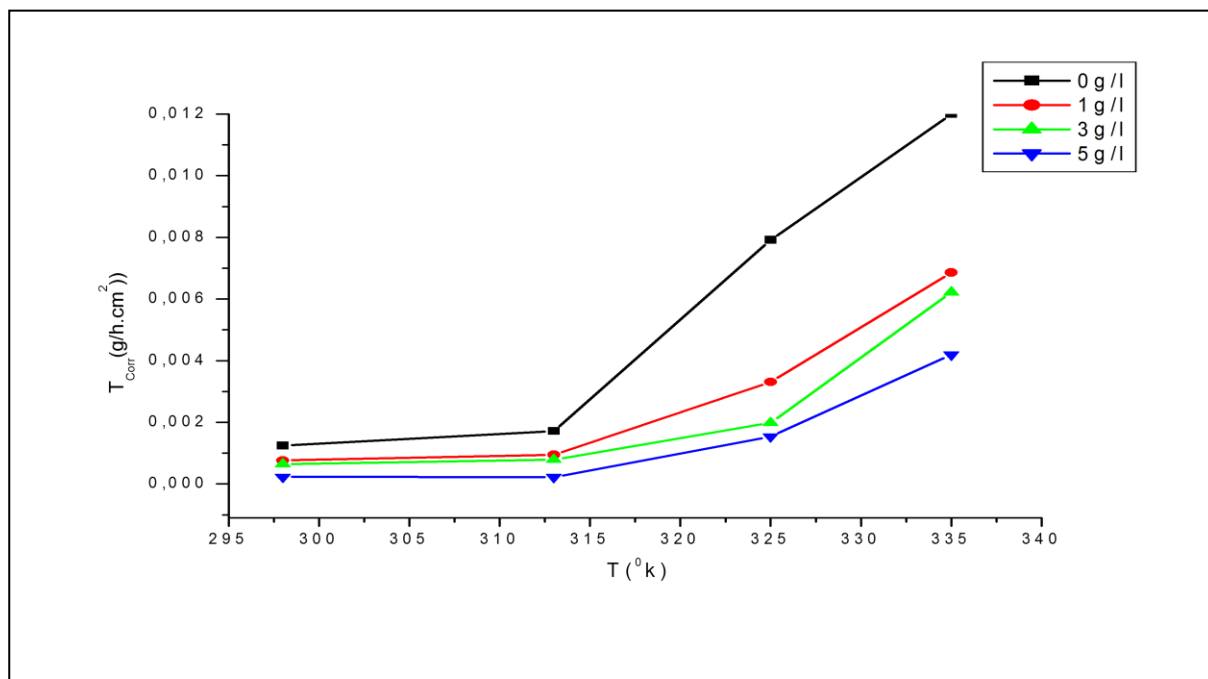
لغرض معرفة مدى عمل المثبط تم دراسة تأثير ارتفاع درجة الحرارة على سرعة التآكل و كفاءة التثبيط للفولاذ C45 في 1M HCl في غياب و وجود المثبط في تراكيز مختلفة و لمدة ساعتين (الجدول(III.3))

الجدول III.3. سرعة التآكل والكفاءة التثبيط (%E) في غياب ووجود المستخلص زهرة البابونج بدلالة درجة

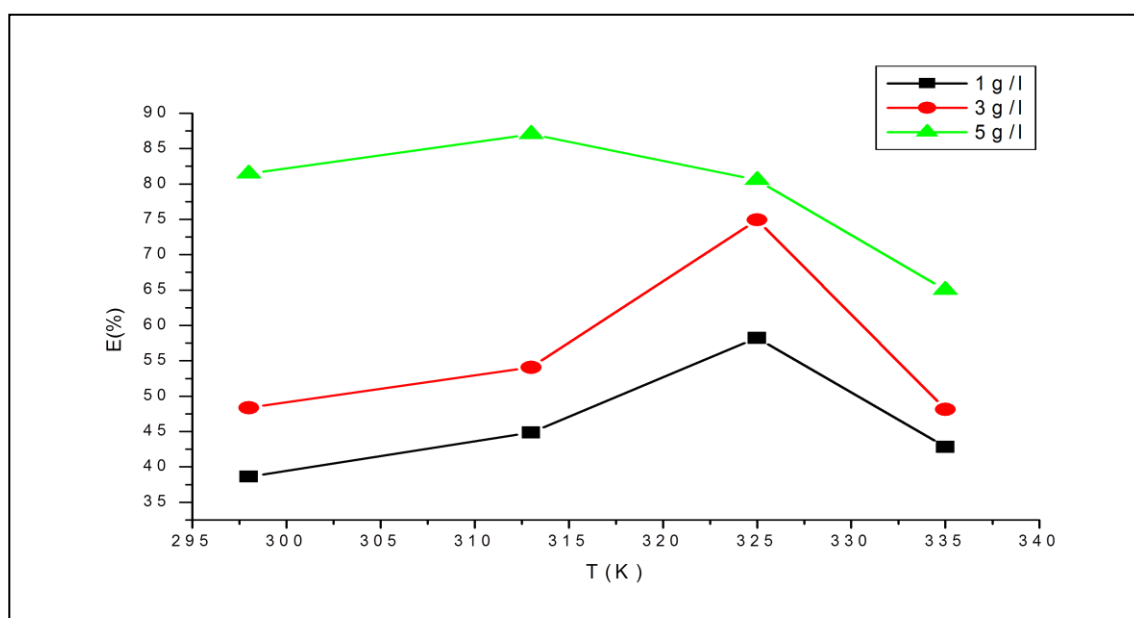
الحرارة .

	C(g/l)	T(k)	S(cm ²)	Δm(g)	T _{corr} (g/cm ² .h)	E(%)	θ
HCl	0	298	3,3712	0,0084	0,001245847	/	/
		313	3,322	0,0114	0,001715834	/	/
		325	3,322	0,0526	0,007916918	/	/
		335	3,33	0,0799	0,011996997	/	/
HCl+inh	1	298	3,4013	0,0052	0,000764414	38,64307	0,3864307
		313	3,33	0,0063	0,000945946	44,86961	0,4486961
		325	3,3712	0,0223	0,003307428	58,22329	0,5822329
		335	3,36	0,0461	0,006860119	42,81803	0,4281803
	3	298	3,42	0,0044	0,000643275	48,36647	0,4836647
		313	3,3	0,0052	0,000787879	54,08187	0,5408187
		325	3,3	0,0131	0,001984848	74,92902	0,7492902
		335	3,311	0,0412	0,006221685	48,13964	0,4813964
	5	298	3,4615	0,0016	0,000231114	81,44928	0,8144928
		313	3,3712	0,0015	0,000222473	87,03413	0,8703413
		325	3,311	0,0102	0,00154032	80,54394	0,8054394
		335	3,311	0,0278	0,004198127	65,00685	0,6500685

المنحنى البياني (الشكل 5.III) يوضح تغيرات سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة



الشكل 5.III.تغيرات سرعة التآكل الفولاذ بدلالة درجة الحرارة في غياب ووجود المثبط



الشكل 6.III.تغيرات الكفاءة بدلالة درجة الحرارة في غياب ووجود المثبط

تعد درجة الحرارة أحد العوامل التي من المحتمل أن تعدل سلوك الفولاذ في البيئة المسببة للتآكل وطبيعة التفاعل بين المعدن والمثبط. ويوضح الجدول (3.III) المنحنى (III. 5) النتائج التجريبية المتحصل عليها في غياب و وجود المثبط

نلاحظ في غياب المثبط بزيادة درجة الحرارة يزداد سرعة التآكل، وعند إضافتنا للمثبط لاحظنا تراجع سرعة التآكل وبلغت كفاءة التثبيط ذروتها القصوى بـ 87,03% عند التركيز 5g/l في درجة حرارة 313K (المنحنى III. 6)) وهذا يدل على أن جزيئات المانع تم امتصاصها وتوفر حاجزا على البيئة العدوانية لتفاعل على سطح المعدن [8].

ولكن عند ارتفاع درجة الحرارة الى 325K لوحظ انخفاض بكفاءة التثبيط ، ويُعزى هذا الانخفاض إلى زيادة حركة جزيئات المثبط والتي بدورها تقلل من التفاعل بين السطح المعدني وجزيئات المثبط [9]. ويمكن تفسير الانخفاض في كفاءة التثبيط (E(%)) مع درجة الحرارة كنتيجة للتفاعلات الفيزيائية من نوع Van Der Waals بين السطح المعدني والمثبط [10]. هذه التفاعلات حساسة جداً للإثارة الحرارية ومن السهل جداً كسرها بمجرد زيادتها.

III.1.3.2. تحديد طاقات التنشيط

من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة على تآكل الفولاذ C45 في 1M HCl من 298 K الى 335K، يمكن تحديد قيم طاقة التنشيط في غياب و وجود المثبط ومقارنتهم معاً بالإضافة الى تعيين قيم الانتالبي التنشيط ΔH_a^0 و الانتروبي التنشيط ΔS_a^0 في غياب و وجود المثبط . وباستخدام الرسم البياني لمعادلة Arrhenius يمكن حساب طاقة التنشيط E_a من المعادلة (III.1) باعتماد على سرعة التآكل [11-13].

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

حيث :

V_{corr} يمثل سرعة التآكل

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

T درجة الحرارة المطلقة ب (K)

A معامل التردد

E_a تمثل طاقة التنشيط .

برسم المنحنى البياني ل ($\log V_{corr}$) بدلالة $1/T$ كما هو موضح في المنحنى (7.III) نتحصل على

خط مستقيم ميله يمثل $-\frac{E_a}{2.303.R}$ والتقاطع يمثل $\log(A)$.

من المعادلة (III. 2) نحدد قيم انتالبي التنشيط ΔH_a^0 و انتروبي التنشيط ΔS_a^0 للفولاذ C45 في غياب

ووجود المثبط [14-16]..

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

حيث

N_A عدد افوقادرو ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

h ثابت بلانك ($6.63 \times 10^{-34} \text{ JS}$)

ΔH_a^0 هو انتالبي التنشيط

ΔS_a^0 يمثل الانتروبي التنشيط.

من خلال الرسم البياني (III. 8) لقيم $\text{Log} \left(\frac{V_{corr}}{T} \right)$ بدلالة $1/T$ نتحصل على خط مستقيم ميله

$$[17] \frac{\Delta S_a^0}{2.303R} + \text{Log} \left(\frac{R}{N_A h} \right) \text{ يمثل } -\frac{\Delta H_a^0}{2.303 R}$$

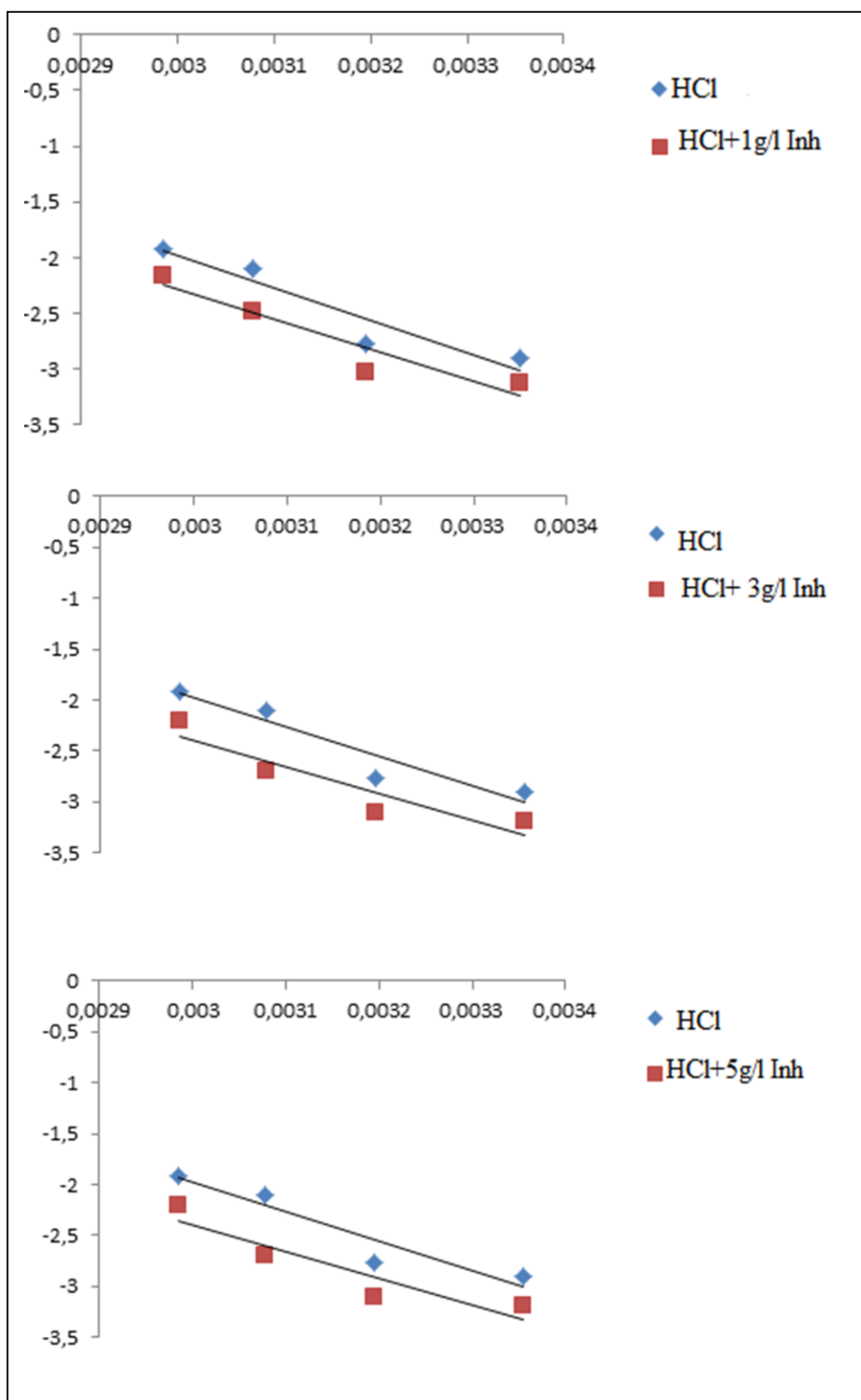
يمثل الشكل (8.III) التغيرات اللوغاريتمية لسرعة التآكل بدلالة مقلوب درجة الحرارة

$\log(V_{corr}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ لمختلف التراكيز في وجود وغياب المثبط (المستخلص المائي لزهرة البابونج) استنادا على علاقة Arrhenius ومن خلاله تم تحديد قيم E_a ، كما يمثل الشكل (7.III) دالة $\log(V_{corr}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ للفولاذ في الوسط 1M HCl بوجود المثبط (المستخلص المائي لزهرة البابونج) وغيابه من خلال منحنى Arrhenius وتم حساب كل من انتالبي التنشيط ΔH_a^0 والانتروبيا التنشيط ΔS_a^0 وتعطى النتائج في الجدول (4. III)

الجدول. III. 4. يوضح قيم كل من E_a ، ΔH_a و ΔS_a للفولاذ C45 في 1M HCl وجود وغياب المثبط

C (g/l)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_a (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
0	54,9832729	52,361	-126,453034
1	51,014	48,394	-144,166963
3	49,63	47,01328	-150,51439
5	68,532	65,911	-97,0973777

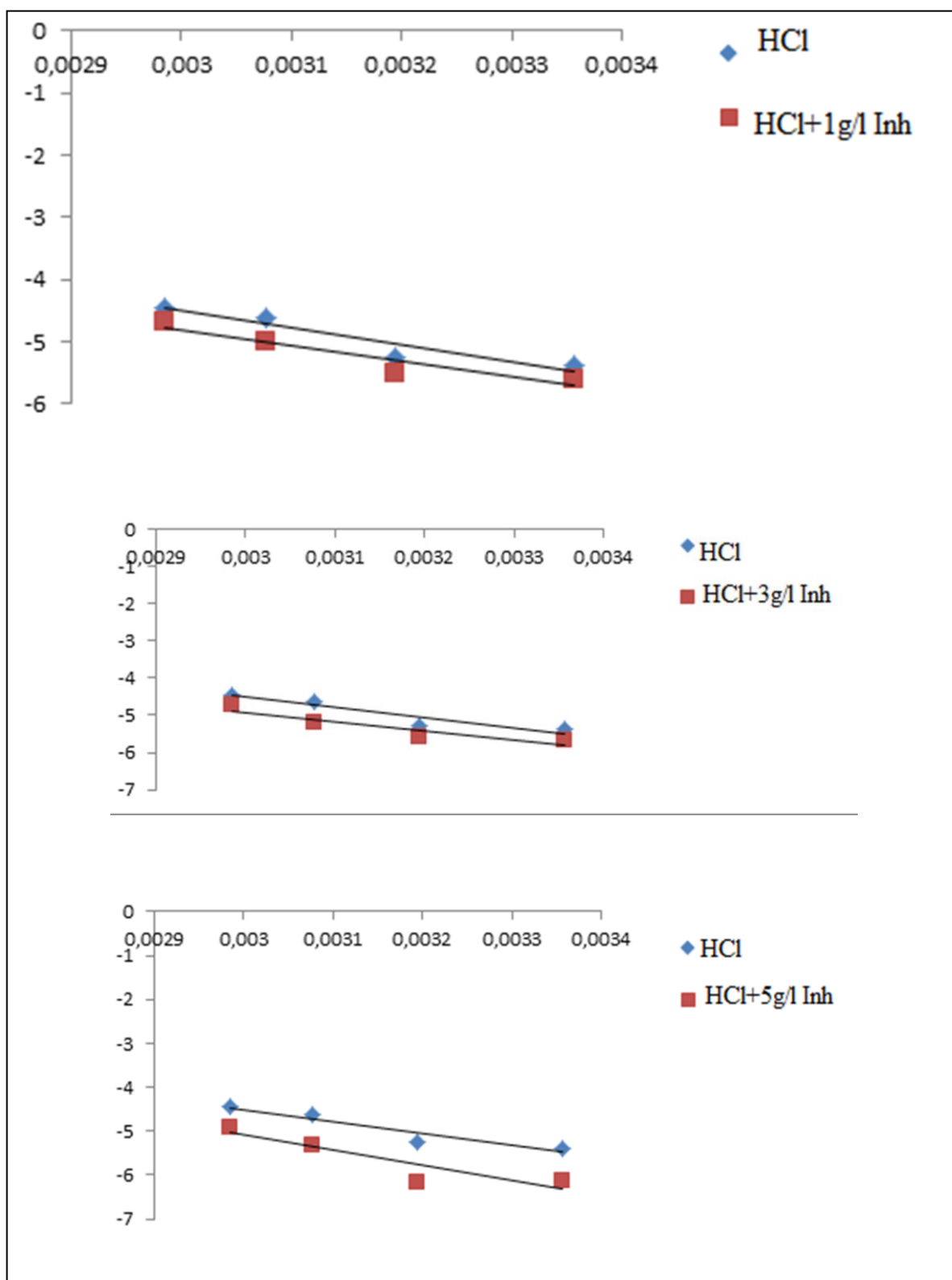
➤ E_a هذه المثبطات تزيد من القوة الوقائية مع ارتفاع درجة الحرارة. تمتاز الجزيئات العضوية للمثبط على سطح المعدني بواسطة روابط قوية [18]. ويوضح Gomma [19] أن مثبطات هذه الفئة هي الأكثر فعالية. و يوضح putilova وآخرون [20] أن الزيادة في القوة الوقائية مع زيادة درجة الحرارة ترجع إلى التغير في طبيعة الامتزاز: عند درجات الحرارة المنخفضة، يتم امتزاز المثبط فيزيائياً بينما يفضل الامتصاص الكيميائي عند درجات الحرارة المرتفعة.



الشكل III.7. منحنى Arrhenius للفلوآذ في الوسط 1M HCl بوجود

المثبط (مستخلص زهرة البابونج) وغيابه ل log(V_{corr}) بدلالة

T/1



الشكل III.8. منحنى Arrhenius للفولاذ في الوسط 1M HCl بوجود المثبط (المستخلص زهرة البابونج) وغيابه ل ($\log(V_{corr}/T)=1/T$)

➤ أكبر من الصفر اذن التفاعل الماص للحرارة [21] حيث ان هذه العملية تعطي مؤشرين

للامتزاز اما كيميائي اوفيزيائي و يمكن تميز بينهما بواسطة قيمة ΔH_a°

حيث اذا كانت $\Delta H_a^\circ > 100 \text{ kJ/mol}$ فهو امتزاز كيميائي و يلاحظ في الجدول انها اقل من

100kJ/mol اذن يكون الامتزاز فيزيائي.

➤ جميع قيم طاقات التنشيط (E_a) أكبر من القيم المماثلة لها ΔH_a° مما يدل على أن عملية التآكل

تتطوي على تفاعل غازي، وهو تفاعل تكوين H_2 [22]. ويزيادة على ذلك، بالنسبة لجميع الحالات،

يبلغ متوسط قيمة الفرق ($E_a - \Delta H_a^\circ$) حوالي 2.62 kJ/mol بالقرب من متوسط القيمة النظرية ل RT

(2.58 kJ/mol)، حيث تتراوح T بين 298 k و 335k وتتميز بالمعادلة التالية [24,23]:

$$E_a - \Delta H_a^\circ = RT \dots \dots \dots (III.3)$$

تشير القيم السالبة للانتروبي في وجود المستخلص المائي لزهرة على أن عملية الامتزاز على سطح

القطب هي عملية مصحوبة بانخفاض في العشوائية ويمكن تفسيرها على النحو التالي: قبل الامتزاز،

يمكن لجزيئات المثبط على سطح الفولاذ الكربوني أن تتحرك بحرية في محلول الكلي (بصورة عشوائية)

ولكن أثناء التقدم في الامتزاز، يتم امتزاز جزيئات المثبط بشكل منتظم على سطح الفولاذ الكربوني [25].

$\Delta S > 0$ (تفاعل يزداد فيه الاضطراب، وهذا ما يفسر سبب ارتباط امتزاز جزيئات المثبط على المعدن

بامتزاز جزيئات الماء على القطب[26].

$\Delta S < 0$ يشير هذا إلى انخفاض في اضطراب جزيئات الماء أثناء تحول التفاعل إلى مثبط نشط ومعقد

معدني [27,28] .

III.2.3.2. أنواع متساوي الإمتزاز

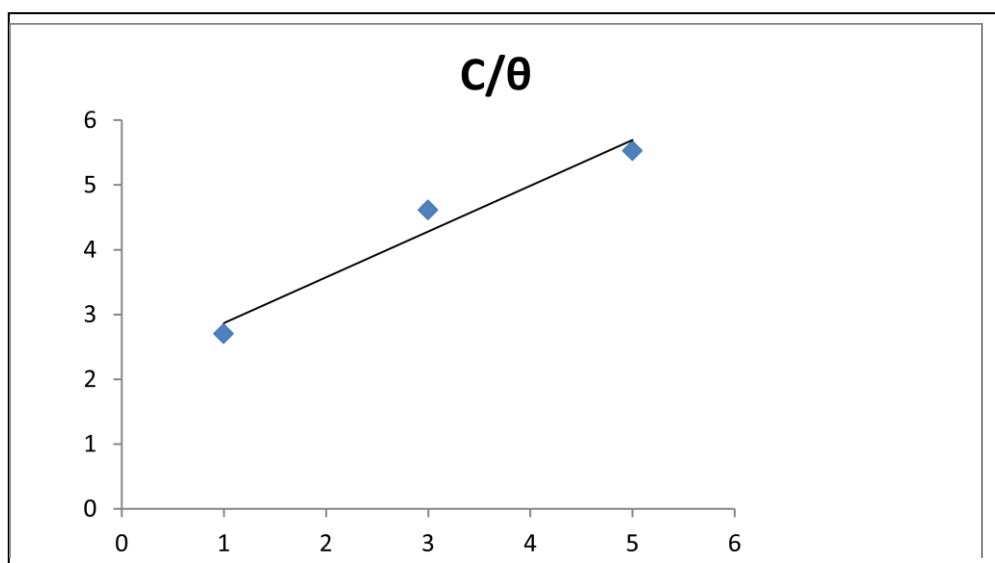
ان الخطوة الرئيسية في تحديد عمل المثبط في المحلول الحمضي هي الامتزاز على سطح المعدن .يؤدي هذا إلى التفاعلات التآكل في المنطقة الخالية من المثبط [25]

تعتبر بيانات التغطية السطحية (θ) $(\frac{E\%}{100})$ [29] مفيدة جدًا في مناقشة خصائص الامتزاز كما هو موضح في الجدول (5.III).

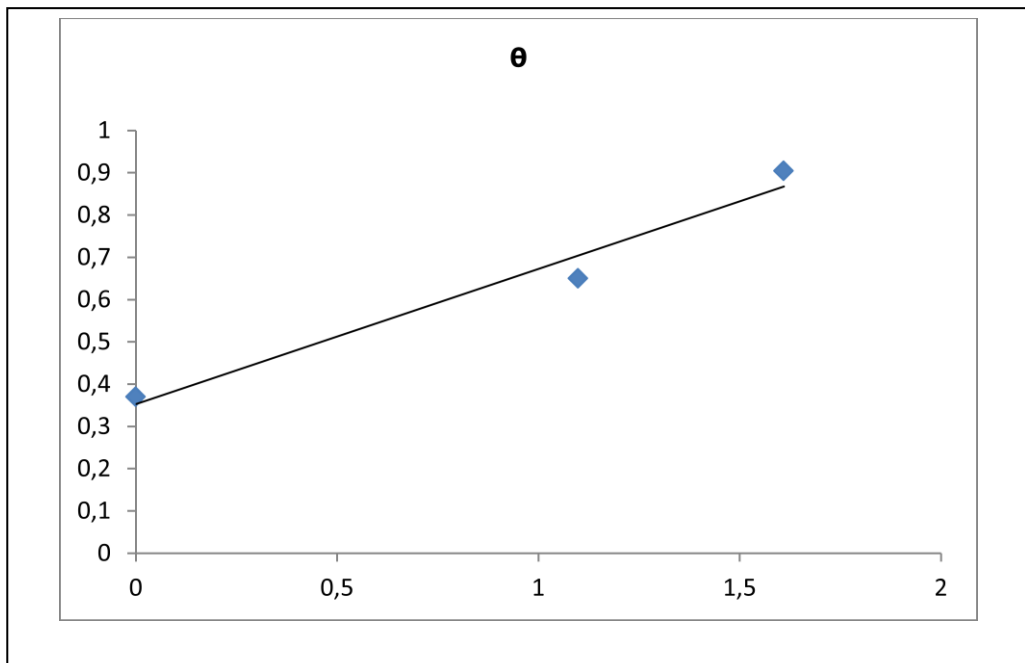
لمزيد من تحليل سلوك المثبط على سطح المعدن المستخدم (فولاذ C45) أي طبيعة التفاعل الحاصل بين سطح الفولاذ و المثبط تم الإعتماد على معادلات متساوي الحرارة .

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

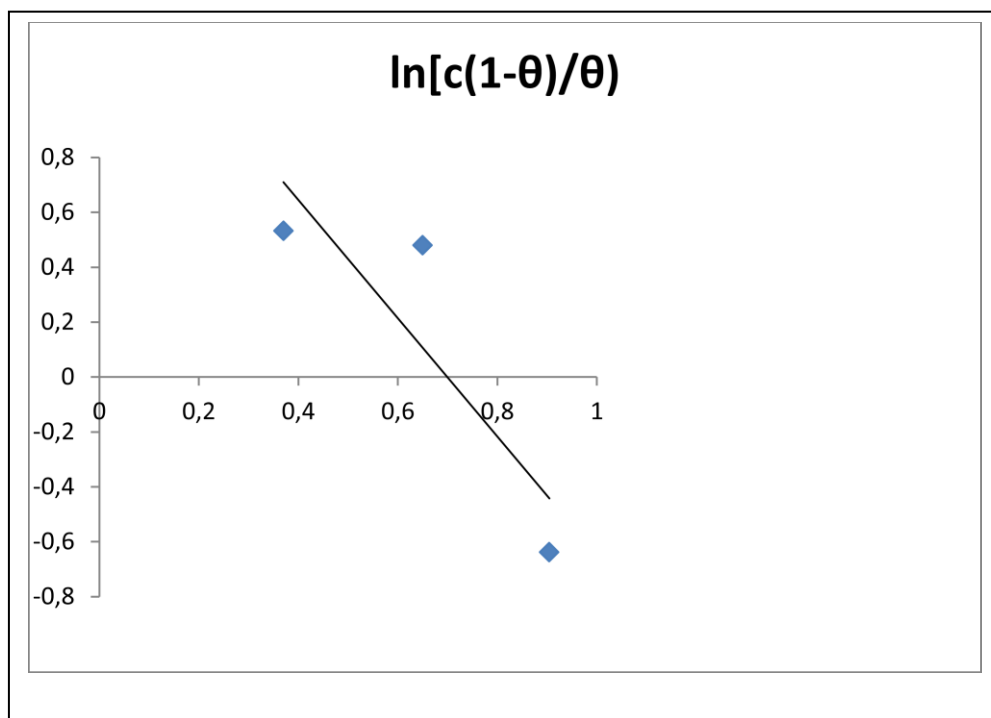
C (g/l)	θ
1	0,37011
3	0,64992731
5	0,90442909



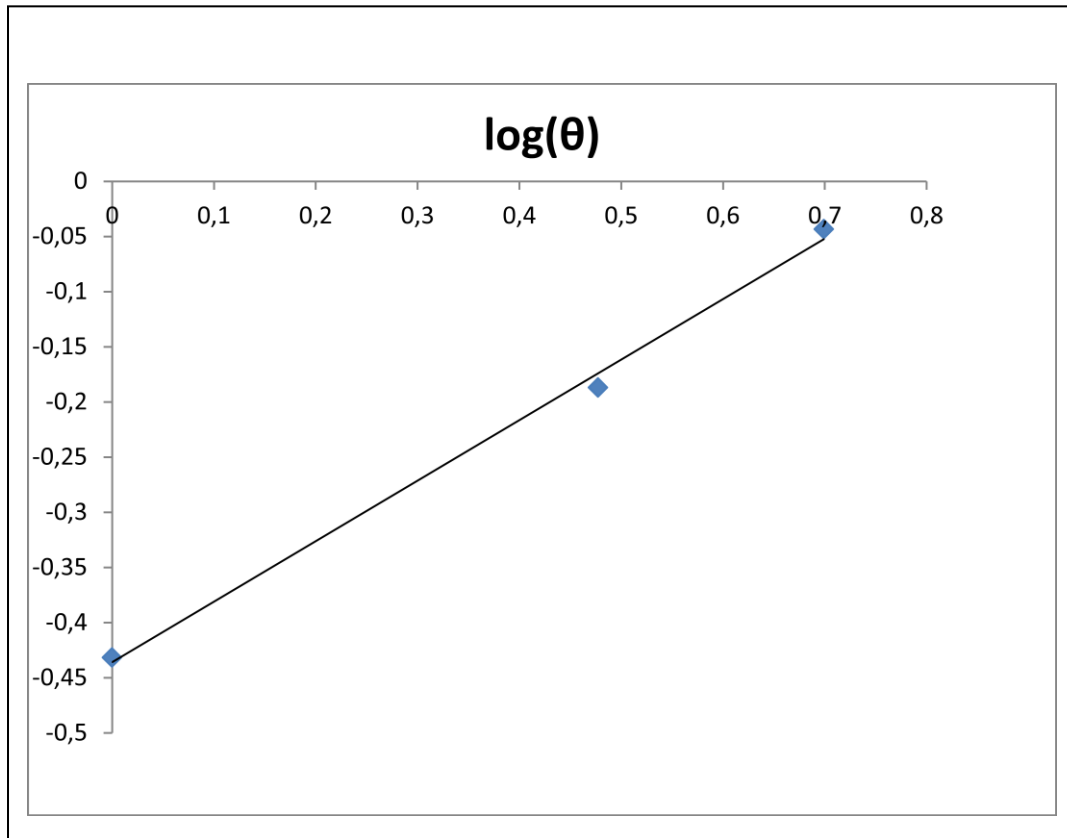
الشكل.9.III.متساوي امتصاص مستخلص زهرة البابونج وفقا لنموذج لانجوميير



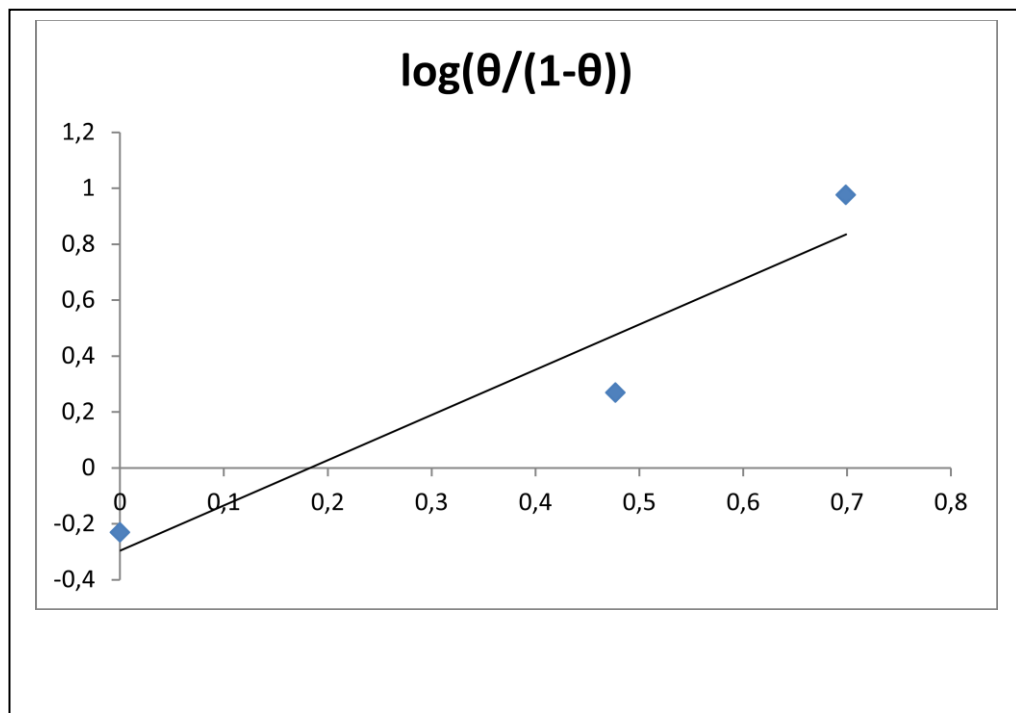
الشكل 10.III. متساوي امتصاص مستخلص زهرة البابونج وفقا لنموذج تميكين.



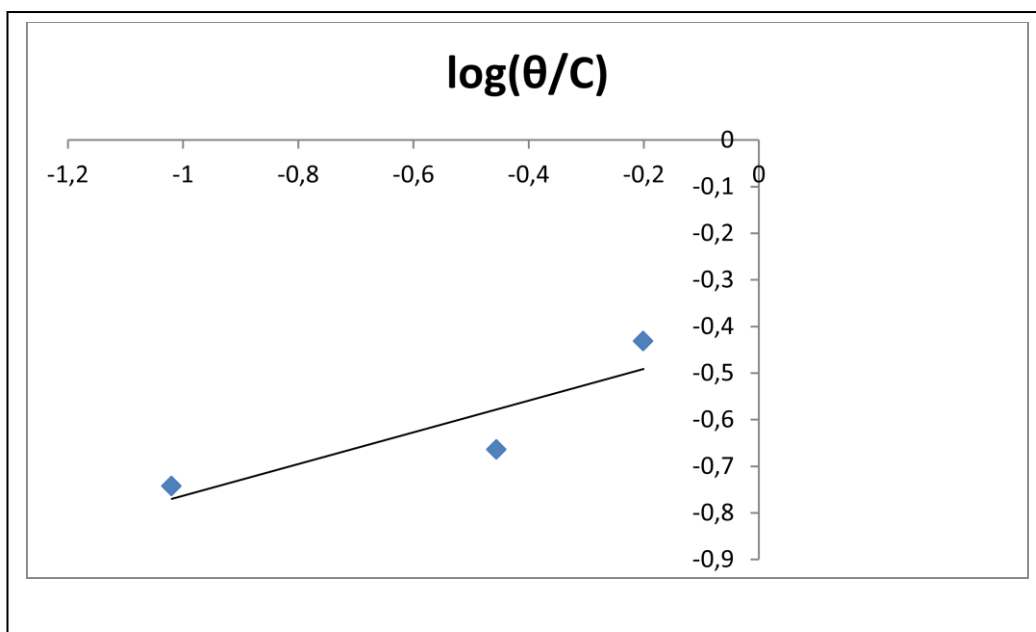
الشكل 11.III. متساوي امتصاص مستخلص زهرة البابونج وفقا لنموذج فرومكين.



الشكل. III.12. متساوي امتصاص مستخلص زهرة البابونج وفقا لنموذج فروندليتش.



الشكل. III.13. متساوي امتصاص مستخلص زهرة البابونج وفقا لنموذج EI-



الشكل.14.III.متساوي امتصاص مستخلص زهرة البابونج 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
0.9598	لانجومير
0.9678	تكمين
0.7602	فرنكومين
0.9966	فرونوليش
0.9088	El-Alwado
0.7758	فلوري هوجينز

بعد رسم متساوي الحرارة: , Freundlich , El-Alwady, Frumkin, Temkin, Langmuir , Flory-Huggins والتي لها معاملات الانحدار (الجدول 6.III) ، اخترنا متساوي الحرارة

Freundlich حيث يكون معامل الارتباط) المعامل للمنحنى قريب جداً من الواحد مقارنة متساوي الحرارة الأخرى. [30]

أما فيما يخص إختلاف قيمة الميل R^2 عن الوحدة يمكن تفسير ذلك بسبب التغيرات في حرارة الامتزاز وتغطية السطح [31]، أو يمكن تفسير اقتراب قيمة الميل من الواحد إلى التداخل البيئي بين مكونات المثبت الممتز [32]

أن امتزاز المثبت على سطح يتكون من أكثر من طبقة [33].

استنادا على معادلة Freundlich (3. III) نستخرج قيمة ثابت اتزان لمعدل الامتزاز K_{ads} .

$$\log(\theta) = \log K + n \log C_{inh} \dots \dots \dots (3. III)$$

C_{inh} هو التركيز المثبت (l/g) K_{ads} هي قيمة التوازن ثابت لعملية الإمتزاز.

عند رسم $\log \theta$ بدلالة $\log C_{in}$ نتحصل على خط مستقيم ميله يمثل n 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 جزيئات المثبت و سطح المعدن إما عن طريق تفاعلات كهروستاتيكية أو تفاعلات كيميائية أو مختلطة.

نحسب قيمة ΔG_{ads}^0 وفق العلاقة التالية [34,35].

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

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} و معامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز حسب نموذج Freundlich.

C (g/l)	K_{ads} (l/g)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
1	0,37011	-14,2025236
3	0,43236805	-14,5759154
5	0,49781429	-14,9144193

1.1.3.2.III. معلمات الامتزاز الديناميكي الحراري

إن رسم منحنى تغطية السطح بدلالة تركيز المثبط وحده ليس كافي لوصف عملية الامتزاز لذلك يجب معرفة معلمات امتزاز الديناميكي.

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

C(g/l)	T (K)	K_{ads} (l/g)
1	298	0,3864307
	313	0,4486961
	325	0,5822329
	335	0,4281803
3	298	0,321761
	313	0,35978306
	325	0,49847004
	335	0,320252
5	298	0,44831176
	313	0,47905179
	325	0,4433286
	335	0,35780961

نلاحظ من خلال الجدول (8.III) اعلى قيمة لثابت الامتزاز K_{ads} (0,5822329l/g) عند درجة حرارية (325K) وهذا يدل على أن الامتزاز يكون قوياً بين جزيئات المثبط و سطح المعدن وبالتالي زيادة كفاءة التثبيط

يمكن حساب الانتالبي للامتزاز (ΔH_{0ads}) باستخدام معادلة Van't Hoff [36].

$$\ln k_{ads} = \text{constant} - \frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} \dots \dots \dots (5.III)$$

يمكن حساب قيم (ΔS_{ads}) وفق علاقة Gibbs-Helmholtz [38, 37] :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \dots \dots \dots (6.III)$$

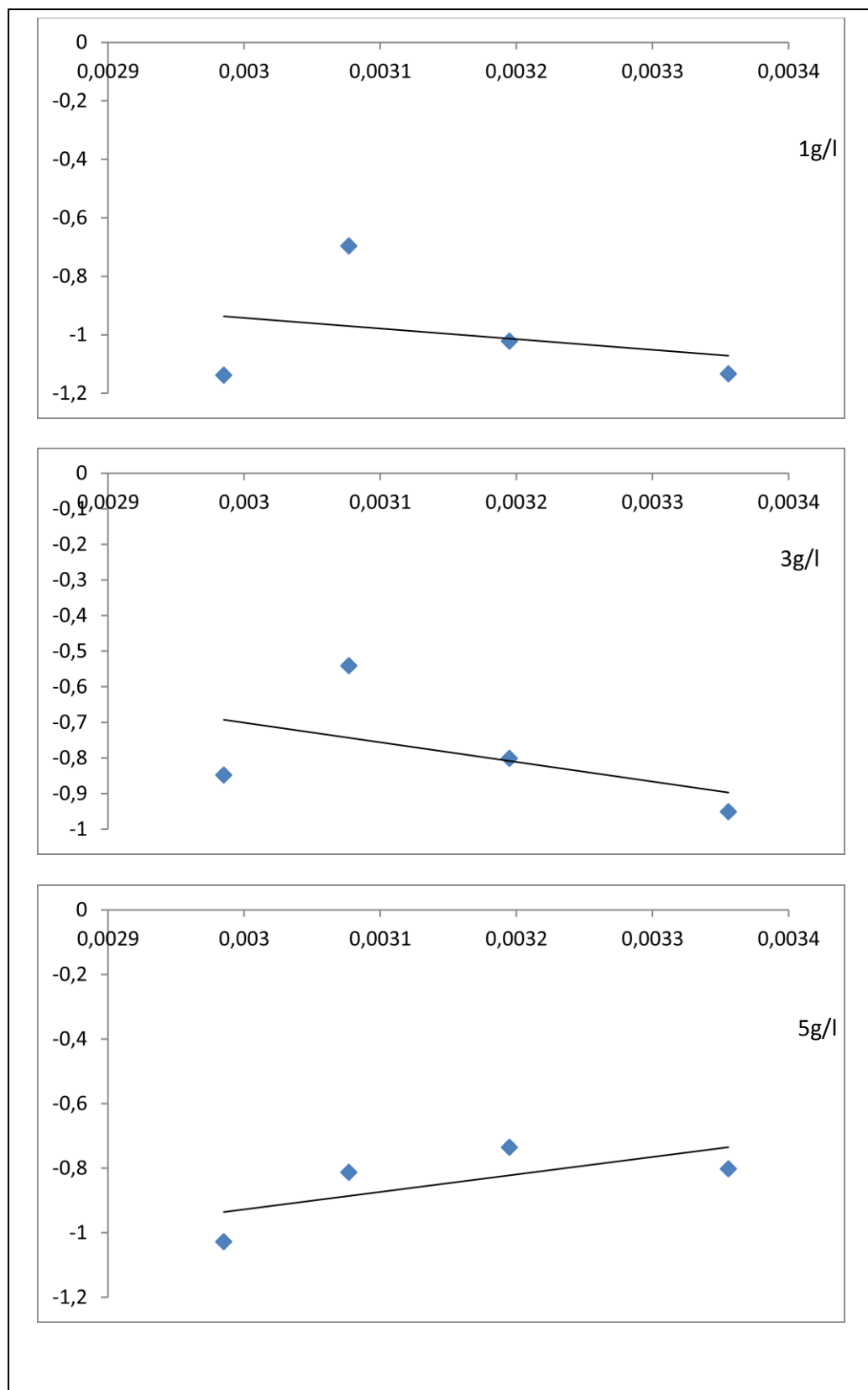
بحيث يمكن تلخيص قيم ΔH_{ads}^0 و ΔS_{ads}^0 في الجدول 9.III.

الجدول 9.III. يوضح قيم معلمات الامتزاز الديناميكي الحراري للمستخلص زهرة البابونج في

1M 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 (kJ.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
1	298	0,3864307	-14,7516782	10,511	0,08477409
	313	0,4486961	-15,8827887		0,0843252
	325	0,5822329	-17,1953256		0,08525023
	335	0,4281803	-16,8688626		0,08173093
3	298	0,321761	-14,2981452	6,944	0,07128237
	313	0,35978306	-15,3083653		0,07109382
	325	0,49847004	-16,7758261		0,07298408
	335	0,320252	-16,0603318		0,06866965
5	298	0,44831176	-15,1195106	-14,370	0,00251514
	313	0,47905179	-16,0530596		0,00537719
	325	0,4433286	-16,4592111		0,00642834
	335	0,35780961	-16,3690409		0,00596729

المنحنى البياني ل $\ln(k_{ads})$ بدلالة $(1/T)$ خط مستقيم ميله $(-\Delta H_{ads}/R)$ (الشكل III.15)



الشكل III.15. منحنى تغيرات K_{ads} بدلالة درجة الحرارة $\ln(K_{ads})=f(1/T)$

قيم k_{ads} تزداد بزيادة درجة الحرارة مما يدل على ذلك حدوث الإمتصاص الكيميائي [39].

قيم ΔG_{ads}^0 القريبة من -20 kJ/mol أو أقل تشير إلى أن عملية الإمتزاز كهروستاتيكية بطبيعتها فيزيائية لأن الامتزاز 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 والقيم التي تم الحصول عليها أقل من -20 kJ/mol مما يدل على أن طبيعة الإمتزاز فيزيائية نتيجة للتفاعل الكهروستاتيكي بين الجزيئات [40,39].

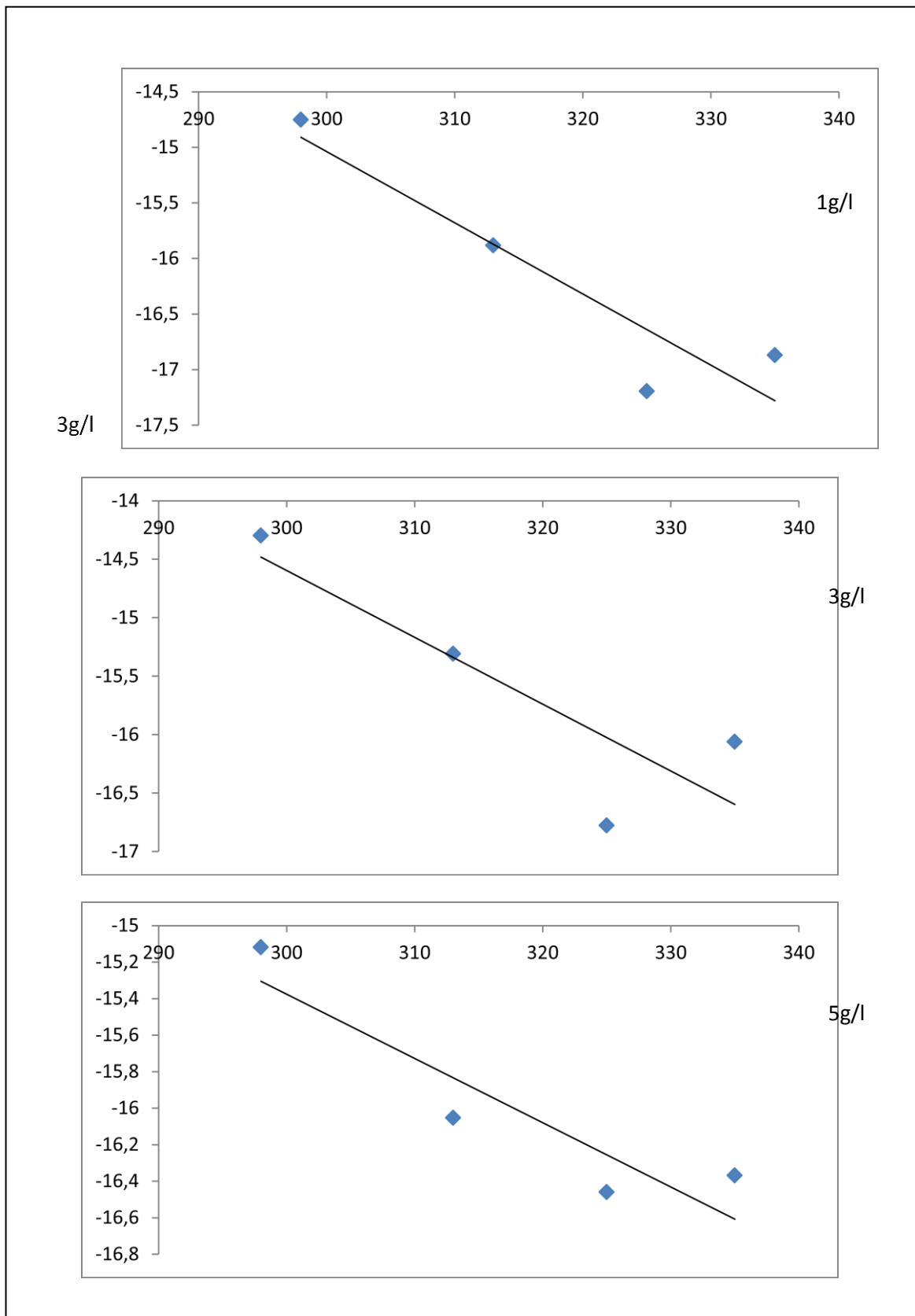
يكون تغيير ΔG_{ads}^0 بدلالة درجة الحرارة خطي، مما يشير إلى الارتباط الجيد بين المعلمات الديناميكية الحرارية (الشكل (14.iii))

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 [41]. القيم الإيجابية ΔS_{ads}^0 تدل على زيادة القوة الدافعة وراء امتزاز المانع للسطح فولاذ [42] يفترض أن امتزاز جزيئات المثبط عادة ما يكون مصحوباً بامتصاص جزيئات الماء بحيث تحافظ واجهات المعدن والمحلول على حالة متوازنة [43].

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 [44] وقيم ΔS_{ads}^0 التي تم الحصول عليها موجبة .

الزيادة في درجة الحرارة تؤدي، في الواقع، إلى تغييرات في عمل المثبطات Putilova [45] اعتبر أن الزيادة في قوة الحماية مع زيادة درجة الحرارة ترجع إلى التغير في طبيعة الامتزاز: عند درجات الحرارة المنخفضة، يتم امتصاص المثبط جسدياً بينما يفضل الامتصاص الكيميائي عند درجات الحرارة المرتفعة.

من خلال قيم المعلمات الديناميكا الحراري المتحصل عليها فإن آلية الإمتزاز فيزيائية وطبيعته ماصة للحرارة عند تركيز 1g/l و ناشر للحرارة عند 3g/l و 5g/l .

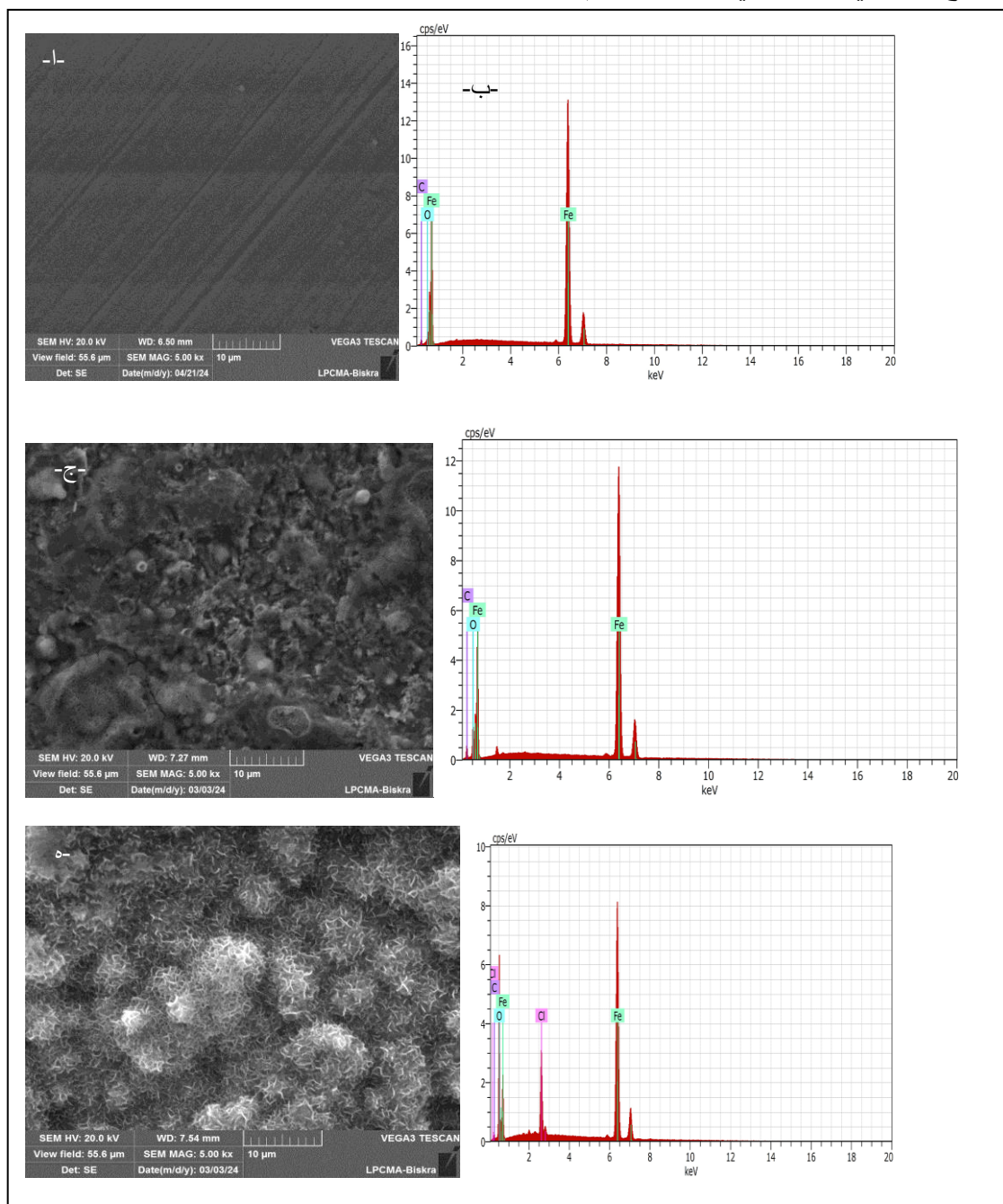


الشكل III.16. منحنى تغيرات ΔG_{ads}^0 بدلالة درجة الحرارة $\Delta G_{ads}^0 = f(T)$

3.III نتائج الفحص المجهرى

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 المجهرى حيث تم الاعتماد على جهاز المساح الضوئى الإلكتروني MEB لفهم هذه الآلية .



الشكل III. 17. صور MEB و EDS لعينات من الفولاذ (أ ; ب) فارغ (ج د) وجود المثبط (هـ) غياب المثبط

تمت دراسة الشكل السطحي لعينات الفولاذ قبل وبعد الغمر في محلول حمض الهيدروكلوريك بوجود و غياب المثبط ، كما هو موضح في الشكل (17.III) .

الصورة أ

يُظهر سطحًا فولادياً مصقولاً حديثاً، وخالياً من أي عيوب ملحوظة باستثناء بعض خدوش الناتجة عن عملية الصقل.

الصورة ج

نلاحظ أن سطح الفولاذ بعد 72 ساعة من الغمر عند 25 درجة مئوية في 1 M HCl تاكل سطح الفولاذ وجود مناطق رمادية وعدد قليل من الحفر .يوضح هذا أن الفولاذ يتعرض لتآكل على السطح بأكمله في غياب المانع .المناطق الرمادية تدل على تشكل أكسيد الحديد .

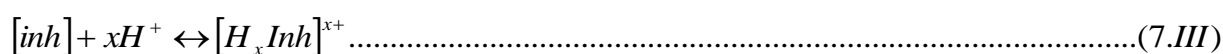
الصورة هـ

في حالة وجود مثبط نشاهد على صور سطح الفولاذ بعد 72 ساعة من الغمر في وسط 1 M HCl عند 25 درجة مئوية في وجود 5g/l من المثبط أن السطح مغطى بمنتج متبلور على شكل كريات تعكس وجود منتج عضوي .توضح هذه الملاحظة أن التثبيط يرجع إلى تكوين رواسب ملتصقة ومستقرة وغير قابلة للذوبان.

آلية تثبيط التآكل .

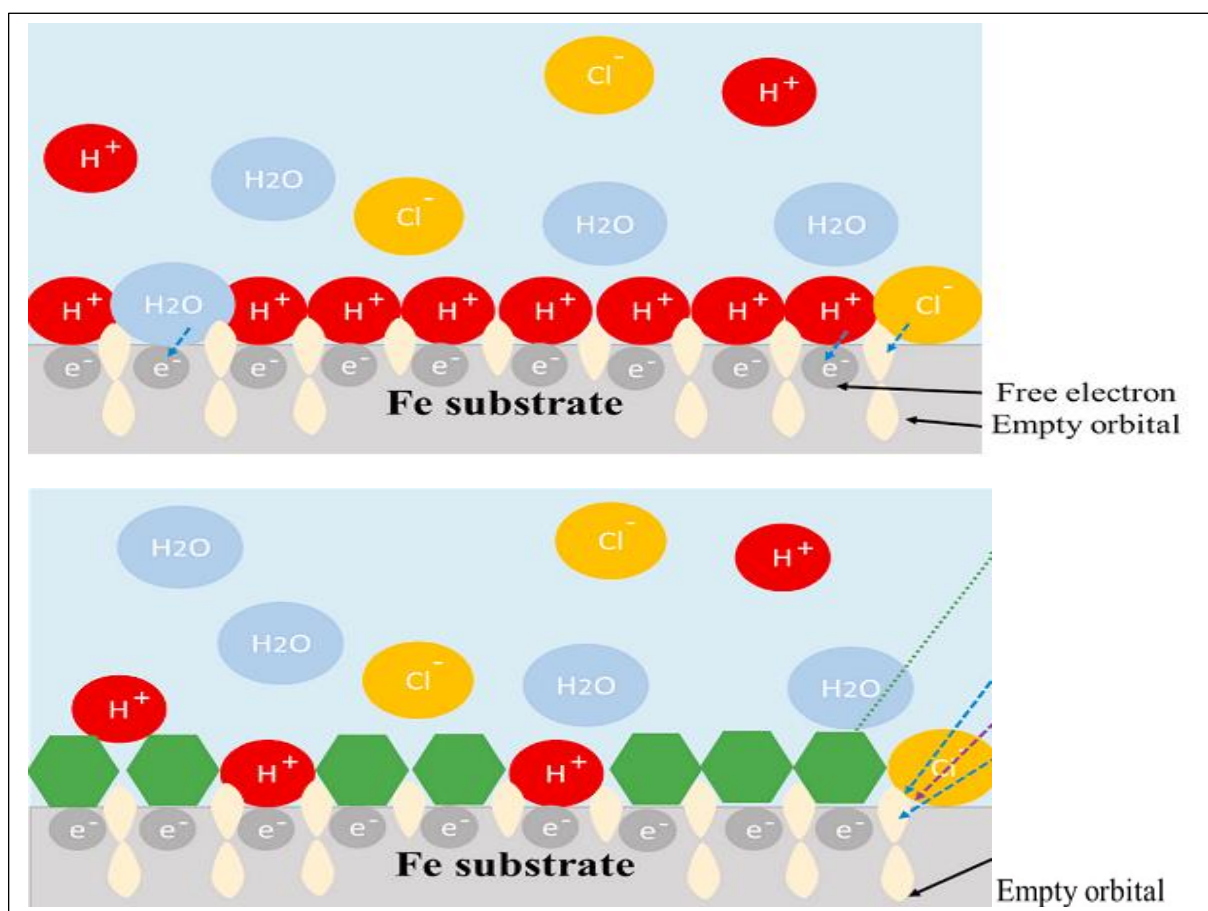
يمكن توضيح آلية تثبيط بعض المكونات العضوية الموجودة في مستخلص على سطح الفولاذ في البيئة الحمضية في الشكل (18.III).

وكما نرى، يتأكسد سطح الفولاذ بسرعة بسبب البيئة الحمضية العدوانية التي تجعل سطح المعدن مشحوناً بشكل إيجابي، والذي بدوره يفضل جذب الأيونات الكلور سالبة الشحنة مما يؤدي إلى سطح معدني سلبي .بالإضافة إلى ذلك يمكن لمركبات العضوية في مثل هذه البيئة الحمضية على النحو التالي:



تلتصق جزيئات المثبط بالسطح المعدني المشحون سالبًا بسبب القوى الكهروستاتيكية الجذابة. يمكن مشاركة الإلكترونات الزوجية الوحيدة من ذرات الأكسجين والروابط π في التركيب الكيميائي لمركبات مستخلص مع المدارات d الشاغرة لذرات الحديد مما يؤدي إلى ظاهرة الامتصاص [46-50] إلى جانب أنواع الامتزاز المذكورة أعلاه، هناك انتقال عكسي للإلكترون من المدارات d لذرات المعدن الموجودة على السطح إلى المدارات الجزيئية غير المشغولة للجزيئات المثبطة. تعمل هذه العملية على تقوية امتصاص الجزيئات المثبطة على سطح المعدن .

تعمل هذه العملية على تقوية امتصاص الجزيئات المثبطة على سطح المعدن. وبالتالي، من المتوقع أنه في المحلول الحمضي القوي فإن امتزاز جزيئات المثبط المختلفة على السطح المعدني للحديد سوف يشمل ظاهرتين : الامتصاص الفيزيائي، والامتصاص الكيميائي



الشكل III.18 لامتزاز الجزيئي على سطح العينة (a) في غياب المثبط (B) في وجود المثبط [50]

- [1] R. S. Chaudhary, S. Sharma, The influence of auramine O on the corrosion behaviour of mild steel, *Indian J. Chem. Technol.* 6, 202-206 (1999).
- [2] MARMI Hayat , thèse de doctorat , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2017.
- [3] M. Abdallah, Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 44, 717 -728 (2002).
- [4]. G. Cristofari, M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, S. Al-Deyab, J. Paolini, B. Hammouti and J. Costa, Chemical composition and anti-corrosive activity of *Pulicaria mauritanica* essential oil against the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, 6, 6699–6717.
- [5]. S. Andreani, M. Znini, J. Paolini, L. Majidi, B. Hammouti, J. Costa and A. Muselli, Study of corrosion inhibition for mild steel in hydrochloric acid solution by *Limbarda crithmoides* (L.) essential oil of Corsica, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2016, 7, 187–195.
- [6] H.H. Hassan, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments , *Electrochimica. Acta*, Volume 53, Issue 4, 31 December 2007, Pages 1722-1730
- [7] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, *Corros. Sci.*, Volume 49, Issue 5, May 2007, Pages 2254-2269
- [8]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.
- [9] 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.
- [10] S. Tazi, I. Raissouni, F. Chaoukat, D. Bouchta, A. Dahdouh, R. Elkhamlichi, H. Douhri, L'effet Inhibiteur d'Eugénol sur la corrosion du Laiton dans NaCl 3% (The Inhibition effect of Brass corrosion in NaCl 3% by Eugenol) , *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (5) (2016) 1642-1652

- [11] B.lan 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.
- [12] [I. Elouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y .Ramli, M. Azougagh, E.M. Essassi, M . Bouachrine, Thermodynamic characterisation of steel corrosion in HCl in the presence of 2-phenylthieno (3, 2-b (quinoxaline, *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2010) 1
- [13] Hamdy AB. Matter, Tariq M. Ayad Abdulrhman A.I. Alkatly Grape Leaves and Ziziphus Spina-Christi, Extracts as a Green Inhibitors Corrosion for The Carbon Steel and Oil Pipelines in 1M H₂SO₄, *Almanara Scientific journal* ,2024 ,
- [14]I.Ahamad, R.Prasad, M.A. Quraishi, *Corrosion Science* 52, (2010)
- [15] H.S. Gadow, M. Fakeeh, Green inhibitor of carbon steel corrosion in 1 M hydrochloric acid: eruca sativa seed extract (experimental and theoretical studies), *RSC Adv.* 12 (2022) 8953–8986.
- [16] M.A. Bidi, M. Azadi, M. Rassouli, An enhancement on corrosion resistance of low carbon steel by a novel bio-inhibitor (leech extract) in the H₂SO₄ solution, *Surface. Interfac.* 24 (2021) 101159.
- [17] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 47, (2005).
- [18] Azooz, Rehab E. "EDTA as a corrosion inhibitor for Al in 0.5 M HCl: adsorption, thermodynamic and theoretical study." 6 (2016): 235-251.
- [19] G.K.Gomma, , *Materials Chemistry and Physics*,V.52,1998
- [20] P. Bommersbach, Thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA de Lyon, 154pp, NO .05ISAL0060, 2005.
- [21] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 47, 2915 (2005).
- [22] K. J. Laidler, *Reaction kinetics*, Vol. 1, 1st Edn., Pergamon Press, New York (1963).
- [23] - G. Mu, X. Li, and G. Liu, Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid. *Corrosion Science* 47 (2005) 1932-1952..

- [24] S. BENAOUN, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 8,(2013).
- [25] Aziz, IAA. Abdul Kareem, MH. Annon, IA. Hanoon, MM. Al-Kaabi, MHH. Shaker, LM. Alamiery, AA. Isahak, WN. Takriff, MS. Weight Loss, Thermodynamics, SEM, and Electrochemical Studies on N-2-Methylbenzylidene-4-antipyrineamine as an Inhibitor for Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid. *Journal of Lubricants*, 2022.
- [26] H. Hamani, These de doctorat, Université Ferhat Abbas – Setif (2015).
- [27] B. Ateya, B. El-Anadauli, F. El Nizamy, *Corros. Sci.* 24 (1984).
- [28] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007).
- [30] T.Tsuru, S.haruyama, *Boshuku Gijutsu (Corros.Eng.)* 27,573 (1978).
- [31] A. Dehghani Bahlakeh, G. & Ramezanzadeh, B, 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.
- [32] 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.
- [33] O.O. Ogunleye ‘green corrosion inhibition and adsorption characteristics of luffa cylindrical leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment ‘*heliyom* ‘volume 6 ‘ Issue 1 ‘January 2020 ‘e03205.
- [34] R. Lopes-Sesenes, J. Gonzalo Gonzalez-Rodriguez, G. Francisca Dominguez Patiño, Alberto Martinez- Villafañe, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2(2) (2012) 77-90.
- [35] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2458 (1996)
- [36] Ahmed M.H. Al-Ghaban, Hiba A. Abdullah, Rana A. Anaee, Shaimaa A. Naser, Anees A. Khadomc, Expired butamirate drug as eco-friendly corrosion inhibitor for aluminum in seawater: Experimental and theoretical studies , *Journal of Engineering Research*, <https://doi.org/10.1016/j.jer.2023.11.020>
- [37] M. Abdallah, M. Alfakeer, Mubark Alshareef, H. Hawsawi, Salih S. Al-Juaid, R.S. Abdel Hameed, M.Sobhi, Natural Sweet Almond Oil as an Effective Green Inhibitor for

Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid Medium , Int. J. Electrochem. Sci., 17 (2022),220949.

[38] Y. Abboud, B. Hammouti, A. Abourriche, A. Bennamara, and H. Hannache, 5-Naphthylazo-8-hydroxyquinoline (5NA8HQ) as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Research on Chemical Intermediates* 38 (2012) 1591-1607.

[39] M.Benarioua et al, Mild steel corrosion inhibition by Parsley (*Petroselinum Sativum*) extract in acidic media, *Egyptian Journal of Petroleum*,28,(2019),155-159.

[40] Stephen Ifeanyi Ezugha, Chiedozi Chukwumeka Aralu Evaluation of adsorption and corrosion inhibition properties of *Solanum Macrocarpon* leaves extract on mild steel in sulphuric acid solutions, *SN Applied Sciences*, (2023) 5:381

[41] 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.

[42] 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.

[43] 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.

[44] 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.

[45] I.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York (1960).

[46] Basiony, N. E.; Elgendy, A.; Nady, H.; Migahed, M. A.; Zaki, E.G. Adsorption characteristics and inhibition effect of two Schiff base compounds on corrosion of mild steel in 0.5 M HCl solution: experimental, DFT studies, and Monte Carlo simulation. *RSC Adv.* 2019, 9, 10473–10485.

[47]. Yousefzadeh, S. et al. Modified hydroxyethyl cellulose as a highly efficient eco-friendly inhibitor for suppression of mild steel corrosion in a 15% HCl solution at elevated temperatures (2023).

[48]. Dehghani, A., Bahlakeh, G. & Ramezanzadeh, B. 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. *J. Mol. Liquids* [https:// doi. org/ 10. 1016/j. molliq. 2019. 03. 011](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.011) (2019).

[49] Khadija Dahmani, Mouhsine Galai, Adil Ech-Chebab, Nabil Al-Zaqri, Moussa Ouakki, Amr Elgendy, Rabab Ez-Zriouli, Seong-Cheol Kim, Mohamed Ebn Touhami, and Mohammed Cherkaoui, Investigating the Inhibitory Properties of Cupressus sempervirens Extract against Copper Corrosion in 0.5 M H₂SO₄: Combining Quantum (Density Functional Theory Calculation–Monte Carlo Simulation) and Electrochemical-Surface Studies, *ACS Omega* 2023, 8, 24218–24232

[50]- Mohammad Akbari Shahmirzadi , Mahboobeh Azadi, A new study on the corrosion inhibition mechanism of green walnut husk extract as an agricultural waste for steel protection in HCl solution , Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran , *Heliyon*10(2024)e29962

الخاتمة العامة

الخاتمة

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص المثبطة وتقييم القوة التثبيطية الوقائية ضد التآكل للفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك HCl ذو التركيز 1M . المثبط المستخدم في هذا العمل هو مثبط عضوي (مستخلص مائي لزهرة البابونج) . تم اختيار هذا المثبط لأنه غير سام، وغير مكلف، ومتوفر بسهولة من مصادر متجددة . أولاً قمنا بدراسة تآكل الفولاذ في وسط الحمض الهيدروكلوريك بدون ومع إضافة المانع، وكذلك العوامل التي تؤثر على معدل تآكل الفولاذ بما في ذلك التركيز و زمن الغمر و درجة الحرارة لإجراء هذه الدراسة استخدمنا طريقة الكتلة الضائعة ،

يمكن استخلاص النتائج التالية:

- ❖ قمنا بدراسة الأثر التثبيطي لهذا المستخلص المائي باستعمال ثلاث تراكيز مختلفة 1g/l، 3g/l و 5 g/l وأظهرت النتائج أن التركيز 5 g/l حقق نتائج مثلى حيث لوحظ معدل التآكل منخفض و كفاءة تثبيط عالية بلغت %90.443. وترجع الزيادة في كفاءة التثبيط الى زيادة عدد جزيئات المثبط وتكوينها طبقة ممتزة بشكل منتظم على سطح المعدن تمنع التآكل. قد يحدث تفاعل المستخلص النباتي مع السطح المعدني من خلال مجموعات الكربوكسيل .
- ❖ تكشف النتائج عند تغير زمن الغمر ان أعلى كفاءة عند الزمن 168 ساعة عند تركيز 5g/l حيث تظهر هذه النتائج إمتزازا جيدا لمكونات مستخلص المائي لزهرة البابونج على سطح المعدن وتوفر منعا لإحلال الفولاذ. ويرجع سبب انخفاض معدل التآكل الى زيادة تراكم الجزيئات المثبط الممتصة على سطح المعدن وتشكيل فيلم واقى ضد هجوم تآكل الحمضي.
- ❖ 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 5 g/l قدرت بـ

87.034% خلال درجة حرارة 313 K، من خلال هذه النتيجة تبين أنه ليس بضرورة أن تكون الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى الزيادة في معدل التآكل والنقصان في كفاءة التنشيط .

❖ كما تظهر قيم طاقات التنشيط المختلفة ما يلي :طاقة التنشيط في وجود المانع اقل من طاقة التنشيط في غياب المانع عند التركيز 1g/l و 3g/l ويرجع ذلك إلى انخفاض معدل امتصاص المثبط مع اقتراب إلى حالة التوازن عند درجات حرارة أعلى و عند 5g/l طاقة التنشيط في وجود المانع اكبر من طاقة التنشيط في غياب المانع هذا يدل على تناقص معدل تآكل السطح المعدني في وجود مستخلص مائي لزهرة البابونج.

❖ القيم الموجبة لـ ΔH_a تدل على أن الامتزاز المثبط ماصة للحرارة

❖ و القيم السالبة لـ ΔS_a في حالة وجود وغياب المانع تبين الزيادة في الإضطراب أثناء تكوين معقد الجزيئات المعدنية الممتزة

❖ قيمة E_a أعلى من القيمة لـ ΔH_a هذا يدل على أن تفاعلات التآكل كانت مصحوبة إنتاج غاز الهيدروجين

❖ كما أوضحت معادلات متساوي الحرارة ،أن جزيئات المثبط (المستخلص مائي لزهرة البابونج)

، تمتاز على سطح المعدن وفقا لنموذج Freundlich ، و تكشف قيم الطاقة الحرة ΔG_{ads}^0 أن آلية الإمتزاز الحاصلة هي فيزيائية.

❖ تؤكد الملاحظات الناتجة عن دراسة سطح العينة باستخدام المجهر الالكتروني وجود طبقة واقية

متكونة على سطح الفولاذ C45 وبيبين مدى تأثير المثبط على حماية سطح المعدن من تآكل و بوجود

هذه الطبقة على السطح المعدني أدى إلى اختفاء المناطق المتآكلة هذا ما يؤكد نتائج طريقة الكتلة

الضائعة.

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو اجراء دراسة تفصيلية عن فعالية المثبط لتحسين مقاومة التآكل للصلب C45 المانع المستخدم في هذا العمل هو مثبط عضوي(المستخلص المائي لزهرة البابونج) في وسط تاكل 0.5M HCl. قمنا باختبارات التاكل باستعمال طريقة الكتلة الضائعة ، للمثبط العضوي (المستخلص المائي لزهرة البابونج) في وسط 1MHCl .

يتم إجراء التحليل بواسطة ماسح المجهر الإلكتروني (MEB) لفحص صورة مجهرية سطحية من فولاذ C45 بعد 72 ساعة من الإنغماس في وسط 1MHCl في حالة غياب وفي وجود المثبط (المستخلص المائي لزهرة البابونج) تم دراسة تأثير تركيز المثبط و المدة الزمنية لغمر الفولاذ و درجة الحرارة. مستخلص مائي لزهرة البابونج يقلل من معدل التآكل وكفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز وزمن الغمر لتصل إلى % 94,71668 عند التركيز 5g/l وزمن الغمر 168h تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على سلوك الفولاذ مع وبدون المانع ، وكانت طاقة التنشيط مرتبطة بها وأظهرت أن المانع يعمل على سطح الفولاذ بواسطة تأثير كهروستاتيكي. يتم الامتزاز المثبط على سطح الفولاذ وفقا لنموذج Freundlich. الملاحظة عن طريق ماسح المجهر الإلكتروني (MEB) يؤكد وجود طبقة واقية تشكلت على سطح الصلب لهذا المانع (المستخلص المائي لزهرة البابونج)

الكلمات المفتاحية: التآكل ، مانع التاكل ، مستخلص مائي لزهرة البابونج ، الامتزاز

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 chamomile flower) in 1M HCl corrosive medium.

This study is carried out by the lost mass method for the organic inhibitor (Aqueous extract of chamomile flower) in the 1MHCl medium.

The surface analysis is carried out by scanning electron microscopy (SEM) for the examination of the surface micrograph of C45 steel after 72 hours of immersion in the 1MHCl medium in the absence and in the presence of organic inhibitor (Aqueous extract of chamomile flower). The influence of concentration, immersion time and temperature were examined

The Aqueous extract of cypress leaves reduces the corrosion rate and the inhibition efficiency increases with increasing concentration and immersion time, reaching 94,71668% at a concentration of 5g/l and an immersion time of 168h.

The temperature effect on the corrosion, behavior of steel without and with inhibitor, the associated activation energy have been determined and proved that the inhibitor interacts on the steel surface by electrostatic effect. The inhibitor was adsorbed on the steel surface according to the modified Freundlich adsorption isotherm model.

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 chamomile flower).

Key words: corrosion, corrosion inhibitor, Aqueous extract of chamomile flower, adsorbed



Département des Sciences de la matière

قسم: علوم المادة

Filière: Physique

شعبة: الفيزياء

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

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

أنا الممضي أسفله،

السيدة(ة): رواقاس مسير

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء

تخصص:

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 203077689 الصادرة بتاريخ: 24/06/2018

المسجل بكلية: علوم الطبيعة والبيئة والعلوم الحياتية قسم: علوم المادة

والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الفيزياء

عنوانها: تثبيت تاكل الفولاذ في وسط حمض هيدروكلوريك
بواسطة مستخلص صابون لبسات البايوتيج

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

التاريخ: 24/05/2019

إمضاء المعني بالأمر