

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



# مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة

فرع فيزياء

تخصص فيزياء مواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

خلف الله فريدة

يوم: 12/06/2024

تنشيط تآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك

بواسطة مستخلص مائي لأوراق الزيتون

لجنة المناقشة:

رئيس اللجنة	جامعة محمد خيضر بسكرة	MCA	هدار مبارك
المؤطر	جامعة محمد خيضر بسكرة	MCA	نواجي مليكة
المتحن	جامعة محمد خيضر بسكرة	MCA	مرمي سعيدة

السنة الجامعية: 2024/2023

## الإهداء

من قال إنا لها "نالها"

الحمد لله حبا وشكرا وامتنانا على البدء والختام واخر دعواهم أن (الحمد لله رب العالمين) بعد تعب ومشقة دامت سنوات في سبيل الحلم والعلم حملت في طياتها امنيات الليالي، وأصبح عنائي اليوم للعين قرّة، ها أنا اليوم أقف على عتبة تخرجني اقطف ثمار تعبني وارفع قبعتي بكل فخر، فاللهم لك الحمد قبل ان ترضى ولك الحمد اذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا لأنك وفققتني على اتمام هذا النجاح وتحقيق حلمي.....

وبكل حب اهدي ثمرة نجاحي وتخرجني

الى من جعل الله الجنة تحت أقدامها، واحتضني قلبها قبل يديها وسهلت لي الشدائد بدعائها الى القلب الحنون والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات سر قوتي ونجاحي جنّتي

"أمي الغالية"

الى روح والدي الذي لم يشاهدني وأنا أتوج كنت أتمنى ان تكون بجانبني في هذه اللحظة الجميلة من حياتي لكن وعد يا "أبي" سأرفع رأسك عاليا بكل عزيمة أصرار.

الى من آمنوا...الى من كانوا سندي...الى من علموني ان الحياة بدون الحب والترابط لا تعني شيئا

"عائلتي"

## شكر وعرافان

الشكر لله الذي هداني ووفقتني في انجاز هذا العمل ونسأله ان يجعله ذا فائدة علمية.

أتقدم بالشكر الجزيل الى الدكتورة "تواجي مليكة" على اشرافها هذا العمل كذلك الدكتورة "مرمي سعيدة" على مساعدتها لنا وتوجيهنا فجزاهم الله عنا خير الجزاء.

ولا ننسى ان نقدم جزيل الشكر والعرافان لأعضاء اللجنة الكرام على قبولهم مناقشة هذه المذكرة.

كما اتوجه بالشكر أيضا لمخبر الفيزياء والكيمياء وجميع من ساعدنا وقدم لنا يد العون لإتمام هذا العمل.

كل الشكر للزملاء الذين قدموا لنا يد العون والمساعدة في هذا البحث خاصة "أسماء، نريمان، شروق، فطيمة" وجزاهم الله عنا كل خير.

"عبدلي ليندة" لك مني جزيل الشكر والامتنان على دعمك وتعاونك، أتمنى لك كل الخير والسعادة في حياتك.

الفهرس

I	الاهداء
II	شكر و عرفان
III	الفهرس
VII	قائمة الاشكال
VIII	قائمة الجداول
IX	جدول الرموز
1	المقدمة العامة
الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه	
3	1.1. مقدمة
3	2.1. تعريف التآكل
4	3.1. أهمية دراسة التآكل
4	4.1. أنواع التآكل
4	1.4.1. التآكل الكيميائي (الجاف)
5	2.4.1. التآكل الإلكتروليتي (الكهروكيميائي) (الرطب)
5	3.4.1. التآكل البيولوجي (البكتيري)
5	5.1. أشكال التآكل
6	1.5.1. التآكل العام (المنتظم) :
6	2.5.1. التآكل الموضعي (بالنقر) :
7	3.5.1. التآكل الكلفاني :

8	4.5.1. التآكل الإجهادي:
9	5.5.1. التآكل ما بين الحبيبات:
9	6.5.1. التآكل الشقي:
10	7.5.1. التآكل بالتعرية:
11	8.5.1. التآكل التلقائي:
11	9.5.1. التآكل الخيطي:
12	6.1. العوامل المؤثرة على التآكل
12	1.6.1. العوامل الداخلية
13	2.6.1. العوامل الخارجية
14	7.1. طرق الحماية من التآكل
16	1.7.1. الحماية باستخدام المثبطات
16	7.1. أ. تعريف المثبط
17	1.7.1. ب. تصنيف المثبطات
17	1.7.1. ب.1. حسب طبيعة المثبطات
18	1.7.1. ب.2. التصنيف عن طريق التفاعل الجزئي
19	1.7.1. ب.3. حسب وسط استعمالها
19	1.7.1. ب.4. حسب آلية التفاعل (التثبيط)
22	8.1. ايزوتارم الامتزاز
22	1.8.1. الامتزاز متساوي الحرارة
24	2.8.1. المعادلات الأساسية لديناميكية الحرارة

24.....	1-معادلة فان ليس هوف:
25.....	2-طاقة التنشيط:.....
25.....	9.1.دراسة نظرية حول نبات الزيتون
25.....	1.9.1.الوصف النباتي لشجرة الزيتون
26.....	2.9.1.تصنيف شجرة الزيتون
27.....	3.9.1.أوراق الزيتون
27.....	4.9.1.استعمالات اوراق الزيتون

### الفصل الثاني: دراسة تطبيقية للفعالية التثبيطية

29.....	1.1. مقدمة
29.....	2.1. الأدوات والمواد
29.....	1.2.1. الأجهزة المستعملة في الدراسة التطبيقية
30.....	2.2.2. الأدوات المستعملة في الدراسة التطبيقية
30.....	3.2.2. المواد المستعملة
31.....	3. تحضير العينات
31.....	1.3.1. العينات المدروسة
31.....	2.3.2. قطع العينات
31.....	3.3.3. الصقلالميكانيكي (السنفرة)
32.....	4. تحضير المحاليل
32.....	1.4.1. تحضير الوسط الآكل (محلول حمض الهيدروكلوريك HCl)
32.....	2.4.2. تحضير المحلول الأم (المثبط)

34.....	5. II. دراسة تجريبية للطريقة المستخدمة.....
34.....	5. II. 1. معدل التآكل.....
34.....	5. II. 2. تقنية الكتلة الضائعة.....
35.....	5. II. 3. مبدأ عمل تقنية الكتلة الضائعة.....
36.....	6. III. طرق التوصيف.....
	1. 6. II. المسح المجهرى الإلكتروني ( Microscopie Electronique à )
36.....	Balayage.....
37.....	2. 6. II. حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction).....
الفصل الثالث: النتائج والمناقشات	
39.....	1. III. مقدمة.....
39.....	2. III. دراسة قياسات الكتلة الضائعة.....
39.....	1. 2. III. تأثير التركيز.....
42.....	2. 2. III. تأثير درجة الحرارة.....
44.....	3. 2. III. تأثير زمن الغمر على الكفاءة التثبيطية.....
47.....	3. III. تحديد طاقات التنشيط.....
51.....	4. III. أنواع متساوي الامتزاز.....
57.....	5. III. الدراسة البنيوية.....
57.....	1. 5. III. نتائج المسح المجهرى الإلكتروني.....
60.....	2. 5. III. حيود الأشعة السينية.....
61.....	قائمة المراجع.....

68..... خلاصة عامة



قائمة الاشكال

الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه

- الشكل (1.1): التآكل المنتظم.....6
- الشكل (2.1): التآكل الموضعي (بالنقر).....7
- الشكل (3.1): صورة للتآكل الكلفاني.....8
- الشكل (4.1): التآكل الاجهادي.....8
- الشكل (5.1): التآكل ما بين الحبيبات.....9
- الشكل (6.1): صورة للتآكل الشقي.....10
- الشكل (7.1): التآكل بالتعرية.....10
- الشكل (8.1): للتآكل التلقائي.....11
- الشكل (9.1): التآكل الخيطي.....12
- الشكل (14.1): منحني امتصاص المثبط وفقا لنموذج لانجومير.....23
- الشكل (15.1): منحني امتصاص المثبط وفقا لنموذج فرنديش.....23
- الشكل (16.1): منحني امتصاص المثبط وفقا لنموذج فركمين.....24
- الشكل (17.1): منحني امتصاص المثبط وفقا لنموذج تكمين.....24
- الشكل (18.1): شجرة الزيتون.....26
- الشكل (19.1): أوراق شجرة الزيتون.....27

الفصل الثاني: دراسة تطبيقية للفعالية التثبيطية

- الشكل (1.11): جهاز الصقل الميكانيكي.....32
- الشكل (2.11): عينات الفولاذ.....32
- الشكل (3.11): مخطط يوضح خطوات العمل.....33
- الشكل (4.11): التركيب التجريبي لتجربة الكتلة الضائعة في وجود المثبط.....35
- الشكل (5.11): جهاز المسح المجهر الإلكتروني (MEB).....36
- الشكل (6.11): انعكاس الشعبة السينية.....37

الشكل(7.II):جهاز قياس حيود الشععة السينية.....38

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

الشكل (1.III): منحني تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط.....40

الشكل (2.III): منحني تغير سرعة التآكل بدلالة كفاءة المثبط.....42

الشكل (3.III):تغيرات معدل التآكل بدلالة درجة الحرارة في وجود وغياب المثبط.....43

الشكل (4.III):تغير كفاءة المثبط بدلالة درجة الحرارة.....43

الشكل (5.III): تغيرات معدل التآكل بدلالة زمن الغمر.....45

الشكل (6.III): تغيرات كفاءة التثبيط بدلالة زمن الغمر.....46

الشكل (7.III):تباين مستوى التآكل اللوغارتمي للمعدن بدلالة ( $T_1$  / ) في وجود وغياب المثبط.....49

الشكل (8.III):قيم  $\log(T_{cor}/T)$  للمعدن بدلالة ( $T/1$ ) في وجود وغياب المثبط.....50

الشكل (9.III): متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج لانجومير.....52

الشكل (10.III): متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج فرومكيين.....52

الشكل (11.III):متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج تمكيين.....53

الشكل(12.III):متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذجALWado-EL.....53

الشكل (13.III):متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج فروندليش.....54

الشكل (14.III):متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج فلوري هوجينز.....54

الشكل(15.III):يوضح سطح فولاذ 45 تحت الماسح المجهر الإلكتروني (MEB)والاطياف المنتجة

(EDX) بعد 24 ساعة من الغمر في HCl M1.....57

الشكل(16.III): (XRD) في وسط HCl M1 للفولاذ C45 بوجود وغياب المثبط.....60

قائمة الجداول

الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه

الجدول (1.1): طبيعة الامتزاز..... 23

الجدول (2.1): تصنيف شجرة الزيتون..... 26

الفصل الثاني: دراسة تطبيقية للفعالية التثبيطية

الجدول (1.11): النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ C45 المستعمل..... 31

الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

الجدول (1.111): تغيرات معدل التآكل وكفاءة التثبيط للفولاذ C45 في M1 من HCl بدلالة تركيز

المثبط..... 39

الجدول (2.111): تغيرات سرعة التآكل وكفاءة التثبيط بدلالة درجة الحرارة في غياب المثبط..... 42

الجدول (3.111): تغيرات سرعة التآكل وكفاءة التثبيط بدلالة درجة الحرارة في وجود المثبط..... 42

الجدول (4.111): تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية للفولاذ C45 في M1 من HCl بدلالة زمن الغمر

في وجود غياب المثبط..... 45

الجدول (5.111): تغيرات  $\log(T_{cor})$  للمعدن بدلالة  $(T/1)$  في وجود وغياب المثبط..... 48

الجدول (6.111): تغيرات  $\log(T_{cor}/T)$  للمعدن بدلالة  $(T/1)$  في وجود وغياب المثبط..... 49

الجدول (7.111): قيم كل من  $E_a$  و  $\Delta H_a$  و  $\Delta S_a$  للفولاذ C45 في وجود وغياب المثبط..... 50

الجدول (8.111): تغيرات السطح بدلالة تركيز المثبط..... 51

الجدول (9.111): يوضح قيم معامل الارتباط (الميل) لجميع معادلات متساوي الحرارة..... 55

الجدول (10.111): قيم طاقة جيبس  $\Delta G_{ads}^\circ$  ومعامل الامتزاز  $K(ads)$  لجميع التراكيز حسب نموذج

لانجومير..... 56

الجدول (11.111): النسب الذرية للعناصر المختلفة الناتجة عن تحليل (EDX) لسطح الفولاذ C 45 في

وسط M1 من HCl بوجود وغياب المثبط..... 58

جدول الرموز

جدول الرموز

الاسم	الرمز
معدل (سرعة) التآكل	$T_{cor}$
معدل التآكل في غياب المثبط	$T_0$
معدل التآكل في وجود المثبط	$T_{inh}$
مساحة السطح المغمور	$S$
زمن الغمر	$t$
كتلة العينة قبل الغمر	$m_1$
كتلة العينة بعد الغمر	$m_2$
التغير في الكتلة	$\Delta m$
كفاءة التثبيط	$E\%$
درجة الحرارة المطلقة	$T$
ثابت العام للغازات	$R$
ثابت بلانك	$h$
معامل الامتزاز عند الاتزان	$k_{ads}$
تغطية السطح	$\theta$
تركيز المثبط	$C_{inh}$
تركيز المذيب	$C_{solvant}$
عدد افوغادرو	$N_a$
طاقة التنشيط	$E_a$
الطاقة الحرة (طاقة جيبس)	$\Delta G_{ads}^{\circ}$
انتالبي التنشيط	$\Delta H_a^{\circ}$
انتروبي التنشيط	$\Delta S_a^{\circ}$

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

### المقدمة العامة

تعتبر دراسة التآكل إحدى الموضوعات المهمة في وقتنا الحاضر، نظراً للحاجة الملحة لحماية الموارد المعدنية في العالم. ويعرّف التآكل بأنه ظاهرة تؤدي إلى تدمير (تهشم) الهياكل المعدنية عن طريق التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية [1]، ويؤدي إلى خسائر مادية ناتجة من استبدال الاجهزة والمعدات. وللتقليل من هذه الخسائر يتم استخدام طرق حماية مختلفة، ومن اهمها واكثرها فاعلية هي استخدام المثبطات التي تعمل على تقليل سرعة التآكل الى اقل حد ممكن، لان التآكل لا يمكن إيقافه بل يمكن تقليله.

يعد الفولاذ الكربوني من أكثر انواع الفولاذ استعمالا في التطبيقات الهندسية وبنسبة 85% تقريبا. بسبب وفرته في حياتنا اليومية، ورخص ثمنه مقارنة مع بقية المعادن، إضافة إلى ذلك يمكن استخدامه في بيئات مختلفة (حامضية ، قاعدية ، ملحية) وتعتمد خواص الفولاذ الكربوني كليا على ما يحتويه من كربون ،وفي الغالب تكون نسبة الكربون فيه اقل من (1%) حيث يستعمل الفولاذ الكربوني في صناعة أجزاء من وسائط النقل البحرية و البرية والجوية كذلك في أنابيب نقل البترول وهياكل البنايات والجسور لما له من خصائص ميكانيكية جيدة بالرغم من انه يعاني أنواع مختلفة من التآكل في بعض الأوساط لذا فإنه يحتاج إلى طرق الحماية من التآكل [2].

مثبطات التآكل النموذجية هي مركبات عضوية حيوية السامة، والتي لها مشكلة خطيرة من السمية. بالنظر إلى سمية المثبطات، هناك اهتمام كبير بالبحث عن مثبط تآكل أخضر صديق للبيئة وغير سام [3]. تتمثل الخصائص الرئيسية لمثبطات التآكل الأخضر في القدرة على حماية سطح المعدن، وهو نشاط كبير بتركيزات صغيرة، وسعر منخفض، وسهولة المناولة والتخزين، وسمية منخفضة يجب تغطية عملية الامتزاز على الأسطح المعدنية بالمثبط، مما يبطئ تآكل [4].

## المقدمة العامة

لقد تنوعت الأبحاث حول دراسة الفعالية التثبيطية للمركبات العضوية والمستخلصات النباتية وهذا باستعمال معادن مختلفة في أوساط اكاله مختلفة من اجل الحصول على مثبطات اقتصادية وآمنة بيئيا وذلك بدراسة كفاءتها التثبيطية. ويهدف بحثنا الحالي إلى تحضير مركب عضوي يمثل مدى فعالية التثبيط لمستخلص أوراق الزيتون على تآكل معدن الفولاذ C45 في وسط محلول حمض الهيدروكلوريك ذو التركيز IM بالاستعانة بطريقة الضياع في الكتلة لحساب سرعة التآكل وإيجاد مردود التثبيط وفي الأخير تحليل النتائج ومناقشتها.

قسمنا هذا البحث بالإضافة إلى هذه المقدمة إلى ثلاثة فصول كما يلي:

الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه: تضمن هذا الفصل الجانب النظري والذي تطرقنا فيه إلى ظاهرة التآكل وأنواعه وطرق الحماية منه والمثبطات وتصنيفاتها ونبذة تاريخية عن شجر الزيتون.

الفصل الثاني: الدراسة التطبيقية للفعالية التثبيطية: تناولنا في هذا الفصل الطرق المستعملة لدراسة التآكل وذكر بعض الأجهزة المستعملة في دراسة الفعالية التثبيطية.

الفصل الثالث: قمنا بتقديم وتحليل النتائج المتحصل عليها باستعمال تقنية الكتلة الضائعة معالترض لتأثير مجموعة من العوامل من تركيز المثبط ودرجة الحرارة وزمن الغمر على عملية تآكل عينات الفولاذ C45، والتوصل لنوع المثبط المستعمل.

وختمنا البحث بخاتمة عامة تم تلخيص فيها اهم النتائج المتحصل عليها ومدى فعالية هذا المثبط في منع التآكل.

# الفصل الأول

عموميات عن التآكل

وطرق الحماية منه



## 1.1. مقدمة

على الرغم من التقدم الكبير الذي حققه العالم إلا أن مشكلة التآكل لا تزال تلاحقهم بسبب المشاكل التي تهدد نمو الاقتصاد العالمي في الصناعات البترولية خاصة صناعة تكرير البترول، ولحد من مخاطر وأضرار التآكل تمكنوا العلماء من استعمال مثبتات التي هي أهم طرق الحماية منه خاصة في الأوساط الحمضية وشهد استخدام المثبتات تطورا سريعا في السنوات الأخيرة وفي مختلف المجالات [5،6].

## 2.1. تعريف التآكل

التآكل هو التدهور لخواص المادة الأساسية نتيجة لتفاعل كيميائي أو الكترول كيميائي مع بيئتها مما يطلق عليها وسط التآكل وليس كنتيجة لعملية ميكانيكية مثل الاحتكاك الحادث في الماكينات ما يطلق عليه اهتراء. وكذلك يعرف بأنه عملية طبيعية تلقائية بحيث يتم فيها ارجاع المعدن إلى حالته الطبيعية المستقرة الثابتة التي كان عليها في الطبيعة قبل استخلاصه، وهو تفاعل غير عكوس [7،8].

التآكل: يمكن تعريفه بأنه فشل أو انحلال يصيب الفلز نتيجة تفاعله تفاعلاً كيميائياً أو كهرو كيميائياً مع الوسط الموجود فيه. والانحلال بأسباب فيزيائية لا يسمى تآكلاً وإنما يسمى بلى (Wear)، وعندما يحدث التآكل بسبب عوامل كيميائية تساعد على عوامل ميكانيكية فإن هذا النوع من التآكل يأخذ أسماء خاصة مثل تآكل البري (ErosionCorrosion) وتآكل الاحتكاك (Fretting Corrosion). والتعريف أعلاه يخرج غير المعادن مثل البلاستيك والخشب والجرافيت وغيرها التي يصيبها البلى والانحلال من مسمى التآكل.

مصطلح التآكل يشمل المعادن والبوليمرات والسيراميك والمطاط الخرسانة حيث تحلل هذه المواد بسبب

التآكل [9].

### 3.1. أهمية دراسة التآكل

ترتكز أهمية دراسة التآكل على ثلاث عوامل رئيسية هي [10]:

**العامل الأول:** الجوهري وهو العامل الاقتصادي ويشمل تخفيض للخسائر الناتجة من عملية تآكل المواد مثل انابيب البترول والمياه والخزانات المعدنية المكونة للآلات والسفن وغيرها.

**العامل الثاني:** وهو تحسين او توفير السلامة للمعدات والمنشآت المعرضة للتآكل، لان تآكل المعادن قد يسبب عواقب عكسية والامثلة على ذلك الأوعية المعدنية الواقعة تحت تأثير الضغوط (اواني الضغط العالي)، واوعية المواد ذات النشاط الإشعاعي (حاويات المواد المشعة) وغلاليات المياه وأجزاء الطائرات لتجنب الحوادث وغيرها.

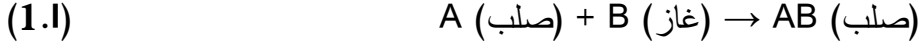
**العامل الثالث:** وهو حماية موارد المعادن لان المصدر العالمي للمعادن (مخزون العالم من المعادن) يكون محدود وعملية هدر المعادن بسبب التآكل تشمل أيضا فقدان كميات عالية من المياه والطاقة المخزونين في عملية اعادة تصنيع ا وتشكيل ما فقد من معادن.

### 4.1. أنواع التآكل

اعتمادًا على طبيعة البيئة وسلوكها حول المعدن، يمكن تحديد نوع التآكل. وبوجه عام، يمكن تلخيص عمليات التآكل المختلفة على النحو التالي:

#### 1.4.1. التآكل الكيميائي (الجاف)

هو المهاجمة المباشرة للمعدن من طرف الوسط المحيط بهاو بمعنى الاصح هو تفاعل غير متجانس يتم بين مرحلتين واحدة صلبة (المعدن) والغازات الاخرى والسوائل الغير كهروليتيية، فهو تفاعل كيميائي مثل أكسدة الفولاذ العادي عند درجات حرارة مرتفعة بواسطة الأوكسجين، ويكون في أوساط غير إلكتروليتيية أي غير ناقلة كهربائيا ويتم عادة في درجات حرارة عالية جدا [11،12]. وفق المعادلة التالية:



#### 2.4.1. التآكل الإلكتروكيميائي (الكهروكيميائي) (الرطب)

يتطلب وجود المعدن في وسط الكتروليتي (تربة رطبة او ماء) ناقل للتيار الكهربائي حيث يحدث فيه تفاعل أكسدة وإرجاع للمعدن مع العنصر المؤكسد الموجود في الوسط المحيط [12،13].

#### 3.4.1. التآكل البيولوجي (البكتيري)

يتم حدوث التآكل البيولوجي نتيجة النشاط الحيوي لمختلف الكائنات الدقيقة في وسط خالي من  $O_2$  في وجود الحرارة والرطوبة، التي تستعمل المعدن كوسط مغذي [11،14] بمعنى تتخذ من المعادن وسطا لإفراز نواتج تؤدي إلى تلفها ويعتبر هذا النوع من التآكل أكثر خطورة من سابقه خاصة ذلك الذي تسببه البكتيريا لمختزلة للكبريتات، ومن أكثر الكائنات إنتاجا لهذا الكبريتي هي (Desaultovinbrio) والتي تنشط في الأتربة الهوائية الحاوية على الكبريتات والمواد العضوية، ولقد أثبتت الأبحاث الحديثة حول فعل البكتيريا تجاه التآكل وجود نوعين من البكتيريا

✓ هوائية (le micro-organismes aérobie): تنشط في وسط به أكسجين وتمون من بكتيريا الكبريت، الحديد.

✓ اللاهوائية (le micro-organismes anaérobie): تنشط في وسط خالي من الاكسجين وتتضمن بكتيريا تقلل من سلفات ونترات [5].

#### 5.1. أشكال التآكل

إن تأثير التآكل على سطح المعدن يتخذ أشكالا مختلفة يعتمد على طبيعة هذا التآكل وحالة الوسط وظروفه التي تؤدي إلى حدوثه. وعلى هذا يمكن تمييز أنواع من التآكل وأبرزها ما يلي:

1.5.1. التآكل العام (المنتظم) :

هو الشكل الأكثر انتشار وينتج عادة من تفاعل إلكترو كيميائي أو كيميائي، هذا النوع من التآكل يحدث بنفس السرعة (معدل التآكل يعتبر ثابت على الاسطح الداخلية والخارجية للمعدات بأنواعها) على جميع نقاط السطح المتآكل للمعدن ويشمل جميع أجزاء سطح المعدن [15،16]، ويقاس معدل التآكل بنقصان سمك المعدن عن سمكه الاصيلي.



الشكل (1.1): التآكل المنتظم [17].

2.5.1. التآكل الموضعي (بالنقر):

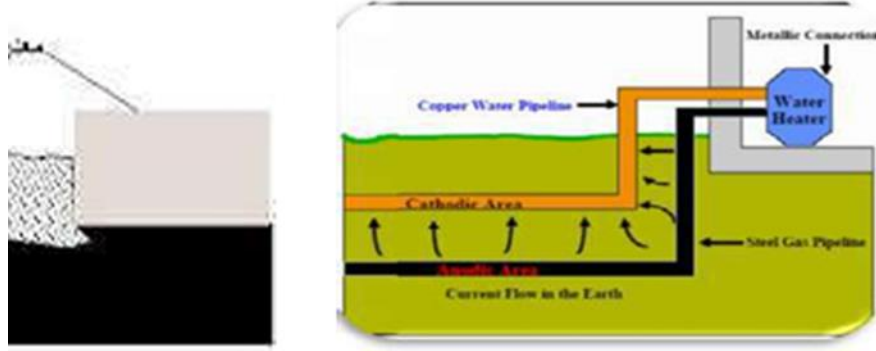
يحدث هذا النوع من التآكل على موضع معين من السطح الفلزي بشدة أكبر فيؤدي استمراره الى احداث نقرة في السطح وقد يؤدي الى احداث ثقب في الفلز اذا كان سمكه يسمح بذلك. وهذا النوع من التآكل اشد تأثيرا من التآكل المتجانس (المنتظم) وليس من السهل السيطرة عليه لاسيما اذا تقاوم الامر [18،19].



الشكل (2.1): التآكل الموضعي (بالنقر) [20].

### 3.5.1. التآكل الكلفاني:

يحدث هذا النوع من التآكل عند تلامس أو اتصال فلزين (معدنين) مختلفين في نشاطهما الكهروكيميائي مع بعضهما البعض أو عند اتصالهما معا من خلال موصل كهربائي. وينجم عن تلامس الفلزين (المعدنيين) أو اتصالهما معا اكتساب كل فلز منهما جهدا كهربائيا معيناً تتوقف قيمته على نوع الفلز وموقعه في السلسلة الكلفانية وعلى تركيز المحلول الألكتروليتي بالإضافة إلى درجة الحرارة وينشأ فرق جهد بين الفلزين يعمل كقوة دافعة كهربائية ومرور تيار كهربائي خلال الوسط الألكتروليتي أو خلال الوسط الألكلحيث يشكل أحد الفلزين منطقة أنود والأخر منطقة كاثود، حيث يمثل المعدن الذي يمتلك جهدا سلبيا أكبر بالأنود والمعدن الذي يمتلك جهدا سلبيا أقل يمثل الكاثود وكلما زاد فرق الجهد بين الفلزين زادت الفرصة لحدوث التآكل الكلفاني بسرعة أكبر. وللمساحة النسبية لتماس الفلزين أهمية كبيرة في زيادة أو نقصان سرعة التآكل، فعندما تكون مساحة الفلز الأقل نشطا أقل من مساحة الفلز الأكثر نشاطا فإن ذلك يعجل من عملية التآكل [17، 21].



الشكل (3.1): صورة للتآكل الكلفاني [22].

#### 4.5.1. التآكل الإجهادي:

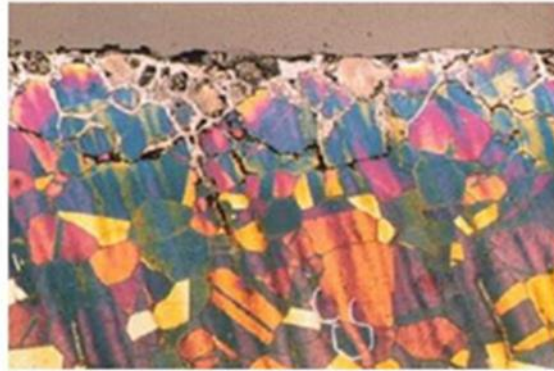
يحدث هذا النوع من التآكل نتيجة لفعل مشترك لكل من الاجهاد الميكانيكي والوسك الاكل ويؤدي عند توفر شروط معينة الى تصدع المعدن (الفلز) وتشققه، تتعرض معظم السبائك الفلزية لهذا النوع من التآكل. لكل سبيكة لها وسط اكل معين يسبب في ظهور الشقوق فيها عند تسليط اجهاد ميكانيكي عليها. والاجهادات التي تسبب مثل هذه الشروخ او الشقوق قد تكون مخزونة في الفلز اثناء تشكيله على البارد واثناء اللحام از المعاملات الحرارية او عند تسليط اجهاد خارجي اثناء استخدام الفلز او السبيكة، فتتكون شقوق على سطح المعدن تكبر مع الوقت بسبب استمرار الاجهاد على سطح المعدن إذ يؤدي أحيانا إلى تكسيره [23,24].



الشكل (4.1): التآكل الإجهادي [23].

### 5.5.1. التآكل ما بين الحبيبات:

هو نوع من أنواع التآكل الموضعي ويحدث هذا النوع نتيجة عيوب في التركيب الدقيق للفلز في مناطق معينة. خاصة في منطقة حدود الحبيبات حيث تكون هذه المناطق نشطة مقارنة ببقية المناطق ويحصل هذا بسبب وجود تفاوت أو اختلاف في طبيعة الخواص المعدنية من منطقة إلى منطقة أخرى أو بمعنى آخر يحدث عند مناطق وجود شوائب في الفلز أو عند إضافة كمية ضئيلة من فلز آخر لتكوين سبيكة [26، 27].



الشكل (5.1): التآكل ما بين الحبيبات [25].

### 6.5.1. 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 [28].



الشكل (6.1): صورة للتآكل الشقي [17].

### 7.5.1. التآكل بالتعرية:

يحدث هذا النوع من التآكل عندما يتهدم فلز بفعل عاملين احدهما كيميائي والأخر ميكانيكي , كما هو الحال عندما يتحرك سطح فلزي في وسط اكل بمعنى اخر (هو الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط التآكلي وسطح المعدن)، وهذا ما يؤدي إلى نزع بعض الأجزاء من طبقة الاوكسيد الواقية أو من السطح، ويتميز هذا النوع من التآكل عند حدوثه بتكوين اخاديد او تموجات او مرتفعات ومنخفضات على سطح المعدن [11،29،30].



الشكل (7.1): التآكل بالتعرية [29].



8.5.1. التآكل التلقائي:

وهو عبارة عن ذوبان أحد مكونات السبيكة بشكل انتقائي مع بقاء المكونات الأخرى عن طريق عمليات التآكل متلعد انتزاع الفضة من بعض سبائك الفضة والذهب وبذلك تصبح السبيكة بعد نزع احد مكوناتها ذات طبيعة مسامية وبخصائص ميكانيكية ضعيفة وكمثال اخر الازالة الانتقالية للزنك في سبائك النحاس [32، 33].



الشكل (8.1): للتآكل التلقائي [20].

9.5.1. التآكل الخيطي:

يحدث التآكل الخيطي تحت الاسطح المطلية أو المطلية عندما يخترق الماء الطلاء ويبدأ هذا النوع من التآكل عند حدوث عيوب صغيرة في الطلاء وينتشر ليؤدي إلى ضعف هيكلي [34].



الشكل (9.1): التآكل الخيطي [35].

## 6.1. العوامل المؤثرة على التآكل

هناك العديد من العوامل التي تؤدي إلى التآكل وهي مرتبطة بطبيعة المعدن والوسط المحيط به وعامل الوقت وظروف الاستعمال وكلها تتلخص في العوامل الداخلية والعوامل الخارجية.

### 1.6.1. العوامل الداخلية

#### 1- البنية الكيميائية للمعدن (طبيعة المعدن):

عدم تجانس المعدن أو المزج بين معدنين مختلفين يشكل نقطة الابتداء لظاهرة التآكل، وعدم تجانس المعدن

يكون نتيجة: [12،36]

- وجود شوائب.
- فرق في درجة الحرارة.
- شد ميكانيكي داخلي نتيجة المعالجة الحرارية (اللحام).

### 2- المعالجة الميكانيكية والحرارية:

تتبع هذه المعالجة اكتساب المعدن خواص وصفات محددة فمثلا تقسية الفولاذ (تسخين + تبريد سريع) لزيادة متانة المعدن إذ تحصل عند المعالجة الحرارية تغيرات غير مرغوب فيها في بنية المعدن الامر الذي يؤدي إلى تطویر أو تسريع التآكل (وقساوته بين بلورات المعدن).

### 2.6.1. العوامل الخارجية

#### 1- تأثير الأوساط الحمضية (PH الوسط):

يعد الرقم الهيدروجين PH من العوامل البالغة الأهمية في تحديد معدل التآكل والسيطرة عليه، إن درجة حموضة الوسط كالتربة أو الماء في خلية التآكل الالكتروكيميائية تؤثر على سرعة التآكل بأن تبطئ أو تسرع التفاعل على المصعد أو المهبط [12، 37].

#### 2- تأثير سرعة جريانا الالكتروليت:

إن تأثير سرعة جريان الالكتروليت على سرعة تآكل المعادن ذو طبيعة معقدة ويختلف باختلاف طبيعة المعدن ولكن عموما يزداد التآكل بازدياد السرعة [38].

#### 3- تأثير الأملاح الذائبة:

إن لبعض الأملاح الذائبة في الوسط تأثيرا مباشرا حيث تزيد من سرعة التآكل في الوسط المائي ولكن بشكل عام زيادة تركيز الأملاح تؤدي إلى زيادة الناقلية الكهربائية وبالتالي زيادة التآكل [12، 38].

### 4-تأثير درجة الحرارة:

بشكل عام، تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى تسريع ظاهرة التآكل، لأنه يقلل من مجالات ثبات المعادن ويسرع الحركة وردود الفعل، ومع ذلك يختلف باختلاف البيئة المسببة للتآكل التي توجد فيها المادة [39].

### 5-تأثير الأوكسجين:

الأوكسجين هو العنصر الأساسي والمحرك للتآكل في الأوساط الأيونية وهو مؤكسد منتشر ووجوده يمكن أن يؤثر بطريقتين على ظاهرة التآكل [35].

أولاً: إرجاعه يحرض على تآكل عدد من المعادن في الأوساط المائية ويمكن أن يقدم بالمعادلة التالية



ثانياً: تواجهه يمكن أن يعطي مكان تشكيل الأكاسيد المعدنية المتصلة على السطح وتؤدي إلى حماية ضد التآكل للمعدن.

### 7.1. طرق الحماية من التآكل

من أخطر الظواهر التي تتعرض لها المعادن هي التآكل، وإذا سمح لها بالتنفسي فإنها ستؤدي بلا شك إلى كوارث اقتصادية كبرى بسبب تآكل المعدات واستهلاك الطاقة وإهدار الوقت على الرغم من الإجراءات الواسعة والمرهقة المتخذة لمنع أو الحد من حدوث هذه الظاهرة الفتاكة، بشكل عام يعتقد أن ثلث الفولاذ والحديد المنتج في جميع أنحاء العالم قد تضرر من التآكل. يمكن تلخيص عملية الحماية من التآكل إما القضاء على هذه المصادر، أو تقليل تأثير أحدها أو كليهما [40]. ولحماية المواد من التآكل، يمكن استخدام

## الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه

عدة طرق التي سنذكر منها البعض باختصار وسنتطرق الى الحماية باستخدام المثبطات التي هي موضوع بحثنا بشكل اوسع:

- **الحماية الكاثودية:** تتضمن هذه الطريقة ربط المعدن المراد حمايته بمعدن "مضحي" أكثر عرضة للتآكل، والذي يعمل بمثابة الأنود. يتآكل المعدن المضحي بشكل تفضيلي، وبالتالي يحمي المعدن الأول(الأساسي).
- **الطلاءات:** يمكن أن يساعد تطبيق طبقة واقية، مثل الطلاء(او الدهان) أو طلاء البولييمر، في منع التآكل عن طريق توفير حاجز بين المعدن والبيئة.
- **اختيار المواد:** اختيار المواد المقاومة للتآكل، مثل الفولاذ المقاوم للصدأ، أو الألومنيوم، أو التيتانيوم.
- **مثبطات التآكل:** وهي مواد كيميائية تعمل على إبطاء عملية التآكل عن طريق تكوين طبقة واقية على سطح المعدن أو عن طريق التدخل في التفاعلات الكهروكيميائية التي تسبب التآكل ويمكن تطبيق هذه المثبطات على شكل سائل، أو غاز، أو حتى كفيلم.

### 1.7.1. الحماية باستخدام المثبطات

من الصعب تحديد الزمن الدقيق لاستخدام المثبطات، ولكن يعتقد أنه قبل عقود وفي عام 1945 بدأت الدراسات حول تقنية التثبيط حيث نشرت مقالات تناولت مكافحة التآكل باستخدام المثبطات في مجالات الطيران و التبريد ومحركات الديزل ومصافي البترول، وشهدت هذه المقالات تطورا تقنيا كبيرا خلال تلك الفترة. وفي عام 1970 وجد أن هناك 647 مقالة تناولت هذا الموضوع مما يظهر استمرارية اهتمام العلماء بهذا المجال وتطوره عبر الزمن [17]. في السنوات الأخيرة، بذل العديد من الباحثين جهوداً كبيرة لإيجاد طرق مناسبة لتقليل معدل التآكل قدر الإمكان. ومن المقبول عموماً أن الطريقة الأكثر عملية لخفض معدل التآكل هي استخدام المثبطات.

#### 1.7.1. أ. تعريف المثبط

هو عبارة عن مواد كيميائية تضاف إلى الوسط الأكال بغرض خفض أو إزالة التأثير التآكلي لهذا الوسط، وهذا دون إحداث تغيير في خصائص المعدن أو الوسط. [8، 41]. تعرف أيضاً على أنها مضافات كيميائية تضاف للمعدن بتراكيز قليلة جداً بإمكانها أن تمنع أو تثبط حدوث التآكل الحاصل في المعدن، كما يمكن استخدامها للترميم بدهنها على سطح المعدن.

ويعبر عن فعاليته بمردود التثبيط والذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$(4.1) \quad E\% = \left[ \frac{(T_0 - T)}{T_0} \right] \times 100$$

حيث:

$T_0$ : سرعة التآكل في غياب المثبط.

$T$ : سرعة التآكل في وجود المثبط.

1.7.1. ب. تصنيف المثبطات

إن عدد المثبطات كبير جدا وبالتالي فإنه يوجد هناك عدة طرق لتصنيفها وذلك حسب:

- طبيعتها.
- حسب التفاعل الجزئي.
- استعمالها.
- آلية التفاعل.

1.7.1. ب. 1. حسب طبيعة المثبطات

1- المثبطات العضوية:

تحتوي المثبطات العضوية بشكل عام على ذرات غير متجانسة، بعض الأمثلة عنها هي النيتروجين، الأمين،

الكحول، البوليمرات، وغيرها وتعمل هذه الوظائف كمركز نشط للامتزاز وتسمح بامتصاص المثبطات

العضوية على سطح المعدن عن طريق إزاحة جزيء الماء على السطح، وتشكيل طبقة رقيقة مما يقلل

منذوبان المعدن ويوفر الحماية له [42]. يرتبط أداء المثبط العضوي بالتركيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية

والكيميائية للمركب مثل المجموعات الوظيفية وكثافة الإلكترون في ذرة المتبرع، والتركيب الإلكتروني للجزيء.

يمكن أن يكون التثبيط بسبب امتزاز الجزيئات أو أيوناتها على المواقع الأنودية أو الكاثودية، زيادة في الكاثود أو

الأنود على الجهد، تكوين فيلم حاجز وافي [43].

### 2- المثبطات غير العضوية (المعدنية):

تشمل مثبطات التآكل غير العضوية أملاح الزنك والنحاس والنيكل والزرنيخ والمعادن الأخرى، ان استخدام مركبات الزرنيخ هي الاكثر شيوعاً عندما تكون مختلطة باستخدام المحلول الكاوي، تكشف مركبات الزرنيخ هذه الأسطح المعدنية المكشوفة لخلية الكاثود. ويقلل الطلاء من النسبة المئوية لتبادل أيون الهيدروجين بسبب تكوين كبريتيد الحديد في منتصف الفولاذ وتعمل الأحماض كحاجز.

من المعروف أن تفاعل الحمض مع كبريتيد الحديد هي عملية ديناميكية. وان استخدام المثبطات غير العضوية له مزايا وعيوب. فمن مزاياها أنها تعمل بشكل ممتاز في درجات حرارة عالية على مدى فترة طويلة وأنها أقل تكلفة من المثبطات العضوية. أما بالنسبة لأوجه القصور، فمن المرجح أن تفقد المثبطات غير العضوية قبضتها على المحاليل الحمضية أقوى من 17% من حمض الهيدروكلوريك، ويصعب الجمع بينها، ويمكنها إطلاق غاز الزرنيخ السام كمنتج تآكل [44].

### 1.7.1. ب.2. التصنيف عن طريق التفاعل الجزئي

#### 1- المثبطات المصعدة (الأنودية):

يعمل هذا النوع من مثبطات التآكل عن طريق تطوير أكسيد وقائي على السطح المعدني. انه يسبب التخميل على السطح المعدني بسبب التحول الأنودي الكبير الذي يحدث، مما يساعد على تقليل معدل التآكل بالإضافة الى ذلك يسمى مثبط الانوديك ايضاً مثبط التخميل [40].

#### 2- المثبطات المهبطية (الكاثودية):

تقوم المثبطات الكاثودية بمنع التفاعل الكاثودي بفعل قلوبتها العالية وبالتالي انتاج مركبات غير قابلة للذوبان وهذا يحدث بشكل تلقائي في المواقع الكاثودية، وهذا يؤدي الى زيادة مقاومة السطح للتآكل [45]



### 3- المثبطات المختلطة:

هي مثبطات عضوية تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين المصعدي والمهبطي معا وتقوم بالامتزاز على سطحي مهبط المصعد لعزلهما عن الوسط وذلك لمنع انبعاث ايون الهيدروجين من المهبط وايون المعدن من المصعد مع تغير طفيف في كمون التآكل [45].

#### 1.7.1. ب.3. حسب وسط استعمالها

##### 1- مثبطات الوسط الحمضي :

تضاف إلى الوسط الحامضي لوقاية الفولاذ، حيث تستعمل في هذه الأوساط لمنع الهجوم الكهروكيميائي على الصلب عند عملية المسح أو التنظيف من الصدأ بالنسبة للأوساط الصناعية البترولية حيث تضاف للسائل [17،12].

##### 2- مثبطات الوسط المعتدل:

تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه، حسب التركيب مثبطات عضوية ومثبطات معدنية [47،46].

##### 3- مثبطات الوسط الغازي:

تستخدم من اجل حماية الأجهزة الدقيقة والحساسة وكذلك لقطع الالكترونية أثناء نقلها أو تخزينها، لحمايتها من التآكل الذي تسببه الرطوبة [13].

#### 1.7.1. ب.4. حسب آلية التفاعل (التثبيط)

نستطيع تمييز التثبيط على حساب آلية التفاعل كما يلي:

### 1- بالخمولية:

في هذه الحالة المثبطات هي مركبات تتفاعل مع سطح المعدن مكونة أكاسيد خاملة كيميائياً اتجاه الوسط الفعال (الأكال)، وهذا ما يؤدي إلى حدوث خمولية للمعدن وتناقص في سرعة التآكل، فالمثبطات من هذا النوع تتأثر ب PH الوسط ومثال على ذلك: الكرومات والنترات [11،13].

### 2- بالامتزاز:

نتحدث عن الامتزاز عندما يكون هناك ارتباط بسيط لجزيئات المثبط بسطح المعدن دون حدوث أي تفاعل، الامتزاز هو ظاهرة تحدث على سطح العام تميل إلى تشبيح كل الروابط الكيميائية لهذا السطح عن طريق التقاط الذرات والجزيئات الموجودة في الجوار. وله نوعين أساسيين هما [35،48]:

#### - الامتزاز الفيزيائي:

الامتزاز الفيزيائي، المعروف أيضا بامتزاز فاندرفال وهو التفاعل الذي يحدث بين سطح مادة الماز والجزيئات او الذرات او الايونات التي تكون على سطحها، في هذا النوع من الامتزاز لا تحدث روابط كيميائية بين السطح والمادة الممتزة بل تشغل المادة الممتزة مساحة معينة على السطح، حجم المادة الممتزة يحدد حجم المساحة التي شغلها، يتميز الامتزاز الفيزيائي بعدم وجود خصوصية في هذا التفاعل [49].

#### - خصائص الامتزاز الفيزيائي:

- صغر درجة الحرارة الامتزاز حيث تصل الى 50KJ/mol.
- الامتزاز الفيزيائي عكوس ويصل الى الاتزان بسرعة عندما تتغير درجة الحرارة والضغط.
- الطبقات الممتزة فيزيائياً يمكن ان يكون سمكها أكثر من جزئ واحد وتكون الطبقة الاولى مثبتة بقوة أكثر من التي تليها [45].

## الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه

- الامتزاز الكيميائي:

يعتبر الامتزاز الكيميائي أهم أنواع التفاعل بين المانع وسطح المعدن، وفي هذه الحالة تتلامس الأنواع الممتصة مباشرة مع سطح المعدن، إن عملية الامتزاز الكيميائي تتضمن نقل أو تجميع الإلكترونات بين جزيئات المثبط والمدارات الشاغرة من سطح المعدن، هذا يجعل من الممكن تكوين روابط كيميائية تساهمية جيد أكثر استقراراً لأنها تستند إلى طاقات ربط أعلى [50].

- خصائص الامتزاز الكيميائي:

- حرارة الامتزاز تكون كبيرة نسبياً، حيث تصل ما بين (100–500KJ/mol)
- الامتزاز الكيميائي غير عكوس، بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائياً يصعب إزالتها بالطرق العادية وتحتاج إلى معالجة كيميائية.
- يتم الامتزاز الكيميائي عندما يتغطى سطح الصلب (المعدن) بطبقة واحدة من المادة الممتزة ولكن وجد أنه يتم امتزاز فيزيائي فوق هذه الطبقة [45].

3- بالترسيب:

هي مركبات تشكل رواسب على سطح المعدن، وتكون إما رواسب لمعقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الآكال أو لأملاح معدنية، فيتكون شريط واقى للسطح [17].

4- بإزالة العنصر الآكال:

تتم بإزالة العامل المساعد على التآكل في الوسط التآكلي، وذلك بالتفاعل الكيميائي مع هذا العامل أو بامتصاصه، من أهم أنواع هذه المثبطات كبريتيد الصوديوم، والمستخلصات النباتية كمثبطات للتآكل [13].

## 1.8. ايزوتارم الامتزاز

كل المعادن لها عدد معين من المراكز الفعالة والذي ينتج عنه مقدار  $\theta$  الذي يمثل المراكز المغطاة بالجزيئات عن طريق الامتزاز الكيميائي وهذا المقدار يمثل نسبة التغطية من طرف المثبط [45].

$$0 \leq \theta \leq 1$$

ولقد اقترح الباحثون عدة نماذج نظرية للربط بين كمية المثبط المدمصة وتركيزها في الوسط المحيط وبحيث يعطى ايزوتارم لانجومير بالعلاقة التالية:

$$(5.1) \quad k_{ads} = \frac{\theta}{C(1-\theta)}$$

C: تركيز المثبط.

$\theta$ : مقدار تغطية السطح حيث  $\theta = \frac{E\%}{100}$

E: مردود التثبيط.

$k_{ads}$ : ثابت توازن الادمصاص (الامتزاز).

### 1.8.1 الامتزاز متساوي الحرارة

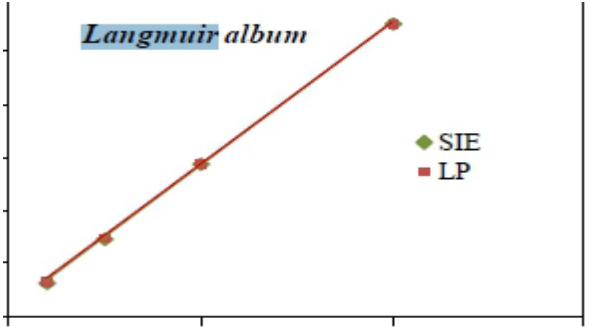
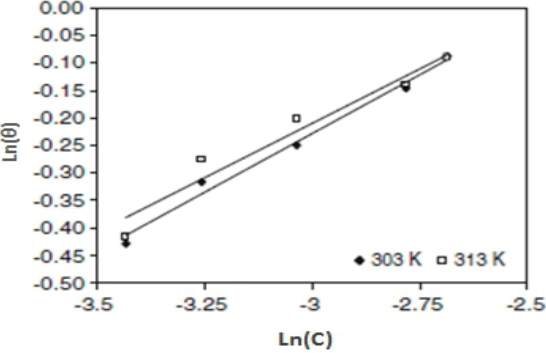
تشرح معادلات متساويات حرارة الامتزاز تفاعل الجزيئات مثبطات المختلفة مع السطح المعدني بما أن تثبيط التآكل يحدث باستخدام مثبط حيث يعمل على تطوير أغشية واقية ناتجة عن جزيئات الممتصة على السطح المعدني، تم استخدام معادلات متساوي الحرارة لتأكيد آلية التثبيط التي تحدث هي آلية الامتزاز، حقا من السهل تطبيق متساوي الحرارة هذه المعادلات من استخلاص معلومات كاملة، لتوصيف نظام منع التآكل يتم التعبير متساوي درجة حرارة الامتزاز في المعادلة التالية [51]:

$$(6.1) \quad F(0, x) \times \exp(-\alpha\theta) = Kc$$

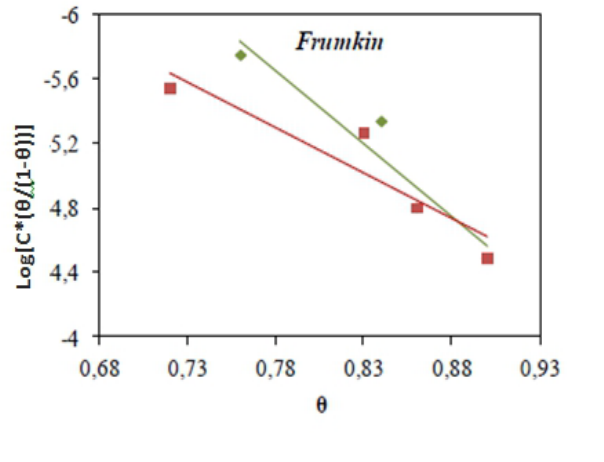
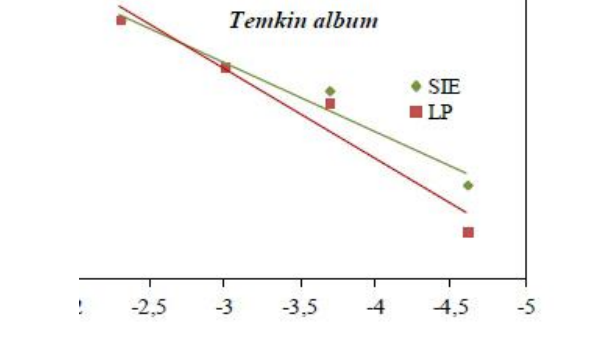
يوضح الجدول التالي بعض طبيعة الامتزاز [21]:

## الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه

الجدول (1.1): طبيعة الامتزاز.

المنحنى	علاقة	طبيعة الامتزاز
 <p>الشكل (14.1): منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج لانجومير.</p>	<p>(7.1)</p> $\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$	لانجومير
 <p>الشكل (15.1): منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج فرنديش.</p>	<p>(8.1)</p> $\log(\theta) = n \log(C_{inh}) + \log(k_{ads})$	فرنديش

الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه

 <p>الشكل (16.1): منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج فركمين.</p>	<p>(9.1)</p> $\ln \left[ \frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}} \right] = \ln(k_{ads}) + 2a\theta$	<p>فركمين</p>
 <p>الشكل (17.1): منحنى امتصاص المثبط وفقا لنموذج تكمين.</p>	<p>(10.1)</p> $\exp(-2a\theta) = k_{ads} C_{inh}$	<p>تكمين</p>

2.8.1. المعادلات الأساسية لديناميكية الحرارية [5]

(11.1) 
$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$$

1- معادلة فان ليس هوف:

(12.1) 
$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} + \ln \frac{1}{55}$$

$\Delta S_{ads}$ : إنتروبي الامتزاز القياسية.

$\Delta H_{ads}$ : المحتوى الحراري للامتزاز القياسي .

2- طاقة التنشيط:

يمكن حساب طاقة التنشيط باستخدام معادلة أرهينيوس (Arrhenius)

$$(13.1) \quad T_{cor} = A. \exp. \frac{E_{\alpha}}{RT}$$

حيث:

$T_{cor}$ : معامل معدل التفاعل.

$A$ : عامل التردد للتفاعل.

$E_{\alpha}$ : طاقة التنشيط.

$R$ : ثابت الغاز العالمي.

$T$ : درجة الحرارة المطلقة (كلفن).

## 9.1. دراسة نظرية حول نبات الزيتون

### 1.9.1. الوصف النباتي لشجرة الزيتون

شجرة الزيتون هي شجرة دائمة الخضرة، تتميز بأوراق خضراء رمادية وأزهار صغيرة بيضاء، ذات رائحة مميزة في

فصل الربيع التي تنتج الكثير من حبوب اللقاح. يمكن ان تصل الشجرة الناضجة الى ارتفاع يتراوح بين 25 و 30

قدما (من 8 الى 10 امتار) وتعيش لمئات السنين [52].

## الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه



الشكل (18.1): شجرة الزيتون [53].

### 2.9.1. تصنيف شجرة الزيتون

تنتمي شجرة الزيتون الى عائلة Oleaceae ،والتي تضم 30 جنسا و60 نوعا وفقا لتصنيف ،  
Olea europaea هو النوع الوحيد الذي يحمل ثمار صالحة للأكل [52].

الجدول (2.1): تصنيف شجرة الزيتون [53].

التسمية	التصنيف
الحيوانات المنوية	الشعبة
كاسيات البذور	الشعبة الفرعية
ثنائيات الفلقة	الفئة
الكويكبات	الفئة الفرعية
Labials	الترتيب
الزيتونيات	العائلة
أوليا	الجنس
L Olea europaea	الانواع



### 3.9.1. أوراق الزيتون

مرتبة بشكل متقابل ،مستطيلة ورمحيه الشكل ،يتراوح طولها من 5 الى 6 سم في المتوسط .لونها أخضر داكن على جانبها العلوي ولها مظهر فضي بسبب الازهار على جانبها السفلي [54].



الشكل(19.ا):أوراق شجرة الزيتون[53].

### 4.9.1. استعمالات اوراق الزيتون

يعد الزيتون من أقدم النباتات المستعملة طبياً، حيث يرجع استعمال أوراق الزيتون طبياً للمصريين القدماء، وقد تم استعمالها منذ وقتها في الطب البديل لعلاج العديد من المشاكل الصحية.

تحتوي أوراق الزيتون على مركب يعرف بالأوليوروبين (بالانجليزية: Oleuropein) يعتبر أحد أهم المركبات الموجودة في أوراق الزيتون والتي تعطيها فوائدها الطبية، حيث يمتلك خصائص مضادة للأكسدة، وخصائص مضادة للالتهابات والجراثيم.

## الفصل الأول: عموميات عن التآكل وطرق الحماية منه

---

فقد قرر علماء القرن الـ 20 اكتشاف أحد المركبات المرة من ورق الزيتون، وسمي أولوروبين، حيث اعتبروه أكثر أجزاء الشجرة قوة علاجية ووقائية للعديد من الحالات المرضية.

وفي عام 1962 استخلص العلماء حمض الالينوليك (ويوجد أيضاً في الأحماض الدهنية الأساسية) من أوراق الزيتون، ما أحدث ضجة علمية بطريقة عمله في الجسم، حيث يتمكن هذا الحمض من الالتصاق والتفاعل مع بروتينات مصل الدم، ما يسهم في صد فاعلية البروتين المترسب، ويقاوم بشكل كبير الفيروسات والبكتيريا والطفيليات.

الفصل الثاني

المواد و الإجراءات

التجريبية

## الفصل الثاني: المواد و الإجراءات التجريبية

### 1.1. مقدمة

في هذا الفصل، سنقوم بشرح كيفية تحضير عينات الفولاذ والمحاليل المدروسة والتي تشمل مستخلص مائي لأوراق الزيتون وحمض الهيدروكلوريك، بالإضافة الى الطريقة المستخدمة لدراسة هذه العينات والتي تتضمن تقنية الكتلة الضائعة.

### 2.1. الأدوات والمواد

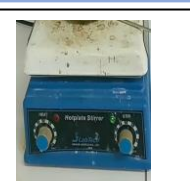
#### 1.2.1. الأجهزة المستعملة في الدراسة التطبيقية



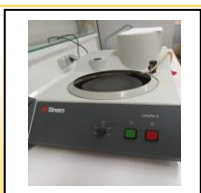
القدم القنوية الالكترونية



الميزان الإلكتروني ذو الحساسية 0.0001



جهاز تسخين ومرج كهرومغناطيسي



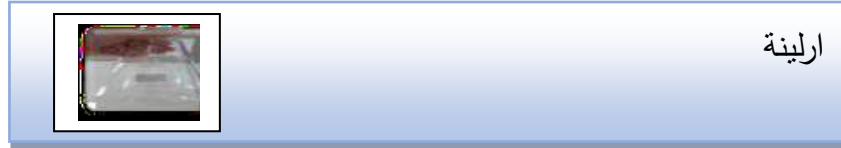
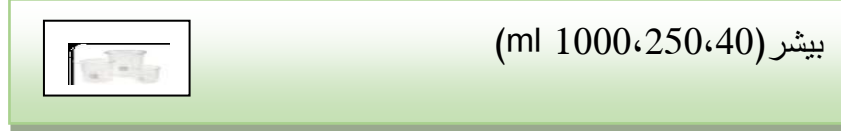
جهاز الصقل الميكانيكي



فرن تجفيف

## الفصل الثاني: المواد و الإجراءات التجريبية

### 2.2.11. الأدوات المستعملة في الدراسة التطبيقية



### 2.2.3. المواد المستعملة



## الفصل الثاني: المواد و الإجراءات التجريبية

### 3.3. تحضير العينات

#### 3.3.1. العينات المدروسة

العينات المدروسة عبارة عن سبائك الفولاذ منخفض الكربون C45 والعناصر الداخلة في تركيبه موضحة في الجدول (1.11).

الجدول (1.11): النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ C45 المستعمل.

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

#### 3.3.2. قطع العينات

في تجربتنا قمنا بدراسة الفولاذ C45 حيث نقوم بتقطع العينة (السبيكة) الى عدة قطع تكون متوازي المستطيلات في هذه الطريقة (عدم الدقة) وذلك باستخدام الطريقة الميكانيكية على البارد.

#### 3.3.3. الصقل الميكانيكي (السنفرة)

نقوم بعملية صقل العينات باستخدام آلة الصقل (انظر الشكل (1.11)) المزودة بالورق الكاشط والماء لتجنب الاحتكاك والذي يستعمل للتخلص من الحرارة المنطلقة من العينة حيث نبدأ الصقل بالورق الكاشط القابل للتغيير من الرقم الأدنى الي الأعلى (80-400-800-1200) ويتم الانتقال من ورق السنفرة بتدوير العينة بزوايا 90° مع مراعاة أن تمحى كل الخدوشو الاخاديد الناتجة عن الورق السابق حتى نتحصل على سطحاملسكالمرآة، عند الانتقال من مرحلة الى أخرى تغسل العينات بالماء المقطر لتنظيفالسطح وازالة الشوائب وتجفف جيدا بمناديل ورقية ثم تحفظ في مكان جاف بعيد عن الرطوبة لتفادي حدوث التآكل الشكل (2.11).



الشكل (1.11): جهاز الصقل الميكانيكي.



الشكل (2.11): عينات الفولاذ.

### 4.11. تحضير المحاليل

#### 4.11.1. تحضير الوسط الآكل (محلول حمض الهيدروكلوريك HCl)

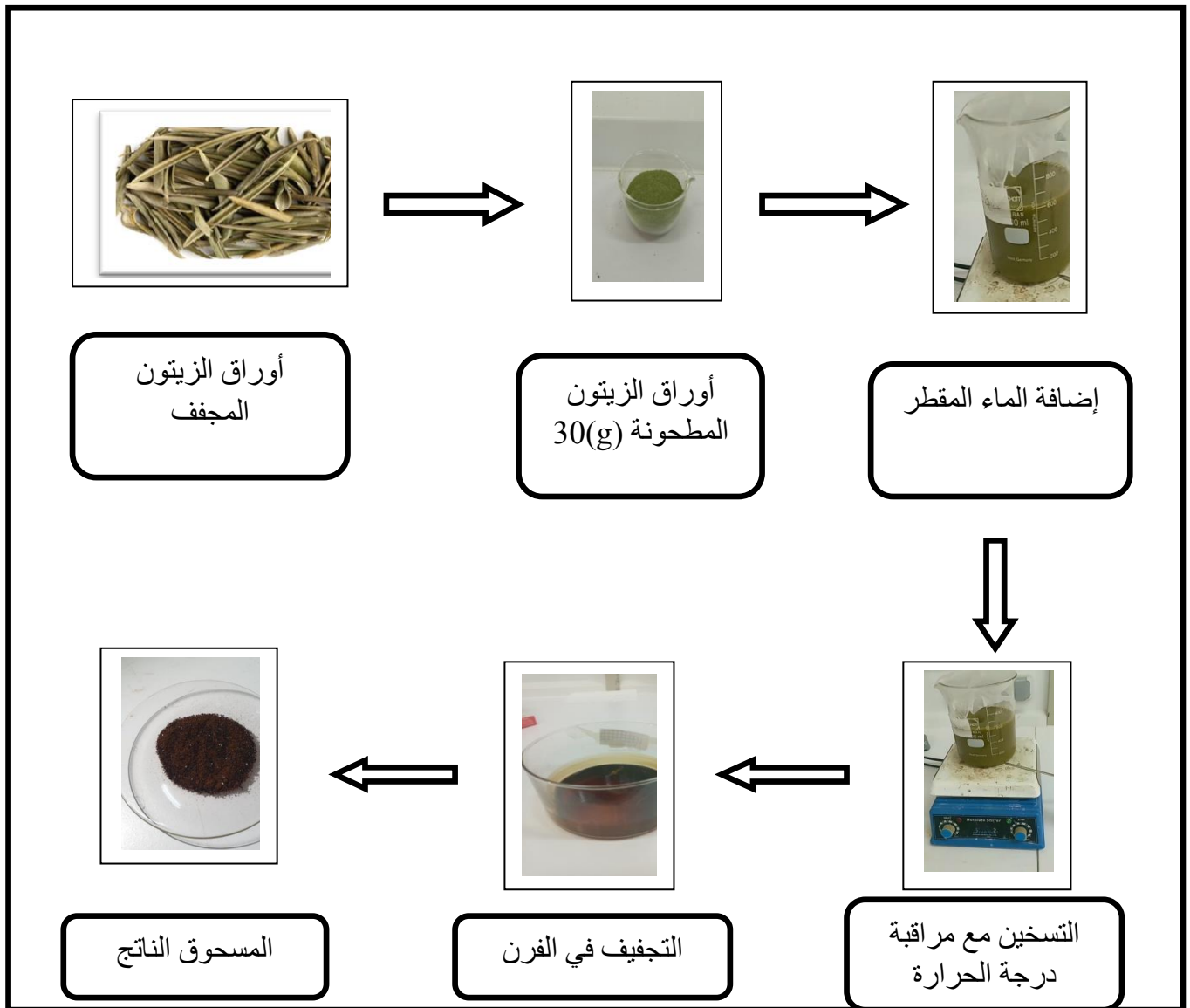
نحضر محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1M من 82.90 ml من حمض الهيدروكلوريك التجاري كثافته 37% نمدده في 1L من الماء المقطر.

#### 4.11.2. تحضير المحلول الأم (المثبط)

تبدأ العملية بتحضير أوراق شجر الزيتون (المصدر: الدوسن ولاية اولاد جلال) وذلك بغسل الاوراق جيدا بالماء لإزالة أوساخ او شوائب عالقة بها بعد ذلك يتم تجفيف الاوراق في الظل لعدة أسابيع حتى تصبح جافة تماما

## الفصل الثاني: المواد و الإجراءات التجريبية

تمتحن الاوراق الجافة باستخدام خلاط كهربائي حتى يتم الحصول على مسحوق ناعم جدا. بعد ذلك يتم وزن (30g) من المسحوق المحضر ونضعها في بيشر حجمه 1000 ml ونضيف اليه 300 ml من الماء المقطر ونحركه جيدا حتى يتمازج الخليط ثم نقوم بتغطيته بغطاء شفاف، ويتمالرج مع التسخين عند 60 درجة مئوية لمدة 3 ساعات بعد ذلك نتركه ليبرد مدة 24 ساعة، بعدها نقوم بترشيحه بورق الترشيح لإزالة أي جزيئات الأوراق الموجودة في المستخلص وتجفيفه بوضعه في الفرن. وفي الاخير، بعد خروجه من الفرن يتم تحضير التراكيز المطلوبة 1 (g/l)، 3 (g/l)، 5 (g/l) كما هو موضح في الشكل (3.11).



الشكل (3.11): مخطط يوضح خطوات العمل.



5.11. دراسة تجريبية للطريقة المستخدمة

5.11.1. معدل التآكل

يعرف معدل التآكل (سرعة التآكل) على أنه انتقال الكتلة من الجسم الفلزي عبر وحدة المساحات بدلالة وحدة الزمن [21]

5.11.2. تقنية الكتلة الضائعة

تقنية الكتلة الضائعة هي طريقة كلاسيكية على الرغم من أنها تستغرق وقتاً طويلاً لإيجاد معدل التآكل لمعدن في وسط ما، إلا أنها واحدة من الطرق الفعالة والأكثر شيوعاً بسبب سهولتها وبساطتها، حيث لا تتطلب وجود أجهزة خاصة أو تركيب معين لدراسة سرعة التآكل وفعالية التثبيط.

تعتمد هذه الطريقة على قياس الفرق في الكتلة  $\Delta m$  للعينة ذات المساحة  $S$  خلال زمن  $t$  من غمرها في محلول التآكل، حيث يمكن حساب سرعة التآكل باستخدام العلاقة (1.11)[21].

(1.11)

$$T_{cor} = \frac{\Delta m}{S.t}$$

$T_{cor}$ : معدل التآكل ( $g/cm^2.h$ ).

$S$ : مساحة السطح المغمور ( $cm^2$ ).

$t$ : زمن العمر ( $h$ )

$\Delta m$ : التغير في الكتلة قبل وبعد الغمر ( $g$ )

$$\Delta m = m_i - m_f$$

$m_i$ : كتلة العينة قبل الغمر.

$m_f$ : كتلة العينة بعد الغمر.

$$S = 2(L \times D + L \times H) + (H \times D)$$

## الفصل الثاني: المواد و الإجراءات التجريبية

حيث:

L: طول الجزء المغمور من العينة.

D: عرض الجزء المغمور من العينة.

H: ارتفاع الجزء المغمور من العينة

تمثل كفاءة التثبيت النسبة المئوية للتثبيت حيث تشكل معيار يدل على فعالية المثبط وتعطى بالعلاقة التالية:

$$(2.11) \quad E\% = \frac{T_0 - T_{inh}}{T_0} * 100$$

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

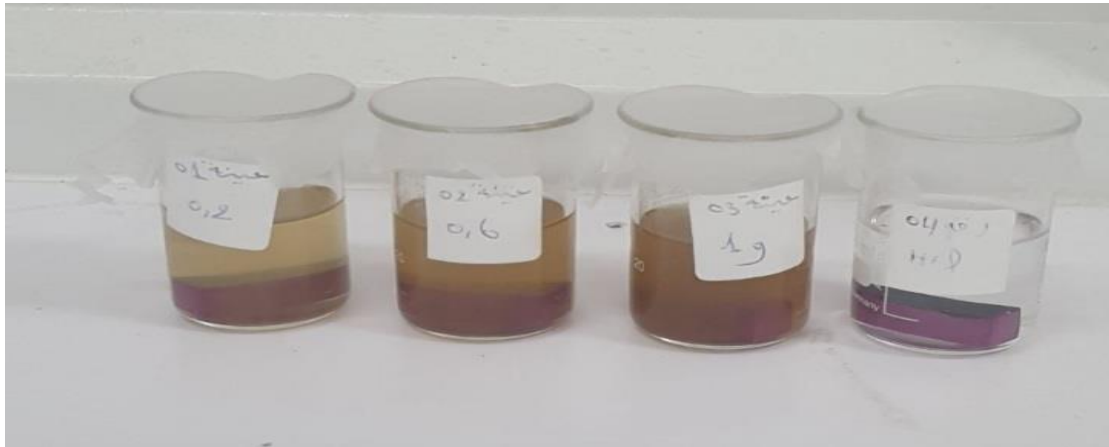
### 3.5.11. مبدأ عمل تقنية الكتلة الضائعة

تقنية الكتلة الضائعة تعتمد وترتكز على وزن العينة قبل وبعد غمرها في المحلول [5]. حيث قبل غمر العينة نقوم

بوزنها وحساب مساحتها ثم نغمرها في المحلول الحمضي (30ml) وبعد مدة زمنية يتم إخراجها وغسلها بالماء

المقطر ونجففها بمنديل ورقي ثم نزنها مرة ثانية بعد الغمر لنتمكن من تحديد مقدار الكتلة المفقودة. ونعيد

نفس العملية لكن بتراكيز مختلفة من المثبط في الوسط الحمضي كما هو موضح في الشكل (4.11).



الشكل (4.11): التركيب التجريبي لتجربة الكتلة الضائعة في وجود المثبط.

#### 1.6.ii. المسح المجهر الإلكتروني (Microscopie Electronique à Balayage)

يسمح المسح المجهر الإلكتروني بالتصوير المورفولوجي للأسطح، ومراقبة النقوش (الطبوغرافية) للعينات الضخمة، وربما تحليلها الكيميائي عندما يقترن المجهر بمطياف الأشعة السينية المشتت للطاقة. [55]

يتألف مبدأ الفحص المجهر الإلكتروني من مسح سطح العينة باستخدام شعاع إلكتروني دقيق لجمع الإشارات الإلكترونية المنبعثة وإرسالها إلى شاشة العرض. يجب أن تكون المواد المحللة موصلة لتجنب تأثير الشحن الناتج عن الإلكترونات. يتم تشتيت الإلكترونات في المعادن مثل الكريون أو الذهب تحت تأثير الشعاع الإلكتروني المتسارع، ويتم جمع الإلكترونات الثانوية بشكل انتقائي لتشكيل الصورة على الشاشة. [56]



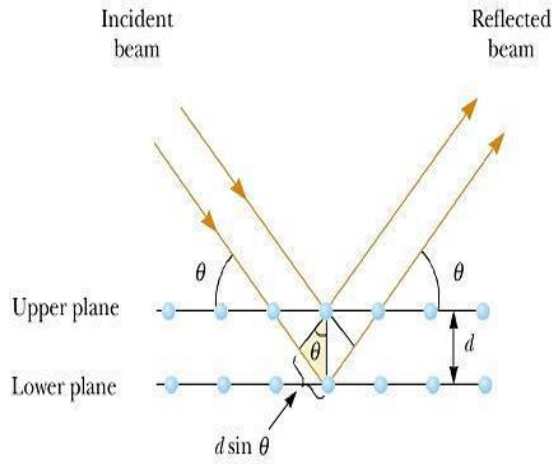
الشكل (5.ii): جهاز المسح المجهر الإلكتروني (MEB).

## الفصل الثاني: المواد و الإجراءات التجريبية

### 2.6.ii. حيود الاشعة السينية (X-Ray Diffraction)

حيود الاشعة السينية (XRD) هي تقنية أساسية مستخدمة في دراسة بلورية للمواد الصلبة في الهياكل المنتظمة (البلورية) التي تؤدي الي ظاهرة انقطاع (على الغازات والسوائل والمواد الصلبة غير المتبلورة التي يؤدي سلوكها تجاه الاشعة السينية الى ظاهرة التشتت المستمر) عن طريق اعادة شعاع الاشعة السينية الساقطة فقط في اتجاهات مميزة معينة [40].

تتفاعل الاشعة السينية المولدة مع الالكترونات الموجودة في الذرة عند زاوية معينة إذا كان تداخل الحزم المنعكسة من مستويات مختلفة بناء، تتم ملاحظة الحزمة المنحرفة كما هو موضح في الشكل (5.ii).



الشكل (6.ii): انعكاس الاشعة السينية .

تحدد شدة الذروة لمسح (XRD) الشعاع المنحرف بسبب التداخل البناء. يتم تحديد التباعد بين المستويات البلورية بموجب قانون براغ على النحو التالي:

$$(3.ii) \quad n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta_{(hkl)}$$

## الفصل الثاني: المواد و الإجراءات التجريبية

حيث

n: عدد صحيح.

$\lambda$ : الطول الموجي لمصدر الاشعة السينية احادية اللون.

d: التباعد بين المستويات وزاوية الحادث.

(hkl): مؤشرات ميلر التي تحدد مستويات الشبكة.

ولدراسة هذه الخاصية تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (6.11)



الشكل (7.11): جهاز قياس حيود الاشعة السينية.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشات

### 1.1.111. مقدمة

في هذا الفصل سيتم عرض وشرح النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الدراسة التجريبية التي قمنا بها لعملية تثبيط التآكل في معدن الفولاذ C45 باستخدام مستخلص مائي لأوراق الزيتون تحت تأثير العوامل المختلفة على منع التآكل بوجود المثبط مثل التركيز ودرجة الحرارة وزمن الغمر على معدل تآكل الفولاذ المتوسط 45 C باستخدام تقنية الكتلة الضائعة. كما سيتم تحليل نتائج الفحص المجهرى باستخدام الماسح الإلكتروني (MBE) وجهاز انعراج الاشعة السينية (XRD).

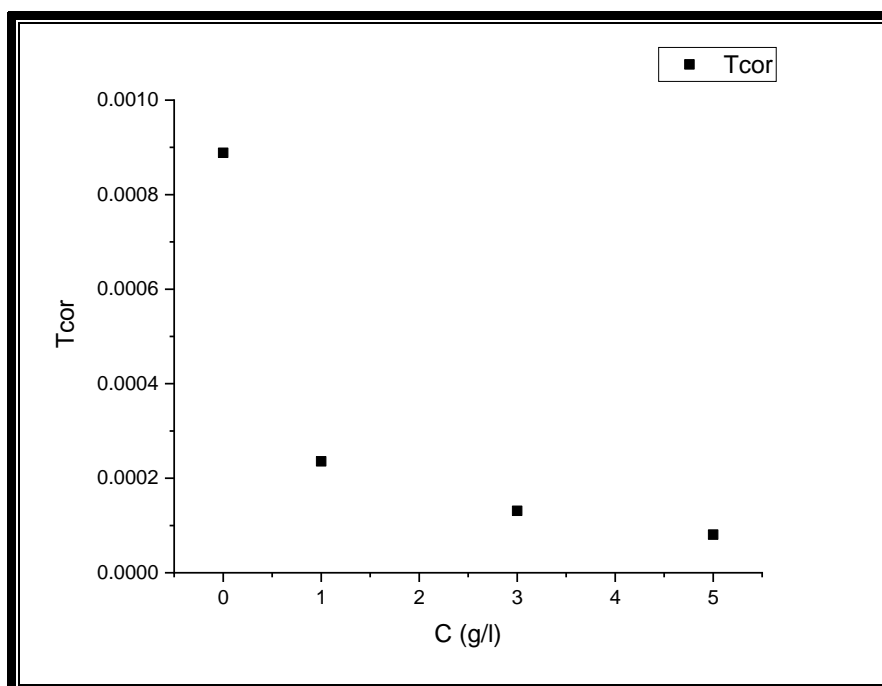
### 1.1.2.111. دراسة قياسات الكتلة الضائعة

#### 1.1.2.111. تأثير التركيز

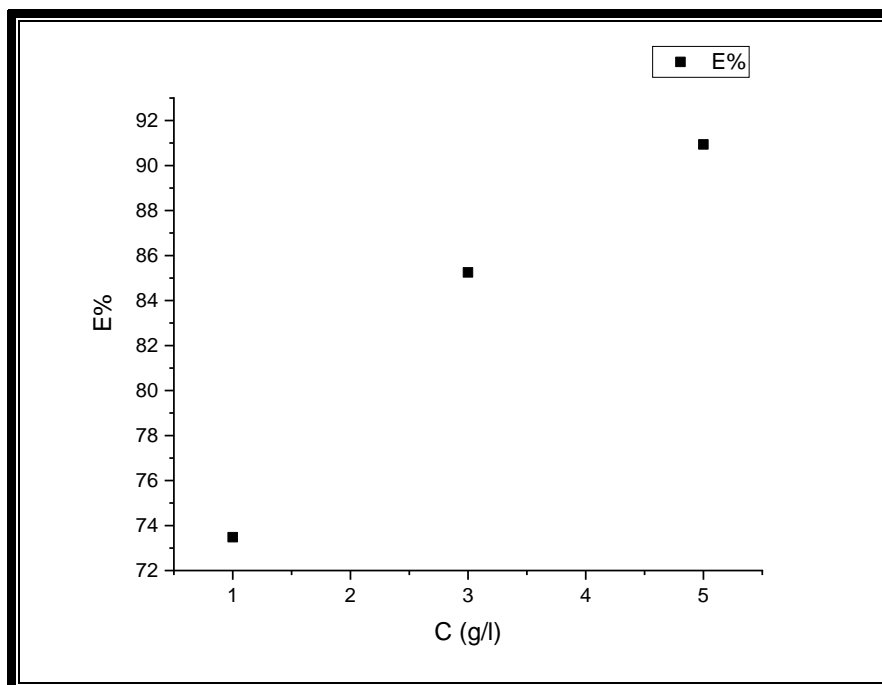
لتحديد تأثير تركيز المثبط على تآكل الفولاذ تم قياس معدل التآكل وكفاءة التثبيط باستخدام طريقة الكتلة الضائعة عن طريق غمر عينات الفولاذ C45 لمدة 168 ساعة عند درجة حرارة  $23^{\circ}\text{C}$  في محلول حمض الهيدروكلوريك في غياب ووجود تراكيز مختلفة من المثبط والنتائج مدونة في الجدول (1.111) اسفله:

الجدول (1.111): تغيرات معدل التآكل وكفاءة التثبيط للفولاذ C45 في 1M من HCl بدلالة تركيز المثبط.

C(g/l)	S(cm <sup>2</sup> )	Δm (g)	T <sub>cor</sub> (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	t(h)	E%
0	13.231612	1.975	0.000888475	168	-
1	13.83173	0.5475	0.000235613	168	<b>73.48123602</b>
3	14.568616	0.3208	0.000131071	168	<b>85.24753257</b>
5	13.329116	0.1803	0.0000805165	168	<b>90.93766658</b>



الشكل (1.iii): منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط.



الشكل (2.iii): منحنى تغير الكفاءة التثبيطية بدلالة تركيز المثبط.



من خلال النتائج المتحصل عليها من الجدول (1.iii) والتي من خلالها تم رسم الشكلين (1.iii) و (2.iii) باستخدام طريقة الكتلة الضائعة للمستخلص المائي لأوراق الزيتون التي تمت دراستها خلال 168 ساعة تحت تراكيز مختلفة، نلاحظ انه كلما زاد تركيز المثبط تناقص معدل التآكل وبالعكس مع زيادة التركيز تزداد الكفاءة التثبيطية للتآكل.

حيث نلاحظ عند غياب المثبط تصاحبه زيادة معدل التآكل بمقدار  $0.000888475 (g.cm^{-2}.h^{-1})$  وذلك بسبب الهجوم العدوانى الذي حدث بين حمض الهيدروكلوريك وسطح المعدن.

وعند زيادة تركيز المستخلص المائي لأوراق الزيتون بتركيز  $1 (g/l)$  نلاحظ نقصان ملحوظ الذي بلغ قيمته الي  $0.000235613 (g.cm^{-2}.h^{-1})$  وبالمقابل توافقه زيادة في الكفاءة التثبيطية التي بلغت  $73.48123602\%$  وعند الزيادة في قيمة تركيز المائي لأوراق الزيتون التي قدرت ب  $5 (g/l)$  سجلنا انخفاض شديد في معدل التآكل الذي سجل ب  $0.0000805165 (g.cm^{-2}.h^{-1})$  والتي توافقه زيادة في الكفاءة التثبيطية والتي قدرت ب  $90.93766658\%$  مما يبين بان المثبط يلعب دور مقاوم للتآكل.

هذا السلوك المرتبط بامتزاز جزيئات المثبطات على سطح المعدن، لذلك توصف ظاهرة التثبيط الملحوظة عموماً بأنها ناتجة عن تكوين طبقة ثنائية الأبعاد من مثبط الامتزاز على السطح الفولاذي، ولذلك فإن التلامس المباشر للسطح المعدني مع البيئة العدوانية يعوق والذي يأتي في شكل كفاءة حماية عالية للمستخلص [56،58].

ينخفض معدل التآكل بينما تزداد الكفاءة المثبطة مع تركيز المثبط. يمكن أن يُعزى هذا السلوك إلى تفاعل المثبط القوي مع سطح المعدن، وينتج عن امتزاز الجزيئات على سطح المعدن [59].

هذا يشير إلى أن المواد الكيميائية النباتية في هذا المستخلص يتم امتزازها على سطح الفولاذ وتمنع المواقع النشطة من التآكل [60].

2.2.III. تأثير درجة الحرارة

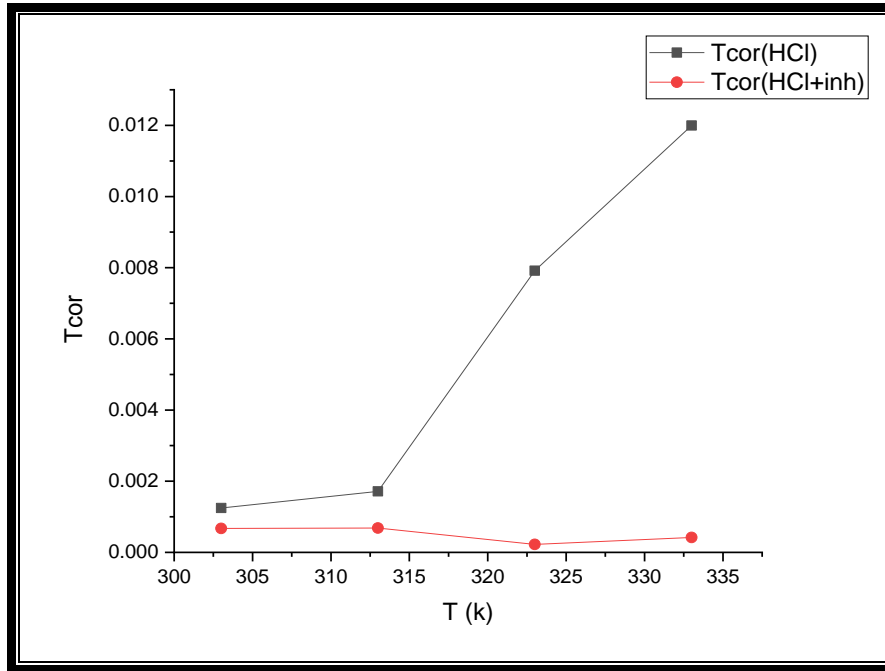
لفهم سلوك المادة بشكل أفضل في الوسط العدوانى وطبيعة تفاعل المعدن/المثبط في ذلك الوسط، من الضروري دراسة تأثير درجة الحرارة. للقيام بذلك، أجرينا دراسات في درجات حرارة مختلفة، تتراوح من 303 (k) الى 333 لمدة ساعتين من الغمر في حمض الهيدروكلوريك في غياب ووجود المثبط بتركيز 5(g/l)، من أجل تحديد معدل هجوم العينة كدالة لدرجة الحرارة. و النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (2.III) و الجدول (3.III):

الجدول (2.III): تغيرات سرعة التآكل وكفاءة التثبيط بدلالة درجة الحرارة في غياب المثبط.

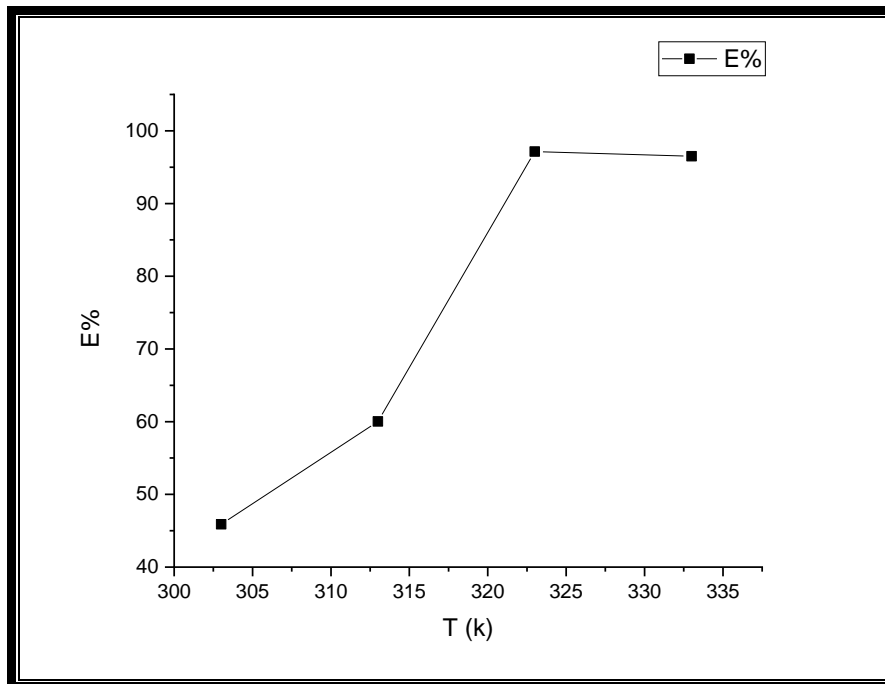
T (K)	S (cm <sup>2</sup> )	Δm (g)	t (h)	T <sub>cor</sub> (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )
303	3.01	0.0084	2	<b>0.001245847</b>
313	3.02	0.0114	2	<b>0.001715834</b>
323	3.02	0.0526	2	<b>0.007916918</b>
333	3	0.0799	2	<b>0.011996997</b>

الجدول (3.III): تغيرات سرعة التآكل وكفاءة التثبيط بدلالة درجة الحرارة في وجود المثبط.

T (k)	S (cm <sup>2</sup> )	Δm (g)	T <sub>cor</sub> (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E %
303	2.966857	0.004	0.000674114	<b>45.89111193</b>
313	2.988972	0.0041	0.000685855	<b>60.02791642</b>
323	3.3201	0.0015	0.000225897	<b>97.14665702</b>
333	2.97154	0.0025	0.000420657	<b>96.49364501</b>



الشكل (3.111):تغيرات معدل التآكل بدلالة درجة الحرارة في وجود وغياب المثبط.



الشكل (4.111):تغير كفاءة المثبط بدلالة درجة الحرارة.

يمثل منحى الشكل (3.iii) معدل التآكل بدلالة درجة الحرارة في وجود وغياب المثبط بتركيز 5(g/l) حيث نلاحظ في غياب المثبط يزداد معدل التآكل من  $0.001245847(g.cm^{-2}.h^{-1})$  الى  $0.011996997(g.cm^{-2}.h^{-1})$  مع زيادة درجة الحرارة وقد أدى تأثير ارتفاع درجة الحرارة الى تسريع التفاعلات الكيميائية وتقليل ذوبان الاكسجين مما يسمح بالتفاعلات الكاثودية علاوة على ذلك فإن حجم المحلول يتناقص مع درجة الحرارة مما يزيد من انتشار ايونات الحديد فيتحسن محرك السطح المعدني للمواد المتفاعلة. وعند اضافة المثبط نلاحظ انخفاض في معدل التآكل نوع ما وذلك راجع الى ان جزيئات المثبط تشكل طبقة رقيقة تغطي سطح الفولاذ من مادة حمض الهيدروكلوريك [61].

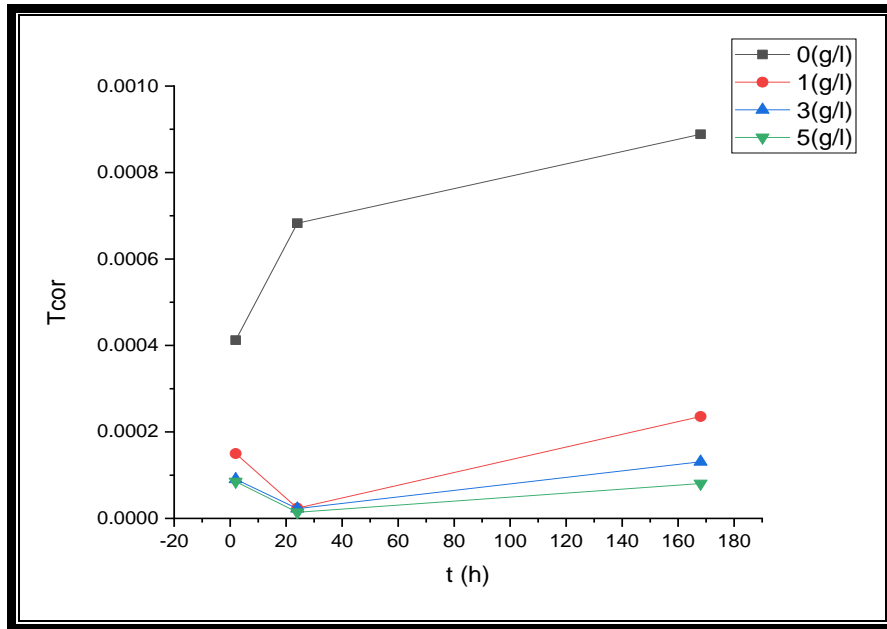
وفيما يتعلق بالكفاءة التثبيطية يمكن القول من الشكل (4.iii) ان اعلى قيمة لكفاءة المثبط في درجة حرارة 323(K) وقدرت ب 97.14665702% ثم تتخفف ببطء مع ارتفاع درجة الحرارة. كان الانخفاض في الكفاءة المثبطة لمستخلص اوراق الزيتون بسبب عدم استقرار جزيئات المثبط عند تعرضها لدرجة حرارة اعلى [62]. وبالتالي فإن درجة الحرارة لها نتيجة ضارة على الفعالية المثبطة.

### 3.2.iii. تأثير زمن الغمر على الكفاءة التثبيطية

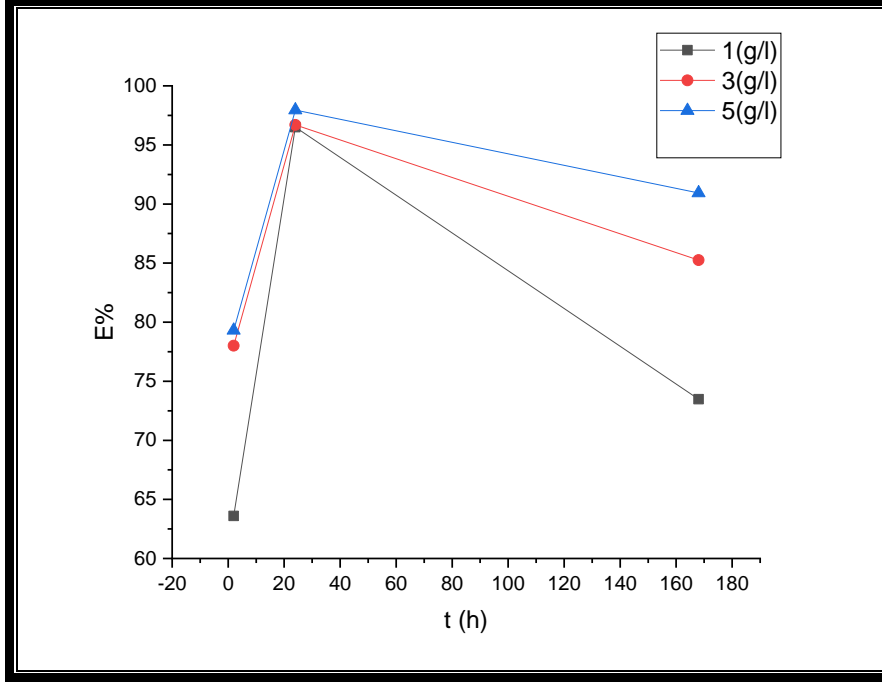
زمن الغمر له تأثير كبير على عمل المثبط وعلى التآكل، حيث تم غمر عينات الفولاذ لفترات زمنية مختلفة (168،24،2) ساعة بوجود وغياب المثبط بتركيز مختلفة عند درجة حرارة  $23C^{\circ}$ ، وقمنا بتوضيح النتائج في الجدول (4.iii):

الجدول (4.III): تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية للفولاذ C45 فيمن IMHCl بدلالة زمن الغمر في وجود وغياب المثبط.

C (g/l)	t (h)	$\Delta m$ (g)	S (cm <sup>2</sup> )	$T_{cor}$ (g.cm <sup>-2</sup> . h <sup>-1</sup> )	E (%)
0	2	0.0113	13.704248	0.000412281	-
	24	0.2193	13.3829572	0.000682692	-
	168	1.975	13.231612	0.000888475	-
1	2	0.0044	14.65763	0.000150092	<b>63.59461002</b>
	24	0.0078	13.617674	0.000023866	<b>96.50412755</b>
	168	0.5475	13.83173	0.000235613	<b>73.48123602</b>
3	2	0.0025	13.784152	0.0000906839	<b>78.00435403</b>
	24	0.0075	13.873232	0.0000225254	<b>96.70050462</b>
	168	0.3208	14.568616	0.000131071	<b>85.24763257</b>
5	2	0.0024	14.068456	0.0000852972	<b>79.31090133</b>
	24	0.0049	14.560264	0.0000140222	<b>97.94604587</b>
	168	0.1803	13.329116	0.0000805165	<b>90.93766658</b>



الشكل (5.III): تغيرات معدل التآكل بدلالة زمن الغمر.



الشكل (6.iii): تغيرات كفاءة التثبيط بدلالة زمن الغمر.

من خلال منحنى الشكل (5.iii) نلاحظ تغير معدل التآكل بدلالة زمن الغمر في غياب وجود المثبط، حيث في غياب المثبط يزداد معدل التآكل بشكل واضح، وهذا راجع على ان سطح المعدن يكون نشطا في الوسط العدواني مما يسبب تلف سطحي للمعدن وأظهرت اضافة مستخلص اوراق الزيتون انخفاض في معدل التآكل بعد مرور 24 ساعة من زمن الغمر وذلك راجع الى زيادة تراكم جزيئات المثبط الممتصة على سطح المعدن وتشكيل فيلم واقى ضد هجوم التآكل الحمضي [21].

من الشكل (6.iii) ، تم تسجيل اتجاه متزايد لكفاءة المثبط (التثبيط) من 2 ساعة الى 24 ساعة، ويرجع ذلك الى زيادة تراكم جزيئات المثبط الممتزة على سطح المعدن وتكوين طبقة واقية ضد هجوم التآكل الحمضي. ثم اتجاه تنازلي من 24 الى 168 ساعة من التجربة وهذا ما يفسره تفاعل الجزيئات المثبطة مع الايونات مما يؤدي الى فقدان الجزيئات المثبطة مع مرور الوقت بسبب حدوث التفاعل وانخفاض الكفاءة. قد يكون ذلك بسبب استنفاد جزيئات المثبط في النظام وتكوين روابط التنسيق بين ذرات المعدن والمثبط. حيث تم الحصول

على اعلى كفاءة للتثبيط لمستخلص اوراق الزيتون عند 24 ساعة بتركيز 5(g/l) وقدرت ب 97.94604587% [40].

### 3.III. تحديد طاقات التنشيط

من اجل الحصول على عدة تفاصيل عن عملية التآكل المتغيرات البارامترات الحركية مثل طاقة التنشيط ويتم الحصول على الانتالبيبات التنشيط ( $\Delta H_{ads}$ ) والانتروبي التنشيط ( $\Delta S_{ads}$ ) من تأثير درجة الحرارة. و باستخدام معادلة ارينيوس (Arrhenius) المعادلة (1.III) (التي تربط بين سرعة التآكل و درجة الحرارة)، نتحصل على النتائج المدونة في الجدول (5.III)، وعن طريق رسم العلاقة بين  $\log(T_{cor})$  و  $\left(\frac{1}{T}\right)$  عند درجات حرارة مختلفة سواء بوجود او عدم وجود المثبط (انظر الشكل (7. III)) لتنتحصل على منحنيين بيانيين كل منهما عبارة عن خط مستقيم معادلته من الشكل  $y = ax + b$  ومن الميل نستطيع استخراج طاقة التنشيط  $E_a$  حيث

$$a = \frac{-E_a}{2.303R} \text{ وان التقاطع مع محور الترتيب يمثل النقطة } b = \log(A).$$

$$(1.III) \quad \log(T_{cor}) = \frac{-E_a}{2.303.R.T} + \log(A)$$

حيث:

$T_{cor}$ : معدل التآكل.

$R$ : الثابت العام للغازات (8.31j/mol.k).

$T$ : درجة الحرارة المطلقة (K).

$A$ : معامل ما قبل الاسي.

$E_a$ : طاقة التنشيط.

2.303: تمثل قيمة التحويل من اللوغاريتم الطبيعي (Ln) الى اللوغاريتم العشري (log).

الجدول (5.III): تغيرات  $\log (T_{cor})$  للمعدن بدلالة  $(1/T)$  في وجود وغياب المثبط.

$1/ T (k^{-1})$	$\log (T_{cor} \text{ HCl})$	$\log (T_{cor} \text{HCl +inh})$
0.00330033	-2.90453529	-3.17126665
0.00319489	-2.76552488	-3.16376769
0.00309598	-2.10144045	-3.64608954
0.003003	-1.92092745	-3.37607188

من خلال الجدول (6.III) تمكنا من رسم الدالة  $\log (T_{cor}/ T)$  بدلالة  $(1/T)$  في وجود وغياب المثبط ( مستخلص اوراق الزيتون) كما هو موضح في الشكل (8.III). حيث تحصلنا على منحنين بيانيين كل منهما عبارة عن خط مستقيم معادلته من الشكل  $y = ax + b$  وبالمطابقة مع المعادلة (2.III) ومن الميل

نستطيع استخراج انتالبي التنشيط  $\Delta H_a$  و انتروبي التنشيط  $\Delta S_a$

حيث

$$a = \frac{-\Delta H_a}{2.303R} \quad \text{و} \quad b = \log \frac{R}{N_A h} + \left( \frac{\Delta S_a}{2.303R} \right)$$

$$(2.III) \quad \log \frac{T_{cor}}{T} = \frac{-\Delta H_a}{2.303R} \left( \frac{1}{T} \right) + \left( \log \frac{R}{N_A h} + \left( \frac{\Delta S_a}{2.303R} \right) \right)$$

R: الثابت العام للغازات (8.31 J/mol.k).

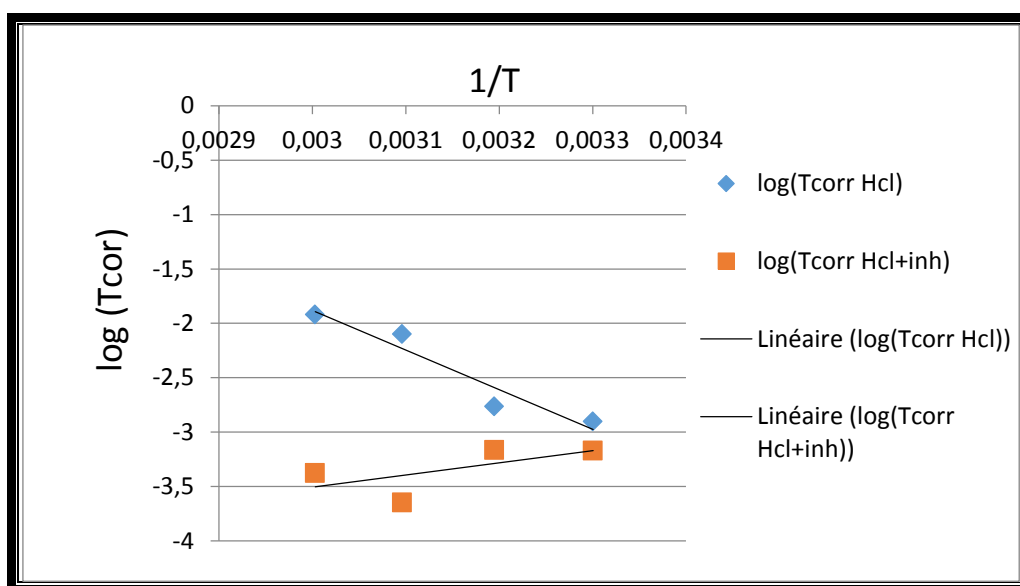
h: ثابت بلانك ( $6.63 \cdot 10^{-34}$  Js).

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

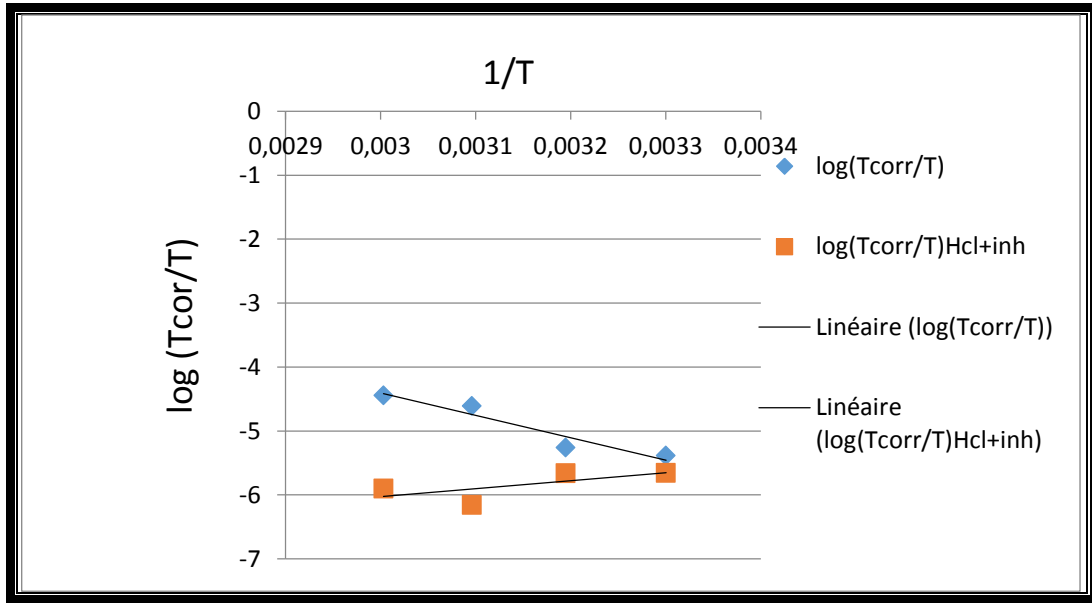


الجدول (6.iii): تغيرات  $\log (T_{cor}/T)$  للمعدن بدلالة  $(1/T)$  في وجود وغياب المثبط.

$1/ T (k^{-1})$	$\log (T_{cor}/T)HCl$	$\log (T_{cor}/T) HCl+inh$
0.00330033	-5.38597792	-5.65270928
0.00319489	-5.26106922	-5.65931203
0.00309598	-4.61064297	-6.15529206
0.003003	-4.44337168	-5.89851611



الشكل (7.iii): تباين مستوى التآكل اللوغارتمي للمعدن بدلالة  $(1/T)$  في وجود وغياب المثبط.



الشكل (8.iii): قيم  $\log(T_{corr}/T)$  للمعدن بدلالة  $(1/T)$  في وجود وغياب المثبط.

والنتائج المتحصل عليها من الشكلين (7.iii) و (8.iii) مدونة في الجدول (7.iii) اسفله:

الجدول (7.iii): قيم كل من  $E_a$  و  $\Delta H_a$  و  $\Delta S_a$  للفولاذ C45 في وجود وغياب المثبط.

C (g/l)	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta H_a$ (KJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/K.mol)
0	54,9832729	52,361	294,032949
5	-21.4536195	-24.0946539	-385.1560971

يتضح من الجدول (7.iii) ان التناقص الموضح في  $\Delta H_a$  و  $\Delta S_a$  في وجود المثبط (المستخلص اوراق الزيتون) ذو التركيز 5(g/l) مقارنة مع غياب المثبط والقيم السالبة دلالة على ان تفاعل التآكل ناشر للحرارة، كما تشير القيم السالبة للانتروبي في وجود المستخلص المائي لأوراق الزيتون بالارتباط بدلا من التفكك مما يعني حدوث زيادة في الفوضى بين مرحلة التفاعلات الأولية الى غاية تشكل المعقد النشط [24].

ومنه فان امتزاز المثبط على الفولاذ الكربوني C45 في الوسط الحمضي HCl امتزاز فيزيائي.

### 4.III. أنواع متساوي الامتزاز

لمزيد من تحليل سلوك المثبط (المستخلص المائي لأوراق الزيتون) على سطح الفولاذ المستخدم C45 اي طبيعة التفاعل الحاصل بين سطح الفولاذ وطبيعة المثبط تم الاعتماد على متساوي الحرارة.

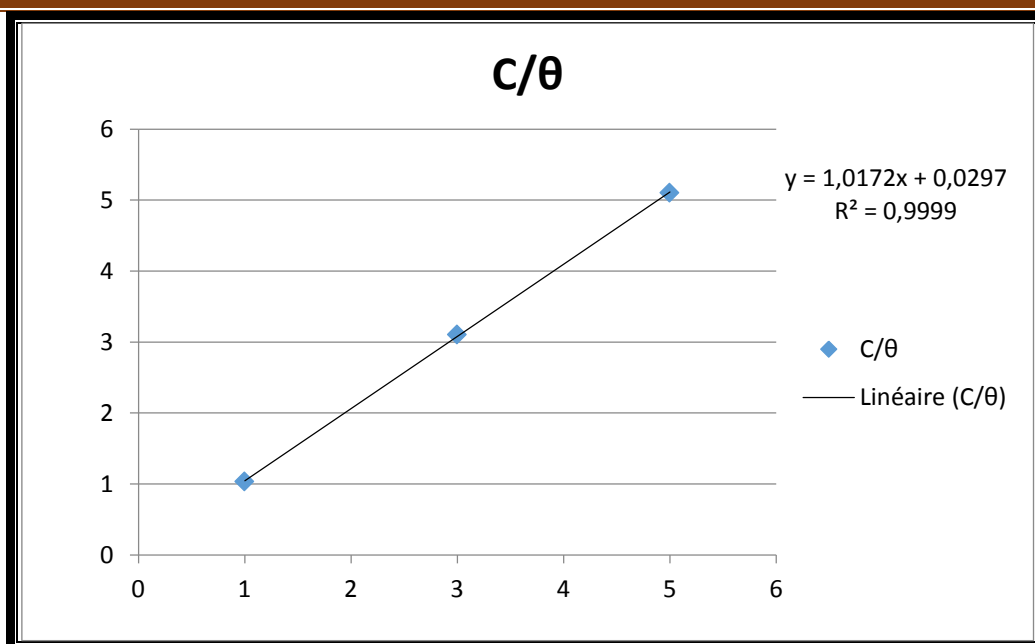
لتحديد هذا السلوك تجريبيا يجب تقييم تغطية السطح المثبط كدالة لتركيز مثبط التآكل عند جميع درجات الحرارة كما هو موضح في الجدول (8.III).

تم حساب التغطية السطحية ( $\theta$ ) باستخدام العلاقة:

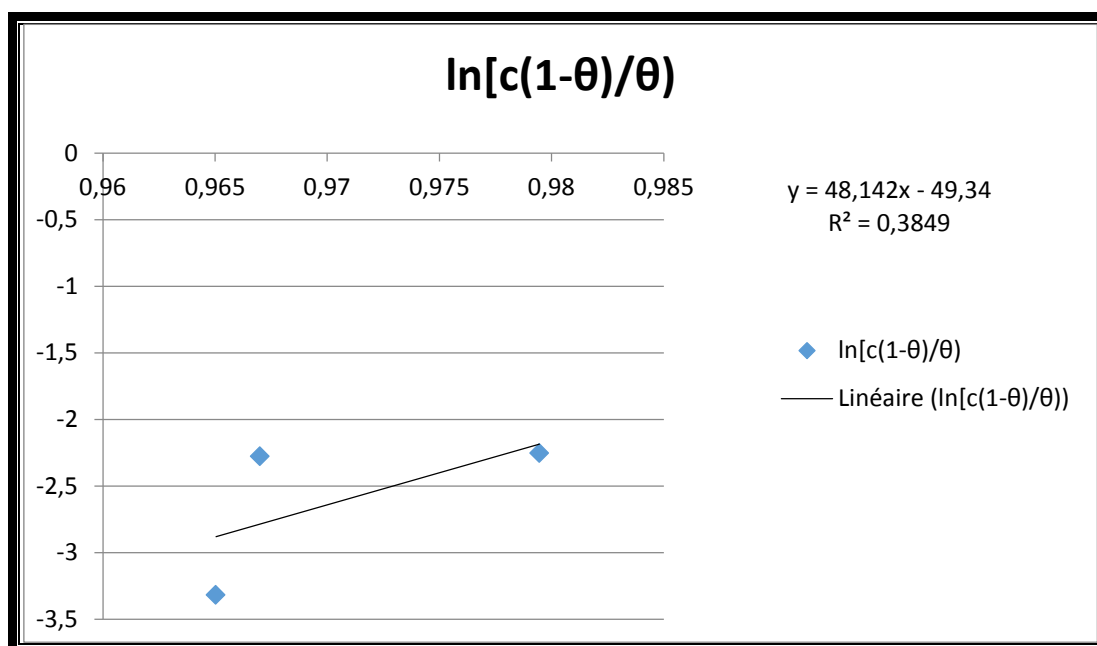
$$(3.III) \quad \theta = \frac{E\%}{100}$$

الجدول (8.III):تغيرات السطح بدلالة تركيز المثبط.

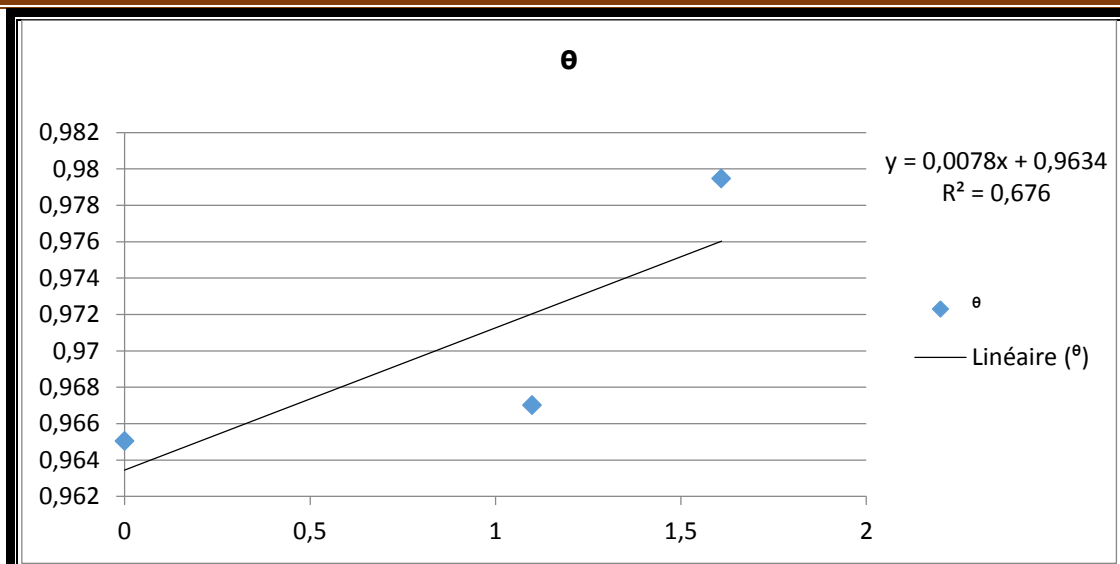
C (g/l)	$\theta$
1	<b>0.96504128</b>
3	<b>0.96700505</b>
5	<b>0.97946046</b>



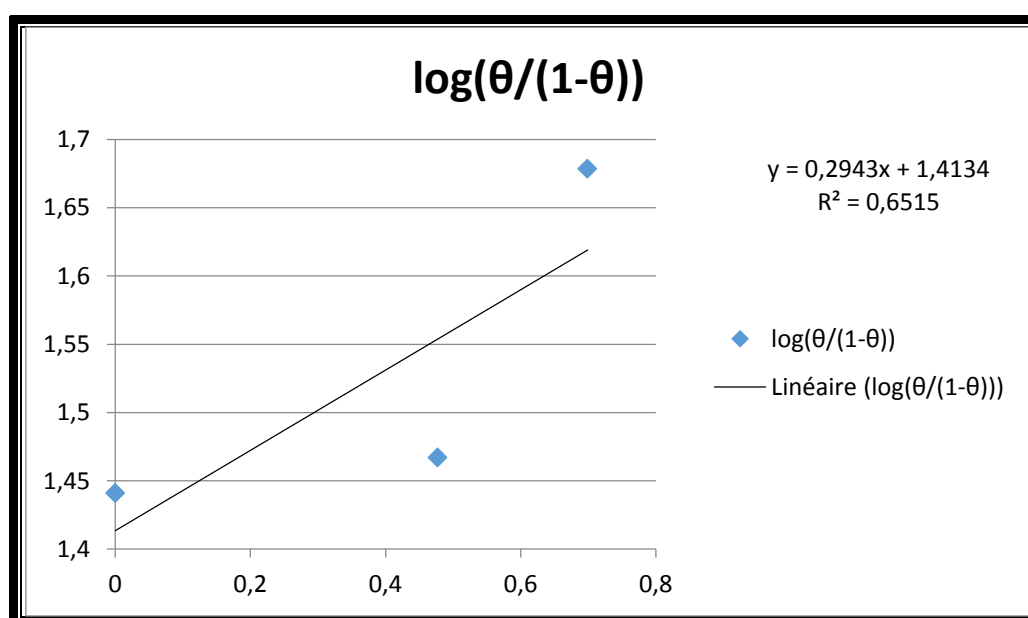
الشكل (9. III): متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج لانجوميير.



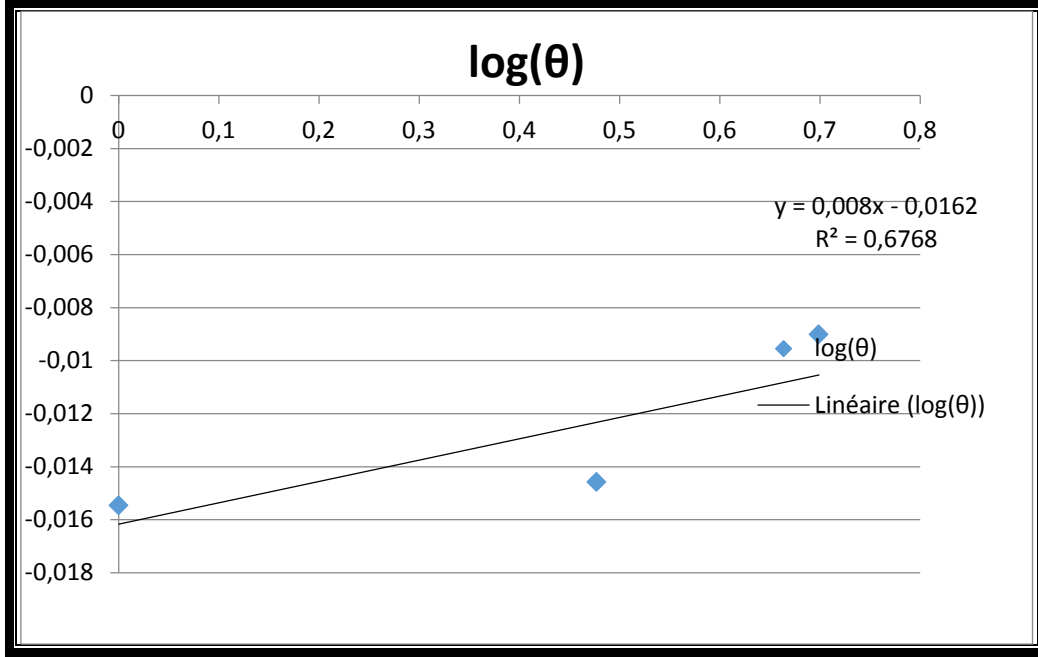
الشكل (10. III): متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج فرومكيين.



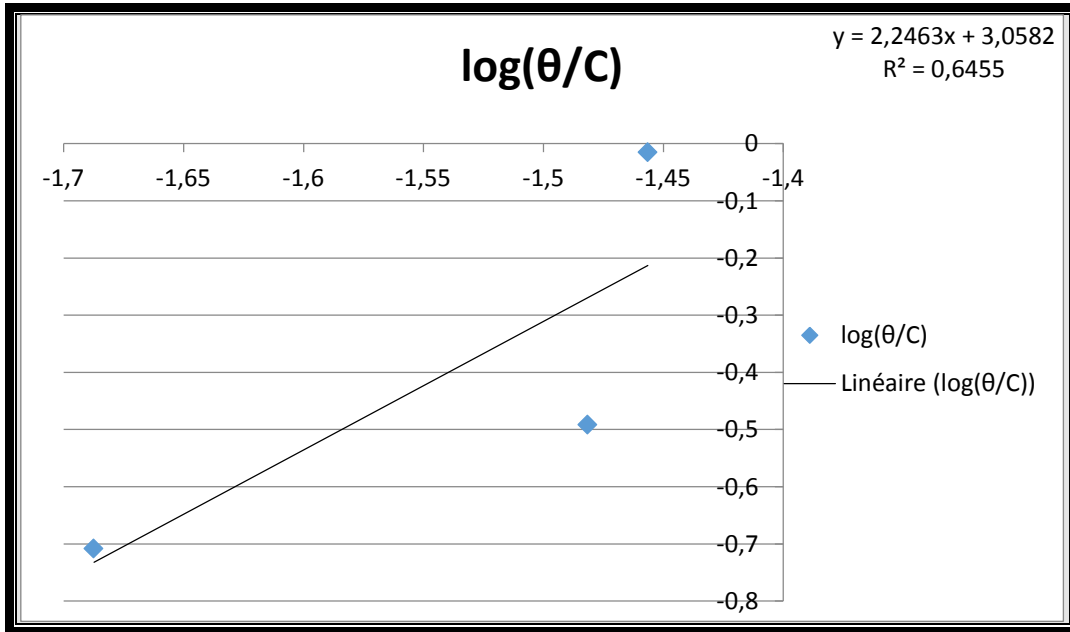
الشكل (11.111): متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج تمكين.



الشكل (12.111): متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج EL-ALWado.



الشكل (13.III):متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج فروندليش.



الشكل (14.III): متساوي امتصاص مستخلص أوراق الزيتون وفقا لنموذج فلوري هوجينز.

بناء على المعلومات المقدمة يمكن استنتاج الميل  $R^2$  لكل معادلة متساوي الحرارة ثم استخراجها من المنحنيات

السابقة، وتم تلخيص النتائج في الجدول (9.III):  $R^2 = 0.999$

الجدول (9.III): يوضح قيم معامل الارتباط (الميل) لجمع معادلات متساوي الحرارة.

R <sup>2</sup>	نموذج متساوي الحرارة
0.999	لانجومير
0.384	فرومكيين
0.676	تمكيين
0.651	EL-ALWado
0.676	فرونديش
0.645	فلوري هوجينز

من النتائج المتحصل عليها نلاحظ افضل معامل ارتباط يساوي 0.999 الجدول (9.III)، مما يدل على ان امتزاز المثبط على سطح الفولاذ في وسط HCl ملائم لامتزاز لانجومير، يفترض هذا الازوتارمان الجزيئات الممتزة تشغل موقعا واحدا فقط ولا توجد تفاعلات بين الانواع الممتزة [40]. وبالتالي من المتوقع ان يتم امتصاص الجزيء المثبط لمستخلص اوراق الزيتون على سطح معدني لتكوين طبقة مثبطة واحدة.

استنادا على معادلة لاجومير نستنتج قيمة ثابت اتزان لمعدل الامتزاز  $K_{ads}$ .

$$(4.III) \quad \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C_{inh}$$

$C_{inh}$ : تركيز المثبط (g/l).

$K_{ads}$ : قيمة التوازن ثابت لعملية الامتزاز (g/l).

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

ثابت الاتزان لمعدل الامتزاز يمكن حساب طاقة جيبس  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  التي تمكننا من معرفة التفاعل الحاصل بين

جزيئات المثبط و سطح المعدن اما عن طريق التفاعلات كهروستاتيكية او التفاعلات الكيميائية او المختلطة. واعتمادا على هذه المعادلة (5.III) يمكننا حساب طاقة جيبس والنتائج موضحة في الجدول (10.III):

$$(5.III) \quad \Delta G_{abs}^{\circ} = -RT \ln K_{abs} C_{soulvent}$$

$K_{abs}$ : قيمة التوازن ثابت لعملية الامتزاز (g/l).

R: الثابت العام للغازات (8.31J/mol.k) .

T: درجة الحرارة المطلقة (K).

C: تركيز المثيب.

الجدول (10.III): قيم طاقة جيبس  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  ومعامل الامتزاز  $K_{ads}$  لجميع التراكيز حسب نموذج لانجومير.

C (g/l)	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ/mol)
1	27.6051663	-25.152911
3	9.76922276	-22.597796
5	9.53731642	-22.538701

القيم السالبة لطاقة جيبس تدل على ان المثبط يتم امتصاصه على سطح المعدن، والقيم القريبة من (-20kJ/mol) او اقل تدل على ان عملية الامتزاز كهروستاتيكية بطبيعتها فيزيائية لان الامتزاز يحدث حيث الجزيئات العضوية المشحونة ويتم جذب سطح المعدن المشحون كهربائيا والقيم القريبة من (-40kJ/mol) او اكثر تشير على ان الامتزاز كيميائي يتضمن تقاسم الشحنة او النقل من جزيئات المثبط الى سطح المعدن من خلال تشكيل رابطة [21].

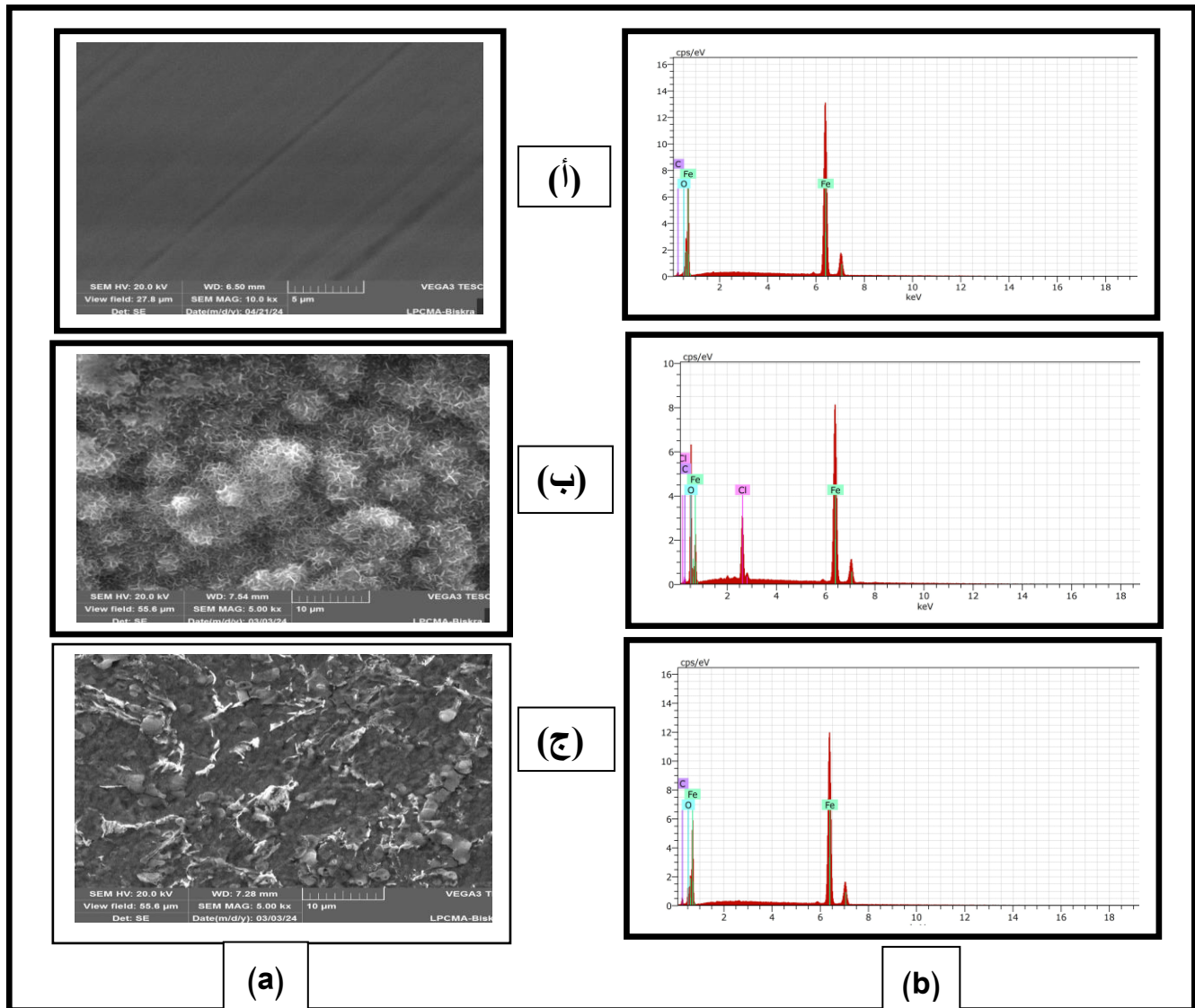
ومن خلال نتائج الجدول (10.III) التي تم الحصول عليها تبين قيم  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  في حدود (-20kJ/mol) مما يدل على ان طبيعة الامتزاز هي طبيعة فيزيائية.



5. III. الدراسة البنيوية

1.5. III. نتائج الماسح المجهرى الالكترونى

يعرض الشكل (15. III) الصورة المجهرية للفولاذ C45 في اختبار التآكل بعد 24 ساعة من الغمر في 1M HCl في غياب ووجود المثبط بتركيز 1(g/l) بواسطة الماسح المجهرى الالكترونى.



الشكل (15. III): يوضح سطح فولاذ C45 تحت الماسح المجهرى الالكترونى (MEB) والاطياف المنتجة (EDX) بعد 24 ساعة من الغمر في 1M HCl .

(أ): عينة مرجع (فارغة).

(ب): عينة في وسط 1M HCl.

(ج): عينة في وسط 1M HCl والمثبط بتركيز 5(g/l).

الجدول (11.iii): النسب الذرية للعناصر المختلفة الناتجة عن تحليل (EDX) لسطح الفولاذ C45 في وسط 1MHCl بوجود وغياب المثبط.

الكتلة الذرية % العناصر	فارغة	غياب المثبط	وجود المثبط
Fe	83.93	35.13	68.14
C	13.58	10.10	20.11
O	2.46	49.01	11.84
Cl	-	5.75	-

من الملاحظات والنتائج التي تم استخراجها من منحنيات الماسح الالكتروني (MEB) (انظر الشكل (15.iii)) التي تم اجرائها بعد 24 ساعة من الغمر دونت في الجدول (11.iii) حيث لوحظ في الشكل (a.15.iii):

الصورة ( أ )

تبين سطح الفولاذ C45 بعد عملية الصقل تحت الماسح المجهري الالكتروني (MEB) في غياب كل من الوسط الآكل و المثبط حيث توضح الصورة خطوط رفيعة بيضاء وذلك نتيجة الصقل للعينة .

الصورة ( ب )

تبيين سطح الفولاذ C45 بعد وضعه في الوسط الآكل 1M HCl بعد مرور 24 ساعة من وقت الغمر تحت المجهر الالكتروني (MEB) حيث توضح الصورة وجود أخاديد وحفر تأكل وتدهور شديد للسطح نتيجة للعمل الكهروكيميائي للمحلول الالكتروليتي الذي يسرع آلية تفاعل الاكسدة والارجاع على سطح الفولاذ . تؤدي هذه الآلية الى اكسدة انتقائية وعامة لسطح الفولاذ مما يؤدي الى تآكل شديد في الفولاذ [63].

الصورة ( ج )

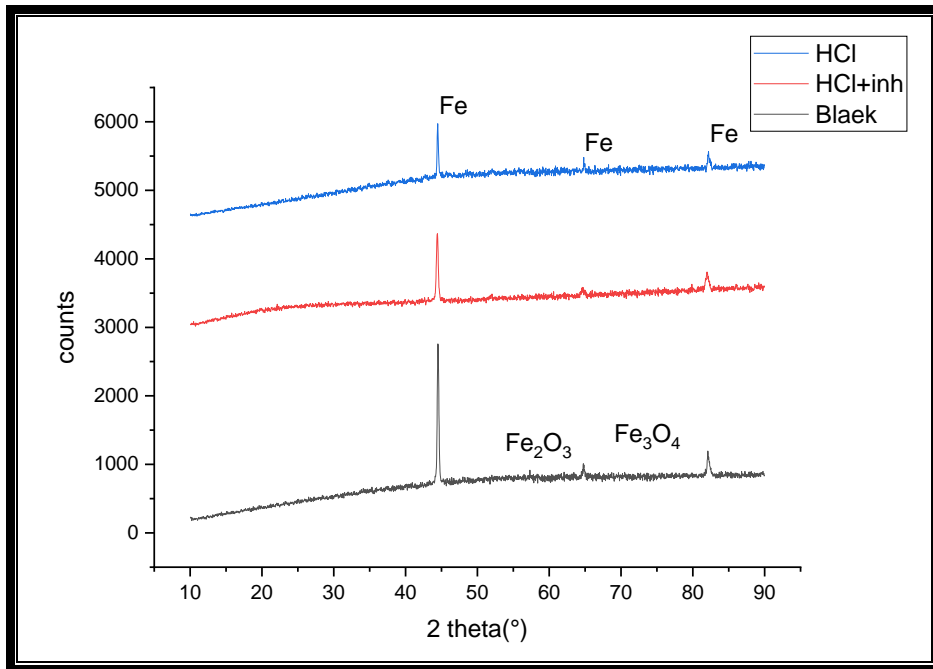
تبيين سطح الفولاذ C45 بعد وضعه في الوسط الآكل 1M HCl مع اضافة المثبط بتركيز 1 (g/l) (لمستخلص أوراق الزيتون) بعد مرور 24 ساعة من وقت الغمر تحت المجهر الالكتروني (MEB) حيث ظهرت طبقة كثيفة تغطي سطح المعدن كما اختفت الندوب التي ظهرت في الصورة ( ب ) وذلك راجع الى تفاعل المثبط على سطح المعدن [61].

ولوحظ ايضا من الشكل (b.15.III) ان الاطياف المنتجة يمكن مقارنتها تماما بوجود قمم الحديد والاكسجين.

بالنسبة الي قمم الحديد وكانت النسبة الذرية %83.93 ، %35.13 ، %68.14 وبالنسبة لقمم الاكسجين كانت النسبة الذرية %2.46، %49.01، %11.84 لعينة في وسط حمضي يحوي 1M من HCl في غياب ووجود المثبط بتركيز 1 (g/l) كما هو موضح في الجدول (11.III) [64].

2.5.111. حيود الاشعة السينية

لتحديد طبيعة نواتج التآكل التي تتشكل على سطح الفولاذ C45 تم غمر العينات في 1 مول من حمض الهيدروكلوريك (HCl) في وجود وغياب المثبط لمدة 24 ساعة. بعد ذلك يتم فحص جميع العينات بالأشعة السينية وتظهر النتائج في الشكل (16.111).



الشكل (16.111): (XRD) في وسط 1M HCl للفولاذ C45 بوجود وغياب المثبط.

من الشكل (16.111) نلاحظ تناقص في قمم الحديد في غياب المثبط، ويرجع الانخفاض الى تكون نواتج على سطح الفولاذ. وتؤدي اضافة المثبط في زيادة قمم الحديد مقارنة بتلك التي تم الحصول عليها في غياب المثبط وهذا يعني ان مقاومة التآكل تزداد من خلال تشكيل طبقة واقية [40].

# قائمة المراجع

المراجع بالعربية

- [5] بوزيدي ح، تآكل النحاس في وسط حمض الهيدروكلريك بواسطة مستخلص مائي لأوراق الكاليتوس، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2023.
- [6] معلول م، تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي *Moltikia Ciliata* تجاه تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط الحمضية، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2017.
- [7] أحلام جلال الجوجة، دراسة تآكل الحديد وكيفية حمايته باستخدام طرائق كيميائية وكهروكيميائية، مذكرة ماجستير، جامعة البعث - سوريا.
- [8] دقموش مسعودة، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، أطروحة دكتوراه، قاصدي مرياح، ورقلة، 2014.
- [10] غالم أميرة، دراسة سبائك Mg.mass %5-AL المعالجة والغير معالجة حراريا في وسط حمضي (HCl) بوجود مثبط طبيعي الثوم، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2023.
- [11] مقدم خضرة، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة ألكيل، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرياح، ورقلة، 2014.
- [12] شوريرفات خالد، دراسة الفعالية التثبيطية لمركب ايميدازول (Imidazole) على تآكل الفولاذ XC70 في الوسط الحمضي  $H_2SO_4 0.5M$  مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرياح، ورقلة، 2014.
- [13] غطاس س، حمقاني ز، بلعشي س، دراسة الفعالية التثبيطية لتآكل الفولاذ XC70 في الوسط الحمضي باستعمال مستخلصات نبات الحميض (*Rumex Vesicarius L*)، جامعة قاصدي مرياح، ورقلة، 2014.

## قائمة المراجع

- [14] غيابة 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 مرباح، ورقلة، 2004.
- [15] بم منين عبد القادر 2018، étude de l'effect inhibitrice des extraits de plantes sur la corrosion de l'acier Cx52، أطروحة دكتوراه جامعة ورقلة.
- [16] بكوشة عز الدين، مذكرة ماجستير (34،35،36،37،.....43)، جامعة ورقلة.
- [17] صالحى نبيل، تثبيط تآكل الفولاذ تآكل الفولاذ C45 الصوديوم 0.6NaCl بواسطة العسل الطبيعي في وسط كلوريد مذكرة ماستر علوم المادة، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2021.
- [20] ملوح سماح، بجرة أم الخير، المساهمة في دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني بواسطة زيت النعناع في وسط حامضي، ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2022.
- [21] مغني نور الهدى، أنيس نور الهدى، تثبيط تآكل الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك 0.5 M HCL بواسطة مستخلص مائي من قشور البرتقال، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2021.
- [22] لقميري سعدية، دراسة فعالية بعض أملاح الفوسفين ضد التآكل في وسطين حامضي وملحي مذكرة تخرج لنيل شهادة أكاديمي كيمياء عضوية -تحليلية جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2015.
- [23] سجي أحمد، دراسة تثبيط التآكل لسبيكة لفولاذ الكاربوني الحامضي باستخدام مستخلص جذور نبات زهرة النيل، مذكرة ماجستير، جامعة كربلاء، العراق، 2012.

## قائمة المراجع

- [24] بالأعوار ابتسام، مساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية وتقييم الفعالية البيولوجية والفعالية المضادة للتآكل لمستخلصات نبات *Trab&Senecio hoggariensis Batt* رسالة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه، ورقة، قاصدي مباح، 2021.
- [26] رباب كريم حمزة حمودي، التآكل في المعادن والسبائك مذكرة ماجستير العراق جامعة بابل، 2005.
- [27] خيرة عامرة، مذكرة ماجستير، كيمياء جزيئية، جامعة الأغواط عمار التلجي، 2004.
- [28] علي فاضل، كيمياء التآكل، جزء من متطلبات شهادة البكالوريوس في دراسات علوم الكيمياء، جامعة القادسية، 2018، (ص 9-6).
- [32] بلفار آسيا، دراسة القدرة المضادة للأكسدة وللبيكتيريا وللتآكل للمستخلصات الفينولية لنبات *Limoniastrum guyonianum* (Dur) أطروحة دكتوراه، قاصدي مباح، ورقة، 2018.
- [34] أنواع تآكل حديد التسليح، [com.e3arabi](http://com.e3arabi.com)، 8 ديسمبر 2020.
- [35] صياد عائشة، تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول الحلقي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مباح، ورقة، 2012.
- [36] علاوي عبد الفتاح، مذكرة ماجستير، 2001 (25.30.31) جامعة ورقلة.
- [37] رهاف قطاش، دراسة تآكل أهم المعادن المستخدمة في الصناعات الكيميائية اللاعضوية، مذكرة ماجستير، جامعة حلب، الجمهورية العربية السورية، 2015.
- [38] رشيد الخولي، حماية معدات التحميص للآبار النفطية من التآكل، 2009.



## قائمة المراجع

- [45] عمران.ف،طيطي دراسة نمذجة تثبيط التآكل لمستخلص نباتي على الفولاذ في محلول حمضي مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرياح ،ورقلة، 2022.
- [46] د. إبراهيم سالم المنصور "هندسة لتآكل والطرق الفنية في التصدي له" دار الراتب الجامعة، بيروت 1991.
- [47] محمد أحمد خليل، " التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز" دار الكتب العملية للنشر والتوزيع، 2006.
- [49] اسراء محمد توفيق، دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على السطح مسحوق الصخور السيليسية العراقية، مذكرة ماجستير، جامعة بغداد، جمهورية العراق، 2019.
- [52] هادية غ، هنية مساهمة في دراسة وضعية زراعة الزيتون في ولاية الوادي ،مذكرة ماستر جامعة حمه لخضر الوادي، 2019.

- [1] Prabakaran, M., 2014. Synergistic and enhanced corrosion inhibition effect of carbon steel in aqueous solution by new inhibitor formulations. pp 46-50.
- [2] Schweitzer, P.A., 2003. Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties. CRC Press. Pp 100-106.
- [3] GONI, K.M.O.L and MAZUMDER, M. A. "Green corrosion inhibitors". Corrosion Inhibitors, 2019, p. 1.
- [4] ĆATIĆ, S.A and al." Rosemary as ecologically acceptable corrosion inhibitor of steel". Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovin, 2016, vol. 46, p. 47.
- [9] W.Chun, Erosion-corrosion mitigation using chemicals, University of Leeds,2007.
- [18] Saviour a.Umoren, MosesM, Solomon, Ime B, Obot, Rami k, Suleiman, a critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals, journal of industrial and engineering chemistry, volume 76, 25, August 2019, pages 91-115.
- [19] A.Rashq Al-sadi, study of polarization curves for the carbon steel (X65-Steel) in Acidic Media, Al-Qadisiya, Iraq, 2016, 3-4.
- [25] Harbchi Abderrahmane, étude de l'effet de la température sur la corrsion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent sans un milieu H2SO4 20%, mémoire de master, université Kasdi Merbah, Ourgla, 2013.
- [29] Olufunmilayo E.Adejumo Et all. Jpurnal of pharmacy and Bioallied Sciences April-june 2012, Vol 4 Issue2.
- [30] Sylvester O. Adejo Et all Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS) 5(8) : 201-205 (Issn : 2121-7016, 2014.
- [31] M.A Quraishi et al, materials chemistry and physics, 2002, 78, p 425-431.
- [33] A.Umoren et al, A critical review on the reecent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals, journal of industrial and Engineering Chemistry, 76, (2019), 31-115.
- [39] M.Bilel, Synthèse des Inhibiteurs conter la corrosion des Aciers mémoire de Magister Université Mentouri, Constantine (2011).

- [40] MESMOUDI.S,MARMI.R,Corrsion inhibition of C45 steel in 0.5 M HCl medium by rosemary extact,Thèse Master, Université Mohamed Khider de Biskra,2022.
- [41] P.B.Raga,M.G.Sethuraman,A review materials letters,2007.
- [42] M.A. Quraishi et al, Development of environmentally benign corrosion inhibitors for organic acid environments for oil-qas industry, Journal of Molecular liquids, 329, (2021) ,115514.
- [43] RANI, B E. and BASU, Bharathi Bai J.'Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview '. International journal of corrosion, 2012, vol. 2012, p.2.
- [44] TAMALMANI, Kausalya and HUSIN, Hazlina. "Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues". Applied sciences, 2020, vol. 10, no 10, p. 5-.6
- [48] Marami Hayat, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, university mohamed khider -biskra , 2017.
- [50] Djamel DAOUD, E'tude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff, Thèse, UNVERSITY ferhat abbas sétif 1, 2016.
- [51] O.O Ogunleye et al Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindrical leaf extract on mild steel in hydrochloric acid anvironment, Heliyon, 6, 2020, e03205.
- [53] Slimani.S,Latreche.I ,Enquêtes sur les huileries d'olive,Extraction et Qualité d'huile d'olive dans la Wilaya de Djelfa,Diplôme de Master Université Ziane Achour,Djelfa,2022.
- [54] BOUSLIBA.A,BOUABID.R,Effet d'extrait des feuilles d'olivier sur les bactéries pathogènes : Synthèse bibliographique ,Diplôme de Master Université 8 MAI 1945 ,GUELMA ,2020.
- [55] M. sail latéfa, etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion a base de phosphate pour les constructions en beton arme, thèse de doctroat, universiter aboubekr belkaid, tlemcen, (2013).
- [56] 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).
- [57]L.Lavigne, Evaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans épurateur humide ,Mémoire présenté comme exigence partielle de la maitrise en ressources et systemes.1991.
- [58] H.B.Ouici, O.Benali, Y.Harek, L.Larabi, C.Selles, "Inhibition de la corrosion d'un acier doux par le 5-(3-methoxyphenyl)-1.2.4-triazole 3-thione mptt dans une solution d'acide

chlorhydrique", 3<sup>ème</sup> conférence international sur le soudage, le CND et l'industrie des matériaux et alliages, oran, 2012, 94.

[59] BEGUM A, Rosmarinus officinalis L. herb as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium, Int. j. Pharm. Sci. Res, 2011, vol. 10, no 1, p. 167-9.

[60] SAOULI. Khaoula « , Etude de l'efficacité de l'inhibiteur organique (extrait d'oignon) sur la corrosion de l'acier C45 en milieu acide , mémoire master, université mohamed khider de Biskra, 2021.

[61] ALAMIERY, Ahmed A, Study of Corrosion Behavior of N'-(2-(2-oxomethylpyrrol-1-yl)Ethyl) piperidine for Mild Steel in the Acid Environmen , Biointerface Research in Applied Chemistry, 2022, vol. 12, no 3, p. 3641.

[62] JAWAD. D. Q. A and al, Synthesis and comparative study novel triazole derived as corrosion inhibitor of mild steel in HCl medium complemented with DFT calculations , International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2020, vol. 9, no 2, p. 694.

[63] LOTO. R. T and A. Busari. Inhibition effect of rosemary oil on mild steel Corrosion In a water based petrochemical drilling fluid , IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, vol. 770, no 1, p. 3.

[64] Reguiat . w, protection de l'acier API 5L x70 contre la corrosion par un inhibiteur naturel , mémoire de master, Université M. khider, Biskra, (2021).

# الخلاصة العامة

## الخلاصة العامة

### خلاصة عامة

التآكل هو ظاهرة طبيعية لا يمكن القضاء عليها بشكل كامل، ولكن يمكن تقليلها أو التحكم بها باستخدام طرق مختلفة. إحدى هذه الطرق هي استخدام المثبطات العضوية والتي تعتبر آمنة بيئياً وتعمل على حماية المعدن من التآكل.

تم تنفيذ هذا العمل لدراسة قوة المستخلص المائي لأوراق الزيتون كمثبط عضوي لتآكل الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك (1M HCl). ولهذا الغرض استخدمنا طريقة الكتلة الضائعة لحساب معدل التآكل ومدى فعالية المثبط في حماية الفولاذ تحت تأثير التركيز ودرجة الحرارة وزمن الغمر، وكذلك معالجة السطح بحدوث الأشعة السينية والماسح المجهر الإلكتروني (MEB).

والنتائج التي تم الحصول عليها تسمح لنا أن نستنتج:

- عند دراسة الاثر التثبيطي للمستخلص المائي لأوراق الزيتون بتركيز مختلفة (1,3,5)(g/l) لاحظنا أن التركيز (g/l) 5 حقق نتائج مثلى بأعلى كفاءة تثبيطية تقدر بـ 90.93766658% وأقل معدل تآكل  $(g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$  0.0000805165.

- توضح نتائج تغير درجة الحرارة أنه في غياب المثبط ومع زيادة درجة الحرارة يزداد معدل التآكل ويتناقص عند إضافة المثبط. حيث تم تسجيل أعلى كفاءة التثبيط عند 323 (k) وقدرت بـ 97.14665702% ثم تتناقص مع زيادة درجة الحرارة وذلك بسبب عدم استقرار جزيئات المثبط عند تعرضها لدرجة حرارة أعلى.

- تبين نتائج زمن الغمر أن أعلى كفاءة تثبيطية تم تسجيلها بعد مرور 24 ساعة بتركيز (g/l) 5 بقيمة 97.94604587% ثم تنخفض عند 168 ساعة وهذا ما يفسره تفاعل الجزيئات المثبطة مع مرور الوقت بسبب حدود تفاعل وانخفاض كفاءة.

## الخلاصة العامة

---

- كما بينت معادلات متساوي الحرارة ان جزيئات المثبط تمتز على سطح المعدن وفق نموذج لانجميور، من خلال قيمة الطاقة الحرة تبين ان آلية الامتزاز هي فيزيائية.
- تؤكد مشاهدات الماسح المجهر الالكتروني ونتائج الحيود السينية وجود طبقة واقية متوطنة على سطح الفولاذ C45 تحد من التآكل.
- وأخيرا، سمح لنا هذا العمل بتسليط الضوء على خصائص مستخلص اوراق الزيتون كمثبط للتآكل

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تثبيط تآكل الفولاذ C45 بواسطة مثبط اخضر مستخلص مائي ألوراق الزيتون في وسط حمضي 1 مول من HCl كوسيط للتآكل. حيث أجريت هذه الدراسة بطريقة الكتلة الضائعة وكذلك تحليل سطح الفولاذ بواسطة المسحالمجهري الإلكتروني (MEB) وحيود الشععة السينية. (XRD)

في طريقة الكتلة الضائعة تم تبيان تأثير التركيز ودرجة الحرارة و زمن الغمر للفولاذ على معدل التآكل وكفاءة التثبيط في غيابوجود المثبط ،حيث النتائج التي حصلنا عليها تعكس كفاءة التثبيط تزداد بزيادة التركيز حتى تصل حتى تصل الى 90.93766658% عند 5 (l/g) ،وتزداد مع زيادة درجة الحرارة عند 323 (k) لتصل الى 97.14665702% ومن جهة اخرى نجد ان الكفاءة التثبيطيةتزداد عند تركيز 5l/g لنسجل 97.94604587% وذلك في 24 ساعة ثم تتناقص عند زمن الغمر 168 ساعة، اثبتت قيم المعاملات الديناميكية الحرارية المتزاز مثبط مستخلص اوراق الزيتون على سطح المعدن ان هذا المتزاز هو امتزاز فيزيائيويتبع نموذج لونجمير .

وتؤكد المراقبة عن طريق الفحص المجهري الإلكتروني (MEB) وحيود الشععة السينية (XRD) وجود طبقة واقية تكونت على سطح الفولاذ C 45 للمثبط في وسط. HCl M1

الكلمات المفتاحية: تآكل، مثبطات، مستخلص مائي ألوراق الزيتون، تقنية الكتلة الضائعة، امتزاز

## Abstract

The aim of this work is to study the inhibition of corrosion of C45 steel by a green water extract inhibitor of olive leaves in the acid medium of 1M HCl as a corrosion medium, where this study was conducted in the way of lost mass as well as analysis of the steel surface by electronic microscopy (MEB) and X-ray diffraction (XRD).

In the lost mass method, the effect of concentration, temperature and immersion time of steel on the corrosion rate and inhibition efficiency in the absence and presence of inhibitor, where our results reflect the inhibition efficiency increases by increasing the concentration up to 90.93766658% at 5 (g/l) And it increases with the temperature increase at 323 (k) to 97.14665702, and on the other hand, the inhibitory efficiency increases at the concentration of 5 (g/l). To register 97.94604587% in 24 hours and then decrease at the time of submersion 168 hours. Thermodynamic transaction values for adsorption of olive leaf extract inhibitor on the surface of the metal proved that this adsorption is a physical adsorption and follows the Longmere model.

Results obtained through electronic microscopy (MEB) and X-ray diffusion (XRD) confirm a protective layer formed on the steel surface of the inhibitor's C45 in the middle of 1M HCl.

Keywords: corrosion, inhibitors, water extract for olive leaves, lost mass technique, adsorption.



