

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة

فرع فيزياء

تخصص فيزياء مواد

إعداد الطالب:

عتروس نور الهدى

يوم: 2025/06/07

تنشيط تآكل الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص مائي لأعواد القرنفل

لجنة المناقشة:

رئيس	جامعة محمد خيضر بسكرة	MAA	سليمان محمد
مؤطر	جامعة محمد خيضر بسكرة	MCA	نواجي مليكة
مناقش	جامعة محمد خيضر بسكرة	MCA	مرمي سعيدة

إهداء

إلى العزيز الذي حملت اسمه فخرا وإلى من كلله الله بالهيبة والوقار إلى من حصد الأشواك

عن درب وزرع لي الراحة بدلا منها إلى أبي

لم يحني ظهر أبي ما كان يحمله لكن من أجلي الحذب وكنت احجب عن نفسي مطالبها

فكان يكشف ما اشتهي الحجبا فشكرا لكونك أبي.

وإلى من علمتني الأخلاق قبل أن أتعلمها إلى الجسر الصاعد بت إلى الجنة إلى اليد الخفية

التي أزلت عن طريقي العقبات ومن ظلت دعواتها تحمل اسمي ليلا ونهارا إلى أمي.

إلى من وهبني الله نعمة وجودهم إلى مصدر قوتي وارضى الصلابة وجدار قلبي المتين

إخوتي وأخواتي زكريا. عيسى. أسماء وسيرين.

إلى من تقاسمت معهم ذكرياتي أفراحي وأحزاني وإلى من قدم لي يد العون إلى أخوالي

وأعمامي وخالاتي وعماتي.

شكر وتقدير

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

ولله الشكر أول وأخيرا والحمد لله الذي وفقنا وأنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا
على إتمام هذا العمل

أتقدم بجزيل الشكر والامتنان للدكتورة الفاضلة" نواجي مليكة" التي أشرفت على
هذا العمل ولم تبخل علينا بنصائحها وإرشاداتها طيلة هذا العمل فجازاها الله كل
خير. كما أتقدم بالشكر الخالص إلى الأساتذة الأفاضل أعضاء اللجنة البروفسور محمد
سليمانى والبروفسورة مرمي سعيدة على قبولهم مناقشة المذكرة بـارك الله فيهم وزادهم الله علما
وحرصا.

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

شكر خاص لمخبر الفيزياء والكيمياء والزملاء الذين قدموا لنا يد العون

والمساعدة في هذا البحث جزاهم الله عنا كل خير

الفهرس

I.....	إهداء
II.....	شكرو وتقدير
III	الفهرس
VIII.....	قائمة الاشكال
X.....	قائمة الجداول
XII.....	جداول الرموز
1.....	المقدمة العامة
4.....	مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول: عموميات حول التآكل

1.I.....	1. مقدمة
6.....	2.I تعريف التآكل
6.....	3.I أنواع التآكل
6.....	1.3.I تآكل كيميائي (جاف)
7.....	2.3.I تآكل الكهروكيميائي (الالكتروكيميائي - الرطب)
7.....	3.3. I تآكل بيولوجي (بكتيري)
8.....	4.I أشكال التآكل
8.....	1.4. I التآكل المنتظم (العام)

2.4.I	التآكل الموضعي (بالنقر)	9
3.4.I	التآكل الغلفاني	9
4.4.I	التآكل بين الحبيبات	10
5.4.I	التآكل بالتعرية	11
6.4.I	التآكل تحت الاجهاد (الاجهادي)	12
5.I	العوامل المؤثرة على التآكل	13
6.I	طرق الحماية من التآكل	13
1.6.I	اختيار المادة المناسبة	13
2.6.I	اختيار الشكل المناسب	14
3.6.I	الحماية بالتغطية	14
1.3.6. I	التغطية بمعدن	14
2.3.6.I	التغطية بمادة غير عضوية	15
3.3.6.I	التغطية بمادة عضوية	15
7.I	الحماية باستخدام المثبطات	15
1.7.I	تعريف المثبطات	15
2.7.I	تصنيف المثبطات	16
1.2.7.I	مثبطات تعمل حسب وسط استعمالها	16
2.2.7.I	تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية	17

18	3.2.7.I مثبطات تعمل حسب الية التفاعل (التثبيط)
21	4.2.7.I مثبطات تعمل حسب طبيعتها
22	3.7.I طريقة تثبيط التآكل
23	8. I المعادلات الأساسية لديناميكية الحرارية
23	1.8.I معادلة فان ليس هوف
23	2.8.I طاقة التنشيط Ea
25	9.I دراسة نظرية حول القرنفل
25	1.9.I تعريف القرنفل
25	2.9.I التصنيف العلمي لنبات القرنفل
26	3.9.I المكونات الفعالة للقرنفل
30	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: الدراسة التجريبية للفاعلية التثبيطية

35	1. II مقدمة
35	2. II الأدوات والمواد
35	1.2.II الأجهزة المستعملة في الدراسة التطبيقية
36	2.2.II الأدوات المستعملة في الدراسة التطبيقية
37	3.2.II المواد المستعملة
37	3.II تحضير العينات

37	1.3.II العينات المدروسة
38	2.3.II قطع العينات
38	3.3.II الصقل الميكانيكي
39	4.II تحضير المحاليل
39	1.4.II تحضير الوسط الاكال (محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl))
40	2.4.II تحضير المحلول الأم (المثبط)
41	5.II دراسة تجريبية للطريقة المستخدمة
41	1.5.II معدل التآكل
42	2.5.II تقنية الكتلة الضائعة (الفقدان في الكتلة)
43	3.5.II مبدأ عمل تقنية الكتلة الضائعة
44	6.II طرق التوصيف
44	1.6.II الماسح المجهر الإلكتروني (Microscopie Electronique à Balayage)
47	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

49	1.III مقدمة
49	2.III دراسة قياسات الكتلة الضائعة
49	1.2.III تأثير التركيز
52	2.2.III تأثير درجة الحرارة

54	 3.2.III تأثير زمن الغمر
58	 3. III تحديد طاقات التنشيط
63	 4.III أنواع متساوي الامتزاز
68	 5.III طاقة جيبس <i>Gibbs</i> للامتزاز
69	 6.III الدراسة البنيوية
69	 1.6.III نتائج الماسح المجهرى الالكتروني

الفصل الأول: عموميات حول التآكل

- الشكل (1.I) : التآكل المنتظم. 8
- الشكل (2.I) : التآكل الموضعي (بالنقر)..... 9
- الشكل (3.I) : التآكل الغلفاني..... 10
- الشكل (4.I) : التآكل بين الحبيبات..... 11
- الشكل (5.I) : التآكل بالتعرية..... 12
- الشكل (6.I) : التآكل تحت الاجهاد. 12
- الشكل (7.I) : خصائص نبات القرنفل. 26

الفصل الثاني: الدراسة التجريبية للفاعلية التثبيطية

- الشكل (1.II) : جهاز الصقل الميكانيكي 38
- الشكل (2.II) : الخطوات المتبعة لعملية صقل العينات 39
- الشكل (3.II) : مخطط يوضح خطوات العمل 41
- الشكل (4.II) : التركيب التجريبي لتجربة الكتلة الضائعة في وجود المثبط..... 44
- الشكل (5.III) :/المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) 45

الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

- الشكل (1.III) منحني تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط 50
- الشكل (2.III) : منحني تغير الكفاءة التثبيطية بدلالة تركيز المثبط 50
- الشكل (3.III) : تغيرات معدل التآكل بدلالة درجة الحرارة في وجود وغياب المثبط. 53
- الشكل (4.III) : تغير كفاءة المثبط بدلالة درجة الحرارة. 53

- الشكل (5.III) : تغيرات معدل التآكل بدلالة زمن الغمر 56
- الشكل (6 . III) : تغيرات كفاءة التنشيط بدلالة زمن الغمر. 56
- الشكل (7.III) : تباين مستوى التآكل اللوغارتمي للمعدن بدلالة $(1/T)$ في وجود وغياب المثبط 60
- الشكل (8.III) : قيم $\log (w_{corr}/T)$ للمعدن بدلالة $(1/T)$ في وجود وغياب المثبط. 61
- الشكل (9.III) : متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج لانجوميير 64
- الشكل (10.III) : متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج فروندليش..... 64
- الشكل (11.III) : متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج تمكين 65
- الشكل (12.III) : متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج *Flory Huggins* ... 65
- الشكل (13.III) : متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج *El - Alwado* ... 66
- الشكل (14.III) : متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج *Fumkin* 66
- الشكل (15.III) : صور (MEB) و (EDS) لعينات الفولاذ (أ: فارغة) و (ب: HCl) (ج: $HCl+inh$) 70

الفصل الأول: عموميات حول التآكل

- الجدول (1.I) : جدول يوضح عوامل التآكل 13
- الجدول (2.I) : يوضح أهمية المعلمات الديناميكية الحرارية 25
- الجدول (3.I) : الصيغة الكيميائية للجزيئات ثنائية الفعالية المعزولة من *Syzyguim aromaticum* 28

الفصل الثاني: الدراسة التجريبية للفاعلية التثبيطية

- الجدول (1.II) : النسب المئوية الكتلية للعناصر المكونة للفولاذ 0.45% المستعمل 37

الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

- الجدول (1.III) : تغيرات معدل التآكل وكفاءة التثبيط للفولاذ C45 في 1M من HCl بدلالة تركيز المثبط 49
- الجدول (2.III) : معدل التآكل وكفاءة التثبيط في غياب وجود المثبط بدلالة درجة الحرارة 52
- الجدول (3.III) : معدل تآكل الفولاذ c45 في 1MHCl بدلالة زمن الغمر في غياب وجود المثبط 55
- الجدول (4.III) : تغيرات $\log(W_{corr})$ للمعدن بدلالة $(1/T)$ في وجود وغياب المثبط 59
- الجدول (5.III) : تغيرات $\log(\frac{W_{corr}}{T})$ للمعدن بدلالة $(\frac{1}{T})$ في وجود وغياب المثبط 60
- الجدول (6.III) : قيم كل من E_a و ΔH_a و ΔS_a للفولاذ C 45 في وجود وغياب المثبط 61
- الجدول (7.III) : تغيرات التغطية بدلالة تركيز المثبط 63
- الجدول (8.III) : يوضح قيم معامل الارتباط (الميل) لجميع معادلات متساوي الحرارة 67
- الجدول (9.III) : يوضح قيم طاقة جيبس ΔG_{ads} ومعامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز وفق نموذج لانجمير 69

جدول الرموز

الاسم	الرمز
معدل (سرعة) التآكل	W_{corr}
معدل التآكل في غياب المثبط	W_0
معدل التآكل في وجود المثبط	W_{inh}
مساحة السطح المغمور	S
زمن الغمر	T
كتلة العينة قبل الغمر	m_i
كتلة العينة بعد الغمر	m_f
التغير في الكتلة	Δm
كفاءة التنشيط	$E (\%)$
درجة الحرارة المطلقة	T
ثابت الغازات المثالية	R
ثابت بلانك	h
معامل الامتزاز عند الاتزان	K_{ads}
تغطية السطح	θ
تركيز المثبط	C_{inh}

تركيز المذيب	C_{souivent}
عدد الأفوكادو	N_a
طاقة التنشيط	E_a
الطاقة الحرة (طاقة جيبس)	ΔG_{ads}
انتالبي التنشيط	ΔH_{ads}
انتروبي التنشيط	ΔS_{ads}

المقدمة العامة

مقدمة عامة

يُعرف التآكل لدى عامة الناس على أنه الصدأ الذي يصيب المنتجات الحديدية، ويُعتقد أن الحديد هو المعدن الوحيد الذي يتعرض لهذه الظاهرة. إلا أن الحقيقة هي أن جميع المعادن عُرضة للتآكل لكن بدرجات مختلفة. التآكل عبارة عن تلف المعدن بسبب تفاعل كيميائي أو كهر وكيميائي مع البيئة، سواء كانت البيئة الجوية مثل الهواء والمحيط أو البيئة الكيميائية [1].

تتأثر معظم المعادن والسبائك المتواجدة في البيئة بأشكال متعددة من التآكل [2]، لا سيما عند تعرضها لبيئية عدوانية. ويُعد الفولاذ من أبرز هذه المعادن وأكثرها استخدامًا في مجالات متعددة، إذ يُوظف بشكل واسع في قطاعات البناء، البنية التحتية، والصناعات المختلفة حول العالم [3].

ترجع شعبية استخدام الفولاذ إلى عدة عوامل، من بينها انخفاض تكلفة تصنيعه وتشكيله ومعالجته، إضافةً إلى خصائصه الميكانيكية الجيدة وتوفر المواد الخام اللازمة لإنتاجه [3].

ويستخدم الفولاذ الكربوني على نطاق واسع في الصناعة وخاصة في صناعة الهيدروكربونات، وهي معرضة في كثير من الأحيان للبيئات الحمضية [4].

وتعتمد خصائص الفولاذ الكربوني بشكل رئيسي على نسبة الكربون الداخلة في تركيبه، حيث تؤثر هذه النسبة بشكل مباشر على خواصه الميكانيكية. وعلى الرغم من مميزات المتعددة، إلا أن الفولاذ الكربوني يظل عرضة لأنواع معينة من التآكل، مما يستدعي استخدام أساليب حماية مختلفة للحد من هذا التدهور وضمان استدامة أدائه في البيئات الصناعية القاسية [5].

تُستخدم المحاليل الحمضية المعتمدة على حمض الهيدروكلوريك على نطاق واسع في العديد من العمليات الصناعية، مثل التخليل، والتنظيف الكيميائي، وإزالة الرواسب. إلا أن هذه المحاليل، نظرًا لطبيعتها العدوانية، غالبًا ما تتسبب في انحلال كبير لأسطح المعادن [6].

ولمواجهة هذه المشكلة، طُبقت عدة أساليب لحماية المعادن من التآكل، من أبرزها: استخدام الحواجز الواقية، الحماية الكاثودية، الطلاءات الواقية، اختيار المواد المعدنية المقاومة للتآكل، بالإضافة إلى استخدام محاليل مقاومة للصدأ. وتُعد مثبطات التآكل من أكثر هذه الوسائل شيوعًا وفعالية في تقليل معدلات التآكل في البيئات العدوانية [7].

مثبطات التآكل تعتبر وسيلة مستقلة للحماية ضد التآكل المعدني. المثبط هو مركب كيميائي يتم إضافته بكميات صغيرة إلى الوسط لتقليل سرعة تآكل المواد. ويمكن أن يكون مخصصًا إما لحماية دائمة للقطعة (حيث يتطلب التركيب عناية دقيقة)، أو لحماية مؤقتة (خصوصًا عندما تكون القطعة حساسة بشكل خاص للتآكل أو عندما تكون معرضة لوسط عدواني للغاية). يمكن للجزيئات المثبطة أن تعمل وفقًا لآليات مختلفة، مما يمنحها أداءً في التنشيط يعتمد على الوسط المدروس [8]. والمثبطات نوعين عضوية وغير عضوية.

تعددت الدراسات التي تناولت فعالية التنشيط للمركبات العضوية والمستخلصات النباتية، حيث تم استخدامها مع معادن متنوعة في بيئات أكالة مختلفة بهدف الحصول على مثبطات تكون اقتصادية وآمنة بيئيًا. تم التركيز في هذه الدراسات على تقييم كفاءة هذه المثبطات في الحد من التآكل. ويهدف البحث الحالي إلى تحضير مركب عضوي يمثل فعالية التنشيط لمستخلص أعواد القرنفل على تآكل معدن الفولاذ

C45 في وسط محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1M سيتم استخدام طريقة الضياع في الكتلة لحساب سرعة التآكل وتحديد كفاءة التثبيط، وفي النهاية سيتم 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.

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

الفصل الثالث: تم في هذا الفصل عرض وتحليل النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام تقنية فقدان الكتلة، مع دراسة تأثير عدد من العوامل مثل تركيز المثبط، ودرجة الحرارة، وزمن الغمر على معدل تآكل عينات الفولاذ C45 كما تم التوصل إلى تحديد نوع المثبط المستخدم وفعاليتها في تقليل التآكل.

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

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

مراجع المقدمة العامة

- [1] مملول ، تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي MoltikiaCiliata تجاه تأكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط الحمضية ، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2017.
- [6] ن. مغني ، أنيس ن ، تثبيط تأكل الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك 0.5 M HCL بواسطة مستخلص مائي من قشور البرتقال، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2021 .
- [2] S. MOHAMED ELHADI, ETUDE DU POUVOIR DES INHIBITEURS AMINES SUR LA CORROSION DES, Dis, Université Des Frères Mentouri Constantine, 2018
- [3] Z.BOUHRIRA, and Ahmed, D. *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par l'extrait d'Artémisa Herba Alba dans le milieu acide sulfurique* 0. 5 M. Diss. Université Kasdi MERBAH Ouargla.
- [4] M.BENARIOUA. *Etude de l'Inhibition de la Corrosion d'un Acier Doux en Milieu Acide par l'Emploi d'Inhibiteurs à Base de Plantes*. Diss. Université de Batna 2, 2019.
- [5] & j. M ،Mahi Elhaida, Study Of Some Organic Dyes Cresol Red, Methyl Violet Luxor Fast Blue as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel in Sulfuric Acid Solution. Collège of Education for pure Science ، University of Karbala، 2020.
- [7] D. Benmessaoud left، M. Zertoubi، A. Irhzo، M. Azzi. Revue : Huiles et extraits de plantes Comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide Chlorhydrique، Review : oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and Alloys in hydrochloric acid medium، J. Mater. Environ. Sci. 4 ،6، 2013، 855-866.

[8] Marmi, H. *Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs*. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.

الفصل الأول

عموميات حول التآكل

1. I مقدمة

يعتبر التآكل علم من العلوم التكنولوجية التي يهتم بدراسة المادة ومحيطها الخارجي، فهو من المشاكل الاقتصادية الكبرى التي تواجه التطور، وهذا ما يؤدي إلى إتلاف كميات كبيرة من المنشآت والمعادن ولذلك تبذل جهود كبيرة بهدف الوقاية من التآكل، من خلال استخدام عدة طرق للحماية منه، مع أن القضاء على هذا المشكل صعب إلا أن بعض العلماء توصلوا إلى إمكانية الحد من مخاطره وأضراره، وهذا باستعمال مثبطات التآكل حيث شهد استخدام المثبطات تجاوزا سريعا في السنوات الأخيرة وفي مختلف المجالات [1].

2. I تعريف التآكل

عبارة عن أكسدة معدن معرض لعوامل طبيعية أو مواد كيميائية، وبشكل أدق التآكل عبارة عن تفاعل كيميائي (تفاعل أكسدة واختزال إرجاع) تحدث على سطح المعدن عندما يكون المعدن متصلا بالوسط المسبب للتآكل مثل الهواء والمحاليل المائية وغيرها. ويمكن تعريفه بأنه تلف أكسيدي لمعدن ما [2].

3. I أنواع التآكل

تتضمن أنواع التآكل ثلاثة أقسام وهي:

1.3. I التآكل الكيميائي (جاف)

هو المهاجمة المباشرة للمعادن من طرف الوسط المحيط به، فهو تفاعل كيميائي مثل أكسدة الفولاذ العادي عند درجات حرارة مرتفعة بواسطة الأكسجين. [3]

2.3.I التآكل الكهروكيميائي (الالكتروديميائي - الرطب)

يحدث في وجود السوائل الاكتروليتية، تفسر ظاهرة هذا النوع من التآكل بسير بطارية ميكروسكوبية تتشكل على سطح المعدن المغموس في سائل إلكتروليتي، وهذا يؤدي إلى فقدان المادة المصحوب بمرور التيار الكهربائي[4]. وهو ظاهرة مألوفة في الطبيعة، يحاد فيها دوران للتيار الكهربائي بين الأنودات والكاثودات في المادة المتفاعلة وتتعرض المناطق التي تشكل الانودات للهجوم، ويصاحب هذا النوع من التآكل الطريقة الإلكتروديميائية[5].

I 3.3. التآكل البيولوجي (البكتيري)

تسببه نوعان من الكائنات الحية المجهرية (بكتيريا) وهما بكتيريا هوائية وبكتيريا اللاهوائية [6]. يُعد التآكل البيولوجي (MIC - Microbiologically Influenced Corrosion) ظاهرة تحدث نتيجة النشاط الحيوي للكائنات الدقيقة، خاصة في البيئات التي تتوافر فيها ظروف ملائمة مثل الرطوبة ودرجات الحرارة المناسبة. وتلعب هذه الكائنات دوراً فعالاً في تسريع عملية التآكل من خلال استخدام المعادن كوسط مغذٍ لإفراز نواتج أيضية تؤدي إلى تدهورها وتلفها. ويُعتبر هذا النوع من التآكل أكثر خطورة مقارنةً بالأنواع الأخرى، لا سيما التآكل الناتج عن البكتيريا المختزلة للكبريتات ومن بين الكائنات الدقيقة الأكثر تأثيراً في هذا السياق بكتيريا *Desulfovibrio*، والتي تنشط بشكل خاص في التربة الهوائية الغنية بالكبريتات والمحتوى العضوي [3].

4.I أشكال التآكل

يظهر تأثير التآكل على سطح المعدن بأشكال متعددة، وذلك تبعاً لنوع التآكل والبيئة المحيطة والظروف التي تساهم في حدوثه. وبناءً على ذلك، يمكن تصنيف التآكل إلى عدة أنواع رئيسية، من أبرزها ما يلي:

I. 1.4 التآكل المنتظم (العام)

عد هذا الشكل من التآكل الأكثر شيوعاً وانتشاراً بين أنواع التآكل الأخرى، وينتج غالباً عن تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي ويحدث على سطح المعدن عند تماسه مع وسط متآكل. يتميز هذا النوع من التآكل بانتظامه وانتشاره على جميع نقاط السطح، حيث يكون معدل التآكل ثابتاً تقريباً على السطوح الداخلية والخارجية للمعدات، مما يؤدي إلى تآكل موحد يشمل كامل سطح المعدن دون التمرکز في منطقة معينة

[7-8].



الشكل (1.I) : التآكل المنتظم [9].

2.4.I التآكل الموضعي (بالنقر)

يُعد التآكل الموضعي من أخطر أنواع التآكل التي تصيب الأسطح الفلزية، إذ يتركز تأثيره على مواضع محددة من السطح بدرجة أشد مقارنةً بالتآكل المتجانس (المنتظم). ومع استمرار هذا النوع من التآكل، تتكوّن نقر وشقوق دقيقة على سطح المعدن، قد تتطور لاحقًا إلى ثقوب تخترق الفلز بالكامل، خاصةً إذا كان سمكه منخفضًا. وتكمن خطورة هذا التآكل في صعوبة اكتشافه في مراحله المبكرة وصعوبة التحكم فيه، لا سيما عند تفاقمه، مما يجعله يشكل تحديًا كبيرًا في مجال الحماية من التآكل والصيانة الهندسية [10-11].



الشكل (2.I): التآكل الموضعي (بالنقر) [9].

3.4.I التآكل الغلفاني

يحدث التآكل الغلفاني عندما يتلامس معدنان مختلفان في وسط رطب ناقل أو محلول مائي، مما يؤدي إلى تفاعل كهربائي بينهما. يتسبب هذا التفاعل في إحداث فرق جهد كهربائي بين المعدنين. يكون المعدن الذي يمتلك جهدًا كهربائيًا أقل سلبية يُعتبر الكاثود. عند تعرض المعدنين لبيئة أكالة، يتسبب فرق الجهد في تدفق التيار الكهربائي بين المعدنين، مما

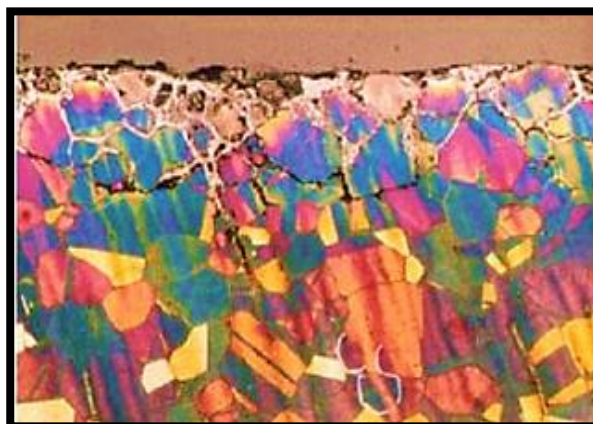
يؤدي إلى تآكل المعدن الذي يمتلك جهداً أقل. يصنف التآكل الغلفاني ضمن أنواع التآكل الموضعي، حيث يكون تأثيره محدوداً في منطقة معينة. يعتبر التآكل الغلفاني أكثر شدة عندما يكون فرق الجهد بين المعدنين كبيراً، مما يؤدي إلى تآكل المعدن الأقل جهداً بشكل أسرع. كلما كان الاختلاف في الجهد بين المعدنين أكبر، زادت شدة التآكل على المعدن الأقل مقاومة. في النهاية، يؤثر هذا التآكل سلباً على استدامة المواد ويؤدي إلى إتلاف المعدن ذو المقاومة الأقل [8-11-12].



الشكل (3.I) : التآكل الغلفاني [13].

4.4.I التآكل بين الحبيبات

يُعرّف التآكل بين الحبيبات بأنه نوع من التآكل الموضعي حيث يحدث عند حدود الحبوب أو بالقرب منها، بينما تبقى الحبيبات نفسها أقل تأثراً. يمكن أن يؤدي هذا النوع من التآكل إلى انخفاض في الليونة والقوة الميكانيكية، وفي الحالات القصوى قد يسبب تلفاً سريعاً وشديداً في المعدن. وغالباً ما يرتبط التآكل الحبيبي بوجود طور معدني يختلف في خصائصه الكهروكيميائية عن المعدن الأساسي، ويتمركز هذا الطور عند حدود الحبوب. يُقيّم مدى التآكل بين الحبيبات من خلال فحص السطح والمقطع العرضي للعيينة المتأكلة، ويُقاس عادة بعمق الاختراق عند الحدود الحبيبية، كما يمكن تقديره أيضاً عبر اختبارات القوة والليونة [14].

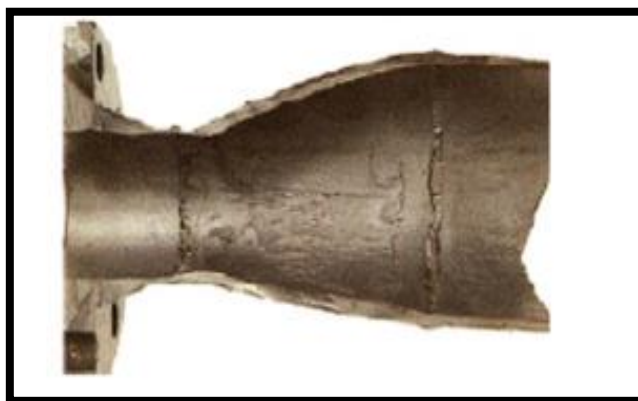


الشكل (4.1) : التآكل بين الحبيبات [9].

5.4.I التآكل بالتعرية

التآكل بالتعرية يؤثر على العديد من المواد مثل الألمنيوم والفولاذ، وينتج عن تفاعل مشترك بين عملية كيميائية كهربائية (تآكل كهروكيميائي) وإزالة ميكانيكية للمادة [9] ويحدث تآكل التعرية نتيجة الحركة النسبية بين وسط التآكل وسطح المعدن، وذلك بسبب سرعة التدفق العالية للوسط على سطح المعدن. تؤدي هذه الحركة إلى إزالة ميكانيكية لذرات المعدن، حيث تتحول الذرات إلى أيونات مذابة، وتتجرف نواتج التآكل ميكانيكياً بعيداً عن السطح. يتميز هذا النوع من التآكل بظهور أخاديد، شقوق، أو ثقوب مستديرة،

ويحدث عادة خلال فترة زمنية قصيرة نسبياً. ومن الأمثلة الشائعة عليه تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ في المبادلات الحرارية [15].



الشكل (5.I) : التآكل بالتعرية [9].

6.4.I التآكل تحت الاجهاد (الاجهادي)

يظهر هذا النوع من التآكل على شكل تشققات داخل الحبيبات البلورية (Intergranular) أو عبر الحبيبات (Transgranular). في النوع الأول، تكون التشققات متركزة قرب حدود الحبيبات، بينما في النوع الثاني تنتشر التشققات خلال الحبيبات نفسها، متجاوزة حدودها. يشبه هذا النمط من التآكل الأضرار التي تحدث في المعادن عالية المقاومة، نتيجة للتفاعل بين الإجهاد الميكانيكي الساكن والبيئة التآكلية المحيطة بالسطح [3].



الشكل (6.I): التآكل تحت الاجهاد. [9]

5.I العوامل المؤثرة على التآكل

يتأثر التآكل بالعديد من العوامل حسب طبيعة المعدن والوسط وظروف الاستعمال وذلك حسب تصنيف الجدول التالي:

الجدول (1. I) : جدول يوضح عوامل التآكل [16].

عوامل التآكل		
طبيعة المعدن	الوسط	ظروف الاستعمال
✓ التركيب الكيميائي	✓ طبيعة الوسط	✓ شكل العينة
✓ طريقة التحضير	✓ تركيبة الوسط الغازي او السائل	✓ طبيعة السطح
✓ المعالجة الحرارية	✓ الشروط الترموديناميكية	✓ درجة الحرارة
✓ المعالجة الميكانيكية	✓ إضافة المثبط	✓ الاجهاد الميكانيكي

6. I طرق الحماية من التآكل

1.6. I اختيار المادة المناسبة

لاختيار المعدن يجب أن يكون نقي لأن المعدن الأكثر نقاوة أكثر مقاومة للتآكل، وبالنسبة للسبائك يجب أن تكون متجانسة ومن طور واحد، مع ذلك توجد بعض المعادن تصبح أكثر مقاومة للتآكل بإضافة نسب من معادن أخرى مثل سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ بنسب 18% كروم و 8% نيكل [17].

2.6.I اختيار الشكل المناسب

للتقليل من نسبة التآكل، يجب مراعاة عدة احتياطات عند تصميم المعدات المعدنية، نذكر منها: [18]

- استخدام طرق تلحيم جيدة بدلاً من الربط بالبراغي، لتقليل الفجوات التي قد تتجمع فيها المواد المسببة للتآكل.
- تصميم الأسطح المعرضة للتآكل بحيث تكون صغيرة قدر الإمكان، للحد من مساحة التفاعل.
- تجنب وجود الشقوق والتجاويف في المعدن، لأنها تُعد نقاط ضعف يسهل فيها بدء التآكل وانتشاره.

3.6. I الحماية بالتغطية

تُعد هذه الطريقة من أكثر الوسائل شيوعاً لمقاومة عمليات تآكل المعادن؛ حيث يتم تجهيز الأسطح أولاً، ثم تغطيتها بطبقة واقية مضادة للتآكل، سواء كانت من معدن مقاوم أو من مادة غير معدنية. ومن أبرز الأساليب المستخدمة في عمليات التغطية ما يلي:

1.3.6. I التغطية بمعدن

• التغطية الأنودية:

كون جهد المعدن المغطى أقل من المعدن الأساسي للحماية، لكن به عيوب عند خدش المعدن المغطى يصبح المعدن الأساسي هو المهبط ويتآكل بسرعة. عموماً يستخدم الزنك في هذا النوع من الحماية [20].

● التغطية الكاثودية:

يكون جهد المعدن المغطى أكبر من جهد المعدن الأساسي. ومن عيوب هذه الطريقة أنه عند خدش المعدن المغطى يصبح المعدن الأساسي هو المصعد ويتآكل بسرعة. والمعدن الأكثر استخدامًا في هذا النوع من التغطية هو القصدير [20].

I 2.3.6. التغطية بمادة غير عضوية

تشمل التغطية بمادة غير عضوية كالتغطية بالزجاج أو الخزف أو الأكاسيد المعدنية، وتتميز بمقاومتها للحرارة العالية والمواد الكيميائية. ومع ذلك، من عيوبها أنها قابلة للكسر [20].

I 3.3.6. التغطية بمادة عضوية

يمكن أن تكون دهانات أو إسفلت أو أكسيد الرصاص الأحمر، بالإضافة إلى بعض المواد البوليميرية التي تمنع المؤثرات البيئية من الوصول إلى المعدن. إلا أن هذه المواد لا تستطيع مقاومة الحرارة العالية، رغم قدرتها على التصدي للتآكل [20].

I 7. الحماية باستخدام المثبطات

I 1.7. تعريف المثبطات

مثبطات التآكل هي مركبات كيميائية تُستخدم بتركيزات ضئيلة ضمن وسط التآكل لتقليل أو منع التفاعل الكهروكيميائي بين المعدن وبيئته، مما يؤدي إلى خفض معدل التآكل دون التأثير على الخصائص الفيزيائية للمعدن. يتم اختيار المثبط المناسب استنادًا إلى خواصه مثل الذوبانية أو التشتت في الوسط

المستخدم. وتُعد هذه الطريقة وسيلة غير مباشرة لمكافحة التآكل، وفقاً لتعريفات معتمدة من منظمات دولية مثل NACE و ISO 8044 [23-22-21].

تعطى علاقة الكفاءة التثبيطية كالتالي:

$$E\% = [(W_0 - W)/W_0] \times 100 \quad (1.I)$$

W_0 : معدل التآكل في غياب المثبط.

W : معدل التآكل في وجود المثبط.

2.7. I تصنيف المثبطات

يتم تصنيف المثبطات حسب:

✓ وسط استعمالها.

✓ تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية.

✓ آلية التفاعل (التثبيط).

✓ طبيعتها.

1.2.7.I مثبطات تعمل حسب وسط استعمالها

✓ **الأوساط المائية:** توجد أنواع مختلفة من مثبطات التآكل تُستخدم وفقاً لطبيعة الوسط؛ حيث

هناك مثبطات تُستعمل في الأوساط المعتدلة، وأخرى تُستخدم في الأوساط الحمضية. وتُعد

المثبطات الحمضية ضرورية لحماية المعدن من الهجوم الكيميائي، حيث تُضاف إلى

الوسط الحمضي بهدف وقايته، كما تُستخدم بشكل شائع في الأنظمة المائية المغلقة

الخاصة بالتبريد للحفاظ على كفاءة المعدات وتقليل معدل (سرعة) التآكل. [3]

✓ **الأوساط العضوية:** يتم استعمال كميات نسبية معتبرة من مثبطات التآكل في الوقود وزيوت

تشحيم المحركات لحمايتها من التآكل والصدأ. [3]

✓ **الأوساط الغازية:** هذه المثبطات تعمل على حماية الأجهزة الحساسة والدقيقة وأيضاً القطع

الالكترونية أثناء نقلها وتخزينها بصدد حمايتها من التآكل. [3]

2.2.7.I تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية

تصنف المثبطات حسب تفاعلاتها إلى ثلاث أنواع:

1.2.2.7.I المثبطات الأنودية

وهي مركبات عضوية تؤدي إلى تغطية المناطق الأنودية في المعادن، وذلك من خلال اتحادها مع شوارد

الحديد الثنائي (Fe^{+2})، مما يُشكّل رواسب تعمل على غلق المناطق المتآكلة. وتساهم هذه المثبطات في

إزاحة توازن التآكل نحو الاتجاه المعاكس، مما يؤدي إلى خفض شدة التيار الجزئي المصعدي (الأنودي)

المسؤول عن ذوبان المعدن. [24]

2.2.2.7.I المثبطات الكاثودية

هي عبارة عن مركبات الكتر وفيلية تميل الى اكتساب الالكترونات تعمل على التقليل من سرعة التفاعل الكاثودي (الإرجاع)، حيث يتم تخفيض كثافة التيار الكاثودي وتزيج كمون التآكل نحو اليسار وذلك بتغطية المساحات المهبطية في المعدن بحيث يحدث لها عملية امتزاز، إما الجزء الهيدروكربوني يشكل الطبقة الواقية المهبطية [25] .

3.2.2.7.I المثبطات المختلطة

هي مثبطات تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين المصعدي والمهبطي معا مع تغير طفيف في كمون التآكل. [25]

3.2.7.I مثبطات تعمل حسب الية التفاعل (التثبيط)

1.3.2.7. I بالترسيب

في هذه الآلية تتشكل رواسب تتوضع على سطح المعدن، تكون إما أملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال. [24-3]

2.3.2.7. I الخمولية

إن تفاعل المثبطات بالخمولية مع سطح المعدن يسبب تشكيل رواسب خاملة كيميائيا تجاه الوسط الأكال، وهذا ما يؤدي إلى حدوث خمولية للمعادن وتناقص في سرعة التآكل، فالمثبطات من هذا النوع تتأثر PH الوسط مثل الكرومات والنترات [3] .

3.3.2.7. I بإزالة العنصر الاكسال

تتفاعل المثبطات في هذه الحالة مع العنصر المساعد على التآكل كيميائياً، وهذا ما يؤدي إلى إزالته من الوسط، وبهذا تقل سرعة التآكل، مثل المثبطات من نوع كبريتيد الصوديوم [3] .

4.3.2.7. I بالامتزاز

تكون المثبطات في هذه الحالة مركبات عضوية تُضاف إلى الوسط الأكسال، فيحدث لها امتزاز على سطح المعدن، فتمنعه من التآكل. عادةً ما يُستخدم هذا النوع من التشبيط مع الأوساط الحمضية، ونُميز نوعين من الامتزاز: الفيزيائي والكيميائي [26] .

• الامتزاز الفيزيائي

يحدث هذا النوع من الامتزاز على أسطح بعض المواد الخاملة، مثل الفحم المنشط، نتيجة تشبّع ذراتها بالإلكترونات بسبب الروابط التي تربطها بالذرات المجاورة في المادة نفسها. ويتم الامتزاز على هذه الأسطح عبر قوى التجاذب الطبيعي المعروفة باسم قوى فان دير فالس (Van der Waals forces). وقد يحدث هذا النوع من الامتزاز على شكل طبقات متعددة من المادة الممتزة على سطح المادة المازة، وذلك عند توفر ظروف مناسبة من الضغط ودرجة الحرارة. ويمكن تمييز هذا الامتزاز من خلال التغير في الإنثالبي (ΔH) المصاحب لعملية الارتباط، والذي تكون قيمته عادةً أقل من (20 -) كيلوجول/مول. وبناءً على ذلك، فإن هذا النوع من الامتزاز لا يتطلب درجات حرارة عالية ولا يحتاج إلى طاقة تنشيط، بل يحدث عند درجات حرارة منخفضة، ويُشبه من حيث السلوك عملية تكاثف الأبخرة على أسطح السوائل [27-28].

• الامتزاز الكيميائي

يحدث هذا النوع من الامتزاز على السطوح التي تمتاز بعدم تشبع ذراتها إلكترونياً، حيث تميل هذه السطوح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات الممتزة. في هذا النوع من الامتزاز، يحدث انتقال إلكتروني بين الجزيئات الممتزة وذرات سطح المادة المازة. تعتبر هذه العملية خطوة أولى في التفاعل الكيميائي الذي يحدث بين السطح الماز والمادة الممتزة. هذا النوع من الامتزاز يتطلب طاقة تنشيط عالية، وكذلك درجات حرارة مرتفعة، ويُقدر التغير في الإنثالبي (ΔH) بأكثر من 20- كيلوجول/مول. يمتاز هذا النوع من الامتزاز بالخصوصية، ويكون غير عكسي، ومحددًا مثل امتزاز الأوكسجين على سطح الفحم، وامتزاز كلوريد الهيدروجين على سطح الحديد [29].

I. 4.3.2.7. آليات الامتزاز لمثبطات التآكل

يعتمد مبدأ عمل مثبطات التآكل على الامتزاز المباشر أو غير المباشر لجزيئات المثبطات على سطح المعدن، مما يقلل من تماس سطح المعدن مع الوسط العدواني. تُعد أغلب المواد المعدنية بطبيعتها غير مستقرة، إذ تميل إلى التفاعل كيميائياً أو كهروكيميائياً مع العوامل البيئية العدوانية مثل أيونات الهيدروجين (H^+) وأيونات الكلوريد (Cl^-). وعند استخدام مثبطات التآكل في هذه الأوساط، فإنها تمتاز على المواقع النشطة (مناطق الطاقة العالية) من سطح المعدن، مما يؤدي إلى تكوين طبقة واقية تعزل السطح المعدني عن البيئة العدوانية، وبالتالي تمنع أو تقلل من حدوث التآكل [30]. يتم تحديد آلية امتزاز "طاقة امتزاز المثبط" وفق المعادلة التالية:

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

✓ R : ثابت الغازات المثالية 8.31 (J/mol) .

✓ T: قيمة درجة الحرارة المطلقة (K)

✓ K_{ads} : ثابت لعملية الامتزاز.

✓ C_{solvent} : التركيز المولي للمذيب في حالة الماء القيمة ثابت (55.5mol/l).

I 2.4.3.2.7 امتزاز متساوي الحرارة

تُستخدم معادلات متساويات حرارة الامتزاز (Adsorption Isotherms) لشرح تفاعل جزيئات المثبطات المختلفة مع السطح المعدني. وبما أن تثبيط التآكل يتم باستخدام مثبطات تعمل على تكوين أغشية واقية نتيجة امتزاز الجزيئات على الأسطح المعدنية، فإن استخدام هذه المعادلات يساهم في تأكيد أن آلية التثبيط هي بالفعل آلية امتزاز. تُعد معادلات متساوي الحرارة أداة سهلة التطبيق، وتُستخدم لاستخلاص معلومات مفصلة عن نظام منع التآكل. فهي تتيح توصيف طبيعة وتوزيع الامتزاز على سطح المعدن. وغالبًا ما يُعبّر عن متساوي حرارة الامتزاز باستخدام معادلات رياضية محددة، مثل معادلة لانجموير أو فريندلخ [31].

يتم التعبير عن متساوي درجة حرارة الامتزاز بالمعادلة:

$$f(\theta, x) \times e^{-\alpha\theta} = KC \quad (3.1)$$

I 4.2.7.1 مثبطات تعمل حسب طبيعتها

● المثبطات العضوية

عادةً ما تكون المثبطات العضوية على شكل سلاسل كربونية تحتوي على مراكز فعالة مثل الذرات N و O و S، وتمتاز بقدرتها على الالتصاق بسطح المعادن، مكونة طبقة حماية ضد التآكل. وتعتمد فعالية هذا النوع من المثبطات على قوة امتزازها على سطح المعدن. تُميز نوعين من هذه المثبطات: مثبطات عضوية أولية ومثبطات عضوية كاثودية، ويختلف تأثيرها حسب نوع التآكل والمواقع الفعالة التي تحتويها [3].

● المثبطات الغير العضوية

هي مركبات من مصادر معدنية، لا تحتوي على الكربون في تركيبها، وغالبًا ما تكون عبارة عن أملاح بلورية مثل كرومات الصوديوم. تُستعمل هذه المثبطات بشكل كبير خاصة في الأوساط القاعدية، أما في الأوساط الحامضية، فإن أغلبها من المثبطات التي تحتوي على أيون اليود (I^-) [3].

3.7.1 طريقة تثبيط التآكل

1. وضع شبه حاجز على سطح المعدن، ويتم ذلك من خلال تكوّن الأكاسيد أو الهيدروكسيدات، خاصة في الأوساط المعتدلة والقاعدية.
2. وضع حاجز عن طريق التفاعل مع أحد مكونات الوسط، ويحدث ذلك خاصة في الأوساط المعتدلة والقاعدية.
3. وهذا يُبين أن آلية التثبيط لكل مركب تعتمد على عدة جوانب، مثل المعاملات المورفولوجية، والخصائص الكيميائية والفيزيائية.

4. حجب المراكز غير الفعالة على السطح، وفي هذه الحالة يُعتبر المثبط مجرد وسيلة لتقليل التفاعلات الجزئية الأنودية (المصعدية) والكاثودية (المهبطية) على السطح، دون أي تأثير مباشر على طاقة التنشيط. [5]

8.I المعادلات الأساسية لديناميكية الحرارية

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad [32] \quad (4.I)$$

1.8.I معادلة فان ليس هوف

تمكننا هذه المعادلة من حساب ΔS_{ads} و ΔH_{ads} و K_{ads} بالنسبة إلى $1/T$ ينتج منحنى على شكل خط مستقيم نستنتج منها قيم الموضحة بالمعادلة التالية [33]:

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} + \ln \frac{1}{55.5} \quad (5.I)$$

2.8.I طاقة التنشيط E_a .

يمكن حساب طاقة التنشيط باستخدام معادلة أرهينيوس (Arrhenius equation). [34]

$$W_{corr} = A.e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6.I)$$

✓ W_{corr} : هو معدل التآكل.

✓ E_a : طاقة تنشيط التفاعل.

✓ R : الثابت العام للغازات المثالية.

✓ T : درجة الحرارة.

الجدول (2.I): يوضح أهمية المعلمات الديناميكية الحرارية [33].

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

موانع استعمال المثبطات [35]

- ❖ لا تُضاف المثبطات إلى جميع الأنظمة التآكلية، لأنها قد تؤدي إلى تلوث البيئة.
- ❖ معظم أنواع المثبطات تُعد سامة، ولذلك لا تُستخدم في الأوساط الخاصة بتحضير المواد الغذائية أو المنتجات المرتبطة بصحة الإنسان.
- ❖ تُستخدم المثبطات بشكل رئيسي في الأنظمة المغلقة، وذلك بسبب تأثيرها الملوث على الوسط لفترات طويلة.
- ❖ تفقد المثبطات فعاليتها بسرعة عند ارتفاع تركيز الوسط المحيط أو عند زيادة درجة الحرارة.

9.I دراسة نظرية حول القرنفل

1.9.I تعريف القرنفل

الاسم العلمي لنبات القرنفل هو *Syzygium aromaticum*، وينتمي إلى العائلة الآسية *Myrtaceae*. موطنه الأصلي منطقة البحر الأبيض المتوسط. الجزء المستخدم من هذا النبات هو براعم الزهور، حيث يتم جمعها قبل تفتح الأزهار، وتُعد من أثمن التوابل التي استُخدمت لقرون كمادة حافظة للأغذية، إضافة إلى استخداماتها الطبية المتعددة. يُعد القرنفل من النباتات الطبية المهمة جدًا لما يحتويه من مجموعة واسعة من المواد الفعالة، ويُعتبر من أقدم النباتات التي استُخدمت في العلاج التقليدي على مدى قرون، نظرًا لما يتمتع به من خصائص مميزة، مثل رائحته العطرية القوية وفعاليتها في تسكين آلام الأسنان [36].

2.9.I التصنيف العلمي لنبات القرنفل

Domin	Eukayotic	
Kingdom	Plantae	
Division	Tracheophta	
Class	Magnoliopsida	
Order	Myrtales	
Family	ceaeMyrta	
Gennus	<i>Syzygium</i>	

الشكل (7.1): خصائص نبات القرنفل. [36]

3.9.I المكونات الفعالة للقرنفل

عد القرنفل مصدرًا رئيسيًا للجزيئات الفينولية، مثل أحماض الهيدروكسي بنزويك، والفلافونويدات، ومركبات البروبينز هيدروكسي فينيل، وأحماض الهيدروكسي سيناميك. ويُعتبر الأوجينول هو المركب النشط بيولوجيًا الرئيسي في القرنفل. كما يحتوي القرنفل أيضًا على مشتقات حمض الغاليك، بما في ذلك التانينات القابلة للتحلل (hydrolysable tannins)، والتي تتوفر بكميات كبيرة في النباتات الطازجة. يحتوي القرنفل على مركبات الفلافونويد مثل كيرسيتين وكايمبفرول، بالإضافة إلى الأحماض الفينولية مثل حمض الفيروليك، حمض الكافيك، حمض الإيلاجيك، وحمض الساليسيليك. كما تحتوي براعم القرنفل على 18% من الزيت العطري، الذي يتكون بشكل رئيسي من الأوجينول، وأسيتات الأوجينول، وبيتا-كاريوفيلين [37].

الجدول (3.I): الصيغة الكيميائية للجزيئات ثنائية الفعالية المعزولة من Syzyguim aromaticum

[37]

الصيغة الكيميائية	الجزيئات الفعالة	الصيغة الكيميائية	الجزيئات الفعالة
$C_{10}H_{12}O_2$	Eugenol	$C_7H_6O_5$	Gallic acid
$C_{15}H_{24}$	β - Caryophyllene	$C_{16}H_{18}O_9$	Biflorin
$C_8H_8O_3$	Vanillin	$C_{15}H_{10}O_8$	Myricetin
$C_{30}H_{48}O_4$	Crategolic acid (Maslinic acid)	$C_{28}H_{48}O$	Campesterol
$C_{15}H_{10}O_6$	Kaempferol	$C_{29}H_{48}O$	Stigmasterol
$C_{16}H_{12}O_7$	Rhamnetin	$C_{30}H_{48}O_3$	Oleanolic acid
$C_{12}H_{12}O_4$	Eugenitin	$C_{46}H_{32}O_{30}$	Bicornin
$C_{11}H_{10}O_4$	Eugenin	$C_{15}H_{10}O_7$	Quercetin
$C_{14}H_6O_8$	Ellagic acid	$C_{10}H_{14}O$	Carvacrol

المراجع باللغة العربية

- [1] ص. عائشة، تقادير الفعال المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول الحلقي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مباح-ورقلة، 2012.
- [2] د. محمد إسماعيل علي الدرمللي، الكيمياء الكهربائية، الفصل الثامن عشر: التآكل والسيطرة عليه، دار العلم والایمان للنشر والتوزيع.
- [3] م. خضرة، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4و5 بمجموعة الكيل، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مباح -ورقلة، 2005.
- [4] ز. غياية (2000).المساهمة في تحضير بعض المشتقات 4-اريل 1-2-فينيل ثيول 3- ثيون و4-اريل 1-2- ثنائي ثيول 3-ون ودراسة فعالية تثبيطها في شكل الفولاذ الكربوني XC52 في وسط حمضي ومائي. مذكرة لنيل شهادة ماجستير كيمياء. جامعة ورقلة. ص 20-46.
- [5] د. مسعودة، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيونوأملأحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطي في دراسة تآكل المعادن، أطروحة دكتوراه، قاصداي مباح- ورقلة، 2001.
- [6] ن.التجاني يحي، دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمثبط لتآكل في أوساط مائية، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2007.
- [7] بم. منين عبد القادر 2018، étude de l'effect inhibitrice des extraits de plantes sur la corrosion de l'acier Cx52 دكتوراه أطروحة جامعة ورقلة.
- [8] ب. آسيا، دراسات القدرة المضادة للأكسدة والبكتيريا وللتآكل للمستخلصات الفينولية لنبات (Dur) Limonistrum Guyonianum، رسالة الدكتوراه ل.م.د، جامعة قاصدي مباح - ورقلة، 2018.

- [15] س. أحمد عبد الكريم عبد الرحيم عبد الرضا، تثبيط التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي باستخدام مستخلص جذور نبات زهرة النيل، مذكرة ماجستير، جامعة كربلاء، جمهورية العراق، 2012.
- [16] ش. فريدة، غ. مبروكة، نبؤ الفاعلية التثبيطية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملأها ضد التآكل، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2022.
- [17] ش. ايمان، بن سلسبيل استخلاص الفلافونيدات وتثمين الفعالية المضادة للأكسدة والفعالية المضادة للتآكل لمستخلص حمضي لنبات طبي. مذكرة لنيل شهادة ماستر في الكيمياء. جامعة ورقلة، 2018.
- [18] ح. خلف الخرزجي، وعبد الجواد محمد الشريف. (2010). *التآكل: أسبابه، أنواعه، وطرق الحماية منه*. دار دجلة، عمان. الصفحات: 13، 77، 119، 120، 201، 207، 232، 335.
- [19] ل، يحيى. دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة الكيل. مذكرة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء التحليلية. جامعة ورقلة؛ 2005.
- [20] ح. الحاجة؛ بشرى عبد اللاوي، مريم. تثبيط تآكل الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص الزعتر. مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة؛ 28 جوان 2022.
- [24] ب. عز الدين، دراسة فاعلية التثبط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والآزوتية، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة، 2009.
- [25] د. اسمهان، ك. فائزة، دراسة القدرة التثبيطية والفعل التآزري لمالح فسفوري في مقاومة تآكل فولاذ XC70 في وسط حامضي. مذكرة لنيل شهادة ماستر فالكيمياء. جامعة ورقلة، 2019.
- [27] كاظم. دراسة امتزايه للمعادن الثقيلة على السطوح المختارة العراقية. رسالة ماجستير، كلية التربية للبنات، جامعة بغداد، العراق؛ 2010.

- [28] بوجر، شكلياريسكي، ايليمانس، سبيللر. المعاينة الفيزيائية الجزء 1، 77 ص. 2008.
- [29] مكونات الأطيان: ملخص في الكيمياء الخضراء البيئية للمركبات المستقرة 2015. ص 37.
- [36] ا. لمياء محمد نوري؛ جاسم، منى؛ ياسين، زينب؛ والخماس، عبد الهادي عبد الحميد. مجلة الدواء العربي. 2001؛ 2: 90-101.
- [37] ب. صبرينة، حنصالي أم الخير، رفيعة. دراسة نظرية وميدانية لمعرفة مدى فعالية استخدام مستخلص ومغلي نبات القرنفل (*Syzygium aromaticum*) في علاج مرضى COVID-19. جامعة الأخوة منوري، قسنطينة؛ شهادة ماستر. 2021.

المراجع باللغة الإنجليزية

- [9] H. Abderrahmane, Étude de L'effet de la température sur la corrosion de L'acier XC52 en présence du sulfarlemetleur sel correspondent dans un milieu H₂SO₄ 20% Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah, Ouargla, (2013), 7.
- [10] Saviour a. Umoren, Moses M, 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.
- [11] A. Rashq Al-sadi, study of polarization curves for the carbon steel (X65-Steel) in Acidic Media, Al-Qadisiya, Iraq, 2016, 3-4.
- [12] N. Moddoura. etude de l'efficacité inhibitrice de quelques hétérocycles soufrés et azotés, thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah-Ouargla; 2020.

- [13] N. Boughezala ,F. Lourabi,inhibition of the corrosion of C45 steel in the middle of hydrochloric acid 0.5M HCl by a water extract of mint leaves ,Master memory ,University Mohamed khider–Biskra,2022.
- [14] Xiaoge Gregory Zhang, Corrosion and electrochemistry of zinc, Springer US, 1996.
- [21]A.Oulabbas ,effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires da ,s deux milieu acides ,these de doctorat ,université Badji Mokhtar , Annaba ,2019
- [22]S. Nakarin ,Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amones grasses et de sébcate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone ,thèse de doctorat ,institut national polytechnique ,Toulouse ,2008.
- [23]S. Chakri ,comprehension des mecanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique , these de doctorat ,Université Pierre et Marie Curie ,Paris ,2015.
- [26]N. Moddoura. etude de l'efficacité inhibitrice de quelques hétérocycles soufrés et azotés ,thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah–Ouargla ; 2020.
- [30] Wei H, et al. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of the art. *Materials Today Sustainability*. 2020;10:100044.
- [31]OO. Ogunleye , Fayomi OSI, Ayoola AA, Popoola API. Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of *Luffa cylindrica* leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment. *Heliyon*. 2020;6(1):e03205. doi:10.1016/j.heliyon.2020.e03205.

[32] S .Omar , Med Saleh B. 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 [master's thesis]. Tlemcen: Université Aboubakar Belkaïd; 2017.

[33] H. Hassannejad , M. Moghaddasi ,G. Bahlakeh . Sunflower seed hull extract as a novel green corrosioninhibitor for mild steel in HCl solution. J Mol Liq. 2018;254:377–382. doi:10.1016/j.molliq.2018.01.030.

[34] H. Hassannejad et al, Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor formild steel in HCl solution, Journal of Molecular Liquids 254 (2018) 377–382.

[35] D. Landolt , (1993) ,Traité des matériaux , Ed. presses polytechniques etuniversitaires romandes . 1–300.

الفصل الثاني

الدراسة التجريبية للفاعلية التثييطية

II. 1 مقدمة

يهدف هذا الفصل إلى تحضير عينات معدن الفولاذ والمحاليل المدروسة المتمثلة في تحضير مستخلص مائي للقرنفل وحمض الهيدروكلوريك ، وكذلك الطريقة المستعملة لدراسة التآكل المتمثلة في تقنية الكتلة الضائعة والفحص المجهرى (MEB)

II. 2 الأدوات والمواد

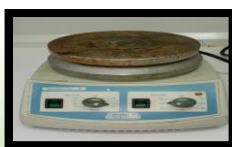
II.2.1 الأجهزة المستعملة في الدراسة التطبيقية



القدم القنوية الالكترونية



الميزان الالكتروني ذو الحساسية 0.0001



جهاز تسخين ومرج كهرومغناطيسي



جهاز الصقل الميكانيكي



فرن التجفيف

2.2.II الأدوات المستعملة في الدراسة التطبيقية



الورق الكاشط (80,180,400,800,1200)



بيشر (ml60,250,1000)



طبق التبخير



قمع ترشيح



ورق الترشيح



زجاجة



محرار الكتروني رقمي



مدقة وهاون

3.2.II المواد المستعملة



حمض الهيدروكلوريك



الماء المقطر



40 (g) من مسحوق القرنفل

3.II تحضير العينات

1.3.II العينات المدروسة

العينات المدروسة عبارة عن سبائك الفولاذ من نوع C45 والعناصر المكونة له موضحة في الجدول التالي :

الجدول (1.II): النسب المئوية الكتلية للعناصر المكونة للفولاذ 0.45% المستعمل.

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

II 2.3. قطع العينات

في تجربتنا قمنا بدراسة الفولاذ C45 حيث نقوم بتقطيع العينة (السبيكة) إلى عدة قطع تكون لها شكل متوازي المستطيلات وذلك باستخدام القطع الميكانيكي على البارد.

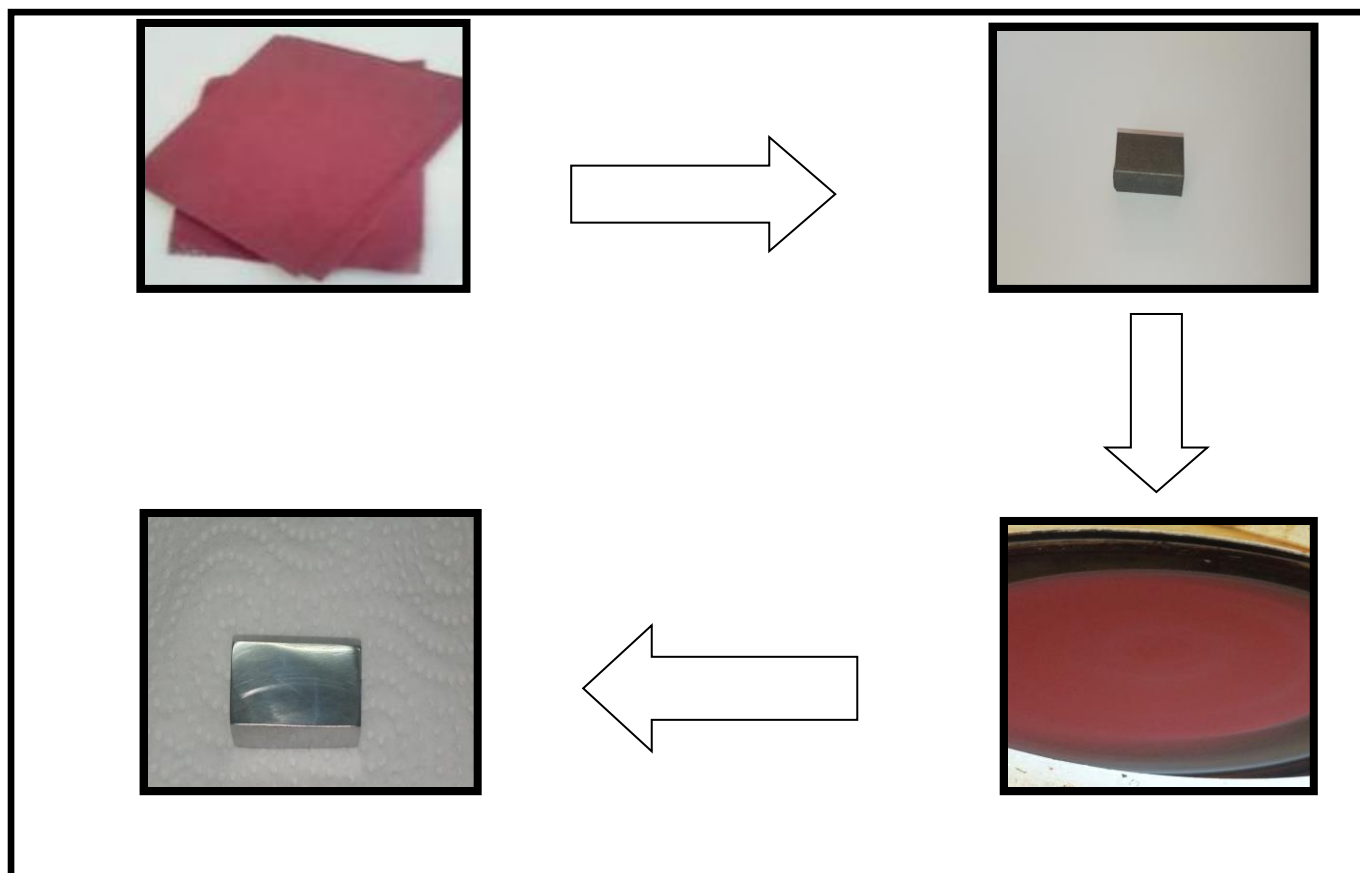
II 3.3. الصقل الميكانيكي

نقوم بصقل عينات الفولاذ بواسطة جهاز الصقل (الشكل 1.II) باستعمال بالورق الكاشط بالتدرج من الرقم الأدنى إلى الأعلى من 80 ثم 120, 180, 240, 400, 800, 1200. مع صب ماء الحنفية على الورقة الكاشطة باستمرار وذلك للتخلص من الحرارة المنطلقة من المعدن. ويتم الانتقال من ورق كاشط لآخر وذلك بتدوير العينة بزاوية 90 درجة مراعاة أن تمحى الأخاديد الناتجة عن الورق السابق حتى تتحصل على سطح لامع كالمرآة. وبعد الانتهاء من كل مرحلة كانت العينات تغسل بالماء المقطر لتنظيف السطح وإزالة الشوائب وتجفف بعد ذلك ويتم حفظها في مكان بعيد عن الرطوبة لتفادي حدوث الصدأ[1].



الشكل (1.II)، جهاز الصقل الميكانيكي [1].

وخطوات الصقل مبينة في الشكل التالي:



الشكل (2.II): الخطوات المتبعة لعملية صقل العينات

II. 4. تحضير المحاليل

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

نحضر محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1M وذلك بأخذ 82ml من حمض الهيدروكلوريك التجاري كثافته 37% نمده في 1L من الماء المقطر.

II. 2.4. تحضير المحلول الأم (المثبط)

لتحضير محلول أعواد القرنفل نقوم بمايلي:

1. نأخذ أعواد القرنفل المجففة ثم نقول بطحنها بواسطة خلاط كهربائي حتى نحصل على مسحوق ناعم.

2. نزن (g) 40 من مسحوق القرنفل.

3. في بيشر (ml) 1000، نضع (g) 40 من مسحوق القرنفل في 400ml من الماء المقطر نحركه

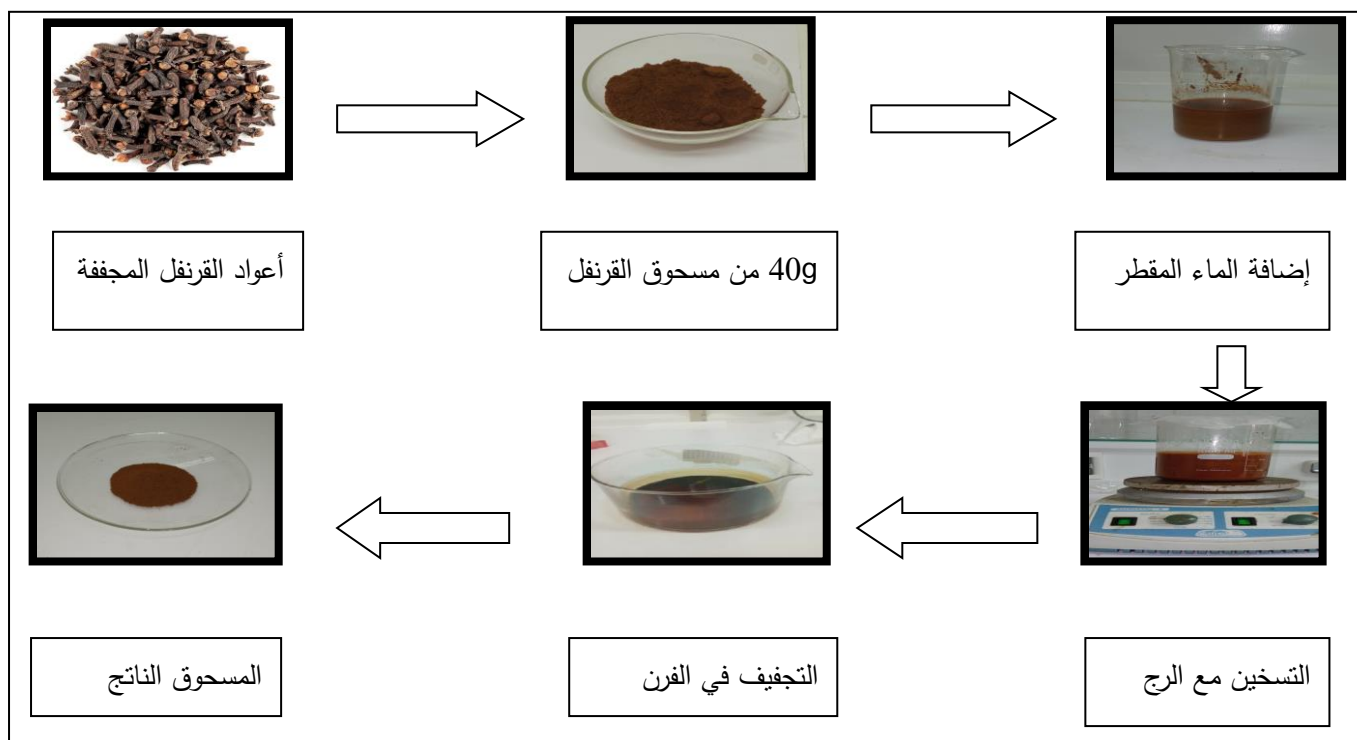
جيدا حتى يتجانس الخليط ونقوم بتغطيته بغلاف شفاف.

4. نقوم بتسخين الخليط عند 60 درجة مئوية مع الخلط لمدة 3 ساعات تقريبا.

5. بعد الانتهاء نتركه لمدة 24 ساعة.

6. بعد ذلك نقوم بالترشيح بواسطة ورق الترشيح ثم نقوم بتجفيفه وذلك بوضعه في الفرن.

7. تحضير تراكيز المثبط (g/l) 0.1 ; (g/l) 1 ; (g/l) 2.5



الشكل (3.II): مخطط يوضح خطوات العمل

5.II. دراسة تجريبية للطريقة المستخدمة

II. 1.5 معدل التآكل

يعرف معدل التآكل (سرعة التآكل) على أنه انتقال الكتلة من الجسم الفلزي عبر وحدة المساحات بدلالة وحدة الزمن [2] .

II. 2.5 تقنية الكتلة الضائعة (الفقدان في الكتلة)

تعتمد طريقة فقدان الكتلة على تعريض عينات لوسط تأكلي لمدة زمنية محددة، مع قياس الفرق في كتلة العينات قبل وبعد كل اختبار [3].

تتميز هذه الطريقة بكونها سهلة التنفيذ ولا تتطلب أجهزة معقدة، لكنها لا تسمح بفهم آليات التآكل التي تحدث. يعتمد مبدأها على فقدان الكتلة الذي يتعرض له عينة ذات سطح S ، خلال مدة غمر t في محلول تأكلي يتم الحفاظ عليه عند درجة حرارة ثابتة. [4] يتم حساب معدل التآكل بالعلاقة التالية:

$$W_{\text{corr.}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (1.II)$$

حيث أن:

➤ W_{corr} : معدل التآكل ($\text{g/cm}^2 \cdot \text{h}$).

➤ S : مساحة السطح المغمور (cm^2).

➤ t : زمن الغمر (h).

• Δm : التغير في الكتلة قبل وبعد (g).

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

m_i : كتلة العينة قبل الاختبار بوحدة (g)

m_f : كتلة العينة بعد الاختبار بوحدة (g)

$$(3.II) \quad S=2(H \times L) + 2(H \times e) + 2(L \times e)$$

حيث:

H : ارتفاع الجزء المغمور من العينة.

L : طول الجزء المغمور من العينة.

e : سمك الجزء المغمور من العينة.

تتم حساب الكفاءة التثبيطية (%E) لمركب من خلال قياس سرعات التآكل للنظام الكهروكيميائي في غياب وفي وجود المثبط. ويتم حسابها باستخدام العلاقة التالية:

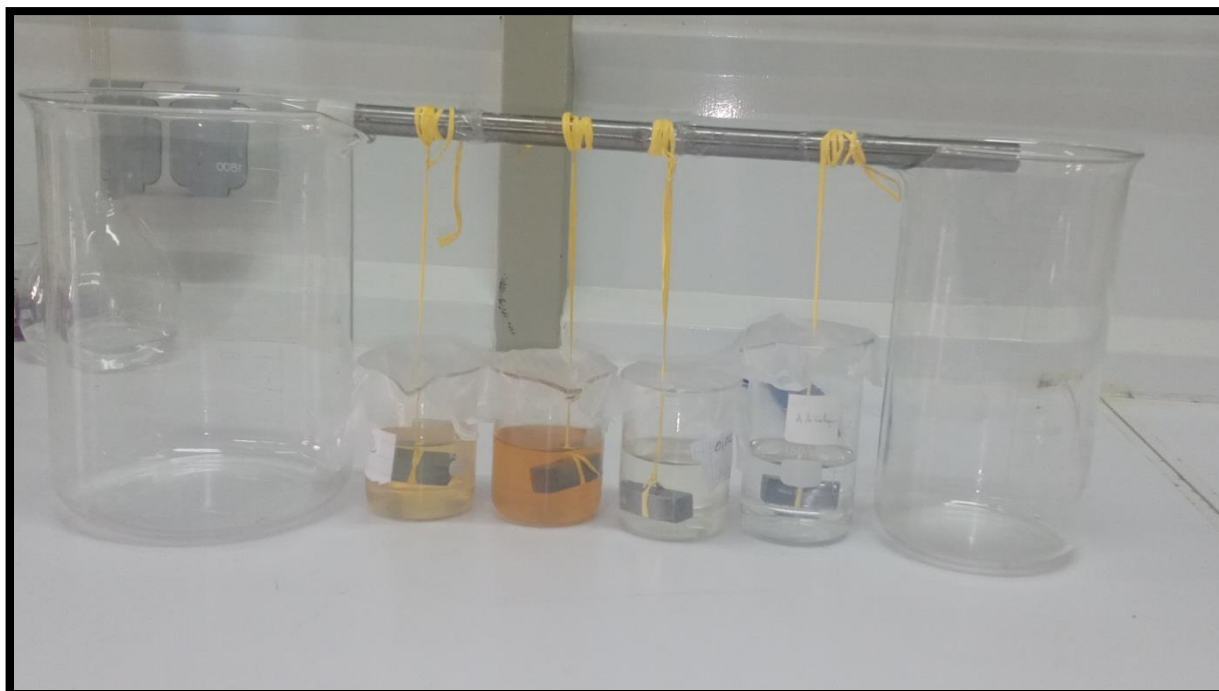
$$(4.II) \quad E(\%) = \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \times 100$$

W_0 و W_{inh} هما على الترتيب قيم معدل التآكل في غياب المثبط ووجوده .

II 3.5. مبدأ عمل تقنية الكتلة الضائعة

"تعتمد تقنية الكتلة الضائعة على قياس وزن العينة قبل غمرها في المحلول وبعده".[5]

حيث قبل غمر العينة نقوم بوزنها وحساب مساحتها ثم غمرها في المحلول الحمضي (40ml) وبعد مدة زمنية محددة نقوم بإخراجها وغسلها بالماء المقطر وتجفيفها بمنديل ورقي ثم نزنها مرة أخرى بعد الغمر وذلك لتحديد مقدار الكتلة المفقودة. ونعيد نفس العملية لكن مختلفة من المثبط في الوسط الحمضي. كما هو موضح في الشكل (4.II):



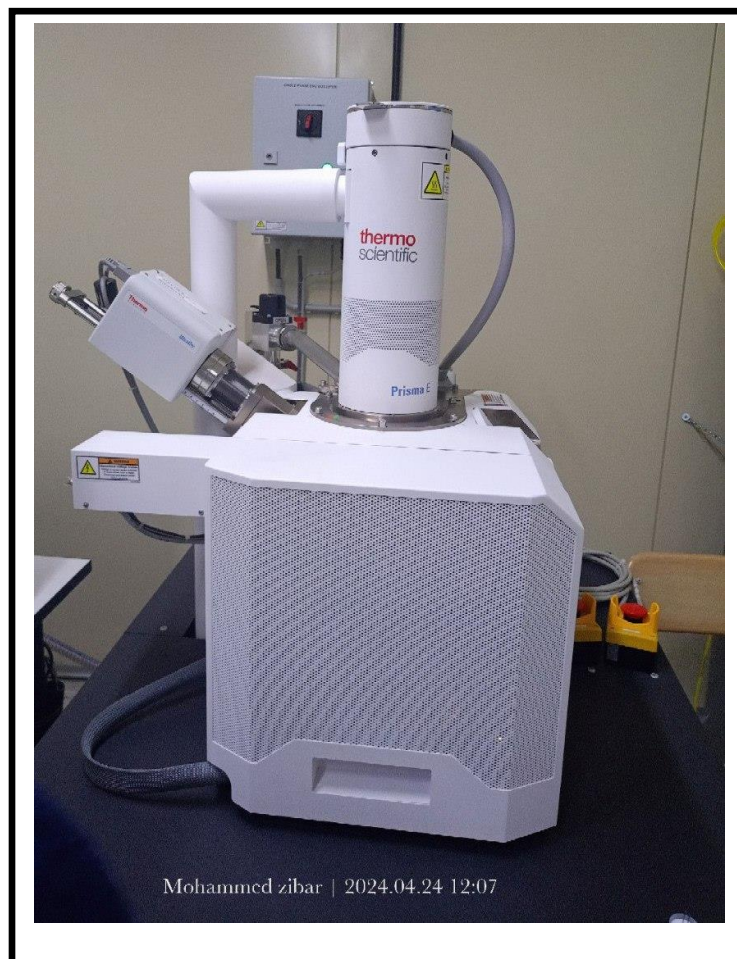
الشكل (4.II): التركيب التجريبي لتجربة الكتلة الضائعة في وجود المثبط.

II. 6 طرق التوصيف

II. 1.6 المسح المجهر الإلكتروني (Microscopie Electronique à Balayage)

المجهر الإلكتروني ال ماسح (MEB) هو التقنية الأكثر استخداماً في الوقت الحالي للطبوغرافيا المجهرية. وتكمن ميزته الكبيرة مقارنةً بالمجاهر الضوئية، على سبيل المثال، في حقيقة أن الصورة لا تعاني من عمق مجال محدود.

ويتمثل مبدأ الفحص المجهر الإلكتروني بالمسح الضوئي في مسح سطح العينة بحزمة من الإلكترونات الموضعية بدقة، وجمع الإلكترونات الثانوية والإلكترونات المرتدة باستخدام الكواشف الخاصة بها. يجب أن تكون المادة التي تم تحليلها موصلة لتجنب ظواهر الشحنات الناتجة عن الإلكترونات [6].



الشكل (5.II): المجهر الإلكتروني الماسح (MEB).

المراجع اللغة بالعربية:

- [1] ف.خلف الله. تثبيط تآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص مائي لأوراق الزيتون، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2024.
- [2] ن. مغني، أنيس ن، 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 .
- [5] ح. بوزيدي. تثبيط التآكل النحاس في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص مائي لأوراق الكاليتوس، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2023.

المراجع باللغة الاجنبية:

- [3] MANAA S, SETTOU K. La synergie des sels phosphonium contre la corrosion. Thèse de doctorat. Université de Ghardaïa ; 2019.
- [4] BENARIOUA M. Étude de l'inhibition de la corrosion d'un Acier doux en milieu Acide par l'Emploi d'Inhibiteurs à Base de Plantes . Thèse de doctorat, Université de Batna 2 ; 2019.
- [6] LEKMINE, F. *Etude de la corrosion sous contraintes dans les pipelines* .Doctoral dissertation. UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER BISKRA ; 2012.

- [7] Marmi, H. *Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs* .Doctoral dissertation. Université Mohamed Khider–Biskra ; 2017.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشات

III. 1. مقدمة

نتناول في هذا الفصل دراسة المتغيرات التي تساهم بشكل ملحوظ في التأثير على ظاهرة تآكل الفولاذ في وسط الهيدروكلوريك ومن بين هذه العوامل تأثير التركيز وزمن الغمر ودرجة الحرارة، كما إننا قمنا بإجراء سلسلة من التحليلات وذلك بهدف تحديد معدل التآكل في الظروف التجريبية المختلفة باستعمال تقنية الكتلة الضائعة وتفسير نتائج الفحص المجهرى للماسح المجهرى الالكتروني (MBE).

III. 2. دراسة قياسات الكتلة الضائعة

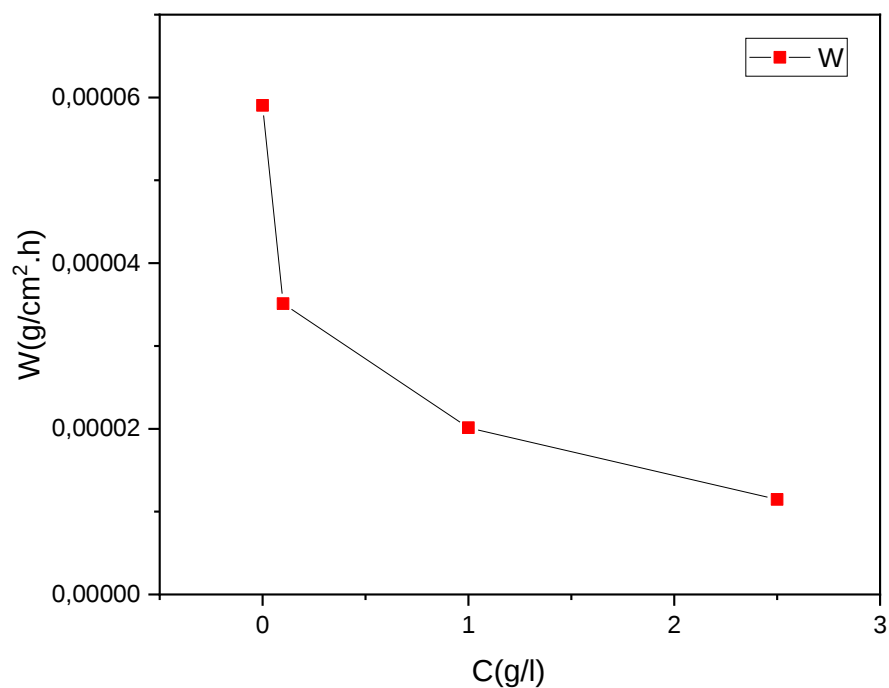
III. 1.2. تأثير التركيز

أجريت دراسة فقدان الوزن (الكتلة الضائعة) في محلول الهيدروكلوريك (HCl) ذو الترك يز M1 في وجود وغياب المثبط، وتم تحديد معدل التآكل وكفاءة التنشيط بعد غمر العينات خلال 2 ساعة عند درجة حرارة الغرفة (25 درجة مئوية) والنتائج موضحة في الجدول التالي:

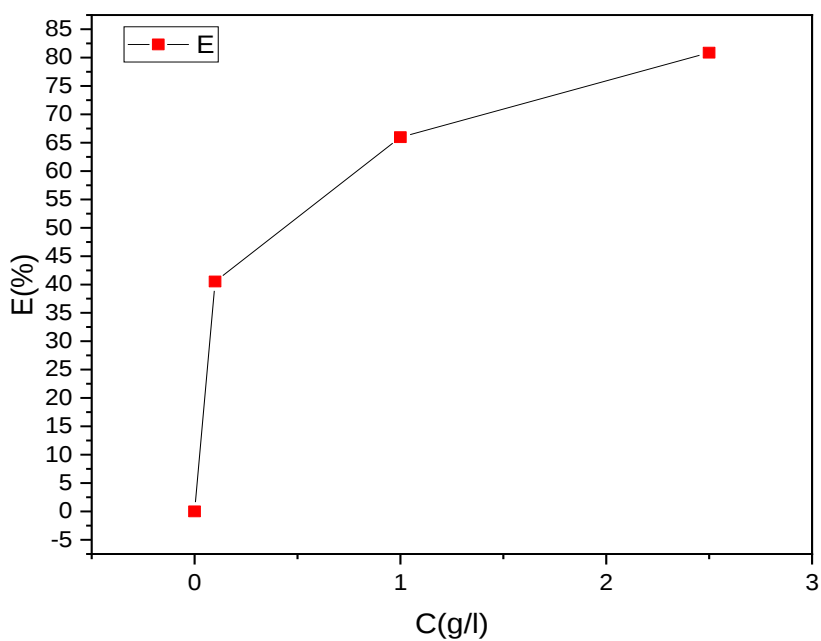
الجدول (III. 1): تغيرات معدل التآكل وكفاءة التنشيط للفولاذ C45 في 1M من HCl بدلالة تركيز

المثبط.

C(g/l)	S(cm ²)	$\Delta m(g)$	t(h)	$W_{corr}(g/cm^2.h)$	E(%)
0	17.7826	0.0021	2	0.000059046	–
0.1	17.0849	0.0012	2	0.000035118	40.52
1	17.4108	0.0007	2	0.000021025	65.95
2.5	17.4464	0.0004	2	0.000011463	80.58



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 (1.111) والتي من خلالها تم رسم الشكلين (1.111) و (2.111) باستخدام طريقة الكتلة الضائعة للمستخلص المائي لأعواد القرنفل التي تمت دراستها خلال 2 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 $0.000059046 \text{ (g/cm}^2\text{.h)}$ وذلك بسبب التفاعل الذي حدث بين حمض الهيدروكلوريك وسطح المعدن.

أما عند إضافة المستخلص المائي لأعواد القرنفل بتركيز 0.1 (g/l) نلاحظ تناقص ملحوظ في معدل التآكل التي وصلت قيمته إلى 0.000035118 والذي توافقه كفاءة 40.52% وعند الزيادة في قيمة تركيز المائي لأعواد القرنفل (المثبط) والتي قدرت ب 2.5 (g/l) سجلنا انخفاض شديد في معدل التآكل الذي سجل ب $0.000011463 \text{ (g/cm}^2\text{.h)}$ والتي توافقه زيادة في الكفاءة التثبيطية والتي قدرت ب 58% . 80 مما يبين بان المثبط يلعب دور مقاوم للتآكل.

هذا السلوك المرتبط بامتزاز جزيئات المثبطات على سطح المعدن، لذلك توصف ظاهرة التثبيط الملحوظة عمومًا بأنها ناتجة عن تكوين طبقة ثنائية الأبعاد من مثبط الامتزاز على السطح الفولاذي، والتي تعيق التلامس المباشر للسطح المعدني مع الوسط الحمضي في شكل كفاءة حماية عالية للمستخلص [2] [1] .

ينخفض معدل التآكل بينما تزداد الكفاءة المثبطة مع تركيز المثبط. يمكن أن يعزى هذا السلوك إلى الامتزاز القوي للمثبط على سطح المعدن [3].

يشير هذا إلى أن المواد الكيميائية النباتية الموجودة في هذا المستخلص يتم امتصاصها على سطح

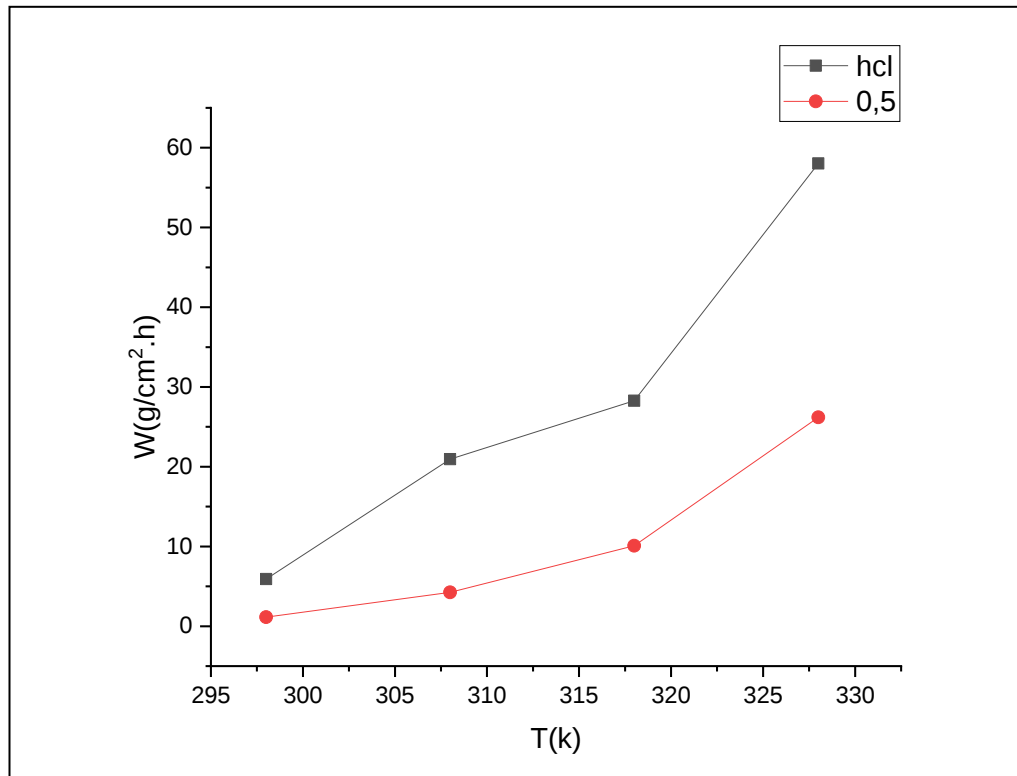
المواقع النشطة للفولاذ الصلب ضد التآكل [4].

III. 2.2. تأثير درجة الحرارة

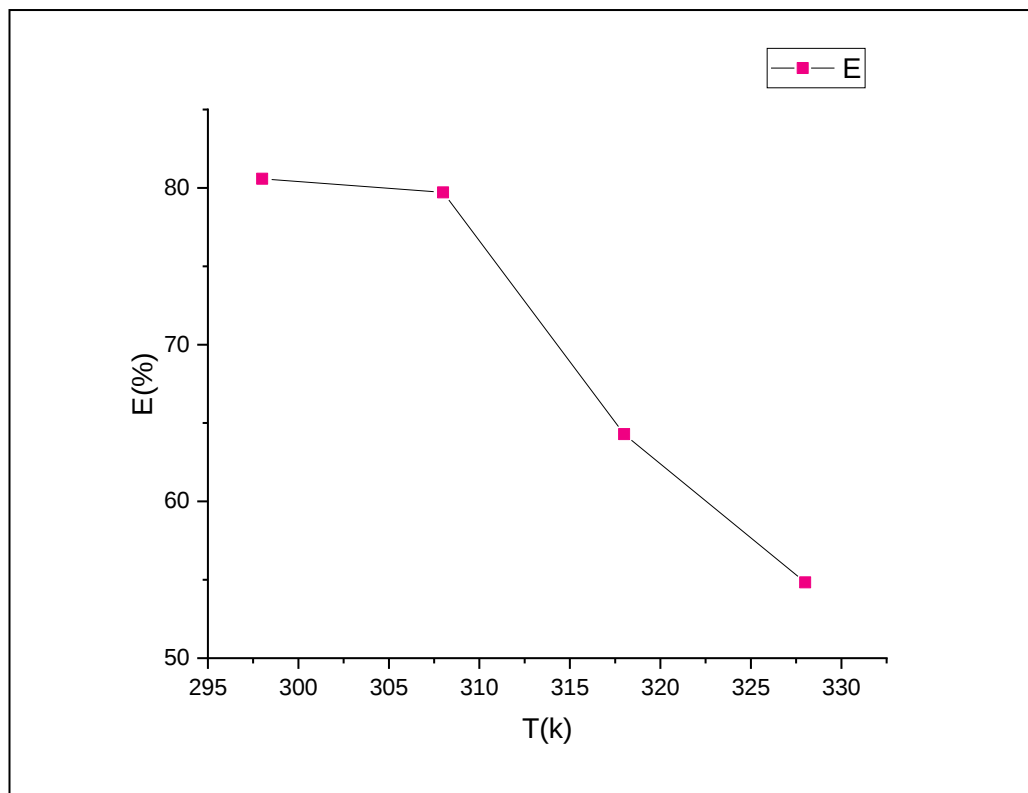
لفهم سلوك المادة بشكل أفضل في البيئة والوسط الحمضي ومن أجل تحديد تفاعل المعدن/المنشط في هذا الوسط، من الضروري دراسة تأثير درجة الحرارة، حيث أن درجة الحرارة هي أحد العوامل التي يمكن أن تعدل سلوك المادة في البيئة المسببة للتآكل، وكذلك تعديل طبيعة تفاعل المعدن/المنشط. ولتحقيق ذلك، أجرينا دراسات في درجات حرارة مختلفة تتراوح ما بين 298 و 328 لمدة ساعتين من الغمر في حمض الهيدروكلوريك في وجود وغياب المنشط بتركيز (g/l) 2.5 من أجل تحديد سرعة هجوم العينة كدالة لدرجة الحرارة. والنتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول.

الجدول (2.III): معدل التآكل وكفاءة التثبيط في غياب ووجود المنشط بدلالة درجة الحرارة

	C (g/l)	T(K)	S (cm ²)	$\Delta m(g)$	$W_{corr}(g/cm^2.h)$	E(%)
HCl	0	298	17.7826	0.0021	0.000059046	–
		308	17.1921	0.0072	0.00020939	–
		318	16.8014	0.0095	0.00028271	–
		328	18.0963	0.021	0.00058022	–
	2.5	298	17.4464	0.0004	0.000011463	80.58
		308	17.6605	0.0015	0.000042467	79.71
		318	16.8397	0.0034	0.00010095	64.29
		328	15.0746	0.0079	0.00026203	54.83



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



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

في منحنى الشكل (III 4) الذي يمثل كفاءة التثبيط كدالة لدرجة الحرارة في وجود المثبط، لاحظنا أنه عند ارتفاع درجة الحرارة تنخفض كفاءة التثبيط، على سبيل المثال عند 298 كلفن كانت كفاءة التثبيط 80.58% وعند 328 كلفن أصبحت 54.83%.

درجة الحرارة هي أحد العوامل التي من المحتمل أن تعدل كلاً من سلوك الفولاذ في بيئة تآكل وطبيعة التفاعل بين المعدن/المثبط.

تظهر النتائج أيضاً أن معدل التآكل الشكل (III.3) يتأثر بزيادة درجة الحرارة بغض النظر عن تركيز المستخلص المضاف. وهذا يفسر سبب عدم ثبات هذا المستخلص على مدى درجة الحرارة المدروسة [5].

تقل زيادة درجة الحرارة من ظاهرة التثبيط. حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى تغيير توازن الامتزاز لصالح عملية الامتزاز، وبالتالي تقليل القدرة التثبيطية للمركبات [6].

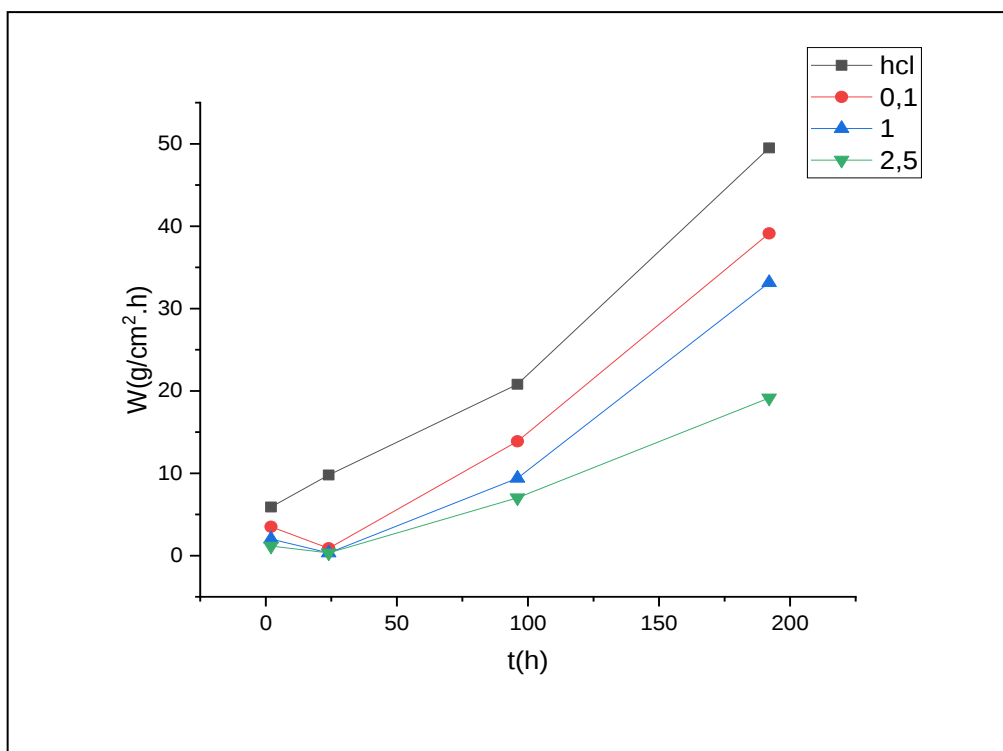
وقد تم تفسير انخفاض كفاءة التثبيط E (%) مع درجة الحرارة على أنه نتيجة التفاعلات الفيزيائية من نوع Van Der Waals بين سطح المعدن والمثبط [7]. هذه التفاعلات حساسة جداً للتحريض الحراري ومن السهل جداً أن تنكسر بمجرد زيادة هذه التفاعل.

III. 3.2. تأثير زمن الغمر

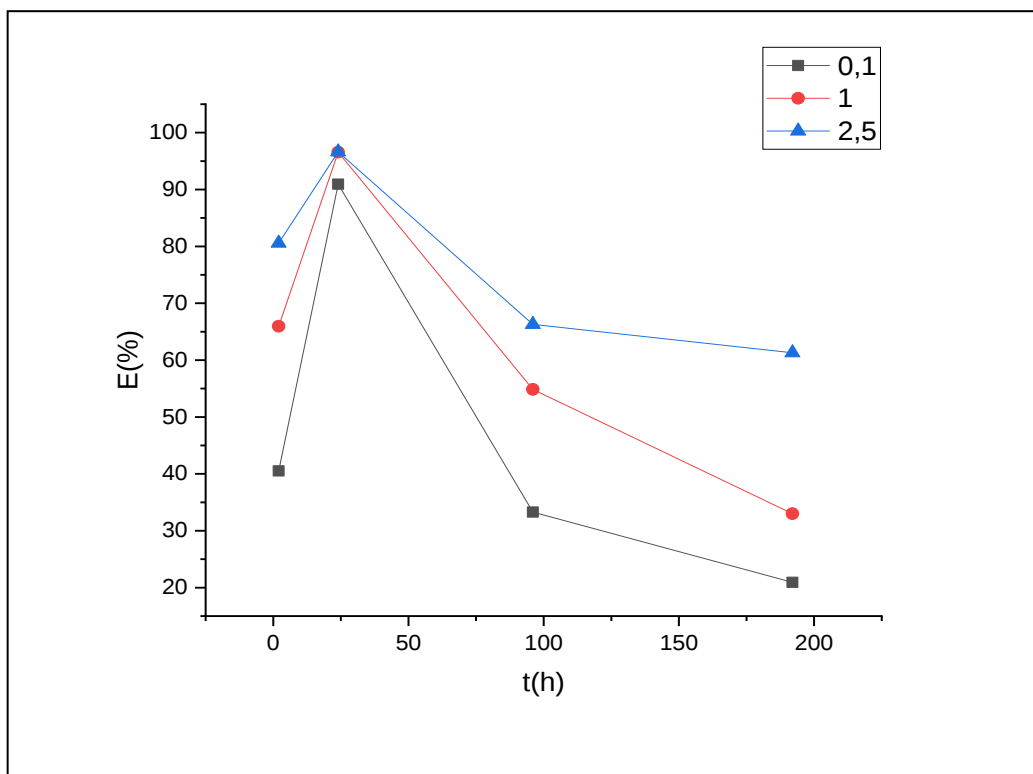
يُعد زمن الغمر عاملاً مؤثراً بشكل كبير في أداء كفاءة المثبط ومعدل التآكل، حيث تم غمر عينات الفولاذ لفترات زمنية متفاوتة (2, 24, 96, 192) ساعة بوجود وغياب المثبط بتركيز مختلفة عند درجة حرارة 25 درجة مئوية وقمنا بتوضيح النتائج في الجدول (III. 3).

الجدول (3.III) : معدل تأكل الفولاذ c45 في 1MHCl بدلالة زمن الغمر في غياب وجود المثبط.

C (g/l)	t(h)	$\Delta m(g)$	S (cm ²)	W _{corr} (g/cm ² .h)	E (%)
0	2	0.0021	17.7826	0.000059046	–
	24	0.0393	16.7300	0.000097878	–
	96	0.3503	17.5326	0.00020812	–
	192	1.6424	17.2827	0.00049495	–
0.1	2	0.0012	17.0849	0.000035118	40.52
	24	0.0037	17.4179	0.0000088510	90.95
	96	0.2311	17.3384	0.00013884	33.28
	192	1.2576	16.7392	0.00039129	20.94
1	2	0.0007	17.4108	0.0000201025	65.95
	24	0.0014	17.4199	0.0000033486	96.58
	96	0.0360	18.1363	0.0000933964	54.85
	192	1.1142	17.5035	0.00033154	33.01
2.5	2	0.0004	17.4464	0.000011463	80.58
	24	0.0014	17.6580	0.0000033035	96.62
	96	0.1155	17.1554	0.000070130	66.30
	192	0.5790	15.7503	0.00019146	61.31



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



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

المنحنى (الشكل III.6) الذي يدرس كفاءة التثبيط كدالة للزمن (زمن الغمر)، حيث لاحظنا فعالية جيدة للمثبط من أول 2 ساعة حيث كانت كفاءة التثبيط 80.58% ثم ارتفعت هذه القيمة إلى 96.62 % بعد 24 ساعة من زمن الغمس. ثم تنخفض بعد ذلك إلى 61.31 %

و نفسر زيادة معدل التآكل في غياب المثبط إلى التفاعل بين سطح المعدن ومحلول التآكل حيث يزداد نشاط التآكل مع زيادة الوقت مما يؤدي إلى تخريب سطح المعدن.

ونفسر انخفاض قيمة معدل التآكل بعد ارتفاعه إلى انخفاض سرعة التفاعل الكيميائي مع مرور الوقت، حيث تتكون طبقات من فضلات التآكل على سطح الفولاذ الكربوني تعيق استمرار عملية التآكل وتعرف هذه الظاهرة بالركود [8].

وتزداد قيمة كفاءة التثبيط مع الامتصاص الجزئي لجزيئات المثبط على سطح المعدن وأضاف Stango و Vijayalakshmi أن عدد المواقع الشاغرة على سطح المعدن التي تشغلها جزيئات المثبط تزداد كلما زاد الوقت وفي هذه الدراسة نستنتج أن وقت الغمر لمدة 72 ساعة هي الفترة المثلى لتحقيق كفاءة تثبيط عالية [8]. ويعود السبب في انخفاض كفاءة التثبيط بعد ذلك إلى فقدان جزيئات المثبط مع مرور الوقت [9].

III. 3 تحديد طاقات التنشيط

من أجل فهم تفاصيل عملية التآكل بشكل أفضل، يتم دراسة المتغيرات الحركية مثل طاقة التنشيط. كما يتم حساب أنتالبي التنشيط (ΔH) وإنتروني التنشيط (ΔS) من خلال تأثير درجة الحرارة. وبالاعتماد على معادلة أرينيوس (Arrhenius) المعادلة (III.1) (التي تربط بين معدل التآكل ودرجة الحرارة) تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول (III.4) ومن خلال رسم العلاقة بين $\log(W_{corr})$

و (1/T) عند درجات حرارة مختلفة، سواء بوجود المثبط أو في غيابه (انظر الشكل 8.III , 7.III)
نحصل على منحنيين بيانيين، كل منهما يمثل خطأ مستقيماً. من خلال معادلة هذا الخط وميل
المنحنى، يمكننا استخراج طاقة التنشيط.

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

$$(1.III) \quad \log(W_{\text{corr}}) = \frac{-E_a}{2.303RT} + \log(A)$$

حيث :

W_{corr} : معدل التآكل.

R : ثابت الغازات المثالية (8.31 j/mol.k) .

T : درجة الحرارة المطلقة (k) .

A : معامل ما قبل الاسى .

E_a : طاقة التنشيط.

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

الجدول (4.III) : تغيرات $\log(W_{\text{corr}})$ للمعدن بدلالة $(1/T)$ في وجود وغياب المثبط.

$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\log(w_{\text{corr}})_{\text{hcl}}$	$\log(w_{\text{corr}})_{\text{hcl} + \text{inh}}$
0.00335570	-4.22880951	-4.94070170
0.00324675	-3.67904406	-4.37194841
0.00314465	-3.54865882	-3.72102930
0.00304878	-3.23640730	-3.58164898

من خلال الجدول (5.III) تمكنا من رسم الدالة $\log \left(\frac{W_{\text{corr}}}{T} \right)$ بدلالة $(1/T)$ في وجود وغياب

المثبط كما هو موضح في الشكل .حيث تحصلنا على منحنيين بيانين كل منهما عبارة عن خط

مستقيم معادلته من الشكل $y=ax+b$ وبالمطابقة مع المعادلة (2.III) ومن الميل نستطيع استخراج

انتالبي التنشيط ΔH_a و وانتروبي التنشيط ΔS_a .

حيث :

$$(2.III) \quad \log\left(\frac{W_{\text{corr}}}{T}\right) = \frac{-\Delta H_a}{2.303RT} + \left(\log \frac{R}{N_A \cdot h} + \left(\frac{\Delta S_a}{2.303R} \right) \right)$$

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

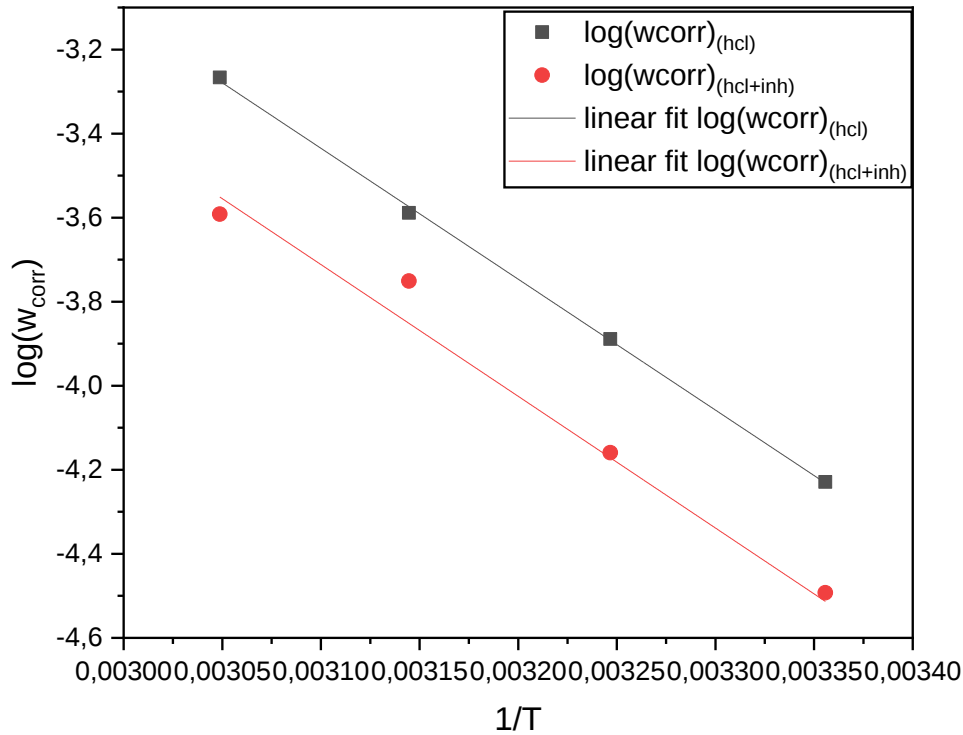
R: ثابت الغازات المثالية (8.31 J/mol.k) .

h : ثابت بلانك ($6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s) .

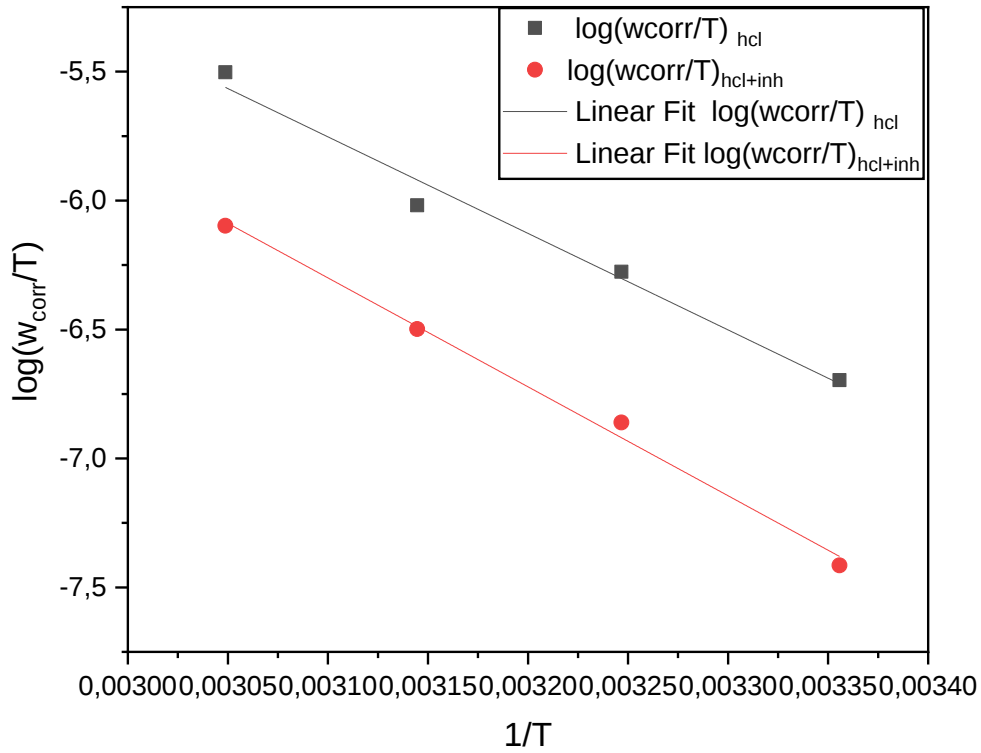
N_A : عدد الافوقادرو ($6.02 \cdot 10^{23}$) .

الجدول (5.III): تغيرات $\log\left(\frac{w_{corr}}{T}\right)$ للمعدن بدلالة $\left(\frac{1}{T}\right)$ في وجود وغياب المثبط.

$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\log(w_{corr}/T)_{hcl}$	$\log(w_{corr}/T)_{hcl+inh}$
0.00335570	-6.70302578	-7.414917972
0.00324675	-6.16759478	-6.86049913
0.00314465	-6.05108594	-6.49832079
0.00304878	-5.75228114	-6.09752282



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



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

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

الجدول (6.III) : قيم كل من E_a و H_a و S_a للفولاذ C45 في وجود وغياب المثبط .

	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	S_a (kJ/mol) Δ
Hcl	59.613410	72.596688	-82.521992
Hcl+inh	59.995007	80.842937	-67.437980

يوضح الجدول (6.III) أن طاقة التنشيط تزداد عند إضافة المثبط، بينما تنخفض في حال عدم وجوده. هذا يعني أن المثبط يساهم في رفع قيمة E_a ، وغالبًا ما يُشير ذلك إلى حدوث امتزاز فيزيائي بسبب تكوّن طبقة واقية على السطح. أما انخفاض قيمة E_a في غياب المثبط، فيُعدّ عادةً دليلًا على حدوث امتزاز كيميائي. [10]

بشكل عام، تفسر الزيادة في طاقة التنشيط بوجود المثبط، مقارنة بالحالة الخالية منه، إلى حدوث امتزاز فيزيائي على سطح المعدن. أما في حال عدم تغير قيمة E_a أو انخفاضها، فيُعدّ ذلك مؤشرًا على امتزاز كيميائي. ومن جهة أخرى، فإن الامتزاز المختلط غالبًا ما يرتبط بانخفاض طفيف أو بعدم حدوث تغير ملحوظ في قيم E_a . [11]

من خلال تحليل قيم ΔH_a و ΔS_a الواردة في الجدول،

نلاحظ أن ΔH_a تحمل قيمة موجبة في كل من حالتي وجود المثبط وغيابه. وبما أن التغير الموجب في ΔH_a يدل على أن التفاعل ماص للحرارة، بينما يشير التغير السالب إلى تفاعل ناشر للحرارة، فإن نتائج هذه الدراسة تؤكد أن عملية الامتزاز المدروسة هي تفاعل ماص للحرارة.

تُظهر قيم إنتروبي الامتزاز (ΔS_a) في حالتي وجود المثبط وغيابه أنها سالبة بشكل ملحوظ، مما يشير إلى أن عملية الامتزاز يرافقها انخفاض في الإنتروبي. ويُفسر ذلك بأن النظام قبل الامتزاز كان أكثر اضطرابًا، في حين يؤدي انتظام جزيئات المثبط على سطح المعدن إلى تقليل هذا الاضطراب [12]. ومع ذلك، فإن القيم السالبة لـ ΔS_a قد تُفسّر أيضًا على أنها ناتجة عن زيادة في الاضطراب الكلي عند الانتقال من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية [13]، إذ أن امتزاز جزيء مثبط واحد على

السطح قد يُسهم في تحرير عدد من جزيئات الماء إلى الوسط، مما يؤدي إلى زيادة إجمالية في درجة الاضطراب [14].

III. 4. أنواع متساوي الامتزاز

لتحليل سلوك المثبط (المستخلص المائي لأعواد القرنفل) على سطح الفولاذ المستخدم (C45) ، وكذلك لفهم طبيعة التفاعل بين سطح الفولاذ والمثبط، تم الاعتماد على تجربة متساوي الحرارة. هذه التجربة تتيح دراسة التفاعلات التي تحدث عند درجات حرارة ثابتة، مما يساعد في تحديد تأثير المثبط على خواص سطح الفولاذ ومدى فعاليته في الحد من التآكل.

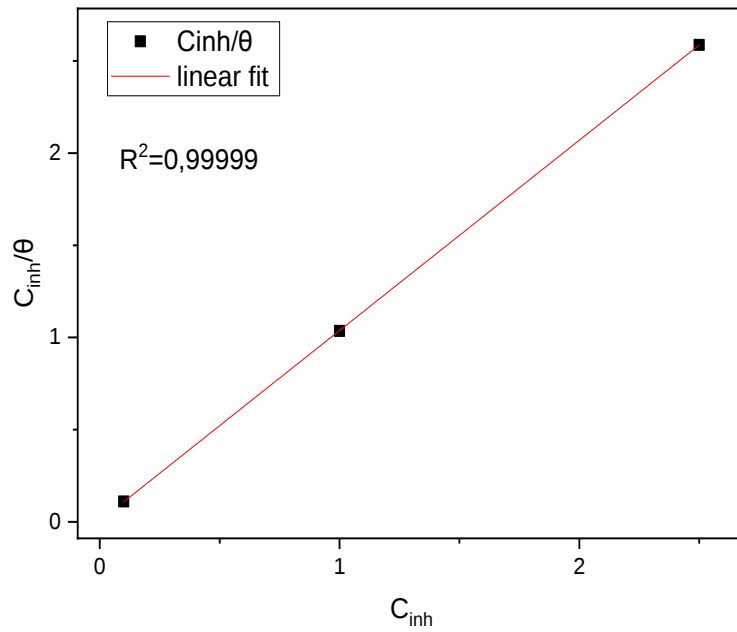
لتحديد هذا السلوك تجريبياً، من الضروري تقييم تغطية السطح بواسطة المثبط كدالة لتركيز مثبط التآكل عند مختلف درجات الحرارة، كما هو موضح في الجدول

تم حساب التغطية السطحية (θ) باستخدام العلاقة:

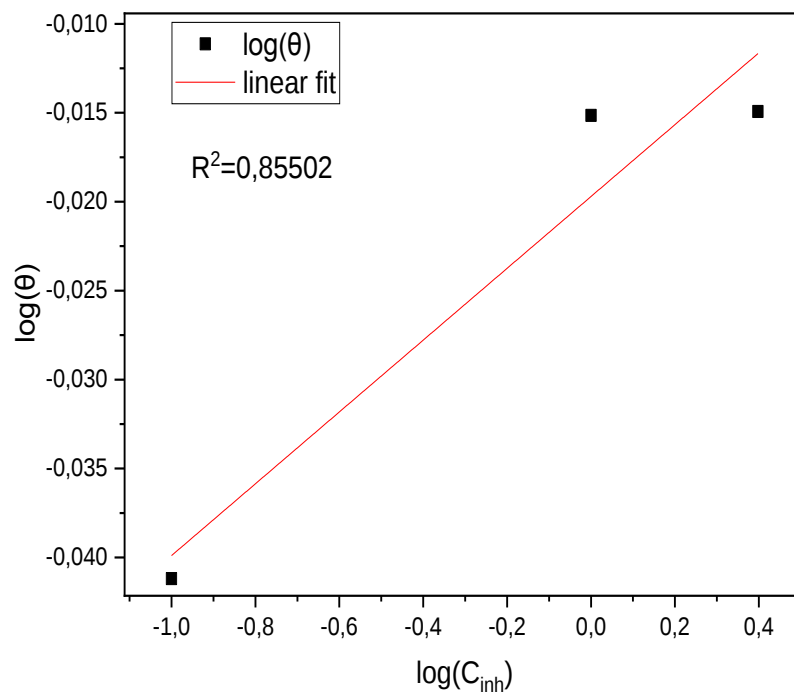
$$(3.III) \quad \theta = \frac{E(\%)}{100}$$

الجدول (7.III) : تغيرات التغطية بدلالة تركيز المثبط .

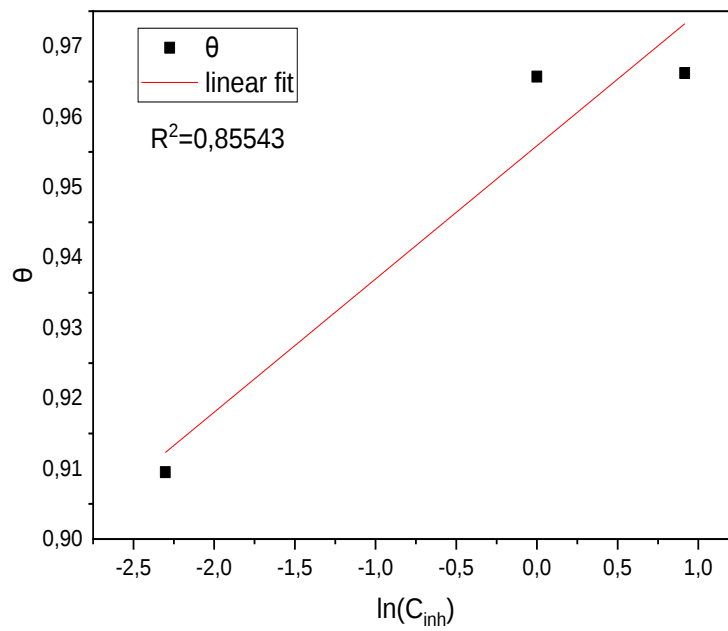
C (g/l)	θ
0.1	0.9095
1	0.9657
2.5	0.9662



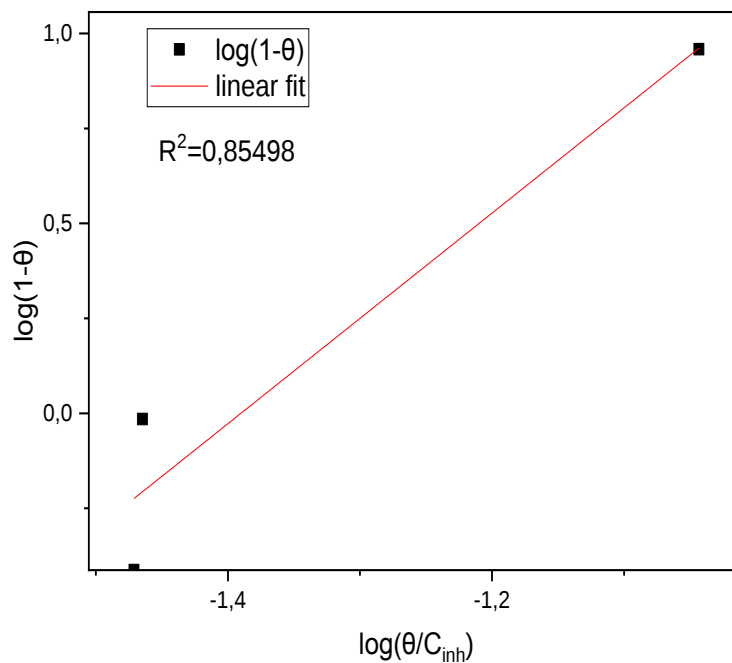
الشكل (9.III) : متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج لانجوميير



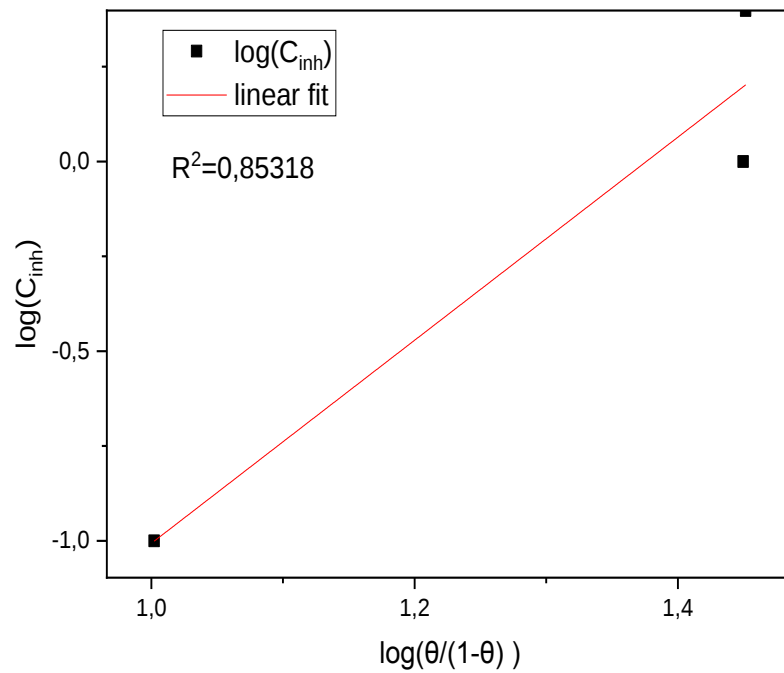
الشكل (10.III) : متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج فروندليش.



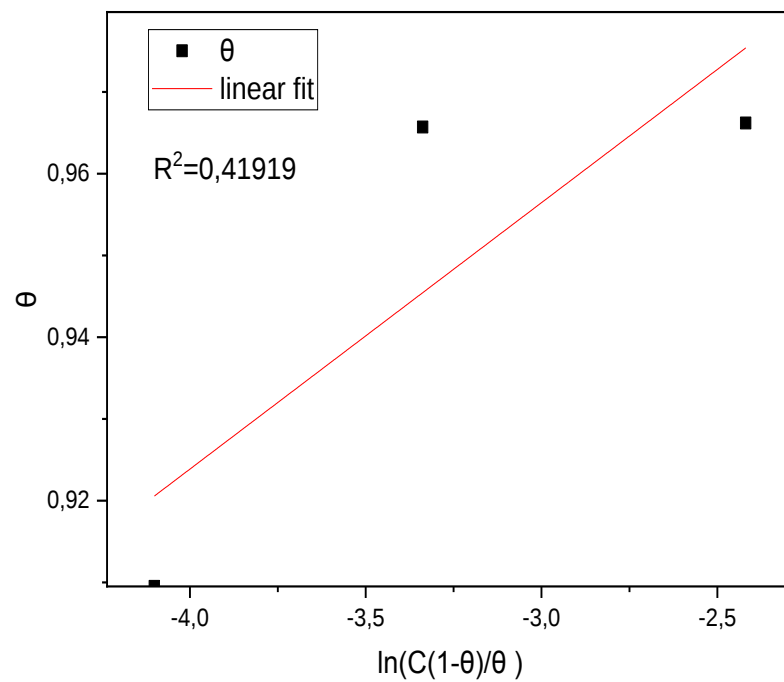
الشكل (11.III) : متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج تمكين .



الشكل (12.III): متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج Flory Huggins .



الشكل (13.III): متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج EI - Alwado



الشكل (14.III): متساوي امتصاص لمستخلص أعواد القرنفل وفق نموذج Fumkin .

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

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

نموذج متساوي الحرارة	R^2
لانجومير	0.99999
فرونديش	0.85437
تمكين	0.85543
Fumkin	0.41919
El – Alwado	0.85318
Flory Huggins	0.85498

من النتائج المتحصل عليها نلاحظ افضل معامل ارتباط يساوي 0.999 الجدول (8.III) ، مما يدل على ان امتزاز المثبط على سطح الفولاذ في وسط HCl ملائم لامتنزاز لانجومير . وهذا يعني أن المثبط يقوم بعملية الامتنزاز ويشكل طبقة واحدة على سطح المعدن ويحتل أكثر المواضع فعالية [15] .

استنادا على معادلة لانجومير نستنتج قيمة ثابت امتزاز لمعدل الامتنزاز K_{ads}

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

C_{inh} : تركيز المثبط (g/l) .

K_{ads} : قيمة التوازن ثابت لعملية الامتنزاز (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 الامتزاز لمعدل الامتزاز يمكن حساب طاقة جيبس التي تمكننا من معرفة التفاعل الحاصل بين جزيئات المثبط وسطح المعدن اما عن طريق التفاعلات كهروستاتيكية او التفاعلات الكيميائية او المختلطة.

5.III طاقة جيبس Gibbs للامتزاز :

طاقة جيبس هي الكمية التي يكون تغيرها أثناء التفاعل الكيميائي مساويا لتغير الطاقة الداخلية للنظام ومعادلتها [16] .

تقيس طاقة جيبس للامتزاز التغير في الطاقة المرتبط بعملية الامتزاز في الواجهات. وهو أمر بالغ الأهمية لفهم الاستقرار والديناميكا الحرارية للأنواع الممتزة، مما يؤثر على التفاعلات في مختلف الأنظمة، بما في ذلك السياقات البيولوجية والغروية [17] .

ومعادلتها :

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

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

R : الثابت العام للغازات (8.3 1 J/mol.k) .

T : درجة الحرارة المطلقة (K) .

$C_{solvent}$: تركيز المذيب

وانطلاقاً من هذه المعادلة (5.III) يمكننا حساب طاقة جيبس والنتائج موضحة في الجدول :

الجدول (9.III) : يوضح قيم طاقة جيبس ΔG_{ads} ومعامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز وفق نموذج لانجمير .

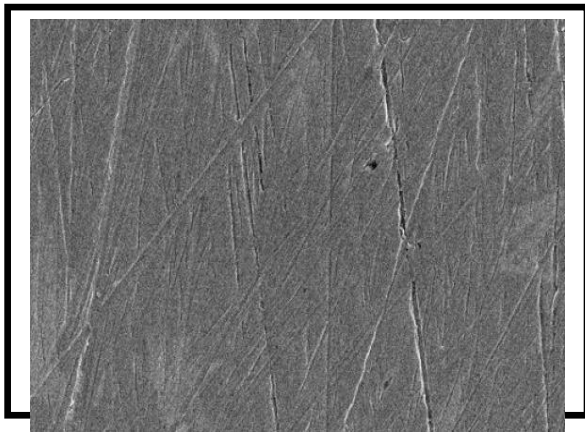
C(g/l)	K_{ads}	$\Delta G_{ads}(\text{kJ/mol})$
0.1	100.4972	-28.52266042
1	28.1545	-25.37165837
2.5	11.4343	-23.14021813

تشير القيم السالبة لطاقة جيبس إلى أن المثبط يتم امتصاصه على سطح المعدن. وإذا كانت هذه القيم تقترب من -20 (KJ/mol) ، فإن ذلك يدل على أن الامتزاز يتم بفعل قوى كهروستاتيكية، أي أن العملية فيزيائية بطبيعتها، حيث تتجذب الجزيئات العضوية المشحونة كهربائياً إلى سطح المعدن المشحون. أما إذا كانت القيم تقترب من -40 (KJ/mol) ، فهذا يشير إلى أن الامتزاز كيميائي، ويتضمن مشاركة أو نقل شحنات من جزيئات المثبط إلى سطح المعدن من خلال تكوين رابطة كيميائية . والقيم التي تتراوح بين $(-20 \text{ إلى } -40 \text{ كيلوجول/مول})$ تتوافق مع آلية مشتركة تتكون من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي [18].

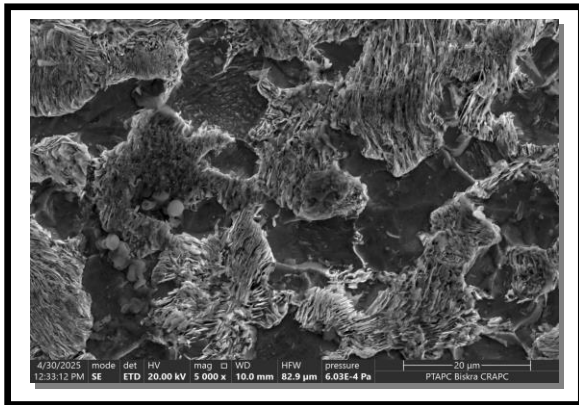
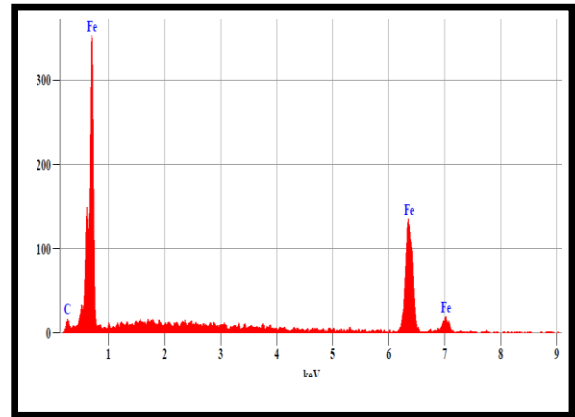
اظهرت النتائج ال محسوبة ان القيم محصورة بين $[-23;-28 \text{ كيلوجول/مول}]$ مما يدل على ان طبيعة الامتزاز هي طبيعة مختلطة .

6.III الدراسة البنيوية :

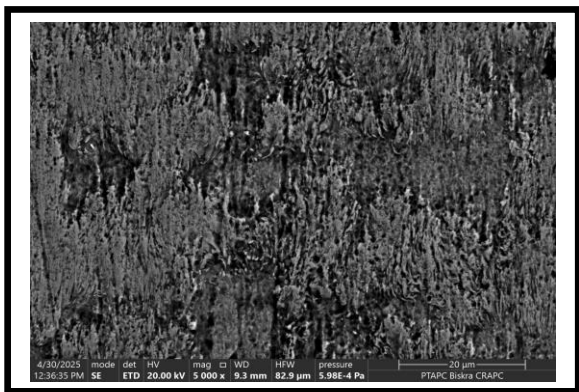
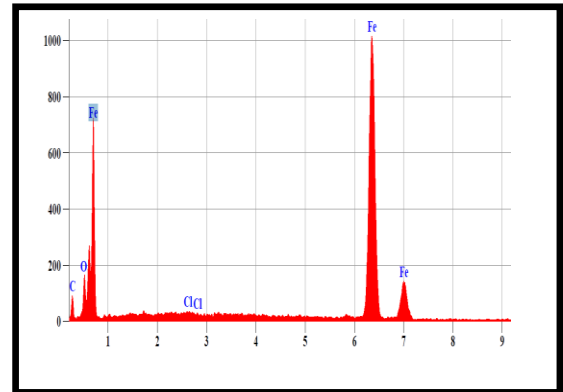
1.6.III نتائج الماسح المجهر الإلكتروني :



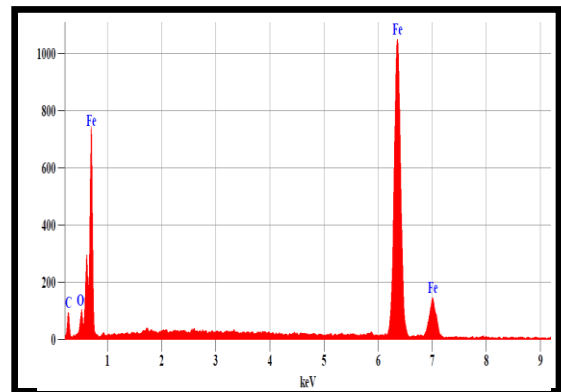
(أ)



(ب)



(ج)



الشكل (15.III) : صور (MEB) و (EDS) لعينات الفولاذ (أ: فارغة) و (ب: HCl) و (ج: HCl+inh).

تمثل الصورة (ا) عبارة عن عينة الفولاذ C45 عادية أما الصور (ب) و (ج) عبارة عن صور بالمجهر الإلكتروني لسطح عينة الفولاذ في 1M من حمض الهيدروكلوريك HCl في وجود وغياب المثبط وهذا بعد غمر العينات لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 25 درجة مئوية .

الصورة (أ) :

تمثل الصورة سطح الفولاذ C45 بعد عملية الصقل الميكانيكي تحت الماسح المجهر الإلكتروني (MEB) في غياب الوسط الآكال والمثبط وتظهر الصورة خطوط رفيعة ناتجة عن عملية الصقل .

الصورة (ب) :

تمثل الصورة (ب) البنية السطحية للفولاذ C45 بعد تعرضه لاختبار التآكل بالغمر في محلول حمضي 1MHCl بعد مرور 24 ساعة من وقت الغمر تحت الماسح المجهر الإلكتروني (MEB) ونلاحظ من خلال الصورة ظهور مناطق رمادية تتوافق مع أكاسيد الحديد ، تظهر الصورة المجهرية وجود تآكل موضعي واضح على سطح الفولاذ، يتمثل في تشكّل حُفر دقيقة ناجمة عن تفاعل المعدن مع الوسط الحمضي. وقد أدى هذا التفاعل إلى تشوّه السطح واختفاء معالمه الأصلية نتيجة التحلل الموضعي الذي سببه حمض الهيدروكلوريك (HCl) .

كما يُلاحظ وجود شوائب وعيوب سطحية يُحتمل أن تكون ناتجة عن سوء في عملية التلميع، مما وفر مواقع نشطة ساهمت في بدء عملية التآكل..

هذه المركبات يمكن أن تُشكّل روابط هيدروجينية مع أيونات الوسط الحمضي، مما يعزز قدرة المحلول على مهاجمة السطح ويزيد من معدل التآكل . ويُصنف هذا النوع من التآكل ضمن التآكل الموضعي

(Pitting Corrosion)، الذي يُعد من أكثر أنواع التآكل خطورة بسبب تأثيره العميق على البنية الميكانيكية للمعدن [19] .

الصورة (ج) :

تمثل الصورة (ج) سطح الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك في وجود المثبط بتركيز 2.5(g/l) بعد مرور 24 ساعة من وقت الغمر تحت الماسح المجهر الإلكتروني (MEB) ونلاحظ من خلال الصورة تشكيل طبقة مثبطة موزعة بشكل شبه متجانس على سطح الفولاذ، مما يدل على فعالية المثبط في تغطية السطح المعدني. كما أدى وجود المثبط إلى اختفاء الشقوق الدقيقة عند حدود الحبيبات، مما يشير إلى تشكّل طبقة واقية بفعل تفاعل المثبط مع سطح المعدن [20].

ويُعزى الاختلاف في المظهر السطحي بين حالتي وجود المثبط وغيابه إلى قدرة المركبات النشطة الموجودة في تركيب المثبط على الامتزاز على سطح الفولاذ، مكونةً طبقة واقية فعالة تمنع الوسط الحمضي من مهاجمة المعدن [21].

المراجع باللغة العربية

- [8] م. معلول . مذكرة ماستر . جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي; 2017.
- [9] ن. مغني، ن وانيس. مذكرة ماستر . جامعة محمد خيضر بسكرة; 2021.

المراجع باللغة الاجنبية

- [1] 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, France, (2018).
- [2] 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", 3ème conférence internationale sur le soudage, le CND et l'industrie des matériaux et alliages, oran, 2012, 94.
- [3] A.BEGUM, 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.
- [4] SAOULI.K « ,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.
- [5] M. H. GONZALEZ, Thèse de doctorat de l'université de toulouse, 2011.
- [6] Gacem, A, Saoud, A. Etude de l'efficacité de l'inhibiteur organique (Racines du chêne) sur la corrosion de l'acier (0.45) en milieu acide Mémoire de maîtrise. Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [7] A. Ammar , El Khorafi F.M., Werkst. Korros. 24 (1973).
- [10] Z. Bensouda, Thèse de Doctorat. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah ; 2018.

- [11] R. Idouhli, K. Koumya, Y. Khadiri, M. Aityoub, A. Abouelfida, A. Benyaich, A. Inhibitory effect of Senecio anteuphorbium as green corrosion inhibitor for S300 steel. Journal of Industrial Chemistry, 2019, 133-143.
- [12] N. Moddoura, Thèse de Doctorat. Université Kasdi Merbah–Ouargla ; 2020
- [13] Akinbulumo, OA. Odejebi, OJ. Odekanle, EL. Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by Euphorbia heterophylla L. extract in 1.5M HCl. Journal of Results in Materials, 2020, 5, 100074.
- [14] Chen, L. Dongzhu, L. Zhang, Y. Organic Compounds as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in HCl Solution : A Comprehensive Review. Journal of Matériaux, 2022.
- [15] B. NESRINE , Fatma Z, L. Inhibition of the corrosion of C45 steel in the middle of hydrochloric acid 0.5 M HCl by water extracts of mint leaves. Mémoire de maîtrise 2022.
- [16] S. Mikhail, Lyubov, M. Lucia, D. Kira, P. Viktoriia, K. Alexandra, G. Comprehensive Study of the Action of Corrosion Inhibitors Based on Quaternary Ammonium Compounds in Solutions of Hydrochloric and Sulfamic Acids. Journal of Energies, 2021, 24.
- [17] D. CHATTORAJ. *Adsorption and the Gibbs surface excess*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [18] Mikhail, S. Lyubov, M. Lucia, D. Kira, P. Viktoriia, K. Alexandra, G. Comprehensive Study of the Action of Corrosion Inhibitors Based on Quaternary Ammonium Compounds in Solutions of Hydrochloric and Sulfamic Acids. Journal of Energies, 2021, 24
- [19], A. Dehghani et al, A detailed electrochemical, theoretical exploration of the aqueous

Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution, *Journal of Molecular Liquids* 282, 2019, 366–3.

[20] A. Sedik et al, Dardagan Fruit extract as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl : Electrochimica and surface morphological studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 107, (2020), 189–200.

[21] L. Li Liao et al, Corrosion protection for mild steel by extract from the waste of lychee Fruit in HCl solution : Expérimental and théorétique studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 520, (2018), 41–49.

الخلاصة العامة

الخلاصة

التآكل ظاهر لا مفر منها لكن يمكن التحكم بها بعدة طرق مختلفة من بينها استخدام المثبطات العضوية الصديقة للبيئة لحماية المعدن من التآكل بسبب فعاليتها القوية واتساع تواجدها وعدم سميتها.

يهدف البحث المنجز إلى دراسة الفاعلية التثبيطية للمستخلص المائي لأعواد القرنفل في وسط حمض الهيدروكلوريك HCl 1 على الفولاذ C45 تم تقييم فعالية المثبط باستخدام اختبار الكتلة الضائعة وتحليل الفحص المجهرى وحيود الأشعة السينية.

يمكن استخلاص النتائج التالية:

قمنا بدراسة الأثر التثبيطي لهذا المستخلص المائي باستخدام 3 تراكيز مختلفة (g/l) 0.1 (g/l) 1، (g/l) 2.5، أظهرت النتائج أن التركيز (g/l) 2.5 حقق نتائج مثلى حيث لوحظ معدل التآكل منخفض وكفاءة التثبيط عالية.

عند تغيير زمن الغمر تم تسجيل أعلى كفاءة بعد مرور 24 ساعة بتركيز (g/l) 2.5 حيث بلغت % 96.62.

اجريت اختبارات درجة الحرارة عند التركيز المثالي ((g/l) 2.5 حيث أظهرت النتائج أن درجة الحرارة كان لها تأثير سلبي على كفاءة التثبيط حيث عند 298 K % 80.58 وانخفضت إلى % 54.83 عند K.

328

هناك عدة عوامل تمكنا من معرفة طبيعة الامتصاص الفيزيائي لمستخلص مائي لأعواد القرنفل :

طاقة التنشيط في وجود المانع تكون أقل من طاقة التنشيط في عدم وجود المانع؛ تشير القيم الإيجابية

للانتالبي التنشيط (ΔH_a) إلى عملية ذات طبيعة ماصة للحرارة .

كما أوضحت معادلات متساوي الحرارة، أن امتزاز جزيئات المثبط (مستخلص مائي لأعواد القرنفل) على

سطح المعدن ملائم لنموذج لانجمير، و تكشف قيم الطاقة الحرة ΔG_{ads} أن آلية الإمتزاز مختلط.

أما بخصوص نتائج الفحص المجهرى (MEB) يبين مدى تأثير المثبط على حماية سطح المعدن من

التآكل حيث ظهرت طبقة على السطح المعدني أدت إلى اختفاء المناطق المتآكلة.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تثبيط تآكل الفولاذ C45 بواسطة مستخلص مائي لأعواد القرنفل في وسط حمضي 1 مول من HCl كوسيط للتآكل حيث أجريت هذه الدراسة بطريقة الكتلة الضائعة وكذلك تحليل سطح الفولاذ بواسطة الماسح المجهر الإلكتروني (MEB) وحيود الأشعة السينية (DRX).

تم الأخذ بعين الاعتبار تأثير كل من التركيز ووقت الغمس وكذلك درجة الحرارة وذلك في وجود وغياب المثبط،

نستنتج مما سبق أن نوع الامتزاز المدروس هو امتزاز فيزيائي تلقائي وكذلك هو تفاعل ماص للحرارة. لمعاينة سطح عينات الفولاذ C45 بعد 24 ساعة من الغمر يتم اجراء التحليل بواسطة الماسح المجهر الإلكتروني (MEB) في وسط 1MHCl في حالة غياب ووجود المثبط. جيت لا حضنا عن طريق الماسح المجهر الإلكتروني (MEB) وجود طبقة واقية تشكلت على سطح الفولاذ

Abstract

The aim of this work is to study the inhibition of corrosion of C45 steel by an aqueous extract of clove sticks in an acidic medium with 1 mole of HCl as corrosion medium.

This study was carried out by the lost mass method as well as steel surface analysis by scanning electron microscopy (MEB) and X-ray diffraction (DRX).

The effect of concentration, dipping time and temperature were considered in the presence and absence of the inhibitor.

It is concluded that the type of adsorption studied is a spontaneous physical adsorption as well as an endothermic reaction. To visualize the surface of C45 steel samples after 24 hours of immersion, scanning electron microscopy (MEB) analysis was performed in 1MHCl in the absence and presence of the inhibitor. We observed by scanning electron microscopy (MEB) that a protective layer formed on the surface of the steel for this inhibitor.



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،

السيد(ة): من (مؤرخة)

الصفة: طالب سنة

تخصص: بيا علمي

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 2021/12/27 الصادرة بتاريخ: 2020/01/01

المسجل بكلية: الدار لدراسة قسم: العلوم

والمكلف بإنجاز أعمال بحث : مذكرة

عنوانها: تأليف المؤلف في بيا علمي

..... بيا علمي صاوي لعلوم

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: 2021/01/01

إمضاء الممضي بالأمر